

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Oxidação de CO sobre catalisadores de Co e/ou Mn  
modificados com Mo e suportados em SBA-15 – Efeito do  
método de preparação e da presença de vapor de água e  
dióxido de enxofre na atividade catalítica**

**Thiago de Melo Lima**

**Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González**

**São Carlos – SP – Brasil**

**2016**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Oxidação de CO sobre catalisadores de Co e/ou Mn  
modificados com Mo e suportados em SBA-15 – Efeito do  
método de preparação e da presença de vapor de água e  
dióxido de enxofre na atividade catalítica**

**Thiago de Melo Lima**

**Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

**São Carlos – SP – Brasil  
2016**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L732o Lima, Thiago de Melo  
Oxidação de CO sobre catalisadores de Co e/ou Mn modificados com Mo e suportados em SBA-15 - Efeito do método de preparação e da presença de vapor de água e dióxido de enxofre na atividade catalítica / Thiago de Melo Lima. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
282 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2016.

1. Cobalto. 2. Manganês . 3. Molibdênio . 4. Oxidação. 5. Monóxido de carbono. I. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE THIAGO DE MELO LIMA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 25 DE AGOSTO DE 2016.

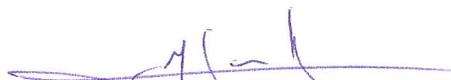
BANCA EXAMINADORA:



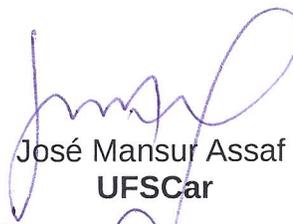
Ernesto Antonio Urquieta-González  
**Orientador, UFSCar**



Leandro Martins  
**UNESP**



João Batista Oliveira dos Santos  
**UFSCar**



José Mansur Assaf  
**UFSCar**



Rodolfo Eugênio Roncolato  
**CENPES**



*Para minha esposa Carolina.*



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade.

Às agências de fomento CNPq e CAPES pelas bolsas, respectivamente, de doutorado e doutorado sanduíche no exterior.

Ao professor Ernesto Antônio Urquieta-González pela orientação e por sempre ter provido condições excelentes para o desenvolvimento deste trabalho, bem como por suas contribuições em minha formação acadêmica.

À minha esposa Carolina pela dedicação, paciência e pelos sábios e valiosos conselhos, e por estar ao meu lado durante meus momentos felizes e momentos de desesperança nestes quatro anos.

À minha família pelo incentivo.

Aos professores Leandro Martins (IQ-UNESP), João Batista (DEQ-UFSCar), José Mansur (DEQ-UFSCar) e Rodolfo Roncolatto (Cenpes-Petrobrás) pelas sugestões dadas no exame de acompanhamento de tese, qualificação de doutorado e pela participação na banca examinadora da defesa de tese.

Ao professor Radek Zboril (RCPTM-Olomouc-República Tcheca) e ao professor Rajender Varma (EPA-USA) pela supervisão do meu trabalho de doutorado sanduíche no exterior.

Aos amigos Cristiane Sierra-Pereira e William Castelblanco pela contribuição direta no desenvolvimento deste trabalho.

Aos demais amigos e colegas do Laboratório de Catálise do DEQ-UFSCar.

Ao professor Cláudio Magon pelas análises de ressonância paramagnética eletrônica.

À Dra. Claudia Aparicio, à Dra. Klára Šafářova e aos doutorandos Martin Petr e Jens Froning pelas análises, respectivamente, de difração de raios x em baixo ângulo, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, XPS e Raman.



*“It had long since come to my attention that people of accomplishment rarely sat back and let things happen to them. They went out and happened to things”.*

**Leonardo da Vinci**



## RESUMO

A crescente demanda por petróleo e seus derivados contribuiu para o alarmante aumento das emissões de poluentes gasosos de um modo geral e principalmente contribuiu para o aumento das emissões do monóxido de carbono (CO) em todo o mundo. Além de ser emitido em processos de queima de combustíveis fósseis, grande quantidade de CO também é gerada durante o processo de refino do petróleo, principalmente na unidade de craqueamento catalítico em leito fluido (FCC). Com o objetivo de reduzir os custos associados aos catalisadores de oxidação do CO diversos esforços têm sido dedicados para a substituição dos metais nobres por metais de transição não nobres, tais como óxidos de cobalto e óxidos de manganês. Entretanto, o maior desafio para esta substituição é manter a atividade destes catalisadores na presença dos agentes interferentes, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, que atuam desativando estes catalisadores ou mesmo inibindo a reação de oxidação do CO. Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho é avaliar a atividade de catalisadores de cobalto e/ou manganês, modificados ou não por molibdênio e suportados em peneira molecular mesoporosa tipo SBA-15 na reação de oxidação do CO na presença de SO<sub>2</sub> (450 ppm) e H<sub>2</sub>O (10 % V/V). Estes catalisadores foram preparados por três diferentes métodos: (i) impregnação, (ii) deposição-precipitação utilizando micro-ondas e (iii) *one-pot*. Vale ressaltar que os catalisadores preparados pelos métodos de deposição-precipitação e *one-pot* representam um grande avanço no que se diz respeito a métodos verdes de síntese, pois permitiram grande economia de energia e de água. Foi constatado que os métodos *one-pot* e deposição-precipitação renderam catalisadores com elevada dispersão das fases ativas e bem ativos na reação de oxidação do CO. Além disso, as análises de DRX, Raman, EPR, UV-Vis, XPS e H<sub>2</sub>-RTP revelaram que o método *one-pot* rendeu a melhor dispersão das espécies de molibdênio sobre o suporte de SBA-15, que conferiu excelente resistência aos catalisadores de cobalto e/ou manganês ao envenenamento por SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Por outro lado, os catalisadores modificados por molibdênio e preparados pelo método de deposição-precipitação foram compostos por molibdatos de cobalto ou manganês, conforme indicado pelas técnicas de DRX, Raman, UV-Vis e XPS, fase menos ativa na reação de oxidação do CO. Além disso, os catalisadores preparados pelo método de impregnação e modificados por molibdênio possuíram menor dispersão do metal

promotor, com formação de óxido de molibdênio, e, reduzindo assim, a resistência destes catalisadores na presença dos agentes interferentes.

**Palavras-chave:** cobalto, manganês, molibdênio, SBA-15, oxidação, monóxido de carbono, dióxido de enxofre, vapor.

## ABSTRACT

The increasing demand for oil and oil derived products contributed to the alarming increase in the gaseous pollutants emissions in general and mainly contributed to the increase in carbon monoxide (CO) emissions in the worldwide. Besides being delivered on fossil fuels burning processes, a large amount of CO is also generated during the oil refining process, especially in the fluid catalytic cracking unit (FCC). In order to reduce the costs associated to the CO oxidation catalysts many efforts have been devoted to substitution of noble metals by non-noble transition metals, such as cobalt oxides and manganese oxides. However, the biggest challenge for this replacement is to keep the activity of these catalysts in the presence of interfering agents, such as SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, which might deactivate the catalysts or even inhibit the CO oxidation reaction. In this context, the aim of this study is to evaluate the activity of cobalt and/or manganese catalysts, promoted or not by molybdenum and supported on mesoporous molecular sieve type SBA-15 in the CO oxidation reaction in the presence of SO<sub>2</sub> (450 ppm) and H<sub>2</sub>O (10% V/V). These catalysts were prepared by three different methods: (i) impregnation, (ii) deposition-precipitation using microwave and (iii) one-pot. It is noteworthy that the catalysts prepared by the methods of deposition-precipitation and one-pot represents a major breakthrough regarding to green synthesis methods, since they allowed representative savings of energy and water. It was found that the one-pot and deposition-precipitation methods yielded catalysts with high dispersion of the active phase and quite active in CO oxidation reaction. Furthermore, analysis of XRD, Raman, EPR, UV-Vis, XPS and H<sub>2</sub>-TPR revealed that the one-pot method yielded better dispersion of the molybdenum species over the SBA-15 support, which provided excellent resistance to the cobalt and/or manganese catalysts to SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O poisoning. Moreover, the catalysts promoted by molybdenum and prepared by the deposition-precipitation method were composed by cobalt or manganese molybdates, as indicated by XRD, Raman, UV-Vis and XPS techniques, which are less active in the CO oxidation reaction. The catalysts promoted by molybdenum and prepared by the impregnation method possessed a smaller dispersion of the promoter, with the formation of molybdenum oxide, and thus reducing the resistance of these catalysts in the presence of the interfering agents.

**Keywords:** cobalt, manganese, molybdenum, SBA-15, oxidation, carbon monoxide, sulfur dioxide, steam.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Demanda de milhões de barris de petróleo por dia dos países desenvolvidos e em desenvolvimento.....	11
Figura 2.2 - Estrutura química do monóxido de carbono.....	14
Figura 2.3 - Estruturas químicas da oxihemoglobina e da carboxihemoglobina.....	15
Figura 2.4 - Principais fontes de emissões atmosféricas em uma refinaria de petróleo.....	17
Figura 2.5 - Esquema simplificado de um conversor FCC.....	19
Figura 2.6 - Catalisador FCC (a) antes e (b) após as reações de craqueamento.....	20
Figura 2.7 - Atividade catalítica dos metais nobres na oxidação do CO.....	25
Figura 2.8 - Retrodoação entre a molécula de CO e metal nobre.....	26
Figura 2.9 - Oxidação do CO seguindo o mecanismo Langmuir-Hinshelwood.....	27
Figura 2.10 - Oxidação do CO catalisada por Pt seguindo o mecanismo Eley-Rideal.....	28
Figura 2.11 - Oxidação do CO catalisada por óxidos de metais nobres seguindo o mecanismo Mars van Krevelen.....	28
Figura 2.12 - Efeito do catalisador a base de Pt para a oxidação do CO no regenerador FCC.....	29
Figura 2.13 - Caminho proposto na literatura para formação de NO <sub>x</sub> na presença de catalisador para oxidação do CO.....	29
Figura 2.14 - Variação do preço em dólar da onça de diversos metais nobres nos últimos cinco anos.....	31
Figura 2.15 - Mecanismo da oxidação do CO com O <sub>2</sub> catalisada por Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	35
Figura 2.16 - Mecanismo da oxidação do CO por O <sub>2</sub> catalisado por Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> com a participação de oxigênio da rede cristalina e formação de carbonatos superficiais.....	37
Figura 2.17 - Oxidação do CO com O <sub>2</sub> catalisada por óxido de manganês.....	39

Figura 2.18 - Sulfatação da fase ativa e do suporte catalítico com a presença de SO <sub>2</sub> .....	43
Figura 2.19 - Adsorção de SO <sub>x</sub> em função da temperatura para diferentes tipos de suportes catalíticos. ....	44
Figura 2.20 - Modelos para o crescimento de um cristalito por sinterização por meio dos mecanismos de (a) migração atômica e (b) migração de cristalito.....	45
Figura 2.21 - Curvas de conversão de CO sobre catalisadores de Fe-Pt-mordenita suportados em sílica ou sílica-alumina na presença de vapor de água... 46	46
Figura 2.22 - Curvas de conversão de CO sobre CoO <sub>x</sub> suportados em diferentes óxidos na presença de vapor de água. ....	47
Figura 2.23 - Cobertura de catalisadores de óxidos metálicos com polímero a base de sílica para evitar desativação na presença de vapor de água... 48	48
Figura 2.24 - Mecanismos de formação da SBA-15 (a) auto-organização cooperativa e (b) cristal líquido. ....	51
Figura 2.25 - Reações de hidrólise e condensação de alcóxissilano e formação de espécies poliméricas.....	56
Figura 2.26 - Etapas envolvidas no processo sol-gel. ....	57
Figura 2.27 - Diagrama de fase para um precipitado em equilíbrio com sua solução.....	59
Figura 2.28 - Espectro eletromagnético com os diferentes tipos de radiação.....	61
Figura 2.29 - Perfil de temperatura após um minuto de aquecimento em reator de micro-ondas (esquerda) e em banho de óleo (direita).....	62
Figura 2.30 - Mecanismos de aquecimento dielétrico por micro-ondas. ....	63
Figura 4.1 - Fluxograma do procedimento experimental da síntese da SBA-15 utilizando o método convencional.....	74
Figura 4.2 - Fluxograma do procedimento experimental da síntese da SBA-15 utilizando micro-ondas.....	75
Figura 4.3 - Fluxograma do procedimento experimental da síntese da SBA-15 utilizando o método one-pot. ....	76
Figura 4.4 - Fluxograma do procedimento experimental da preparação dos catalisadores impregnados. ....	78

Figura 4.5 - Fluxograma do procedimento experimental da preparação dos catalisadores obtidos por deposição-precipitação. ....	79
Figura 4.6 - Fluxograma do procedimento experimental da preparação dos catalisadores preparados por one-pot. ....	81
Figura 4.7 - Ilustração da unidade de testes catalíticos. ....	89
Figura 4.8 - Ilustração do reator tubular contendo leito de lã de quartzo, carbetto de silício e catalisador. ....	90
Figura 4.9 - Perfil de aquecimento utilizados nos testes catalíticos na reação de oxidação do CO. ....	91
Figura 4.10 - Cromatograma ilustrando os picos referentes ao monóxido de carbono e oxigênio. ....	92
Figura 4.11 - Avaliação catalítica na oxidação do CO com O <sub>2</sub> com os ciclos de testes com interferentes. ....	93
Figura 5.1 - DRX em baixo ângulo das sílicas mesoporosas (a) SBA-15 CHT, (b) SBA-15 MW e (c) SBA-15 OP. ....	98
Figura 5.2 - Representação esquemática da estrutura hexagonal da SBA-15 e indicação dos parâmetros D <sub>p</sub> , a, e t. ....	99
Figura 5.3 - Caracterização textural das sílicas mesoporosas SBA-15 (a) isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> e (b) distribuição de poros. ....	100
Figura 5.4 - Representação esquemática da estrutura mesoporosa da SBA-15: (a) possuindo microporos e com mesoporos não conectados; (b) possuindo microporos e mesoporos interconectados e (c) sem microporos e com conexão entre os mesoporos. ....	102
Figura 5.5 - Ilustração da oclusão das cadeias de PEO dentro da matriz de sílica que dão origem aos microporos na SBA-15. ....	103
Figura 5.6 - Curvas de TG e DSC dos precursores das sílicas tipo SBA-15 preparadas pelos métodos (a) CHT, (b) MW e (d) OP, e também da SBA-15-MW obtida após remoção de surfactante (c). ....	105
Figura 5.7 - Espectros de infravermelho das sílicas tipo SBA-15 preparadas pelos métodos (a) CHT, (c) MW e (d) OP, e também do precursor obtido pelo método MW (b). ....	106
Figura 5.8 - Imagens MET-AR dos suportes de sílica SBA-15 obtidos pelos métodos (a) e (b) CHT, (c) e (d) MW, (e) e (f) OP. ....	108

Figura 5.9 - Curvas de conversão de CO a CO <sub>2</sub> e consumo de O <sub>2</sub> do (a) reator com lã de quartzo e SiC, e dos suportes (b) SBA-CHT, (c) SBA-MW e (d) SBA-OP.....	109
Figura 6.1 - Difrátogramas de raios X do óxido mássico Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	114
Figura 6.2 - Difrátogramas de raios-X do óxido mássico de Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e dos catalisadores de manganês suportados em SBA-15 preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	116
Figura 6.3 - Difrátogramas de raios-X do óxido mássico misto Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e dos catalisadores bimetálicos de Co-Mn suportados em SBA-15 preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	117
Figura 6.4 - Curvas de TG/ATD dos precursores dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP (a), IM (b) e DP (c):.....	122
Figura 6.5 - Curvas de TG/ATD dos precursores dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP (a), IM (b) e DP (c):.....	124
Figura 6.6 - Curvas de TG/ATD dos precursores dos catalisadores bimetálicos preparados pelos métodos OP (a), IM (b) e DP (c):.....	125
Figura 6.7 - Espectros Raman do óxido de cobalto mássico Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	127
Figura 6.8 - Espectros Raman do óxido mássico Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	128
Figura 6.9 - Espectros Raman do óxido mássico misto Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	129
Figura 6.10 - Espectros UV-Vis (a) óxido mássico Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e (b) catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	130
Figura 6.11 - Espectros UV-Vis: (a) óxido de manganês mássico Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e (b) catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	132
Figura 6.12 - Espectros UV-Vis: (a) do óxido misto Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e (b) catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	133
Figura 6.13 - Espectros de RPE dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	134

Figura 6.14 - Espectros de RPE dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	137
Figura 6.15 - Espectros de RPE dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	138
Figura 6.16 - Espectros XPS dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.....	139
Figura 6.17 - Ilustração da relação da intensidade dos picos presentes no espectro XPS do suporte e fase ativa com a dispersão. ....	140
Figura 6.18 - Espectros XPS dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.....	142
Figura 6.19 - Espectros XPS dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos (a) e (b) OP, (c) e (d) IM e (e) e (f) DP .....	144
Figura 6.20 - Imagens de MET dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos: (a) e (b) OP, (c) e (d) IM, (d) e (f) DP.....	145
Figura 6.21 - Distribuição de tamanho de partículas dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.....	146
Figura 6.22 - Imagens de MET dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos: (a) e (b) OP, (c) e (d) IM, (e) e (f) DP.....	147
Figura 6.23 - Distribuição de tamanho de partículas dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP. ....	148
Figura 6.24 - Imagens de MET dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos: (a) e (b) OP, (c) e (d) IM, (e) e (f) DP. ....	149
Figura 6.25 - Distribuição de tamanho de partículas dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP. ....	150
Figura 6.26 - Perfis de redução com H <sub>2</sub> à temperatura programada do óxido mássico Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	152
Figura 6.27 - Perfis de redução com H <sub>2</sub> à temperatura programada do óxido mássico Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	154
Figura 6.28 - Perfis de redução com H <sub>2</sub> à temperatura programada do óxido mássico Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	157

Figura 6.29 - Perfis de redução com CO a temperatura programada dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	159
Figura 6.30 - Perfis de redução com CO a temperatura programada dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	161
Figura 6.31 - Perfis de redução com CO a temperatura programada dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	163
Figura 6.32 - Curva de conversão de CO a CO <sub>2</sub> do catalisador comercial Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	165
Figura 6.33 - Curvas de conversão de CO a CO <sub>2</sub> do óxido mássico Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (a) e dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos (b) OP, (c) IM e (d) DP. ....	166
Figura 6.34 - Curvas de conversão de CO a CO <sub>2</sub> do óxido mássico Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (a) e dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	168
Figura 6.35 - Curvas de conversão de CO a CO <sub>2</sub> do óxido mássico Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (a) e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	169
Figura 6.36 - Curvas de conversão de CO a CO <sub>2</sub> na presença de SO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O do óxido mássico Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (a) e dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP. ....	171
Figura 6.37 - Curvas de conversão de CO a CO <sub>2</sub> na presença de SO <sub>2</sub> e vapor de água do óxido mássico Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (a) e dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP. ....	175
Figura 6.38 - Potenciais composições para catalisadores da reação de oxidação do SO <sub>2</sub> a SO <sub>3</sub> . ....	176
Figura 6.39 - Curvas de conversão de CO a CO <sub>2</sub> na presença de SO <sub>2</sub> e vapor de água do óxido mássico misto Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (a) e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP. ....	178
Figura 7.1 - Difratogramas de raios-X dos óxidos mássicos Mo <sub>x</sub> O <sub>y</sub> , Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	185

Figura 7.2 - Difractogramas de raios X dos óxidos mássicos $\text{Mo}_x\text{O}_y$ , $\text{Mn}_x\text{O}_y$ e dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	187
Figura 7.3 - Difractogramas de raios X dos óxidos mássicos $\text{Mo}_x\text{O}_y$ , $\text{Mn}_x\text{O}_y$ - $\text{Co}_x\text{O}_y$ e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	188
Figura 7.4 - Curvas de TG/ATD dos precursores dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP (a), IM (b) e DP (c). ....	193
Figura 7.5 - Curvas de TG/ATD dos precursores dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP (a), IM (b) e DP (c). ....	195
Figura 7.6 - Curvas de TG/ATD dos precursores dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP (a), IM (b) e DP (c).....	197
Figura 7.7 - Espectros Raman dos óxidos mássicos $\text{Co}_x\text{O}_y$ , $\text{Mo}_x\text{O}_y$ e dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	200
Figura 7.8 - Espectros Raman dos óxidos mássicos $\text{Mn}_x\text{O}_y$ , $\text{Mo}_x\text{O}_y$ e dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	201
Figura 7.9 - Espectros Raman dos óxidos mássicos $\text{Co}_x\text{O}_y$ - $\text{Mn}_x\text{O}_y$ , $\text{Mo}_x\text{O}_y$ e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	202
Figura 7.10 - Espectros UV-Vis obtidos por refletância difusa do óxido mássico $\text{Mo}_x\text{O}_y$ e dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	204
Figura 7.11 - (a) Gráfico $(F(R)hv)^2$ em função da energia do fóton incidente de diversas espécies de molibdênio e (b) correlação entre o número de vizinhos de molibdênio e energia da borda de absorção. ....	205
Figura 7.12 - Espectros UV-Vis obtidos por refletância difusa do óxido mássico $\text{Mo}_x\text{O}_y$ e dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	207

Figura 7.13 - Espectros UV-Vis obtidos por refletância difusa do óxido mássico $\text{Mo}_x\text{O}_y$ e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	208
Figura 7.14 - Espectros de RPE dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	210
Figura 7.15 - Espectros de RPE dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	212
Figura 7.16 - Espectros de RPE dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	213
Figura 7.17 - Espectros XPS dos níveis $\text{Co}2p$ e $\text{Mo}3d$ dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. .	215
Figura 7.18 - Espectros XPS dos níveis $\text{Mn}2p$ e $\text{Mo}3d$ dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	217
Figura 7.19 - Espectros XPS dos níveis $\text{Co}2p$ , $\text{Mn}2p$ e $\text{Mo}3d$ dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	218
Figura 7.20 - Imagens de MET dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio e preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP .....	221
Figura 7.21 - Imagens de MET dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP. ....	222
Figura 7.22 - Imagens MET dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.....	223
Figura 7.23 - Mapeamento químico obtido por EED dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio e preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.....	224
Figura 7.24 - Mapeamento químico obtido por EED dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.....	226
Figura 7.25 - Perfis de redução com $\text{H}_2$ à temperatura programada dos óxidos mássicos $\text{Co}_x\text{O}_y$ , $\text{Mo}_x\text{O}_y$ e dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	227

Figura 7.26 - Perfis de redução com H <sub>2</sub> à temperatura programada dos óxidos mássicos Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> , Mo <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	230
Figura 7.27 - Perfis de redução com H <sub>2</sub> à temperatura programada dos óxidos mássicos Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -MnO <sub>x</sub> , MoO <sub>x</sub> e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP...233	233
Figura 7.28 - Curvas de conversão de CO do óxido mássico Mo <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (a) e dos catalisadores contendo apenas molibdênio suportado em SBA-15 preparados pelos métodos (b) OP, (c) IM e (d) DP.....	236
Figura 7.29 - Curvas de conversão de CO dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.....	237
Figura 7.30 - Curvas de conversão de CO dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP. ....	239
Figura 7.31 - Curvas de conversão de CO dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.....	241
Figura 7.32 - Curvas de conversão de CO na presença de SO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio e preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP. ....	242
Figura 7.33 - Efeito da presença de molibdênio em catalisadores a base de óxido de cério. ....	245
Figura 7.34 - Curvas de NH <sub>3</sub> -DTP dos catalisadores de cobalto preparados pelo método OP modificados ou não por molibdênio. ....	246
Figura 7.35 - Curvas de conversão de CO na presença de SO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio e preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP. ....	248
Figura 7.36 - Curvas de conversão de CO na presença de SO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP. ....	251





## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição gasosa da atmosfera terrestre (base úmida). .....	10
Tabela 2.2 - Níveis de concentração, fontes antropogênicas e naturais dos principais poluentes atmosféricos. ....	12
Tabela 2.3 - Principais unidades poluidoras em refinarias de petróleo. .....	13
Tabela 2.4 - Efeitos da exposição humana ao CO em função de sua concentração no ambiente.....	15
Tabela 2.5 - Constituintes dos catalisadores FCC, suas principais funções e compostos utilizados. ....	18
Tabela 2.6 - Gases gerados durante o processo FCC. ....	22
Tabela 2.7 - Limites máximos para emissões em unidades FCC. ....	22
Tabela 2.8 - Preço por tonelada, demanda energética da extração e reciclagem de diversos metais.....	32
Tabela 2.9 - Atividades relativas de diversas fases ativas oxidação do CO. ....	33
Tabela 2.10 - Principais mecanismos de desativação de catalisadores. .....	40
Tabela 2.11 - Principais venenos catalíticos e tipos de interação com os catalisadores.....	41
Tabela 2.12 - Comparação entre o aquecimento por condução e aquecimento por micro-ondas. ....	64
Tabela 4.1 - Reagentes sólidos. ....	71
Tabela 4.2 - Reagentes líquidos. ....	72
Tabela 4.3 - Reagentes gasosos. ....	72
Tabela 4.4 - Catalisadores obtidos pelo método de impregnação (método IM).....	77
Tabela 4.5 - Catalisadores obtidos pelo método de deposição precipitação (método DP). ....	79
Tabela 4.6 - Catalisadores obtidos pelo método one-pot (método OP). .....	80

Tabela 5.1 - Distâncias interplanares e dimensões da cela unitária das sílicas mesoporosas SBA-15 preparadas pelos métodos CHT, MW e OP. ....	99
Tabela 5.2 - Valores referentes à caracterização textural das sílicas mesoporosas SBA-15 sintetizadas por diferentes métodos. ....	101
Tabela 5.3 - Comparação dos valores de diâmetro de poros, dimensão de cela e espessura da parede dos poros obtidos por DRX, fisissorção de N <sub>2</sub> com os valores obtidos por MET-AR. ....	107
Tabela 6.1 - Análise química elementar obtida por EAA dos catalisadores de Co e/ou Mn. ....	113
Tabela 6.2 - Diâmetro médio dos cristalitos de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nos catalisadores de cobalto. ....	115
Tabela 6.3 - Diâmetro médio dos cristalitos dos óxidos de manganês formados no óxido mássico MnOx e nos catalisadores de manganês. ....	116
Tabela 6.4 - Diâmetro médio dos cristalitos de CoMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> formados no óxido mássico CoxOy-MnOx e catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês. ....	118
Tabela 6.5 - Resumo das propriedades texturais dos suportes de SBA-15 preparados pelos métodos CHT, MW e OP. ....	119
Tabela 6.6 - Propriedades texturais dos catalisadores de cobalto suportados em SBA-15 preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	119
Tabela 6.7 - Propriedades texturais dos catalisadores de manganês suportados em SBA-15 preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	120
Tabela 6.8 - Propriedades texturais dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês suportados em SBA-15 preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	120
Tabela 6.9 - Valores de campo magnético, fator g e largura de sinal dos espectros RPE dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	135
Tabela 6.10 - Valores de campo magnético, fator g, largura de sinal e distância pico a pico dos espectros RPE dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	137
Tabela 6.11 - Valores de campo magnético, fator g, largura de sinal e distância pico a pico dos espectros RPE dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	138

Tabela 6.12 - Razões das intensidades dos picos Co2p <sub>3/2</sub> e Si2p nos espectros XPS dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	141
Tabela 6.13 - Razões das intensidades dos picos Mn2p <sub>3/2</sub> e Si2p nos espectros XPS dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	143
Tabela 6.14 - Valores de temperatura e porcentagem de redução, redutibilidade total e razão experimental H <sub>2</sub> /Co dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	153
Tabela 6.15 - Valores de temperatura e porcentagem de redução, redutibilidade total e razão experimental H <sub>2</sub> /Mn dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	155
Tabela 6.16 - Valores de temperatura e porcentagem de redução e redutibilidade total utilizando H <sub>2</sub> dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	158
Tabela 6.17 - Valores de temperatura e porcentagem de redução, redutibilidade total e razão experimental CO/Co dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	160
Tabela 6.18 - Valores de temperatura e porcentagem de redução, redutibilidade total e razão experimental CO/Mn dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	162
Tabela 6.19 - Valores de temperatura e porcentagem de redução e redutibilidade total utilizando CO dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	163
Tabela 6.20 - Valores de T <sub>50</sub> , do catalisador comercial Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , do óxido mássico Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	167
Tabela 6.21 - Valores de T <sub>50</sub> do óxido mássico Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	168
Tabela 6.22 - Valores de T <sub>50</sub> e consumo de O <sub>2</sub> do óxido mássico misto Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	170

Tabela 6.23 - Conversões de CO a CO <sub>2</sub> antes e após os testes com interferentes do óxido mássico Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	172
Tabela 6.24 - Conversões de CO a CO <sub>2</sub> antes e após os testes com interferentes do óxido mássico Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	174
Tabela 6.25 - Conversões de CO a CO <sub>2</sub> antes e após os testes com interferentes do óxido mássico misto Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	178
Tabela 7.1 - Teores nominais e experimentais dos metais presentes nos catalisadores de cobalto e/ou manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	183
Tabela 7.2 - Tamanho médio dos cristalitos das fases cristalinas presentes nos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	186
Tabela 7.3 - Tamanho médio dos cristalitos das fases cristalinas presentes nos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	187
Tabela 7.4 - Tamanho médio dos cristalitos das fases cristalinas presentes nos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	189
Tabela 7.5 - Propriedades texturais dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	190
Tabela 7.6 - Propriedades texturais dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	191
Tabela 7.7 - Propriedades texturais dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	192
Tabela 7.8 - Energias das bordas de absorção de diversas espécies de molibdênio. ....	205
Tabela 7.9 - Energias das bordas de absorção e espécies de molibdênio formadas no óxido mássico Mo <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e nos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	206

Tabela 7.10 - Energias das bordas de absorção e espécies de molibdênio formadas no óxido mássico $\text{Mo}_x\text{O}_y$ e nos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	208
Tabela 7.11 - Energias das bordas de absorção e espécies de molibdênio formadas no óxido mássico $\text{Mo}_x\text{O}_y$ e nos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	209
Tabela 7.12 - Valores de campo magnético, fator g e largura de sinal dos espectros de RPE dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	211
Tabela 7.13 - Valores de campo magnético, fator g, largura e distância pico a pico dos sinais dos espectros de RPE dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	212
Tabela 7.14 - Valores de campo magnético, fator g e largura de sinal dos espectros de RPE dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	213
Tabela 7.15 - Energias de ligação dos níveis $\text{Co}2p_{3/2}$ e $\text{Mo}3d_{5/2}$ dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	216
Tabela 7.16 - Energias de ligação dos níveis $\text{Mn}2p_{3/2}$ e $\text{Mo}3d_{5/2}$ dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	218
Tabela 7.17 - Energias de ligação dos níveis $\text{Co}2p_{3/2}$ , $\text{Mn}2p_{3/2}$ e $\text{Mo}3d_{5/2}$ dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	219
Tabela 7.18 - Valores de temperatura e porcentagem de redução, redutibilidade total dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	228
Tabela 7.19 - Valores de temperatura e porcentagem de redução, redutibilidade total dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	232
Tabela 7.20 - Valores de temperatura e porcentagem de redução, redutibilidade total dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	234

Tabela 7.21 - Valores de T <sub>50</sub> dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	238
Tabela 7.22 - Valores de T <sub>50</sub> dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	240
Tabela 7.23 - Valores de T <sub>50</sub> dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP, IM e DP. ....	241
Tabela 7.24 - Conversões de CO a CO <sub>2</sub> antes e após os testes com interferentes e grau de desativação dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	242
Tabela 7.25 - Conversões de CO em cada etapa dos testes com interferentes dos catalisadores de cobalto modificados ou não modificados por molibdênio.....	243
Tabela 7.26 - Conversões de CO antes e após os testes com interferentes e o grau de desativação dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.....	249
Tabela 7.27 - Conversões de CO em cada etapa dos testes com interferentes dos catalisadores de manganês não modificados e modificados por molibdênio.....	249
Tabela 7.28 - Conversões de CO antes e após os testes com interferentes e o grau de desativação dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP...251	251
Tabela 7.29 - Conversões de CO em cada etapa dos testes com interferentes dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês não modificados e modificados por molibdênio.....	252



## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	3
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	9
2.1	- Poluição atmosférica e fontes poluidoras.....	9
2.2	- Poluentes gerados no refino do petróleo.....	11
2.3	- Monóxido de carbono.....	14
2.4	- Craqueamento catalítico em leito fluido .....	16
2.5	- Catalisadores convencionais para a combustão do CO usados no regenerador FCC.....	23
2.6	- Catalisadores a base de cobalto e manganês para oxidação do CO .....	33
2.7	- Mecanismos de desativação de catalisadores .....	40
2.8	- Molibdênio como promotor para resistência a enxofre e vapor de água.....	48
2.9	- Sílica mesoporosa tipo SBA-15 como suporte catalítico na oxidação do CO.....	49
2.9.1	- Materiais mesoporosos e mecanismo de formação da SBA-15.....	49
2.9.2	- Uso da SBA-15 como suporte catalítico na oxidação do CO.....	53
2.10	- Métodos para a preparação de catalisadores .....	54
3.	ANÁLISE DO ESTADO DA ARTE E DETERMINAÇÃO DOS OBJETIVOS	67
4.	PARTE EXPERIMENTAL .....	71
5.	CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES DE SBA-15.....	97
6.	CATALISADORES DE COBALTO, MANGANÊS E COBALTO-MANGANÊS SUPORTADOS EM SBA-15 .....	113
6.1	- Análise química elementar obtida por espectrometria de absorção atômica	113
6.2	- Difratometria de raios X.....	114

6.3 - Caracterização textural .....	118
6.4 - Análise termogravimétrica e térmica diferencial.....	121
6.5 - Espectroscopia de espalhamento Raman.....	126
6.6 - Espectroscopia na região do ultravioleta visível .....	130
6.7 - Ressonância paramagnética eletrônica .....	133
6.8 - Espectroscopia de emissão de fotoelétrons.....	138
6.9 - Microscopia eletrônica de transmissão .....	145
6.10 - Redução com hidrogênio à temperatura programada.....	151
6.11- Redução com monóxido de carbono à temperatura programada .....	158
6.12 Avaliação catalítica na oxidação do CO com O <sub>2</sub> .....	164
6.13Avaliação catalítica na oxidação do CO com O <sub>2</sub> na presença de SO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O a 730 °C .....	170
<b>7. CATALISADORES DE COBALTO, MANGANÊS E COBALTO- MANGANÊS SUPTADOS EM SBA-15 E MODIFICADOS POR MOLIBDÊNIO.</b>	<b>183</b>
7.1 - Análise química elementar obtida por espectrometria de absorção atômica ou espectroscopia de fluorescência de raios X usando energia dispersiva.	183
7.2 - Difratometria de raios X .....	184
7.3 - Avaliação das propriedades texturais .....	189
7.4 - Análise termogravimétrica e térmica diferencial.....	192
7.5 - Espectroscopia de espalhamento Raman.....	198
7.6 - Espectroscopia na região do ultravioleta visível .....	203
7.7 - Ressonância paramagnética eletrônica .....	209
7.8 - Espectroscopia de emissão de fotoelétrons.....	214
7.9 - Microscopia eletrônica de transmissão .....	220
7.10 - Mapeamento por contraste químico usando energia dispersiva .....	223
7.11 - Redução com hidrogênio à temperatura programada.....	227

7.12 - Avaliação catalítica na oxidação do CO com O <sub>2</sub> .....	235
7.13 Avaliação catalítica na oxidação do CO com O <sub>2</sub> na presença de SO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O a 730 °C.....	242
8. 8.0 CONCLUSÕES.....	257
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	263
APÊNDICE A - Refinamento dos difratogramas de raios X .....	279



# **Capítulo 1**

## **Introdução**



## 1. INTRODUÇÃO

A sociedade moderna tornou-se bastante dependente do petróleo e seus derivados, principalmente no último século. Atualmente depende-se do petróleo como fonte energética para o transporte, para a indústria, plantas energéticas, e também de seus derivados tais como borracha sintética, cosméticos, fármacos, produtos de limpeza e tecidos sintéticos. A queima de combustíveis fósseis tornou-se um tema muito discutido, devido aos danos provocados à saúde humana e ao meio ambiente. Durante a queima do petróleo e seus derivados, diversos poluentes gasosos são liberados para a atmosfera terrestre, tais como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), compostos orgânicos voláteis (VOC) e material particulado (MP). Além disso, há também a preocupação com a geração desses poluentes durante os processos envolvidos no refino do petróleo, que visam separar o petróleo cru nas suas frações para atender às diferentes demandas de mercado.

Entre os poluentes gerados no refino do petróleo, o monóxido de carbono merece atenção especial devido à sua elevada toxicidade à saúde humana e por permanecer por um longo período na atmosfera terrestre. O CO é um gás incolor, inodoro e possui cerca de 200 vezes mais afinidade pela hemoglobina do que o oxigênio, inibindo quase que completamente o transporte do oxigênio no corpo humano. Desta forma, o CO recebe grande atenção nas legislações ambientais por ser não somente um poluente atmosférico, mas também porque afeta a saúde da população.

Neste contexto, entre os processos geradores de poluentes gasosos, e principalmente geradores de CO, envolvidos no refino do petróleo pode-se citar os processos de destilação, craqueamento térmico, craqueamento catalítico em leito fluido, coqueamento e hidrotreatamento. Estima-se que a unidade de craqueamento catalítico em leito fluido (FCC) seja a maior geradora de CO entre as unidades presentes em uma refinaria de petróleo. A unidade FCC é considerada fundamental para uma refinaria de petróleo, pois possui a importante função de promover o craqueamento de moléculas sem muita importância comercial em moléculas utilizadas na mistura que irão compor a gasolina, sendo catalisado por zeólitas ácidas (principalmente a zeólita USY). Entretanto, o catalisador é rapidamente desativado

devido à deposição de coque em sua superfície e, a alternativa mais efetiva para reestabelecer a sua atividade é por meio da queima desse coque. Durante a regeneração do catalisador, diversos gases poluentes são gerados, tais como o CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O, entre outros. Com o objetivo de atender às rigorosas legislações ambientais aplicadas ao processo FCC, promotores ou catalisadores são adicionados na mistura catalítica contendo o catalisador de craqueamento, visando a conversão dos diferentes poluentes gasosos gerados durante a queima do coque em espécies menos nocivas.

Os catalisadores comumente utilizados nas refinarias para a oxidação catalítica do CO a CO<sub>2</sub> são de platina suportada em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes catalisadores são bastante ativos e principalmente estáveis nas condições de operação do regenerador FCC, ou seja, alta temperatura (>700 °C) e presença de agentes interferentes tais como SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Entretanto, os catalisadores a base de platina possuem alguns inconvenientes, tais como promover uma maior formação de óxidos nitrogenados, além do alto custo associado a este metal e sua alarmante escassez. Desta forma, diversos trabalhos têm sido realizados com o intuito de promover a substituição dos convencionais catalisadores à base de platina por catalisadores compostos por metais de transição não nobres e seus óxidos.

Neste contexto, os catalisadores à base de cobalto e manganês são muito ativos na oxidação de CO com O<sub>2</sub> e, portanto, promissores para a substituição dos catalisadores de platina. Entretanto, o grande desafio para a substituição dos catalisadores a base de platina por estes catalisadores é manter a boa atividade na oxidação do CO na presença dos gases interferentes SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. É bastante relatado na literatura que os catalisadores de cobalto e manganês sofrem inibição ou desativação na presença destes gases interferentes, por meio de mecanismos de adsorção competitiva de SO<sub>2</sub>, competição entre as reações de oxidação de SO<sub>2</sub> com a reação de oxidação do CO, sulfatação dos suportes e fases ativas, adsorção competitiva entre as moléculas de H<sub>2</sub>O e CO, formação de grupos OH superficiais e ainda sinterização da fase ativa.

Desta forma, diversas alternativas têm sido publicadas na literatura com o objetivo de aumentar a resistência dos catalisadores de metais de transição não nobres na presença destes gases interferentes, tais como o uso de armadilhas de enxofre utilizando metais alcalinos e alcalinos terrosos, o uso de fases ativas e suportes com maior carácter ácido, uso de suportes não sulfatantes e com maior

caráter hidrofóbico. Neste contexto, o uso de molibdênio como promotor para os catalisadores de cobalto e manganês torna-se promissor devido às características químicas deste metal, tais como resistência à presença de enxofre, podendo atuar também como catalisador para reação de oxidação do  $\text{SO}_2$  e ainda, quando presente na forma de espécies bem dispersas, aumentar o caráter ácido do catalisador, o que aumenta a resistência ao envenenamento por  $\text{SO}_2$  e por  $\text{H}_2\text{O}$ .

A peneira molecular mesoporosa SBA-15 é candidata bem interessante para o uso como suporte catalítico, devido às suas propriedades físico-químicas, tais como elevada área superficial, arranjo ordenado e hexagonal dos mesoporos, com altos valores de diâmetro e volume de poros. Além disso, é importante mencionar também a elevada estabilidade hidrotérmica da SBA-15 frente a outras sílicas mesoporosas, como por exemplo as sílicas da família MCM, por possuírem paredes de poros mais espessas e com a presença de microporos que conectam os mesoporos principais.

Com base nas explanações feitas anteriormente, o objetivo principal deste trabalho foi a avaliação de catalisadores de cobalto e/ou manganês suportados em SBA-15 modificados ou não por molibdênio na oxidação do CO com  $\text{O}_2$ , simulando condições de operação do regenerador FCC, tais como a temperatura (730 °C) e a presença dos gases interferentes  $\text{SO}_2$  (450 ppm) e vapor de água (10 % V/V). Além disso serão avaliados os métodos de síntese dos catalisadores, com o objetivo de reduzir o tempo de síntese, o gasto energético e o gasto de água empregada nas etapas de lavagem. Desta forma, serão obtidos catalisadores de cobalto e/ou manganês modificados ou não por molibdênio e suportados em SBA-15 preparados por (impregnação convencional por umidade incipiente, por deposição precipitada pelo ou via sol-gel *one-pot*. Os resultados são apresentados em três capítulos, onde no Capítulo 5 se discute a caracterização da SBA-15 pura obtida pelo método convencional, *one-pot* ou utilizando micro-ondas como fonte de aquecimento. No Capítulo 6 é apresentada a caracterização e avaliação dos catalisadores de cobalto e/ou manganês não modificados por molibdênio e no Capítulo 7 a caracterização e avaliação desses catalisadores modificados por molibdênio.



# **Capítulo 2**

**Revisão**

**Bibliográfica**



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Poluição atmosférica e fontes poluidoras

Desde a Revolução Industrial nos séculos XVIII e XIX a humanidade passou a ser fortemente dependente de fontes energéticas não renováveis para usos industriais ou domésticos. Os combustíveis fósseis como o petróleo, carvão e gás natural começaram a ser amplamente utilizados em todo o planeta como principal fonte de energia. Atualmente, todo o planeta é dependente do petróleo como principal fonte de energia para finalidades diversas, como por exemplo, na geração de energia elétrica, transporte e principalmente na indústria. Aliado a esses fatores, a crescente popularização dos automóveis como principal meio de locomoção representou um enorme acréscimo na demanda por combustíveis derivados do petróleo, e isso trouxe severos danos ao meio ambiente devido à grande quantidade de poluentes que são lançados diariamente à atmosfera terrestre.

A definição de poluente atmosférico é qualquer substância que esteja presente no ar, e que devido à sua concentração maior que a usual, torna o ar impróprio e nocivo à saúde, causando danos ao meio ambiente de uma forma geral (VALLERO, 2014). A poluição do ar envolve uma sequência de eventos: (i) geração dos poluentes e o escape da fonte que o produziu; (ii) transporte e transformação na atmosfera terrestre e (iii) seus efeitos aos seres humanos, materiais e ecossistemas (VALLERO, 2014). Os poluentes atmosféricos são classificados em primários e secundários. Poluentes primários são aqueles que entram diretamente na atmosfera terrestre, são os gases emitidos diretamente de uma chaminé industrial ou de um tubo de escape de gases. Já um poluente secundário é aquele que é formado a partir de uma reação química entre um poluente primário e um outro componente do ar. A Tabela 2.1 apresenta a composição gasosa em base úmida da atmosfera terrestre não poluída.

As fontes de emissão de poluentes são classificadas em naturais e antropogênicas. As fontes naturais são aquelas que ocorrem espontaneamente na natureza, tais como vulcões, respiração animal e vegetal. Já as fontes antropogênicas são as maiores causadoras da poluição da atmosfera terrestre, e, entre estas, a principal é a queima de combustíveis fósseis como o petróleo (VALLERO, 2014).

**Tabela 2.1** - Composição gasosa da atmosfera terrestre (base úmida).

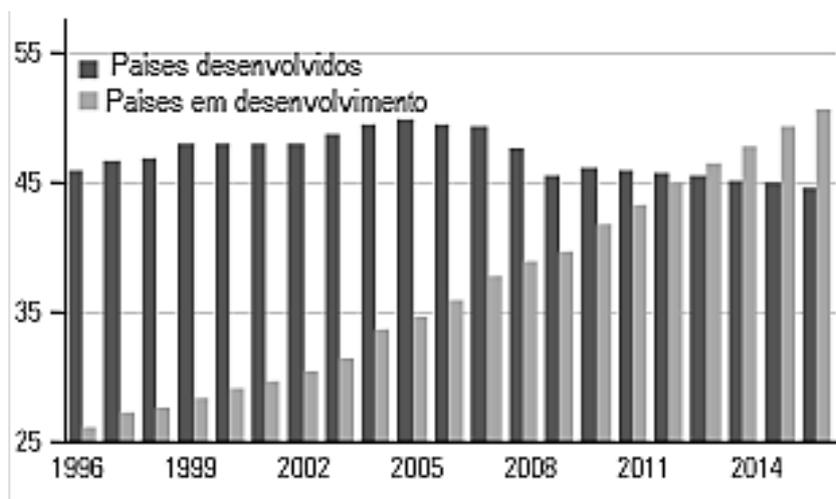
<b>Gás</b>	<b>Concentração em ppm</b>
<b>Nitrogênio</b>	756500
<b>Oxigênio</b>	202900
<b>Água</b>	31200
<b>Argônio</b>	9000
<b>Dióxido de carbono</b>	305
<b>Neônio</b>	17,4
<b>Hélio</b>	5,0
<b>Metano</b>	0,97-1,16
<b>Criptônio</b>	0,97
<b>Óxido nítrico</b>	0,49
<b>Hidrogênio</b>	0,49
<b>Xenônio</b>	0,08
<b>Vapores orgânicos</b>	0,02

**Fonte:** Adaptado de Vallero (2014).

O consumo do petróleo cresceu rapidamente de 224 Mt nos anos 2000 para 425 Mt em 2015 (VALLERO, 2014). Atualmente, o consumo de petróleo apresenta-se estagnado nos países desenvolvidos, os quais vem principalmente na última década buscando novas fontes limpas e renováveis de energia. Já os países em pleno processo de desenvolvimento apresentam uma crescente demanda por petróleo como fonte de energia e seus derivados. A Figura 2.1 apresenta a demanda por petróleo e seus derivados em milhões de barris por dia dos países desenvolvidos e dos países em desenvolvimento.

Conforme já mencionado anteriormente, a queima de combustíveis fósseis representa a principal fonte antropogênica de poluentes atmosféricos. A Tabela 2.2 apresenta os principais poluentes atmosféricos e suas principais fontes antropogênicas e naturais.

**Figura 2.1** - Demanda de milhões de barris de petróleo por dia dos países desenvolvidos e em desenvolvimento.



Fonte: Adaptado de Holmes (2011).

## 2.2 - Poluentes gerados no refino do petróleo

O petróleo é composto por uma ampla gama de hidrocarbonetos tais como alcanos, alcenos, naftenos, compostos aromáticos, compostos sulfurados, compostos oxigenados, compostos nitrogenados, compostos metálicos, asfaltenos e resinas. Entretanto, visando atender às diferentes necessidades de mercado, é necessário realizar a separação dos diferentes constituintes do petróleo, utilizando diferentes métodos de separação e transformações químicas. A partir do refino do petróleo são obtidos diversos produtos com diferentes aplicações, tais como gás liquefeito de petróleo, gasolina, querosene, combustíveis de aviação, diesel, óleo combustível, óleos lubrificantes, asfalto e coque (SPEIGHT, 1999).

Neste contexto, o processo de refino de petróleo é complexo e composto por diversas unidades com funções específicas, que compõem uma refinaria de petróleo. Nas diversas transformações químicas aplicadas ao petróleo cru e seus derivados, são produzidos diariamente várias toneladas de resíduos líquidos, sólidos e gasosos. Durante todo o processo de refino, várias toneladas de resíduos gasosos são gerados nos diferentes processos de conversão e tratamento, conforme ilustrado pela Tabela 2.3, onde NO<sub>x</sub> representa os óxidos nitrogenados (NO, NO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O), SO<sub>x</sub> representa o dióxido de enxofre e ácido sulfídrico (SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S), HC representa hidrocarbonetos e MP representa materiais particulados.

**Tabela 2.2** - Níveis de concentração, fontes antropogênicas e naturais dos principais poluentes atmosféricos.

<b>Poluente</b>	<b>Níveis de concentração</b>	<b>Fontes antropogênicas</b>	<b>Fontes naturais</b>
<b>Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>)</b>	Global: 0,04 a 6ppb Áreas urbanas: 1 ppm	Combustão de petróleo, processos industriais e refino do petróleo	Oxidação atmosférica de sulfetos orgânicos
<b>Ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S)</b>	Global: 3 ppm Áreas urbanas: 390 ppm	Fábricas de celulose, refino do petróleo, caldeiras de coque	Vulcões e atividades geotérmicas
<b>Óxido nítrico (NO)</b>	Global: de 10 a 100 ppt Áreas urbanas: maior que 500 ppb	Processos de combustão em geral	Ação de bactérias, combustão natural e raios.
<b>NO<sub>2</sub></b>	Global: de 10 a 500 ppt Áreas urbanas: maior que 500 ppb	Processos de combustão em geral	
<b>Amônia (NH<sub>3</sub>)</b>	Global: 1 ppb Áreas urbanas: 5 ppb	Processos de combustão em geral	Decomposição de aminoácidos em rejeitos orgânicos
<b>Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)</b>	Global: 345 ppm	Processos de combustão em geral	
<b>Monóxido de carbono (CO)</b>	Global: 0,09 ppm Áreas urbanas: 100 ppm	Processos de combustão em geral e refino do petróleo	Oxidação atmosférica do metano
<b>Ozônio (O<sub>3</sub>)</b>	Global: de 20 a 60 ppb Áreas urbanas: de 100 a 500 ppb	Sem fontes primárias, formado como poluente secundário.	Química natural da troposfera
<b>Hidrocarbonetos</b>	Global: de 10 a 20 ppb	Combustão incompleta	Vegetação

Fonte: Adaptado de Speight (1999).

**Tabela 2.3** - Principais unidades poluidoras em refinarias de petróleo.

<b>Processo</b>	<b>Local</b>	<b>Tipo de emissão</b>
<b>Dessalinização</b>	Gás da chaminé do aquecedor	CO, NOx, SOx, HC e MP
<b>Destilação (atmosférica+vácuo)</b>	Gás da chaminé aquecedor	CO, NOx, SOx, HC e MP
<b>Craqueamento térmico e viscorredução</b>	Gás da chaminé aquecedor	CO, NOx, SOx, HC e MP
<b>Coqueamento</b>	Gás da chaminé aquecedor	CO, NOx, SOx, HC e MP
<b>Craqueamento catalítico</b>	Gás da chaminé aquecedor e regeneração do catalisador	CO, NOx, SOx, HC e MP
<b>Hidrocraqueamento catalítico</b>	Gás da chaminé aquecedor e regeneração do catalisador	CO, NOx, SOx, HC e MP
<b>Hidrotratamento</b>	Gás da chaminé aquecedor e regeneração do catalisador	CO, NOx, SOx, HC e MP

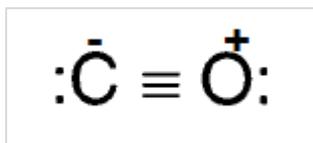
**Fonte:** Adaptado de Speight (1999).

Desta forma, algumas unidades de conversão e tratamento no processo de refino do petróleo são cruciais no que se diz respeito à geração de poluentes gasosos. Os poluentes podem ser gerados como decorrência do próprio processo de transformação química ou física envolvidas, como por exemplo nos processos de destilação e craqueamento térmico, mas também podem ser gerados em processos de regeneração dos catalisadores utilizados nas transformações químicas catalisadas. Neste contexto, o monóxido de carbono é um poluente gerado em diversas unidades da refinaria de petróleo, e grande atenção é dedicada a ele devido a alta toxicidade.

### 2.3 - Monóxido de carbono

O monóxido de carbono é um gás sem cor, sem cheiro e altamente tóxico. Possui ponto de ebulição de  $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$ , é uma molécula diatômica e pouco solúvel em água ( $\sim 354\text{ mL dL}^{-1}$  ou  $44,3\text{ ppm}$ ). Embora o CO seja combustível, sua tripla ligação o torna estável quimicamente em condições fisiológicas e ambientes. Sua reação com o oxigênio molecular é lenta e possui uma alta energia de ativação, cerca de  $213\text{ kJ mol}^{-1}$ . O par de elétrons isolado do átomo de carbono (Figura 2.2) torna o CO um ligante na formação de carbonilas metálicas e também um importante agente redutor de minérios de ferro (HARVEY; HUTTON, 1999; PIANTADOSI; CLAUDE, 2002).

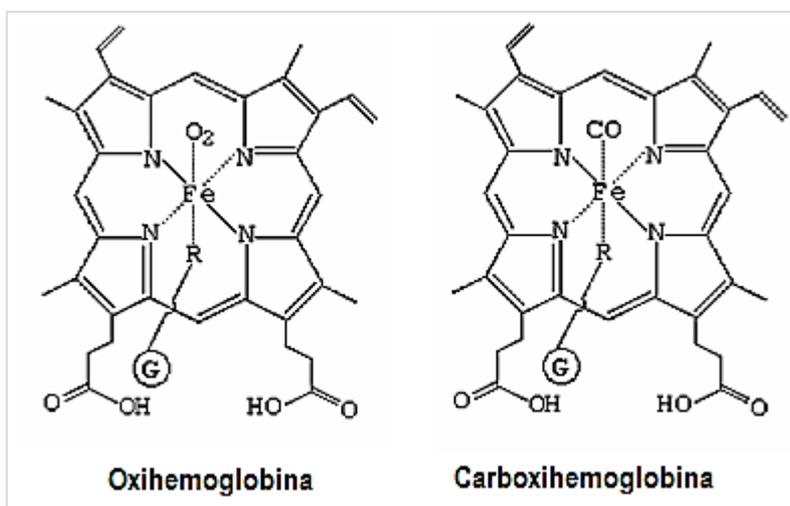
**Figura 2.2** - Estrutura química do monóxido de carbono.



**Fonte:** Acervo pessoal.

O principal efeito do monóxido de carbono na saúde é a redução da capacidade de transporte de oxigênio pela hemoglobina, devido à maior afinidade da hemoglobina pelo CO do que pelo oxigênio (aproximadamente 200 vezes mais), e, por isso, forma-se preferencialmente a carboxihemoglobina. A Figura 2.3 apresenta as estruturas químicas da hemoglobina (OxHb) e da carboxihemoglobina (COHb), onde G representa a porção globina

**Figura 2.3** - Estruturas químicas da oxihemoglobina e da carboxihemoglobina.



Fonte: Acervo pessoal.

A Tabela 2.4 apresenta os efeitos que surgem na exposição humana ao CO em função de sua concentração.

**Tabela 2.4** - Efeitos da exposição humana ao CO em função de sua concentração no ambiente.

Concentração atmosférica de CO (ppm)	Tempo médio para acumulação (minutos)	Porcentagem de COHb	Sintomas
50	150	7	Dor de cabeça leve
100	120	12	Dor de cabeça moderada e tontura
250	120	25	Dor de cabeça severa e tontura
500	90	45	Náusea, vômito, colapso
1000	60	60	Coma
10000	5	95	Morte

Fonte: Adaptado de Harvey e Hutton (1999).

A exposição diária a baixos níveis de CO pode provocar graves doenças coronarianas em pacientes com hipertensão, além de contribuir efetivamente para outras doenças cardíacas, influenciar no desenvolvimento de crianças, causar abortos e doenças pulmonares (HARVEY; HUTTON, 1999). O CO é um poluente que recebe

grande atenção nas legislações ambientais por ser não somente um poluente atmosférico, mas também uma questão de saúde da população. Estimou-se que cerca de 11.000 óbitos por envenenamento acidental por CO ocorreram nos EUA no período de 1968 a 1998, devido à ausência de legislações para a ocorrência de níveis máximos de emissões para os automóveis (HARVEY; HUTTON, 1999).

O CO é emitido na atmosfera por fontes naturais e antropogênicas. Como fontes naturais pode-se citar ambientes marítimos, queima de florestas, reações fotoquímicas envolvendo metano, gases vulcânicos, gases naturais, solos, plantas, animais, raios durante tempestades e a exposição da atmosfera a raios cósmicos de nêutrons. As fontes antropogênicas de CO são principalmente a queima incompleta de combustíveis fósseis usados no transporte, geração de energia, aquecimento industrial, refino de petróleo e necessidades domésticas (BADR e PROBERT, 1994). As emissões antropogênicas de CO na atmosfera estão em crescimento desde a metade do século passado. Foi estimado que na década de 50 as emissões eram de 200 milhões de toneladas por ano, na década de 60 foram 340 milhões de toneladas por ano e na década de 70 este valor passou para cerca de 640 milhões de toneladas por ano. Este valor teve um enorme acréscimo nas últimas três décadas, passando de 2740 milhões de toneladas por ano na década de 80 para cerca de 1,09 bilhões de toneladas por ano na década atual. Estimou-se ainda que na década de 90 aproximadamente 66% das emissões de CO eram originadas no hemisfério norte e os 34% restantes eram emitidos pelo hemisfério sul. Certamente nos dias atuais a contribuição do hemisfério sul foi aumentada devido ao maior desenvolvimento industrial de vários países (BADR e PROBERT, 1994; SZKLO e ULLER, 2008).

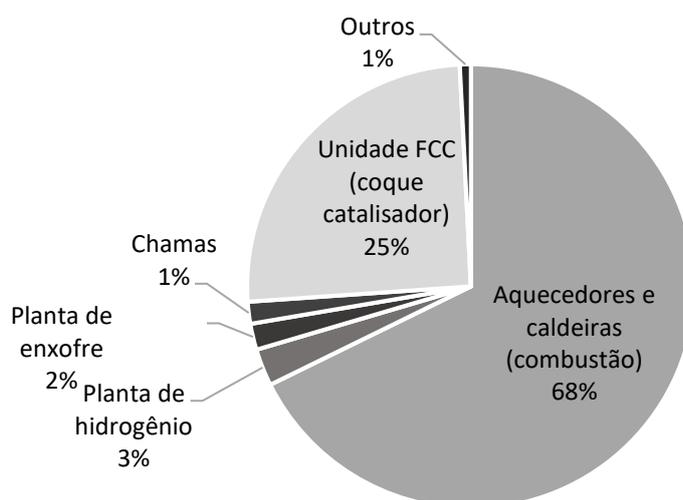
Durante o processo de refino do petróleo, grande quantidade de CO é gerado em várias unidades que utilizam a queima do coque seja como fonte de energia ou seja na regeneração de catalisadores. Estima-se que cerca de 70% de todo o CO gerado na refinaria tem origem na unidade de craqueamento catalítico em leito fluido (FCC) (CHENG et al, 1998; CHESTER, 2007; KUNZ, 2010).

## **2.4 - Craqueamento catalítico em leito fluido**

A unidade de craqueamento catalítico em leito fluido (FCC) é a segunda unidade que mais forma poluentes gasosos entre as unidades geradoras de poluentes

na refinaria de petróleo, sendo que aproximadamente 25% do total das emissões gasosas (SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, VOC, hidrocarbonetos, etc) são originadas nesta unidade (SZKLO; ULLER; BONFÁ, 2012). A Figura 2.4 apresenta as principais fontes de emissões atmosféricas em uma refinaria de petróleo.

**Figura 2.4** - Principais fontes de emissões atmosféricas em uma refinaria de petróleo.



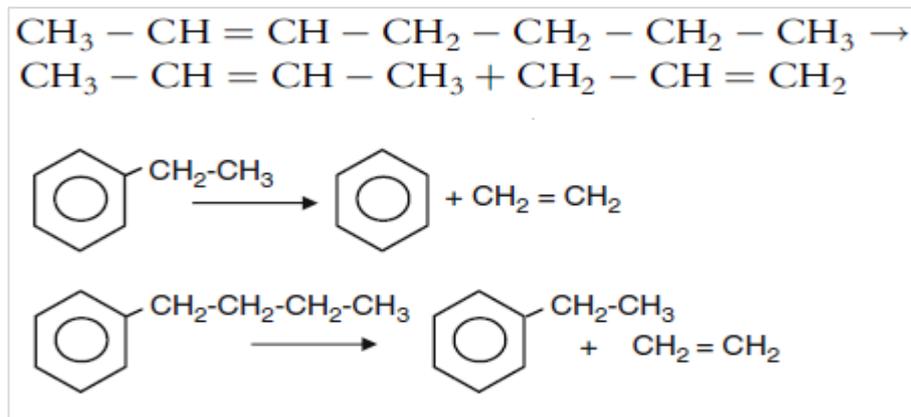
**Fonte:** Adaptado de Szklo, Uller e Bonfá (2012).

A unidade FCC é considerada o coração da refinaria, e tem como objetivo a transformação de correntes de baixo valor econômico em produtos altamente rentáveis para a refinaria, como por exemplo, a produção de componentes utilizados na mistura da gasolina. As principais correntes de entrada na unidade FCC são o gasóleo leve e pesado de vácuo, resíduo de vácuo dessulfurizado e o gasóleo proveniente da destilação atmosférica (SPEIGHT, 1999). Em uma configuração típica de refinaria, a unidade FCC é instalada principalmente para a produção da gasolina, um dos produtos mais rentáveis produzidos no refino do petróleo. Entretanto, a unidade também produz olefinas de quatro ou cinco carbonos e GLP (OCCELLI, 2010; SPEIGHT, 1999).

A principal corrente da unidade FCC é o gasóleo com ponto de ebulição entre 315 °C e 565 °C, constituído por uma mistura de compostos aromáticos, naftênicos e parafínicos. Também estão presentes impurezas como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, principalmente nas frações com alto ponto de ebulição. Para proteger o catalisador utilizado no processo e os componentes da unidade, a corrente é previamente enviada para unidades de hidrotreatamento para remoção de

parte das impurezas (OCCELLI, 2010; SPEIGHT, 1999). A reação mais importante que ocorre na unidade FCC é o craqueamento catalítico de parafinas, olefinas, naftenos e cadeias laterais em aromáticos. O Esquema 2.1 apresenta as principais reações que ocorrem na unidade.

**Esquema 2.1** - Principais reações de craqueamento na unidade FCC.



**Fonte:** Acervo pessoal.

Os catalisadores utilizados no processo FCC são principalmente compostos por zeólita ácida com estrutura do tipo Y-faujasita dispersa em matriz inorgânica com outros materiais (CHENG et al., 1998). A Tabela 2.5 apresenta todos os constituintes do catalisador FCC com as respectivas funções.

**Tabela 2.5** - Constituintes dos catalisadores FCC, suas principais funções e compostos utilizados.

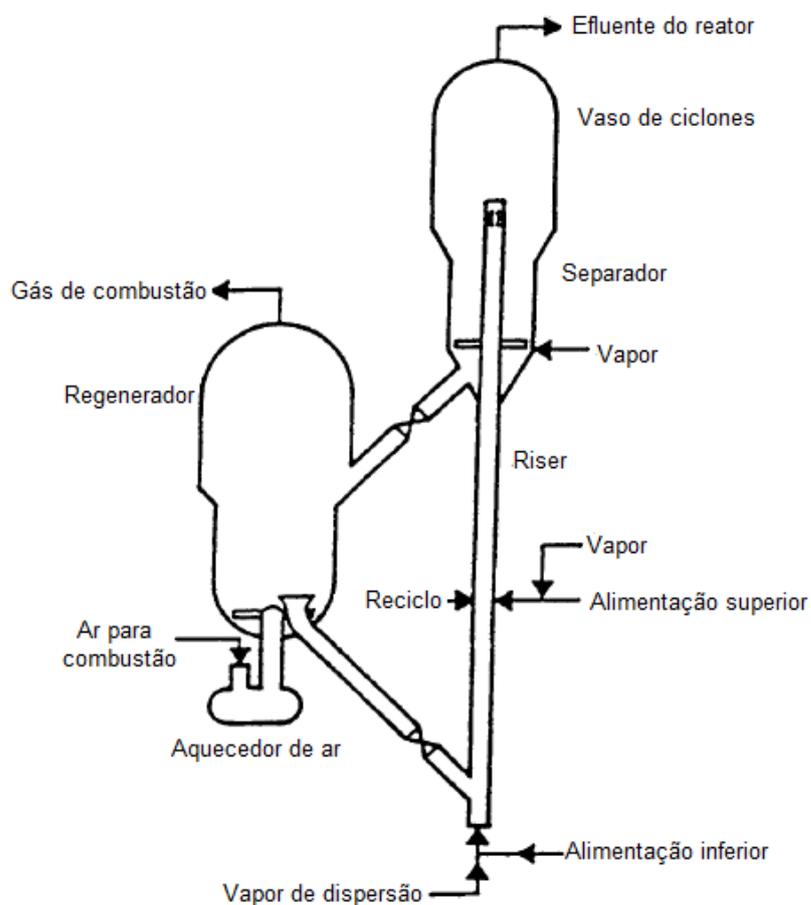
Função	Propriedades requeridas	Materiais selecionados
<b>Craqueamento seletivo da gasolina</b>	Acidez (Brønsted, Lewis) e a estabilidade hidrotérmico	Zeólita USY e zeólita ZSM-5
<b>Craqueamento em poros largos</b>	Acidez e estabilidade hidrotérmico da estrutura porosa	Pseudoboemita e caulim calcinada
<b>Liga</b>	Polímero inorgânico	Polímero de $Al_2(OH)_5Cl$ , e $SiO_2$ e $SiO_2-Al_2O_3$
<b>Enchimento</b>	Promover macroporosidade e matriz ativa	Argila de caulim
<b>Tolerância a Vanádio</b>	Base sólida, área superficial estável e resistência a enxofre	$MgO$ , $La_2O_3$ , $CaO$
<b>Tolerância a Níquel</b>	Alta área superficial, capacidade de ligar com Ni e baixa deposição de coque	$Al_2O_3$ , $SiO_2$ e argilas

**Fonte:** Cheng et al, 1998.

A Figura 2.5 apresenta um esquema simplificado de um conversor FCC. O conversor é composto principalmente pelo *riser* (tubo longo vertical), vaso separador, ciclones e regenerador do catalisador utilizado (CHENG et al., 1998).

Na parte superior do *riser* (tubo longo vertical) são injetados vapor e o gasóleo previamente aquecido entre 315 °C e 425 °C. O catalisador regenerado e quente (645 °C a 760 °C) também é alimentado no topo do *riser*. O *riser* é o principal reator onde as reações endotérmicas ocorrem, e o tempo de residência da carga é de 2 a 10 s. No topo do *riser* os produtos gasosos são enviados para um fracionador acoplado à unidade, e o catalisador com resíduos de hidrocarbonetos pesados são enviados para seção de desprendimento. Para a remoção do óleo aderido ao catalisador é injetado vapor no separador e no extrator o óleo é removido com o auxílio de ciclones.

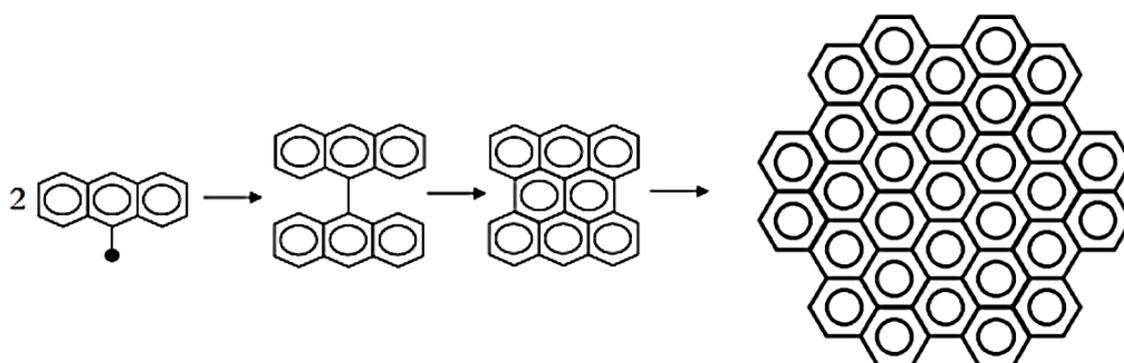
**Figura 2.5** - Esquema simplificado de um conversor FCC.



**Fonte:** Adaptado de Cheng et al, (1998).

Simultaneamente às reações de craqueamento da carga no riser, ocorre a formação de grande quantidade de coque que se deposita na superfície do catalisador, que acaba sendo desativado após cerca de 7 segundos de reação. O coque é composto por hidrocarbonetos aromáticos condensados, contendo apenas cerca de 4 a 10% de hidrogênio. (CHENG et al., 1998) O Esquema 2.2 apresenta a formação de coque a partir de radicais de hidrocarbonetos polinucleares que são formados durante o processo de craqueamento catalítico.

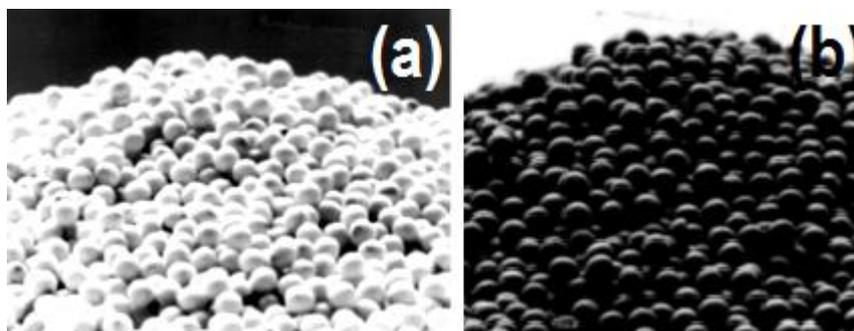
**Esquema 2.2** - Formação de coque a partir de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares durante o processo FCC.



**Fonte:** Adaptado de Speight et al. (2006).

A Figura 2.6 ilustra o processo de desativação do catalisador FCC pela deposição de coque, onde é mostrado uma porção de catalisador FCC fresco (ou virgem) e uma mesma porção de catalisador retirada do conversor FCC após o processo de craqueamento.

**Figura 2.6** - Catalisador FCC (a) antes e (b) após as reações de craqueamento.



**Fonte:** Adaptado de Ertl et al. (2008).

O catalisador desativado é enviado para o regenerador a 730 °C, onde o coque depositado, produzido na reação de craqueamento, é queimado com a introdução de excesso de ar, para garantir a combustão eficiente. O efluente proveniente da combustão contém CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, onde os gases SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> são provenientes da queima de compostos sulfurados e nitrogenados que estão presentes na carga que entra na unidade FCC. Estima-se que cerca de 90% do SO<sub>x</sub> gerado durante a regeneração do catalisador esteja na forma de SO<sub>2</sub> e cerca de 90% do NO<sub>x</sub> esteja na forma de NO. A concentração típica de SO<sub>2</sub> produzida no regenerador está na faixa de 200 a 600 ppm, para o NO esta concentração está na faixa de 400 a 800 ppm (DISHMAN; DOOLIN; TULLOCK, 1998) e cerca de 10% em volume dos gases de combustão é água (BIN; YUAN, 2000). Os gases produzidos são enviados para unidade de recuperação de energia para a produção de vapor superaquecido. A combustão do coque no regenerador pode ser total, sendo que todo o carbono presente transformado a CO<sub>2</sub>, ou ainda, pode ocorrer a combustão parcial, onde o gás de combustão é uma mistura de CO e CO<sub>2</sub>. A mistura gasosa resultante da combustão parcial do coque é enviada para uma caldeira, chamada de caldeira de CO, para completar a queima do CO e a energia é aproveitada para geração de vapor (SPEIGHT, 1999).

Entre os fatores que influenciam nas emissões gasosas do processo FCC pode-se citar: (i) origem da carga; (ii) engenharia dos equipamentos utilizados; (iii) condições do processo; (iv) catalisador FCC; (v) pós-tratamentos (RONCOLATTO, 2007). No que se diz respeito à relação entre a carga que entra na unidade FCC para craqueamento e a quantidade de emissões geradas, há uma correlação linear entre o percentual de enxofre presente como tiofeno e a concentração de SO<sub>x</sub> gerado. Da mesma forma, também há uma correlação entre a quantidade de nitrogênio básico (piridinas, indóis, etc) e a quantidade de NO<sub>x</sub> gerado. Vale ressaltar que o hidrotreamento da carga antes de ser enviada para a unidade FCC pode reduzir em até 85% as emissões geradas nesta unidade. Entretanto, é necessário um grande investimento para a instalação e manutenção da unidade de hidrotreamento (RONCOLATTO, 2007).

A Tabela 2.6 apresenta uma estimativa da quantidade de compostos gasosos gerados no processo FCC em quilograma de poluente por m<sup>3</sup> de carga que entra na unidade. Considerando-se que uma refinaria de petróleo de porte médio processa cerca de 200.000 barris ou 31.800 m<sup>3</sup> de petróleo por dia, a quantidade

mínima de monóxido de carbono gerada por dia é cerca de 2,5 toneladas. Além disso, a quantidade mínima gerada de NO<sub>x</sub> seria de 3,4 toneladas e a quantidade de SO<sub>x</sub> seria de 6,0 toneladas.

**Tabela 2.6** - Gases gerados durante o processo FCC.

	<b>Material particulado</b>	<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>HC's</b>	<b>NO<sub>x</sub></b>	<b>Aldeídos</b>	<b>NH<sub>3</sub></b>
<b>Kg/m<sup>3</sup> de carga</b>	0,009-0,976	0,19-1,5	0,08-39,2	0,630	0,107-0,416	0,054	0,155

**Fonte:** Adaptado de Szklo, Uller e Bonfá (2012).

Entretanto, existem leis rigorosas em todo o mundo no que se diz respeito às emissões atmosféricas nas refinarias de petróleo. Desde o surgimento do processo FCC, na década de 50, surgiram diversas agências reguladoras visando o controle das emissões através de legislações rígidas relacionadas ao refino do petróleo, entre elas pode-se citar as iniciativas legislativas da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês *EPA*) (MAGEE; MITCHELL, 1993). No Brasil, as emissões atmosféricas, no que diz respeito ao refino do petróleo, é regulamentada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e também por portarias normativas de órgãos de regulamentação ambiental de cada Estado. A Tabela 2.7 apresenta os limites máximos de emissão para unidade FCC, segundo a deliberação normativa COPAM 001/1992 (RONCOLATTO, 2007).

**Tabela 2.7** - Limites máximos para emissões em unidades FCC.

<b>Poluente</b>	<b>Limite máximo</b>
<b>NO<sub>x</sub></b>	600 mg Nm <sup>-3</sup> ou 292 ppmv de NO <sub>2</sub> a 8% de O <sub>2</sub>
<b>SO<sub>x</sub></b>	1800 mg Nm <sup>-3</sup> ou 630 ppmv de SO <sub>2</sub> a 8% de O <sub>2</sub>
<b>CO</b>	500 ppm em combustão parcial ou total

**Fonte:** Adaptado de Roncolato (2007).

Neste contexto, é necessário o uso de formas eficientes para o abatimento do CO e dos outros gases poluentes gerados no processo FCC visando

atender as exigências ambientais. A forma mais eficiente para se adequar os valores de concentração dos poluentes às exigências ambientais é através do uso de catalisadores redutores de emissão (CO, NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>). Estes catalisadores podem ser utilizados como um material particulado a parte, ou ainda pode ser incorporado ao catalisador FCC. Vale ressaltar ainda que o emprego de catalisadores para redução das emissões no processo FCC não altera o projeto do regenerador (RONCOLATTO, 2007).

## 2.5 - Catalisadores convencionais para a combustão do CO usados no regenerador FCC

A oxidação catalítica do monóxido de carbono é o método mais eficiente como forma de abatimento das emissões, pois transforma o CO em dióxido de carbono, forma menos prejudicial à saúde. (ROYER; DUPREZ, 2011) A principal aplicação da oxidação catalítica é a oxidação pós combustão, em motores automotivos ou processos industriais que possuem o CO como um dos efluentes gasosos relativos à etapa de combustão (CHENG et al., 1998; KUNZ, 2009; ROYER; DUPREZ, 2011).

Na década de 50 a quantidade de CO gerado em unidades FCC era cerca de 7 % (V/V) por m<sup>3</sup> de carga, e após passar pelo regenerador a mistura gasosa continha cerca de 0,5 % em peso ou 5000 ppm, que era lançado diretamente para a atmosfera terrestre. Nesta década as legislações vigentes eram permissivas em relação à liberação de CO e a atenção foi voltada somente para a quantidade de energia que a refinaria de petróleo perdia com o lançamento do CO para a atmosfera. Por volta de 1970, as refinarias começaram a instalação de caldeiras de CO acopladas às unidades FCC para o reaproveitamento da energia de sua combustão. A energia era convertida em vapor de alta pressão, reduzindo a quantidade de energia gasta pela refinaria e, tornando as caldeiras de CO parte integrante das refinarias (MAGEE, J.S.; MITCHELL, 1993). A queima do CO nessas unidades é particularmente interessante, pois a combustão do CO a CO<sub>2</sub> libera 2,5 vezes mais calor do que a queima parcial do carbono a CO, conforme descrito pelas reações 2.1 a 2.3 (MAGEE, J.S.; MITCHELL, 1993).



Neste contexto, foram propostas as seguintes alternativas para a combustão completa no regenerador FCC: (i) aumento da quantidade de oxigênio introduzida no regenerador, (ii) aumento da temperatura média de operação do regenerador e (iii) introdução de catalisadores para combustão do CO no catalisador de craqueamento (THOTA et al., 2012). No regenerador, o catalisador com coque é distribuído em um leito fluidizado que é dividido em uma parte mais densa (contendo o catalisador) e uma parte menos densa composta pelos gases de combustão. É desejável que o CO produzido seja oxidado na parte densa do leito, mas também pode ocorrer sua oxidação na parte menos densa (pós queima), causando a formação de pontos de alta temperatura, e prejudicando assim, as partes metálicas do regenerador (DE CARVALHO et al., 2004). Sendo assim, os catalisadores para combustão do CO além da função de oxidá-lo atendendo às legislações ambientais (máximo de 500 ppm) também contribui para a redução do desgaste dos equipamentos constituintes da unidade FCC (DE CARVALHO et al., 2004).

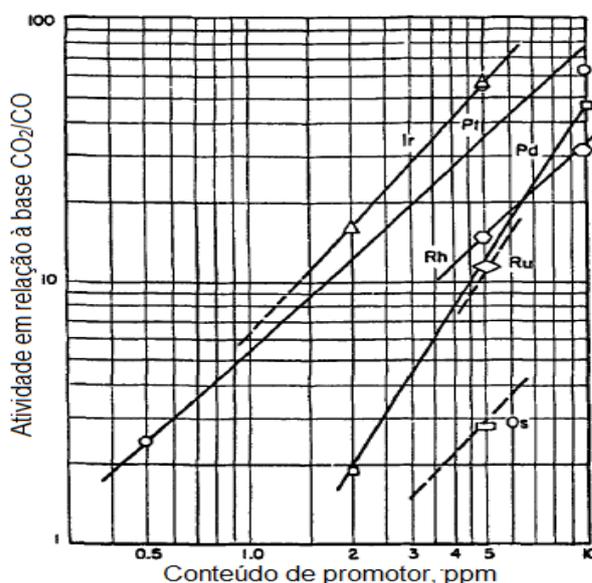
Na década de 70 uma patente (PENICK, 1977) da *Mobil Oil Company* introduziu o uso de platina como catalisadores de combustão do CO em unidades FCC. O uso destes catalisadores revolucionou as operações em unidades FCC, pois permitiu otimizar o rendimento energético através do uso tanto de condições de combustão parcial e combustão total do CO (CHENG et al., 1998; CHESTER, 2007). Os testes da *Mobil* foram também estendidos para outros metais nobres. Os metais nobres mais ativos foram a Pt e Ir, entretanto, devido ao menor custo da Pt e menor disponibilidade de Ir, os catalisadores de Pt passaram a ser exaustivamente estudados. Ao final da década de 70 diversos estudos tinham sido conduzidos pela companhia, com o teste de catalisadores de Pt em diferentes suportes e diferentes concentrações do metal. Foi estabelecida então, uma faixa de concentração ótima para a Pt de 100 – 1000 ppm e a impregnação em alumina se mostrou como o método mais eficiente de obtenção destes catalisadores (CHESTER, 2007).

Hemler e Stine em patente da *UOP Incorporation* (1979) descrevem que o uso de catalisadores de platina suportados em alumina eram melhores catalisadores quando comparados com a impregnação de platina nos catalisadores FCC frescos. Avidan e Pa em patente da *Mobil* (1990) relata que o uso de suportes de sílica, alumina, sílica-alumina e caulim contendo Pt e Rh aumentava significativamente a oxidação do CO quando houve a adição deste catalisador ao catalisador FCC. Silverman e Speronello em patente da *Engelhard Corporation* (1986) reportaram a

ótima conversão de catalisadores de Pd na oxidação do CO quando comparados com os catalisadores de Pt. Entretanto, os catalisadores de Pd possuíam como inconveniente a desativação por sinterização na presença de vapor de água (ZOU et al., 2007).

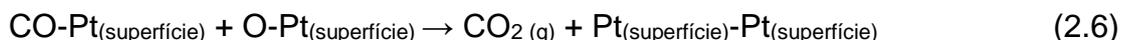
Os estudos com catalisadores de Pt continuaram e a preocupação das refinarias passou a ser o aumento do custo dos catalisadores para as reações de craqueamento catalítico, devida à adição de grandes quantidades de Pt suportada em alumina para promover a combustão do CO. Desta forma, os estudos foram dedicados no sentido de reduzir a quantidade de platina adicionada aos catalisadores FCC, e foi observado que mesmo pequenas quantidades de platina (<1ppm) possuíam excelentes atividades na oxidação do CO. Na Figura 2.7 são apresentadas as atividades catalíticas dos metais nobres em função da razão CO<sub>2</sub>/CO. É possível observar que há um aumento gradual com o aumento do teor de metal nobre presente no catalisador, e além disso, foi constatada a seguinte ordem decrescente de atividade dos metais estudados: Ir~Pt>Pd~Rh~Ru>Os (KUNZ, 2009).

**Figura 2.7** - Atividade catalítica dos metais nobres na oxidação do CO.



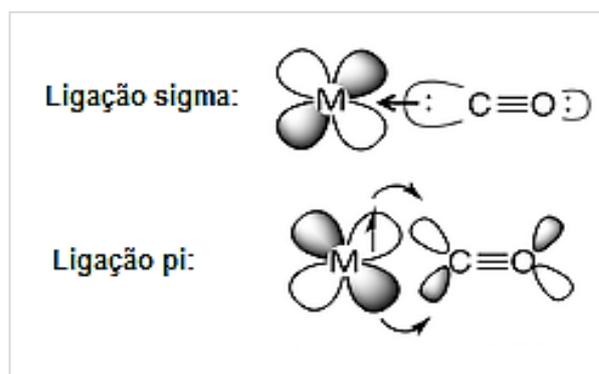
Fonte: Adaptada de Kunz (2009).

O mecanismo da oxidação do CO sobre platina é apresentado nas equações 2.4 a 2.6. Ambos os reagentes são adsorvidos, onde o CO não é dissociado sobre o catalisador e o O<sub>2</sub> se adsorve de maneira dissociativa em temperaturas acima de -50°C (ROYER; DUPREZ, 2011).



A interação de metais nobres com o CO tem sido bastante estudada desde as primeiras publicações de patentes na década de 70. A molécula de CO se adsorve na superfície do metal em várias coordenações possíveis. A ligação entre o CO e os metais nobres é descrita pelo modelo Blyholder, que se fundamenta em um mecanismo doador-aceptor. A ligação ocorre através de uma transferência eletrônica concertada a partir do orbital ocupado de mais alta energia da molécula de CO para os orbitais d do metal. Além disso, ocorre também a retro-doação entre os orbitais do metal para o orbital de menor energia não preenchido da molécula de CO. Neste caso, a eficiência das sobreposições dos orbitais nas ligações  $\sigma$  e  $\pi$  irão ditar a força com que a molécula de CO se liga à superfície metálica, podendo ser fraca e desfeita com simples alterações de temperatura ou ainda podendo ser forte, o que acaba envenenando o superfície do catalisador com CO (ROYER; DUPREZ, 2011). A Figura 2.8 ilustra a retrodoação formada a partir dos orbitais atômicos do metal (M) e dos orbitais moleculares do CO.

**Figura 2.8** - Retrodoação entre a molécula de CO e metal nobre.

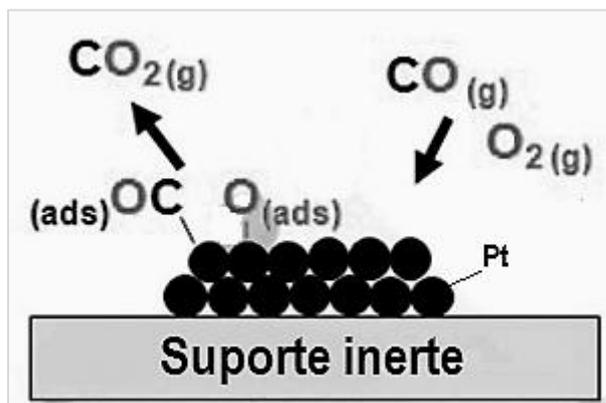


Fonte: Acervo pessoal.

Atualmente é amplamente aceito que o mecanismo para oxidação do CO catalisada por metais do grupo da platina siga o mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LH). O mecanismo LH é constituído pelas seguintes etapas: (i) adsorção das moléculas reagentes da fase gasosa na superfície do catalisador; (ii) dissociação das moléculas adsorvidas na superfície do catalisador; (iii) reação entre as moléculas

adsorvidas e (iv) dessorção dos produtos da reação da superfície do catalisador para a fase gasosa (ROYER; DUPREZ, 2011). A Figura 2.9 ilustra as etapas da oxidação do CO seguindo o mecanismo LH.

**Figura 2.9** - Oxidação do CO seguindo o mecanismo Langmuir-Hinshelwood.

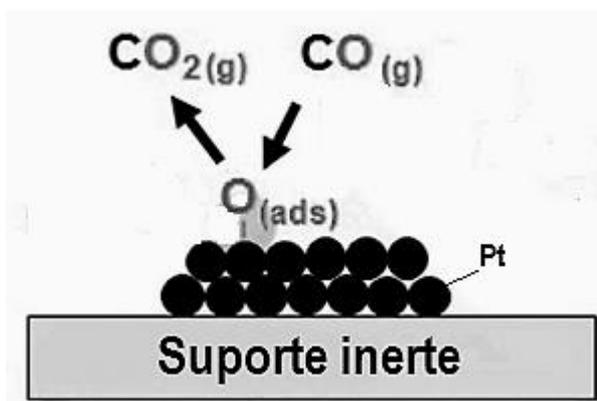


Fonte: Adaptado de Royer e Duprez (2011).

No mecanismo LH são consideradas as seguintes hipóteses: (i) a superfície do sólido é uniforme e com número equivalente de sítios para adsorção, que podem ser ocupados por no máximo uma molécula do reagente e a superfície não é modificada pela presença das moléculas; (ii) para cada temperatura há um equilíbrio dinâmico entre as moléculas da fase gasosa e as moléculas adsorvidas, e além disso, uma molécula reagente é adsorvida se esta se choca com um sítio vago e será repelida se esta se choca com um sítio preenchido; (iii) a camada de moléculas adsorvidas na superfície do catalisador é perfeitamente misturada, ou seja, não há a formação de domínios para preferencial adsorção de uma molécula específica e (iv) assume-se que a velocidade da reação é suficientemente baixa quando comparada à velocidade dos choques entre as moléculas do reagente para que assim não haja modificações no equilíbrio entre reagentes e a camada adsorvida (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003).

Outro mecanismo também proposto para a oxidação do CO é o mecanismo Eley-Rideal (ER). No mecanismo ER, ao contrário do mecanismo LH, não há a adsorção das duas espécies reagentes. É considerado que se uma molécula de CO da alimentação gasosa se choca com uma molécula de oxigênio previamente adsorvida, haverá a possibilidade de ocorrer a reação por meio desta colisão, e o produto escapará diretamente para a fase gasosa. A Figura 2.10 ilustra a oxidação do CO catalisada por platina seguindo o mecanismo ER.

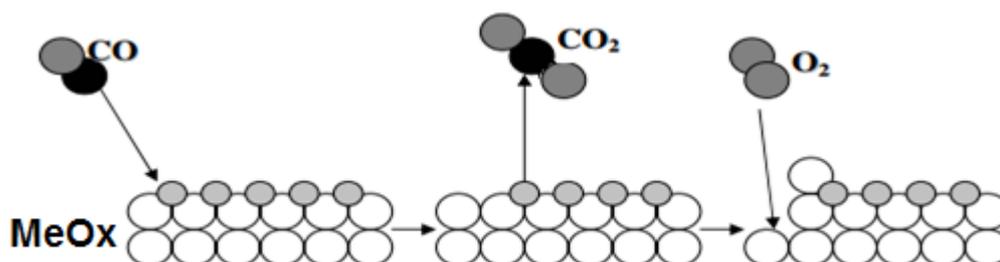
**Figura 2.10** - Oxidação do CO catalisada por Pt seguindo o mecanismo Eley-Rideal.



**Fonte:** Adaptado de Royer e Duprez (2011).

Além dos mecanismos LH e ER, há um terceiro mecanismo para a oxidação do CO catalisada por metais nobres chamado de Mars van Krevelen (MvK). O mecanismo MvK foi proposto em 1954 e confirmado experimentalmente por Over et al. (2000). Neste mecanismo o produto da reação deixa a superfície do catalisador com um ou mais constituintes provenientes do próprio catalisador, ou seja, o catalisador participa mais ativamente na reação, sendo crucial para formação dos produtos desejados. Em um primeiro estágio, o meio reacional rico em oxigênio e em altas temperaturas provoca a oxidação do metal nobre (Pt ou Pd), podendo formar um filme fino de óxido na superfície do catalisador. Após a formação do óxido na superfície, as moléculas de CO da fase gasosa são adsorvidas na superfície do catalisador, e após isso, ocorre a reação com os átomos de oxigênio presentes no fino filme de óxido, produzindo CO<sub>2</sub>. Em seguida, as vacâncias de oxigênio geradas são rapidamente preenchidas pelo oxigênio presente na fase gasosa, conforme ilustrado na Figura 2.11.

**Figura 2.11** - Oxidação do CO catalisada por óxidos de metais nobres seguindo o mecanismo Mars van Krevelen.

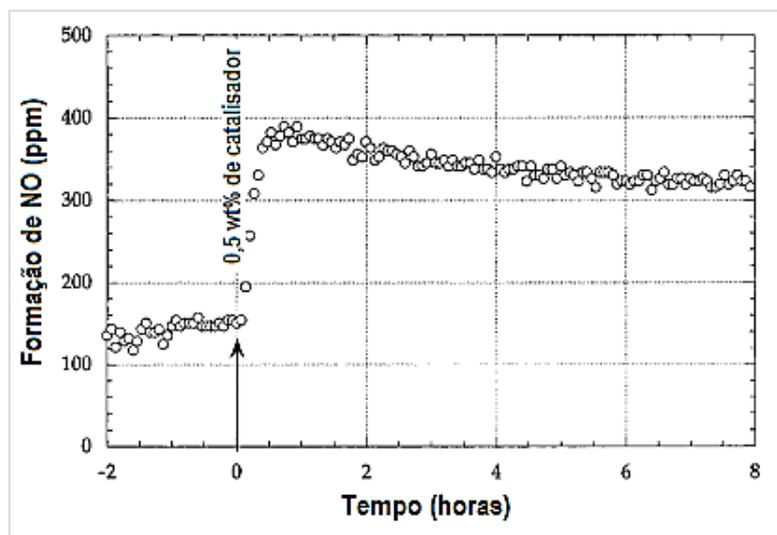


**Fonte:** Acervo pessoal.

Apesar da excelente atividade dos catalisadores a base de metais nobres na oxidação do CO nas condições do regenerador, em especial os

catalisadores de Pt, um grande inconveniente associado a estes catalisadores é a formação de produtos indesejáveis, como por exemplo, o aumento da concentração de NOx. Neste contexto, Zhao et al. (1997) observaram que a inserção de 0,5% (m/m) de Pt no catalisador FCC aumentou cerca de duas vezes a concentração de NO formado no regenerador, conforme ilustrado na Figura 2.12.

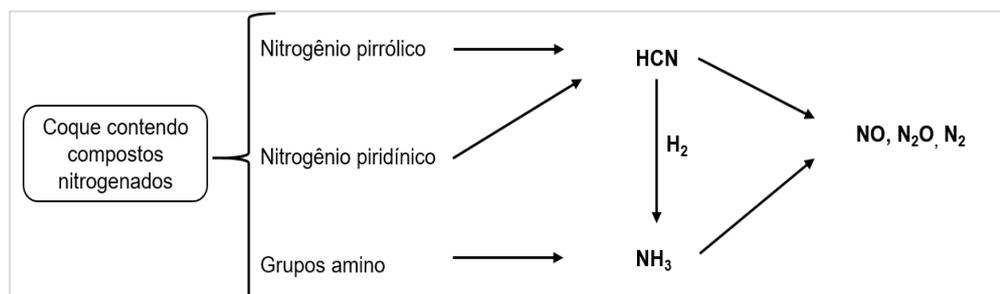
**Figura 2.12** - Efeito do catalisador a base de Pt para a oxidação do CO no regenerador FCC.



Fonte: Adaptado de Zhao et al. (1997).

Ainda neste mesmo trabalho, Zhao et al. (1997) propuseram o caminho ilustrado pela Figura 2.13 para a formação de óxidos nitrogenados catalisada pela presença de metais nobres, em especial a Pt, a partir de compostos nitrogenados básicos presentes no coque.

**Figura 2.13** - Caminho proposto na literatura para formação de NOx na presença de catalisador para oxidação do CO.



Fonte: Adaptado de Zhao et al. (1997).

Visando uma menor formação de produtos indesejáveis durante a oxidação do CO, alguns trabalhos na literatura se baseiam no desenvolvimento de

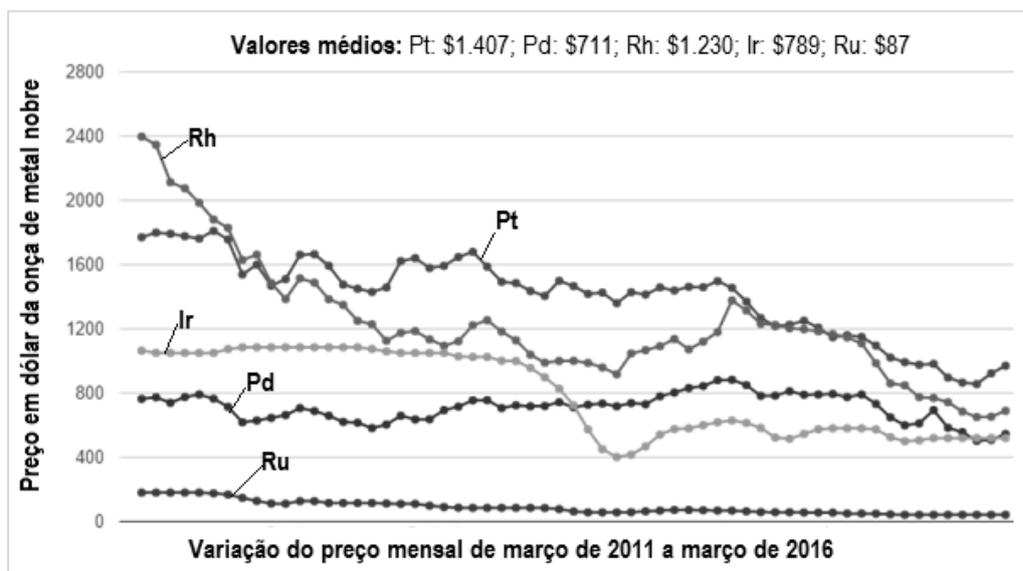
novos catalisadores a base de metais nobres modificados. Neste contexto, Chessmore e Rudy em patente da Chevron (1980) propuseram a redução da atividade catalítica da platina por meio de tratamento hidrotérmico em altas temperaturas (760 a 1100°C). Luckenback em patente da Exxon (1980) propôs o uso de metais pesados como chumbo, antimônio ou estanho como venenos para os catalisadores de platina, para reduzir a atividade na oxidação de compostos nitrogenados. Em patente da Chevron, Blanton (1981) reivindicou a impregnação dos catalisadores de Pt com Ir ou Rh com teores mássicos de 0,1 % mantendo a conversão de CO próxima a 100%, mas reduzindo a formação de NOx em quase 30%. Vasalos (1980) em patente da *Standard Oil Company* propuseram o de catalisadores de Pd-Ru como alternativa para os catalisadores de Pt. Neste caso, além dos catalisadores serem bastante ativos na oxidação do CO, houve um significativo decréscimo da concentração de NOx e também na concentração de SOx, pois estes catalisadores também promovem a captura dos óxidos de enxofre. Vaarkamp e Stockwell (2011) em patente da Engelhard demonstraram que catalisadores a base de Pt ou Pd suportados em alumina modificada com Cu ou Ce foram bastante ativos na oxidação do CO além de reduzir consideravelmente a quantidade de NOx formado no regenerador. Iliopoulou et al. (2004) observaram a eficiência de catalisadores de Pd modificados com Ce em promover a oxidação sem alterar significativamente a quantidade de óxidos nitrogenados.

Embora diversos trabalhos tenham sido dedicados em promover melhorias na oxidação do CO em condições do regenerador FCC e visando sobretudo o desenvolvimento de catalisadores eficientes em não aumentar a concentração de óxidos nitrogenados, grande parte deles possuem o inconveniente de possuir metais nobres em sua composição. A presença de metais nobres nos catalisadores destinados à oxidação do CO nas condições do regenerador aumenta consideravelmente o preço do catalisador FCC de uma maneira geral. Estima-se que o catalisador FCC é responsável pelo segundo maior custo operacional em uma refinaria de petróleo, ficando atrás somente dos custos com a compra do óleo cru (HOYER, 2015).

A Figura 2.14 apresenta a variação do preço em dólar da onça nos últimos cinco anos (1 onça= 28,35 g) dos principais metais nobres utilizados como fase ativa nos catalisadores de oxidação. Observa-se que, desconsiderando as

flutuações de mercado, a platina ainda é o metal nobre mais caro, com um preço médio de 1.407 dólares por onça do metal.

**Figura 2.14** - Variação do preço em dólar da onça de diversos metais nobres nos últimos cinco anos.



Fonte: <http://www.platinum.matthey.com/prices/price-charts>.

Além do alto preço associado à platina como consequência de sua baixa disponibilidade, há também a crescente preocupação com o esgotamento das reservas em nível global. Alonso et al. (2012) publicaram um importante trabalho alertando sobre a preocupante depleção das jazidas de platina em todo mundo, além da crescente demanda para fabricação de catalisadores. As três principais preocupações destacadas pelos autores são: (i) aumento gradual da demanda; (ii) esgotamento das reservas a curto prazo (30 a 50 anos); (iii) alto custo associado aos processos de reciclagem e (iv) concentração geográfica, pois atualmente a África do Sul é detentora de cerca de 40% das reservas. A Tabela 2.8 apresenta um comparativo entre a disponibilidade, preço, energia gasta no processo de mineração e reciclabilidade dos metais do grupo da platina (MGP) e outros metais.

**Tabela 2.8** - Preço por tonelada, demanda energética da extração e reciclagem de diversos metais.

<b>Metal</b>	<b>Quantidade presente no minério (%) (m/m)</b>	<b>Preço por tonelada (\$)</b>	<b>Energia utilizada na extração (MJ/kg)</b>	<b>Reciclagem (%)</b>
<b>Mg</b>	70-95% de MgCO <sub>3</sub>	2982	257	33
<b>Al</b>	35-50% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2168	201	36
<b>Fe</b>	30-65% de Fe	471	12	41
<b>Zn</b>	2-4% de Zn	2160	85	27
<b>Cu</b>	0,2-5% de Cu	7566	64	30
<b>Ni</b>	1,5% de Ni	21914	195	41
<b>Co</b>	0,4% de Co	43105	132	32
<b>Mn</b>	55% de Mn	20100	---	---
<b>Mo</b>	60% de Mo	64590	---	---
<b>Ag</b>	0,006% de Ag	648840	---	32
<b>Pt</b>	0,0003-0,002% de MGP	51832053 (Pt)	196000-846000	76

Fonte: Adaptado de Alonso et al. (2012).

Desta forma, o uso de metais de transição não nobres emergiu como uma alternativa bastante promissora para a substituição dos metais nobres na composição dos catalisadores destinados à oxidação do CO no regenerador FCC. Os catalisadores compostos por metais de transição (não nobres) têm sido bastante estudados desde a década de 80 visando a substituição dos metais nobres como fase ativa, reduzindo assim o custo associado aos catalisadores para oxidação do CO utilizados nos regeneradores FCC (ROYER; DUPREZ, 2011). As características desejáveis para um catalisador de combustão são: (i) atividade suficiente para promover a combustão do CO na fase densa do leito catalítico, (ii) baixa ou nenhuma produção de produtos contaminantes, (iii) resistir às condições redutoras do *riser* e do reator e condições hidrotérmicas no regenerador, (iv) baixo custo (CHESTER, 2007).

A Tabela 2.9 compara as atividades relativas de metais de transição nobres e não nobres na oxidação do CO de alguns metais nobres e óxidos de metais de transição (1% de CO e excesso de O<sub>2</sub>).

**Tabela 2.9** - Atividades relativas de diversas fases ativas oxidação do CO.

<b>Fase ativa</b>	<b>Atividade relativa</b>
<b>Pd</b>	500
<b>Pt</b>	100
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	80
<b>CuO</b>	45
<b>CuO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	40
<b>LaCoO<sub>3</sub></b>	35
<b>Au</b>	15
<b>MnO<sub>2</sub></b>	4,4
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,4
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,03
<b>NiO</b>	0,013

**Fonte:** Adaptado de Royer e Duprez (2011).

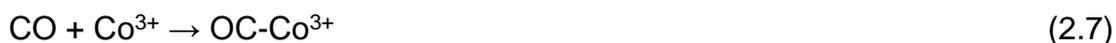
Apesar de muitos metais de transição não nobres apresentarem boas atividades na oxidação do CO, como por exemplo o cobalto, cobre, manganês e ferro, o principal desafio para a substituição dos convencionais catalisadores de platina por estes outros metais é manter a boa atividade nas condições do regenerador. Conforme já mencionado anteriormente, durante a queima do coque depositado no catalisador FCC são formados diversos gases, tais como SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CO, CO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> e HCs. Entre os gases formados no processo de queima do coque, o vapor de água e os compostos sulfurados, principalmente presente como SO<sub>2</sub>, representam os principais agentes interferentes e causadores da desativação dos catalisadores de metais de transição não nobres.

## **2.6 - Catalisadores a base de cobalto e manganês para oxidação do CO**

Os catalisadores de cobalto mássicos ou suportados são bastante promissores para a substituição dos catalisadores de metais nobres por sua boa capacidade de conversão do CO. Entre os óxidos de metais de transição, os óxidos de cobalto, principalmente o óxido misto Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, são os mais ativos, mas bem menos ativos quanto comparados aos metais nobres (ROYER; DUPREZ, 2011). O óxido de cobalto de valência mista é um óxido que possui estrutura do tipo espinélio normal,

com empacotamento cúbico dos ânions  $O^{2-}$ , onde os cátions  $Co^{3+}$  ocupam os sítios octaédricos ( $O_h$ ) e os cátions  $Co^{2+}$  ( $T_d$ ) ocupam os sítios tetraédricos (PISKORZ et al., 2008).

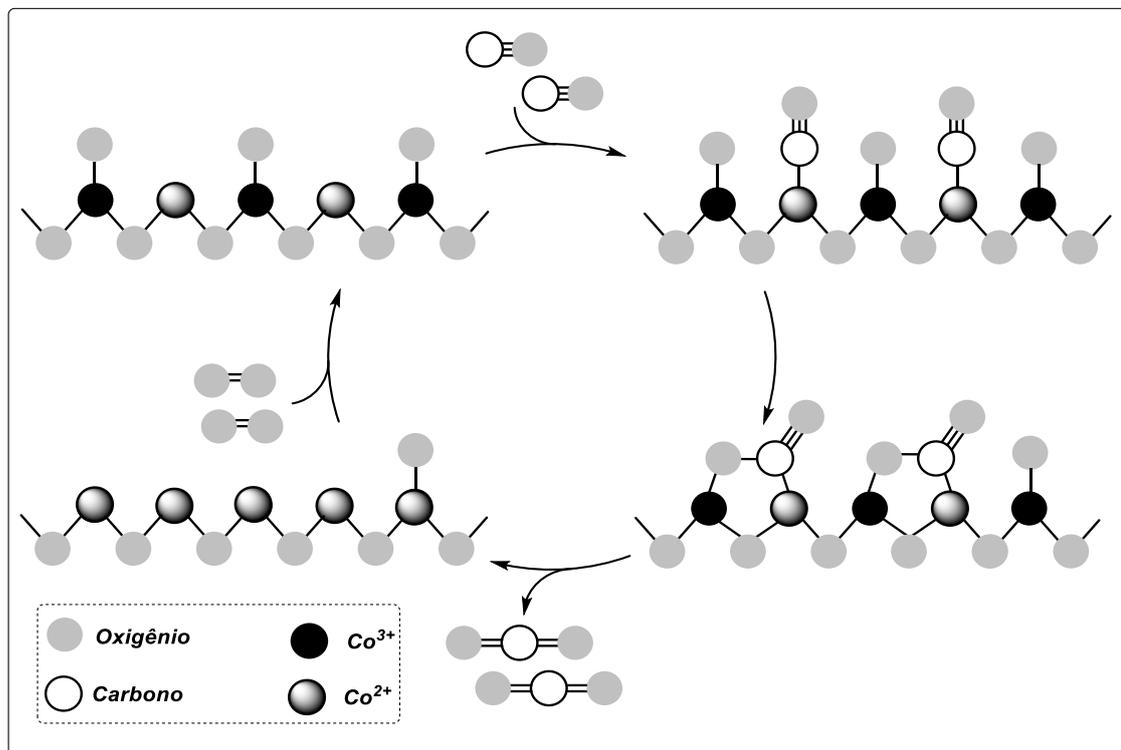
As equações 2.7 a 2.10 apresentam o mecanismo mais aceito em literatura para a oxidação do CO em catalisadores de  $Co_3O_4$ , onde o símbolo  $\xi$  denota a vacância aniônica no óxido:



A oxidação do CO catalisada por  $Co_3O_4$  envolve quatro passos fundamentais: (i) adsorção do CO; (ii) ativação do oxigênio; (iii) reação entre o CO adsorvido e o oxigênio ativado e finalmente (iv) dessorção de  $CO_2$ . Vale ressaltar ainda que a reação pode ocorrer entre o monóxido de carbono adsorvido e o oxigênio da rede cristalina do óxido de cobalto, conforme ilustrado pela Figura 2.15.

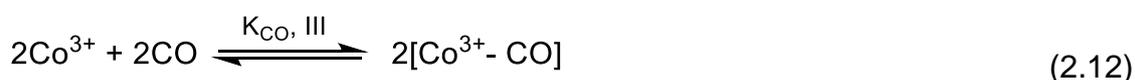
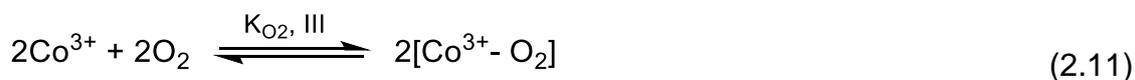
Conforme observado no ciclo catalítico, durante a oxidação do CO sobre  $Co_3O_4$  ocorre primeiro a adsorção do CO preferencialmente nos cátions  $Co^{3+}$ , seguido pela reação entre o CO adsorvido e o oxigênio da rede cristalina do  $Co_3O_4$ , formando  $CO_2$  adsorvido. Em seguida, o  $CO_2$  é dessorvido e liberado para a fase gasosa e formando uma vacância de oxigênio e reduzindo o estado de oxidação do cobalto no sítio catalítico. Em seguida, o cobalto reduzido pela saída do  $CO_2$  é reoxidado pela adsorção e dissociação do oxigênio molecular presente nos reagentes (XIE et al., 2010). A boa atividade do óxido de cobalto de valência mista na oxidação do monóxido de carbono é atribuída à participação da estrutura cristalina do óxido em receber átomos de oxigênio e também pela participação dos átomos de oxigênio da própria estrutura do óxido na oxidação do CO adsorvido (XIE et al., 2010).

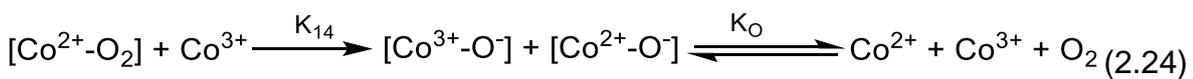
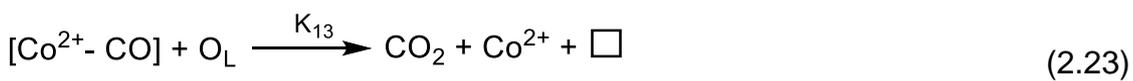
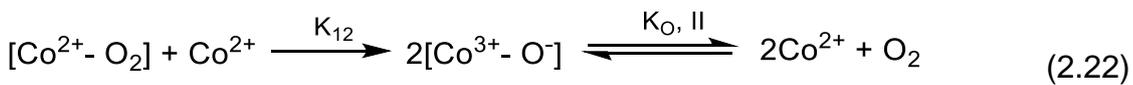
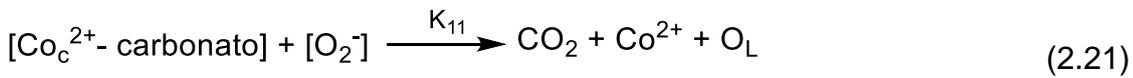
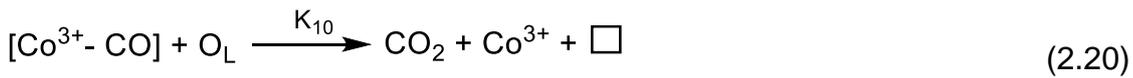
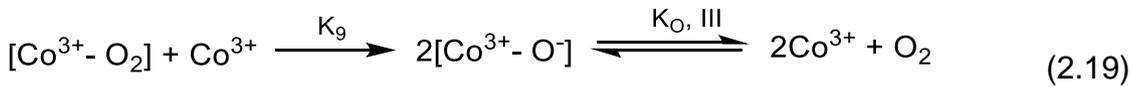
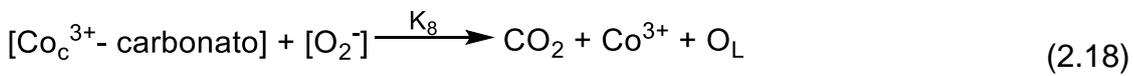
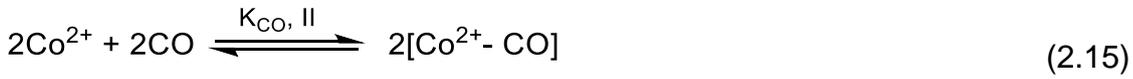
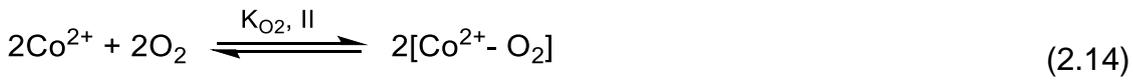
**Figura 2.15** - Mecanismo da oxidação do CO com O<sub>2</sub> catalisada por Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



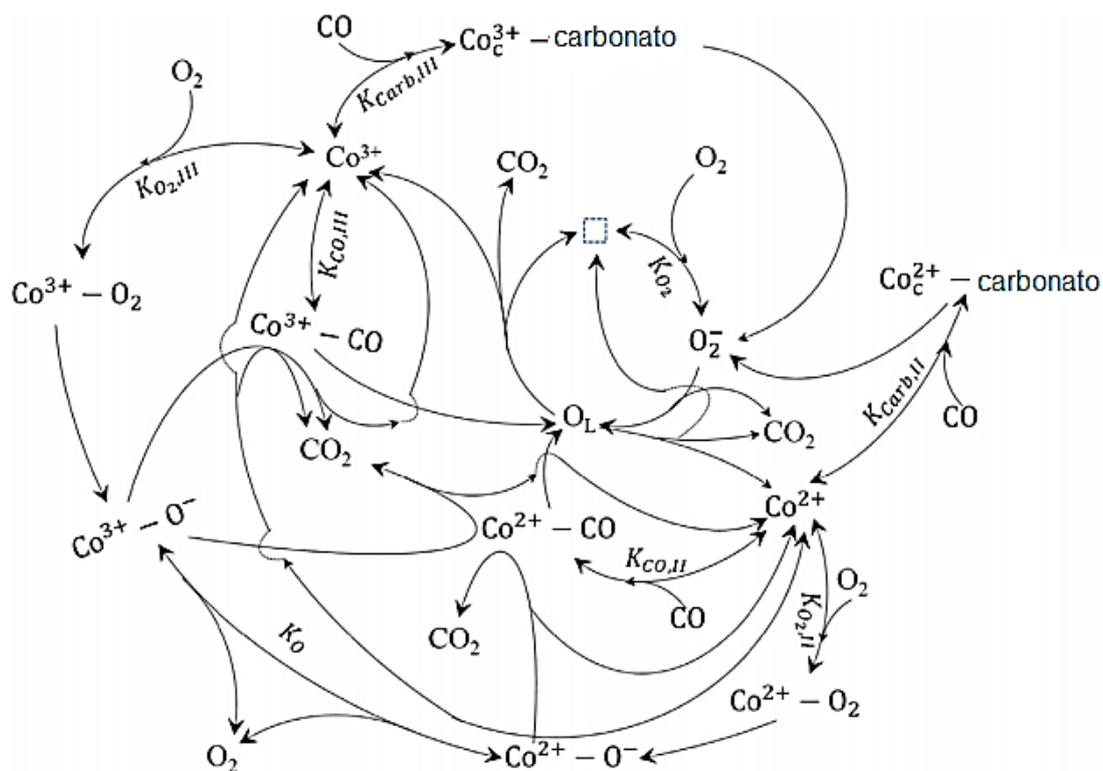
**Fonte:** Acervo pessoal.

Singh e Madras (2014) propuseram o mecanismo para oxidação do CO catalisado por Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ilustrado na Figura 2.16, baseado em diversos estudos cinéticos e por caracterização em tempo real da reação de oxidação usando infravermelho. Neste mecanismo são considerados todos os passos possíveis de ocorrer durante a reação, tais como adsorção de O<sub>2</sub>, adsorção de CO nos sítios Co<sup>2+</sup> e Co<sup>3+</sup>, formação de carbonatos superficiais, formação de ânions superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), ânions de oxigênio superficial (---O<sup>-</sup>) e oxigênio da rede cristalina. Vale ressaltar que este mecanismo tem como base a dissociação do oxigênio molecular sobre um sítio ativo do tipo Co<sup>δ+</sup>, o que conduz à formação de grupos carbonato na superfície do catalisador em temperaturas abaixo de 200 °C e também a formação de ânions superóxido. As equações 2.11 a 2.24 apresentam todas as reações envolvidas no mecanismo proposto por Singh e Madras.





**Figura 2.16** - Mecanismo da oxidação do CO por O<sub>2</sub> catalisado por Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com a participação de oxigênio da rede cristalina e formação de carbonatos superficiais.



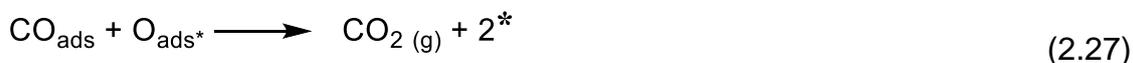
**Fonte:** Adaptado de Singh e Madras (2014).

Neste contexto, os catalisadores a base de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mássicos ou suportados são amplamente estudados para a oxidação do CO (BROQVIST; PANAS; PERSSON, 2002; HU et al., 2010; JANSSON, 2000; JANSSON et al., 2002; ROYER; DUPREZ, 2011; XIE et al., 2009; YU et al., 2009). Jansson (2000) estudou a influência do pré-tratamento de catalisadores de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e observou excelente atividade catalítica mesmo em temperatura ambiente (21°C). Além disso, o autor observou que o pré-tratamento em atmosfera oxidante teve influência crucial na reação de oxidação e na resistência à desativação nas condições estudadas. Em posterior trabalho, Jansson et al. (2002) estudaram a influência da concentração de CO, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> na desativação de catalisadores de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mássicos e observaram que em altas concentrações de CO ou CO<sub>2</sub> houve a desativação do catalisador devido à reestruturação da superfície do catalisador com modificação nos sítios ativos, e esta desativação foi evitada em altas concentrações de O<sub>2</sub>. Zhao et al. (2008) estudaram o efeito de diferentes óxidos tais como ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para suportes

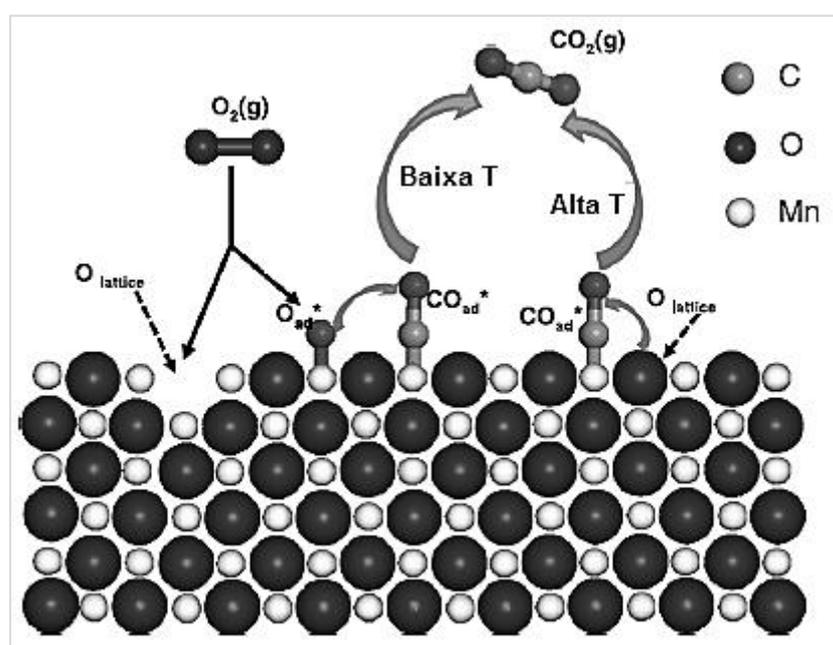
de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na oxidação do CO. Foi constatado que os dois melhores suportes com capacidade promover uma boa dispersão de fase ativa foram a  $\text{SiO}_2$  e a  $\text{ZrO}_2$ , e que suportes como  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  promoviam a formação de espécies inativas na oxidação do CO.

Outro metal de transição bastante estudado como alternativa para substituição de metais nobres na reação de oxidação do CO é o manganês e seus óxidos (CARABINEIRO et al., 2010; CRACIUN, 1998; LIANG et al., 2008; RAMESH et al., 2008; ROYER; DUPREZ, 2011; XU et al., 2013). Uma forma bastante utilizada são as manganitas, óxidos de manganês que possuem outros metais em sua estrutura como por exemplo Cu, Co, Ni e La, que são bastante ativas na oxidação do CO. Três tipos de óxido de manganês são geralmente utilizados como fase ativa para a oxidação do CO:  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Entretanto, as fases  $\text{MnO}_2$  e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  tem sido descritas como as fases mais ativas devido ao Mn possuir menor energia de ligação com os átomos de oxigênio na rede cristalina, facilitando assim a oxidação do CO (ROYER; DUPREZ, 2011). Liang et al. (2008) em seu estudo com catalisadores de óxido de manganês mássicos na oxidação do CO observaram que as melhores atividades catalíticas foram obtidas pelas fases cristalinas que possuíam manganês capaz de prosseguir através de um mecanismo redox com estado de oxidação oscilando entre  $\text{Mn}^{4+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$ . Ramesh et al. (2008) avaliaram a influência da fase cristalina de diferentes óxidos de manganês e encontraram a seguinte ordem de reatividade:  $\text{MnO} < \text{MnO}_2 < \text{Mn}_2\text{O}_3$ . Os autores propuseram que a reação de oxidação sobre os óxidos  $\text{MnO}_2$  e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  pode seguir tanto o mecanismo LH ou ER, enquanto que a oxidação sobre MnO procede via mecanismo MvK.

Xu et al. (2013) em seu estudo da oxidação do CO catalisada por  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  observaram que a reação de oxidação pode ser dividida em três regiões de diferentes temperaturas: (i) o CO adsorvido ( $\text{CO}_{\text{ads}}$ ) é oxidado principalmente por oxigênio adsorvido ( $\text{O}_{\text{ads}}$ ) em temperaturas na faixa de 110 a 220 °C; (ii) o  $\text{CO}_{\text{ads}}$  é oxidado por oxigênio fracamente ligado ou camadas superiores de oxigênio da rede cristalina ( $\text{O}_{\text{rede}}$ ) em temperaturas na faixa de 220 a 350 °C e (iii) o  $\text{CO}_{\text{ads}}$  é oxidado por  $\text{O}_{\text{rede}}$  da superfície do catalisador em temperaturas acima de 350 °C. Desta forma, os autores propuseram a ocorrência de dois mecanismos para a oxidação do CO, ou seja, em baixas temperaturas (<190 °C) predomina o mecanismo LH e em temperaturas altas (>220 °C) predomina o mecanismo MvK. As equações 2.25 a 2.28 e a Figura 2.17 representam as reações para a oxidação do CO catalisada por  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .



**Figura 2.17** - Oxidação do CO com O<sub>2</sub> catalisada por óxido de manganês.



Fonte: Adaptado de Xu et al. (2013).

Apesar da grande eficiência dos catalisadores de óxido cobalto ou manganês na reação de oxidação e do grande volume de trabalhos publicados em literatura especializada, ainda há uma grande carência na literatura de trabalhos que envolvam estes catalisadores na oxidação do CO simulando condições reais de operação, seja de sistemas catalíticos automotivos ou sistemas industriais que envolvam a presença de agentes interferentes e desativadores, tais como vapor de água e dióxido de enxofre. A próxima seção é dedicada à revisão dos principais mecanismos de desativação de catalisadores de óxidos de metais de transição de uma forma geral. Além disso, a próxima seção também aborda os principais mecanismos de desativação de óxidos de transição na presença de vapor de água e dióxido de enxofre.

## 2.7- Mecanismos de desativação de catalisadores

A desativação dos catalisadores consiste na perda da atividade catalítica e/ou seletividade com o tempo de uso, representando um grande problema a ser superado pela maioria dos processos catalíticos industriais (BARTHOLOMEW, 2001). A Tabela 2.10 apresenta os principais mecanismos de desativação de catalisadores.

**Tabela 2.10** - Principais mecanismos de desativação de catalisadores.

<b>Mecanismo</b>	<b>Tipo de desativação</b>	<b>Descrição</b>
<b>Envenenamento</b>	Química	Forte quimissorção de espécies nos sítios catalíticos, bloqueando-os para a reação catalítica
<b>Incrustação</b>	Mecânica	Deposição física de espécies da fase fluida na superfície do catalisador e nos poros
<b>Degradação térmica</b>	Térmica	Perda da área superficial catalítica induzida pela temperatura, perda da área do suporte e reações entre a fase ativa e o suporte
<b>Formação de vapor</b>	Química	Reação entre gases e o catalisador produzindo compostos voláteis
<b>Reações sólido-gás e sólido-sólido</b>	Química	Reação do fluido, suporte ou promotor com a fase catalítica produzindo fases inativas
<b>Atrito/esmagamento</b>	Mecânica	Perda de material catalítico devido à abrasão e perda de área superficial devido ao esmagamento mecânico

**Fonte:** Adaptado de Bartholomew (2001).

Os venenos catalíticos são classificados de acordo com suas configurações químicas, seletividade aos sítios ativos e aos tipos de reações envenenadas, conforme ilustrado pela Tabela 2.11.

**Tabela 2.11** - Principais venenos catalíticos e tipos de interação com os catalisadores.

<b>Tipo</b>	<b>Exemplos</b>	<b>Tipo de interação com metais</b>
<b>Grupos VA e VIA</b>	N, P, As, Sb, O, S, Se e Te	Através dos orbitais s e p; estruturas blindadas são menos tóxicas
<b>Grupo VIIA</b>	F, Cl, Br e I	Através dos orbitais s e p; formação de haletos voláteis
<b>Metais pesados e íons</b>	As, Pb, Hg, Bi, Sn, Zn, Cd, Cu e Fe	Preenchem orbitais d e podem formar ligas
<b>Moléculas que podem adsorverem com múltiplas ligações</b>	CO, NO, HCN, benzeno, acetileno e outros hidrocarbonetos insaturados	Quimissorção através de múltiplas ligações e retro-doação

Fonte: Adaptado de Bartholomew (2001).

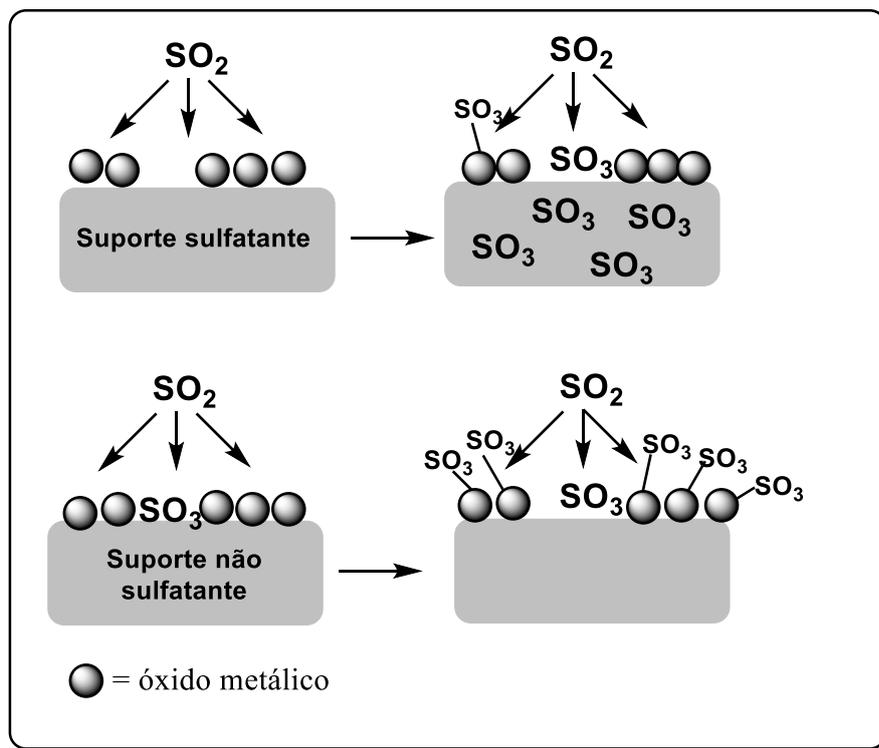
Desta forma, os compostos sulfurados envenenam os catalisadores contendo metais através de ligações químicas formadas por meio de seus orbitais s ou orbitais p. Além disso, a força da ligação formada entre o átomo de enxofre e o metal da fase ativa diminui conforme se aumenta o grau de blindagem do átomo de enxofre, ou seja, quanto mais ligações o composto sulfurado possuir, menor será sua capacidade de envenenar a superfície do catalisador. Neste contexto, espera-se que a capacidade de envenenar os catalisadores por compostos sulfurados apresente a seguinte ordem decrescente:  $S \gg SO_2 > SO_3 > SO_4^{2-}$ . Um átomo de enxofre fortemente adsorvido em um átomo de um metal da fase ativa bloqueia fisicamente pelo menos um sítio de adsorção vizinho como consequência de seu tamanho, além de ser capaz de modificar eletronicamente os átomos metálicos vizinhos e, desta forma, modificando sua capacidade de adsorver e/ou dissociar moléculas reagentes (BARTHOLOMEW, 2001).

Estima-se que cerca de 90% dos compostos sulfurados presentes em um regenerador FCC estejam na forma de  $SO_2$ . O  $SO_2$  em temperaturas entre 300 e 600 °C e na presença de excesso de oxigênio ou de um catalisador de oxidação é oxidado a  $SO_3$ , que por sua vez, é adsorvido na superfície do catalisador como sulfato. Desta forma pode ocorrer então a desativação do catalisador por meio da sulfatação da fase ativa e/ou suporte. Vale ressaltar que a presença de  $SO_2$  possui efeito

desativador também em metais nobres, embora a desativação nestes não é tão severa como no caso dos demais metais de transição e metais alcalinos (GANDHI; SHELEP, 1991; LAMPERT; KAZI; FARRAUTO, 1997). Além disso, em presença de vapor de água e em temperaturas próximas a 600 °C, pode ocorrer também a hidratação do  $\text{SO}_3$  formando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (GANDHI; SHELEP, 1991). A formação de ácido sulfúrico pode representar um sério problema nos processos industriais devido ao alto potencial de corrosão das peças metálicas que compõem a maioria dos reatores industriais.

O suporte catalítico utilizado possui uma grande influência na desativação dos catalisadores por sulfatação. Catalisadores suportados em alumina quando comparados com os mesmos catalisadores suportados em sílica possuem um maior grau de desativação por formação de sulfato (GANDHI; SHELEP, 1991; HOYOS, 1993; LAMPERT; KAZI; FARRAUTO, 1997). Isto ocorre devido à facilidade do suporte de alumina em adsorver  $\text{SO}_2$  ou  $\text{SO}_3$ , com conseqüente formação de sulfato de alumínio. Desta forma, o suporte de alumina atua como um sumidouro de enxofre deixando a fase ativa disponível para a reação de interesse. Entretanto, a sulfatação da alumina é acompanhada por redução de sua área superficial, provocando assim a sinterização da fase ativa e conseqüente perda de atividade catalítica. A Figura 2.18 ilustra a desativação de catalisadores de óxidos metálicos através da sulfatação da fase ativa ou do suporte catalítico com a presença de  $\text{SO}_2$  na corrente gasosa, valendo ressaltar que os grupos sulfatos são formados pela interação do  $\text{SO}_3$  com átomos de oxigênio da fase ativa ou suporte.

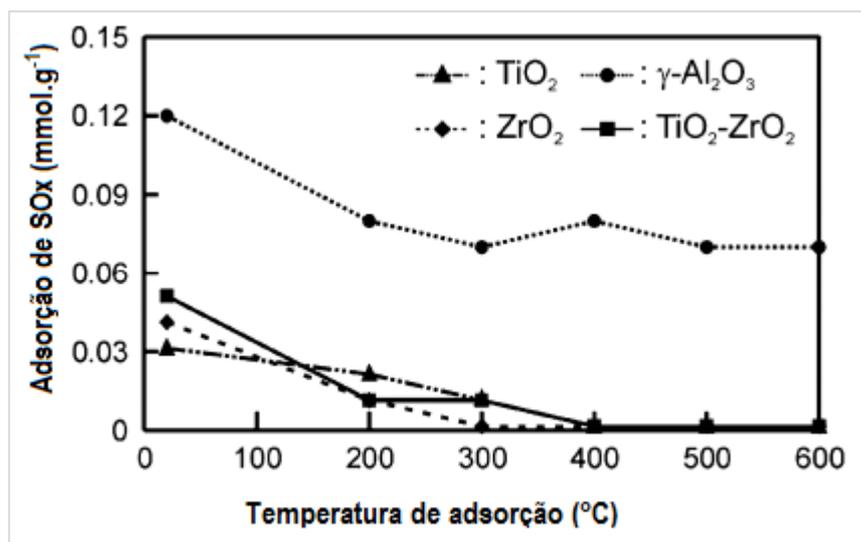
**Figura 2.18** - Sulfatação da fase ativa e do suporte catalítico com a presença de  $\text{SO}_2$ .



**Fonte:** Adaptado de Royer e Duprez (2011).

Ito et al.(2007) estudaram a influência do suporte catalítico utilizado na capacidade de adsorção de  $\text{SO}_x$ . Os autores estudaram os seguintes suportes:  $\text{TiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . Foi constatado que em suportes com um maior caráter básico como a alumina foi formado grupos sulfatos que são estáveis até mesmo em altas temperaturas (500 °C), já em suportes mistos de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  com fraco caráter básico foram encontrados apenas sulfitos ( $\text{SO}_3$ ) superficiais que foram facilmente removidos do suporte com o aumento da temperatura. A Figura 2.19 apresenta a capacidade de adsorção de  $\text{SO}_x$  em função da temperatura para diferentes tipos de suportes.

**Figura 2.19** - Adsorção de SO<sub>x</sub> em função da temperatura para diferentes tipos de suportes catalíticos.



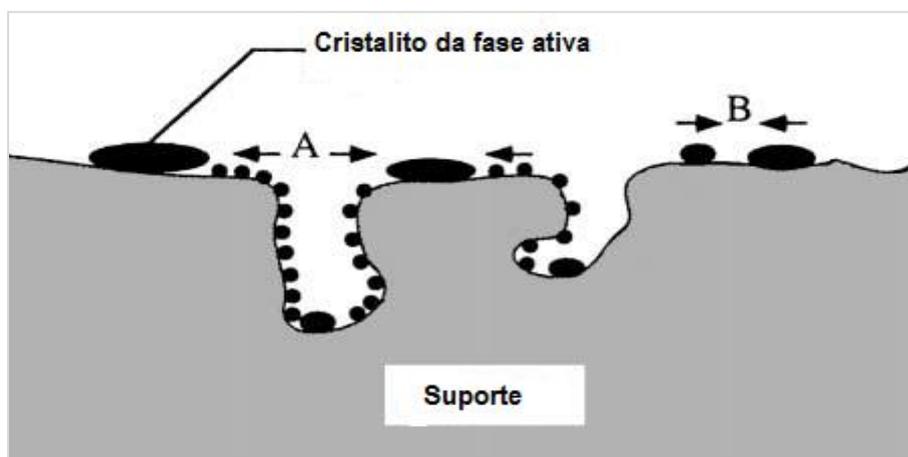
Fonte: Adaptado de Ito et al. (2007).

Como o dióxido de enxofre é um gás com propriedades ácidas, ocorrerá preferencialmente a interação com sólidos que apresentem propriedades básicas, ou seja, doadoras de elétrons. A interação ocorre através dos orbitais s e p do enxofre, onde os elétrons do metal que compõe a fase ativa do catalisador doa elétrons para esses orbitais. Existem trabalhos na literatura que utilizam desta propriedade básica dos metais alcalinos e alcalinos terrosos para o uso de armadilhas para enxofre. Desta forma estes metais presentes como óxidos ou carbonatos são sulfatados preferencialmente, deixando livre a fase ativa de interesse do catalisador (MILT et al., 2007; PERALTA et al., 2006). Dyakova et al. (1991) em seu estudo da oxidação do CO catalisada por cobaltitas substituídas por Cu e Cr,  $Cu_{1-x}Cr_xCo_2O_4$ , observaram que a estabilidade destes catalisadores na presença de SO<sub>2</sub> estava relacionada à presença de íons Co<sup>3+</sup>, ocupando sítios octaédricos presentes na superfície do sólido, que possuem maior caráter ácido que os cátions divalentes. Neste contexto, o uso de suportes e/ou fases ativas com propriedades ácidas ou ainda o uso de armadilhas para enxofre são as duas principais soluções citadas na literatura para aumentar a resistência de catalisadores de metais de transição contra o envenenamento por compostos sulfurados.

O vapor de água pode ocasionar a inibição ou mesmo a desativação de catalisadores. A inibição ocorre quando há a adsorção competitiva de moléculas de água nos sítios catalíticos, já na desativação ocorre a dissociação das

moléculas de água no catalisador, formando grupos hidroxilas (-OH) superficiais. Zou et al. (2007) observaram a drástica perda de atividade de catalisadores de ouro suportados em alumina na oxidação do CO na presença de vapor de água no meio reacional, onde a análise por espectroscopia infravermelho dos catalisadores após a reação revelou a formação de hidroxilas superficiais nas nanopartículas de ouro. Um outro efeito também observado neste trabalho foi a sinterização das nanopartículas de ouro quando a reação de oxidação foi conduzida na presença de água. A presença de vapor de água em altas temperaturas (>500 °C) pode provocar a sinterização da fase ativa do catalisador, onde o processo de sinterização envolve três mecanismos: (i) migração de cristalitos; (ii) migração atômica e (iii) transporte de vapor em temperaturas muito altas (>800 °C) (BARTHOLOMEW, 2001). A Figura 2.20 apresenta os dois principais mecanismos envolvidos na sinterização da fase ativa em catalisadores.

**Figura 2.20** - Modelos para o crescimento de um cristalito por sinterização por meio dos mecanismos de (a) migração atômica e (b) migração de cristalito.

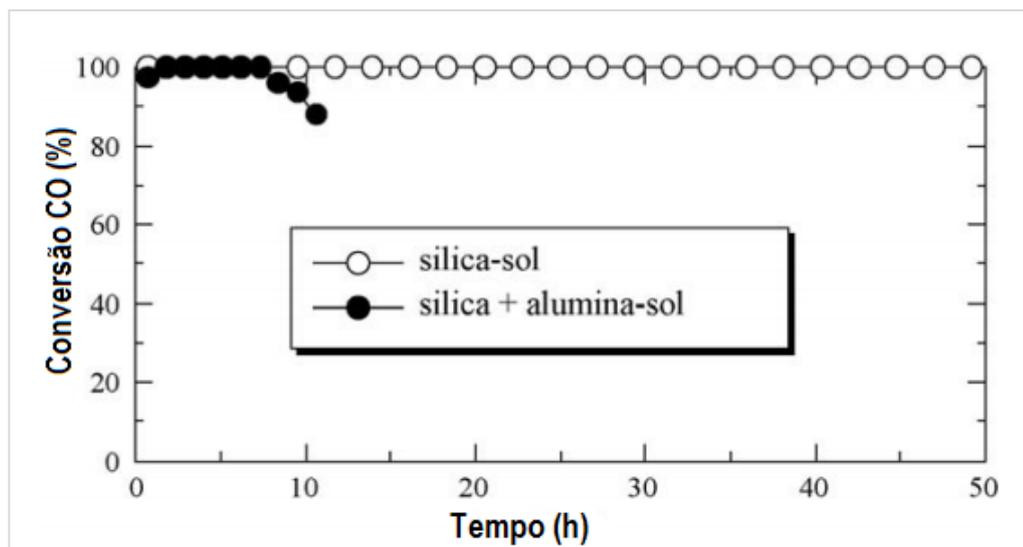


**Fonte:** Adaptado de Bartholomew (2001).

Além dos efeitos já mencionados, a presença do vapor de água pode ocasionar também o bloqueio dos poros do material através da condensação, sendo que este efeito é mais pronunciado em sólidos microporosos, como por exemplo zeólitas. Maeda et al.(2009) em seu estudo na oxidação de CO sobre catalisadores de Fe-Pt suportados em mordenita, na forma de monolitos misturados ou não com sílica e alumina, observaram que no caso dos catalisadores suportados somente em mordenita houve uma perda parcial da conversão de CO quando a reação foi conduzida na presença de água. Tal fato foi atribuído a condensação de água nos microporos da mordenita, causando o bloqueio dos microporos e reduzindo o

transporte dos reagentes ao longo destes microporos. Já a comparação entre os catalisadores misturados com sílica pura ou mistura de sílica e alumina revelou que a sílica era um bom suporte devido às suas propriedades hidrofóbicas. A Figura 2.21 mostra as curvas de conversão de CO dos catalisadores de Fe-Pt suportados em mordenita e misturados com sílica e com sílica-alumina.

**Figura 2.21** - Curvas de conversão de CO sobre catalisadores de Fe-Pt-mordenita suportados em sílica ou sílica-alumina na presença de vapor de água.

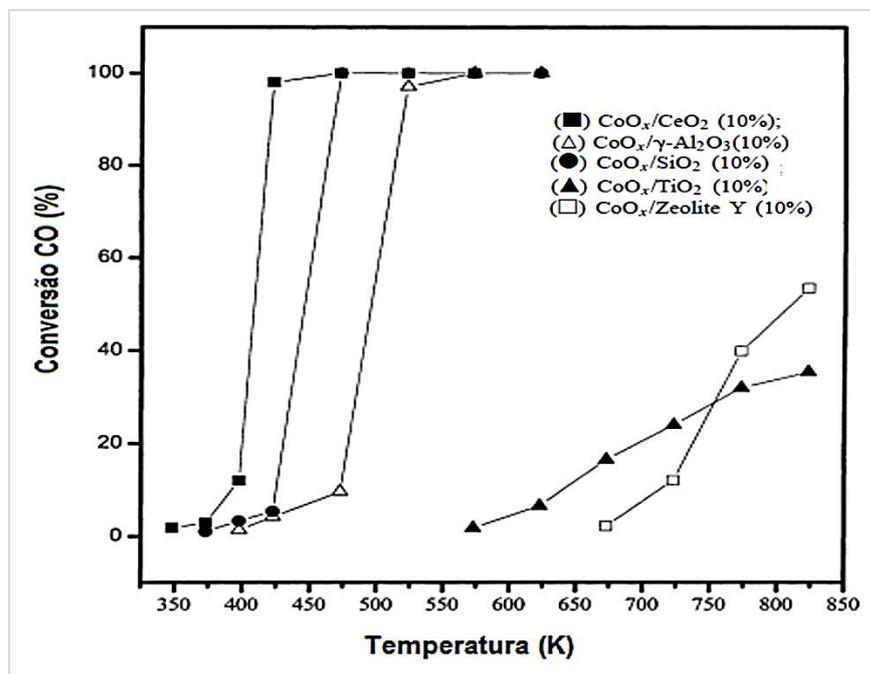


Fonte: Adaptado de Maeda et al. (2009).

Xie et al. (2009) estudaram o efeito da presença de água na oxidação do CO catalisada por nanobastões de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , onde foi constatada que a exposição de planos preferenciais nos nanobastões levou a uma maior resistência ao vapor de água. A exposição preferencial do plano [110] provocou a exposição dos cátions  $\text{Co}^{3+}$ , que devido ao seu caráter mais ácido quando comparados com os cátions  $\text{Co}^{2+}$ , levou a uma maior resistência ao vapor de água.

Kang et al. (2003) estudaram o efeito da presença de vapor de água na oxidação de CO catalisada por óxidos de cobalto ( $\text{CoO}_x$ ) em diversos suportes catalíticos, conforme ilustrado na Figura 2.22.

**Figura 2.22** - Curvas de conversão de CO sobre CoO<sub>x</sub> suportados em diferentes óxidos na presença de vapor de água.



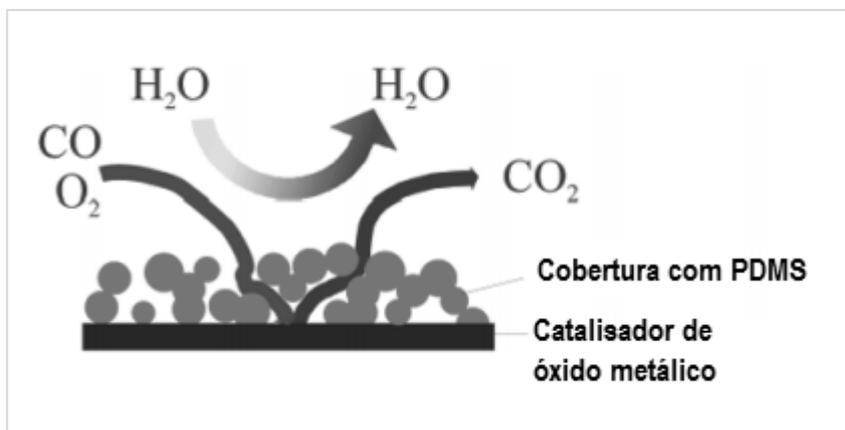
Fonte: Adaptado de Kang et al. (2003).

Observa-se que os dois catalisadores mais resistentes à presença de água foram os suportados em céria (CeO<sub>2</sub>) e em sílica. Os autores atribuíram a excelente atividade do catalisador suportado em céria à interação desenvolvida entre as espécies de cobalto e espécies de cério, e além disso, à ocorrência da reação de deslocamento gás-água representada pela equação 2.29. Já a alta resistência ao vapor de água do catalisador suportado em sílica foi atribuída ao alto caráter hidrofóbico deste suporte.



Chen et al. (2010) em seu estudo de catalisadores de óxido de cobalto, óxido de manganês amorfo e hopcalita (CuMnOx) na oxidação do CO na presença de água desenvolveram a técnica de recobrimento com polímero hidrofóbico. O polímero poldimetilsiloxano (PDMS) atua como uma membrana porosa a base de sílica, que por possuir caráter hidrofóbico confere resistência à água aos óxidos metálicos que compõem a fase ativa do catalisador, conforme ilustrado na Figura 2.23. Entretanto, esta técnica possui a temperatura como uma grave limitação, pois o polímero PDMS não é estável em temperaturas maiores que 200 °C.

**Figura 2.23** - Cobertura de catalisadores de óxidos metálicos com polímero a base de sílica para evitar desativação na presença de vapor de água.



Fonte: Adaptado de Chen et al. (2010).

Uma outra alternativa promissora para o aumento da resistência de catalisadores a base de metais de transição é o uso de metais tais como V, W e Mo como promotores. Existem alguns trabalhos recentes na literatura que relatando que o uso destes metais em pequenas quantidades ( $\leq 5\%$  m/m) aumenta as interações entre as espécies componentes da fase ativa, mudando as características suas físico-químicas e promovendo resistência a  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 2.8 - Molibdênio como promotor para resistência a enxofre e vapor de água

Os catalisadores contendo molibdenio são amplamente utilizados em diversas reações na indústria catalítica, tais como processos de hidrotratamento, hidrodessulfurização e síntese de álcoois (WANG et al., 2014). Entretanto, na última década, diversos esforços tem sido dedicados no desenvolvimento de catalisadores para reações de metanação a base de metais de transição contendo molibdênio como promotor. Tem sido reportado que o molibdênio oferece extraordinária resistência aos catalisadores frente ao envenenamento por compostos sulfurados e por vapor de água (LIN et al., 2013; WANG et al., 2014, 2012).

Neste contexto, alguns trabalhos muito recentes foram publicados na literatura relatando o uso de molibdênio como metal promotor para catalisadores de metais de transição não nobres empregados em reações de redução catalítica seletiva de óxidos nitrogenados (KWON; PARK; HONG, 2016; QIU et al., 2016b; YAN et al., 2016).

Entretanto, os estudos envolvendo os mecanismos de promoção do molibdênio aos catalisadores de metais de transição não nobres na presença de SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O ainda são escassos, o que abre uma ampla oportunidade de estudos neste tema.

## **2.9 - Sílica mesoporosa tipo SBA-15 como suporte catalítico na oxidação do CO**

### **2.9.1 - Materiais mesoporosos e mecanismo de formação da SBA-15**

Materiais porosos têm sido bastante estudados visando a aplicação como catalisadores ou suportes catalíticos. De acordo com a definição da IUPAC, os materiais porosos são divididos em três classes de acordo com o tamanho dos poros: (i) microporosos (<2 nm); (ii) mesoporosos (2-50 nm) e (iii) macroporosos (>50 nm). Os materiais mesoporosos são geralmente preferidos devido sua mesoestrutura altamente ordenada, além de suas altas áreas superficiais que permite a difusão e adsorção de moléculas grandes, e permitindo amplas aplicações quando comparadas com os materiais microestruturados (RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010).

A sílica é amplamente utilizada na produção de materiais mesoporosos por ser de baixo custo, termicamente estável, com baixos efeitos nocivos ao ambiente e por ser um material abundante na crosta terrestre (RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010). A sílica mesoporosa foi descoberta em 1990, mas foi a partir de 1992 que esse material passou a ser amplamente estudado e produzido em larga escala, graças aos esforços da *Mobil Oil Company* e seus estudos com a *Mobil Composition of Matter* n.41 (MCM-41) (TAGUCHI; SCHMITH, 2005). Desta forma, a MCM-41 foi a primeira sílica mesoporosa com arranjo altamente ordenado dos poros e com estreita distribuição de tamanho de poros. Também na década de 90 um outro tipo de sílica mesoporosa foi descoberta por Yanagisawa e produzida a partir de um silicato lamelar (kanemita) levando à formação um material mesoporoso com empacotamento hexagonal. Estes materiais receberam o nome de *Folded Sheet mesoporous Materials-n* (FSM-n), onde n é o número de carbonos na cadeia do surfactante usado (TAGUCHI; SCHMITH, 2005).

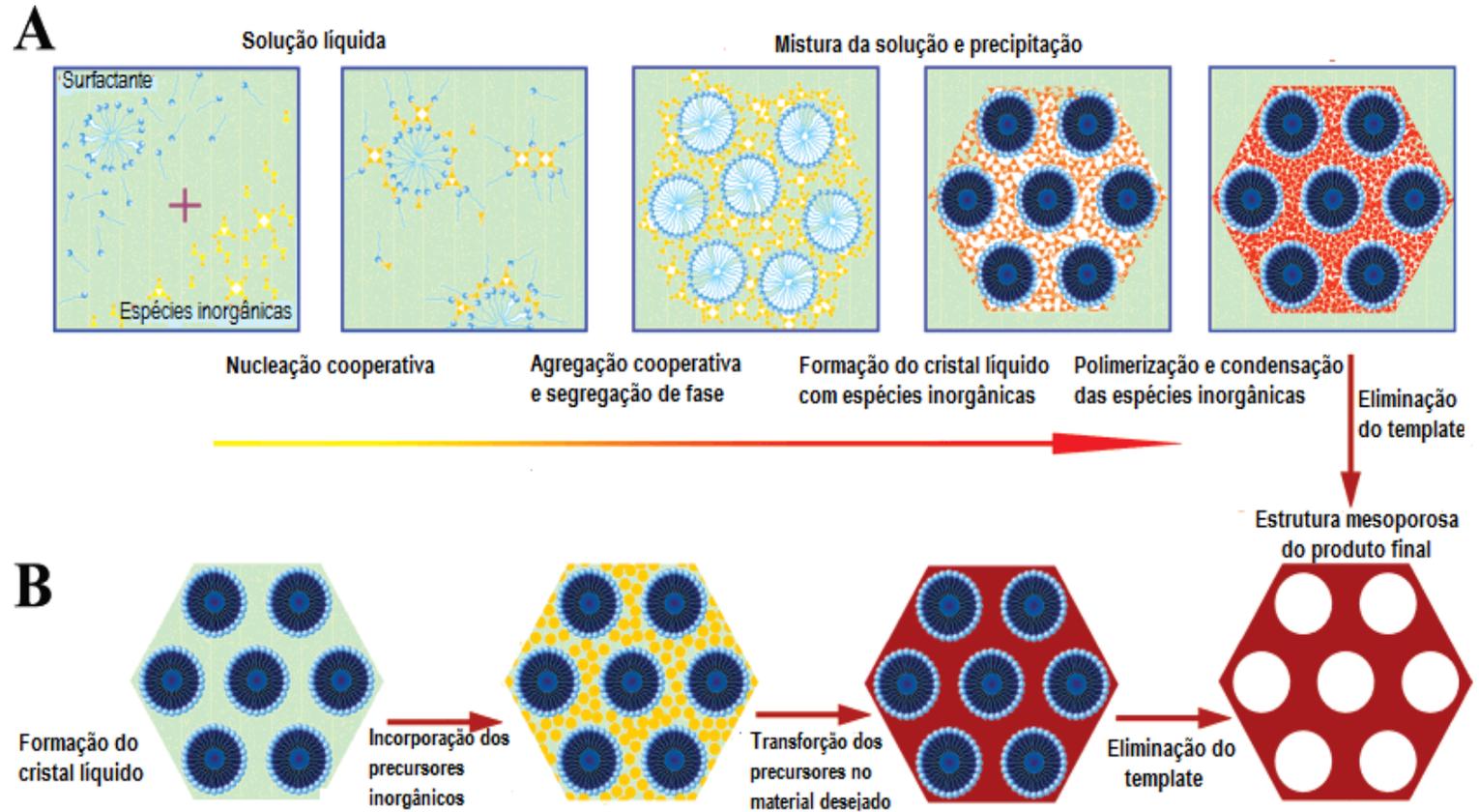
Em 1998 Zhao et al. descobriram um novo tipo de sílica mesoporosa, chamada de *Santa Barbara Amorphous -15* e que ficou conhecida com SBA-15. A descoberta da SBA-15 trouxe grandes avanços nas aplicações de sílicas

mesoporosas devido às suas propriedades físico-químicas superiores (ZHAO et al., 1998). A SBA-15 possui poros maiores, melhor resistência térmica, mecânica e química, maior estabilidade hidrotérmica e paredes de poros mais espessas, quando comparada com outros tipos de sílicas mesoporosas, como por exemplo a MCM-41 (TAGUCHI; SCHMITH, 2005). As seguintes propriedades contribuíram para a grande popularidade da SBA-15: (i) pode ser facilmente preparada e reproduzida em uma ampla faixa de temperaturas (35 a 100°C), utilizando tetraetilortosilicato ou mesmo silicato de sódio; (ii) possui mesoporos uniformes e hexagonalmente ordenados, podendo ter o tamanho variado de acordo com a síntese; (iii) possui paredes dos poros mais espessas (2 a 6 nm), levando à melhor estabilidade térmica e hidrotérmica e (iv) pode existir em diversas morfologias dependendo das condições de síntese.

Existem dois principais mecanismos propostos na literatura para a formação de materiais mesoporosos. Todos estes mecanismos são propostos com base no fato de que os surfactantes ou moldes (do inglês *template*) são agentes direcionadores da estrutura a ser formada. Os surfactantes possuem cabeça hidrofílica e a cauda hidrofóbica, e, desta forma, quando são adicionados a um meio aquoso se organizam formando micelas para minimizar o contato da parte hidrofóbica com as moléculas de água. A principal diferença entre os mecanismos existentes é a forma em que as moléculas do surfactante interagem com as espécies inorgânicas (WAN; ZHAO, 2007).

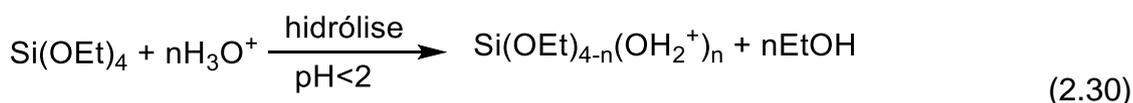
No mecanismo de formação de cristal líquido os moldes moleculares ou supramoleculares estão presentes no meio reacional a partir do início da reação e o processo de auto-organização dos moldes resulta na formação de uma mesofase de cristal líquido, seguido pela deposição das espécies inorgânicas em torno dos moldes auto-organizados (WAN; ZHAO, 2007). Um outro mecanismo que é aceito na maioria dos casos para a síntese de materiais mesoporosos e amplamente aceito para a síntese da SBA-15 é o mecanismo de auto-organização cooperativa (do inglês *cooperative self-assembly*). Neste mecanismo há uma efetiva interação entre as moléculas do molde e os precursores inorgânicos, formando arquiteturas organizadas. A auto-organização das espécies orgânicas-inorgânicas é dirigida por ligações fracas não covalentes como por exemplo, ligações de hidrogênio e forças de van der Waals entre as espécies do surfactante e as espécies inorgânicas. A Figura 2.24 ilustra a formação de estruturas mesoporosas seguindo os dois mecanismos descritos (WAN; ZHAO, 2007).

**Figura 2.24** - Mecanismos de formação da SBA-15 (a) auto-organização cooperativa e (b) cristal líquido.



Fonte: Adaptado de Wan e Zhao (2007).

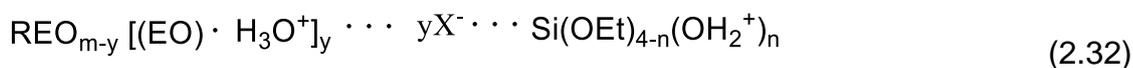
Na síntese da SBA-15 é utilizado o surfactante não iônico Pluronic® P123, comumente representado pela fórmula  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ , onde EO significa a cadeia do óxido de polietileno e PO significa a cadeia do óxido de polipropileno. A solubilização deste surfactante em meio aquoso ocorre devido à interação das moléculas de água com os óxidos de alquilenos através de ligações de hidrogênio, que é facilitada em meio ácido onde os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  interagem com os átomos de oxigênio dos alquilenos, fazendo surgir interações coulômbicas de longo alcance, levando ao processo de auto-organização e levando à formação das espécies  $(\text{S}^0\text{H}^+)(\text{X}^-\text{I}^+)$ , onde  $\text{S}^0$  são as moléculas do surfactante não iônico,  $\text{H}^+$  representa os íons hidrônio,  $\text{X}^-$  representa ânions de halogênios e  $\text{I}^+$  representa os grupos  $\text{Si-OH}_2^+$  (WAN; ZHAO, 2007). Para isto, primeiro as espécies do alcoxilano são hidrolisadas em meio ácido, dando origem às espécies  $\text{I}^+$ , conforme ilustrado pela equação 2.30.



Em meio ácido os grupos EO do surfactante se associam aos íons hidrônio presente no meio reacional conforme ilustrado na equação 2.31:



Onde R representa o grupo óxido de polipropileno e  $\text{X}^-$  representa o halogênio, ou base conjugada, proveniente do ácido utilizado, podendo ser  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , etc. As espécies com carga associada do surfactante, espécies EO, e as espécies de sílica catiônica são organizadas pela combinação de forças eletrostáticas, ligação de hidrogênio e van der Waals, formando as espécies  $(\text{S}^0\text{H}^+)(\text{X}^-\text{I}^+)$  ilustradas na equação 2.32:



A porosidade só é obtida depois da remoção do surfactante dos compósitos inorgânicos-orgânicos. O método mais comum para remoção é utilizando calcinação, onde as moléculas do surfactante são completamente decompostas e oxidadas em atmosfera de ar. Vale ressaltar que a velocidade de aquecimento deve ser baixa o suficiente para evitar o colapso da estrutura mesoporosa causada por superaquecimento local. Entretanto, existem outros métodos bastante interessantes para a remoção do surfactante, como por exemplo a extração utilizando solventes tais como etanol ou hexano, onde as moléculas do surfactante são extraídas durante

tratamento hidrotérmico na temperatura de ebulição do solvente. Este método é particularmente interessante, pois possibilita a obtenção de materiais com maiores áreas superficiais e com maior presença de grupos silanol (Si-OH) (WAN; ZHAO, 2007).

### 2.9.2 Uso da SBA-15 como suporte catalítico na oxidação do CO

A SBA-15 é um suporte bastante versátil e com diversas aplicações na catálise atuando como suporte catalítico, como por exemplo, na catálise enzimática, produção de bio hidrogênio a partir do etanol, conversão de lignina em produtos de química fina, síntese de propanodiol a partir de biomassa, reforma a vapor do etanol, produção de biodiesel por reações de transesterificação, reações de hidrodesulfurização, Fischer-Tropsch, etc. (TAGUCHI; SCHMITH, 2005).

Existem diversos trabalhos na literatura envolvendo o uso de SBA-15 como suporte para catalisadores de metais de transição na reação de oxidação do CO. Xu et al. (2006) estudaram catalisadores de cobalto e ouro suportados em SBA-15, obtendo 100% de conversão a 0°C. A excelente atividade dos catalisadores foi atribuída ao efeito crucial do suporte, por promover uma boa dispersão da fase ativa.

A influência da porosidade do suporte foi avaliada por Guerba et al. (2014) utilizando SBA-15 com diferentes diâmetros de mesoporos. Neste contexto, os suportes com maiores diâmetros de mesoporos levaram à formação de catalisadores de prata mais ativos na oxidação do CO. Já os catalisadores suportados em SBA-15 com menores diâmetros de mesoporos foram menos ativos na oxidação por possuírem grandes partículas de Ag<sub>2</sub>O que sofreram processo de sinterização em decorrência do menor diâmetro dos mesoporos. Neste mesmo contexto, Tu et al. (2006) avaliaram a influência da dispersão de nanopartículas de CuO em catalisadores suportados em SBA-15 e preparados por impregnação e por pós-*grafting*, e observaram que as melhores atividades na oxidação do CO foram obtidas pelo método de pós-*grafting* devido à formação de menores nanopartículas dentro dos poros, enquanto que a técnica de impregnação levou a formação de grandes aglomerados dentro dos poros do suporte. Além disso, Lopes et al. (2007) em seu trabalho sobre catalisadores de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> suportados em SBA-15 observaram a redução da atividade catalítica na oxidação do CO quando o óxido de cobalto era formado dentro dos poros. Os autores atribuíram este efeito à limitação de difusão dos gases

reagentes CO e O<sub>2</sub> como consequência do bloqueio dos poros e, portanto, à dificuldade de acesso aos sítios ativos formados dentro dos poros da SBA-15.

Han et al.(2006) em seu estudo envolvendo catalisadores de óxidos de manganês suportados em SBA-15 concluíram que os óxidos quando suportados tiveram atividades catalíticas na oxidação do CO bem superiores aos óxidos mássicos. Os autores atribuíram este efeito à excelente capacidade do suporte de SBA-15 em dispersar efetivamente os óxidos de manganês, criando maior quantidade de sítios ativos quando comparados aos óxidos mássicos. Dong et al. (2005) prepararam catalisadores de óxido de manganês, em altos teores do metal, suportados em SBA-15 e avaliaram na oxidação do CO. Os autores observaram que a alta área superficial do suporte foi crucial para a obtenção de uma boa dispersão de manganês, mesmo nos maiores teores estudados. Além disso, não foi constatada a presença de grandes aglomerados do óxido na superfície do material, sendo observada somente a presença de nanopartículas muito bem dispersas dentro dos poros do suporte.

## **2.10 - Métodos para a preparação de catalisadores**

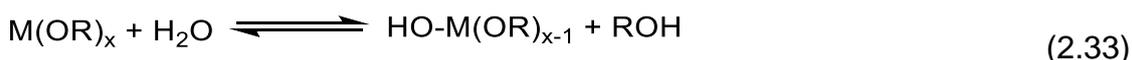
A preparação de catalisadores metálicos suportados com propriedades físico-químicas adequadas para uma dada reação catalítica de interesse ainda se constitui em um desafio científico. Algumas características devem ser levadas em consideração para a formulação de um catalisador eficiente: (i) alta dispersão da fase ativa; (ii) alta área superficial; (iii) composição adequada; (iv) baixa mobilidade da fase ativa; (v) estabilidade térmica; (vi) alta atividade; (vii) alta seletividade; (viii) boa estabilidade química, térmica e mecânica e (ix) rápida transferência de massa e calor (REGALBUTO, 2007). Neste contexto, o método de síntese utilizado possui grande influência nas propriedades físico-químicas do catalisador, e conseqüentemente, na atividade catalítica e na seletividade.

### **2.10.1 - Preparação de catalisadores utilizando o método sol-gel**

De acordo com a definição do Gold Book da IUPAC (MCNAUGHT; WILKINSON, 1997), o processo sol-gel é o processo pelo qual uma rede tridimensional e interconectada é formada a partir de uma solução por meio de uma progressiva mudança de um precursor líquido em um sol e depois em um gel. Em

princípio, o termo sol-gel designa um processo no qual um gel é formado a partir de partículas de um sol quando forças atrativas provoca a adesão dessas partículas de tal forma a originar uma rede ao longo de todo meio reacional.

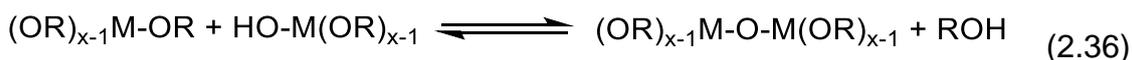
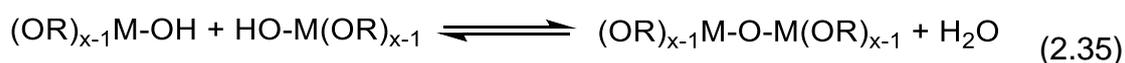
Os melhores reagentes de partida para a síntese de óxidos metálicos envolvendo o método sol-gel são uma classe de compostos metalo-orgânicos chamados alcóxidos, representados pela fórmula  $M(OR)_x$ , onde M é o átomo metálico ou metaloide (Si, Zr, Al, Ti, etc), R representa o grupo alquil ( $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$ , etc) e x representa a valência do metal ( $x=4$  para Si, Zr e Ti;  $x= 3$  para Al). A maioria dos alcóxidos são solúveis em álcoois e sofre rápida hidrólise na presença de água, com exceção do alcóxido de silício tetraetilortosilicato (TEOS),  $Si(OC_2H_5)_4$ , que necessita a presença de um ácido ou base para catalisar a hidrólise. A equação 2.33 representa a reação de hidrólise parcial de um alcóxido genérico.



Dependendo da quantidade de água e catalisador presente no meio reacional, a hidrólise do alcóxido pode proceder por completo, onde todos os grupos OR são substituídos por grupos OH, conforme ilustrado pela equação 2.34.

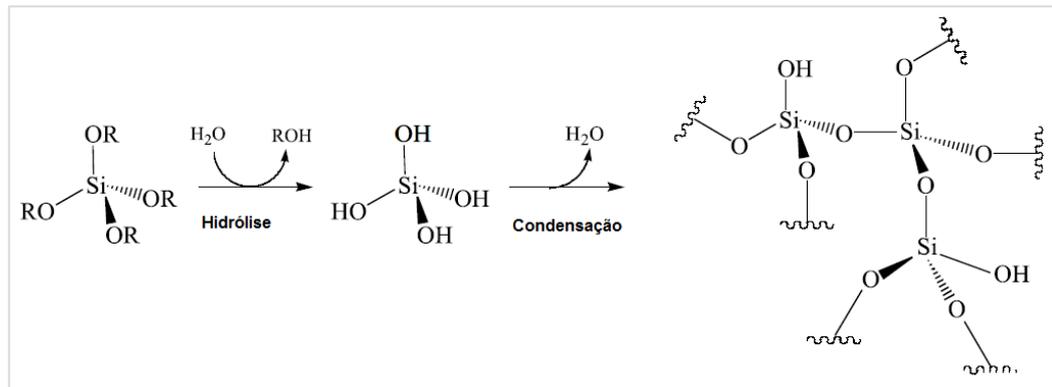


Duas moléculas do alcóxido parcialmente ou completamente hidrolisadas podem ser ligarem por meio de uma reação de condensação, conforme representado pelas equações 2.35 e 2.36.



As reações de condensação podem continuar formando grandes espécies polimerizadas contendo o átomo metálico ou metaloide, levando à formação de uma rede tridimensional ao longo do meio reacional. A Figura 2.25 ilustra as etapas básicas para formação de uma rede de sílica partindo do alcóxido de silício.

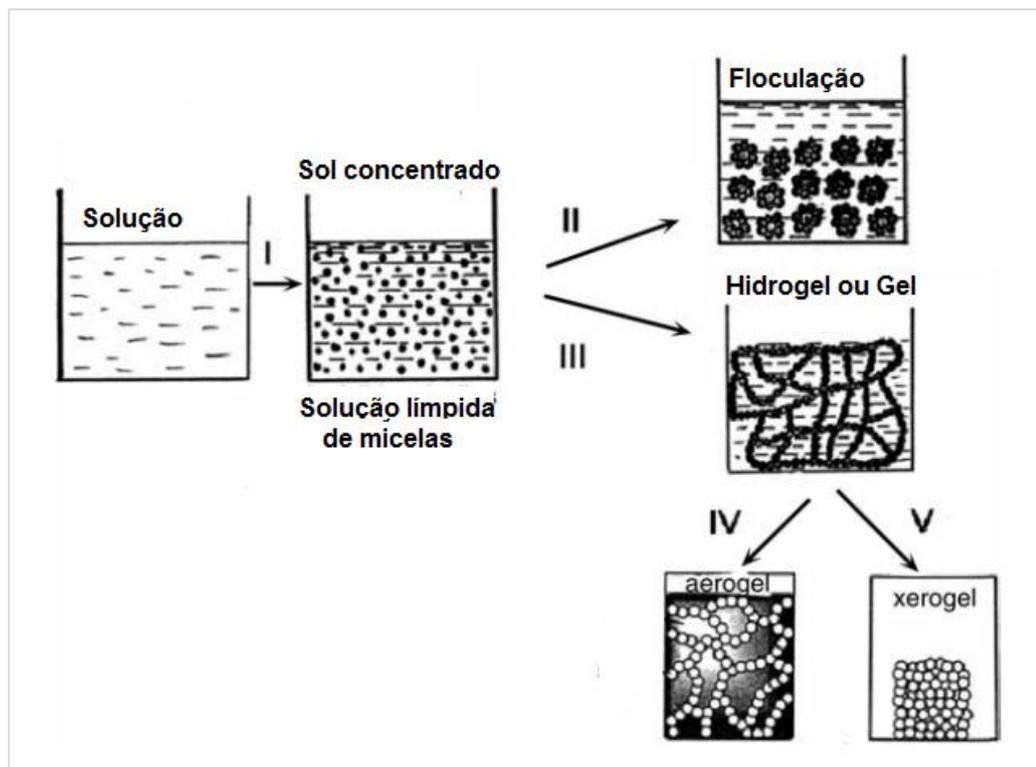
**Figura 2.25** - Reações de hidrólise e condensação de alcóxilano e formação de espécies poliméricas.



**Fonte:** Adaptado de Regalbuto (2007).

A etapa de transição de sol para gel, ou gelação, tem início com a formação de pequenas partículas sólidas agregadas que se estendem por todo o sol. Estas pequenas partículas se ligam dando início a cadeias cada vez mais ramificadas e tridimensionais, que se estendem por todo o meio reacional. Desta forma, o meio reacional passa a mostrar um comportamento elástico, com o incrustamento do solvente e dando origem a uma rede que ocupa todo o meio reacional. A Figura 2.26 ilustra as etapas do processo sol-gel com a formação da solução límpida de micelas e formação do colóide sol (etapa 1), podendo seguir dois diferentes caminhos: floculação (etapa 2) ou gelificação (etapa 3). As etapas 4 e 5 correspondem à secagem do gel com formação, respectivamente, do aerogel ou xerogel.

Figura 2.26 - Etapas envolvidas no processo sol-gel.



Fonte: Adaptado de De Jong (2009).

### 2.10.2 - Preparação de catalisadores usando método *one-pot*

A busca por alternativas limpas, seguras e ambientalmente amigáveis tornou-se uma das maiores prioridades nos processos químicos. Neste contexto, há a crescente preocupação em reduzir a geração de resíduos, uso de fontes renováveis e na busca por métodos de síntese ambientalmente amigáveis, que envolvam várias etapas sintéticas em uma só batelada e que, desta forma, permitam economia energética e de recursos naturais, tais como água, por evitarem processos adicionais de separação e purificação.

A preparação de catalisadores para aplicação industrial envolve geralmente as seguintes etapas: (i) preparação do suporte; (ii) inserção da fase ativa no suporte e (iii) secagem, calcinação ou pirólise ou redução para obtenção das espécies ativas. Uma importante vantagem do método sol-gel é a possibilidade de usar precursores da fase ativa no meio reacional para a produção do suporte catalítico partindo de um alcóxido. Desta forma, as etapas i e ii podem ser realizadas em uma

só etapa, no método de síntese comumente referido em literatura como *one-pot* (DE JONG, 2009).

Em contraste com os métodos que envolvem duas ou mais etapas para a preparação de catalisadores, onde primeiramente é preparado o suporte por sol-gel que é calcinado para formação do óxido e depois a fase ativa é inserida por técnicas como impregnação ou troca iônica, o método envolvendo apenas uma etapa de preparação oferece possibilidade de economia de tempo e de recursos. No método de preparação de catalisadores envolvendo uma única etapa o sal precursor da fase ativa é inserido na preparação do suporte catalítico pelo método sol-gel. Desta forma, a rede cristalina ou amorfa do suporte catalítico é formada na presença dos íons solvatados do metal que compõe a fase ativa. Geralmente os catalisadores obtidos por este método possuem maior grau de dispersão da fase ativa sobre o suporte, além de possuir uma maior interação da fase ativa com o suporte catalítico (DE JONG, 2009).

### **2.10.3 - Preparação de catalisadores por impregnação**

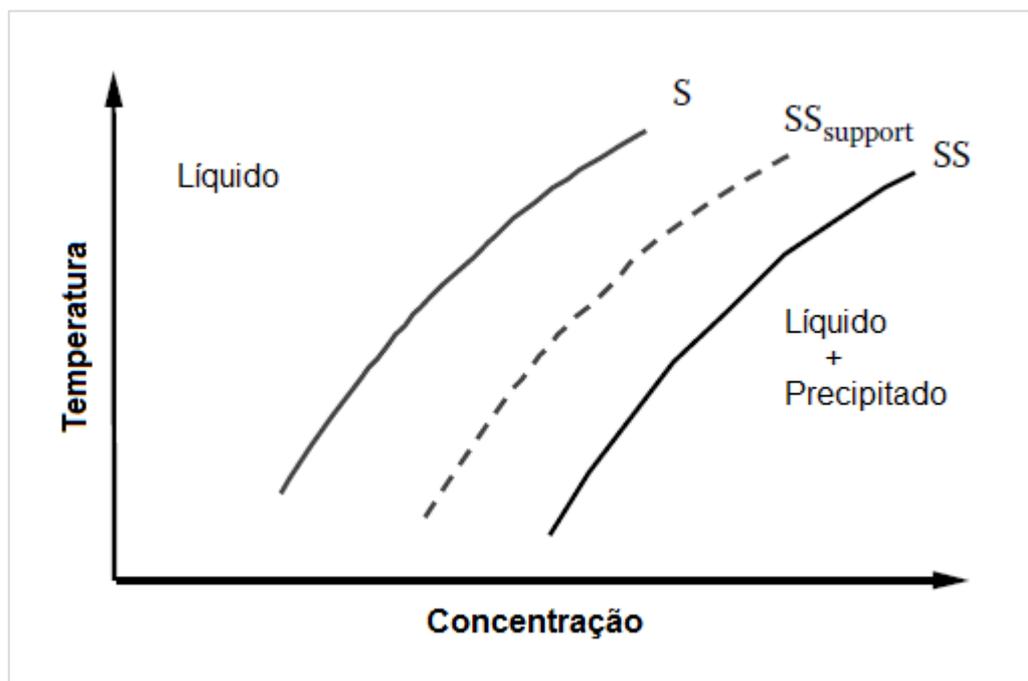
Os métodos de impregnação, que visam a inserção da fase ativa sobre um suporte catalítico, constituem os métodos mais utilizados a nível industrial (PINNA, 1998). Nos métodos de impregnação o suporte é colocado em contato com uma determinada quantidade de solução contendo o sal precursor do metal da fase ativa, que então é envelhecido, por um curto período, seco e calcinado. Os métodos de impregnação são classificados de acordo com a quantidade de solvente utilizada: (i) umidade incipiente ou impregnação seca, em que a quantidade de solvente é a quantidade necessária para o preenchimento do volume dos poros do suporte (previamente determinado por medidas de fisissorção de nitrogênio) e (ii) impregnação úmida, em que o volume de solvente utilizado é bem superior ao volume dos poros do suporte.

### **2.10.4 - Preparação de catalisadores por deposição-precipitação homogênea**

O método de deposição-precipitação (método DP) é uma modificação dos métodos de precipitação em solução. Este método consiste na conversão de um precursor metálico altamente solúvel em uma outra substância com menor

solubilidade e que especificamente precipita na superfície de um suporte suspenso em solução. A conversão em um composto de baixa solubilidade (acima da curva S na Figura 2.27) e então em um precipitado (acima da curva de supersaturação, SS) é conseguida através do aumento do pH do meio reacional.

**Figura 2.27** - Diagrama de fase para um precipitado em equilíbrio com sua solução.

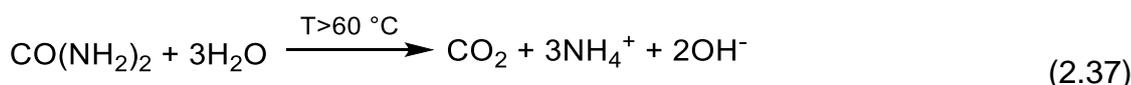


**Fonte:** Adaptado de Regalbuto (2007).

Para que ocorra a precipitação somente na superfície do suporte duas condições devem ser obedecidas: (i) interação entre o precursor metálico solúvel e a superfície do suporte e (ii) concentração do precursor deve ser mantida entre as curvas de solubilidade e supersaturação para evitar a precipitação na solução. Desta forma, o fator essencial para a precipitação-deposição somente na superfície do suporte é alcançado pela gradual adição do agente precipitante para evitar aumento da concentração acima da curva de supersolubilidade, causando rápida nucleação e precipitação na solução (REGALBUTO, 2007).

O método de deposição-precipitação permite a deposição controlada do precursor metálico, e a interação desenvolvida com o suporte permite a obtenção de uma alta dispersão da fase ativa após o processo de calcinação. Neste método o suporte catalítico é suspenso em uma solução contendo o precursor metálico,

geralmente o nitrato metálico, e a suspensão é submetida a agitação vigorosa, seguido pela adição do agente precipitante. Depois de um dado tempo de adição gradual e controlada do agente precipitante, o sólido é filtrado, lavado, seco e ativado. Geralmente a ureia,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , é utilizada como agente precipitante, onde a sua reação de hidrólise ocorre controladamente em temperaturas superiores a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , causando um gradual e lento aumento do pH conforme a reação descrita pela equação 2.37 (DE JONG, 2009).

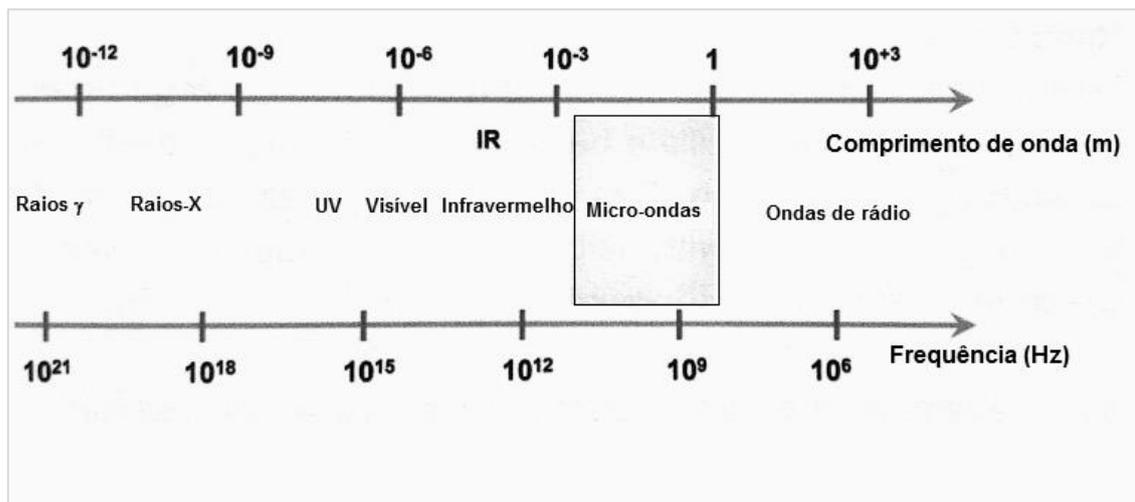


### 2.10.5 Uso de micro-ondas na preparação de suportes e catalisadores

O uso de metodologias verdes na síntese de suportes catalíticos e catalisadores tem aumentado bastante, principalmente nas últimas décadas. Neste contexto, o uso da radiação de micro-ondas como fonte de aquecimento para o meio reacional representa uma grande economia energética para a preparação de materiais catalíticos. Os menores tempos de reação e a ampliação da faixa de temperatura aplicável à síntese de materiais inorgânicos causaram uma crescente demanda industrial e científica para a adaptação de metodologias de sínteses convencionais aos novos métodos empregando micro-ondas (LIDSTROM et al., 2001; ZHU; CHEN, 2014).

Micro-ondas são ondas eletromagnéticas com frequência na faixa de 0,3 a 300 GHz e com comprimentos de onda na faixa de 1 mm a 1 m, conforme ilustrado pela Figura 2.28. Geralmente a radiação de micro-ondas utilizada pelos laboratórios e também em uso doméstico possui frequência fixa a 2,45 GHz (LIDSTROM et al., 2001; ZHU; CHEN, 2014).

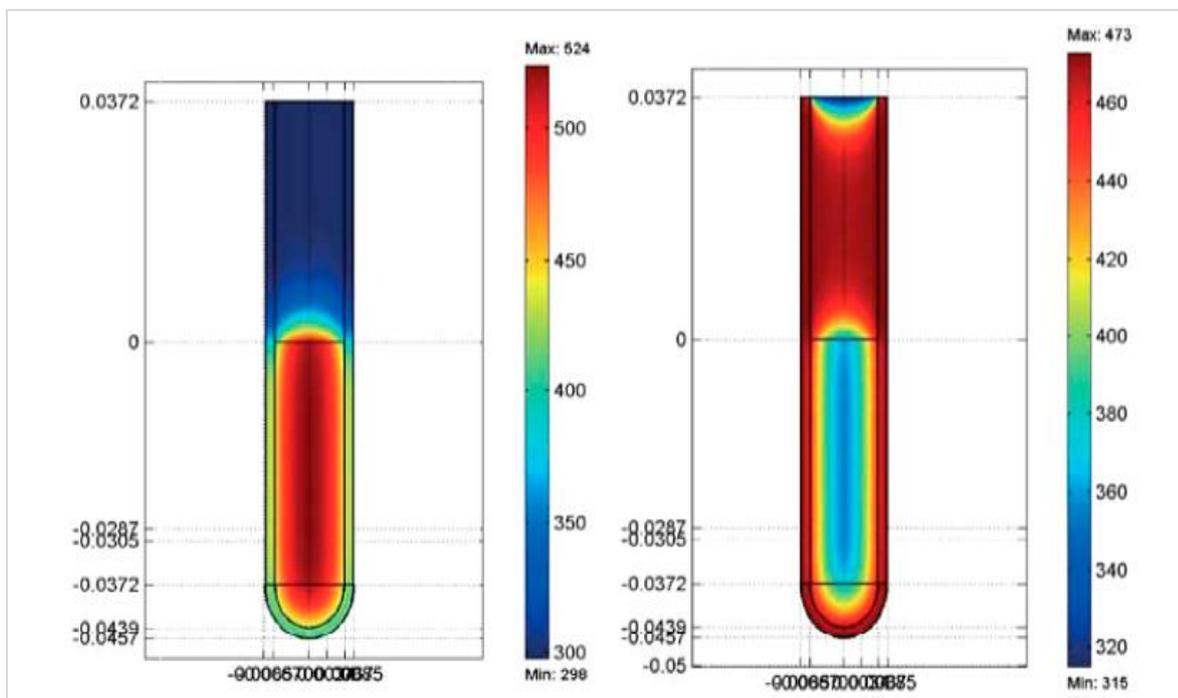
**Figura 2.28** - Espectro eletromagnético com os diferentes tipos de radiação.



**Fonte:** Acervo pessoal.

A química das sínteses envolvendo a radiação de micro-ondas é baseada no aquecimento eficiente de materiais, que na maioria dos casos são solventes, utilizando-se dos efeitos de aquecimento dielétrico. A Figura 2.29 apresenta uma comparação entre os perfis de aquecimento por micro-ondas (esquerda) e em banho de óleo (direita) durante 1 minuto. É possível observar a radiação de micro-ondas eleva a temperatura de todo o volume reacional simultaneamente, enquanto que no aquecimento por meio de banho de óleo primeiro há o aquecimento das paredes do tubo que contém a reação. Assim, o aquecimento do meio reacional por banho de óleo demanda um tempo muito maior para atingir a temperatura desejada.

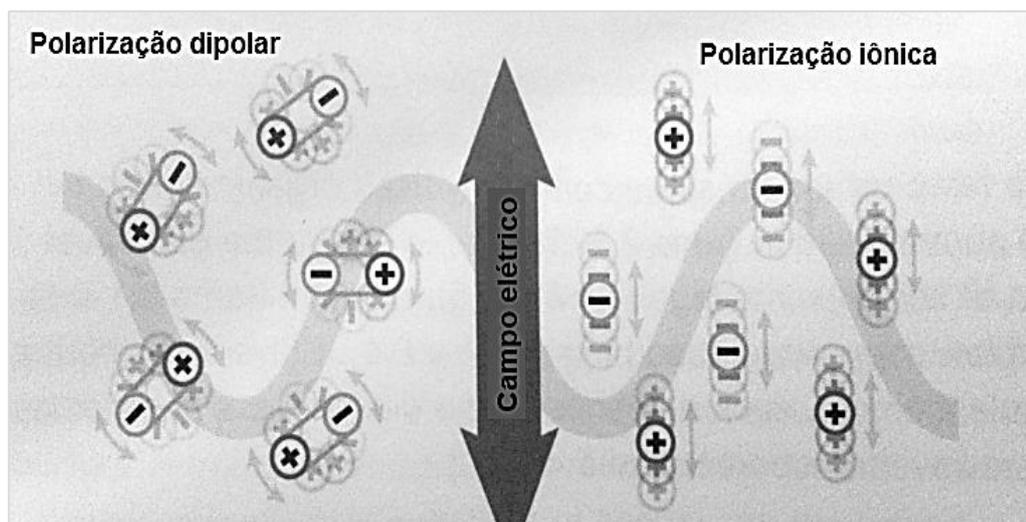
**Figura 2.29** - Perfil de temperatura após um minuto de aquecimento em reator de micro-ondas (esquerda) e em banho de óleo (direita).



**Fonte:** Adaptado de Zhu e Chen (2014).

Desta forma, as sínteses realizadas em micro-ondas são mais efetivas e ambientalmente amigáveis, pois apresentam menor tempo e demanda de energia. O aquecimento por micro-ondas envolve dois principais mecanismos: (i) polarização dipolar e (ii) condução iônica. Para que uma substância seja capaz de gerar calor quando irradiada por micro-ondas, esta deve ser um dipolo, ou seja, em sua estrutura molecular deve haver uma porção parcialmente carregada positivamente e outra carregada negativamente. Como o campo elétrico do micro-ondas é oscilante (com frequência de 2,45 GHz, ou seja, 2450 milhões de vezes por segundo), os dipolos presentes no meio reacional tendem a se alinharem com o campo elétrico oscilante por meio da rotação molecular, que provoca a fricção e, como consequência, provoca a liberação de energia na forma de calor. Já no mecanismo de condução iônica, os íons presentes no meio reacional oscilam para frente e para trás sobre a influência da radiação de micro-ondas. Estas oscilações causam colisões das partículas carregadas com as moléculas ou átomos vizinhos e, como consequência, causam a liberação de calor (LIDSTROM et al., 2001; ZHU; CHEN, 2014). A Figura 2.30 ilustra os dois principais mecanismos de aquecimento dielétrico por micro-ondas.

**Figura 2.30** - Mecanismos de aquecimento dielétrico por micro-ondas.



**Fonte:** Adaptado de Zhu e Chen (2014).

O termo aquecimento dielétrico sugere que um material deve possuir certas propriedades dielétricas para ser eficientemente aquecido na presença de um campo elétrico de micro-ondas. As características de um material em particular na presença de micro-ondas são dependentes da habilidade desta substância em converter energia eletromagnética em calor. Esta habilidade é chamada de tangente de perda ( $\tan \delta$ ), conforme apresentado na equação 2.38 (LIDSTROM et al., 2001; ZHU; CHEN, 2014).

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.38)$$

Onde  $\varepsilon''$  representa a perda dielétrica, ou seja, a eficiência no qual a radiação eletromagnética é convertida em calor e  $\varepsilon'$  representa a constante dielétrica do material, ou seja, a polarizabilidade de moléculas no campo elétrico. Desta forma, uma substância que possua um alto valor de  $\delta$  é um bom absorvedor de radiação de micro-ondas e converte eficientemente a energia eletromagnética em calor. A água destilada que é muito utilizada em várias sínteses utilizando a radiação de micro-ondas é considerado um solvente com média capacidade de absorver a radiação e convertê-la em calor ( $\delta=0,123$ ) quando comparada com um solvente com alta absorção como o etilenoglicol ( $\delta=1,350$ ). A Tabela 2.12 apresenta um comparativo

entre sínteses conduzidas em aquecimento condutivo (banho de óleo, banho de areia, placa de aquecimento, etc) e aquecimento em micro-ondas.

**Tabela 2.12** - Comparação entre o aquecimento por condução e aquecimento por micro-ondas.

<b>Aquecimento condutivo</b>	<b>Aquecimento por micro-ondas</b>
Maior quantidade de solvente	Menor quantidade de solvente
Alta dissipação de energia para o meio	Alta eficiência energética
Aquecimento lento do meio reacional	Rápido aquecimento do meio reacional
Energia é transferida através das paredes do tubo reacional e então dissipada para a reação	Tubo reacional é transparente à energia micro-ondas; direta ativação das moléculas na solução
Ao fim da reação a mistura reacional deve resfriar até a temperatura ambiente	Ao fim da reação o fornecimento de energia ao meio reacional termina; há ainda a possibilidade resfriamento do tubo reacional em menos de 5 minutos
Reação limitada ao ponto de ebulição do solvente	A reação pode ser conduzida em temperaturas até 100 °C superiores ao ponto de ebulição do solvente

**Fonte:** Adaptado de Zhu e Chen (2014).

Se o meio reacional é selado, a mistura reacional pode alcançar temperaturas muito superiores ao ponto de ebulição do solvente utilizado, conduzindo a uma drástica redução dos tempos de reação, de horas a poucos minutos de reação. A velocidade de aceleração da reação baseada na Lei de Arrhenius, que estabelece que a velocidade da reação é dobrada quando há um aumento na temperatura de reação de 10 °C.

# **Capítulo 3**

## **Análise do estado da arte e objetivos**



### 3. ANÁLISE DO ESTADO DA ARTE E DETERMINAÇÃO DOS OBJETIVOS

Conforme apresentado no capítulo de revisão bibliográfica, grandes esforços têm sido empregados para redução das emissões gasosas oriundas da queima dos combustíveis fósseis. Entretanto, o aumento do consumo do petróleo provoca também o aumento da quantidade de poluentes gerados no processo do refino do petróleo, para atender às diferentes necessidades de mercado. Neste contexto, entre as unidades presentes em uma refinaria de petróleo, a unidade de craqueamento catalítico em leito fluido é responsável por grande parte das emissões gasosas e principalmente pela produção de monóxido de carbono. Visando atender às diferentes legislações ambientais, os promotores de combustão, ou catalisadores de oxidação do CO, são inseridos juntamente com os catalisadores de craqueamento e, durante o processo de regeneração do catalisador FCC, estes catalisadores de oxidação atuam no abatimento do CO gerado no processo de queima do coque por meio de sua conversão a CO<sub>2</sub>.

Os catalisadores ou promotores de combustão comumente utilizados pelas refinarias de petróleo são principalmente compostos por platina ou ainda por misturas de metais nobres com outros metais de transição não nobres. Os catalisadores a base de platina são geralmente muito estáveis nas condições operacionais do regenerador FCC, sendo estáveis em altas temperaturas (usualmente acima de 700 °C) e na presença dos gases interferentes SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Estes gases representam o principal desafio para a substituição dos catalisadores de platina por metais de transição não nobres, pois são a principal causa de desativação completa ou parcial destes catalisadores, por meio de reações de oxidação do SO<sub>2</sub>, sulfatação, adsorção competitiva, formação de grupos OH superficiais e sinterização da fase ativa. Neste contexto, há uma grande deficiência na literatura no que se diz respeito ao estudo e desenvolvimento de catalisadores de metais de transição não nobres para oxidação do CO que sejam estáveis nas condições do regenerador FCC.

Este trabalho abordará o estudo de catalisadores de cobalto e/ou manganês modificados por molibdênio e suportados em sílica mesoporosa do tipo SBA-15, para reação de oxidação do CO com O<sub>2</sub> simulando algumas condições do regenerador FCC, tais como a temperatura (730 °C) e a presença de SO<sub>2</sub> (450 ppm)

e vapor de água (10 % V/V). A preparação dos suportes de SBA-15 será realizada utilizando três métodos diferentes: método convencional utilizando tratamento hidrotérmico, método sol-gel *one-pot* que evita as etapas de lavagem e considerável consumo de água, e também pelo método que utiliza a radiação de micro-ondas como fonte de aquecimento, que reduz consideravelmente o tempo de síntese deste suporte. Os catalisadores serão obtidos pelos métodos convencional de impregnação a umidade incipiente, pelo método sol-gel *one-pot* que evita etapas de lavagem dos materiais e pelo método de deposição-precipitação utilizando radiação micro-ondas, reduzindo consideravelmente o tempo de síntese.

Os resultados aqui obtidos serão apresentados em duas seções distintas, onde no Capítulo 5 serão apresentados os resultados referentes aos catalisadores de cobalto e/ou manganês não modificados e no Capítulo 6 serão apresentados os resultados dos catalisadores de cobalto e/ou manganês modificados por molibdênio.

Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho foi o estudo de catalisadores de cobalto e/ou manganês modificados ou não por molibdênio e suportados em SBA-15 na reação de oxidação do CO na presença dos agentes interferentes SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Os objetivos específicos deste trabalho foram: (i) avaliar a influência do método de síntese dos catalisadores na formação de diferentes fases ativas e na atividade catalítica; (ii) avaliar a influência da presença do molibdênio como metal promotor na atividade catalítica na oxidação do CO; (iii) avaliar a influência do metal promotor na resistência dos catalisadores ao envenenamento por SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

# **Capítulo 4**

Parte Experimental



## 4. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os materiais e também os procedimentos utilizados na preparação dos catalisadores de cobalto e/ou manganês suportados em peneira molecular mesoporosa SBA-15 e modificados ou não por molibdênio. Além disso, esta seção apresentará, também, um resumo de todos os catalisadores estudados ao longo do trabalho.

### 4.1 - Materiais

Os reagentes utilizados são listados a seguir e estão divididos em três categorias: sólidos, líquidos e gasosos.

#### 4.1.1 - Reagentes sólidos

A Tabela 4.1 apresenta os reagentes e outros materiais sólidos utilizados.

**Tabela 4.1** - Reagentes sólidos.

Reagente	Fórmula	Pureza	Marca
Heptamolibdato de amônio tetrahidratado	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	81.0 a 83.3 % de $\text{MoO}_3$	Sigma-Aldrich
Carbeto de silício (60 mesh)	$\text{SiC}$	---	---
Lã de quartzo (9 $\mu\text{m}$ )	$\text{SiO}_2$	---	Actquartzo
Nitrato de cobalto (II) hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	>98.0 %	Sigma-Aldrich
Nitrato de manganês (II) tetrahidratado	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	>97.0 %	Sigma-Aldrich
Pluronic <sup>®</sup> P123			Sigma-Aldrich
Ureia	$\text{NH}_2\text{CONH}_2$	>99.0 %	Sigma-Aldrich

Fonte: Acervo pessoal.

#### 4.1.2 - Reagentes líquidos

Na Tabela 4.2 se apresentam os reagentes líquidos.

**Tabela 4.2** - Reagentes líquidos.

Reagente	Fórmula	Pureza	Marca
Ácido clorídrico	HCl	37.0 %	Sigma-Aldrich
Ácido fluorídrico	HF	30.0 %	Sigma-Aldrich
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	65.0 %	Sigma-Aldrich
Água destilada	H <sub>2</sub> O	---	---
Etanol (EtOH)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	>99.5 %	Sigma-Aldrich
Hexano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	>97.0 %	Sigma-Aldrich
Tetraetilortosilicato (TEOS)	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	98.0 %	Sigma-Aldrich

Fonte: Acervo pessoal.

#### 4.1.3 Reagentes gasosos

Na Tabela 4.3 são apresentados os reagentes gasosos.

**Tabela 4.3** - Reagentes gasosos.

Reagente	Fórmula	Pureza	Marca
Ar sintético	O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> 21 % + N <sub>2</sub> 79 %	White Martins
Dióxido de enxofre	SO <sub>2</sub>	0,5 % (mol/mol) balanço em He	Linde
Hélio	He		White Martins
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	10 % (mol/mol) balanço em He	Linde
Monóxido de carbono	CO	1 % (mol/mol) balanço em He	White Martins
Nitrogênio	N <sub>2</sub>		White Martins
Oxigênio	O <sub>2</sub>	5 % (mol/mol) balanço em He	White Martins

Fonte: Acervo pessoal.

#### 4.2 Síntese da peneira molecular mesoporosa SBA-15

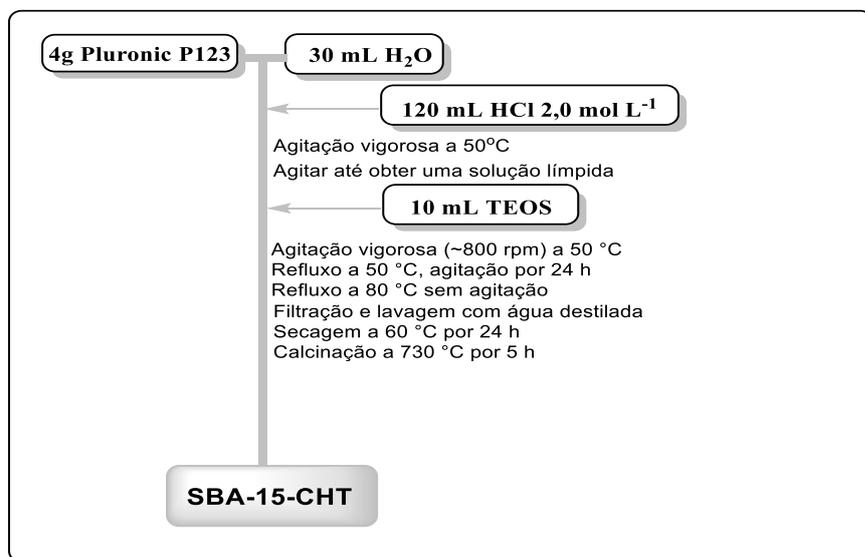
A peneira molecular mesoporosa SBA-15 foi preparada por três diferentes métodos: (i) método convencional utilizando tratamento hidrotérmico e

refluxo (método CHT); (ii) método utilizando radiação de micro-ondas como fonte de aquecimento (método MW) e (iii) método *one-pot* que evita as etapas de lavagens e recuperação do sólido. Os três métodos serão descritos nas seções a seguir.

#### 4.2.1 Síntese da SBA-15 utilizando tratamento hidrotérmico convencional

A SBA-15 utilizando o método convencional com tratamento hidrotérmico, utilizando refluxo, foi sintetizada conforme procedimento descrito por Zhao et al. (1998). Inicialmente, 4 g do surfactante Pluronic®P123 foram dissolvidas em 30,0 mL de água destilada sob agitação magnética vigorosa e aquecimento de 50 °C, seguido pela adição de 120 mL de uma solução de ácido clorídrico 2,0 mol L<sup>-1</sup>. Esta solução ácida contendo o surfactante dissolvido foi agitada por 30 min e com aquecimento de 50 °C e, em seguida, foram adicionados 10 mL de TEOS sob agitação vigorosa. A mistura foi transferida para balão de fundo redondo e aquecida a 50 °C por 24 h sob refluxo e com agitação magnética, sendo que após este período o material foi submetido a aquecimento a 80 °C sob refluxo e condições estáticas (sem agitação) por mais 24 h. Após este período o sólido branco formado foi recuperado por filtração a vácuo e lavado com água destilada até que não houvesse formação de espuma na água de lavagem. Em seguida o material foi seco em estufa a 60 °C por 24 h e calcinado a 730 °C por 5 h (taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de ar). A SBA-15 preparada por este método foi nomeada como SBA-15 CHT e foi utilizado posteriormente para a preparação dos catalisadores via impregnação. A Figura 4.1 apresenta um fluxograma do procedimento utilizado na síntese da SBA-15 utilizando o método acima descrito.

**Figura 4.1** - Fluxograma do procedimento experimental da síntese da SBA-15 utilizando o método convencional.



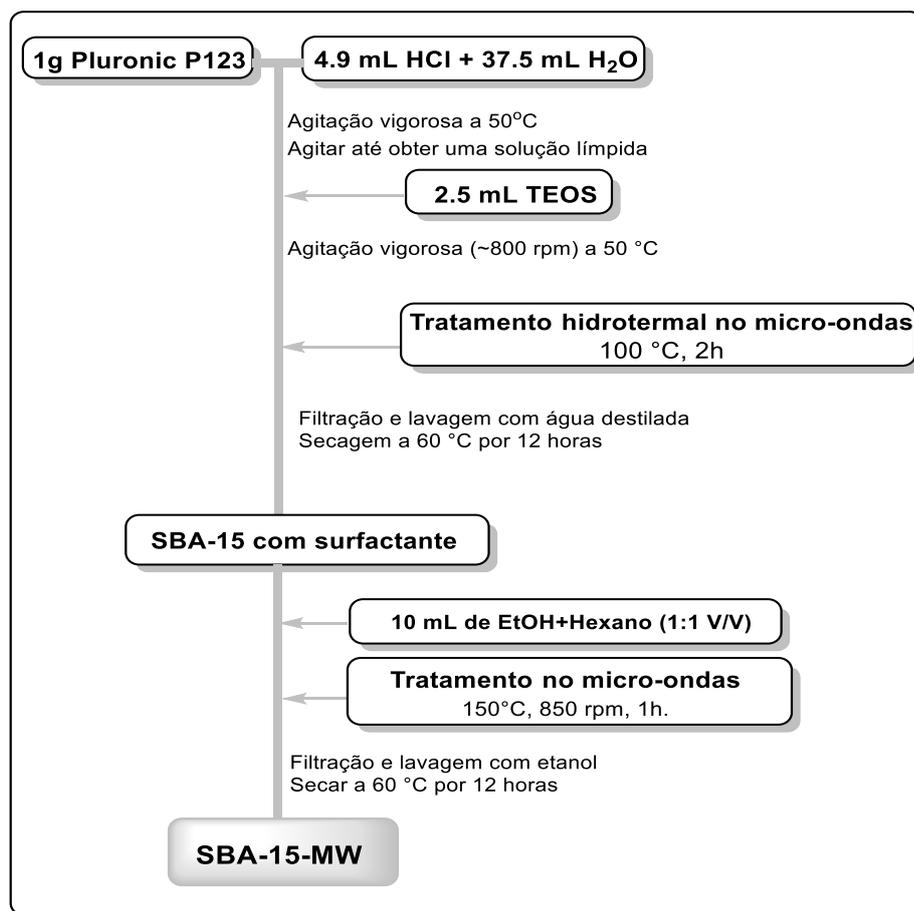
Fonte: Acervo pessoal.

#### 4.2.2 Síntese da SBA-15 utilizando radiação de micro-ondas

A SBA-15 foi sintetizada utilizando um reator de micro-ondas (marca Anton-Paar, modelo *Monowave* 300) como fonte controlada de aquecimento, conforme descrito por Newalkar et al. (2001). Inicialmente, foi dissolvido 1 g do surfactante copolímero Pluronic® P123 em 42,0 mL de solução de ácido clorídrico 2,0 mol L<sup>-1</sup> sob agitação magnética a 50 °C. A mistura ficou sob agitação magnética (~800 rpm) até a formação de uma solução límpida do surfactante. Após isso, foram adicionados 2,5 mL de TEOS e a mistura foi dividida em porções de 10,0 mL que foram transferidas para vials de vidro borossilicato com capacidade máxima de 20,0 mL. Em seguida, o material foi submetido a tratamento hidrotérmico estático no reator de micro-ondas a 120 °C por 2 h, sendo esta temperatura e tempo de síntese escolhidos de acordo com os resultados reportados por Newalkar et al. (2001), que obtiveram nestas condições alta área superficial. Após o tratamento hidrotérmico os sólidos brancos de cada vial foram misturados e filtrados sob vácuo e lavados com água destilada até que não fosse observada a presença de espuma nas águas de lavagens. Em seguida, os sólidos foram secos em estufa a 60 °C por 12 h e os pós obtidos foram triturados em almofariz de ágata e conservados para posterior tratamento visando a remoção do surfactante. A radiação de micro-ondas também foi

utilizada para remoção do surfactante Pluronic® P123 da estrutura da SBA-15, usando uma adaptação do procedimento descrito por Lai et al. (2009). Foram adicionados 500 mg da SBA-15 com surfactante à 10,0 mL de uma solução contendo etanol e hexano na proporção de 1:1 (V/V) e a mistura transferida para um vial de 20,0 mL equipado com uma barra magnética. Em seguida a mistura foi submetida a tratamento hidrotérmico em reator de micro-ondas operando em uma potência fixa de 850 W, a 150 °C, com agitação de 800 rpm por 1 hora. Após este período, a SBA-15 sem surfactante foi filtrada a vácuo, lavada com etanol absoluto e seca a 60 °C por 12 h. A Figura 4.2 ilustra o procedimento geral para obtenção da SBA-15 assistida pela radiação de micro-ondas.

**Figura 4.2** - Fluxograma do procedimento experimental da síntese da SBA-15 utilizando micro-ondas.



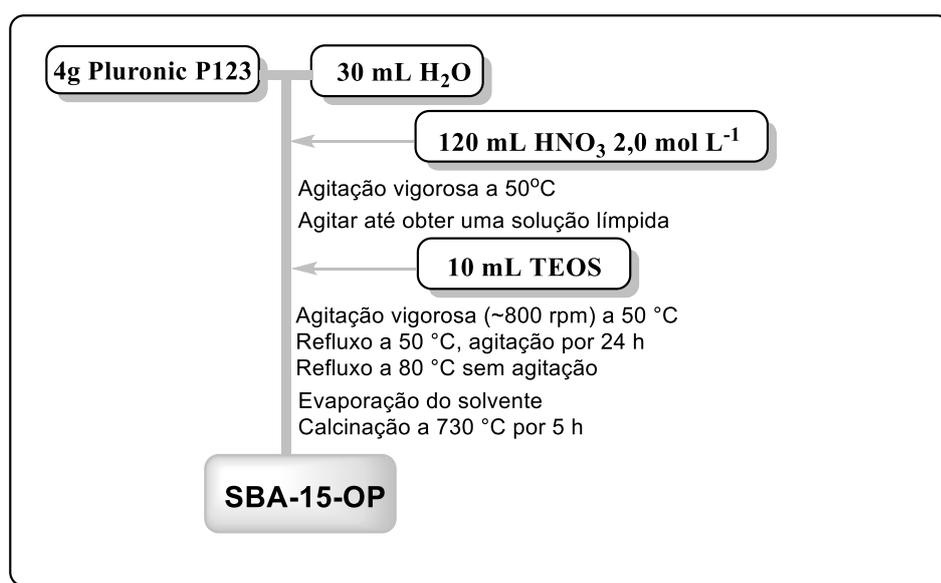
**Fonte:** Acervo pessoal.

A SBA-15 sintetizada por micro-ondas foi nomeada como SBA-15-MW e utilizada posteriormente para o preparo dos catalisadores utilizando o método de deposição-precipitação.

### 4.2.3 Síntese da SBA-15 utilizando o método *one-pot*

Inicialmente, 4 g do surfactante Pluronic<sup>®</sup>P123 foram dissolvidas em 30,0 mL de água destilada sob agitação magnética vigorosa e aquecimento de 50 °C, seguido pela adição de 120,0 mL de uma solução de ácido nítrico 2,0 mol L<sup>-1</sup>. Esta solução ácida contendo o surfactante dissolvido foi agitada por 30 min e com aquecimento de 50 °C e em seguida foram adicionados 10,0 mL de TEOS sob agitação vigorosa. A mistura foi transferida para balão de fundo redondo e aquecida a 50 °C por 24 h sob refluxo e agitação magnética, sendo que após este período o material foi submetido a aquecimento a 80 °C sob refluxo e condições estáticas por mais 24 h. Após este período o material foi transferido para béquer de vidro de 2 L e o solvente evaporado em capela utilizando aquecimento à temperatura de ebulição da mistura e agitação lenta (200 rpm) por cerca de 35 min. Após este período, o sólido amarelado obtido foi recuperado com auxílio de espátula e calcinado a 730 °C por 5 h (taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de ar). A Figura 4.3 apresenta o fluxograma do procedimento experimental utilizado na síntese da SBA-15 *one-pot*. A SBA-15 preparada por este método foi nomeada como SBA-15-OP e foi preparado para comparação com as outras SBA-15 sintetizadas pelos outros dois métodos e também com catalisadores obtidos por método semelhante.

**Figura 4.3** - Fluxograma do procedimento experimental da síntese da SBA-15 utilizando o método *one-pot*.



Fonte: Acervo pessoal.

### 4.3 - Preparação dos catalisadores de cobalto e/ou manganês suportados em SBA-15 modificados ou não por molibdênio

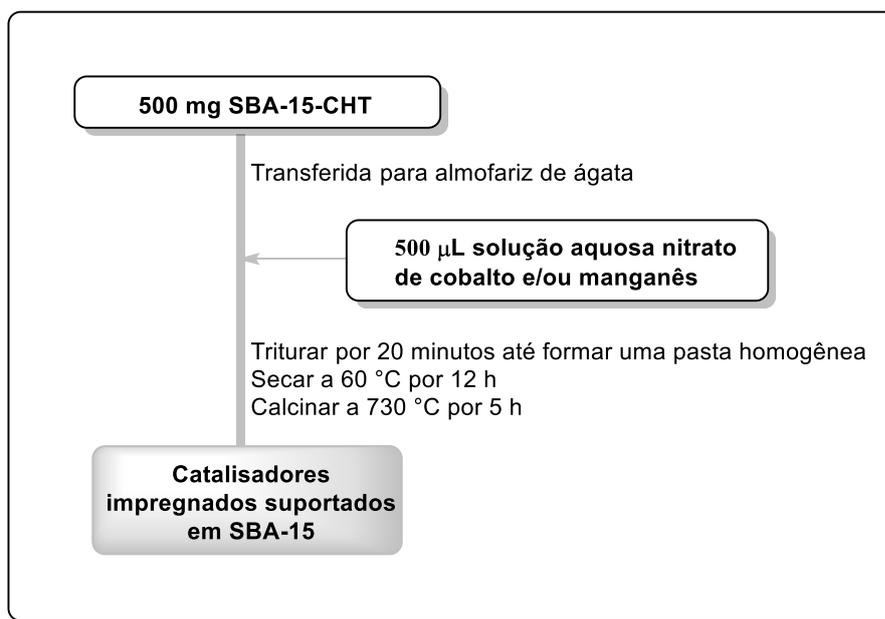
#### 4.3.1 Preparação utilizando o método de impregnação a umidade incipiente

Para a preparação dos catalisadores impregnados foi utilizada a técnica de impregnação a umidade incipiente (REGALBUTO, 2007). Cerca de 500 mg do suporte de SBA-15-CHT foram adicionadas a um almofariz de ágata. Em seguida foram preparados 500  $\mu$ L de solução aquosa com uma quantidade pré-determinada dos nitratos metálicos (Co e/ou Mn), a qual foi gotejada sobre o suporte de SBA-15 no almofariz de ágata. Além disso, em algumas amostras foi adicionado o sal heptamolibdato de amônio para posterior avaliação da influência do Mo como promotor nos catalisadores contendo Co e/ou Mn. O material foi triturado por 20 min até que houvesse a formação de uma pasta homogênea, sendo posteriormente seco a 60 °C por 12 h. Em seguida, o material sólido resultante foi novamente triturado em almofariz de ágata e calcinado a 730 °C por 5 h (taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup> em atmosfera de ar). Os catalisadores preparados por este método foram nomeados como SBMe-IM, onde Me denota a presença dos metais que compõem a fase ativa (Co e/ou Mn) e, também, a presença de Mo como promotor. Na Tabela 4.4 é apresentado um resumo dos catalisadores obtidos pelo método de impregnação (método IM) e a Figura 4.4 apresenta o fluxograma do procedimento experimental da obtenção destes catalisadores.

**Tabela 4.4** - Catalisadores obtidos pelo método de impregnação (método IM).

<b>Código do catalisador</b>	<b>Metais presentes</b>	<b>Teor nominal (m/m)</b>
<b>SBCo-IM</b>	Co	10 %
<b>SBMn-IM</b>	Mn	10 %
<b>SBCoMn-IM</b>	Co e Mn	5 % de cada metal
<b>SBCo-Mo-IM</b>	Co e Mo	10 % de Co e 5 % de Mo
<b>SBMn-Mo-IM</b>	Mn e Mo	10 % de Mn e 5 % de Mo
<b>SBCoMn-Mo-IM</b>	Co, Mn e Mo	5 % de cada metal

Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 4.4** - Fluxograma do procedimento experimental da preparação dos catalisadores impregnados.

Fonte: Acervo pessoal.

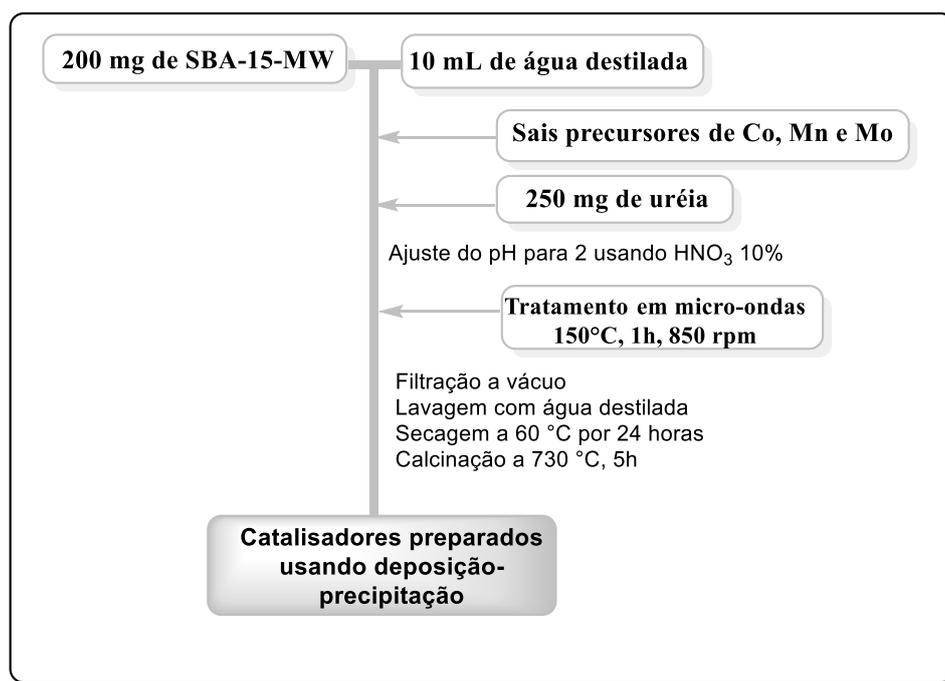
#### 4.3.2 Preparação dos catalisadores utilizando o método de deposição-precipitação em reator micro-ondas

Inicialmente 200 mg de SBA-15-MW foram adicionadas a um vial de vidro com capacidade de 20,0 mL, seguido pela adição de 10,0 mL de água destilada e barra magnética. Em seguida, uma quantidade pré-determinada dos nitratos de cobalto e/ou manganês foi adicionada ao vial contendo a SBA-15. Vale ressaltar que no caso dos catalisadores modificados por Mo também foi adicionado heptamolibdato de amônio ao vial contendo o suporte. Após isso foram adicionados 250 mg de ureia e o pH da mistura ajustado para 2 utilizando uma solução 10 % (V/V) de ácido nítrico. O vial foi então submetido a radiação de micro-ondas com potência fixa de 850 W a 150 °C por 1 h sob agitação magnética de 850 rpm. Em seguida o material foi filtrado, lavado com água destilada e seco a 60 °C por 24 h. O pó obtido foi triturado em almofariz de ágata e calcinado a 730 °C por 5 h (com taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup> em atmosfera de ar). Os catalisadores preparados por este método foram nomeados como SBMe-DP, onde Me denota a presença dos metais que compõe a fase ativa (Co e/ou Mn) e, também, a presença de Mo como promotor, e são resumidos na Tabela 4.5. O fluxograma de preparação destes catalisadores é apresentado na Figura 4.5.

**Tabela 4.5** - Catalisadores obtidos pelo método de deposição precipitação (método DP).

Código do catalisador	Metais presentes	Teor nominal (m/m)
SBCo-DP	Co	10 %
SBMn-DP	Mn	10 %
SBCoMn-DP	Co e Mn	5 % de cada metal
SBCo-Mo-DP	Co e Mo	10 % de Co e 5 % de Mo
SBMn-Mo-DP	Mn e Mo	10 % de Mn e 5 % de Mo
SBCoMn-Mo-DP	Co, Mn e Mo	5 % de cada metal

Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 4.5** - Fluxograma do procedimento experimental da preparação dos catalisadores obtidos por deposição-precipitação.

Fonte: Acervo pessoal.

#### 4.3.3 Preparação dos catalisadores utilizando o método *one-pot*

Os catalisadores de Co e/ou Mn modificados ou não por Mo suportados em SBA-15 foram preparados adicionando-se os sais dos metais na etapa sol-gel de obtenção da SBA-15. Neste caso, foi utilizado ácido nítrico em vez de ácido clorídrico com o objetivo de se evitar a contaminação dos catalisadores com íons cloreto, uma

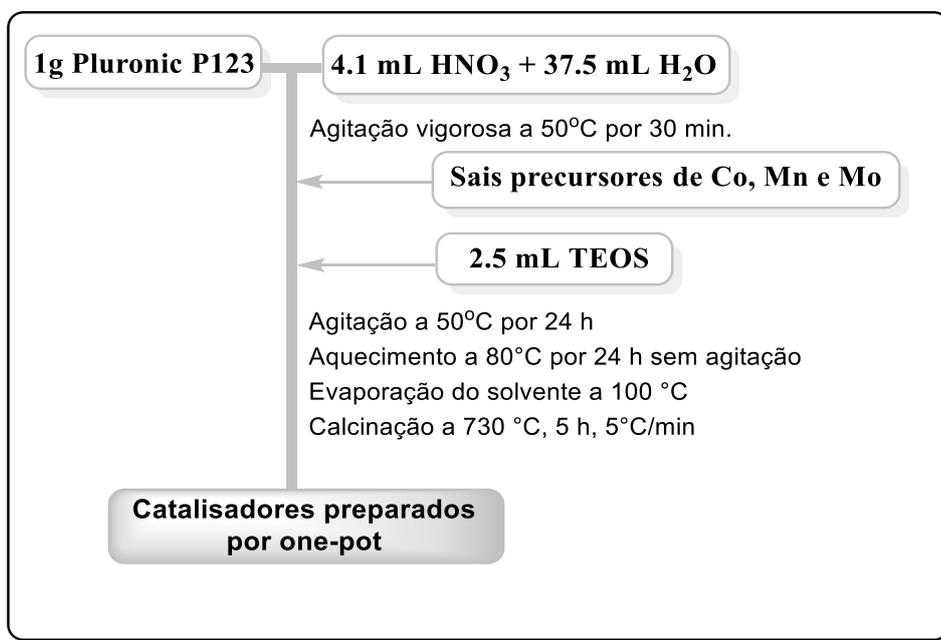
vez que os íons nitrato provenientes do ácido são completamente removidos dos catalisadores na etapa de calcinação. Cerca de 1 g do surfactante Pluronic® P123 foi dissolvida sob agitação magnética vigorosa em uma solução contendo 4,1 mL de ácido nítrico e 37,5 mL de água destilada a 50 °C. Após a completa dissolução do surfactante (~30 min), foram adicionados quantidades pré-determinadas dos sais precursores dos metais que compõem a fase ativa seguido pela adição de 2,5 mL de TEOS. A mistura permaneceu sob agitação a 50 °C por 24 h e depois foi submetida a aquecimento a 80 °C sem agitação. Após este período, o solvente do material resultante foi completamente evaporado a 100 °C em capela e sob agitação magnética lenta (~100 rpm). O sólido obtido foi triturado em almofariz de ágata e calcinado a 730 °C por 5 h (taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de ar). Os catalisadores preparados por este método foram nomeados como SBMe-OP, onde Me denota a presença dos metais que compõem a fase ativa (Co e/ou Mn) e também a presença de Mo como promotor. A Tabela 4.6 apresenta os catalisadores obtidos e a Figura 4.6 o fluxograma de preparação dos catalisadores por este método.

**Tabela 4.6** - Catalisadores obtidos pelo método one-pot (método OP).

<b>Código do catalisador</b>	<b>Metais presentes</b>	<b>Teor nominal (m/m)</b>
<b>SBCo-OP</b>	Co	10 %
<b>SBMn-OP</b>	Mn	10 %
<b>SBCoMn-OP</b>	Co e Mn	5 % de cada metal
<b>SBCo-Mo-OP</b>	Co e Mo	10 % de Co e 5 % de Mo
<b>SBMn-Mo-OP</b>	Mn e Mo	10 % de Mn e 5 % de Mo
<b>SBCoMn-Mo-OP</b>	Co, Mn e Mo	5 % de cada metal

**Fonte:** Acervo pessoal.

**Figura 4.6** - Fluxograma do procedimento experimental da preparação dos catalisadores preparados por one-pot.



Fonte: Acervo pessoal.

#### 4.4 - Caracterização da SBA-15 e catalisadores

##### 4.4.1 - Difratomia de raios X

As análises de difratometria de raios X (DRX) dos suportes puros de SBA-15 na região de baixo ângulo ( $2\theta=0,15^\circ$  a  $5,0^\circ$ ) foram realizadas em um equipamento da marca PANalytical modelo XPert Pro MPD situado no *Regional Centre of Advanced Materials* (RCTPM, na cidade de Olomouc, República Tcheca). As análises foram realizadas a temperatura ambiente utilizando radiação de  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda=0,179026$  nm) com filtro de níquel, com velocidade de varredura de  $0,02^\circ$  e tempo de acumulação de 200 s por passo. Os valores das distâncias interplanares dos suportes de SBA-15 puros foram calculados utilizando a Lei de Bragg, descrita pela equação 4.1 e utilizando os valores do ângulo de Bragg referente ao plano (100) da estrutura hexagonal de mesoporos.

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

(4.1)

Onde  $d$  é distância interplanar do plano (100),  $\theta$  o ângulo de Bragg,  $n$  um número inteiro (para este caso  $n=1$ ) e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação de raios X incidente na amostra (CULLITY, 1978).

As dimensões da cela unitária ( $a$ ) da estrutura mesoporosa da SBA-15 foram calculadas utilizando a fórmula descrita por Zhao et al.(1998) e representada pela equação 4.2.

$$a = 2d_{(100)} / (3)^{1/2} \quad (4.2)$$

As análises de difratometria de raios X (DRX) dos catalisadores foram realizadas em um equipamento da marca Rigaku, modelo Miniflex, situado no Centro de Pesquisa em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) e utilizando o método do pó (CULLITY, 1978), com tubo de cobre e filtro de níquel, operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  com comprimento de onda de  $\lambda=0,1542$  nm. A velocidade de varredura foi de  $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$  operando na faixa de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $80^\circ$ . Os diâmetros médios dos cristalitos das diferentes fases cristalinas encontradas nos difratogramas foram determinados utilizando a equação de Scherrer (CULLITY, 1978), representada na equação 4.3.

$$D = 0,9\lambda / \beta \cos\theta_B \quad (4.3)$$

Sendo  $\beta$  a largura a meia altura (FWHM, do inglês *Full Width at Half Maximum*) do pico de maior intensidade da fase cristalina de interesse e calculado por  $\beta = (\beta_{\text{amostra}}^2 - \beta_{\text{padrão}}^2)^{1/2}$ , onde a largura a meia altura do padrão é obtida com um padrão de silício;  $D$  o diâmetro médio dos cristalitos em nm;  $\lambda$  o comprimento de onda da fonte de raios X utilizada ( $\lambda=0,1542$  nm para  $\text{CuK}\alpha$ ) e  $\theta$  o ângulo de difração de Bragg do pico de maior intensidade (CULLITY, 1978).

#### 4.4.2 - Análise química por espectroscopia de absorção atômica

As análises químicas relativas aos teores de Co e/ou Mn dos catalisadores foram realizadas utilizando a técnica de espectroscopia de absorção atômica (EAA) em um equipamento marca Agilent modelo 240FSAA situado no Instituto de Química da UNESP-Araraquara, com lâmpada de cátodo oco de Co ou Mn.

Para a digestão e solubilização das amostras cerca de 50 mg do pó foram previamente tratadas termicamente a 200 °C por 12 h para remoção de água adsorvida. Em seguida os pós foram transferidos para copos de teflon com tampa e aquecidos em banho de areia a 200 °C com 2,0 mL de ácido nítrico 50 % V/V (Synth, 65 %) e 1,0 mL de ácido fluorídrico (Sigma-Aldrich 40 %). As amostras foram levadas para aquecimento visando eliminar silício na forma de SiF<sub>4</sub> e o excesso de HF. Após evaporação total da mistura ácida, adicionaram-se 2,0 mL de solução de ácido nítrico 50 % V/V, mantendo-se sob aquecimento até dissolução total. Após a digestão e resfriamento, foi feita diluição com 50,0 mL de água desionizada e posteriormente as amostras foram armazenadas em frascos descontaminados e mantidas sob refrigeração até análise elementar por EAA.

#### **4.4.3 - Análise química por fluorescência de raios X por energia dispersiva**

Os teores experimentais de molibdênio nos catalisadores modificados foram obtidos pela técnica de fluorescência de raios X (FRX) utilizando-se a equipamento da marca Shimadzu modelo RayNY EDS-720, situado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (DEMA), equipado com tubo de raios X de Rh com voltagem de 5 a 50 kV e corrente de 1 a 1000 µA. O instrumento é equipado com detector de estado sólido de Si(Li) com energia de resolução de 165 eV a 5,96 keV e resfriado com nitrogênio líquido. A amostra foi irradiada com feixe de 3 mm<sup>2</sup> de tamanho sob vácuo de 10<sup>-6</sup> tor.

#### **4.4.4 - Análises termogravimétrica, térmica diferencial e calorimétrica exploratória diferencial**

As análises termogravimétricas (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*) da SBA-15 foram realizadas em um equipamento da marca NETZSCH modelo STA 449C situado no RCPTM (Olomouc, República Tcheca), utilizando cadinho de alumina com taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup> na faixa de temperatura de 25 °C até 1200 °C com fluxo de ar sintético de 50 mL.min<sup>-1</sup>.

As análises termogravimétricas (TG) e térmicas diferenciais (ATD) dos precursores dos catalisadores de Co e/ou Mn foram realizadas em um equipamento

da marca Shimadzu modelo DTG-60, situado no Laboratório de Catálise do DEQ-UFSCar, utilizando um cadinho de alumina da temperatura de 25 °C até 1000 °C com fluxo de ar sintético de 50 mL min<sup>-1</sup> (taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>).

#### 4.4.5 - Análises de adsorção/dessorção de nitrogênio

As análises da SBA-15 e dos catalisadores foram realizadas em um equipamento da marca Micromeritics modelo ASAP 2020. Visando a remoção de água adsorvida e outros gases adsorvidos, os pós foram previamente tratados a 200 °C por 2 horas sob vácuo. Após isto, os pós foram analisados com a adsorção de nitrogênio gasoso a -196 °C com variação de pressões relativas ( $P/P_0$ ) na faixa de 0 a 1. As áreas superficiais específicas dos suportes foram obtidas utilizando o método descrito por Brunauer, Emmet e Teller (método B.E.T.) e a distribuição de diâmetro de poros foi obtida pela isoterma de dessorção seguindo método descrito por Barret, Joyner e Halenda (método B.J.H.) (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999). O volume de microporos presentes nos suportes de SBA-15 foram calculados de acordo com método *t-plot* (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999) e a porcentagem de microporos foi calculada pela fórmula descrita na literatura por Li et al. (2010) e apresentada na equação 4.4.

$$\% \text{microporos} = (\text{Volume total de poros} / \text{Volume de microporos}) \times 100 \% \quad (4.4)$$

A espessura da parede dos mesoporos ( $t$ ) foi obtida utilizando a fórmula descrita por Zhao et al. (1998) e apresentada pela equação 4.5.

$$t = a - D_p \quad (4.5)$$

Onde  $a$  é a dimensão da cela unitária calculada com base nos difratogramas de raios X e  $D_p$  o diâmetro de poros obtido pelas medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio.

#### **4.4.6 - Espectroscopia de espalhamento Raman**

As análises de espalhamento Raman foram realizadas em um dispositivo Raman, com microscópio de força atômica acoplado, marca NT-MDT Russia, situado no RCPTM (Olomouc, República Tcheca). A radiação espalhada foi dispersa utilizando um monocromador triplo e registrada em uma câmara com dispositivo de carga acoplada (DCA) refrigerada por nitrogênio líquido e utilizando como fonte de excitação um laser de íons de argônio com comprimento de 488 nm. Para evitar efeitos térmicos de aquecimento das amostras, a potência do laser foi ajustada para valores menores que 2 mW e resolução espectral de  $1,5 \text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.4.7 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica**

As análises de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram realizadas em um espectrômetro marca Bruker e modelo Elexsys ES580 situado no Instituto de Física da USP de São Carlos. Os espectros foram obtidos com o equipamento operando na banda X, à temperatura ambiente e operando na frequência de 9,478 GHz.

#### **4.4.8 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X**

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (sigla XPS, do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) foram realizadas em um espectrômetro marca *Physical Electronics* modelo PHI 5000 VersaProbe II situado no RCPTM (Olomouc, República Tcheca). Foi utilizada uma fonte de raios X monocromática de Al  $K_{\alpha}$  com energia de resolução de 0,5 eV (Ag  $3d_{5/2}$ ). Os espectros obtidos foram posteriormente tratados utilizando o programa MultiPak, v. 9.5.0.8, CasaXPS®.

#### **4.4.9 - Espectroscopia na região do ultravioleta visível usando refletância difusa**

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) usando refletância difusa foram realizadas em um equipamento marca Varian modelo 5G situado no Departamento de Química da UFSCar. As análises foram realizadas usando o modo de refletância difusa, que permite a análise de amostras na forma de

pó. Cerca 50 mg de amostra foram depositadas em porta amostra de teflon com janela de quartzo e o conjunto foi inserido no espectrômetro. As análises foram realizadas na faixa de 200 a 800 nm, usando como material de referência para absorção o óxido de bário.

Os resultados obtidos foram tratados utilizando a função de Kubelka-Munk,  $F(R)$ , apresentada na equação 4.6 para transformação dos valores de refletância em absorbância.

$$F(R) = [100 (1-R)^2]/2R \quad (4.6)$$

Onde  $R$  é a razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e intensidade de radiação refletida pelo padrão de óxido de bário, que é obtida diretamente no espectrômetro.

Os valores de *band gap* dos catalisadores modificados por molibdênio foram determinados extrapolando-se uma reta tangente ao eixo das abcissas de um gráfico de  $[F(R) hv]^2$  em função da energia dos fótons incidentes ( $hv$ ), conforme descrito por Weber et al. (1995).

#### **4.4.10 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução**

As análises de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR) foram realizadas em um equipamento marca FEI modelo Titan G260-300 equipado com canhão de elétrons XFEG, lentes objetivas esféricas para correção de aberrações e detector ChemiSTEMEDS com corretor de imagem de Cs e resolução pontual de 0,06 nm no modo de transmissão, situado no RCPTM (Olomouc, República Tcheca). Para a análise, as peneiras moleculares SBA-15 foram previamente dispersos em etanol absoluto com auxílio de banho de ultrassom por 1 h para aumentar a dispersão e quebrar aglomerados de grãos. Em seguida a suspensão foi depositada em grade de ouro e seca sob fluxo de nitrogênio e sob vácuo.

#### **4.4.11 - Microscopia eletrônica de transmissão**

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas em um equipamento marca FEI TECNAI G<sup>2</sup> F20 HRTEM operando a 200 kV com cátodo de LaB<sub>6</sub> e resolução de 0,19 nm, situado no LCE-DEMA-UFSCar. Os

catalisadores foram dispersos em etanol absoluto com auxílio de banho de ultrassom por 1 h. Após este período a suspensão foi depositada em grade de carbono recoberta com ouro e submetida a vácuo para evaporação do solvente.

As imagens obtidas foram analisadas com o auxílio do programa ImageJ (SCHNEIDER; RASBAND; K.W ELICEIRI, 2012) que permite a contagem de partículas e montagem dos histogramas de distribuição de tamanho.

#### 4.4.12 - Redução com hidrogênio à temperatura programada

As análises de redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>) foram realizadas em um equipamento da marca Micromeritics modelo Autochem II 2920 situado no Centro de Pesquisa em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE-UFSCar). Cerca de 50 mg de amostra foram adicionados a um reator tipo U de quartzo com leito móvel de lã de quartzo e pré-tratada a 200 °C (taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>) sob fluxo de nitrogênio de 50 mL min<sup>-1</sup> e mantida nesta temperatura por 30 min. Após este período o reator contendo a amostra foi resfriado até 50 °C e em seguida aquecido até 1000 °C (taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>) sob fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup> de uma mistura de hidrogênio 10 % (V/V) (balanço em nitrogênio) e o consumo de hidrogênio registrado a cada 1 s utilizando um detector de condutividade térmica (DCT).

O cálculo do percentual de redução dos metais ou sua redutibilidade foram feitos com base no teor metálico obtido por EAA e no seu estado de oxidação final. Desta forma, foi calculado a variação do estado de oxidação do metal ( $\Delta_{\text{Valência}}$ ) entre a fase inicial determinada por DRX e a fase final. Com o valor do teor metálico presente no catalisador ( $m_{\text{metal}}$ ) calcula-se qual o consumo teórico de hidrogênio ( $H_2$  teórico) para promover a redução de todo o metal, conforme indicado pela equação 4.7, onde  $MM_{\text{metal}}$  é a massa molecular do metal.

$$H_2 \text{ teórico} = (m_{\text{metal}} \cdot \Delta_{\text{Valência}}) / 2MM_{\text{metal}} \quad (4.7)$$

Neste contexto, a redutibilidade (R) é calculada como a razão entre o consumo de hidrogênio experimental ( $H_2$  experimental), conforme apresentado na equação 4.8.

$$R = (H_2 \text{ experimental} / H_2 \text{ teórico}) \times 100 \% \quad (4.8)$$

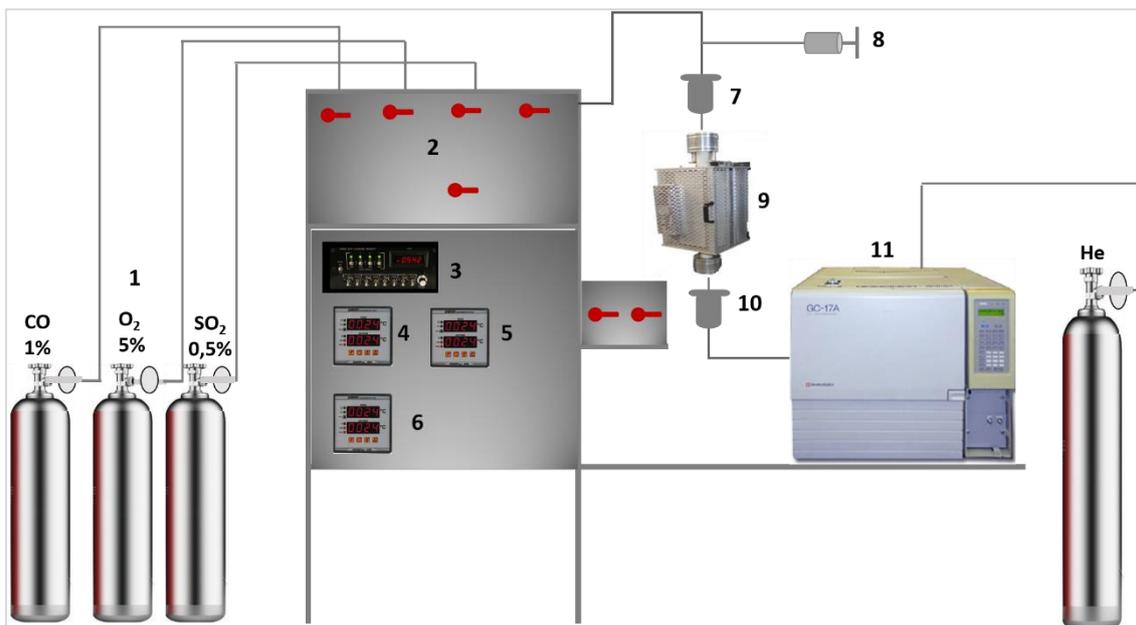
#### 4.4.13 - Redução com monóxido de carbono à temperatura programada

As análises de redução com monóxido de carbono à temperatura programada (RTP-CO) foram realizadas em um equipamento da marca Micromeritics modelo Autochem II 2920 situado no Centro de Pesquisa em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE-UFSCar). Cerca de 50 mg de amostra foram adicionadas a um reator de quartzo tipo U com leito fixo de lã de quartzo e pré-tratada a 200 °C (taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>) sob fluxo de nitrogênio de 50 mL min<sup>-1</sup> e mantida nesta temperatura por 30 min. Após este período o reator contendo a amostra foi resfriado até 50 °C e em seguida aquecido até 1000 °C (taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>) sob fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup> de uma mistura de monóxido de carbono 10 % V/V (balanço em hélio) e o consumo de monóxido de carbono registrado a cada 1 s utilizando um detector de condutividade térmica (DCT). O cálculo do percentual de redução utilizando CO como agente redutor foi realizado de maneira similar ao apresentado nas equações 4.7 e 4.8.

#### 4.5 - Avaliação catalítica na oxidação do CO com O<sub>2</sub>

O desempenho dos catalisadores foi avaliado na reação de oxidação do monóxido de carbono com oxigênio em uma linha de testes catalíticos situada na sala de Reações Especiais do Laboratório de Catálise do DEQ-UFSCar ilustrada na Figura 4.7, onde (1) representa os cilindros de gases reagentes, (2) válvulas de abertura dos gases, (3) controlador dos gases, (4) controlador de pressão, (5) controlador de temperatura do vaporizador, (6) controlador de temperatura do forno, (7) vaporizador de água, (8) bomba peristáltica para adição de água, (9) forno e reator tubular, (10) condensador e (11) cromatógrafo a gás.

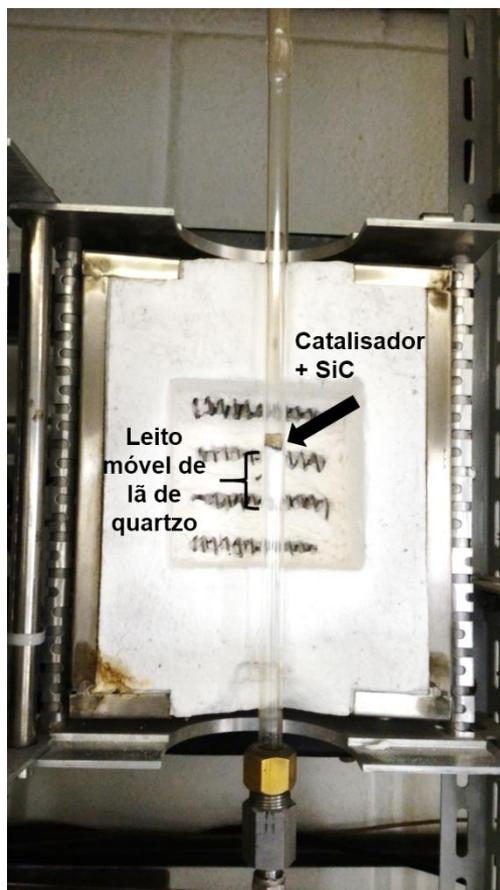
**Figura 4.7** - Ilustração da unidade de testes catalíticos.



**Fonte:** Acervo pessoal.

Os testes catalíticos foram realizados sob condições estacionárias em um reator tubular de quartzo e leito fixo de lã de quartzo (comprimento das fibras e 9  $\mu\text{m}$ ), conforme ilustrado na Figura 4.8. Utilizaram-se 50 mg de catalisador misturado com 50 mg de carbeto de silício (SiC), que atua como diluente e também homogeneizador da temperatura no leito catalítico, evitando a formação de pontos quentes decorrentes da energia liberada pela reação de oxidação.

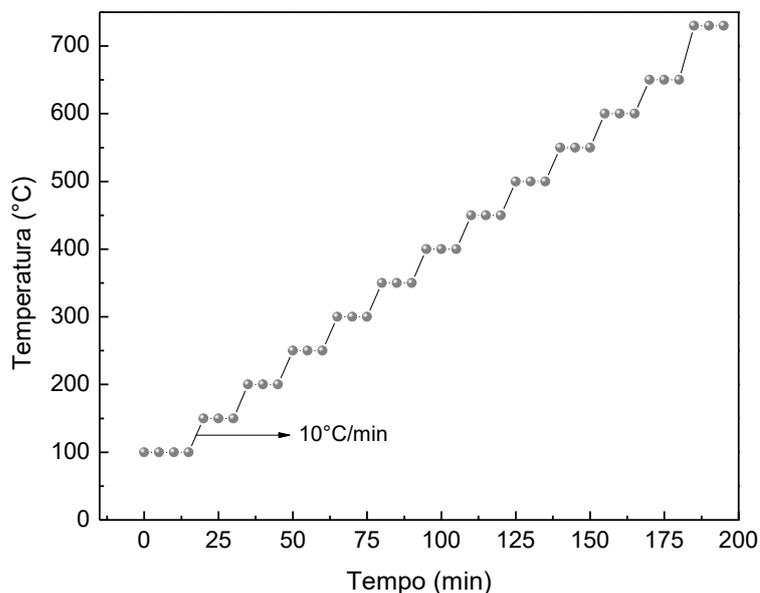
**Figura 4.8** - Ilustração do reator tubular contendo leito de lã de quartzo, carbeto de silício e catalisador.



**Fonte:** Acervo pessoal.

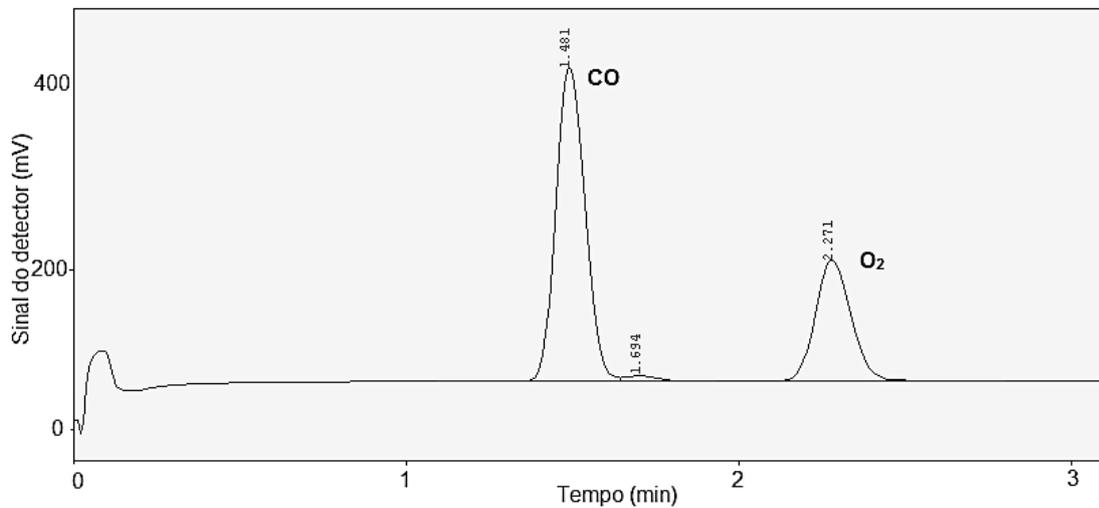
O reator contendo o catalisador foi alimentado com vazão total de  $36 \text{ mL min}^{-1}$  contendo  $0,67 \%$  em volume de CO e  $1,67 \%$  em volume de  $\text{O}_2$  com balanço em hélio, conseguido pela alimentação de  $24 \text{ mL min}^{-1}$  de uma mistura de  $1 \%$  (V/V) de CO em hélio e  $12 \text{ mL.min}^{-1}$  de uma mistura de  $5 \%$  (V/V) de  $\text{O}_2$  em hélio, com velocidade espacial (GHSV do inglês *gas hourly space velocity*) de  $12.100 \text{ h}^{-1}$ . Os ensaios catalíticos foram conduzidos entre  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $730 \text{ }^\circ\text{C}$  com incrementos de temperatura de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  (taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ ) com permanência de  $10 \text{ min}$  em cada temperatura, conforme apresentado na Figura 4.9, onde os pontos representam as injeções do efluente gasoso que sai no reator no cromatógrafo.

**Figura 4.9** - Perfil de aquecimento utilizados nos testes catalíticos na reação de oxidação do CO.



**Fonte:** Acervo pessoal.

O efluente gasoso foi analisado em linha por um cromatógrafo a gás marca Shimadzu modelo GC-17A, equipado com detector de condutividade térmica (DCT) e os gases separados em coluna de 5 metros aquecida a 40 °C, empacotada com peneira molecular tipo 13 X, sendo possível a monitoração da conversão de CO a CO<sub>2</sub> pela integração da área dos picos cromatográficos e também sendo possível a monitoração do consumo de O<sub>2</sub> por meio das áreas dos picos relativos a essa molécula, conforme ilustrado na Figura 4.10.

**Figura 4.10** - Cromatograma ilustrando os picos referentes ao monóxido de carbono e oxigênio.

**Fonte:** Acervo pessoal.

A atividade dos catalisadores foi avaliada por meio da conversão do reagente limitante monóxido de carbono, conforme ilustrado pela equação 4.9.

$$X_{CO} (\%) = \frac{[CO]_{entra} - [CO]_{sai}}{[CO]_{entra}} \times 100 \% \quad (4.9)$$

Onde  $X_{CO}$  representa a conversão de CO a  $CO_2$  em porcentagem,  $[CO]_{entra}$  e  $[CO]_{sai}$  são as áreas dos picos de CO obtida na análise de cromatografia gasosa. A conversão de oxigênio ( $X_{O_2}$ ) foi monitorada por meio da equação 4.10. Onde  $[O_2]_{entra}$  e  $[O_2]_{sai}$  são as áreas dos picos de  $O_2$  obtidas na análise de cromatografia.

$$X_{O_2} (\%) = \frac{[O_2]_{entra} - [O_2]_{sai}}{[O_2]_{entra}} \times 100 \% \quad (4.10)$$

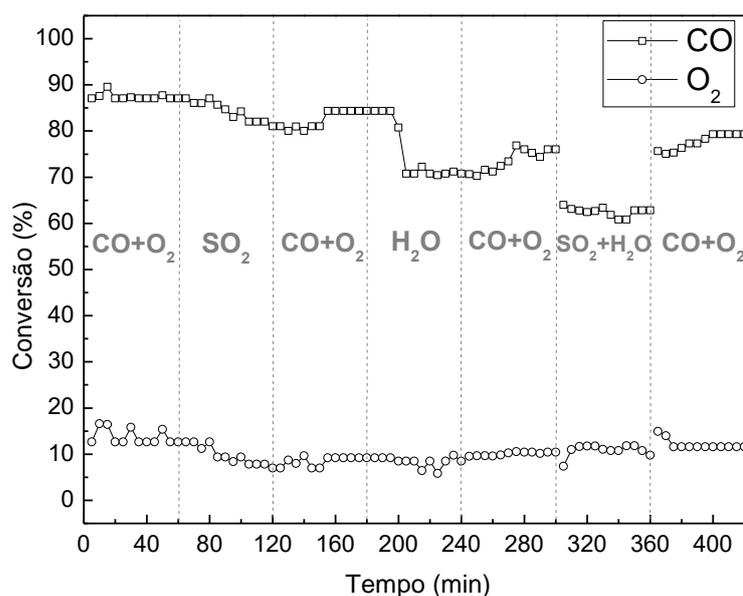
#### 4.6 - Avaliação catalítica na oxidação do CO com $O_2$ na presença de $SO_2$ e $H_2O$

Os testes catalíticos foram realizados em um reator tubular, operando sob condições estacionárias, confeccionado em quartzo e leito fixo (lã de quartzo, comprimento das fibras de  $9 \mu m$ ), conforme ilustrado na Figura 4.8. Utilizaram-se 50 mg de catalisador misturado com 50 mg de carvão de silício (SiC). O reator contendo o catalisador foi alimentado com fluxo gasoso de  $36 \text{ mL min}^{-1}$  contendo 0,67 % em volume de CO e 1,67 % em volume de  $O_2$  com balanço em hélio, conseguido pela

alimentação de  $24 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de uma mistura de 1 % (V/V) de CO em hélio e  $12 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de uma mistura de 5 % (V/V) de  $\text{O}_2$  em hélio.

Os ensaios catalíticos foram conduzidos na temperatura de  $730 \text{ }^\circ\text{C}$  e com permanência de 60 min para cada ciclo com interferentes. Os catalisadores foram avaliados em ciclos de 1 h com cada interferente, desta forma primeiro o catalisador ficou por 1 h somente na presença de CO e  $\text{O}_2$  e em seguida alimentado o  $\text{SO}_2$  à alimentação gasosa do reator na concentração de 450 ppm, (DISHMAN; DOOLIN; TULLOCK, 1998; BIN; YUAN, 2000) Após 60 min na presença de  $\text{SO}_2$ , o reator foi alimentado com uma corrente de  $36 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de hélio e após este período alimentado novamente a mistura gasosa de CO e  $\text{O}_2$  por mais 1 h. Depois de 1 h da alimentação contendo somente CO e  $\text{O}_2$ , foi alimentado o vapor de água à mistura gasosa na concentração de 10 % em volume, por 1 h. Após este período, o reator foi alimentado novamente somente com hélio por 1 h, seguido por alimentação com somente CO e  $\text{O}_2$  por 1 h. Em seguida, o reator foi alimentado com ambos os agentes interferentes por 1 h e após este período foi novamente alimentado somente com hélio por mais 1 h, seguido pela reação CO com  $\text{O}_2$  por mais 1 h. A Figura 4.11 ilustra os testes com interferentes na sequência em que foram executados, com a omissão dos ciclos de alimentação de hélio puro e omissão da alimentação de CO e  $\text{O}_2$  na presença dos interferentes  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Figura 4.11** - Avaliação catalítica na oxidação do CO com  $\text{O}_2$  com os ciclos de testes com interferentes.



Fonte: Acervo pessoal.



# **Capítulo 5**

## **Caracterização dos suportes de SBA-15**



## 5. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES DE SBA-15

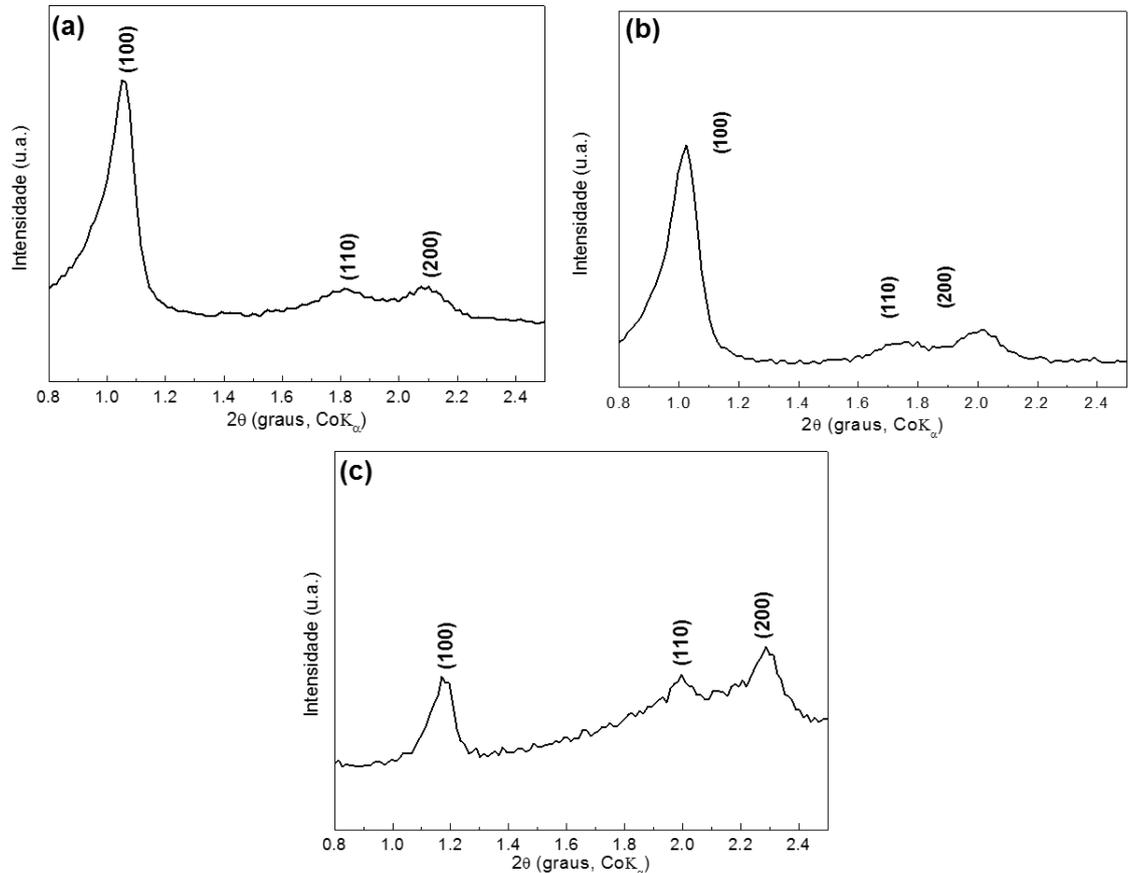
### 5.1 - Difractometria de raios X

A sílica mesoporosa do tipo SBA-15 é um dos materiais mesoporosos mais estudados devido às suas propriedades ajustáveis, tais como diâmetro de poros (6-30 nm), alta área superficial específica (600 e 1100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e boa espessura das paredes dos mesoporos (2 a 6 nm) e significativa microporosidade dentro das paredes dos mesoporos. Vale ressaltar que as principais características da SBA-15 que a torna estável hidrotérmicamente frente a outras sílicas mesoporosas, tais como a família da MCM, são as espessas paredes dos poros e também a existência de microporos em sua estrutura (SHAKERI et al., 2013).

A Figura 5.1 apresenta os difratogramas de raios X em baixo ângulo dos suportes de SBA-15, ou seja, na região de 0,8 a 2,5°, faixa que contém os principais picos referentes à estrutura de materiais mesoporosos com arranjo ordenado de poros. Aqui são apresentados os difratogramas dos suportes de SBA-15 preparados por três diferentes métodos: (i) síntese convencional (SBA-15-CHT), (ii) síntese utilizando radiação de micro-ondas (SBA-15-MW), e (iii) síntese *one-pot* (SBA-15-OP).

As sílicas mesoestruturadas possuem três picos bem definidos que são indexados às reflexões de Bragg (100), (110) e (200), conforme indicado nos difratogramas da Figura 5.1. Estes três picos bem definidos são típicos da sílica mesoporosa tipo SBA-15, confirmando, portanto, a formação da estrutura hexagonal com mesoporos bem organizados e definidos, característicos da simetria *p6mm* (ZHAO et al., 1998; HSU et al., 2007). A intensidade do pico indexado à reflexão de Bragg (100) reflete o quão bem organizada está a rede hexagonal da SBA-15, e desta forma, é possível observar uma redução da intensidade deste pico para a SBA-15 preparada pelo método "*one-pot*" (SBA-15 OP), indicando uma sílica mesoporosa com menor organização estrutural, quando comparada com as sílicas preparadas pelos métodos CHT e MW (ZHAO et al., 1998; HSU et al., 2007).

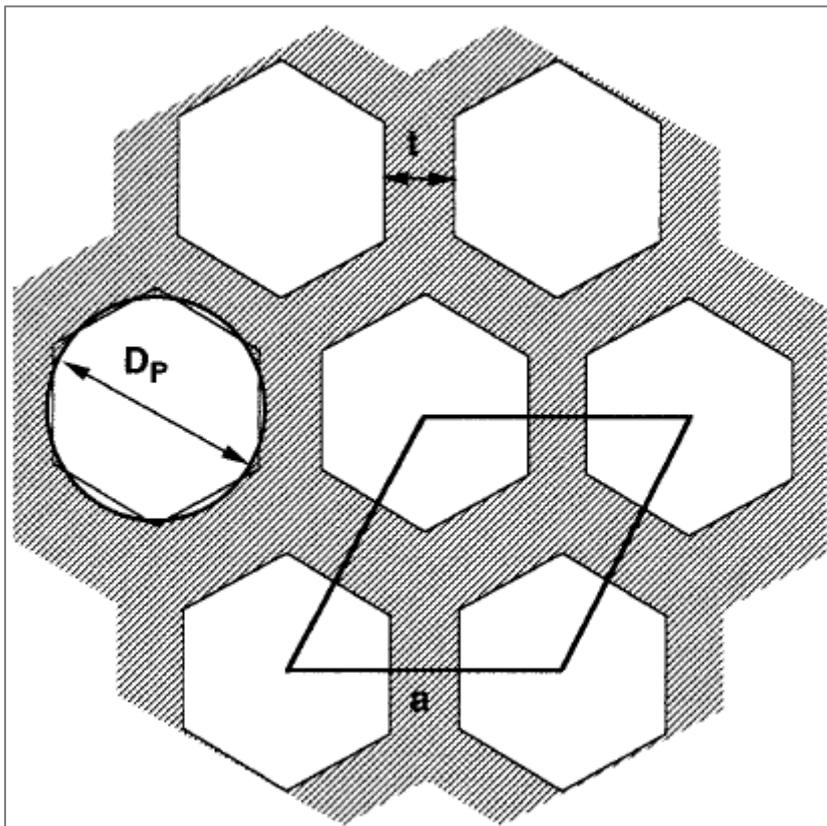
**Figura 5.1** - DRX em baixo ângulo das sílicas mesoporosas (a) SBA-15 CHT, (b) SBA-15 MW e (c) SBA-15 OP.



Fonte: Acervo pessoal.

Além disso, a partir dos difratogramas em baixo ângulo é possível calcular dois parâmetros estruturais muito importantes para a confirmação da estrutura hexagonal da SBA-15. O primeiro parâmetro é a distância interplanar ( $d_{100}$ ), calculada com base no ângulo de Bragg referente ao plano (100) que reflete a organização da estrutura mesoporosa. Outro parâmetro importante é a distância interporos ( $a$ ), que representa a distância entre o centro de um mesoporo e o centro do mesoporo vizinho, conforme indicado na Figura 5.2 (ZHAO et al., 1998; GALARNEAU et al., 2001, 2002). A Figura 5.2 além de indicar a distância interporos,  $a$ , também indica os parâmetros  $t$  e  $D_p$ , que são respectivamente, associados à espessura da parede dos mesoporos e ao diâmetro dos mesoporos, parâmetros que serão retomados na discussão das propriedades texturais destes materiais.

**Figura 5.2** - Representação esquemática da estrutura hexagonal da SBA-15 e indicação dos parâmetros  $D_p$ ,  $a$ , e  $t$ .



Fonte: Adaptado de Galarneau et al. (2001)

A Tabela 5.1 apresenta os valores de distância interplanar ( $d_{100}$ ) e a distância interporos ( $a$ ) em angstroms. Vale ressaltar que estes valores estão em acordo com os valores típicos da SBA-15 relatados na literatura (ZHAO et al., 1998; GALARNEAU et al., 2001, 2002; HSU et al., 2007). Observa-se uma progressiva redução de ambos os parâmetros seguindo a seguinte ordem decrescente: SBA-15-CHT > SBA-15-MW > SBA-15-OP. O método de síntese “one-pot” produziu a SBA-15 com menores valores de distância interplanar e dimensão de cela unitária, refletindo a contração da rede hexagonal.

**Tabela 5.1** - Distâncias interplanares e dimensões da cela unitária das sílicas mesoporosas SBA-15 preparadas pelos métodos CHT, MW e OP.

Suporte	Distância interplanar ( $d_{100}$ ) (Å)	Dimensão da cela unitária ( $a$ ) (Å)
SBA-15 CHT	96,8	111,8
SBA-15 MW	89,9	103,8
SBA-15 OP	87,7	101,2

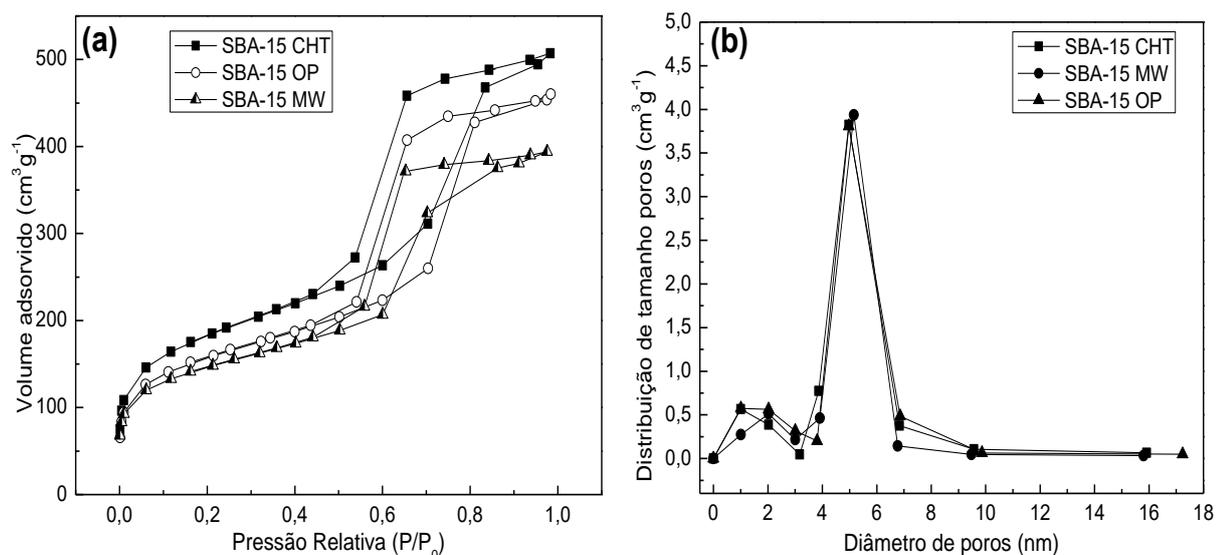
Fonte: Acervo pessoal.

## 5.2 - Caracterização textural

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e as curvas de distribuição de poros das sílicas mesoporosas SBA-15 sintetizadas pelos três diferentes métodos são apresentadas na Figura 5.3, e os valores referentes à caracterização textural são apresentados na Tabela 5.2. É possível observar três regiões bem definidas nas isotermas dos suportes de SBA-15: (i) adsorção monocamada-multicamada; (ii) condensação capilar e (iii) adsorção multicamada na superfície externa da sílica (ZHAO et al., 1998).

O primeiro evento marcado pelo aumento da capacidade de adsorção em pressões relativas baixas ( $P/P_0 < 0,1$ ) é devido à adsorção de uma monocamada de moléculas de nitrogênio na superfície dos microporos presentes no material e também devido ao início da formação da monocamada/multicamada nos mesoporos. O desvio que ocorre em pressões relativas acima de  $P/P_0 = 0,4$ , que marca o segundo evento, é associado ao preenchimento progressivo dos mesoporos presentes nos canais principais, também chamados de mesoporos primários, pelo processo de condensação capilar do nitrogênio. O terceiro evento que ocorre em altas pressões relativas ( $P/P_0 > 0,9$ ) é devido à formação de multicamadas de moléculas de nitrogênio na superfície externa do material (ZHAO et al., 1998).

**Figura 5.3** - Caracterização textural das sílicas mesoporosas SBA-15 (a) isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  e (b) distribuição de poros.



Fonte: Acervo pessoal.

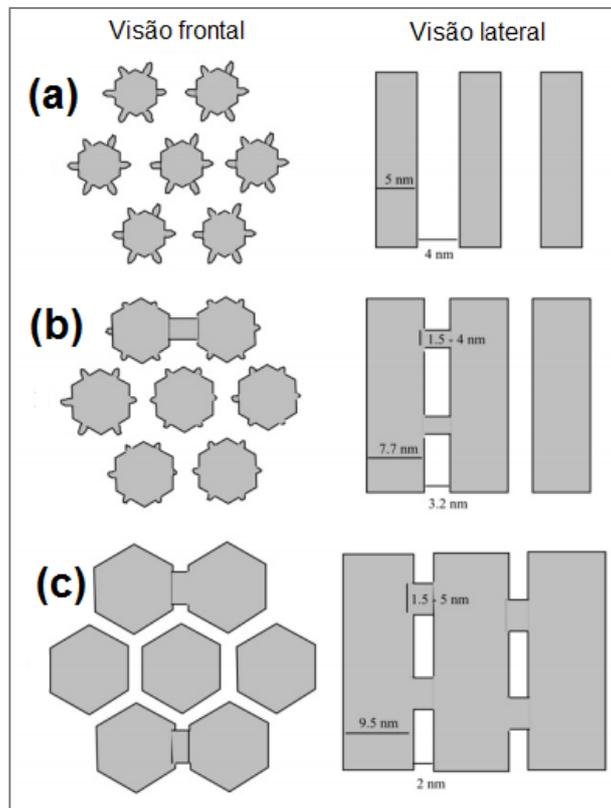
**Tabela 5.2** - Valores referentes à caracterização textural das sílicas mesoporosas SBA-15 sintetizadas por diferentes métodos.

<b>Suporte</b>	<b>S<sub>B.E.T.</sub> (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>S<sub>micro</sub> (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>micro</sub> (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>T</sub>/V<sub>micro</sub> (%)</b>	<b>D<sub>p</sub> B.J.H. (nm)</b>	<b>t (nm)</b>
<b>SBA-15 CHT</b>	619,0	112,4	0,715	0,061	8,5	5,1	6,0
<b>SBA-15 MW</b>	505,8	125,27	0,645	0,066	10,2	5,0	5,0
<b>SBA-15 OP</b>	528,2	110,3	0,654	0,060	9,1	5,3	5,1

Fonte: Acervo pessoal.

As medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio deram origem a isotermas do tipo IV e com histerese do tipo H2, de acordo com classificação da IUPAC (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999), sendo que este tipo de isoterma e loop de histerese é característico de materiais mesoporos com poros bem definidos e com arranjo regular. Os valores de área superficial específica, diâmetro de poros e volume de poros dos suportes de SBA-15 obtidos pelos três diferentes métodos estão em bom acordo com os valores tipicamente apresentados na literatura (ZHAO et al., 1998; GALARNEAU et al., 2001, 2002; HSU et al., 2007). As curvas de distribuição de tamanho de poros apresentadas na Figura 5.3 revelam uma distribuição estreita de tamanho de poros, com distribuição máxima, para todos os suportes, próxima a 5 nm. Além disso, é possível observar também um segundo máximo de distribuição com valor inferior a 2 nm, indicando a presença de microporos nestes materiais. Além dos tradicionais mesoporos presentes na estrutura da SBA-15, também foi possível observar a presença de microporos e significativa área de microporos, conforme apresentado na Tabela 5.2 e também pela curva de distribuição de poros na Figura 5.3. A sílica mesoporosa do tipo SBA-15 é composta por mesoporos uniformes e em arranjo hexagonal (mesoporos primários) e mesoporos presentes entre as paredes dos mesoporos primários da matriz de sílica (mesoporos secundários). Além disso, há também a presença de microporos que são gerados dentro das paredes dos mesoporos primários, conforme ilustrado pela Figura 5.4.

**Figura 5.4** - Representação esquemática da estrutura mesoporosa da SBA-15: (a) possuindo microporos e com mesoporos não conectados; (b) possuindo microporos e mesoporos interconectados e (c) sem microporos e com conexão entre os mesoporos.



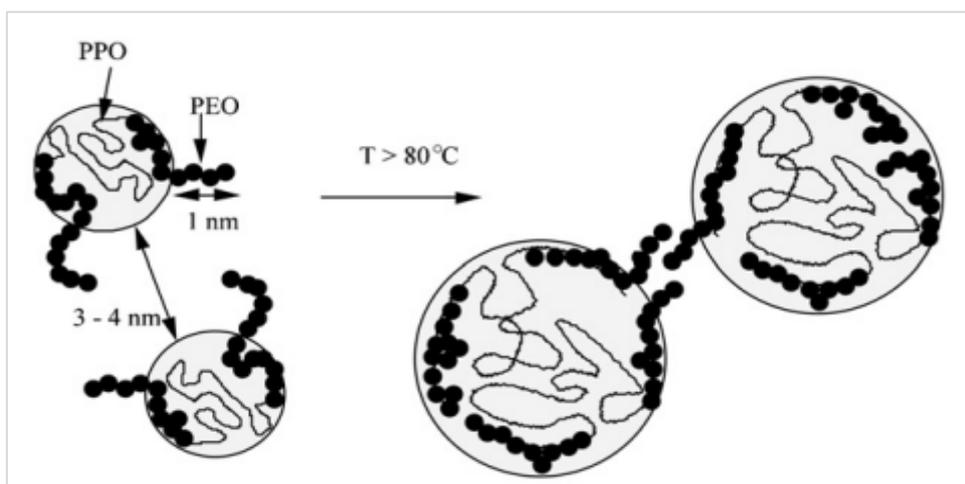
**Acervo:** Adaptado de Galarneau et al.(2002).

Galarneau et al. (2002) propuseram que a condição de máxima formação de microporos é alcançada quando a síntese da SBA-15 é conduzida em temperaturas dentro da faixa de 80 °C a 100 °C. Além disso foi proposto que quando a síntese é conduzida em temperaturas mais brandas, entre 35 °C e 65 °C, ocorre a formação de mesoporos não conectados, sem a presença de microporos e que quando a síntese é realizada em condições de temperaturas mais drásticas (>130 °C) ocorre a formação apenas dos mesoporos principais interconectados por mesoporos secundários. A SBA-15 ao contrário de outras sílicas mesoporosas, como por exemplo as sílicas da família MCM, contém microporos dentro das paredes dos mesoporos primários, formando uma rede tridimensional de microporos conectados com os mesoporos. É bem reportado que a presença de microporosidade na estrutura da SBA-15 é um dos fatores cruciais para a maior estabilidade hidrotérmica deste tipo de material, quando comparado a outras sílicas mesoporosas (GALARNEAU et al., 2001, 2002).

A geração de microporosidade nas paredes dos mesoporos primários é proposta ocorrer por meio de uma coroa ou halo gerado em torno das micelas nos

momentos iniciais de síntese da SBA-15. Essa coroa é criada pela oclusão parcial das cadeias hidrofílicas de óxido de polietileno (porção PEO do surfactante Pluronic®P123) dentro da matriz de sílica, que após a calcinação do material é removido dando origem aos microporos (IMPEROR-CLERC; DAVIDSON; DAVIDSON, 2000; VRADMAN; TITELMAN; HERSKOWITZ, 2006). A Figura 5.5 apresenta um esquema da formação dos microporos por meio da oclusão das cadeias de PEO na matriz de sílica.

**Figura 5.5** - Ilustração da oclusão das cadeias de PEO dentro da matriz de sílica que dão origem aos microporos na SBA-15.



Fonte: Adaptado de Galarneau (2002).

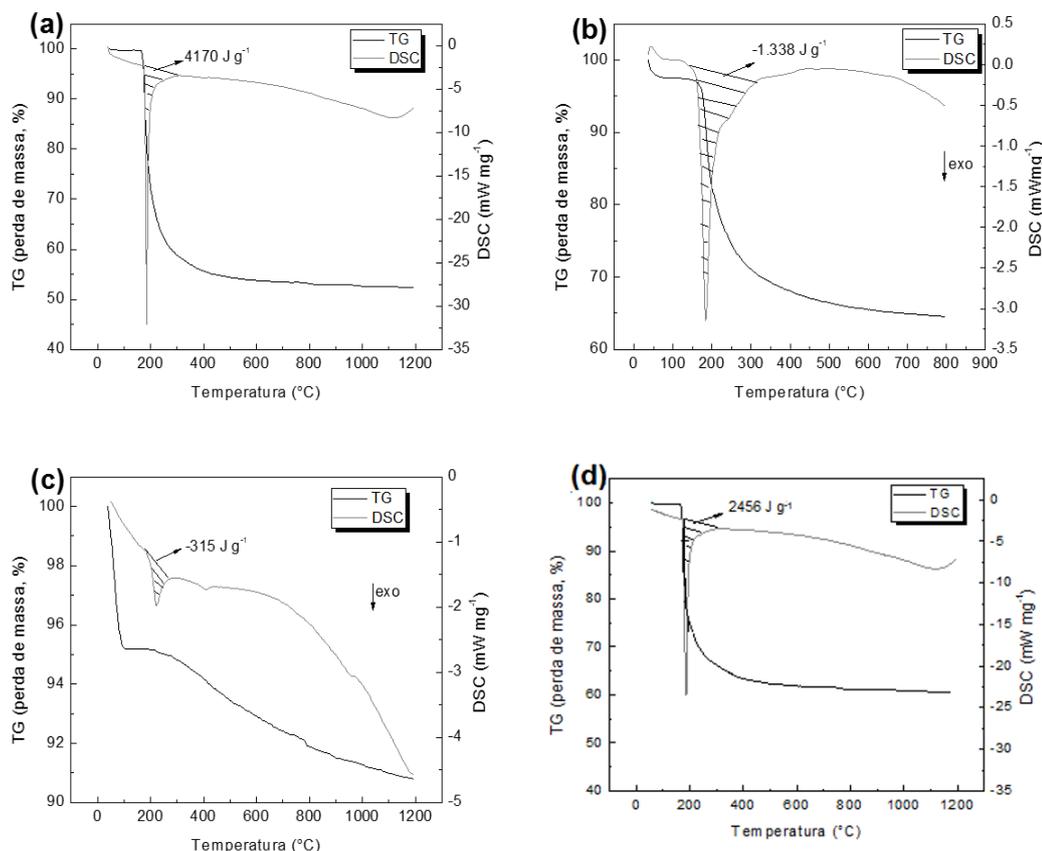
Vale ressaltar que os volumes de microporos apresentados na Tabela 5.2 são condizentes com os valores tipicamente reportados, sendo esperado porcentagens de microporos presentes na estrutura mesoporosa na faixa de 8 a 16 % (GALARNEAU et al., 2001, 2002; LI et al., 2010; KJELLMAN et al., 2013). É interessante notar que a maior porcentagem de microporos foi obtida pela SBA-15 sintetizada utilizando o método MW. Esta maior quantidade de microporos é devido à melhor distribuição de calor, de forma homogênea, quando comparada com os métodos de síntese convencional que utilizam aquecimento com banho de óleo (NEWALKAR; KOMARNENI; KATSUKI, 2000). Uma melhor distribuição da temperatura no meio reacional causa uma maior desidratação das micelas formadas nos estágios iniciais de síntese da SBA-15, e a maior desidratação das micelas causa maior oclusão das cadeias de PEO, conforme já ilustrado na Figura 5.5.

### 5.3 - Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial

A Figura 5.6 apresenta as curvas de TG e DSC dos precursores dos suportes de SBA-15 sintetizados pelos três diferentes métodos, e além disso, apresenta também as curvas de TG e DSC do suporte de SBA-15 sintetizado pelo método MW, usando radiação de micro-ondas, após a remoção do surfactante, que também foi realizada utilizando a radiação de micro-ondas.

As curvas de TG mostram uma perda de massa total de 48 %, 36 % e 40 % para os precursores dos suportes de SBA-15 sintetizados, respectivamente, pelos métodos CHT, MW e OP. Estas curvas de perda de massa são compostas por dois eventos distintos que se apresentam sobrepostos, sendo o primeiro, que ocorre em temperaturas entre 80 °C e 120 °C, relacionado com a dessorção de moléculas de água e o segundo, que ocorre em temperaturas superiores a 145 °C é atribuído à decomposição das espécies orgânicas do surfactante (ZHAO et al., 1998). Além disso, estes dois eventos geram um pico exotérmico nas curvas de DSC bem definido e próximo a 200 °C com energias envolvidas nestes processos na faixa de 1338 a 4170 J.g<sup>-1</sup>. Foi realizada a análise de TG-DSC do suporte de SBA-15 obtido pelo método MW após a remoção do surfactante por extração com mistura de solventes (etanol e hexano) para verificar a eficiência deste processo. É possível observar uma perda de massa total de 9,2 %, sendo a curva de perda de massa claramente dividida em 2 eventos, sendo o primeiro evento associado à perda de moléculas de água e responsável por 4,8 % da perda da massa e o segundo evento associado à decomposição das moléculas do surfactante remanescentes e responsável por uma perda de massa de 4,4 %. Este resultado comprova a eficiência do método de remoção do surfactante utilizando extração com uma mistura de solventes e radiação de micro-ondas como fonte de aquecimento.

**Figura 5.6** - Curvas de TG e DSC dos precursores das sílicas tipo SBA-15 preparadas pelos métodos (a) CHT, (b) MW e (d) OP, e também da SBA-15-MW obtida após remoção de surfactante (c).



**Fonte:** Acervo pessoal.

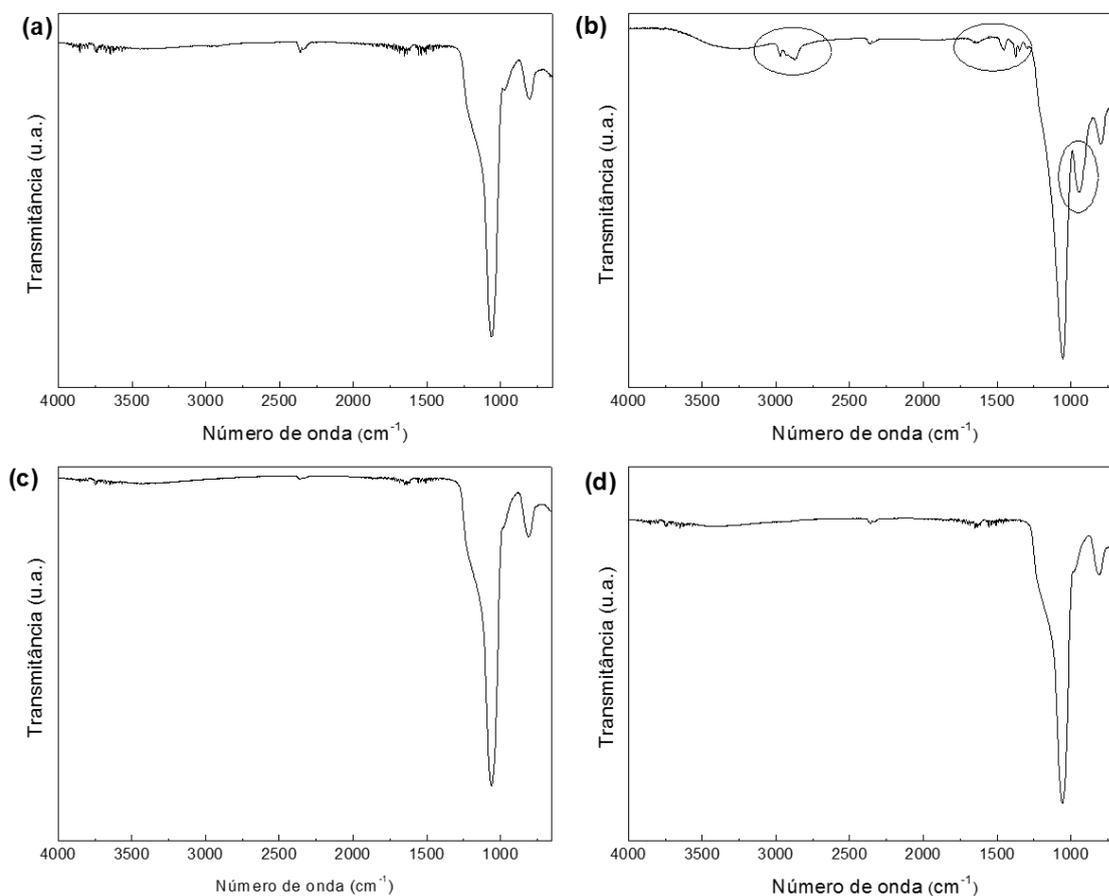
É interessante ressaltar que o precursor da SBA-15 sintetizado pelo método CHT apresentou maior perda de massa e maior energia associada a estes eventos, e por outro lado, o precursor da SBA-15 sintetizado utilizando radiação de micro-ondas (método MW) apresentou a menor perda de massa (36 %) entre os precursores estudados. Newalkar et al. (2001) em seu estudo termogravimétrico com precursores de SBA-15 sintetizados utilizando radiação de micro-ondas em diferentes temperaturas e com diferentes fontes de silício observaram diferenças significativas nas perdas de massa destes precursores e atribuíram estas diferenças às distintas interações desenvolvidas entre a rede de sílica e as moléculas do surfactante, onde foi proposto que maiores interações levaram a menores valores de perda de massa. Além disso, foi proposto também que a radiação de micro-ondas aplicada à síntese de sílicas mesoporosas tipo SBA-15 leva à obtenção de precursores com maior interação entre a matriz de sílica e as moléculas do surfactante, levando à formação

de uma estrutura mais compactada, como consequência da efetiva transferência de calor.

#### 5.4 - Espectroscopia na região do infravermelho médio

Os espectros de infravermelho dos suportes de SBA-15 sintetizados pelos métodos CHT, MW e OP e do precursor obtido pelo método MW antes da etapa de remoção do surfactante são apresentados na Figura 5.7.

**Figura 5.7** - Espectros de infravermelho das sílicas tipo SBA-15 preparadas pelos métodos (a) CHT, (c) MW e (d) OP, e também do precursor obtido pelo método MW (b).



Fonte: Acervo pessoal.

Os espectros de infravermelho dos suportes de SBA-15 são compostos por uma banda alargada na região de 3500 a 3000 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento da ligação O-H presentes nos grupos silanol e também em moléculas de água adsorvidas, gerando também um ombro em 1630 cm<sup>-1</sup> relativo à deformação angular destes grupos (LAI et al., 2009). No espectro do precursor da SBA-15 preparada pelo

método MW estão presentes bandas na região de 2865 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  e 1375 a 1475  $\text{cm}^{-1}$ , indicadas pelos círculos no espectro, que são atribuídas aos estiramentos e deformações angulares das ligações C-H das moléculas do surfactante (LAI et al., 2009). Observa-se que após o processo de remoção do surfactante pelos métodos utilizando micro-ondas ou calcinação, estas bandas não estão presentes nos espectros das sílicas tipo SBA-15, indicando que ambos os métodos foram eficientes na remoção do surfactante.

Além das bandas já descritas também é possível observar a presença de uma banda intensa centrada em 1050  $\text{cm}^{-1}$  e uma banda um pouco menos intensa em 815  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas ao estiramento das ligações Si-O-Si na rede da sílica.

### 5.5 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

A Figura 5.8 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR) dos suportes de SBA-15 sintetizados pelos três diferentes métodos estudados e a Tabela 5.3 apresenta os valores de dimensão de cela unitária ( $a_{\text{MET}}$ ), distância entre o centro de um poro ao centro do poro vizinho ( $t_{\text{MET}}$ ), e de diâmetro dos poros ( $D_{\text{pMET}}$ ) obtidos pelas microscopias, como comparação com os valores obtidos por DRX e fisissorção de nitrogênio, respectivamente.

**Tabela 5.3** - Comparação dos valores de diâmetro de poros, dimensão de cela e espessura da parede dos poros obtidos por DRX, fisissorção de  $\text{N}_2$  com os valores obtidos por MET-AR.

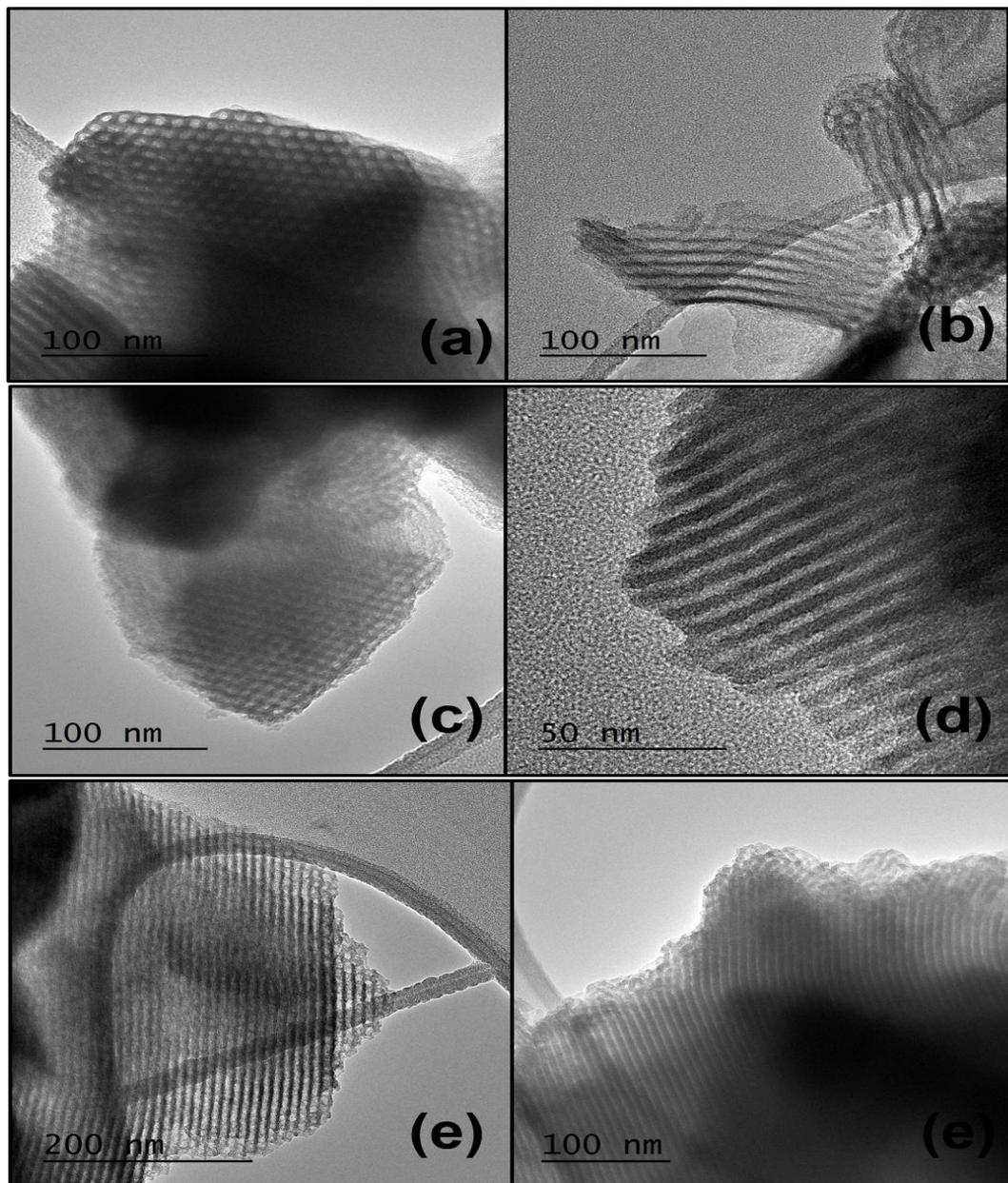
Suporte	Dp B.J.H. (nm)	Dp <sub>TEM</sub> (nm)	a <sub>DRX</sub> (nm)	a <sub>MET</sub> (nm)	t <sub>DRX</sub> (nm)	t <sub>MET</sub> (nm)
SBA-15 CHT	5,1	5,4	11,2	10,9	6,0	5,2
SBA-15 MW	5,0	5,6	10,4	10,4	5,0	4,6
SBA-15 OP	5,3	5,2	10,1	9,6	5,1	4,8

Fonte: Acervo pessoal.

É possível observar que independentemente do método de síntese utilizado as imagens de MET-AR revelaram a formação de estrutura bem ordenada de mesoporos hexagonais (canais monodimensionais) e a estrutura hexagonal bidimensional, característicos da SBA-15 (DU et al., 2008; DOS SANTOS et al., 2013). As Figuras 5.8a, 5.8c e 5.8e são imagens paralelas aos mesoporos hexagonais e as Figuras 5.8b, 5.8d e 5.8f são imagens perpendiculares aos mesoporos. Todas as

imagens ilustram a formação dos mesoporos ordenados e hexagonais do tipo colmeia, bastante característica da SBA-15. Além disso, é possível observar que os valores de dimensão de cela e os valores de diâmetro de poros calculados com base nas imagens de MET-AR estão bem próximos aos valores obtidos por DRX e por fisissorção de nitrogênio.

**Figura 5.8** - Imagens MET-AR dos suportes de sílica SBA-15 obtidos pelos métodos (a) e (b) CHT, (c) e (d) MW, (e) e (f) OP.

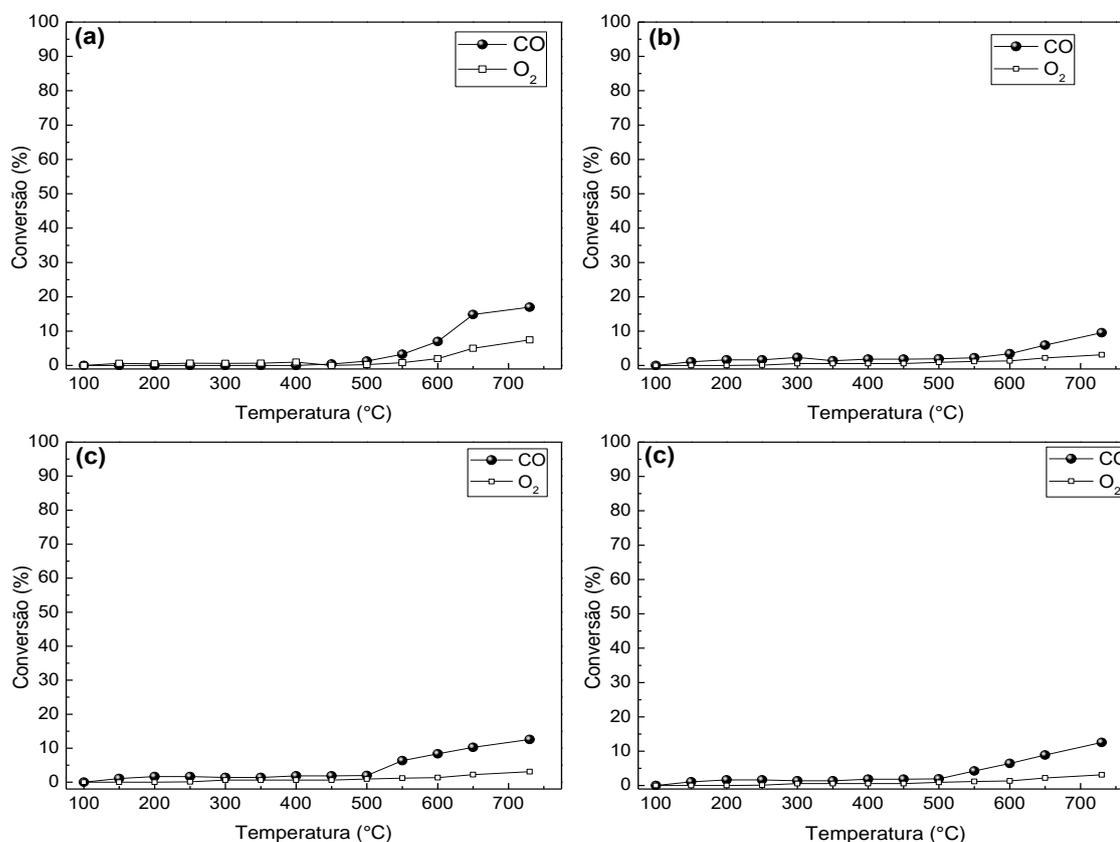


Fonte: Acervo pessoal.

## 5.6 - Avaliação catalítica na oxidação do CO com O<sub>2</sub>

Antes da avaliação catalítica dos suportes puros de SBA-15 foi realizada a avaliação do reator catalítico contendo apenas os componentes inertes, ou seja, lã de quartzo e carvão de silício, para avaliação de possíveis contaminações do reator e também para avaliar o efeito da temperatura na oxidação do CO na ausência de catalisador. A apresenta as conversões de CO a CO<sub>2</sub> e consumo de O<sub>2</sub> para o reator com inertes e também para os suportes puros de SBA-15. A conversão máxima de CO para o reator com inertes a 730 °C foi de 15 %, indicando, portanto, que a reação térmica para a conversão do CO nesta temperatura não possui efeito muito pronunciado. Já os testes catalíticos conduzidos com o reator contendo os inertes e os suportes puros de SBA-15 também revelou baixas conversões, na faixa de 9 a 12 % de conversão de CO a CO<sub>2</sub> e consumo de oxigênio em torno de 3 % na temperatura de 730 °C.

**Figura 5.9** - Curvas de conversão de CO a CO<sub>2</sub> e consumo de O<sub>2</sub> do (a) reator com lã de quartzo e SiC, e dos suportes (b) SBA-CHT, (c) SBA-MW e (d) SBA-OP.



Fonte: Acervo pessoal

As caracterizações morfológicas e texturais dos suportes de SBA-15 revelam que os métodos OP e MW foram eficientes para obtenção do material com características bem semelhantes às observadas para o suporte obtida pelo método convencional (CHT). Desta forma, é importante ressaltar que o suporte SBA-15-MW foi obtido com redução do tempo de síntese de cerca de 95 % quando comparado ao método de síntese tradicional, representando uma grande economia energética e de tempo operacional. Além disso, o suporte SBA-15-OP foi preparado representando economia de água e tempo operacional, uma vez que este material é obtido sem a etapa de lavagem após o período de tratamento hidrotérmico.

# **Capítulo 6**

## **Catalisadores de cobalto e/ou manganês suportados em SBA-15**



## 6. CATALISADORES DE COBALTO, MANGANÊS E COBALTO-MANGANÊS SUPORTADOS EM SBA-15

### 6.1 - Análise química elementar obtida por espectrometria de absorção atômica

A Tabela 6.1 apresenta os valores de teores nominais de cobalto, manganês e cobalto-manganês nos catalisadores monometálicos e bimetálicos, bem como os teores experimentais obtidos por espectroscopia de absorção atômica (EAA).

**Tabela 6.1** - Análise química elementar obtida por EAA dos catalisadores de Co e/ou Mn.

Catalisador	Teor nominal de metal (% m/m)		Teor experimental de metal (% m/m)	
	Co	Mn	Co	Mn
<b>SBCo-Op</b>	10	---	9,5	---
<b>SBCo-IM</b>	10	---	10,4	---
<b>SBCo-DP</b>	10	---	9,6	---
<b>SBMn-Op</b>	---	10	---	9,6
<b>SBMn-IM</b>	---	10	---	10,2
<b>SBMn-DP</b>	---	10	---	10,4
<b>SBCoMn-Op</b>	5	5	5,2	5,3
<b>SBCoMn-IM</b>	5	5	5,4	5,1
<b>SBCoMn-DP</b>	5	5	4,9	4,8

Fonte: Acervo pessoal.

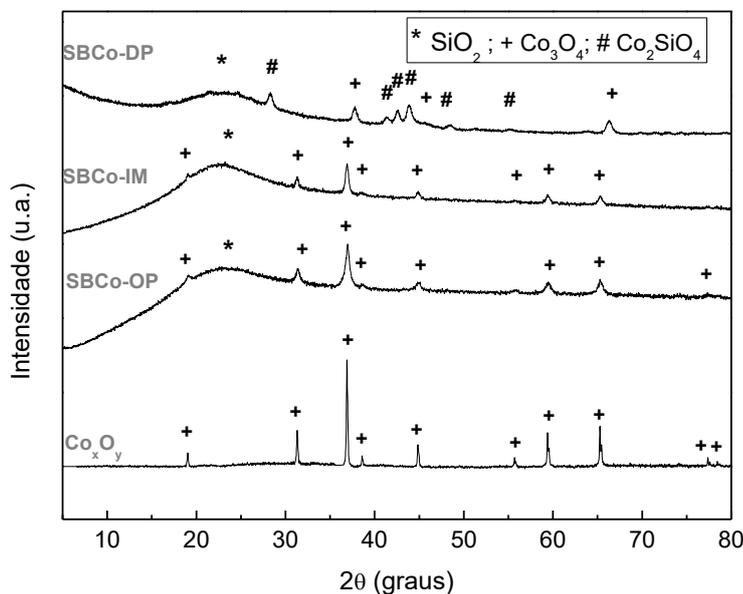
É possível observar a proximidade entre os valores experimentais dos teores de cobalto ou manganês nos catalisadores monometálicos e cobalto-manganês nos catalisadores bimetálicos obtidos por EAA com os valores nominais. A pequena discrepância observada entre os valores se deve aos erros experimentais associados ao processo de abertura das amostras utilizando digestão ácida e também pela natureza higroscópica dos sais precursores de cobalto e manganês, nitrato de cobalto (II) e nitrato de manganês (II), utilizados em todos os métodos de preparação dos catalisadores.

## 6.2- Difractometria de raios X

A Figura 6.1 apresenta os difratogramas de raios X na região de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  dos catalisadores monometálicos de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP, bem como o difratograma do óxido de cobalto ( $\text{Co}_x\text{O}_y$ ) obtido pela calcinação do nitrato de cobalto nas mesmas condições de calcinação dos catalisadores.

O difratograma do óxido de cobalto obtido pela calcinação do nitrato de cobalto é composto apenas por picos de difração referentes ao óxido de cobalto de valência mista  $\text{Co}_3\text{O}_4$  do tipo espinélio (JCPDS 42-1467), indicado pelo sinal + nos difratogramas. Os difratogramas dos catalisadores de cobalto são compostos por halos na região de  $15$  a  $30^\circ$  que são atribuídos à presença da sílica amorfa, indicado pelo asterisco nos difratogramas e além disso, é possível observar também a presença de picos referentes à cristalização do óxido de cobalto como óxido de cobalto de valência mista  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (também indicado pelo sinal +).

**Figura 6.1** - Difratogramas de raios X do óxido mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.



**Fonte:** Acervo pessoal.

É possível observar a presença de picos referentes ao óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bem intensos nos difratogramas dos catalisadores preparados pelo método OP e IM, enquanto que no catalisador preparado pelo método de deposição-precipitação utilizando radiação de micro-ondas há a presença apenas de três picos referentes ao

$\text{Co}_3\text{O}_4$  em  $2\theta$  igual a  $35,9^\circ$ ,  $59,9^\circ$  e  $66,3^\circ$ , sendo os demais picos referentes ao silicato de cobalto  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  (JCPDS 87-0053). Kogelbauer et al. (1995) em seu estudo de catalisadores de cobalto suportados em sílica observaram que a formação de silicato de cobalto é favorecida em condições hidrotermais, sob pressão autógena e em altas temperaturas (150 a  $220^\circ\text{C}$ ). O refinamento do difratograma do catalisador obtido pelo método DP revelou a presença de 55,5 % da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e 44,5 % da fase  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ . A Tabela 6.2 apresenta os diâmetros médios dos cristalitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  calculados utilizando a largura a meia altura dos picos presentes em  $2\theta$  na faixa de  $35,9^\circ$  a  $36,7^\circ$ , que são referentes ao plano de reflexão (311) da fase cristalina.

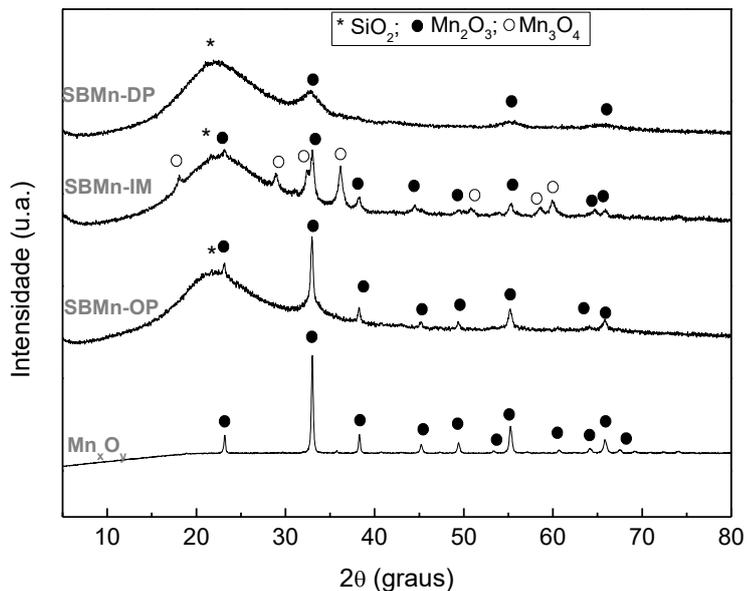
**Tabela 6.2** - Diâmetro médio dos cristalitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nos catalisadores de cobalto.

Catalisador	Diâmetro médio dos cristalitos de $\text{Co}_3\text{O}_4$ (nm)
$\text{Co}_x\text{O}_y$	68,2
<b>SBCo-OP</b>	31,7
<b>SBCo-IM</b>	14,2
<b>SBCo-DP</b>	6,9

Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 6.2 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores de manganês suportados em SBA-15 e sintetizados pelos métodos OP, IM e DP. A calcinação do nitrato de manganês (II), utilizado como sal precursor do óxido de manganês nos diferentes métodos de síntese, levou à formação apenas do óxido de manganês do tipo  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (JCDPS 73-1826), também chamado de bixbyita, e indicado no difratograma pelo símbolo •, onde o manganês está presente apenas no estado de oxidação +3. Da mesma forma, os difratogramas dos catalisadores suportados em SBA-15 preparados pelos métodos OP e DP são formados pelos picos do óxido de manganês (III),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , e também pelo halo (indicado pelo \*) que é característico da formação de sílica amorfa. Por outro lado, o difratograma do catalisador obtido pelo método IM é formado pelo halo característico da sílica amorfa, por picos referentes ao óxido  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e também por picos referentes ao óxido de manganês misto,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (JCPDS 24-734), também chamado de hausmanita, que é um óxido composto por cátions de manganês nos estados de oxidação +2 e +3, e indicado nos difratogramas pelo símbolo ◐.

**Figura 6.2** - Difratomogramas de raios-X do óxido mássico de  $Mn_xO_y$  e dos catalisadores de manganês suportados em SBA-15 preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

É interessante notar que o catalisador de manganês preparado pelo método de deposição-precipitação é formado por picos de difração relativos ao óxido de manganês bastante alargados, como consequência da melhor dispersão do óxido sobre o suporte e formação de menores partículas de  $Mn_2O_3$ . A Tabela 6.3 apresenta os valores dos cristalitas dos óxidos de manganês para o óxido de manganês mássico e para os catalisadores de manganês.

**Tabela 6.3** - Diâmetro médio dos cristalitas dos óxidos de manganês formados no óxido mássico  $MnO_x$  e nos catalisadores de manganês.

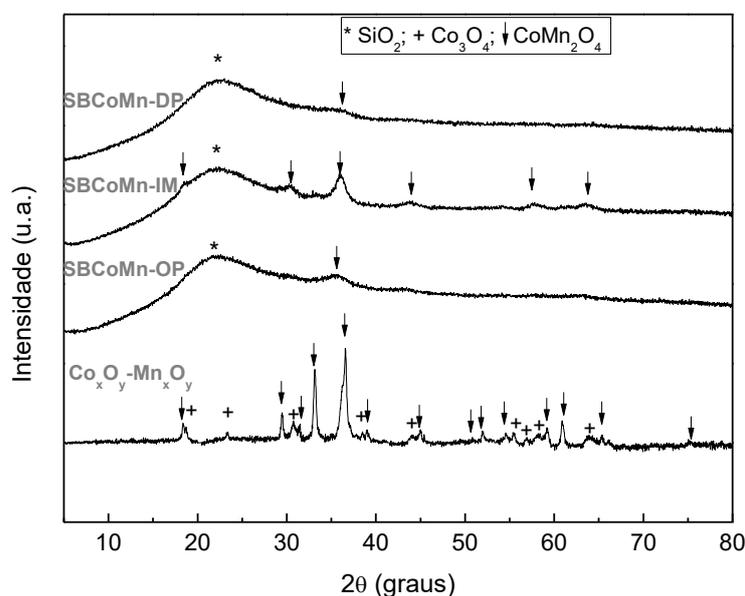
Catalisador	Diâmetro médio dos cristalitas (nm)	Fase cristalina
$Mn_xO_y$	37,3	$Mn_2O_3$
SBMn-OP	18,2	$Mn_2O_3$
SBMn-IM	10,9	$Mn_2O_3$
	14,7	$Mn_3O_4$
SBMn-DP	6,6	$Mn_2O_3$

Fonte: Acervo pessoal.

Os difratogramas de raios X do óxido mássico misto  $Co_xO_y-Mn_xO_y$  e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentados na Figura 6.3. O difratograma do óxido mássico misto  $Co_xO_y-$

MnOx, obtido pela calcinação de uma mistura de 1:1 de nitrato de cobalto e nitrato de manganês, é composto por picos referentes à cristalização do óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e por picos da fase  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  com estrutura tetragonal (JCPDS 23-1237), também chamado de manganita de cobalto, indicado no difratograma pelo símbolo ↓, na qual os cátions de cobalto possuem estado de oxidação +2 e os cátions de manganês possuem estado de oxidação +3. O refinamento do difratograma do óxido mássico misto revelou a presença de 16,1 % de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e 83,9 % de  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ . A formação de  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  foi reportada por Mirzaei et al. (2006) em seu estudo de catalisadores a base de Co e Mn para a reação de Fischer-Tropsch e preparados por precipitação, onde foi observado que independente do tempo de digestão das amostras houve a formação majoritária deste óxido e formação minoritária do óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . A formação da manganita de cobalto é proposta ocorrer durante a etapa de calcinação dos precursores metálicos (nitratos, carbonatos, etc.) por meio de reação em estado sólido entre os íons  $\text{Co}^{2+}$  e os íons  $\text{Mn}^{3+}$  (obtidos pela oxidação dos íons  $\text{Mn}^{2+}$  em atmosfera de ar) sob temperaturas superiores a 500 °C (MIRZAEI; FAIZI; HABIBPOUR, 2006).

**Figura 6.3** - Difratogramas de raios-X do óxido mássico misto  $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Mn}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores bimetálicos de Co-Mn suportados em SBA-15 preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

A formação de manganita de cobalto também foi observada nos difratogramas dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos de OP, IM e DP, conforme indicados pelos símbolos ↓ nos picos dos

respectivos difratogramas. Além dos picos referentes à presença de  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  nestes difratogramas, é observada também a presença do halo característico da sílica amorfa na região de  $2\theta$  de 15 a  $30^\circ$ . A Tabela 6.4 apresenta os diâmetros médios dos cristalitos de  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  formados nos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês.

**Tabela 6.4** - Diâmetro médio dos cristalitos de  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  formados no óxido mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Mn}_x\text{O}_y$  e catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês.

Catalisador	Diâmetro médio dos cristalitos (nm)	Fase cristalina
$\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Mn}_x\text{O}_y$	11,9	$\text{CoMn}_2\text{O}_4$
	28,8	$\text{Co}_3\text{O}_4$
<b>SBCoMn-OP</b>	6,8	$\text{CoMn}_2\text{O}_4$
<b>SBCoMn-IM</b>	10,5	$\text{CoMn}_2\text{O}_4$
<b>SBMn-DP</b>	3,8	$\text{CoMn}_2\text{O}_4$

Fonte: Acervo pessoal.

Desta forma, as análises de DRX dos catalisadores monometálicos e bimetálicos sugerem que de uma maneira geral, o método de preparação OP leva a formação de maiores nanopartículas de óxidos metálicos sobre o suporte de SBA-15, enquanto que no caso dos catalisadores preparados pelo método DP, as análises sugerem uma melhor dispersão da fase ativa sobre o suporte, com a formação de menores nanopartículas dos óxidos metálicos.

### 6.3 - Caracterização textural

A Tabela 6.5 apresenta um resumo das propriedades texturais dos suportes de SBA-15 preparados pelos métodos CHT, MW e OP para comparação com os catalisadores de cobalto, manganês e cobalto-manganês. Vale ressaltar que os catalisadores preparados pelos métodos IM e DP foram obtidos utilizando, respectivamente, os suportes de SBA-15 preparados pelos métodos CHT e MW. Além disso, os catalisadores OP e o suporte de SBA-15 OP foram preparados utilizando o mesmo método, sendo que a diferença entre eles é a adição dos sais precursores de cobalto e/ou manganês para preparação dos catalisadores OP.

**Tabela 6.5** - Resumo das propriedades texturais dos suportes de SBA-15 preparados pelos métodos CHT, MW e OP.

<b>Suporte</b>	<b>S<sub>B.E.T.</sub> (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>D<sub>P</sub> (nm)</b>	<b>V<sub>P</sub> (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>
<b>SBA-15-CHT</b>	619,0	5,1	0,715
<b>SBA-15-MW</b>	505,8	5,0	0,645
<b>SBA-15-OP</b>	528,2	5,3	0,654

Fonte: Acervo pessoal.

A Tabela 6.6 apresenta os valores de área superficial, diâmetro de poros e volume de poros dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, DP e IM. Observa-se que os catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP e DP apresentaram os maiores valores de S<sub>B.E.T.</sub> e também de D<sub>P</sub> e V<sub>P</sub>, e além disso, apresentaram valores relativamente próximos ao suporte de SBA-15 preparado pelo método MW (precursor dos catalisadores DP) e do suporte preparado pelo método OP (mesmo método dos catalisadores OP), sugerindo então a formação da fase ativa fora dos poros do suporte, não provocando a modificação destes poros. Já a comparação dos valores de propriedade textural do catalisador IM e do suporte de SBA-15 preparado pelo método CHT revela uma drástica redução nos valores de área superficial, diâmetro de poros e volume de poros. Este efeito é comumente observado na literatura para catalisadores preparados por métodos de impregnação de soluções de sais precursores da fase ativa em suportes de SBA-15, sendo atribuído à cristalização de nanofios da fase ativa dentro dos poros do suporte, causando a modificação destes e conseqüentemente a redução da área superficial, diâmetro de poro e volume de poro (IMPEROR-CLÉRC et al., 2004; JAMILEH, 2008; GU et al., 2015).

**Tabela 6.6** - Propriedades texturais dos catalisadores de cobalto suportados em SBA-15 preparados pelos métodos OP, IM e DP.

<b>Catalisador</b>	<b>S<sub>B.E.T.</sub> (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>D<sub>P</sub> (nm)</b>	<b>V<sub>P</sub> (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>
<b>SBCo-OP</b>	451,9	4,2	0,542
<b>SBCo-IM</b>	280,9	3,5	0,135
<b>SBCo-DP</b>	428,6	4,6	0,657

Fonte: Acervo pessoal.

A Tabela 6.7 apresenta os valores de áreas superficiais, diâmetro de poros e volume de poros dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP. Assim como observado no caso dos catalisadores de cobalto, também

foram observados maiores valores de  $S_{B.E.T.}$ ,  $D_P$  e  $V_P$  para os catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP e DP. O catalisador de manganês obtido pelo método IM também apresentou uma grande redução nos valores de  $S_{B.E.T.}$ ,  $D_P$  e  $V_P$  quando comparado com os valores do suporte que lhe deu origem, ou seja, o suporte SBA-15-CHT. Imperor-Clérc et al. (2004) em seu estudo de catalisadores de manganês suportados em SBA-15 preparados por impregnação de diferentes sais precursores de manganês observaram uma drástica redução dos valores de área superficial, diâmetro e volume de poros, sendo observada a presença majoritária da fase ativa de óxido de manganês dentro dos poros do suporte de SBA-15 cristalizado como nanofios.

**Tabela 6.7** - Propriedades texturais dos catalisadores de manganês suportados em SBA-15 preparados pelos métodos OP, IM e DP.

<b>Catalisador</b>	<b><math>S_{B.E.T.}</math> (<math>m^2.g^{-1}</math>)</b>	<b><math>D_P</math> (nm)</b>	<b><math>V_P</math> (<math>cm^3.g^{-1}</math>)</b>
<b>SBMn-OP</b>	370,1	3,9	0,478
<b>SBMn-IM</b>	213,5	2,9	0,137
<b>SBMn-DP</b>	346,8	4,1	0,517

Fonte: Acervo pessoal.

Os valores de áreas superficiais, diâmetro e volume de poros dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês são apresentados na Tabela 6.8. Assim como já observado para os catalisadores monometálicos de cobalto ou manganês, o mesmo comportamento das propriedades texturais foi observado para o caso dos catalisadores bimetálicos, onde os catalisadores preparados pelos métodos OP e DP apresentaram maiores valores de  $S_{B.E.T.}$ ,  $D_P$  e  $V_P$ . O catalisador bimetálico preparado pelo método IM também apresentou os menores valores de área superficial, volume e diâmetro de poros, como consequência da cristalização de parte da fase ativa de  $CoMn_2O_4$  dentro dos poros do suporte de SBA-15 (OHTSUKA et al., 2003; HUANG et al., 2008; PÉREZ et al., 2011; LU et al., 2015).

**Tabela 6.8** - Propriedades texturais dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês suportados em SBA-15 preparados pelos métodos OP, IM e DP.

<b>Catalisador</b>	<b><math>S_{B.E.T.}</math> (<math>m^2.g^{-1}</math>)</b>	<b><math>D_P</math> (nm)</b>	<b><math>V_P</math> (<math>cm^3.g^{-1}</math>)</b>
<b>SBCoMn-OP</b>	317,8	4,6	0,470
<b>SBCoMn-IM</b>	290,3	3,2	0,121
<b>SBCoMn-DP</b>	305,9	3,0	0,356

Fonte: Acervo pessoal.

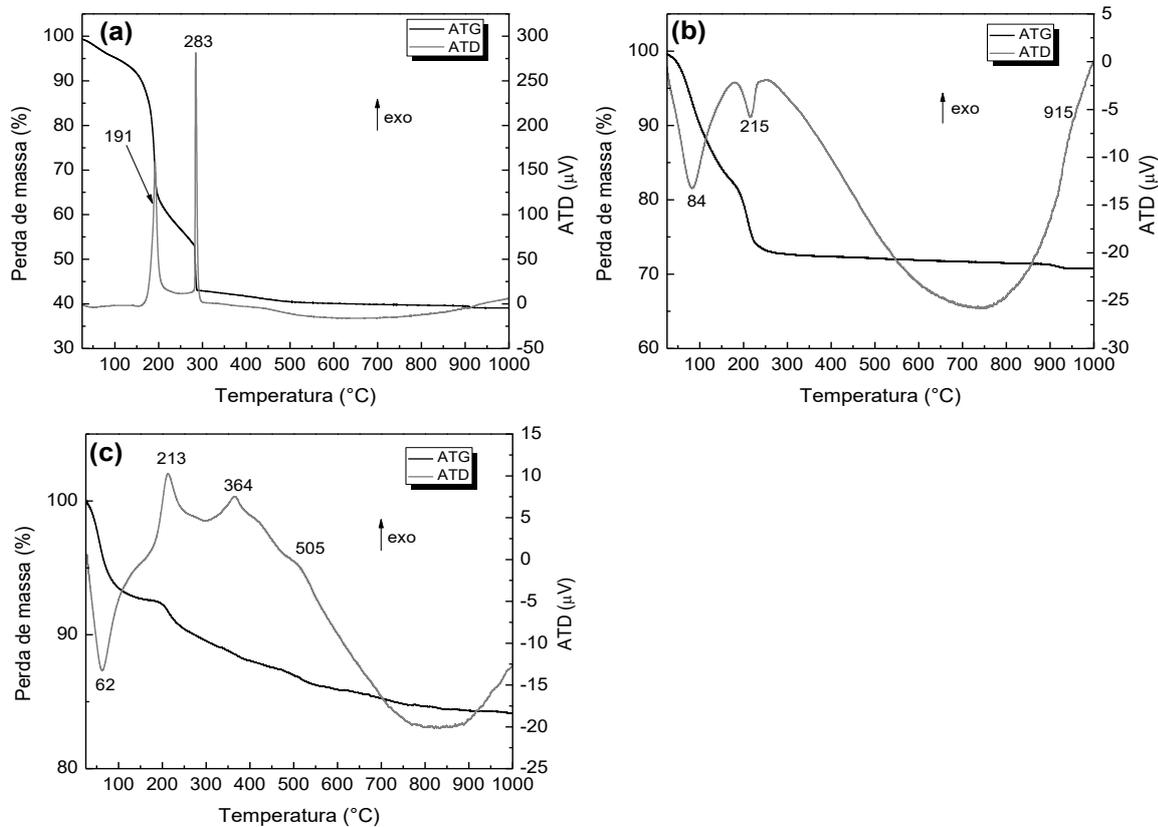
Neste contexto, com base nas análises de fisissorção de nitrogênio, é sugerido que nos métodos OP e DP ocorra uma dispersão mais superficial das nanopartículas dos óxidos metálicos. Por outro lado, os resultados sugerem que os catalisadores obtidos pelo método IM sejam compostos por nanopartículas dos óxidos metálicos cristalizados principalmente dentro dos poros do suporte de SBA-15, conforme observado pela drástica redução dos valores de áreas superficiais, diâmetro e volume de poros destes catalisadores quando comparados com o suporte de SBA-15 que lhes deu origem.

#### **6.4 - Análise termogravimétrica e térmica diferencial**

A Figura 6.4 apresenta as curvas de ATG e ATD dos precursores dos catalisadores de cobalto suportados em SBA-15 preparados pelos métodos OP, IM e DP.

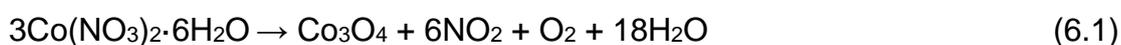
O precursor do catalisador de cobalto preparado pelo método OP apresentou uma perda de massa total de cerca de 40 %, sendo a curva de perda de massa (curva TG) composta por dois eventos distintos. O primeiro evento ocorreu entre 70 e 190 °C com um pico fino e exotérmico centrado em 191 °C que é atribuído à decomposição das moléculas orgânicas do surfactante Pluronic®P123 presentes nos poros do compósito híbrido precursor do catalisador (ZHANG et al., 2012). O segundo evento de perda de massa tem início em 190 °C e término em 355 °C e é atribuído à combustão das espécies de carbono remanescentes e também à desidroxilação dos grupos Si-OH através de reações de condensação (ZHANG et al., 2012).

**Figura 6.4** - Curvas de TG/ATD dos precursores dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP (a), IM (b) e DP (c).



Fonte: Acervo pessoal.

Já o precursor do catalisador de cobalto preparado pelo método IM possui um perfil térmico bem diferente do observado anteriormente, com uma perda de massa de cerca de 22 % resultante de três eventos distintos. Vale ressaltar que este precursor não possui moléculas do surfactante P123, que já foram removidas no processo de calcinação do suporte de SBA-15-CHT. O primeiro evento de perda de massa tem início em 34  $^{\circ}\text{C}$  e término em 162  $^{\circ}\text{C}$  acompanhado por um pico endotérmico centrado em 84  $^{\circ}\text{C}$ , atribuído à perda de moléculas de água adsorvidas no material, e o segundo evento de perda de massa tem início em 165  $^{\circ}\text{C}$  e término em 334  $^{\circ}\text{C}$  acompanhado por um pico endotérmico centrado em 215  $^{\circ}\text{C}$  que é atribuído à decomposição térmica do nitrato de cobalto (II), conforme representado pela equação 6.1 (GIRARDON et al., 2005).



O terceiro evento apresentou uma pequena perda de massa com início em 890 °C e término em 935 °C e com um pequeno ombro endotérmico centrado em 915 °C, que é atribuído à decomposição térmica do óxido misto de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  formando o óxido  $\text{CoO}$ , conforme descreve a equação 6.2 (ESPOSITO et al., 2007).

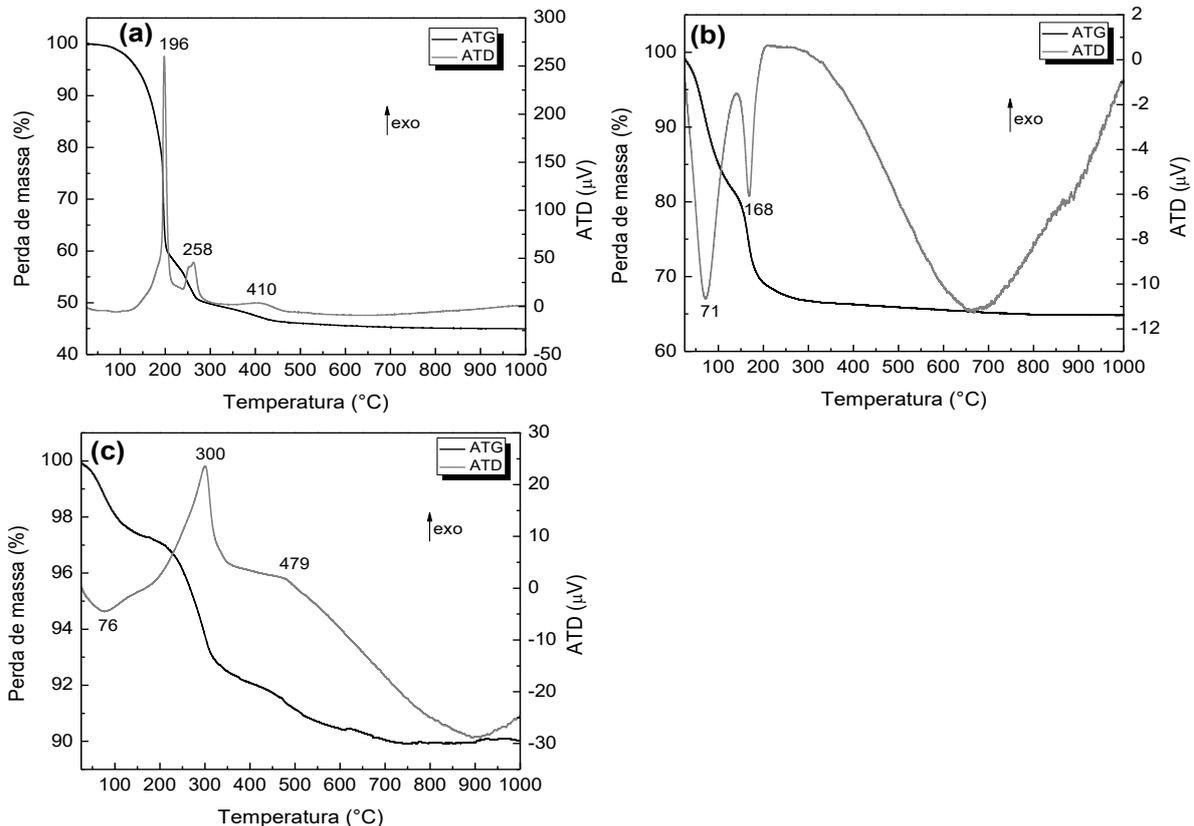


O precursor do catalisador de cobalto preparado pelo método DP apresentou uma perda de massa total de cerca de 16 % com três eventos distintos. O primeiro evento de perda de massa de cerca de 8 % tem início em 35 °C e término em 140 °C e é acompanhado por um pico endotérmico centrado em 62 °C, sendo associado à dessorção de moléculas de água. O segundo evento de perda de massa de aproximadamente 4,5 % tem início em 140 °C e com término em 250 °C é acompanhado por um pico exotérmico centrado em 213 °C, que é atribuído à decomposição das moléculas do surfactante remanescentes neste material (ZHANG et al., 2012). Este resultado corrobora com a análise de TG e DSC do suporte puro de SBA-15 MW, utilizado no preparo deste catalisador, onde foi observado que o método de extração utilizando solvente e micro-ondas foi eficiente na remoção de cerca de 95 % do surfactante. O terceiro evento de perda de massa tem início em 250 °C e término em 550 °C, gerando dois picos exotérmicos em 364 °C e 505°C, sendo atribuídos à decomposição oxidativa das espécies de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  e outras espécies de cobalto hidroxiladas formando o óxido de cobalto de valência mista  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (HUANG et al., 2012).

As curvas de ATG e ATD dos precursores dos catalisadores de manganês suportados em SBA-15 preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentadas na Figura 6.5. O precursor do catalisador de manganês preparado pelo método OP apresentou cerca de 54 % de perda de massa total com três eventos distintos. O primeiro evento de perda de massa possui início em 40 °C e término em 204 °C acompanhado por um pico exotérmico centrado em 196 °C, sendo atribuído à decomposição das moléculas orgânicas do surfactante presente neste composto híbrido orgânico-inorgânico. (ZHANG et al., 2012) O segundo evento de perda de massa (9 %) teve início em 205 °C e término em 272 °C e foi acompanhado por um pico exotérmico centrado em 258 °C e o terceiro evento de perda de massa (4 %) que ocorreu na faixa de temperatura de 272 a 445 °C e com ombro exotérmico em 410 °C

são relacionados à combustão das espécies de carbono remanescentes e também à desidroxilação dos grupos Si-OH (ZHANG et al., 2012). O precursor do catalisador de manganês preparado pelo método IM apresentou perda de massa total de 34 % e dois

**Figura 6.5** - Curvas de TG/ATD dos precursores dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP (a), IM (b) e DP (c).



eventos distintos de perda de massa.

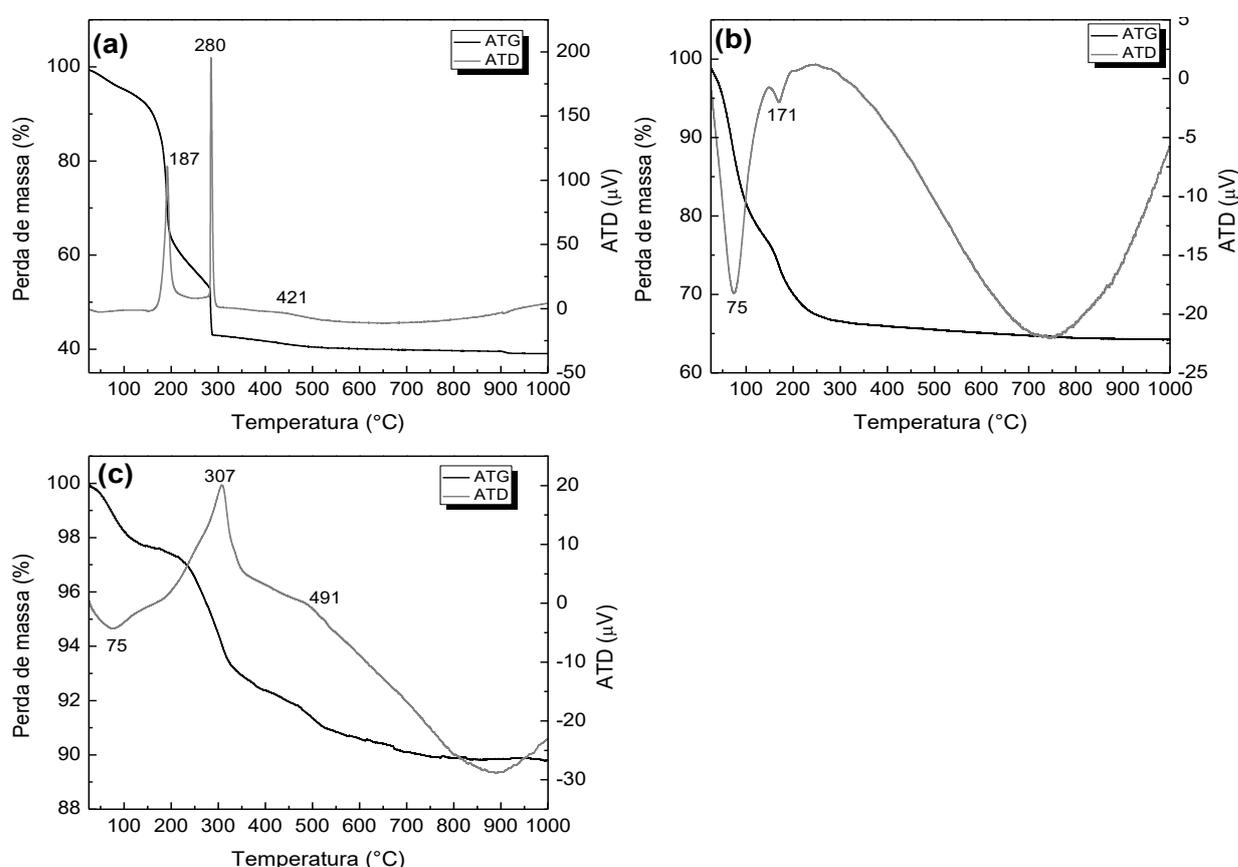
**Fonte:** Acervo pessoal.

O primeiro evento de perda de massa (17 %) tem início em 25  $^{\circ}\text{C}$  e término em 110  $^{\circ}\text{C}$  com pico endotérmico centrado em 71  $^{\circ}\text{C}$ , que é atribuído à dessorção de moléculas de água. Já o segundo evento de perda de massa (17 %) ocorreu na faixa de temperatura de 115 a 285  $^{\circ}\text{C}$  com pico endotérmico centrado em 168  $^{\circ}\text{C}$  e associado à decomposição do nitrato de manganês e formação dos óxidos de manganês (TSENG; CHU; HSU, 2003). O precursor do catalisador de manganês preparado pelo método DP apresentou perda de massa de 11 % e três eventos distintos. O primeiro evento de perda de massa (3 %) na faixa de temperatura de 25 a 155  $^{\circ}\text{C}$  e com pico endotérmico em 76  $^{\circ}\text{C}$  é associado à dessorção de moléculas de água, já o segundo evento de perda de massa (5 %) na faixa de temperatura de 155 a 350  $^{\circ}\text{C}$  e pico exotérmico em 300  $^{\circ}\text{C}$  é atribuído à decomposição das moléculas de

surfactante remanescentes no suporte de SBA-15. O último evento de perda de massa (3 %) na faixa de temperatura de 350 a 600 °C e com ombro exotérmico em 479 °C é associado à decomposição oxidativa das espécies  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  e outras espécies hidroxiladas com subsequente formação dos óxidos de manganês (TSENG; CHU; HSU, 2003).

As curvas de TG e ATD dos precursores dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês são apresentadas na Figura 6.6.

**Figura 6.6** - Curvas de TG/ATD dos precursores dos catalisadores bimetálicos preparados pelos métodos OP (a), IM (b) e DP (c).



**Fonte:** Acervo pessoal.

Estes precursores apresentaram comportamento térmico similar aos observados para os catalisadores monometálicos de cobalto ou manganês. O precursor do catalisador bimetálico preparado pelo método OP apresentou perda de massa total de 60 % e três eventos distintos de perda de massa. O primeiro evento de perda de massa (37 %) ocorreu na faixa de temperatura de 35 a 200 °C, com um pico exotérmico fino centrado em 187 °C, que é associado à decomposição das moléculas de surfactante (ZHANG et al., 2012). O segundo evento de perda de massa

(20 %) e o terceiro evento de perda de massa (3 %) ocorreram, respectivamente, nas faixas de temperatura de 205 a 285 °C e de 285 °C a 530 °C, com picos exotérmicos em 280 °C e 421 °C. Estes dois eventos são relacionados com a combustão das espécies de carbono remanescentes e também à desidroxilação dos grupos Si-OH através de reações de condensação (ZHANG et al., 2012).

O precursor do catalisador bimetálico preparado pelo método IM apresentou perda de massa total de 34 % e dois eventos distintos, sendo que o primeiro evento de perda de massa (19 %) ocorreu na faixa de temperatura de 35 a 125 °C, com um pico endotérmico em 75 °C, associado à dessorção de moléculas de água, e o segundo evento de perda de massa (15 %) ocorreu na faixa de temperatura de 125 a 375 °C, com um pico endotérmico em 171 °C e atribuído à decomposição dos nitratos de cobalto e manganês presentes nestes precursores. O precursor do catalisador bimetálico preparado pelo método DP, apresentou três eventos de perda de massa e uma perda total de 9 %. O primeiro evento de perda de massa (2 %) com início em 35 °C e término em 155 °C é devido à dessorção de moléculas de água, o segundo evento de perda de massa (5 %) com início em 155 °C e término em 365 °C e pico exotérmico de 307 °C surge da decomposição das moléculas do surfactante remanescentes neste material. Por fim, o último evento de perda de massa ocorreu na faixa de temperatura de 365 a 625 °C e com um pico endotérmico centrado em 491 °C, é atribuído à decomposição oxidativa das espécies de hidróxido de cobalto e hidróxido de manganês depositadas no suporte de SBA-15 (TSENG; CHU; HSU, 2003).

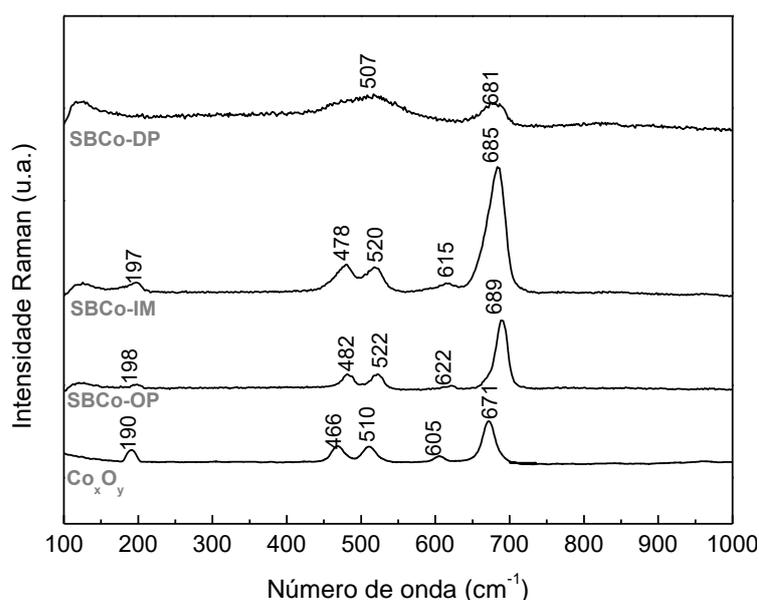
Neste contexto, a técnica de TG/DTA foi útil para a observação dos diferentes comportamentos térmicos dos precursores dos catalisadores de cobalto e/ou manganês, com a constatação da estabilidade térmica destes na temperatura de calcinação escolhida para estes materiais (730 °C), sendo que todos os eventos térmicos ocorreram em temperaturas inferiores.

## 6.5 - Espectroscopia de espalhamento Raman

A Figura 6.7 apresenta os espectros Raman dos catalisadores de cobalto preparados pelos três diferentes métodos e também do óxido de cobalto mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y$ . Observa-se no espectro do óxido de cobalto  $\text{Co}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores preparados pelos métodos OP e IM a presença de cinco bandas centradas em 190,

465, 510, 605 e 675  $\text{cm}^{-1}$  que são referentes, respectivamente, aos modos  $F_{2g}$ ,  $E_g$ ,  $F_{2g}$ ,  $F_{2g}$  e  $A_{1g}$  que são características do óxido de cobalto de valência mista  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (XIAO et al., 2001). É importante ressaltar que o espectro Raman do catalisador preparado pelo método DP é composto apenas por duas bandas alargadas centradas em 517 e 678  $\text{cm}^{-1}$  referentes aos modos  $F_{2g}$  e  $A_{1g}$  do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . A presença de apenas estas duas bandas alargadas é devido à formação de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pequenas, conforme indicado anteriormente na seção de análise de DRX. Han et al. (2006) reportaram que a presença de nanopartículas muito pequenas de óxidos metálicos bem dispersas sobre o suporte geravam a presença de apenas algumas bandas alargadas no espectro Raman, enquanto que a presença de grandes nanopartículas e aglomerados do óxido originaram espectros Raman com bandas intensas e definidas.

**Figura 6.7** - Espectros Raman do óxido de cobalto mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.

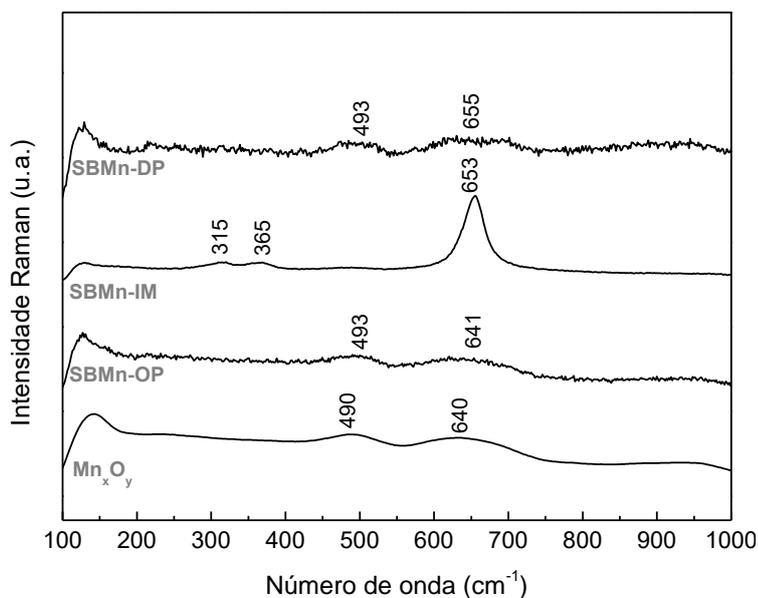


**Fonte:** Acervo pessoal.

A Figura 6.8 apresenta os espectros Raman do óxido mássico de manganês  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de manganês obtidos pelos diferentes métodos estudados. De acordo com cálculos teóricos de simetria molecular reportados por Julien et al. (2004), são previstos 22 modos no espectro Raman do óxido  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , sendo 4 modos  $E_g$ , 4 modos  $A_g$  e 14 modos  $F_g$ . Entretanto, em sistemas nanométricos geralmente são observadas três bandas Raman na região de 100 a 800  $\text{cm}^{-1}$  centradas em 309, 502 e 641  $\text{cm}^{-1}$  que são correspondentes aos estiramentos das

ligações Mn-O-Mn na estrutura cristalina do óxido  $Mn_2O_3$  (BERNARD et al., 1993; JULIEN; MASSOT; POINSIGNON, 2004; HAN et al., 2006). Han et al. (2006) propuseram que as bandas Raman em óxidos de manganês podem aparecer de forma bastante alargada ou ainda alguns modos vibracionais podem não ser observados à medida que as partículas do óxido se tornam menores que 20 nm. Os espectros Raman do óxido mássico  $Mn_xO_y$  e dos catalisadores preparados pelos métodos OP e DP são compostos apenas por duas bandas bem alargadas na faixa de 490 a 439  $cm^{-1}$  e de 640 a 655  $cm^{-1}$  que são atribuídas aos estiramentos das ligações Mn-O-Mn e são características da estrutura  $Mn_2O_3$  (JULIEN; MASSOT; POINSIGNON, 2004; HAN et al., 2006). Estes resultados corroboram com os resultados obtidos por DRX destes materiais, nos quais somente a fase  $Mn_2O_3$  foi evidenciada nos difratogramas. Por outro lado, o espectro Raman do catalisador obtido pelo método IM é formado por três bandas centradas em 315, 365 e 653  $cm^{-1}$ , onde as duas primeiras são atribuídas aos estiramentos das ligações Mn-O-Mn no óxido  $Mn_3O_4$  e a última atribuída ao óxido  $Mn_2O_3$ , também corroborando com o resultado obtido por DRX, onde foi evidenciada a presença de ambas as fases (JULIEN; MASSOT; POINSIGNON, 2004; HAN et al., 2006).

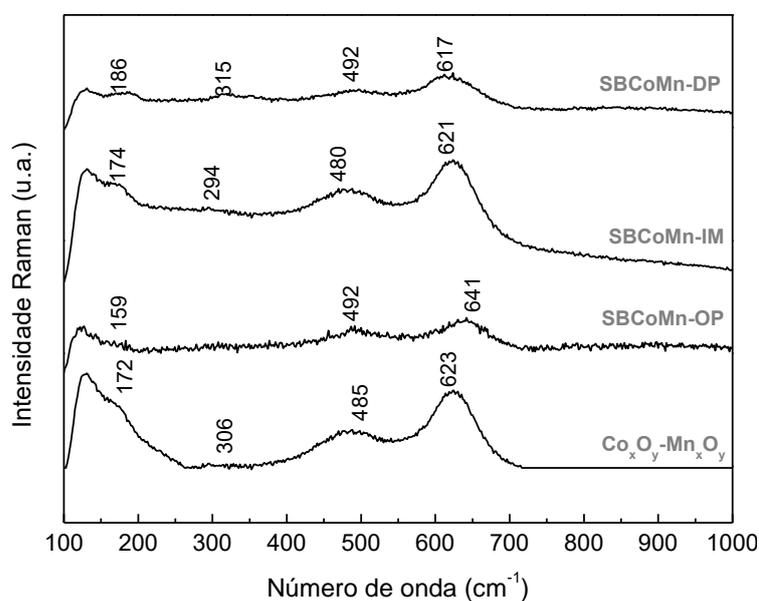
**Figura 6.8** - Espectros Raman do óxido mássico  $Mn_xO_y$  e dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

Os espectros Raman do óxido mássico misto  $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Mn}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores bimetálicos de Co e Mn são apresentados na Figura 6.9. De acordo com os cálculos de teoria de grupo apresentados em literatura, são esperados dez modos ativos no espectro Raman do óxido  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ , sendo 3 modos  $A_{1g}$ , 4 modos  $E_g$ , 2 modos  $A_{1g}$  e 1 modo  $B_{2g}$  (BIJELIĆ et al., 2015). Entretanto, frequentemente são observadas apenas quatro bandas no espectro Raman de óxidos  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ , pois as demais bandas são de baixa intensidade e muitas vezes não observadas (BIJELIĆ et al., 2015). Os espectros Raman do óxido mássico misto  $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Mn}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês suportados são bem semelhantes entre si, compostos por bandas nas regiões de  $159\text{-}186\text{ cm}^{-1}$ ,  $294\text{-}315\text{ cm}^{-1}$ ,  $480\text{-}492\text{ cm}^{-1}$  e  $617\text{-}641\text{ cm}^{-1}$ , e semelhantes com os espectros obtidos por Bjelic et al. (2015) em seu estudo com manganita de cobalto tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

**Figura 6.9** - Espectros Raman do óxido mássico misto  $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Mn}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.

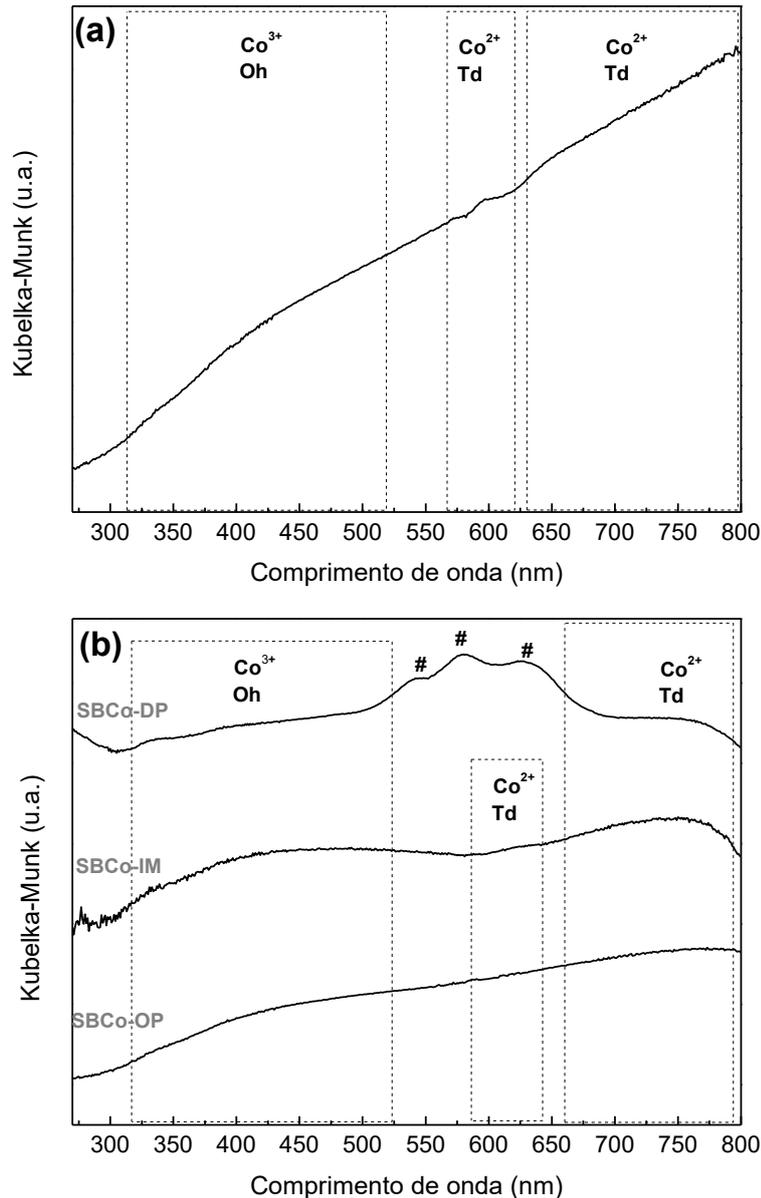


**Fonte:** Acervo pessoal.

## 6.6 - Espectroscopia na região do ultravioleta visível

A Figura 6.10 apresenta os espectros na região do ultravioleta visível (UV-Vis) obtidos por refletância difusa do óxido mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.

**Figura 6.10** - Espectros UV-Vis (a) óxido mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y$  e (b) catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.



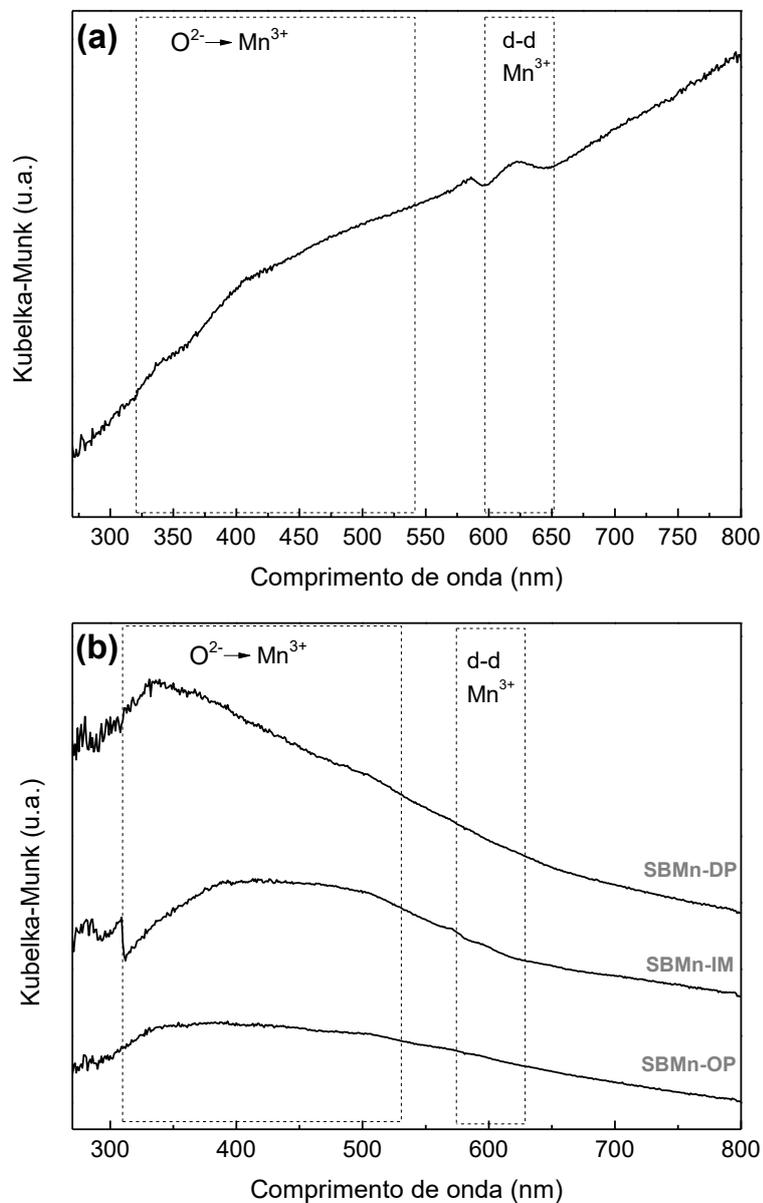
Fonte: Acervo pessoal.

Os espectros UV-Vis do óxido mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de cobalto suportados são compostos por três bandas principais centradas em 703-741 nm, 589-622 nm e 426-431 nm, que são correspondentes, respectivamente, às

transições eletrônicas d-d- de íons  $\text{Co}^{2+}$  em coordenação tetraédrica, íons  $\text{Co}^{2+}$  em coordenação tetraédrica em diferente ambiente químico e íons  $\text{Co}^{3+}$  em coordenação octaédrica (TAGHAVIMOGHADDAM; KNOWLES; CHAFFEE, 2012). É importante ressaltar que as bandas centradas nas faixas de 703-741 nm e 426-431 nm são bandas características dos íons cobalto presentes na estrutura cristalina do óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , corroborando com os resultados obtidos por DRX destes catalisadores, onde foram observados picos de difração referentes à presença do óxido (KATSOULIDIS et al., 2006; SZEGEDI; POPOVA; MINCHEV, 2009; TAGHAVIMOGHADDAM; KNOWLES; CHAFFEE, 2012). Além disso, o ombro centrado na faixa de 589 a 622 nm é atribuído à transição eletrônica em íons  $\text{Co}^{2+}$  em coordenação tetraédrica que estão em ambiente químico diferente dos íons na rede cristalina do óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , e são propostos, na literatura, estarem bem dispersos e na forma de oxo íons:  $\text{Co}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Co}^{2+}\text{-O}^{2-}$  (GÓMEZ et al., 2011). Vale ressaltar que além das bandas referentes aos íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  características da formação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , as bandas indicadas no espectro do catalisador preparado pelo método DP pelo símbolo # são atribuídas às transições eletrônicas d-d de espécies  $\text{Co}^{2+}$  em coordenação tetraédrica que são características da formação de  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ , corroborando com os resultados obtidos por DRX (SOMANATHAN; PANDURANGAN; SATHIYAMOORTHY, 2006).

Os espectros UV-Vis do óxido mássico  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentados na Figura 6.11. Estes espectros são formados por uma banda intensa na faixa de 250 a 550 nm e um ombro na faixa de 550 a 585 nm que são atribuídos, respectivamente, à transferência de carga entre ligantes e íons manganês (III),  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ , e à transição eletrônica d-d em íons  $\text{Mn}^{3+}$  presentes em oxo íons  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}$  (STAMATIS et al., 2007; QU et al., 2012).

**Figura 6.11** - Espectros UV-Vis: (a) óxido de manganês mássico  $Mn_xO_y$  e (b) catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.

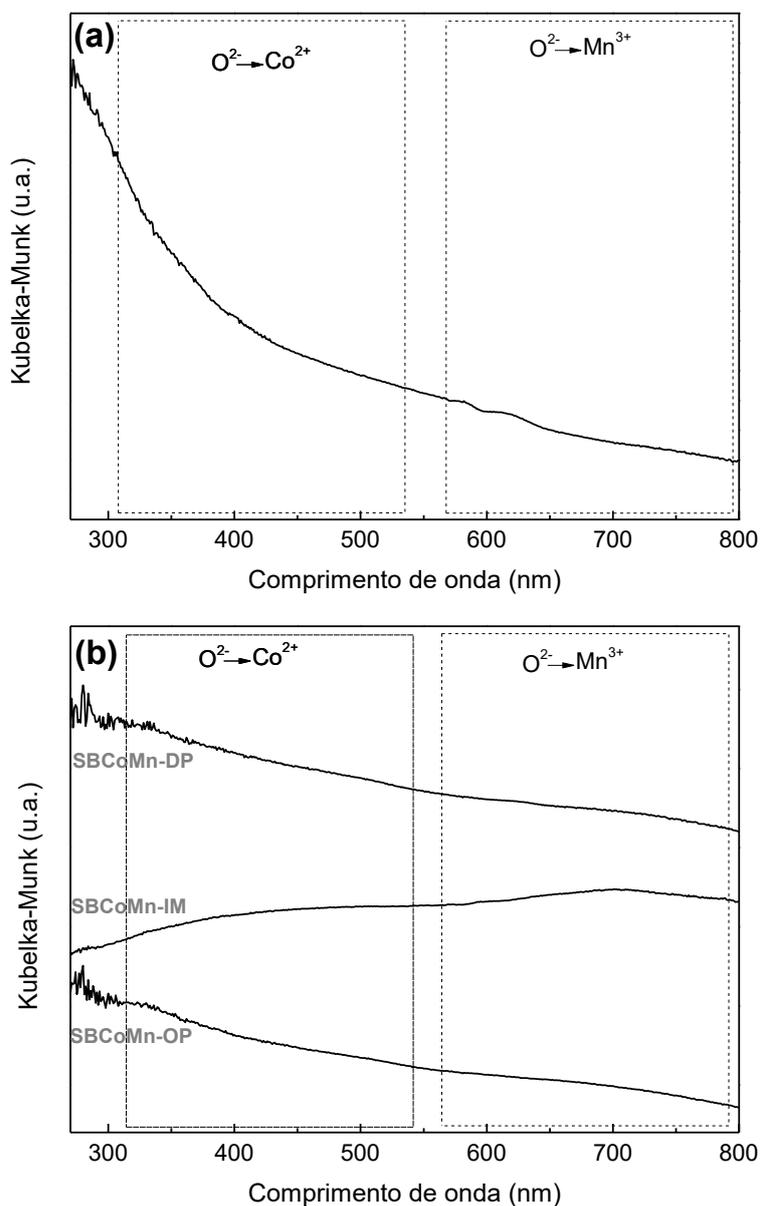


Fonte: Acervo pessoal.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta os espectros UV-Vis do óxido mássico misto  $Co_xO_y-Mn_xO_y$  e dos catalisadores bimetálicos de Co e Mn suportados em SBA-15 preparados pelos métodos OP, IM e DP. Os espectros do óxido  $Co_xO_y-Mn_xO_y$  e dos catalisadores bimetálicos de Co e Mn são compostos por duas bandas pouco intensas nas regiões de 300 a 540 nm e 650 a 750 que são atribuídas, respectivamente, à transferência de carga entre íons oxigênio e íons  $Co^{2+}$

e entre íons oxigênio e íons  $Mn^{3+}$  na estrutura cristalina do  $CoMn_2O_4$  (STAMATIS et al., 2007; QU et al., 2012).

**Figura 6.12** - Espectros UV-Vis: (a) do óxido misto  $Co_xO_y-Mn_xO_y$  e (b) catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

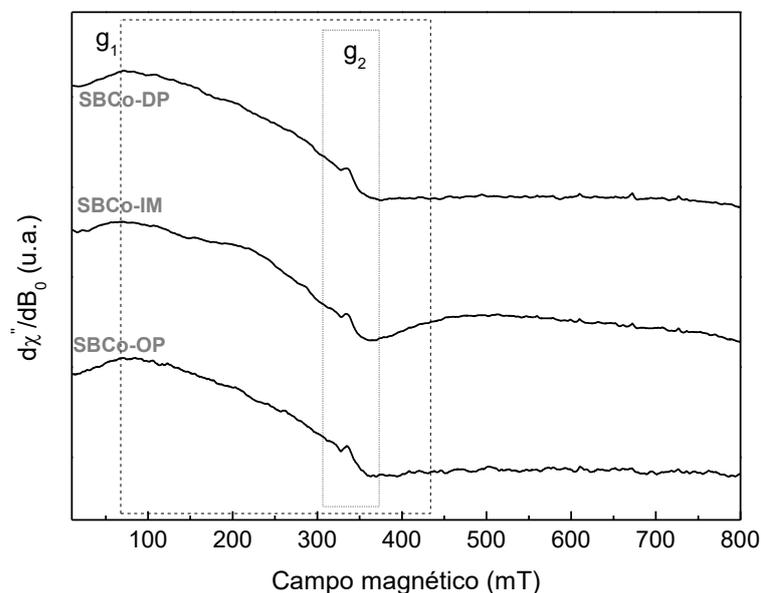
## 6.7 - Ressonância paramagnética eletrônica

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é uma técnica útil para a investigação em nível molecular da superfície de catalisadores heterogêneos, obtendo importantes informações sobre as espécies paramagnéticas

presentes e defeitos presentes na superfície do catalisador. A aplicação do campo magnético e da radiação de micro-ondas provoca distorções locais nos íons paramagnéticos, originando um espectro de RPE que contém informações sobre a simetria local do íon e a força do campo cristalino no entorno deste, que são todas embutidas no fator  $g$  (constante giromagnética), característico de cada íon metálico (DYREK; CHE, 1997).

A Figura 6.13 apresenta os espectros de RPE dos catalisadores de cobalto obtidos pelos métodos OP, IM e DP. De acordo com as análises de DRX, os catalisadores preparados pelos métodos OP e IM são formados somente pelo óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que contém íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  em sua estrutura cristalina, e o catalisador preparado pelo método DP é formado por uma mistura de óxido de cobalto e silicato de cobalto. Neste contexto, como a técnica de RPE se baseia em íons paramagnéticos, os espectros são compostos apenas por sinais relativos aos íons  $\text{Co}^{2+}$ . É possível observar a presença de dois sinais distintos, que são relacionados a íons  $\text{Co}^{2+}$  presentes em diferentes ambientes químicos.

**Figura 6.13** - Espectros de RPE dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.



**Fonte:** Acervo pessoal.

A Tabela 6.9 apresenta os valores de fator  $g$  dos sinais RPE presentes nos espectros dos catalisadores de cobalto e o valor de campo magnético ( $\beta_{\text{ext}}$ ) e largura ( $\Delta H_L$ ) referentes a estes sinais. Os sinais bastante alargados ( $\Delta H_L \sim 350$  mT)

indicado nos espectros por  $g_1$  com valores de 2,35 são característicos de íons  $\text{Co}^{2+}$  em sítios tetraédricos localizados na estrutura espinélio do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sendo que a natureza alargada do sinal é devido à formação de partículas do óxido superficialmente dispersas no catalisador (LEANZA et al., 2000; DUTTA et al., 2008; MCALPIN et al., 2010; AHMADOV et al., 2011). O sinal indicado por  $g_2$  nos espectros da Figura 6.13, com valores de 1,98 e 1,97, e largura de sinal na faixa de 37 a 43 mT são característicos da interação desenvolvida entre íons  $\text{Co}^{2+}$  através dos íons oxigênio aos quais estão ligados, ou seja, esta interação é mediada pelas cadeias  $-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}$  formadas na superfície do catalisador. (LEANZA et al., 2000; DUTTA et al., 2008) A presença deste sinal corrobora a observação feita nos espectros UV-Vis, onde foram observadas bandas na região de 589 a 622 nm relacionadas com a presença de íons  $\text{Co}^{2+}$  em interação em estruturas do tipo oxo íons  $(-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-})$ . Oliva et al. (1996) atribuíram esse tipo de sinal nos espectros EPR à deficiência de oxigênio na superfície do óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , formando pequenas regiões contendo cadeias de oxo íons de  $\text{Co}^{2+}$ .

**Tabela 6.9** - Valores de campo magnético, fator g e largura de sinal dos espectros RPE dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	$\beta_{\text{ext}}$ (mT)		Fator g		$\Delta H_L$ (mT)	
	Sinal 1	Sinal 2	$g_1$	$g_2$	Sinal 1	Sinal 2
<b>SBCo-OP</b>	288	342	2,35	1,98	350	43
<b>SBCo-IM</b>	289	343	2,35	1,97	350	44
<b>SBCo-DP</b>	289	343	2,35	1,97	339	36

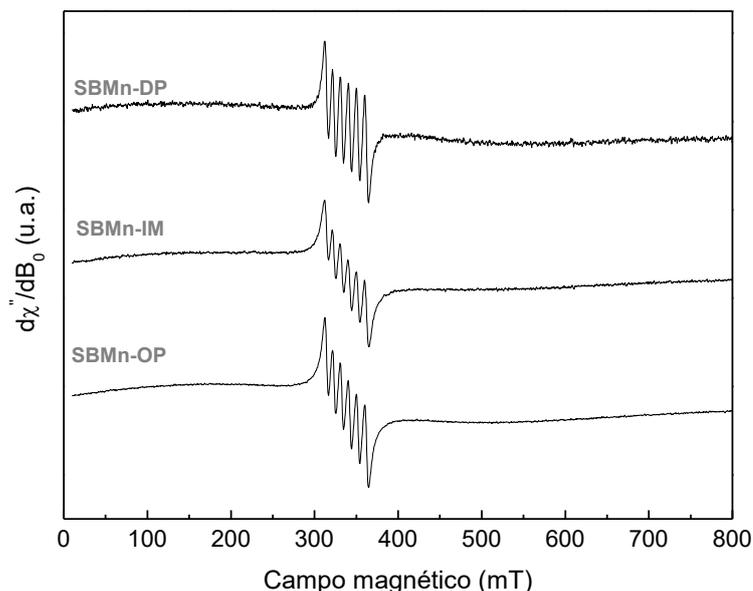
Fonte: Acervo pessoal.

É importante ressaltar ainda que ambos os sinais ( $g_1$  e  $g_2$ ) no espectro do catalisador preparado pelo método DP apresentam menores valores de  $\Delta H_L$  quando comparados com os demais catalisadores. Dutta et al. (2008) sugeriram em seu estudo de óxidos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  preparados por diferentes métodos que a largura dos sinais nos espectros RPE eram relacionadas com o diâmetro médio das partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , onde a formação de grandes partículas levava ao alargamento dos sinais como consequência das interações desenvolvidas entre os íons  $\text{Co}^{2+}$  na rede cristalina do óxido. Assim, a formação de pequenas partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  no catalisador DP levou à formação de um sinal RPE com menor valor de  $\Delta H_L$ , já os sinais mais alargados observados nos espectros RPE dos catalisadores preparados pelos métodos OP e IM

são atribuídos à formação de maiores partículas do óxido de cobalto, conforme observado nas análises de DRX.

A Figura 6.14 apresenta os espectros de RPE e a Tabela 6.10 os valores de  $\beta_{\text{ext}}$ , fator g,  $\Delta H_L$  e da distância pico a pico ( $\Delta H_{PP}$ ) dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP. Os espectros RPE dos catalisadores de manganês são compostos apenas por um sexteto de linhas hiperfinas, que são características de espécies  $\text{Mn}^{2+}$  coordenadas octaedricamente por íons de oxigênio, com valor de fator g entre 2,02 e 2,04. É interessante notar que, de acordo com as análises de DRX dos catalisadores preparados pelos métodos OP e DP, não foram observados picos de difração relativos à presença de fases cristalinas contendo íons  $\text{Mn}^{2+}$ , e vale ressaltar ainda que os íons  $\text{Mn}^{3+}$  não possuem sinais nos espectros RPE por não serem paramagnéticos. Alguns estudos na literatura também reportaram espectros RPE de catalisadores de Mn semelhantes aos observados na Figura 6.14 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, formados pelo sexteto característico de íons  $\text{Mn}^{2+}$ , nos quais foram observadas somente a presença do óxido de manganês cristalizado como  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , que contém somente íons  $\text{Mn}^{3+}$  (VETRIVEL; PANDURANGAN, 2006; PARIDA; DASH; SINGHA, 2008; MAHESWARI; ANAND; IMRAN, 2012). Este fato é devido à presença de espécies  $\text{Mn}^{2+}$  bem dispersas na superfície do catalisador como oxo íons ( $\text{O}^{2-}\text{-Mn}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{2+}\text{-}$ ) ou ainda como nanopartículas de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  pequenas o suficiente para não serem observadas pela técnica de DRX (VETRIVEL; PANDURANGAN, 2006; PARIDA; DASH; SINGHA, 2008; MAHESWARI; ANAND; IMRAN, 2012). Além disso, vale ressaltar que os valores de  $\beta_{\text{ext}}$ , fator g,  $\Delta H_L$  e  $\Delta H_{PP}$  são similares aos valores reportados em literatura para catalisadores de manganês contendo íons  $\text{Mn}^{2+}$  (VETRIVEL; PANDURANGAN, 2006; PARIDA; DASH; SINGHA, 2008; MAHESWARI; ANAND; IMRAN, 2012).

**Figura 6.14** - Espectros de RPE dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

**Tabela 6.10** - Valores de campo magnético, fator g, largura de sinal e distância pico a pico dos espectros RPE dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.

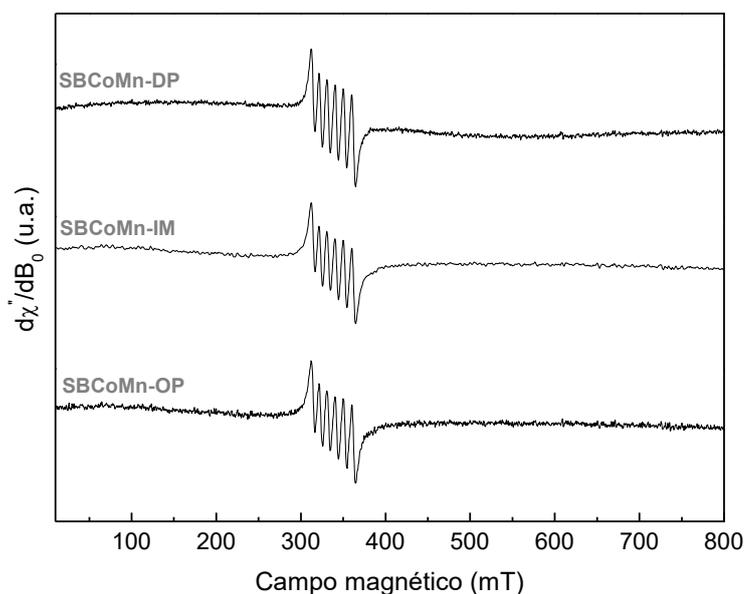
Catalisador	$\beta_{\text{ext}}$ (mT)	Fator g	$\Delta H_L$ (mT)	$\Delta H_{PP}$ (mT)
<b>SBMn-OP</b>	335	2,02	85	10
<b>SBMn-IM</b>	335	2,02	86	10
<b>SBMn-DP</b>	333	2,04	79	9

Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 6.15 apresenta os espectros de RPE e a Tabela 6.11 os valores de  $\beta_{\text{ext}}$ , fator g,  $\Delta H_L$  e  $\Delta H_{PP}$  para os sinais dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP. É possível observar que os espectros dos catalisadores bimetálicos são compostos apenas pelo sexteto de linhas hiperfinas associadas à ressonância de íons  $\text{Mn}^{2+}$  em ambiente octaédrico. De acordo com as análises de DRX, os íons cobalto e manganês nestes catalisadores bimetálicos estão presentes na fase cristalina  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ , nos estados de oxidação  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$ . Desta forma, assim como nos catalisadores monometálicos de manganês, os sinais observados nos espectros da Figura 6.15 são devidos à presença de espécies de  $\text{Mn}^{2+}$  presentes na superfície destes catalisadores como oxo íons e ainda como nanopartículas de óxidos de manganês pequenas o suficiente para

não serem observadas pelas análises de DRX, conforme sugerido por Juric et al. (2015).

**Figura 6.15** - Espectros de RPE dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

**Tabela 6.11** - Valores de campo magnético, fator g, largura de sinal e distância pico a pico dos espectros RPE dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	$\beta_{\text{ext}}$ (mT)	Fator g	$\Delta H_L$ (mT)	$\Delta H_{PP}$ (mT)
SBCoMn-OP	335	2,02	83	9,1
SBCoMn-IM	335	2,02	85	9,1
SBCoMn-DP	334	2,03	79	9,4

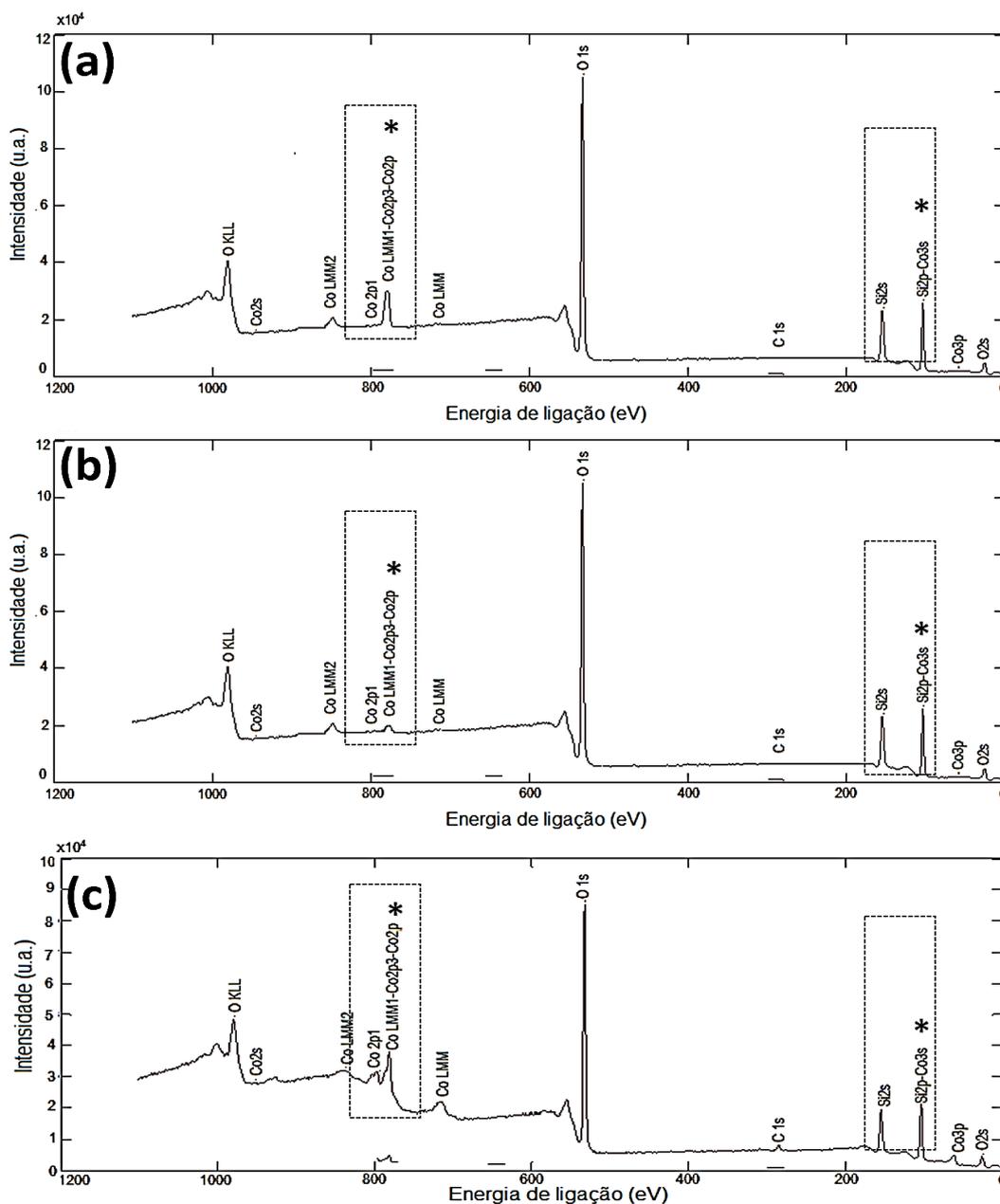
Fonte: Acervo pessoal.

## 6.8 - Espectroscopia de emissão de fotoelétrons

Os espectros de XPS dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentados na Figura 6.16. Nestes espectros estão marcadas as duas principais regiões para caracterização de óxidos de cobalto suportados em sílica, sendo a região entre 800 a 775 eV formada pelos picos originados pela emissão dos fotoelétrons nos níveis  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$ . O pico indicado pelo asterisco na região de emissão dos íons de cobalto, ou seja, o pico presente em

aproximadamente 780 eV é atribuído à emissão de fotoelétrons do nível  $2p_{3/2}$  do cobalto e comumente utilizada em literatura como pico característico de íons cobalto presente na forma de óxido misto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (CESAR et al., 2000; HAGELIN-WEAVER et al., 2004; PETITTO et al., 2008). Já os dois picos na região de 110 a 200 eV são atribuídos à emissão de fotoelétrons dos íons de silício dos níveis 2s e 2p.

**Figura 6.16** - Espectros XPS dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.



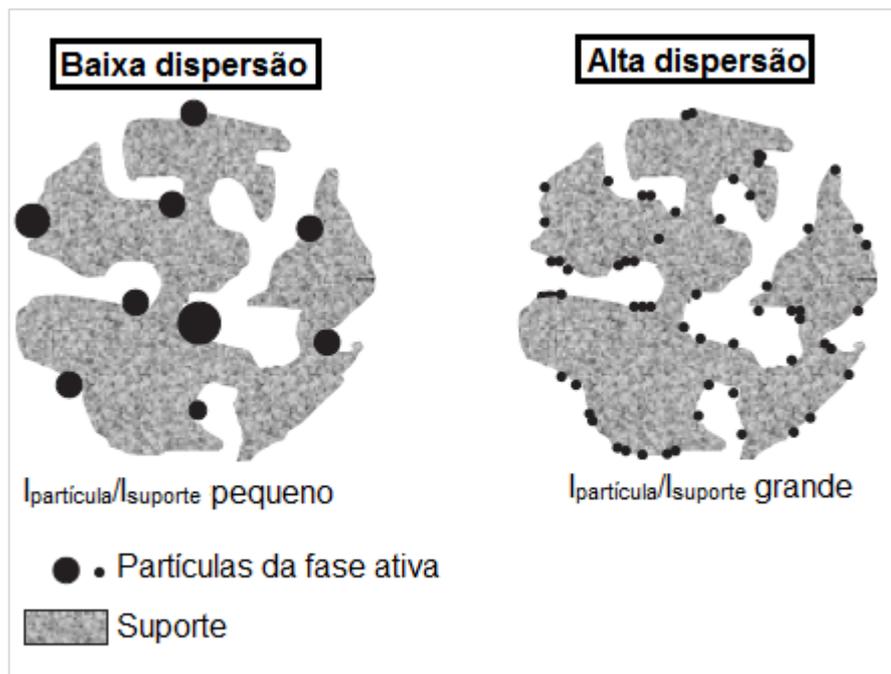
Fonte: Acervo pessoal.

Petitto et al. (2008) observaram que a intensidade do pico correspondente à emissão do nível  $2p_{3/2}$  dos íons de cobalto, presentes no óxido

$\text{Co}_3\text{O}_4$ , estava relacionada com a dispersão das nanopartículas do óxido sobre o suporte ou substrato, sendo que, no caso da formação de filmes finos ou boas dispersões do óxido havia a formação de picos  $2p_{3/2}$  bastante finos e no caso de filmes espessos ou ainda uma condição de baixa dispersão do óxido surgiam picos  $2p_{3/2}$  bem alargados.

Okamoto et al. (1991) em seu estudo de catalisadores de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  suportados em sílica observaram que a dispersão das nanopartículas do óxido de cobalto sobre o suporte de sílica estava diretamente relacionada com a razão da intensidade dos picos  $\text{Co}2p_{3/2}$  e  $\text{Si}2p$  (ambos indicados pelo asterisco na Figura 6.16), no qual quanto maior o valor desta razão maior é a dispersão do óxido de cobalto. Chorkendorff e Niemantsverdriet (2003) propuseram, com base nesta evidência, as duas situações de dispersão com relação às intensidades dos picos da fase ativa ( $I_{\text{partícula}}$ ) e do suporte ( $I_{\text{suporte}}$ ), apresentadas na Figura 6.17.

**Figura 6.17** - Ilustração da relação da intensidade dos picos presentes no espectro XPS do suporte e fase ativa com a dispersão.



**Fonte:** Chorkendorff e Niemantsverdriet (2003).

A Tabela 6.12 apresenta os valores das razões das intensidades dos picos referentes às emissões dos níveis  $\text{Co}2p_{3/2}$  ( $I_{\text{Co}}$ ) e  $\text{Si}2p$  ( $I_{\text{Si}}$ ) obtidos dos espectros de XPS dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.

**Tabela 6.12** - Razões das intensidades dos picos Co2p<sub>3/2</sub> e Si2p nos espectros XPS dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.

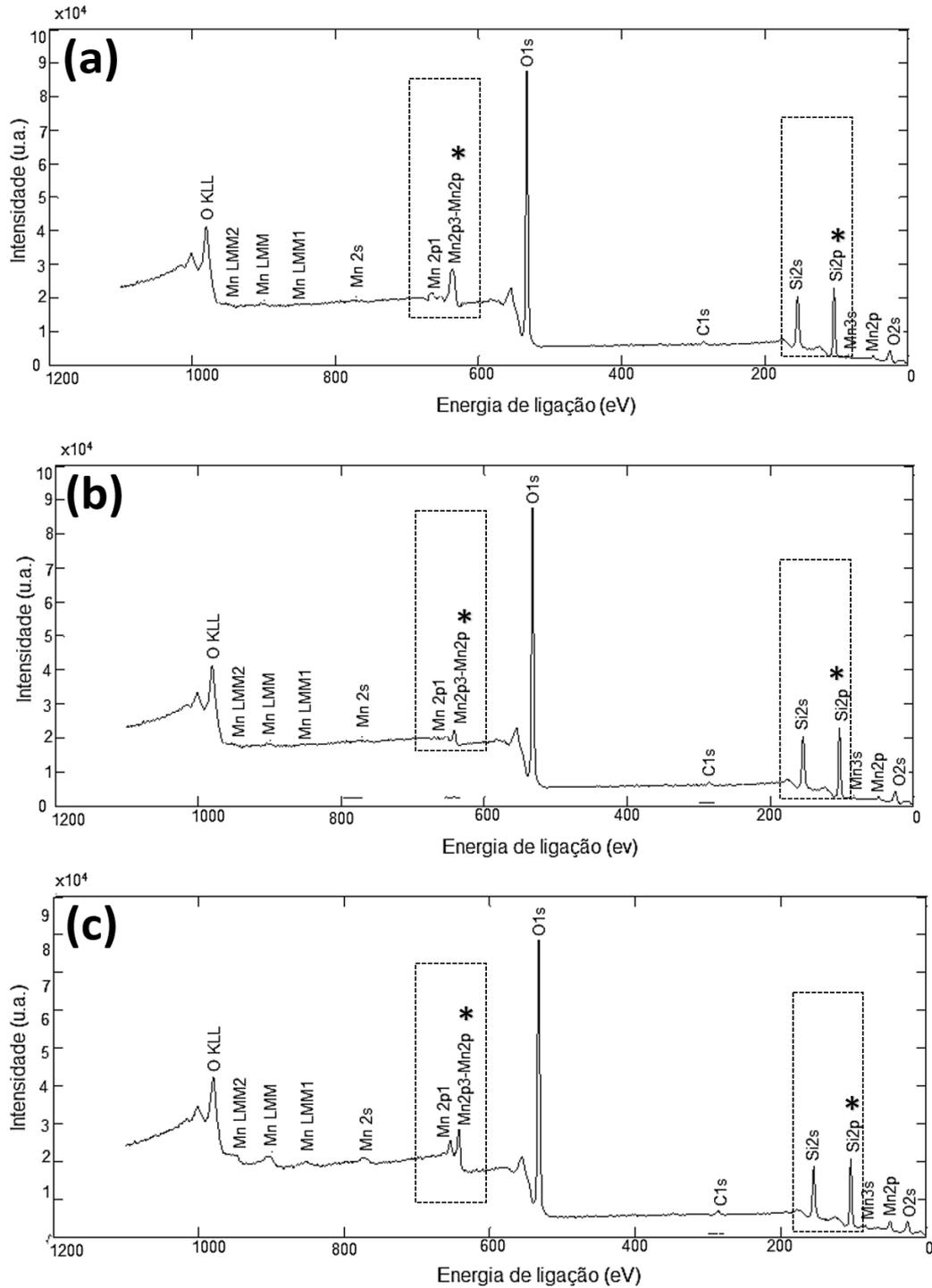
Catalisador	I <sub>Co</sub> /I <sub>Si</sub>
SBCo-OP	1,07
SBCo-IM	0,69
SBCo-DP	1,39

Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se que os maiores valores de I<sub>Co</sub>/I<sub>Si</sub> foram obtidos pelos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos DP e OP, refletindo uma melhor dispersão da fase ativa de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sobre o suporte de SBA-15. Já o catalisador preparado pelo método IM apresentou a menor razão entre os picos relativos ao cobalto e ao silício, refletindo uma dispersão mais pobre da fase ativa sobre o suporte. De fato, a caracterização textural deste catalisador indicou que o óxido Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi cristalizado dentro dos poros do suporte de SBA-15, o que reduz a presença da fase ativa na superfície dos grãos do suporte e também reduz a dispersão da fase ativa, o que provoca, portanto, a redução da intensidade do pico referente ao Co2p<sub>3/2</sub> (OKAMOTO et al., 1991; CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003).

A Figura 6.18 apresenta os espectros de XPS dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP, e a Tabela 6.13 as razões das intensidades dos fotoelétrons excitados do nível 2p<sub>3/2</sub> do manganês e do nível 2p do silício. As duas bandas indicadas nos espectros XPS e presentes na faixa de energia de 650 a 640 eV são características de óxidos de manganês e atribuídas aos níveis 2p<sub>1/2</sub> e 2p<sub>3/2</sub> deste metal. A banda referente ao nível 2p<sub>3/2</sub> do manganês em 643 eV é característica do manganês no estado de oxidação +3, presente no óxido Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conforme com os valores observados por Kapteijn et al. (1994), em seus estudos envolvendo diversos tipos de óxidos de manganês suportado em alumina. Observa-se que o pico referente a este nível se torna mais fino e definido nos espectros XPS dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP e DP, indicando uma melhor dispersão das partículas de óxido de manganês (OKAMOTO et al., 1991; CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003).

**Figura 6.18** - Espectros XPS dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.



Fonte: Acervo pessoal.

Assim como observado para o caso dos catalisadores de cobalto, os catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP e DP apresentaram maiores valores de razão entre as intensidades dos picos referentes aos níveis Mn2p<sub>3/2</sub> ( $I_{Mn}$ ) e Si2p ( $I_{Si}$ ), sugerindo uma melhor dispersão do óxido de manganês sobre o suporte de sílica mesoporosa. Por outro lado, o catalisador preparado pelo

método IM possuiu a menor razão  $I_{Mn}/I_{Si}$ , indicando, portanto, uma pobre dispersão deste óxido sobre o suporte (OKAMOTO et al., 1991; CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003).

**Tabela 6.13** - Razões das intensidades dos picos Mn2p<sub>3/2</sub> e Si2p nos espectros XPS dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	$I_{Mn}/I_{Si}$
SBMn-OP	1,33
SBMn-IM	0,95
SBMn-DP	1,43

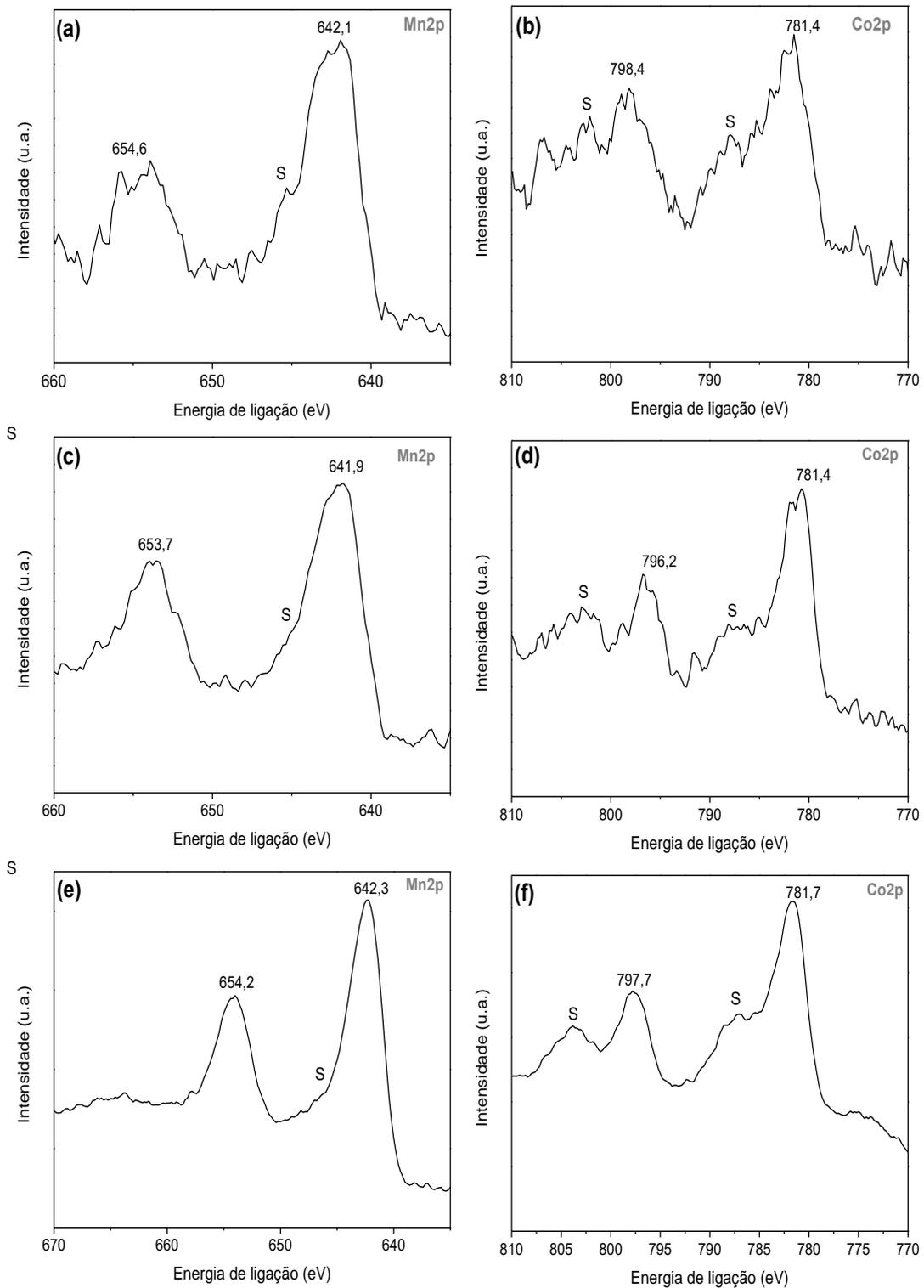
Fonte: Acervo pessoal.

Os espectros de XPS dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentados na Figura 6.19. Vale ressaltar que devido à complexidade dos espectros de catalisadores bimetálicos, como consequência da proximidade entre os picos oriundos das emissões dos níveis do cobalto e das emissões dos níveis do manganês, as análises de XPS foram realizadas no modo de alta resolução nas regiões características do Mn2p e Co2p.

Os espectros 2p do cobalto são compostos por dois picos principais, um centrado em 781 eV e outro centrado na faixa de 798 a 797 eV, que são atribuídos às emissões de fotoelétrons dos níveis 2p<sub>3/2</sub> e 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente. Além destes dois picos ainda é possível observar a presença de dois picos satélites, indicados nos espectros pela letra S. Li et al. (2003) em seus estudos com o espinélio CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para aplicações eletroquímicas, atribuíram estes picos satélites à presença dos íons Co<sup>2+</sup> na rede do óxido. Os espectros 2p do manganês são compostos por dois picos principais, um centrado na faixa de 641,9 a 642,3 e outro centrado na faixa de 653,7 a 654,6 eV, que são atribuídos respectivamente às emissões oriundas dos níveis 2p<sub>3/2</sub> e 2p<sub>1/2</sub>. Além disso, os picos satélites (S) presentes nos espectros Mn2p são atribuídos

à presença de íons  $Mn^{2+}$  em baixa concentração na superfície dos catalisadores. (LI, 2003)

**Figura 6.19** - Espectros XPS dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos (a) e (b) OP, (c) e (d) IM e (e) e (f) DP

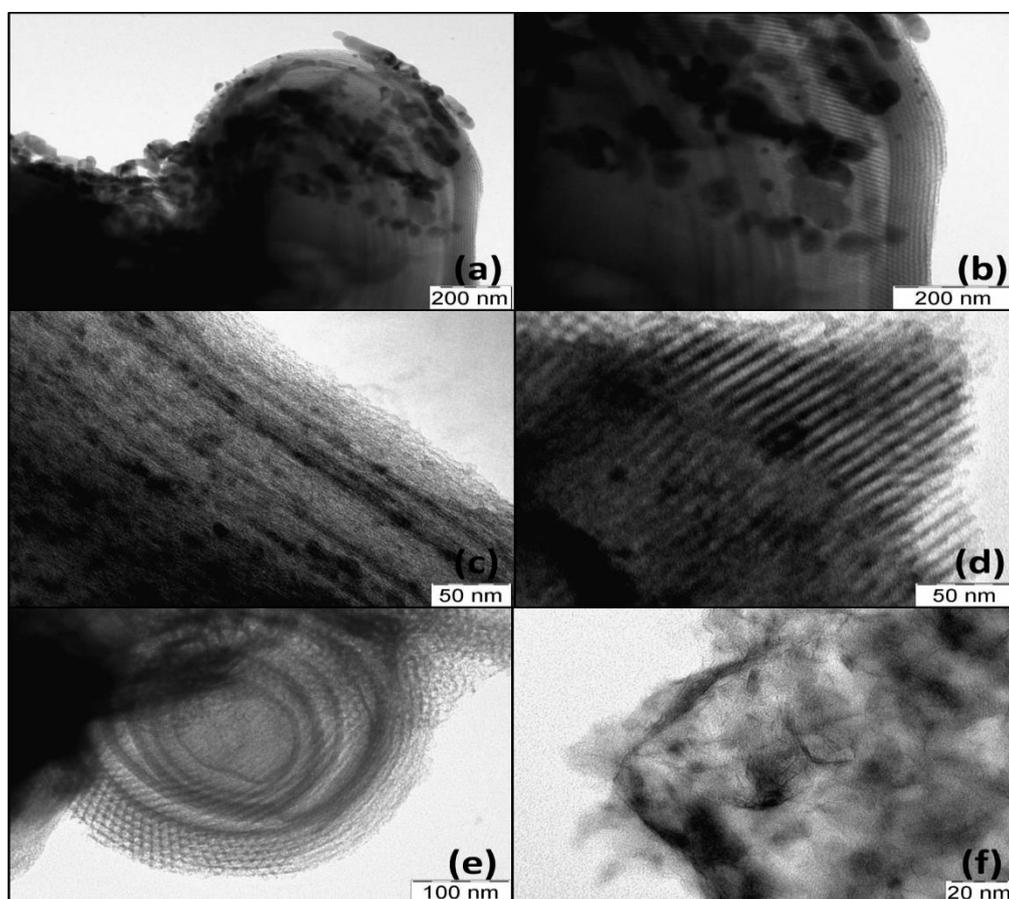


Fonte: Acervo pessoal.

## 6.9 - Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 6.20 apresenta as imagens obtidas por MET dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP, e a Figura 6.21 a distribuição de tamanho de partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  destes catalisadores. É possível notar nas imagens obtidas por MET dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP a presença da estrutura altamente ordenada da sílica mesoporosa tipo SBA-15, com o arranjo hexagonal de poros.

**Figura 6.20** - Imagens de MET dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos: (a) e (b) OP, (c) e (d) IM, (d) e (f) DP.



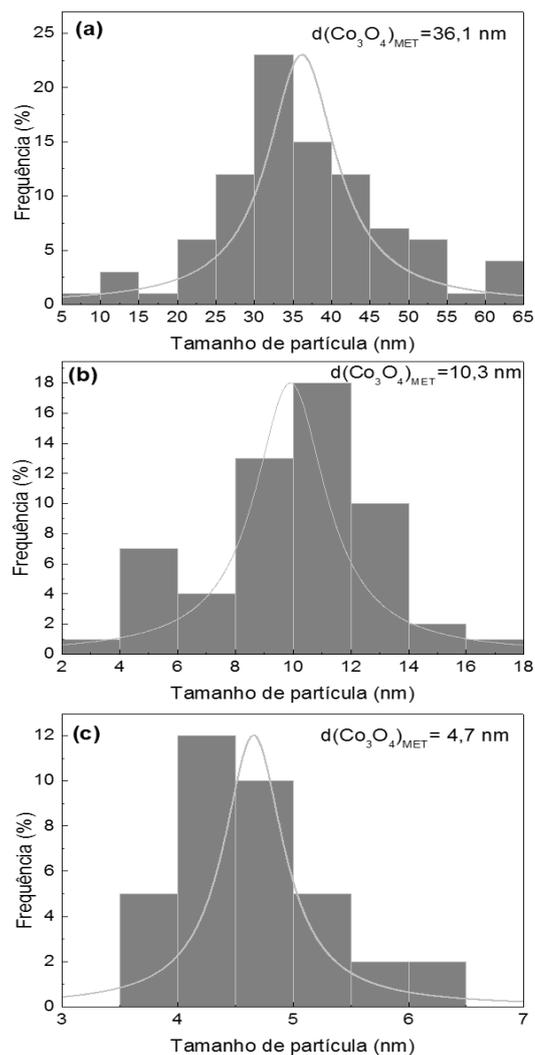
Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se que os diferentes métodos de síntese utilizados levaram à formação de catalisadores distintos, no que se diz respeito às dispersões da fase ativa  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre o suporte de SBA-15. O catalisador preparado pelo método OP é composto por aglomerados de nanopartículas quase esféricas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dispersas sobre os grãos microscópicos de SBA-15. Em contrapartida, observa-se a formação das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fora dos poros do suporte de SBA-15 no catalisador

preparado pelo método IM e de nanofios de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cristalizados ao longo dos poros da SBA-15. A formação de nanofios de óxido de cobalto e outros óxidos de metais de transição dentro dos poros da SBA-15 é bem reportada em literatura para catalisadores preparados por métodos de impregnação (IMPEROR-CLÉRC et al., 2004; JAMILEH, 2008; GU et al., 2015). Em contraste, o catalisador preparado pelo método DP é formado por pequenas partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dispersas superficialmente sobre o suporte de SBA-15 sem a formação de aglomerados.

Os diâmetros médios das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  calculados a partir dos histogramas apresentados na Figura 6.21 para os catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP e DP, foram respectivamente, 36,1 e 4,7 nm, valores próximos aos calculados a partir dos difratogramas e com a fórmula de Scherrer.

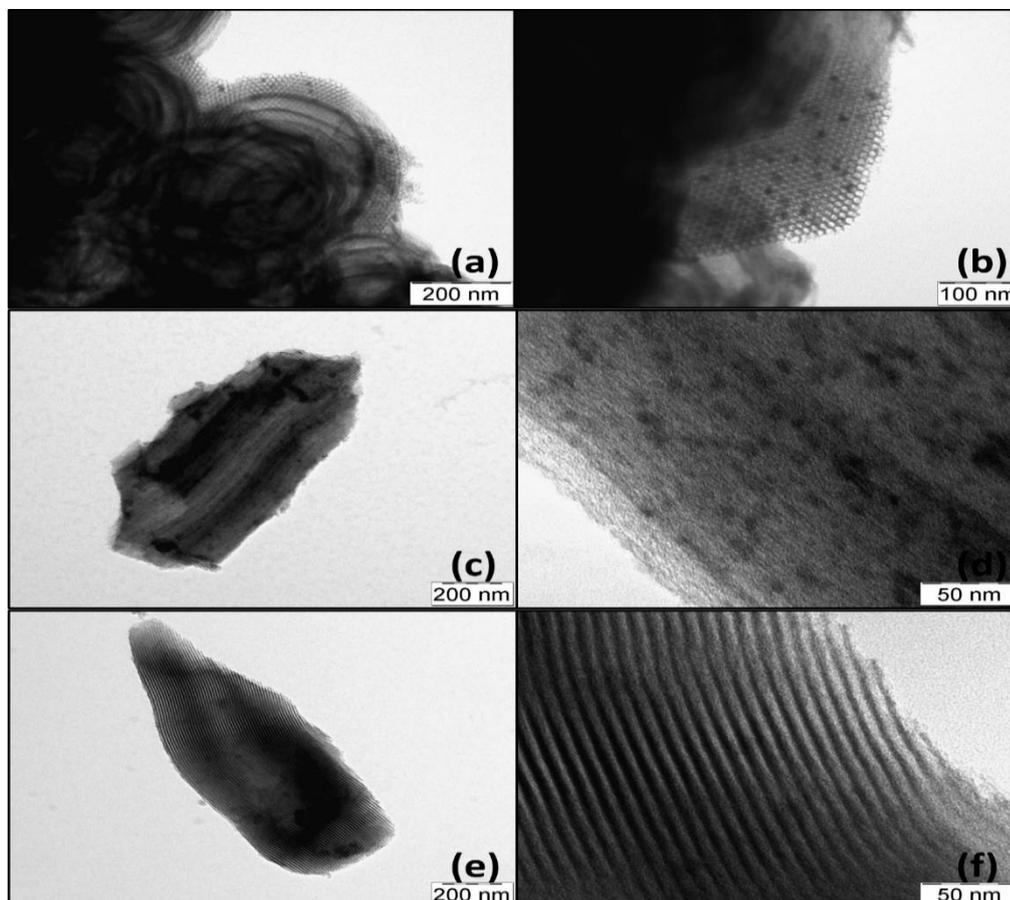
**Figura 6.21** - Distribuição de tamanho de partículas dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.



**Fonte:** Acervo pessoal.

A Figura 6.22 apresenta as imagens obtidas por MET dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP, e a Figura 6.23 a distribuição de tamanho de partículas destes catalisadores. Além da estrutura ordenada de mesoporos da SBA-15 observada nas imagens de MET, é também possível observar a presença de nanopartículas de óxido de manganês nos catalisadores preparados pelos três métodos. Nota-se a presença de pequenas partículas de  $Mn_2O_3$  bem dispersas sobre o suporte de SBA-15 nas imagens dos catalisadores preparados pelo método OP e DP. Já no catalisador de manganês obtido pelo método IM, observa-se a presença de nanofios de óxido de manganês ( $Mn_2O_3+Mn_3O_4$ ) cristalizados dentro dos poros da SBA-15 e também a presença de nanopartículas do óxido presentes na superfície externa dos grãos do suporte (LAUGEL et al. 2008), também evidenciado pelo histograma deste catalisador com a presença significativa de nanopartículas de óxidos de manganês com diâmetros inferiores ao diâmetro médio dos poros do suporte SBA-15-CHT utilizado como precursor deste catalisador.

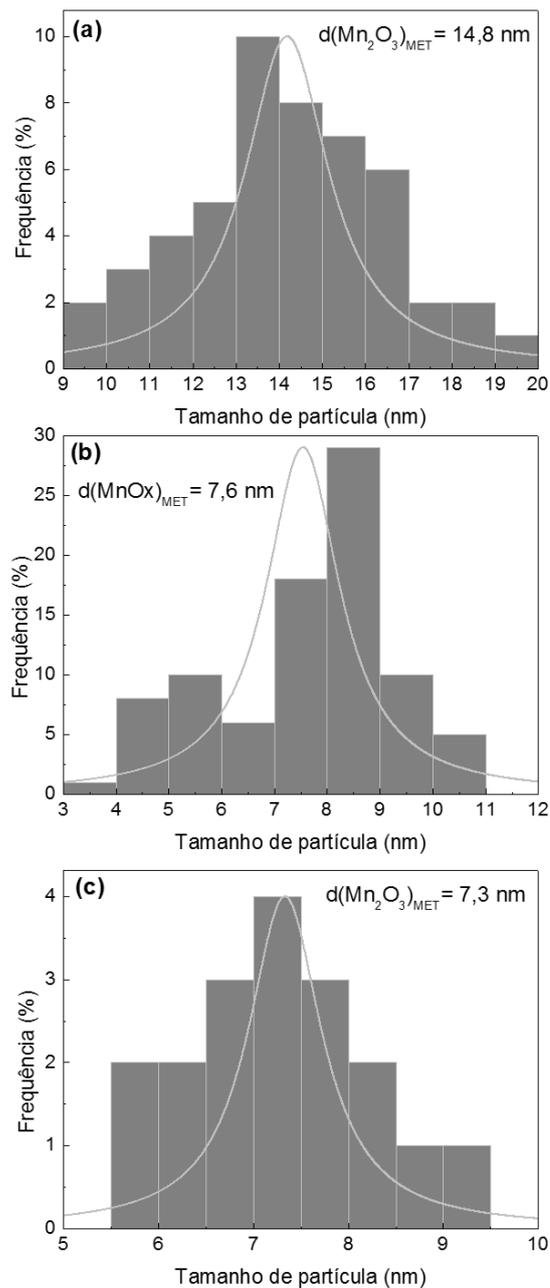
**Figura 6.22** - Imagens de MET dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos: (a) e (b) OP, (c) e (d) IM, (e) e (f) DP.



**Fonte:** Acervo pessoal.

Os diâmetros médios das nanopartículas de óxido de manganês dos catalisadores OP, IM e DP calculados pelos histogramas da Figura 6.23 foram, respectivamente, 14,8, 7,6 e 7,3 nm, valores próximos aos calculados por meio dos difratogramas destes catalisadores e com a fórmula de Scherrer.

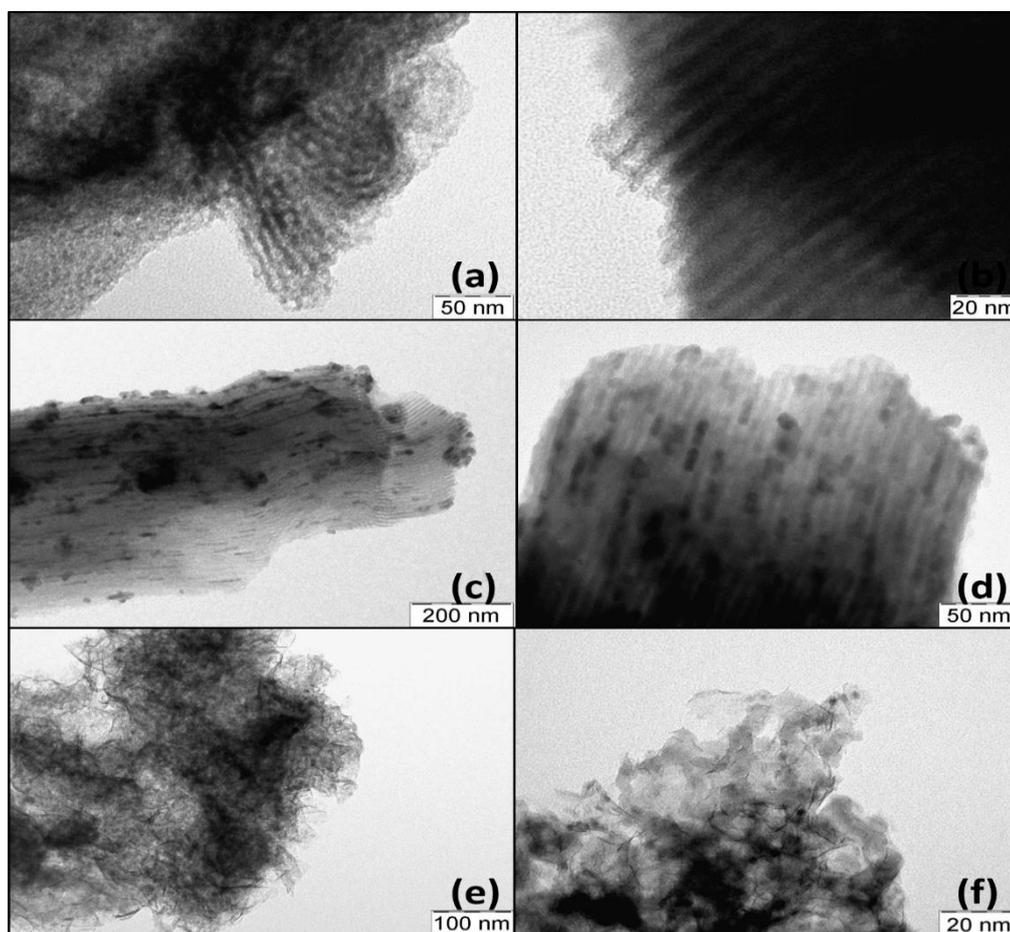
**Figura 6.23** - Distribuição de tamanho de partículas dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.



**Fonte:** Acervo pessoal.

As imagens de MET dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentados na Figura 6.24, e a Figura 6.25 apresenta a distribuição de tamanho de partículas destes catalisadores. Observa-se a presença da estrutura de mesoporos ordenados da SBA-15 e também a presença de pequenas partículas de formato quase esférico de manganita de cobalto nos catalisadores bimetálicos preparados pelos três métodos. Observa-se uma boa dispersão da fase ativa  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  sobre o suporte de SBA-15 nos catalisadores obtidos pelos métodos OP e DP sem a observação de regiões de aglomerados. Vale ressaltar ainda que ao contrário do que foi observado nas imagens dos catalisadores monometálicos de cobalto ou manganês obtidos pelo método IM (Figura 6.20 e Figura 6.22), foi observada a presença de nanopartículas da fase ativa  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  na superfície externa dos grãos do suporte e também dentro dos poros do suporte, formando nanofios do óxido misto.

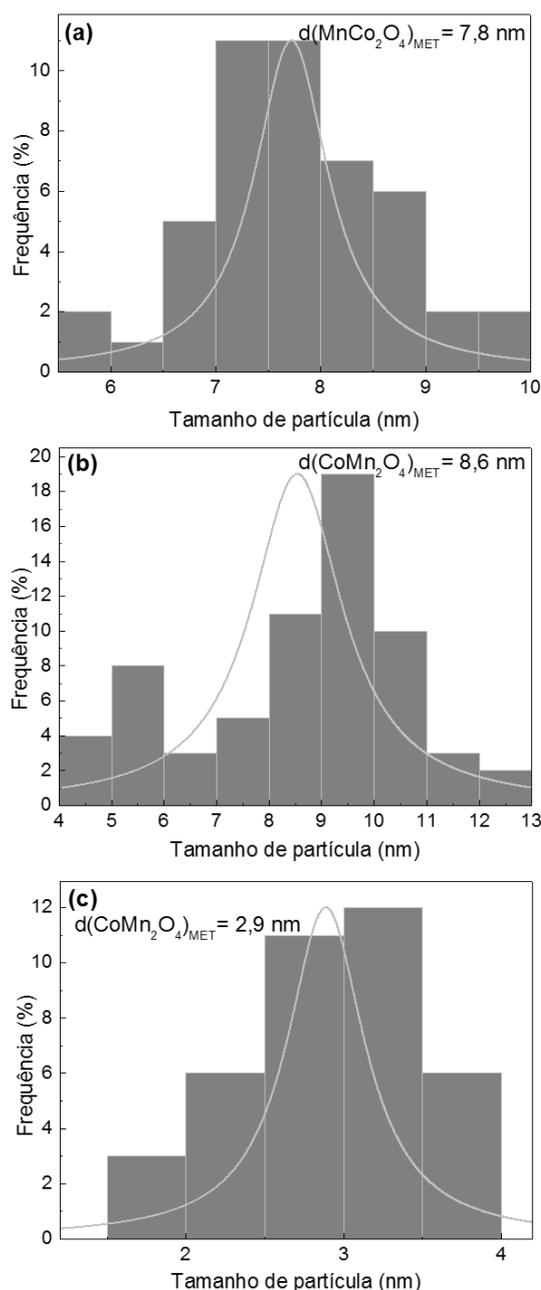
**Figura 6.24** - Imagens de MET dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos: (a) e (b) OP, (c) e (d) IM, (e) e (f) DP.



Fonte: Acervo pessoal.

Os diâmetros médios das nanopartículas de  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  formadas nos catalisadores bimetálicos determinados pelos histogramas da Figura 6.25 foram, respectivamente, 7,8, 8,6 e 2,9 nm.

**Figura 6.25** - Distribuição de tamanho de partículas dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.



Fonte: Acervo pessoal.

É importante ressaltar que as análises de MET dos catalisadores monometálicos e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês permitiu a

avaliação tanto da dispersão das partículas da fase ativa sobre o suporte como também permitiu a constatação que independentemente do método de síntese utilizado, a estrutura de mesoporos em ordenamento hexagonal característica da SBA-15 se manteve mesmo após a calcinação dos precursores para obtenção dos catalisadores finais. As análises MET também foram muito úteis para a corroboração da hipótese sugerida nas análises de adsorção/dessorção de nitrogênio, onde foi sugerido a formação dos óxidos metálicos dentro dos poros do suporte de SBA-15 no caso dos catalisadores obtidos pelo método IM, com a formação de nanofios. Além disso, é importante mencionar ainda que os valores dos diâmetros médios das nanopartículas dos óxidos metálicos obtidos pelas análises MET foram bem próximos aos valores calculados com base dos difratogramas destes catalisadores com o auxílio da equação de Scherrer.

### 6.10 - Redução com hidrogênio à temperatura programada

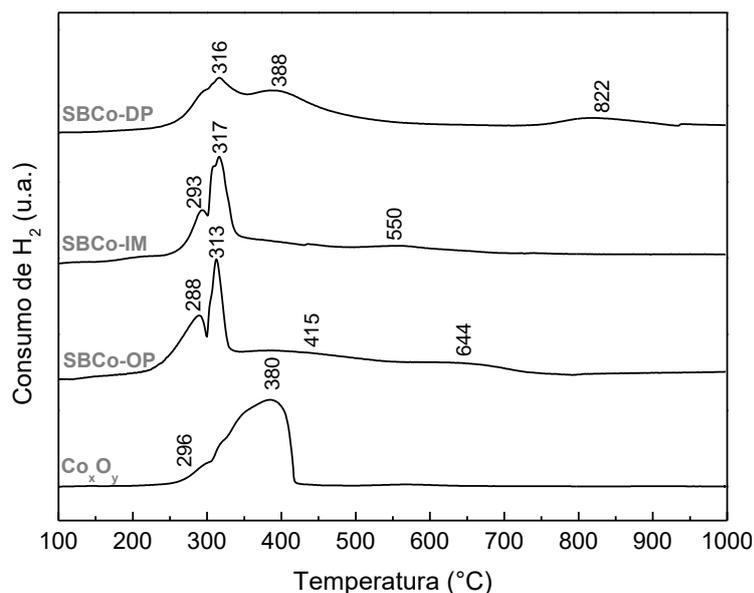
A Figura 6.26 apresenta os perfis de redução à temperatura programada com H<sub>2</sub> e a Tabela 6.14 os valores de redutibilidade dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.

A redução do óxido Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ocorre teoricamente em dois eventos, conforme apresentados pelas equações 6.3 a 6.5, onde o primeiro evento representa a redução dos íons Co<sup>3+</sup> a Co<sup>2+</sup> e o segundo evento representa a redução dos íons Co<sup>2+</sup> a Co<sup>0</sup>. O primeiro evento de redução é responsável por 25 % do consumo total de hidrogênio e o segundo evento é responsável por 75 % do consumo total. Sendo que a razão teórica de hidrogênio/cobalto (H<sub>2</sub>/Co) para a redução total de todas as espécies de cobalto contidas no óxido Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é de 1,33 (ENACHE; ROY-AUBERGER; REVEL, 2004). Entretanto, estes dois eventos podem ser sobrepostos, assim como observado no perfil de redução do óxido de cobalto mássico Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> apresentado na Figura 6.26.



Observa-se que os catalisadores de cobalto possuem altos valores de redutibilidade e similares aos valores comumente reportados em literatura para catalisadores de cobalto suportados em SBA-15 (XIONG et al., 2008; PRIETO et al., 2009; LU et al., 2015). Todos os perfis são compostos por dois picos de redução na faixa de temperatura de 280 a 390 °C que representam, respectivamente, aos estágios de redução das espécies  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  e das espécies de  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^0$ . Além disso, os perfis de redução destes catalisadores também são compostos por picos de redução em temperaturas superiores a 550 °C, que são atribuídos à redução de espécies de cobalto em forte interação com o suporte ou ainda à redução de espécies de cobalto de difícil acesso formadas dentro dos poros da SBA-15 (XIONG et al., 2008; PRIETO et al., 2009; LU et al., 2015).

**Figura 6.26** - Perfis de redução com  $\text{H}_2$  à temperatura programada do óxido mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.



**Fonte:** Acervo pessoal.

Vale ressaltar que o catalisador preparado pelo método DP possui um pico de redução em 822 °C, que é atribuído à redução das espécies de  $\text{Co}^{2+}$  presentes na fase  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  (LI et al., 2006), conforme representado pela equação 6.6. Além disso, observa-se que este catalisador possui a maior redutibilidade entre os catalisadores de cobalto estudados. Este fato é devido à melhor dispersão das espécies de cobalto sobre o suporte de SBA-15, conforme já observado pelas análises de DRX, com a formação de pequenas partículas, e também observado nos espectros

Raman e de RPE e pelas imagens de MET. É proposto então que a menor redutibilidade dos outros catalisadores esteja relacionada com a formação de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dentro dos poros do suporte de SBA-15 (caso do catalisador preparado pelo método IM) e ainda pela formação de maiores nanopartículas deste óxido sobre o suporte. Neste contexto, Ji et al.(2009) em seu estudo de catalisadores de cobalto mássico ou suportados observaram que o aumento do diâmetro médio dos cristalitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  causava o aumento das temperaturas iniciais de redução, diminuindo a área metálica exposta, além de provocar menores porcentagens de redução, devido à dificuldade de acesso das moléculas de hidrogênio às espécies de cobalto.

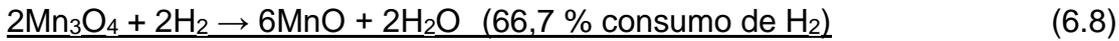


**Tabela 6.14** - Valores de temperatura e porcentagem de redução, redutibilidade total e razão experimental  $\text{H}_2/\text{Co}$  dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	Temperatura de redução (°C)	Porcentagem de redução (%)	Redutibilidade total (%)	Razão experimental $\text{H}_2/\text{Co}$
<b>SBCo-OP</b>	288	17,12	93,6	1,24
	313	66,41		
	415	11,23		
	644	5,24		
<b>SBCo-IM</b>	293	11,29	88,9	1,18
	317	63,30		
	550	25,41		
<b>SBCo-DP</b>	316	39,40	99,3	1,32
	388	50,38		
	822	10,22		

Fonte: Acervo pessoal.

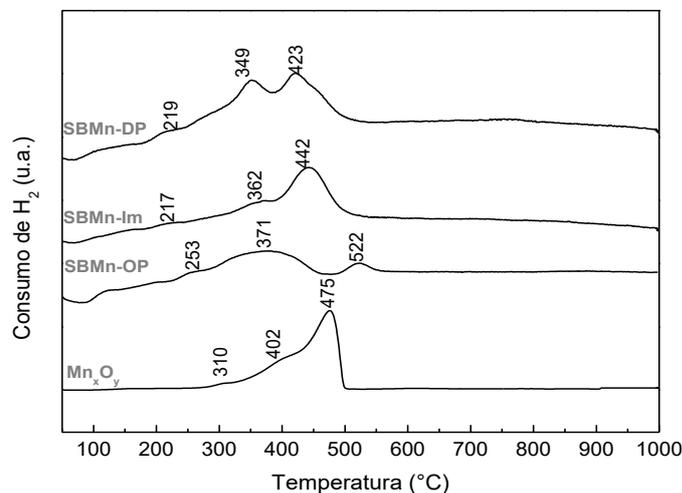
A Figura 6.27 apresenta os perfis de redução com  $\text{H}_2$  à temperatura programada e a Tabela 6.15 as temperaturas e porcentagens de redução, redutibilidade e razão  $\text{H}_2/\text{Mn}$  dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP. A redução do óxido de manganês  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , que é a fase cristalina majoritária nestes catalisadores, é proposta ocorrer em 2 eventos, conforme representado pelas equações 6.7 a 6.9 (TIAN et al., 2012), com razão teórica  $\text{H}_2/\text{Mn}$  de 0,5.



De acordo com os resultados obtidos por Tian et al. (2012), a redução do óxido  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  é proposta ocorrer na faixa de temperatura de 250 a 500 °C, e formada por dois eventos, onde o primeiro evento é atribuído à redução parcial das espécies  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$ , formando o óxido misto  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  que possui espécies  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$ . Em seguida, as espécies  $\text{Mn}^{3+}$  presentes no óxido  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  são reduzidas à  $\text{Mn}^{2+}$ , formando o óxido  $\text{MnO}$ . Entretanto, frequentemente o perfil de redução do óxido  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  é composto por três picos de redução, com a presença de um pico de redução adicional em temperaturas geralmente abaixo de 250 °C, sendo que este evento adicional é atribuído à redução de espécies  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$  localizadas na superfície do óxido  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (TIAN et al., 2012).

Os perfis de redução do óxido mássico  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de manganês suportados em SBA-15 na Figura 6.27 são bastante similares aos perfis redutivos comumente observados em literatura (TIAN et al., 2012), onde os picos presentes na faixa de 217 a 310 °C são atribuídos à redução de espécies  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$ , os picos na faixa de 362 a 402 °C são relativos à redução das espécies  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  formando o óxido  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e por fim, os picos de redução na faixa de 423 a 522 °C são relacionados à redução das espécies  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  presentes no óxido  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

**Figura 6.27** - Perfis de redução com  $\text{H}_2$  à temperatura programada do óxido mássico  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se que os catalisadores de manganês possuem altos valores de redução, onde assim como observado nos catalisadores de cobalto, o catalisador obtido pelo método DP apresentou o maior valor de redutibilidade como consequência da melhor dispersão das espécies de manganês sobre o suporte de SBA-15, corroborando os resultados obtidos por DRX, espectroscopia Raman e RPE e imagens MET.

**Tabela 6.15** - Valores de temperatura e porcentagem de redução, redutibilidade total e razão experimental H<sub>2</sub>/Mn dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	Temperatura de redução (°C)	Porcentagem de redução (%)	Redutibilidade total (%)	Razão experimental H <sub>2</sub> /Mn
SBMn-OP	253	6,23	81,4	0,41
	371	88,56		
	522	5,21		
SBMn-IM	217	4,32	83,4	0,42
	362	13,02		
	442	82,66		
SBMn-DP	219	3,19	86,3	0,43
	349	27,14		
	423	69,67		

Fonte: Acervo pessoal.

Os perfis redutivos do óxido mássico misto Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês são apresentados na Figura 6.28 e a Tabela 6.16 apresenta as temperaturas e porcentagens de redução, bem como os valores de redutibilidades destes catalisadores. Conforme mencionado anteriormente, os catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês são formados pelo óxido CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, também representado pela fórmula CoO·Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na qual as espécies de cobalto estão no estado de oxidação +2 e as espécies de manganês no estado de oxidação +3. A redução do óxido CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é proposta em literatura ocorrer conforme descrito pela equação 6.10 (HOSSEINI et al., 2011, 2012; QIU et al., 2016).

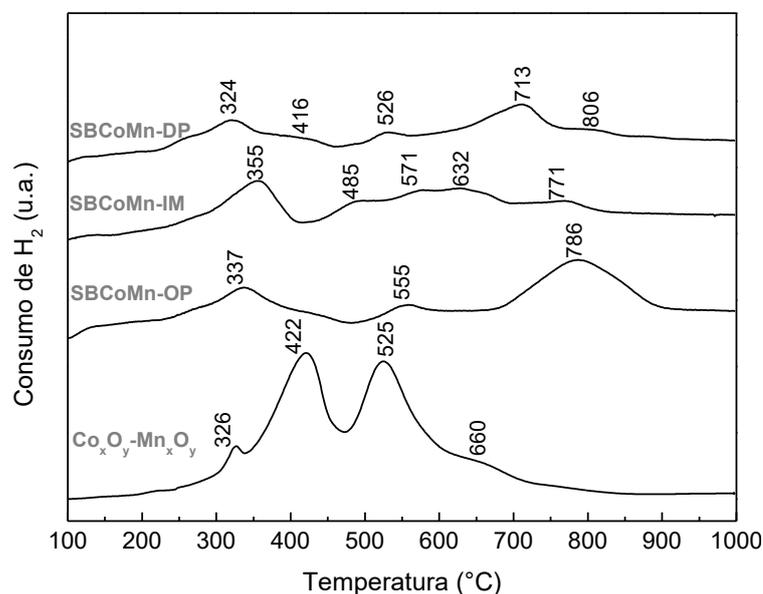


Onde a redução das espécies  $\text{Co}^{2+}$  ocorrem conforme a equação 6.11 e as espécies  $\text{Mn}^{3+}$  ocorrem segundo a equação 6.12:



Qiu et al. (2016) e Hosseini et al. (2011, 2012) em seus estudos de catalisadores bimetálicos contendo cobalto e manganês propuseram que a redução do óxido  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  ocorre em três estágios. No primeiro evento há a redução parcial das espécies  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$ , formando o óxido  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  que é composto por espécies de manganês divalentes e trivalentes. No segundo evento há a redução das demais espécies de  $\text{Mn}^{3+}$  (presentes no óxido  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) a  $\text{Mn}^{2+}$ , formando o óxido  $\text{MnO}$ . Estes dois eventos de redução ocorrem, de acordo com os autores, na faixa de temperatura de 320 a 550 °C no caso do óxido mássico  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ . Já o terceiro evento de redução é associado à redução das espécies  $\text{Co}^{2+}$  presentes no espinélio da manganita de cobalto, que ocorre em temperaturas superiores a 650 °C. Esta ordem de redução é baseada nos potenciais de redução das espécies  $\text{Mn}^{3+}$  e espécies  $\text{Co}^{2+}$ , onde as espécies  $\text{Mn}^{3+}$  são mais facilmente redutíveis por possuírem o menor potencial de redução. Desta forma, Qiu et al. (2016) propuseram que as espécies  $\text{Co}^{2+}$  só sofrem redução após a redução completa de todas as espécies  $\text{Mn}^{3+}$  que são passíveis de redução no óxido  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ .

**Figura 6.28** - Perfis de redução com  $H_2$  à temperatura programada do óxido mássico  $Co_xO_y-Mn_xO_y$  e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se que os perfis de redução dos catalisadores bimetálicos são mais complexos do que o perfil de redução do óxido mássico misto  $Co_xO_y-Mn_xO_y$ , devido às interações das espécies de cobalto e manganês desenvolvidas com o suporte de sílica mesoporosa. A redução das espécies de manganês para os catalisadores bimetálicos ocorreram na faixa de temperatura de 326 a 571 °C e a redução das espécies de cobalto ocorreram na faixa de 632 a 806 °C. Observa-se ainda os altos valores de redutibilidade dos catalisadores bimetálicos, como consequência da formação de menores partículas da fase ativa, conforme observado nas análises de DRX destes catalisadores, sendo que o maior valor foi alcançado pelo catalisador preparado pelo método DP, devido à melhor dispersão das espécies de cobalto e manganês.

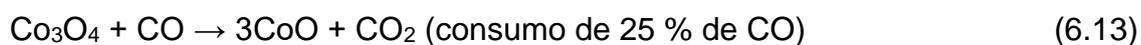
**Tabela 6.16** - Valores de temperatura e porcentagem de redução e redutibilidade total utilizando H<sub>2</sub> dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	Temperatura de redução (°C)	Porcentagem de redução (%)	Redutibilidade total (%)
SBCoMn-OP	324	36,67	86,3
	416	3,73	
	526	4,68	
	713	38,41	
	806	16,51	
SBCoMn-IM	355	36,91	92,7
	485	12,03	
	571	15,81	
	632	19,41	
	771	15,84	
SBCoMn-DP	337	39,51	98,8
	555	9,68	
	786	50,81	

Fonte: Acervo pessoal.

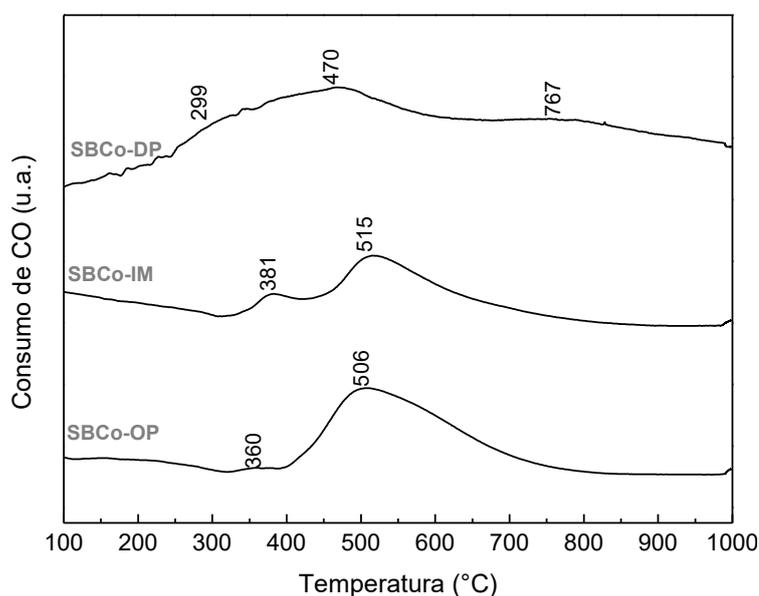
### 6.11 - Redução com monóxido de carbono à temperatura programada

Os perfis de redução dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP utilizando CO como agente redutor são apresentados na Figura 6.29 e a Tabela 6.17 apresenta os valores de temperatura e porcentagem de redução, redutibilidade total e razão CO/Co experimental. A redução de catalisadores a base de óxido de cobalto Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é proposta em literatura (LUO et al., 2008; HU et al., 2010; KHANGALE; MEIJBOOM; JALAMA, 2014) ocorrer em dois estágios, assim como observado para redução utilizando hidrogênio, conforme apresentado pelas equações 6.13 a 6.15. Na primeira etapa ocorre a redução das espécies Co<sup>3+</sup> a Co<sup>2+</sup>, com consumo teórico de 25 % de CO, e na segunda etapa ocorre a redução das espécies Co<sup>2+</sup> a Co<sup>0</sup> com consumo de 75 % do CO, sendo a razão teórica CO/Co igual a 1,33.



Os perfis de redução dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP e IM, utilizando CO como agente redutor, são semelhantes aos perfis comumente reportados em literatura, compostos por dois picos de redução na faixa de 350 a 550 °C, sendo o primeiro pico atribuído à redução das espécies  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  e o segundo pico de redução atribuído à redução das espécies de  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^0$  (LUO et al., 2008; HU et al., 2010; KHANGALE; MEIJBOOM; JALAMA, 2014). Já o catalisador de cobalto preparado pelo método DP, é composto por um pico de redução bastante alargado com início em 250 °C a término em 610 °C, que corresponde à sobreposição dos dois eventos de redução, ou seja, redução de  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  e redução de  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^0$ . Entretanto, além dos dois picos de redução já mencionados, nota-se um outro pico de redução em altas temperaturas, na faixa de 650 °C a 820 °C, centrado em 767 °C. Sendo que este último evento de redução está associado à redução de espécies de  $\text{Co}^{2+}$  com forte interação com o suporte de SBA-15, formando silicato de cobalto (LUO et al., 2008; HU et al., 2010; KHANGALE; MEIJBOOM; JALAMA, 2014).

**Figura 6.29** - Perfis de redução com CO a temperatura programada dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.



**Fonte:** Acervo pessoal.

Vale ressaltar que os catalisadores de cobalto apresentaram altos valores de redutibilidade e, além disso, o catalisador DP também manteve a maior redutibilidade entre os catalisadores de cobalto, assim como já observado no

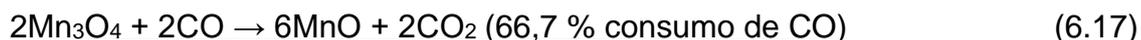
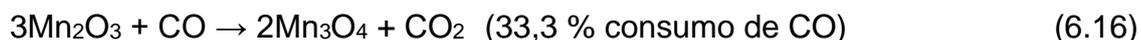
experimento de redução utilizando hidrogênio, como consequência da maior dispersão das espécies de cobalto sobre o suporte de SBA-15, corroborando com os resultados obtidos por DRX, espectroscopia Raman, RPE, MET e RTP-H<sub>2</sub>.

**Tabela 6.17** - Valores de temperatura e porcentagem de redução, redutibilidade total e razão experimental CO/Co dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	Temperatura de redução (°C)	Porcentagem de redução (%)	Redutibilidade total (%)	Razão experimental CO/Co
SBCo-OP	360	5,62	86,8	1,15
	506	94,38		
SBCo-IM	381	21,02	88,9	1,17
	515	78,98		
SBCo-DP	299	10,22	97,0	1,32
	470	68,74		
	767	21,04		

Fonte: Acervo pessoal.

Os perfis de redução com CO à temperatura programada dos catalisadores de manganês são apresentados na Figura 6.30 e a Tabela 6.18 apresenta os valores de temperatura e porcentagens de redução, redutibilidade e razão experimental CO/Mn. A redução do óxido de manganês Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fase majoritária nos catalisadores de manganês, com monóxido de carbono é proposta ocorrer em duas etapas distintas, conforme representado pelas equações 6.16 a 6.18 (GENUINO et al., 2012; MENG et al., 2013).

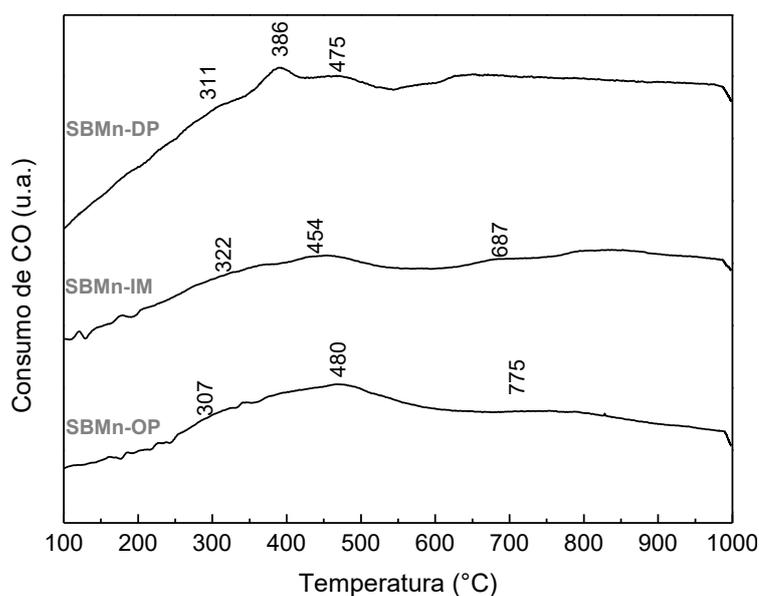


Entretanto, conforme trabalhos publicados na literatura, os perfis de redução de óxidos de manganês utilizando CO como agente redutor são frequentemente mais complexos, apresentando mais que somente dois picos de redução, como consequência da interação das espécies de manganês com o suporte

e com as moléculas redutoras (GENUINO et al., 2012; MENG et al., 2013). Genuino et al. (2012) obtiveram perfis de redução bastante alargados e complexos quando comparados com os perfis redutivos utilizando hidrogênio como agente redutor, observando também a presença de diversos picos de redução de diversas espécies de manganês. Meng et al. (2013) em seu estudo sobre catalisadores de manganês para reações de oxidação de hidrocarbonetos propuseram que a redução de óxidos de manganês tais como o  $Mn_2O_3$  ocorrem em temperaturas acima de 300 °C, com término em 800 °C, apresentando perfis mais complexos quando comparados com os perfis de redução obtidos utilizando hidrogênio como agente redutor.

Apesar dos perfis alargados, foi possível a identificação de três picos de redução nos perfis redutivos com CO dos catalisadores de manganês, sendo que o primeiro evento de redução ocorre em temperaturas na faixa de 307 a 322 °C, atribuído à redução parcial das espécies  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{2+}$  com a formação do óxido de manganês misto  $Mn_3O_4$  (equação 6.15). O segundo evento de redução ocorreu em temperaturas na faixa de 386 a 480 °C, que é atribuído à redução das espécies  $Mn^{3+}$ , presentes no óxido  $Mn_3O_4$ , a  $Mn^{2+}$ . Já os picos de redução em temperaturas maiores (>500 °C) são atribuídos à redução de espécies  $Mn^{3+}$  com forte interação com o suporte de sílica (MENG et al., 2013).

**Figura 6.30** - Perfis de redução com CO a temperatura programada dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.



**Fonte:** Acervo pessoal.

Observa-se que o catalisador de manganês preparado pelo método DP apresentou a maior redutibilidade entre os catalisadores de manganês estudados, como consequência da melhor dispersão das espécies de manganês sobre o suporte de SBA-15, conforme já comentado anteriormente.

**Tabela 6.18** - Valores de temperatura e porcentagem de redução, redutibilidade total e razão experimental CO/Mn dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	Temperatura de redução (°C)	Porcentagem de redução (%)	Redutibilidade total (%)	Razão experimental CO/Mn
SBMn-OP	307	23,48	72,9	0,36
	480	60,15		
	775	16,37		
SBMn-IM	322	19,85	71,2	0,35
	454	58,74		
	687	21,41		
SBMn-DP	311	13,87	83,7	0,42
	386	74,95		
	475	11,18		

Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 6.31 apresenta os perfis de redução com CO à temperatura programada e a Tabela 6.19 os valores de temperaturas e porcentagens de redução e redutibilidade dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.

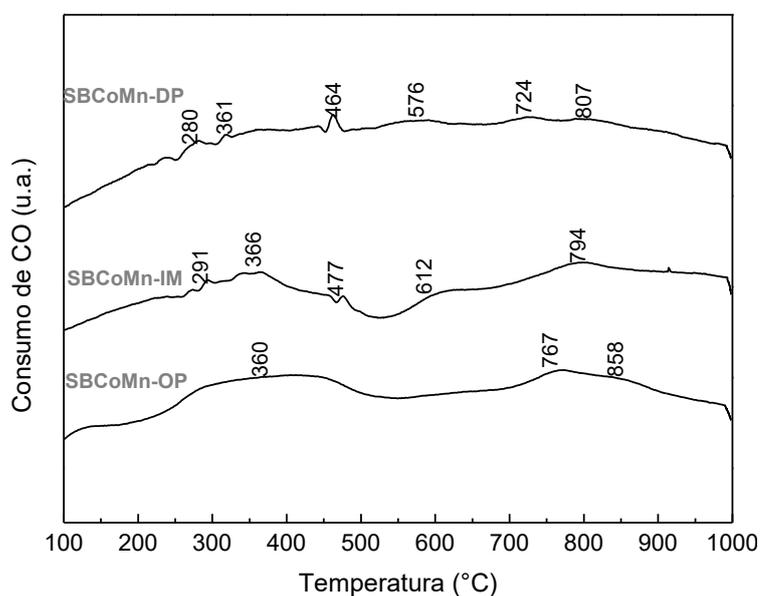
A redução do óxido  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  com CO é proposta ocorrer conforme descrito pela equação 6.19.



Onde a redução das espécies  $\text{Co}^{2+}$  ocorrem conforme a equação 6.20 e as espécies  $\text{Mn}^{3+}$  ocorrem segundo a equação 6.21:



**Figura 6.31** - Perfis de redução com CO a temperatura programada dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

**Tabela 6.19** - Valores de temperatura e porcentagem de redução e redutibilidade total utilizando CO dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	Temperatura de redução (°C)	Porcentagem de redução (%)	Redutibilidade total (%)
SBCoMn-OP	360	68,89	80,2
	767	22,31	
	858	8,80	
SBCoMn-Im	291	8,13	68,9
	366	50,24	
	477	7,45	
	612	14,09	
	794	20,09	
SBCoMn-DP	280	2,37	84,7
	361	1,29	
	464	15,45	
	576	47,95	
	724	21,34	
	807	11,6	

Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se que a redução à temperatura programada utilizando CO como agente redutor resultou, de forma geral, em perfis de redução mais complexos e menores valores de redutibilidade quando comparados com os resultados obtidos utilizando hidrogênio como agente redutor. É proposto na literatura que a redução de óxidos metálicos ocorre por meio de um mecanismo de nucleação entre as moléculas que atuam como agente redutor com a superfície do óxido. A nucleação com as moléculas redutoras, tanto CO como H<sub>2</sub>, cresce linearmente com o aumento da temperatura, entretanto, é constatado experimentalmente que a velocidade de nucleação com hidrogênio é cerca de 40 vezes maior do que a velocidade de nucleação com monóxido de carbono. A explicação para este fenômeno está nas diferentes formas de nucleação das duas moléculas redutoras, onde as moléculas de hidrogênio criam uma densa e fina camada que circunda todas as partículas do óxido metálico, enquanto que as moléculas de monóxido de carbono criam uma camada porosa e espessa sobre as partículas do óxido. Desta forma, a difusão das moléculas de hidrogênio ocorre de maneira mais eficiente, provocando reduções em menores temperaturas e maior grau de redutibilidade por possuir maior acessibilidade às espécies a serem reduzidas (CHATTERJEE, 1993).

## 6.12 Avaliação catalítica na oxidação do CO com O<sub>2</sub>

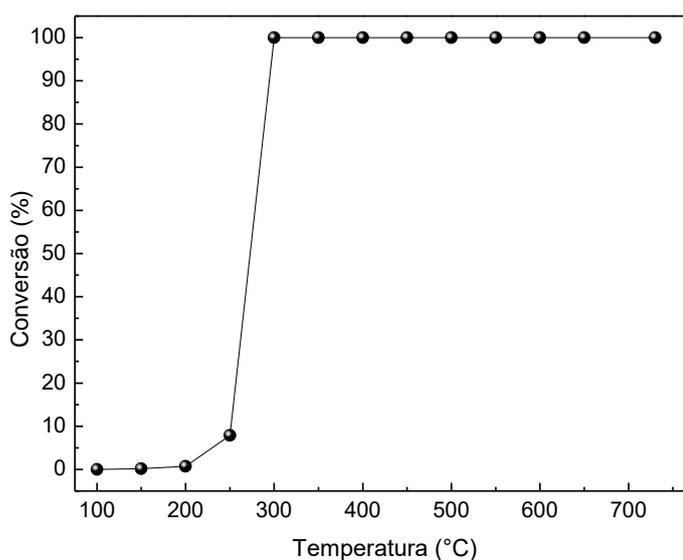
A Figura 6.32 apresenta as curvas de conversão de CO a CO<sub>2</sub> e para o catalisador comercial comumente utilizado em processos FCC como promotor de combustão de CO, utilizando platina (1 % m/m) como fase ativa suportada em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As curvas de conversão de CO a CO<sub>2</sub> do óxido mássico Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> e dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentadas na Figura 6.33.

As curvas de conversão de CO a CO<sub>2</sub> são geralmente chamadas de “light-off” que possuem formato de uma sigmoide, com um ponto de inflexão máximo, representando a máxima velocidade no qual o CO é convertido a CO<sub>2</sub> sobre um determinado catalisador (DUPRAT, 2002). Desta forma, um outro termo bastante comum na literatura, em trabalhos envolvendo oxidação catalítica de CO, e útil para a comparação de catalisadores, é a temperatura de “light-off”, representado por T<sub>50</sub>, que significa a temperatura no qual a conversão de CO a CO<sub>2</sub> alcança 50 %. Assim, a T<sub>50</sub> torna-se um parâmetro útil na comparação de catalisadores de diferentes composições químicas, ou mesmo na avaliação de catalisadores que possuem a

mesma composição, mas preparados de diferentes formas. Neste contexto, quanto menor a  $T_{50}$  de um catalisador, maior será sua atividade catalítica na conversão de CO a  $\text{CO}_2$  (DUPRAT, 2002). A Tabela 6.20 apresenta os valores de  $T_{50}$  do catalisador comercial  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , do óxido mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Conforme já esperado, o catalisador comercial a base de platina utilizado como promotor de combustão em processos FCC possui uma excelente atividade na oxidação de CO a  $\text{CO}_2$ , mesmo possuindo uma pequena quantidade da fase ativa de platina (máximo 1 % m/m). Royer e Duprez (2011) em seu trabalho de revisão, abordando oxidação de CO sobre catalisadores de metais de transição, fizeram uma comparação entre diversos catalisadores do grupo dos metais de transição, e o segundo melhor metal foi a platina, ficando atrás somente do paládio. Os autores constataram que o catalisador de metal de transição não nobre mais ativo na reação de oxidação do CO foi o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que apresentou uma atividade cerca de 6,25 vezes menor que o catalisador mais ativo a base de Pd, e a platina apresentou atividade cerca de 1,25 maior que este catalisador de cobalto.

**Figura 6.32** - Curva de conversão de CO a  $\text{CO}_2$  do catalisador comercial  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

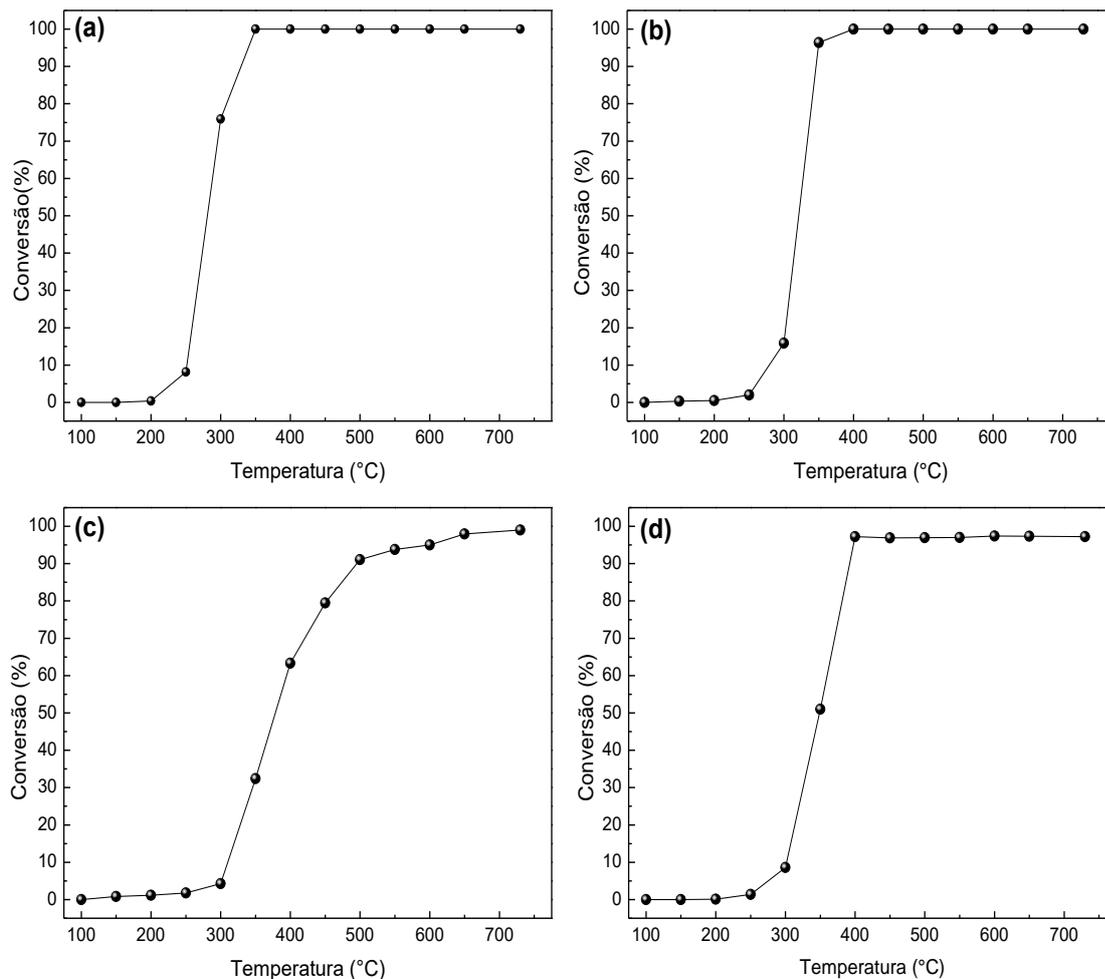


**Fonte:** Acervo pessoal.

Observa-se que o catalisador comercial a base de platina possui menor  $T_{50}$  nas condições estudadas (273 °C). Entretanto, o óxido mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y$  composto exclusivamente por  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , possui  $T_{50}$  (281 °C) muito próxima do catalisador

comercial, corroborando com os resultados observados por Royer e Duprez (2011). Além disso, observa-se que os catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP apresentaram conversões significativas de CO a CO<sub>2</sub> em temperaturas inferiores a 350 °C.

**Figura 6.33** - Curvas de conversão de CO a CO<sub>2</sub> do óxido mássico Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (a) e dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos (b) OP, (c) IM e (d) DP.



Fonte: Acervo pessoal.

Os valores de T<sub>50</sub> dos catalisadores de cobalto ficaram na faixa de temperatura de 321 a 379°C (Tabela 6.20) sendo importante mencionar que os catalisadores preparados pelos métodos IM e DP possuem maiores valores de T<sub>50</sub>, ou seja, possuíam menores atividades quando comparados ao catalisador preparado pelo método OP, apesar destes possuírem menores diâmetros médios de partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, conforme observado nas análises de DRX e MET. Entretanto, vale ressaltar que o catalisador preparado pelo método DP, que possui diâmetro de cristalito de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> igual a 4,7 nm, obtido por MET, não é composto exclusivamente por esta fase,

possuindo cerca de 44,5 % de  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ , que possui baixa atividade na oxidação do CO. Já o catalisador obtido pelo método IM levou à formação de parte da fase ativa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dentro dos poros do suporte de SBA-15, conforme observado pelas análises de MET. Xu et al. (2006) em seu trabalho de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  suportados em SBA-15 constataram que a cristalização do óxido dentro dos poros do suporte causava uma drástica redução na atividade quando comparados com os catalisadores compostos por partículas dispersas superficialmente, como consequência da limitação da difusão das moléculas do reagente dentro dos poros do catalisador.

**Tabela 6.20** - Valores de  $T_{50}$ , do catalisador comercial  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , do óxido mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	$T_{50}$ (°C)
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	273
$\text{Co}_x\text{O}_y$	281
<b>SBCo-OP</b>	321
<b>SBCo-IM</b>	379
<b>SBCo-DP</b>	348

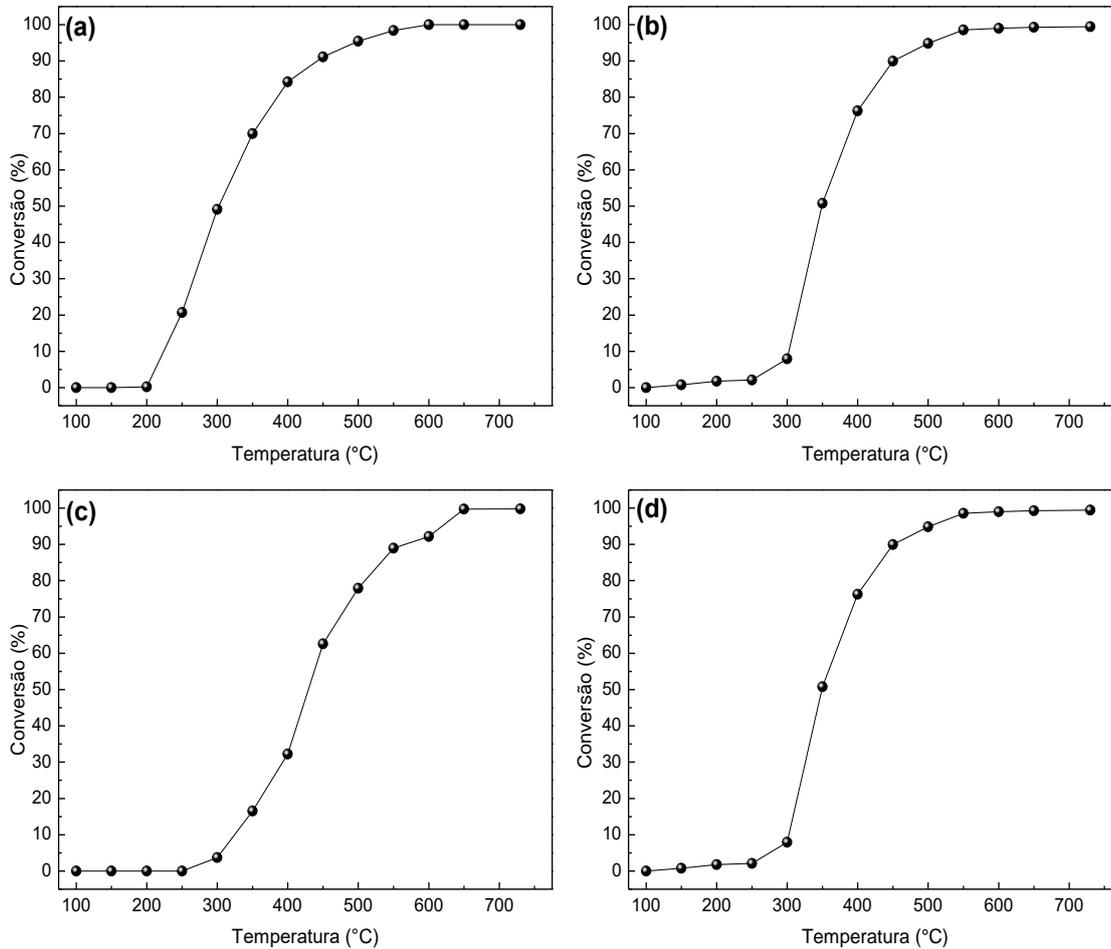
Fonte: Acervo pessoal.

As curvas de conversão de CO a  $\text{CO}_2$  do óxido mássico  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentadas na Figura 6.34 e a Tabela 6.21 apresenta os valores de  $T_{50}$  destes catalisadores.

Observa-se as menores atividades e maiores valores de  $T_{50}$  dos catalisadores de manganês, tanto do óxido mássico quanto dos suportados, quando comparados com os catalisadores de cobalto. Royer e Duprez (2011) relataram que os catalisadores de óxido de manganês possuem atividades cerca de 18 vezes menores quando comparados com os catalisadores a base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . A menor  $T_{50}$  entre os catalisadores de manganês foi obtida pelo catalisador preparado pelo método DP como consequência da melhor dispersão da fase ativa de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , conforme constatado pelas análises de DRX, espectroscopia Raman, RPE, XPS e MET. Entretanto, o catalisador de manganês preparado pelo método OP apresentou  $T_{50}$  muito próxima à do catalisador preparado pelo método DP, devido à formação de

nanopartículas de  $Mn_2O_3$  com boa dispersão sobre o suporte de SBA-15, conforme observado pelas análises de MET e XPS.

**Figura 6.34** - Curvas de conversão de CO a  $CO_2$  do óxido mássico  $Mn_xO_y$  (a) e dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

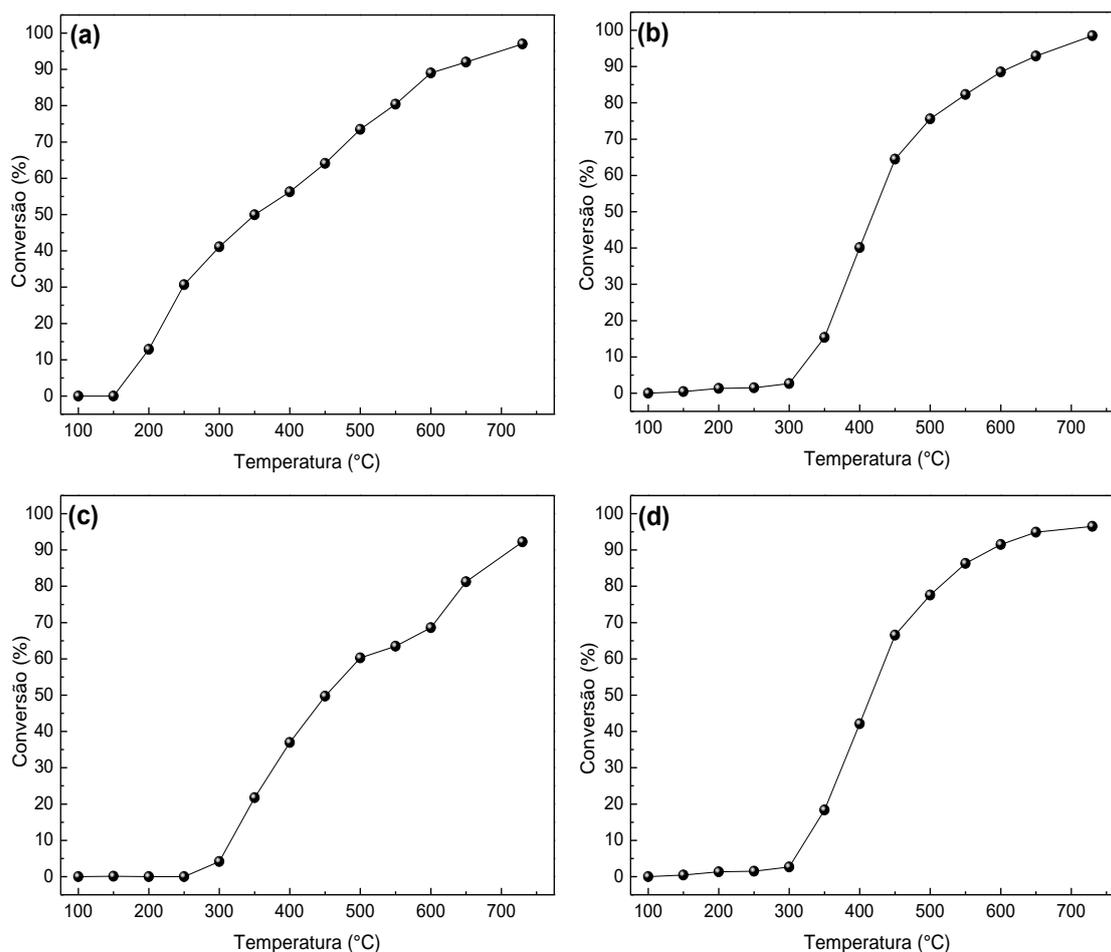
**Tabela 6.21** - Valores de  $T_{50}$  do óxido mássico  $Mn_xO_y$  e dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	$T_{50}$ (°C)
$Mn_xO_y$	301
SBMn-OP	351
SBMn-IM	429
SBMn-DP	340

Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 6.35 apresenta as curvas de conversão de CO a CO<sub>2</sub> do óxido mássico misto Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP e a Tabela 6.22 os valores de T<sub>50</sub> destes catalisadores.

**Figura 6.35** - Curvas de conversão de CO a CO<sub>2</sub> do óxido mássico Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (a) e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

As curvas de conversão de CO a CO<sub>2</sub> e a T<sub>50</sub> do óxido mássico misto Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, composto somente por CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, são bem similares aos resultados reportados por Mokhtar et al. (2010) em seu estudo de óxidos quaternários do tipo CoMnMgAl, onde as amostras com baixo teor de magnésio e alumínio resultaram majoritariamente na formação de CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Os autores atribuíram a boa atividade catalítica de CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, na reação de oxidação do CO, à presença de cátions Co<sup>2+</sup> em coordenação octaédrica, que são sítios preferenciais para a adsorção de CO.

Os valores de T<sub>50</sub> dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês ficaram na faixa de temperatura de 416 a 451 °C, sendo os catalisadores preparados

pelos métodos DP e OP mais ativos em menores temperaturas. O catalisador preparado pelo método IM, assim como observado no caso dos catalisadores impregnados monometálicos, apresentou um deslocamento da  $T_{50}$  para maior temperatura como consequência da cristalização de parte da fase ativa  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  dentro dos poros do suporte de SBA-15.

**Tabela 6.22** - Valores de  $T_{50}$  e consumo de  $\text{O}_2$  do óxido mássico misto  $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Mn}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	$T_{50}$ (°C)
$\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Mn}_x\text{O}_y$	345
SBCoMn-OP	419
SBCoMn-Im	451
SBCoMn-DP	416

Fonte: Acervo pessoal.

### 6.13 Avaliação catalítica na oxidação do CO com $\text{O}_2$ na presença de $\text{SO}_2$ e $\text{H}_2\text{O}$ a 730 °C

A Figura 6.36 apresenta as curvas de conversão de CO a  $\text{CO}_2$  do óxido mássico e dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP na presença de  $\text{SO}_2$  e vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  e ambos os interferentes a 730 °C. A Tabela 6.23 apresenta as conversões iniciais ( $X_0$ ) de CO a  $\text{CO}_2$ , ou seja, conversão antes da reação com interferentes e as conversões finais ( $X_f$ ) de CO a  $\text{CO}_2$  após as reações com interferentes. Além disso, também é apresentado o grau de desativação (D) dos catalisadores após o ciclo de reações com interferentes, obtido pela subtração dos valores de  $X_0$  e  $X_f$ .

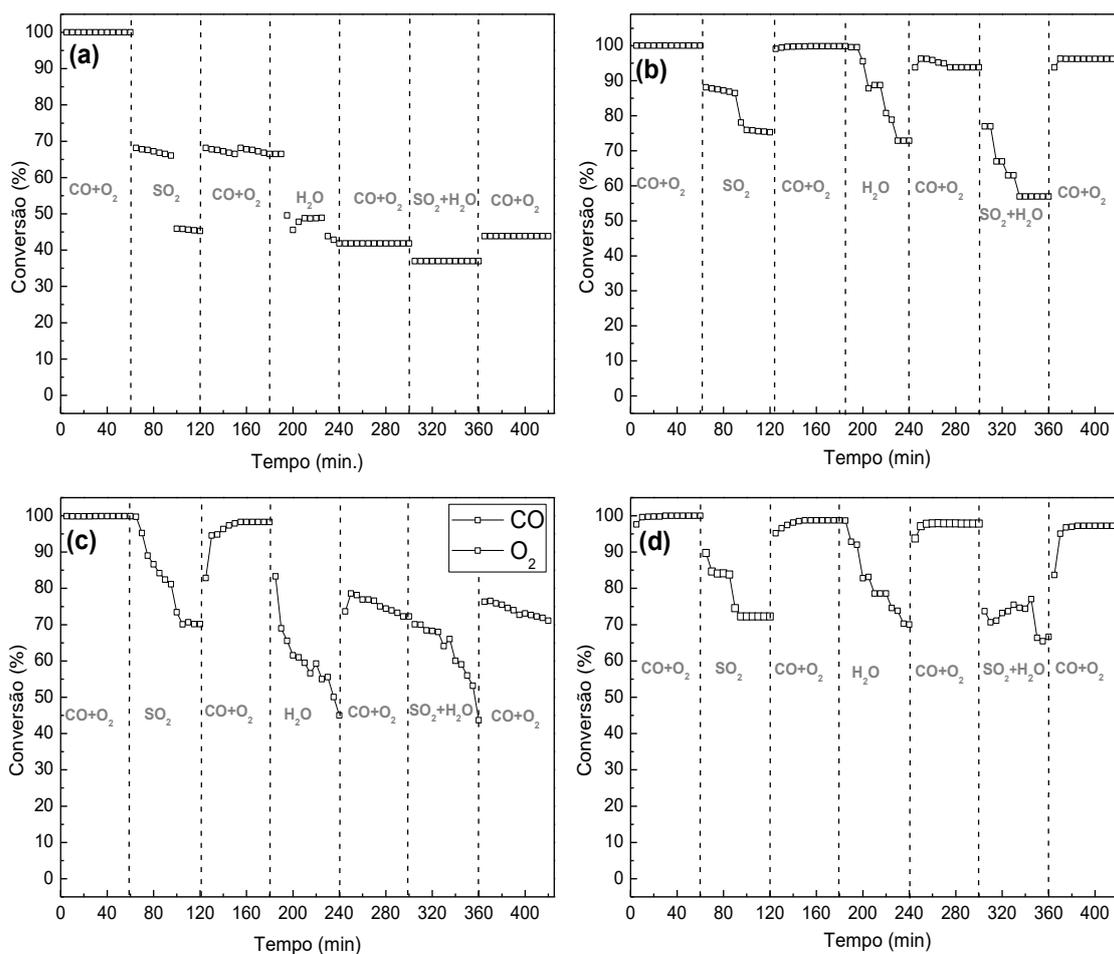
Observa-se que o óxido mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y$  composto somente pela fase cristalina  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apresentou o maior grau de desativação (Tabela 6.23) após o ciclo de testes na presença de interferentes. Este catalisador apresentava 100 % de conversão de CO a  $\text{CO}_2$  inicialmente, mas a introdução de  $\text{SO}_2$  na corrente gasosa de alimentação do reator causou uma drástica queda de conversão para 45,4 %. Esta queda de conversão na presença de  $\text{SO}_2$  é atribuída à adsorção de  $\text{SO}_2$  nos sítios ativos do catalisador, que tendem a ser oxidados a  $\text{SO}_3$  e com posterior sulfatação

destes sítios ativos, formando sulfato de cobalto, conforme descrito pelas equações 6.22 e 6.23.



Após retirar o  $\text{SO}_2$  da alimentação gasosa não houve o retorno da atividade inicial para conversão do CO, mas houve um pequeno aumento na conversão de CO de 45,4 % para 68,2 % indicando que houve uma parcial desativação do óxido mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y$ . Além disso, quando o vapor de água foi adicionado à alimentação gasosa do reator houve uma queda na conversão de CO de 68,2 % para 42,4 %.

**Figura 6.36** - Curvas de conversão de CO a  $\text{CO}_2$  na presença de  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  do óxido mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y$  (a) e dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.



Fonte: Acervo pessoal.

A queda da conversão com a adição de vapor de água à alimentação gasosa do reator é uma consequência da inibição da reação de oxidação do CO, por meio da adsorção competitiva de moléculas de água nos sítios catalíticos em que as moléculas de CO se adsorvem (CUNNINGHAM et al., 1994; GRILLO; NATILE; GLISENTI, 2004; XIE et al., 2009). Além disso, Xie et al.(2009) também propuseram a formação de grupos OH na superfície do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  por meio da dissociação das moléculas de água, causando uma desativação permanente do catalisador. A inserção de ambos interferentes na corrente de alimentação do óxido mássico causou uma queda da conversão de CO atingindo apenas 38 %. Observa-se que quando a reação foi conduzida na presença apenas de CO e  $\text{O}_2$  após os testes com interferentes (>360 min) não houve o retorno da atividade inicial, indicando que a presença de  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  causou uma severa desativação do óxido  $\text{Co}_x\text{O}_y$ .

**Tabela 6.23** - Conversões de CO a  $\text{CO}_2$  antes e após os testes com interferentes do óxido mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	$X_0$ (%)	$X_f$ (%)	D (%)
$\text{Co}_x\text{O}_y$	100	43,7	56,3
SBCo-OP	100	95,2	4,8
SBCo-IM	100	71,4	28,6
SBCo-DP	100	97,4	2,6

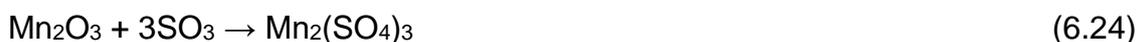
Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se um menor grau de desativação na presença de  $\text{SO}_2$  dos catalisadores de cobalto suportados em SBA-15 quando comparados com o óxido mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y$ , sendo que este fato é devido à maior exposição dos sítios ativos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para os catalisadores suportados, e também pela formação de menores partículas do óxido(HAN et al., 2006; SPIVEY; DOOLEY, 2009). Além disso, é proposto também na literatura ocorrer a sinterização das partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  do óxido mássico em condições de alta temperatura e na presença de vapor de água (BARTHOLOMEW, 2001).

Observa-se que após a remoção do  $\text{SO}_2$  da alimentação gasosa, estes catalisadores recuperaram as atividades iniciais, próximas de 100 %, demonstrando que a desativação não ocorreu de forma permanente. É proposto na literatura que a sulfatação de catalisadores de óxidos metálicos pode ocorrer de forma reversível,

através da remoção dos grupos sulfatos da superfície quando a reação é conduzida em temperaturas superiores a 500 °C (BARTHOLOMEW, 2001). Entretanto, estes catalisadores possuíram comportamentos distintos na presença de vapor de água, onde houve uma menor queda na conversão de CO para os catalisadores preparados pelos métodos OP (queda de 27 %) e DP (queda de 30 %), devido à adsorção competitiva entre as moléculas de água e as moléculas de CO (XIE et al., 2009). Já o catalisador preparado pelo método IM apresentou uma queda drástica na conversão de CO na presença do vapor de água (queda de 56,7 %). Este efeito é devido à formação de parte da fase ativa  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dentro dos poros do suporte de SBA-15, onde a adição de água na corrente gasosa causa a adsorção destas moléculas de água nestes sítios ativos dentro dos poros, estando, portanto, a dessorção destas moléculas limitada à difusão dos gases dentro dos poros da SBA-15 (REICHHARDT et al., 2011). Por outro lado, a formação das partículas do óxido na superfície do suporte torna mais fácil a dessorção das moléculas de água adsorvidas nos sítios catalíticos por não possuir a restrição física imposta pelas paredes dos poros como no caso do catalisador impregnado.

A Figura 6.37 apresenta as curvas de conversão de CO a  $\text{CO}_2$  na presença de  $\text{SO}_2$  e vapor de água do óxido mássico  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP, a 730 °C, e a Tabela 6.24 os valores das conversões de CO a  $\text{CO}_2$  destes catalisadores antes e após os testes com interferentes e também o grau de desativação. Observa-se a menor desativação por  $\text{SO}_2$  do óxido mássico  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  (desativação de 26,4 %) quando comparado com o óxido mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y$  (desativação de 44,5). Rodriguez et al. (1999) em seu trabalho de revisão sobre a desativação de catalisadores por enxofre, constataram que a adsorção de enxofre sobre metais de transição e seus óxidos é proporcional à quantidade de elétrons presentes nos orbitais 3d dos metais de transição. Neste contexto, é esperada uma maior adsorção de enxofre sobre os íons  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ) do que sobre os íons  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ ). Apesar de catalisadores a base de manganês serem quimicamente mais estáveis na presença de enxofre, ainda há uma desativação significativa destes devido à sulfatação (RODRIGUEZ; HRBEK, 1999; PAN et al., 2013), conforme descrito pela equação 6.24:



Após a remoção do SO<sub>2</sub> da alimentação gasosa do reator a conversão de CO a CO<sub>2</sub> foi de 90,5 %, mas a introdução do vapor de água causou a queda da para 66,4 %, devido à inibição da reação de oxidação do CO causada pela adsorção competitiva entre as moléculas de H<sub>2</sub>O e as moléculas de CO, e também pela hidroxilação parcial na superfície do óxido de manganês conforme sugerido por Wang et al. (2009). Quando o vapor de água foi removido da alimentação gasosa a conversão de CO retornou para 81,6 %, indicando uma parcial desativação do catalisador. Além disso, a introdução de ambos interferentes na alimentação gasosa causou uma queda drástica da conversão de CO para 34,04 %, sendo que após a remoção destes interferentes a conversão apresentou valor de 43,9 %. Assim, os testes na presença dos interferentes causou uma drástica desativação do catalisador mássico de manganês Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (D=56,6 %) devido à formação grupos OH superficiais, sinterização das partículas de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como consequência da presença do vapor de água e também devido à formação de sulfato e manganês como consequência da presença de SO<sub>2</sub> (RODRIGUEZ; HRBEK, 1999; PAN et al., 2013; SENA, 2015).

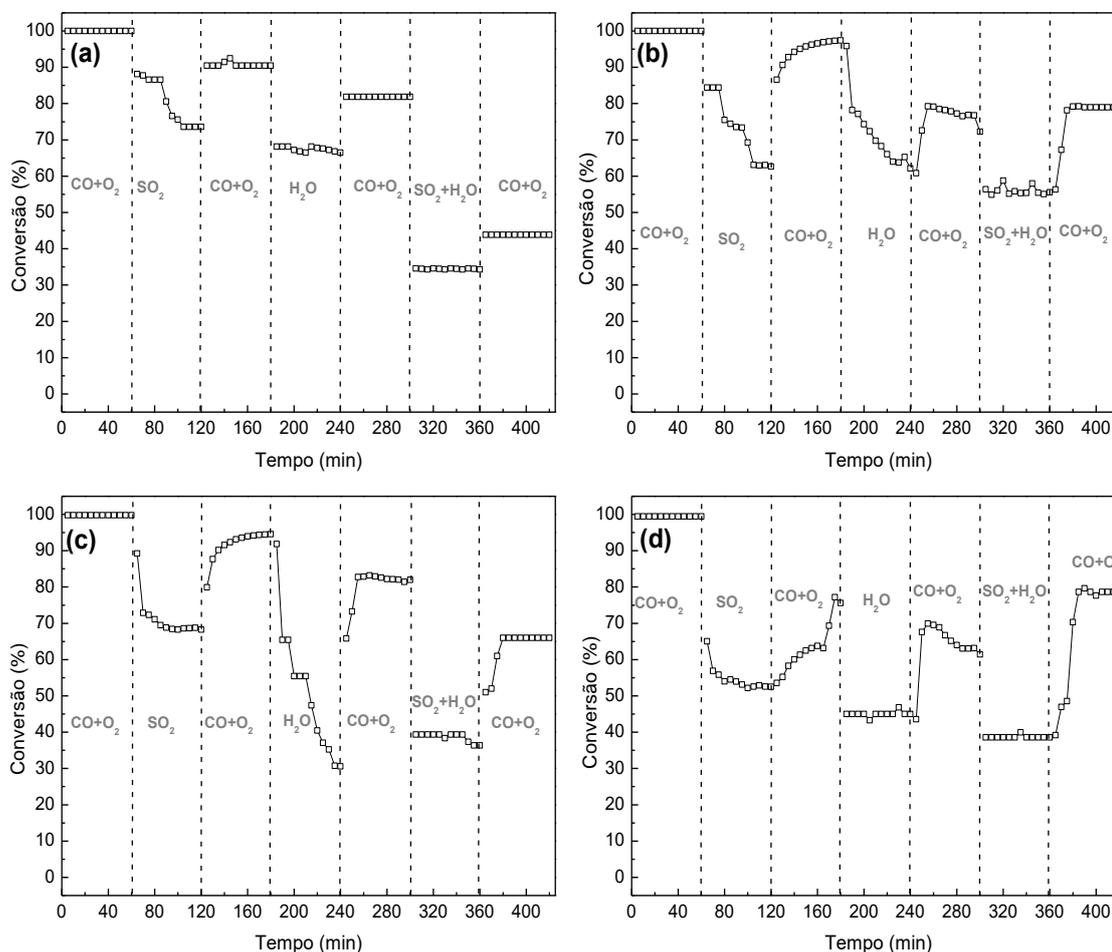
**Tabela 6.24** - Conversões de CO a CO<sub>2</sub> antes e após os testes com interferentes do óxido mássico Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> e dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.

<b>Catalisador</b>	<b>X<sub>0</sub> ( %)</b>	<b>X<sub>f</sub> ( %)</b>	<b>D ( %)</b>
<b>Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub></b>	100	43,4	56,6
<b>SBMn-OP</b>	100	69,4	21,1
<b>SBMn-IM</b>	100	71,4	33,6
<b>SBMn-DP</b>	100	97,4	22,6

**Fonte:** Acervo pessoal.

Assim como observado nos catalisadores de cobalto, os catalisadores de manganês também apresentaram menor grau de desativação quando comparados ao óxido mássico, apresentando valores de desativação ao final dos testes com interferentes, de 21,1, 33,6 e 22,6 %, para respectivamente os catalisadores preparados pelos métodos OP, IM e DP. A inserção de SO<sub>2</sub> na alimentação do reator causou uma queda da conversão de CO a CO<sub>2</sub> de 100 % (reação só com CO+O<sub>2</sub>) para 70,5, 68,4 e 52,6 % para os catalisadores preparados, respectivamente, pelos métodos OP, IM e DP, sendo esta queda da conversão associada à desativação por sulfatação parcial da fase ativa.

**Figura 6.37** - Curvas de conversão de CO a CO<sub>2</sub> na presença de SO<sub>2</sub> e vapor de água do óxido manganês Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (a) e dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.



Fonte: Acervo pessoal.

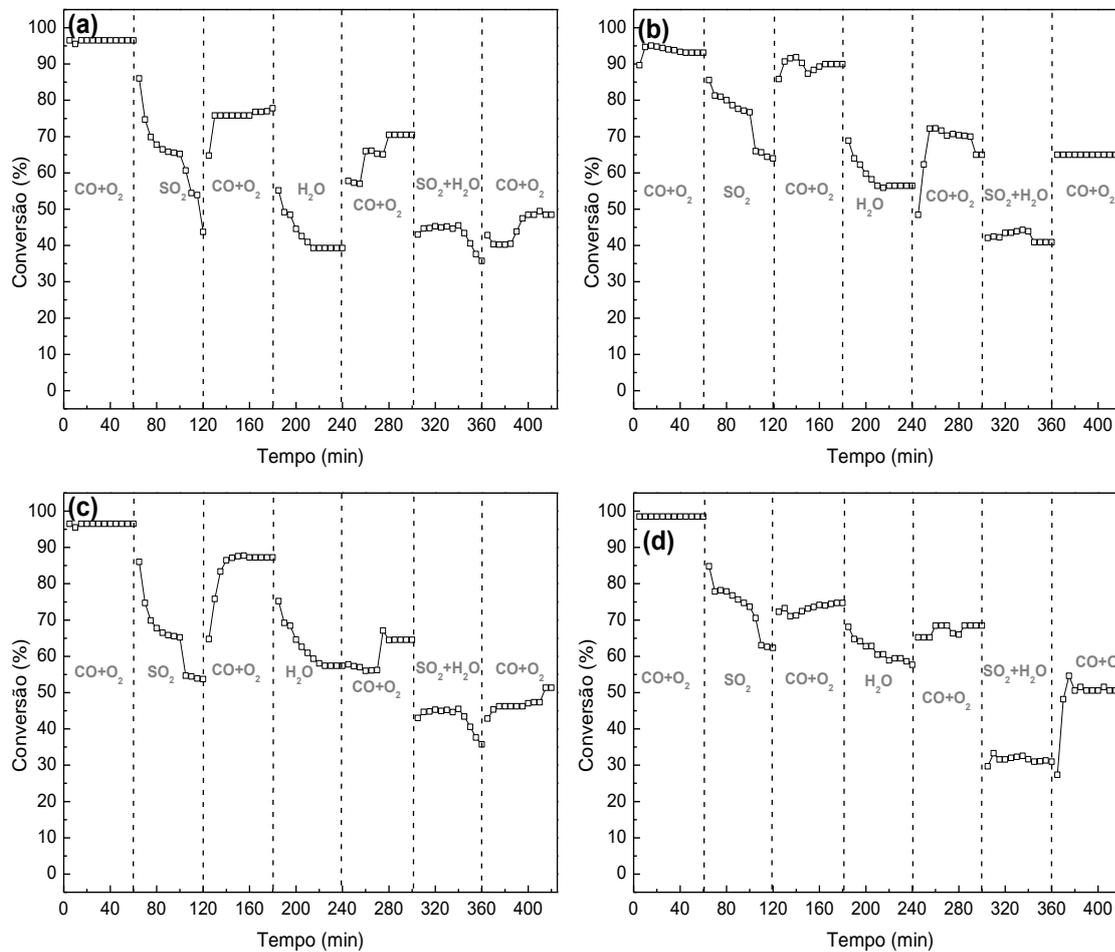
Além da possível sulfatação da fase ativa, não se deve descartar a possibilidade de o óxido de manganês estar atuando também como catalisador para reação de oxidação do SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>. Loskyll et al. (2013) publicaram um estudo de “varredura” em busca de composições ótimas para o desenvolvimento de catalisadores para a oxidação do SO<sub>2</sub>, e resumiram seus resultados em uma tabela que é apresentada na Figura 6.38, onde os autores observaram que o manganês possui um bom potencial para atuar como principal componente da fase ativa de catalisadores para a oxidação do SO<sub>2</sub>.



A Figura 6.39 apresenta as curvas de conversão de CO a CO<sub>2</sub> na presença de SO<sub>2</sub> e vapor de água do óxido mássico misto Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês a 730 °C, preparados pelos métodos OP, IM e DP, e a Tabela 6.25 os valores de conversões de CO a CO<sub>2</sub> antes e após os testes com interferentes, bem como o grau de desativação destes catalisadores.

Observa-se o alto grau de desativação do óxido metálico misto Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (68,8 %) após os testes com interferentes. Observa-se uma grande desativação deste catalisador na presença de SO<sub>2</sub> (queda de 53,5 %), como consequência da presença dos íons Co<sup>2+</sup> na superfície do catalisador, conforme indicado por Garg et al. (2015) em seu estudo de teoria de densidade funcional de espinélios do tipo CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Rodriguez et al. (1999) constataram que os cátions Co<sup>2+</sup> na superfície da manganita de cobalto são mais suscetíveis à desativação por SO<sub>2</sub> por meio da formação de SO<sub>3</sub> ou ainda sulfatação destes sítios ativos. A remoção do SO<sub>2</sub> da alimentação gasosa levou à recuperação parcial da conversão de CO (76,9 %), mas quando o vapor de água foi adicionado houve uma desativação drástica deste catalisador, atingindo o valor de conversão de CO de 39,2 %. A recuperação da atividade de conversão de CO a CO<sub>2</sub> após a remoção do vapor de água da alimentação do reator, atingindo valor de 70,4 %, sugere que houve um efeito inibitório, com a adsorção competitiva das moléculas de água e das moléculas de CO nos sítios ativos do catalisador. A inserção de ambos os agentes interferentes na alimentação do reator causou, mais uma vez, uma drástica queda da conversão de CO, atingindo o valor mais baixo (35,5 %). Observa-se que após a remoção de ambos os interferentes houve uma recuperação parcial do catalisador, com um aumento da conversão de CO para 48,5 %. Desta forma, a inserção de ambos os interferentes teve um efeito bastante negativo na atividade do catalisador de óxido mássico misto, sendo a conversão de CO a CO<sub>2</sub> reduzida quase à metade do seu valor inicial.

**Figura 6.39** - Curvas de conversão de CO a CO<sub>2</sub> na presença de SO<sub>2</sub> e vapor de água do óxido mássico misto Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (a) e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.



Fonte: Acervo pessoal.

**Tabela 6.25** - Conversões de CO a CO<sub>2</sub> antes e após os testes com interferentes do óxido mássico misto Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	X <sub>0</sub> (%)	X <sub>f</sub> (%)	D (%)
Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	96,4	48,5	47,9
SBCoMn-OP	93,2	65,2	28,0
SBCoMn-IM	96,5	51,0	45,5
SBCoMn-DP	97,8	50,2	47,6

Fonte: Acervo pessoal.

A inserção de SO<sub>2</sub> na corrente de alimentação gasosa causou a queda da conversão de CO a CO<sub>2</sub> para 63,9, 53,7 e 62,3 dos catalisadores OP, IM e DP, respectivamente. Entretanto, a remoção deste interferente da corrente causou a

recuperação das conversões de CO para, respectivamente, 89,7, 87,0 e 74,6 %, indicando que o SO<sub>2</sub> causou uma desativação parcial destes catalisadores. Como as moléculas de SO<sub>2</sub> e sua forma oxidada SO<sub>3</sub> são removidas da superfície do catalisador com a passagem de uma corrente que não contenha enxofre na alimentação, é proposto então ter ocorrido a sulfatação parcial da fase ativa de CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou ainda ter ocorrido a adsorção de grupos SO<sub>3</sub> interagindo fortemente com os sítios ativos. Conforme já mencionado anteriormente, a presença dos íons Co<sup>2+</sup> na superfície da manganita de cobalto a torna mais suscetível à desativação pela formação de sulfato de cobalto (RODRIGUEZ; HRBEK, 1999; GARG et al., 2015). A introdução do vapor de água na alimentação gasosa causou a queda da atividade de conversão de CO para valores próximos a 57 %. Aqui vale ressaltar que ao contrário do observado para os catalisadores monometálicos de cobalto ou manganês, houve a desativação menos pronunciada na presença de vapor de água do catalisador bimetálico impregnado devido à cristalização de parte da fase ativa de CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fora dos poros do suporte de SBA-15, conforme observado pelas análises de MET.

A remoção do vapor de água da alimentação do reator provocou um ligeiro reestabelecimento da conversão de CO para valores de 65,2, 64,2 e 67,9 % para os catalisadores preparados pelos métodos OP, IM e DP, respectivamente. Isto sugere que a introdução do vapor de água não teve apenas um efeito inibitório por meio da adsorção competitiva entre moléculas de água e moléculas de CO, mas também deve-se levar em consideração a desativação devido à formação de grupos OH superficiais (WANG et al., 2009). A reação de oxidação do CO conduzida na presença de ambos os agentes interferentes causou uma drástica desativação da conversão de CO dos três catalisadores bimetálicos, atingindo valores abaixo de 40 %. Além disso, a remoção dos interferentes causou apenas um ligeiro aumento da conversão de CO, atingindo valores de 65,2, 54,6 e 50,4 % para os catalisadores preparados, respectivamente, pelos métodos OP, IM e DP.



# **Capítulo 7**

**Catalisadores de  
cobalto e/ou  
manganês suportados  
em SBA-15 e  
modificados por  
molibdênio**



## 7. CATALISADORES DE COBALTO, MANGANÊS E COBALTO-MANGANÊS SUPORTADOS EM SBA-15 E MODIFICADOS POR MOLIBDÊNIO

### 7.1 - Análise química elementar obtida por espectrometria de absorção atômica ou espectroscopia de fluorescência de raios X usando energia dispersiva

Os teores nominais e experimentais de cobalto e/ou manganês e molibdênio dos catalisadores preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentados na Tabela 7.1. Vale ressaltar que as análises dos teores experimentais de cobalto e/ou manganês foram realizadas utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica (EAA) e as análises dos teores experimentais de molibdênio foram realizadas por espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX).

**Tabela 7.1** - Teores nominais e experimentais dos metais presentes nos catalisadores de cobalto e/ou manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	Teor nominal de metal ( % m/m)			Teor experimental de metal ( % m/m)		
	Co	Mn	Mo	Co	Mn	Mo
<b>SBCo-Mo-OP</b>	10	---	5	9,1	---	4,8
<b>SBCo-Mo-Im</b>	10	---	5	10,3	---	5,4
<b>SBCo-Mo-DP</b>	10	---	5	9,7	---	4,8
<b>SBMn-Mo-OP</b>	---	10	5	---	10,1	4,9
<b>SBMn-Mo-Im</b>	---	10	5	---	10,4	5,1
<b>SBMn-Mo-DP</b>	---	10	5	---	10,2	4,9
<b>SBCoMn-Mo-OP</b>	5	5	5	5,3	5,4	4,4
<b>SBCoMn-Im</b>	5	5	5	5,3	5,1	5,4
<b>SBCoMn-DP</b>	5	5	5	4,7	5,5	5,4

Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se que os valores experimentais dos três metais estão bem próximos dos valores nominais, sendo as pequenas variações observadas em relação aos teores nominais atribuídas a erros experimentais intrínsecos à análise por EAA nas etapas de solubilização das amostras sólidas. Além disso, vale ressaltar também os erros atribuídos às pesagens dos sais precursores dos metais, nitrato de cobalto

(II), nitrato de manganês (II) e molibdato de amônio (VI), que são sais higroscópicos e absorvem rapidamente a umidade presente na atmosfera.

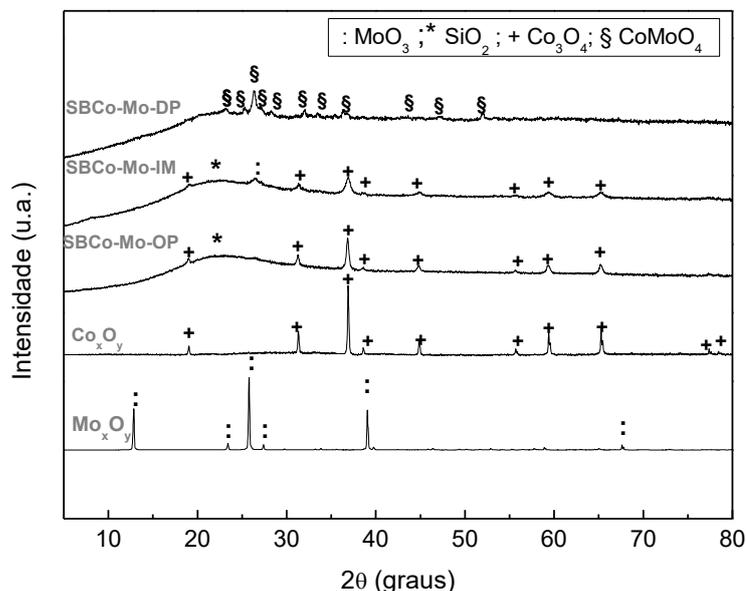
## 7.2 - Difractometria de raios X

A Figura 7.1 apresenta os difratogramas de raios X dos óxidos mássicos  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  e  $\text{Co}_x\text{O}_y$  obtidos pela calcinação, respectivamente, do heptamolibdato de amônio e nitrato de cobalto, bem com os difratogramas dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. A Tabela 7.2 apresenta os valores de tamanho médio dos cristalitos correspondentes às diferentes fases cristalinas.

A calcinação do sal precursor de molibdênio utilizado nas sínteses dos catalisadores modificados por este metal resultou exclusivamente o óxido de molibdênio (VI),  $\text{MoO}_3$ , cristalizado na estrutura ortorrômbica e comumente chamado de molibdita (JCPDS 05-0508, indicado pelo símbolo : nos difratogramas). Conforme mencionado anteriormente, o óxido obtido pela calcinação do precursor de cobalto, nitrato de cobalto (II), foi exclusivamente o óxido de cobalto de valência mista do tipo espinélio  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS 42-1467, indicado pelo símbolo + nos difratogramas).

O difratograma do catalisador de cobalto preparado pelo método OP e modificado por molibdênio é composto pelos picos de difração referentes ao óxido misto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e pelo halo característico de sílica amorfa (indicado pelo símbolo \*). Vale ressaltar que no difratograma deste catalisador não foi detectado nenhum pico referente à cristalização de óxidos de molibdênio, sugerindo uma boa dispersão deste metal sobre o suporte de SBA-15. Já o difratograma do catalisador preparado pelo método IM e modificado por molibdênio é composto pelos picos de difração do óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e do halo da sílica amorfa e também é possível observar a presença de um pico de difração centrado em  $2\theta$  igual a  $26,6^\circ$  (indicado pelo símbolo : ) que é atribuído à cristalização do óxido de molibdênio  $\text{MoO}_3$ , com formação de nanopartículas de diâmetro médio de 6,8 nm. É interessante notar a presença de uma nova fase cristalina no difratograma do catalisador de cobalto modificado por molibdênio e preparado pelo método DP, a fase molibdato de cobalto  $\text{CoMoO}_4$  (JCPDS 21-0868, indicada no difratograma pelo símbolo §), que só é observada neste catalisador.

**Figura 7.1** - Difratomogramas de raios-X dos óxidos mássicos  $\text{Mo}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Co}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.



**Fonte:** Acervo pessoal.

Hunter (1959) em sua patente de preparação de catalisadores a base de cobalto e molibdênio sugeriu que a fase cristalina molibdato de cobalto é termodinamicamente favorecida quando a preparação destes envolve o emprego de altas temperaturas, usualmente acima do ponto de ebulição do meio reacional. Outros trabalhos na literatura também reportam a preparação de molibdato de cobalto por tratamento hidrotérmico em temperatura superiores a 100 °C. Topsoe et al. (1979), prepararam catalisadores de  $\text{CoMoO}_4$  pela precipitação de soluções de nitrato de cobalto e molibdato de sódio na temperatura de ebulição do meio reacional. Joseph et al. (1973), também preparam esta fase pela impregnação de soluções de nitrato de cobalto e molibdato de amônio em suporte de magnésia sob condições hidrotermais e temperatura elevada (140 °C). Aqui vale lembrar que o catalisador de cobalto modificado por molibdênio preparado pelo método DP também foi obtido em condições hidrotermais, utilizando reator de micro-ondas a 150 °C e com pressão autógena gerada pela ebulição do solvente e pela decomposição térmica da ureia.

**Tabela 7.2** - Tamanho médio dos cristalitos das fases cristalinas presentes nos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	Fase cristalina	Tamanho médio dos cristalitos (nm)
$\text{Mo}_x\text{O}_y$	$\text{MoO}_3$	> 100
$\text{Co}_x\text{O}_y$	$\text{Co}_3\text{O}_4$	68,2
<b>SBCo-Mo-OP</b>	$\text{Co}_3\text{O}_4$	16,8
<b>SBCo-Mo-IM</b>	$\text{Co}_3\text{O}_4$	13,0
	$\text{MoO}_3$	6,8
<b>SBCo-Mo-DP</b>	$\text{CoMoO}_4$	18,3

Fonte: Acervo pessoal.

Os difratogramas de raios X dos óxidos mássicos  $\text{Mo}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP, IM, e DP são apresentados na Figura 7.2. A Tabela 7.3 apresenta os valores de tamanho médio de cristalitos das diferentes fases cristalinas que compõem estes catalisadores.

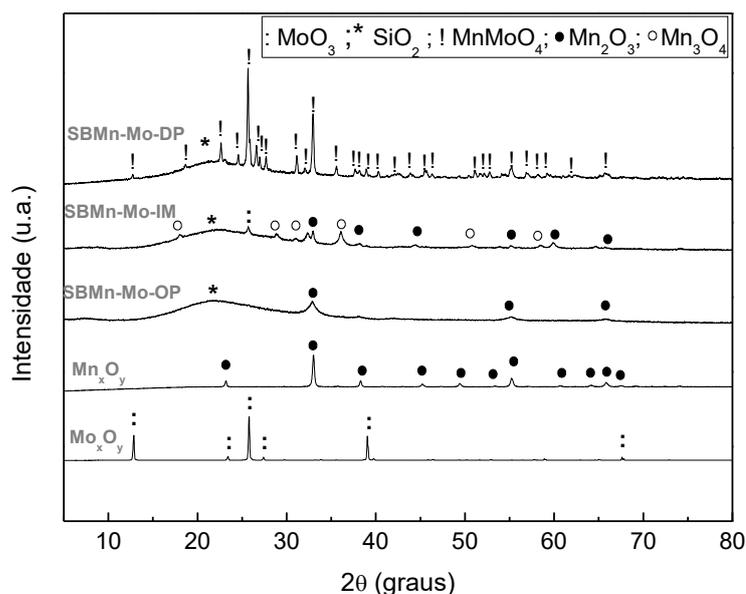
Conforme já mencionado, o difratograma do óxido  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  é composto somente pela fase  $\text{MoO}_3$  e o do óxido  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  é composto somente pela fase  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . O difratograma do catalisador de manganês modificado por molibdênio e preparado pelo método OP é formado pelo halo característico de sílica amorfa (símbolo \*) e por picos de difração característicos de óxido de manganês cristalizado como  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (JCPDS 73-1816, indicado pelo símbolo •), não sendo observada a presença de picos relativos à cristalização de óxidos de molibdênio, sugerindo, portanto, uma boa dispersão deste metal sobre o suporte de SBA-15.

Já o difratograma do catalisador de manganês modificado por molibdênio preparado pelo método IM é formado pelo halo de sílica amorfa (símbolo \*), por uma mistura dos óxidos de manganês  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (indicadas respectivamente pelos símbolos • e ◦) e também pelo óxido de molibdênio cristalizado como  $\text{MoO}_3$  (símbolo :). As porcentagens das diferentes fases de óxido de manganês e óxido de molibdênio foram obtidas pelo refinamento do difratograma, revelando a presença de 22,9% de  $\text{MoO}_3$ , 58,2 % de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e 41,8% de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

É interessante notar que o catalisador de manganês modificado por molibdênio preparado pelo método DP é composto somente pela fase cristalina de molibdato de manganês,  $\text{MnMoO}_4$  (JCPDS 82-2166). Aqui a explicação também se

baseia no fato de que as condições hidrotermais do método DP, realizado em reator com irradiação de micro-ondas, em alta temperatura e pressão autógena levou à formação da fase mais termodinamicamente estável nestas condições. (HUNTER, 1959)

**Figura 7.2** - Difratoformas de raios X dos óxidos mássicos  $\text{Mo}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

**Tabela 7.3** - Tamanho médio dos cristaltos das fases cristalinas presentes nos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	Fase cristalina	Tamanho médio dos cristaltos (nm)
$\text{Mo}_x\text{O}_y$	$\text{MoO}_3$	> 100
$\text{Mn}_x\text{O}_y$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	37,3
<b>SBMn-Mo-OP</b>	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	8,0
<b>SBMn-Mo-IM</b>	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	20,4
	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	15,3
	$\text{MoO}_3$	20,3
<b>SBMn-Mo-DP</b>	$\text{MnMoO}_4$	59,5

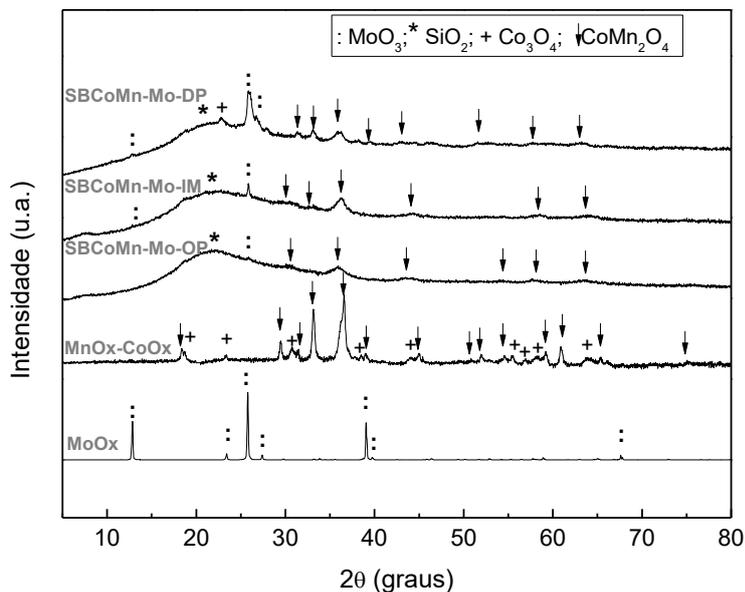
Fonte: Acervo pessoal.

Os difratogramas de raios X dos óxidos mássicos  $\text{Mo}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Mn}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentados na Figura 7.3. A Tabela 7.4

apresenta os tamanhos médios dos cristaltos das diferentes fases cristalinas presentes nestes catalisadores.

Conforme já mencionado, o difratograma do óxido mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Mn}_x\text{O}_y$  é composto por picos de difração de duas fases distintas, o óxido de cobalto de valência mista tipo espinélio  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (símbolo +) e a manganita de cobalto  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  (JCPDS 23-1237, indicado pelo símbolo ↓). Observa-se que o difratograma do catalisador bimetalico modificado por molibdênio e preparado pelo método OP é composto pelos picos de difração da manganita de cobalto e por um pico bastante alargado e pouco intenso, presente em  $2\theta$  igual a  $25,9^\circ$  que é característico do óxido de molibdênio  $\text{MoO}_3$ . Vale ressaltar que embora tenha ocorrido da formação do  $\text{MoO}_3$ , as partículas formadas (Tabela 7.4) são bem pequenas, com diâmetro médio de 3,4 nm, sugerindo uma boa dispersão do molibdênio e seu óxido sobre o suporte de SBA-15. Da mesma forma, o difratograma do catalisador bimetalico modificado por molibdênio e preparado pelo método IM também é composto pelos picos característicos da  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  e do  $\text{MoO}_3$  com maiores diâmetros médios de cristaltos do que os observados no caso anterior. Já o difratograma do catalisador bimetalico modificado e preparado pelo método DP é composto pelos picos de difração das fases  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MoO}_3$  e também por um pico presente em  $2\theta$  igual a  $22,8^\circ$  que é característico do óxido de cobalto de valência mista  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

**Figura 7.3** - Difratogramas de raios X dos óxidos mássicos  $\text{Mo}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-Co}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores bimetalicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

**Tabela 7.4** - Tamanho médio dos cristallitos das fases cristalinas presentes nos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	Fase cristalina	Tamanho médio dos cristallitos (nm)
$\text{Mo}_x\text{O}_y$	$\text{MoO}_3$	> 100
$\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Mn}_x\text{O}_y$	$\text{CoMn}_2\text{O}_4$	11,9
	$\text{Co}_3\text{O}_4$	28,8
<b>SBCoMn-Mo-OP</b>	$\text{MoO}_3$	3,4
	$\text{CoMn}_2\text{O}_4$	4,5
<b>SBCoMn-Mo-IM</b>	$\text{MoO}_3$	12,3
	$\text{CoMn}_2\text{O}_4$	7,8
<b>SBCoMn-Mo-DP</b>	$\text{MoO}_3$	13,5
	$\text{Co}_3\text{O}_4$	11,6
	$\text{CoMn}_2\text{O}_4$	7,5

Fonte: Acervo pessoal.

As análises dos difratogramas apresentados nas Figuras 7.1 a 7.3 e dos valores de tamanhos médios de cristallitos apresentados nas Tabelas 7.2 a 7.4 sugerem que o melhor método de preparação para a obtenção de uma melhor dispersão tanto da fase ativa de Co e/ou Mn quanto do promotor Mo sobre o suporte de SBA-15 foi o método OP, apresentando picos de difração bastante alargados referentes ao óxido de cobalto e/ou óxido de manganês e ao  $\text{MoO}_3$  com a formação de pequenas nanopartículas bem dispersas sobre o suporte.

### 7.3 - Avaliação das propriedades texturais

É importante relembrar aqui nesta seção os valores de áreas superficiais, volume e diâmetro de poros dos suportes puros de SBA-15. Neste contexto, vale ressaltar que o suporte de SBA-15 preparado pelo método CHT ( $S_{B.E.T.} = 619,0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ,  $D_p=5,1 \text{ nm}$  e  $V_p = 0,715 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) foi utilizado para preparação dos catalisadores impregnados, ou seja, catalisadores obtidos pelo método IM, já o suporte de SBA-15 preparado pelo método MW ( $S_{B.E.T.} = 505,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ,  $D_p = 5,0 \text{ nm}$  e  $V_p = 0,645 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) foi utilizado para preparação dos catalisadores DP, e o suporte de

SBA-15 OP ( $S_{B.E.T.} = 528,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ,  $D_p = 5,3 \text{ nm}$  e  $V_p = 0,654 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) foi preparado pelo mesmo método utilizado para o preparo dos catalisadores OP.

Os valores das propriedades texturais obtidos pelas análises de fisissorção de nitrogênio dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentados na Tabela 7.5. Observa-se que os catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP e DP apresentaram os maiores valores de área superficial específica, sendo estes valores similares aos encontrados por Dhar et al. (2005) em seu estudo de catalisadores de Co e Mo para reações de hidrotreamento. Observa-se ainda uma significativa redução dos valores de  $S_{B.E.T.}$ ,  $V_p$  e  $D_p$  destes dois catalisadores quando comparados com os suportes de SBA-15 preparados pelos métodos OP e MW, devido à cristalização dos óxidos de cobalto e molibdênio causando o bloqueio parcial dos poros do suporte. Já o catalisador preparado pelo método IM apresentou o maior decréscimo dos valores das propriedades texturais quando comparados com o suporte que lhe deu origem, a SBA-15-CHT, como consequência da cristalização de parte dos óxidos dentro dos poros do suporte com a formação de nanofios, característico dos métodos de impregnação, causando a obstrução dos poros do suporte. (IMPEROR-CLÉRC et al., 2004; JAMILEH, 2008; GU et al., 2015). É importante notar que essa atribuição da cristalização dos óxidos dentro dos poros da SBA-15 foi sugerida no caso dos catalisadores de cobalto e/ou manganês não modificados, e confirmada posteriormente com as análises de MET.

**Tabela 7.5** - Propriedades texturais dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

<b>Catalisador</b>	<b><math>S_{B.E.T.} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})</math></b>	<b><math>D_p (\text{nm})</math></b>	<b><math>V_p (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})</math></b>
<b>SBCo-Mo-OP</b>	391,3	4,0	0,462
<b>SBCo-Mo-IM</b>	277,6	2,9	0,112
<b>SBCo-Mo-DP</b>	316,1	3,8	0,47

Fonte: Acervo pessoal.

A Tabela 7.6 apresenta os valores das propriedades texturais dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. Os catalisadores de manganês modificados por molibdênio apresentaram as maiores áreas superficiais quando preparados pelos métodos OP e DP, os que favorecem uma melhor dispersão dos óxidos componentes da fase ativa

e do promotor, conforme já observado nas análises de MET dos catalisadores de manganês não modificados, onde os óxidos de manganês  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$  foram encontrados bem dispersos sobre o suporte de SBA-15. Por outro lado, o catalisador preparado pelo método IM apresentou drástica redução do valor de área superficial específica, quando comparada com o valor do suporte de SBA-15-CHT puro. Essa redução foi também acompanhada por redução no valor do diâmetro dos poros do catalisador e pelo valor de volume de poros, sugerindo ocorrer, assim como no caso dos demais catalisadores preparados por impregnação, a cristalização de parte dos óxidos dentro dos poros do suporte como nanofios (IMPEROR-CLÉRC et al., 2004; JAMILEH, 2008; GU et al., 2015).

**Tabela 7.6** - Propriedades texturais dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

<b>Catalisador</b>	<b>S<sub>B.E.T.</sub> (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>D<sub>P</sub> (nm)</b>	<b>V<sub>P</sub> (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>
<b>SBMn-Mo-OP</b>	309,9	3,6	0,471
<b>SBMn-Mo-IM</b>	204,2	2,8	0,121
<b>SBMn-Mo-DP</b>	302,8	3,8	0,512

Fonte: Acervo pessoal.

Os valores das propriedades texturais dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentados na Tabela 7.7. Neste caso também foram mantidas as mesmas tendências já observadas anteriormente, onde os catalisadores bimetálicos preparados pelos métodos OP e DP apresentaram os maiores valores de áreas superficiais específicas, diâmetros e volume de poros, e o catalisador obtido pelo método IM possuindo os menores valores, como consequência da provável cristalização de nanofios e de nanopartículas pequenas de  $CoMn_2O_4$  dentro dos poros do suporte de SBA-15. Entretanto, as sugestões aqui realizadas necessitam de uma análise mais aprofundada e serão constatadas de fato com as análises de MET.

**Tabela 7.7** - Propriedades texturais dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	S <sub>B.E.T.</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	D <sub>P</sub> (nm)	V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
<b>SBCoMn-Mo-OP</b>	345,6	3,7	0,324
<b>SBCoMn-Mo-IM</b>	203,5	2,7	0,118
<b>SBCoMn-Mo-DP</b>	293,3	3,1	0,298

Fonte: Acervo pessoal.

#### 7.4 - Análise termogravimétrica e térmica diferencial

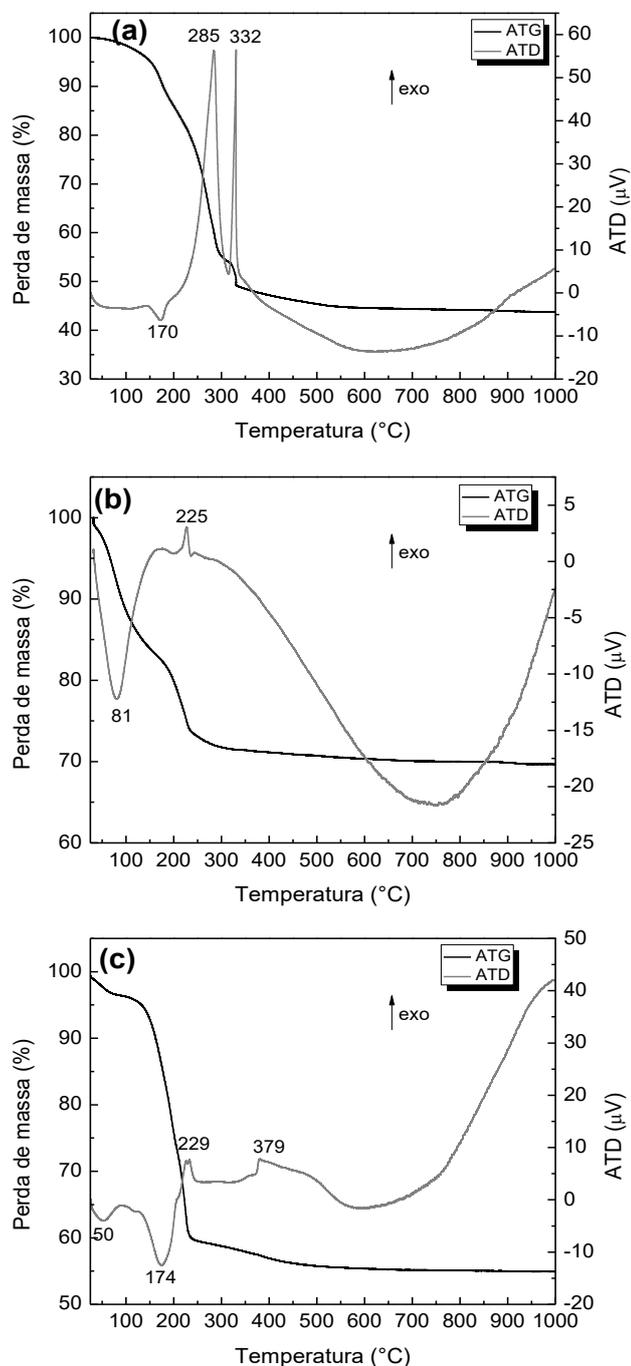
A Figura 7.4 apresenta as curvas de TG e ATD dos precursores dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP, IM e DP. O precursor do catalisador de cobalto modificado por molibdênio preparado pelo método OP apresentou uma perda de massa total de 55 % em três eventos distintos.

O primeiro evento de perda de massa (8 %) ocorreu na faixa de temperatura de 90 a 200 °C com pico endotérmico centrado em 170 °C e associado à decomposição térmica do nitrato de cobalto (HALAWY; MOHAMED; BOND, 1993). O segundo evento de perda de massa (37 %) ocorreu na faixa de temperatura de 200 a 300 °C com pico exotérmico fino centrado em 285 °C que é atribuído à decomposição das moléculas de surfactante e também a combustão da amônia liberada do precursor de molibdênio (HALAWY; MOHAMED; BOND, 1993; ZHANG et al., 2012). Já o terceiro evento de perda de massa (10 %) ocorreu na faixa de temperatura de 300 a 515 °C acompanhado por um pico fino exotérmico centrado em 332 °C que é atribuído à decomposição das espécies de carbono remanescentes e também às reações de desidroxilação das espécies silanol presentes no suporte de SBA-15 (HALAWY; MOHAMED; BOND, 1993).

O precursor do catalisador de cobalto modificado por molibdênio preparado pelo método IM apresentou apenas dois eventos de perda de massa com total de 28 %, sendo o primeiro evento de redução (14 %) na faixa de temperatura de 35 a 125°C com pico endotérmico em 81 °C e atribuído à dessorção de moléculas de água e também à decomposição térmica do nitrato de cobalto (HALAWY; MOHAMED; BOND, 1993). O segundo evento de perda de massa (14 %) ocorreu na faixa de temperatura de 125 a 310 °C com pico exotérmico centrado em 225 °C como

consequência da reação de combustão das moléculas de amônia provenientes do sal precursor de molibdênio (FORZATTI et al., 1982).

**Figura 7.4** - Curvas de TG/ATD dos precursores dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP (a), IM (b) e DP (c).

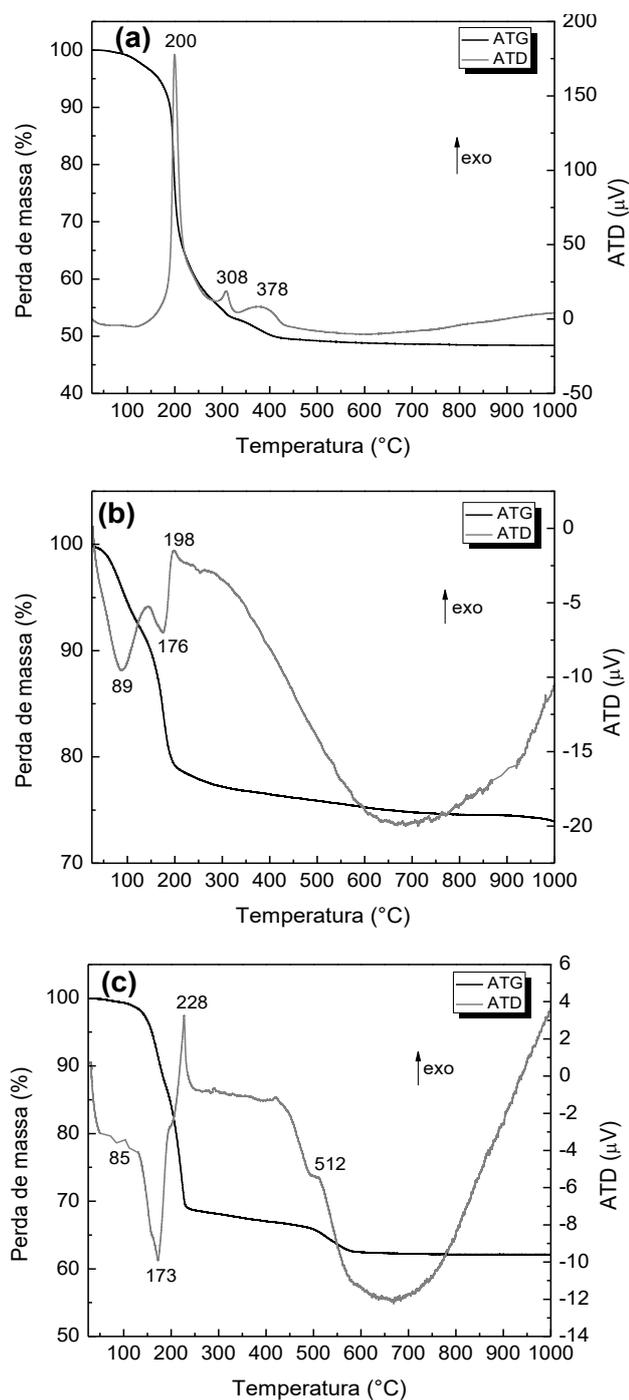


Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se que três eventos de perda de massa compõem a curva de TG do precursor do catalisador de cobalto modificado por molibdênio preparado pelo método DP, representando uma perda de massa total de 67 %. O primeiro evento de perda de massa (4 %) ocorreu na faixa de temperatura de 35 a 110 °C com um pico endotérmico centrado em 50 °C atribuído à dessorção de moléculas de água. O segundo evento de perda de massa ocorreu na faixa de temperatura de 110 a 250 °C e composto por um pico endotérmico centrado em 174 °C e um pico exotérmico centrado em 229 °C. Halawy et al. (1993) em seu estudo envolvendo o preparo de molibdato de cobalto a partir de diferentes composições de nitrato de cobalto e heptamolibdato de amônio observaram eventos de perda de massa semelhantes ao segundo evento observado no caso do catalisador preparado pelo método DP. Os autores atribuíram o pico endotérmico à decomposição térmica do nitrato de cobalto e o pico exotérmico foi atribuído à reação de formação de molibdato de cobalto. Os autores observaram para este evento uma perda de massa de 53 %, valor próximo ao aqui observado (59 %), valendo ressaltar que também é esperado ocorrer nesta faixa de temperatura a decomposição das moléculas de surfactantes remanescentes no suporte de SBA-15, representando uma perda de massa de 4 a 5 %. O terceiro evento de perda de massa ocorreu na faixa temperatura de 250 a 500 °C com um ombro exotérmico centrado em 379 °C que é atribuído à decomposição oxidativa das espécies de hidróxido de cobalto, conforme sugerido por Halawy et al. (1993).

As curvas de TG e ATD dos precursores dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentadas na Figura 7.5. O precursor do catalisador de manganês modificado por molibdênio e preparado pelo método OP apresentou uma perda de massa total de 51 % e dois eventos distintos, sendo que o primeiro (46 %) ocorreu na faixa de temperatura de 35 a 310 °C com um pico exotérmico fino centrado em 200 °C e associado à decomposição das moléculas do surfactante (ZHANG et al., 2012) e também da combustão das moléculas de amônia (FORZATTI et al., 1982). Já o segundo evento de perda de massa (5 %) ocorreu na faixa de temperatura de 310 a 520 °C com dois picos exotérmicos centrados em 308 e 378 que são associados à decomposição das espécies de carbono remanescentes e também à desidroxilação dos grupos silanol. (ZHANG et al., 2012)

**Figura 7.5** - Curvas de TG/ATD dos precursores dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP (a), IM (b) e DP (c).



**Fonte:** Acervo pessoal.

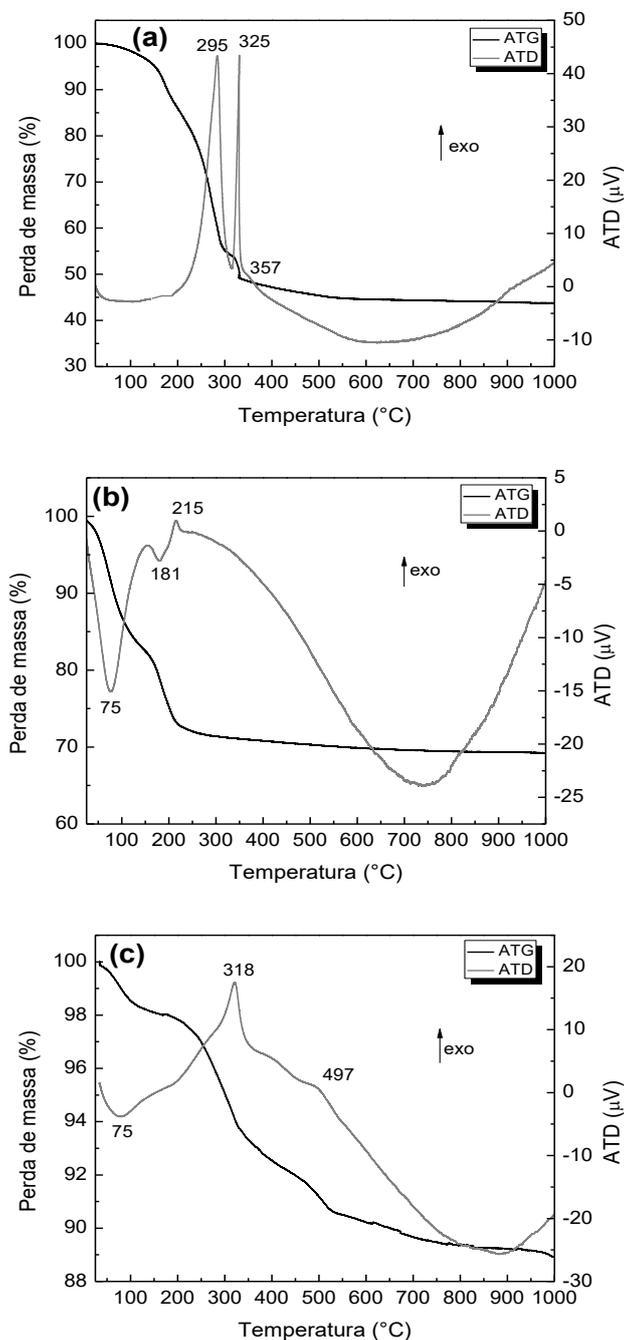
Três eventos de perda de massa compõem a curva de TG do precursor do catalisador de manganês modificado por molibdênio e preparado pelo método IM, com uma perda de massa total de 23 %. O primeiro evento (5 %) ocorreu na faixa de temperatura de 35 a 120 °C com um pico endotérmico em 89 °C associado à dessorção de moléculas de água, o segundo evento com uma perda de massa de 14

% ocorreu entre 120 e 205 °C com um pico endotérmico em 176 °C atribuído à decomposição do nitrato de cobalto. Já o terceiro evento ocorreu entre 205 e 600 °C com uma perda de massa de 4 % e com pico exotérmico centrado em 198 °C atribuído à combustão das moléculas de amônia (FORZATTI et al., 1982).

Já a curva de TG do precursor do catalisador de manganês modificado por molibdênio e preparado pelo método DP é composta por dois eventos de perda de massa, representando um total de 38 %. O primeiro evento (31 %) de perda ocorreu em uma ampla faixa de temperatura como resultado de três fenômenos: (i) pico endotérmico em 85 °C resultante da dessorção de moléculas de água; (ii) pico endotérmico em 173 °C resultante da decomposição do nitrato de cobalto e (iii) pico exotérmico em 228 °C resultante da decomposição das moléculas de surfactante remanescentes, combustão das moléculas de amônia e principalmente devido à formação de molibdato de manganês (SHAHEEN; SELIM, 2000). O segundo evento de perda de massa (7 %) ocorreu na faixa de temperatura de 450 a 630 °C e foi atribuído por Shaheen e Salim (2000), em seu estudo de preparação de molibdatos de manganês em diferentes condições, à formação do óxido molibdênio  $\text{MoO}_3$  proveniente das espécies de molibdênio não envolvidas na formação do molibdato de manganês.

As curvas de TG e ATD dos precursores dos catalisadores bimetálicos modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentadas na Figura 7.6. A curva de TG do precursor do catalisador bimetálico modificado por molibdênio e preparado pelo método OP é composta por três eventos distintos de perda de massa, representando um total de 56 %. O primeiro evento na faixa de temperatura de 55 a 295 °C com perda de massa de 46 % e com pico exotérmico em 295 °C é atribuído à decomposição das moléculas do surfactante presentes no material e combustão das moléculas de amônia do precursor de molibdênio (FORZATTI et al., 1982). Os outros dois eventos de perda de massa que ocorreram nas faixas de temperatura de 295 a 335 °C e de 335 a 450 °C foram, respectivamente, responsáveis por perdas de massa de 6 e 4 % e com picos exotérmicos em 325 °C e 357 °C, ambos atribuídos à combustão das espécies de carbono remanescentes e desidroxilação de grupos silanol (ZHANG et al., 2012).

**Figura 7.6** - Curvas de TG/ATD dos precursores dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP (a), IM (b) e DP (c).



Fonte: Acervo pessoal.

O precursor do catalisador bimetálico modificado por molibdênio preparado pelo método IM apresentou perda de massa total de 29 % e dois eventos nas faixas de temperatura de 35 a 115 °C e de 115 a 350 °C e com perdas de massa de, respectivamente, 16 e 13 %. O primeiro evento foi acompanhado por um pico endotérmico em 75 °C como resultado da dessorção de moléculas de água, já o

segundo evento apresentou um pico endotérmico em 181 °C resultante da decomposição do nitrato de cobalto e um pico exotérmico em 215 °C como consequência da combustão das moléculas de amônia (FORZATTI et al., 1982; ZHANG et al., 2012).

Por fim, o precursor do catalisador bimetálico modificado por molibdênio e preparado pelo método DP apresentou perda de massa total de 9 % em três eventos distintos. O primeiro deles foi responsável pela perda de massa de 2 %, entre 35 e 145 °C, e com um pico endotérmico em 75 °C como consequência da dessorção de moléculas de água. Já o segundo evento ocorreu entre 145 e 360 °C com perda de massa de 5 % e pico exotérmico em 318 °C. Como não foi detectada a presença de molibdatos no difratograma do catalisador calcinado, foram detectadas somente as fases  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  e  $\text{MoO}_3$ , é proposto que este evento seja consequência da decomposição das moléculas de surfactante remanescentes no suporte de SBA-15 (ZHANG et al., 2012). O último evento ocorreu na faixa de temperatura de 360 a 525 °C com perda de massa de 2 % e dois ombros exotérmicos em 406 e 497 °C como consequência, respectivamente, da combustão das moléculas de amônia do sal precursor de molibdênio e formação do óxido  $\text{MoO}_3$ . Conforme observado por Shaheen e Salim (2000), a reação de combustão das moléculas de amônia provenientes do molibdato de amônio é deslocada para maiores temperaturas quando não é desenvolvida interação entre os precursores de molibdatos, como por exemplo, nitrato de cobalto e molibdato de amônio ou nitrato de manganês e molibdato de manganês.

## 7.5 - Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros Raman dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentados na Figura 7.7, bem como os espectros dos óxidos mássicos  $\text{Co}_x\text{O}_y$  e  $\text{Mo}_x\text{O}_y$ . Conforme já mencionado, o espectro Raman do óxido mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y$ , que é formado somente pelo óxido de cobalto de valência mista  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , é composto por 5 bandas localizadas em 190, 486, 510, 605 e 671  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas aos três modos  $F_{2g}$ , ao modo  $E_g$  e ao modo  $A_{1g}$  (XIAO et al., 2001).

De acordo com Seguin et al. (1995) 17 modos ativos são esperados no espectro Raman do óxido mássico  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  cristalizado como  $\text{MoO}_3$ . Entretanto, os

modos presentes abaixo de  $500\text{ cm}^{-1}$  rendem bandas pouco intensas e muitas vezes não são observadas nos espectros experimentais, ou ainda aparecem de forma sobreposta, o que rende bandas alargadas nesta região. Desta forma, dos 17 modos ativos, preditos teoricamente, observou-se apenas nove bandas no espectro Raman do óxido  $\text{MoO}_3$ , centradas em 193, 239, 279, 333, 370, 463, 660, 815 e  $990\text{ cm}^{-1}$ .

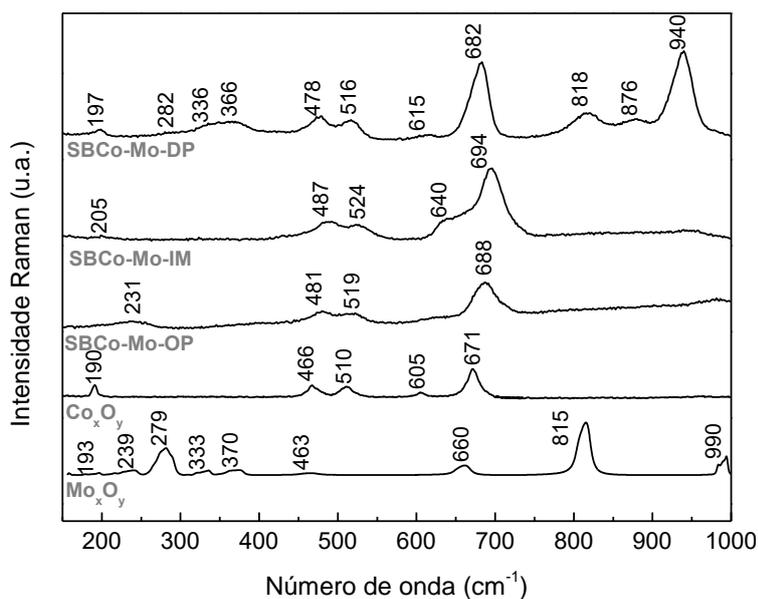
Observa-se que o espectro Raman do catalisador de cobalto modificado por molibdênio e preparado pelo método OP possui apenas 4 bandas centradas em 231, 481, 519 e  $688\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas ao óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , valendo ressaltar que não foi detectada nenhuma banda atribuída à formação do óxido  $\text{MoO}_3$ , sugerindo uma boa dispersão do molibdênio neste catalisador. Este resultado corrobora com o resultado observado com a análise de DRX deste catalisador, onde não foi detectado nenhum pico de difração referente ao óxido  $\text{MoO}_3$ . É importante notar que estas bandas do óxido de cobalto aparecem deslocadas para regiões de maiores números de onda quando comparadas com as mesmas bandas no espectro Raman do óxido mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y$ . Este deslocamento surge das interações entre as espécies de cobalto presentes no óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e as espécies de molibdênio dispersas no catalisador, conforme proposto por Schrader e Cheng (2002).

Já o espectro Raman do catalisador de cobalto modificado por molibdênio e preparado pelo método IM é composto pelas mesmas quatro bandas atribuídas ao óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e mais uma banda centrada em  $650\text{ cm}^{-1}$  que aparece parcialmente sobreposta à banda relativa ao modo  $A_{1g}$  do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em  $694\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda em  $650\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao óxido de molibdênio  $\text{MoO}_3$ , o que sugere uma menor dispersão destas espécies neste catalisador, conforme já observado na sua análise de DRX, onde foram verificados dois picos de difração relativos ao  $\text{MoO}_3$ . Cheng e Schrader (1979) em seu estudo de catalisadores de óxido de cobalto modificado por molibdênio observaram que a dispersão do metal promotor estava diretamente relacionada com a ausência ou presença de bandas relativas ao óxido nos espectros Raman. Os autores constataram que nos casos onde o molibdênio estava bem disperso sobre o suporte não eram observadas bandas relativas ao  $\text{MoO}_3$  e já nos casos onde as dispersões destes metais eram pobres os espectros Raman se tornavam mais semelhantes ao espectro do óxido  $\text{MoO}_3$  puro.

O espectro Raman do catalisador de cobalto modificado por molibdênio preparado pelo método DP é composto por cinco bandas referentes ao óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , centradas em 197, 478, 516, 615 e  $682\text{ cm}^{-1}$  (XIAO et al., 2001) e por

seis bandas centradas em 282, 336, 366, 818, 876 e 940  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas à presença de molibdato de cobalto (CHENG; SCHRADER, 1979; JEZIOROWSKI et al., 1980). A presença das bandas características do  $\text{CoMoO}_4$  corrobora com a análise de DRX deste catalisador, onde foi detectada somente a presença de picos de difração relativos ao molibdato de cobalto. Entretanto, vale ressaltar que na análise de DRX deste catalisador não foi detectada a presença de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , mas no espectro Raman há a presença das cinco bandas características deste óxido. Jeziorowski et al. (1980) também observaram o mesmo comportamento em seu estudo e sugeriram que a formação do molibdato de cobalto não ocorre de forma completamente estequiométrica, sendo que parte do cobalto presente do catalisador se cristaliza como partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  muito pequenas e bem dispersas sobre o suporte, não sendo, portanto, detectadas pela análise de DRX.

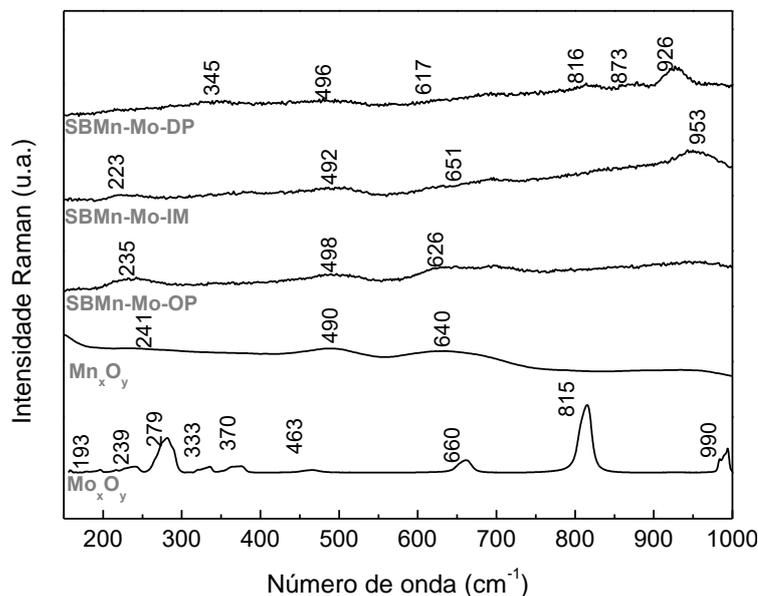
**Figura 7.7** - Espectros Raman dos óxidos mássicos  $\text{Co}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

Os espectros Raman dos óxidos mássicos  $\text{Mn}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio suportados em SBA-15 e preparados pelos métodos OP, IM e DP estão dispostos na Figura 7.8.

**Figura 7.8** - Espectros Raman dos óxidos mássicos  $Mn_xO_y$ ,  $Mo_xO_y$  e dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

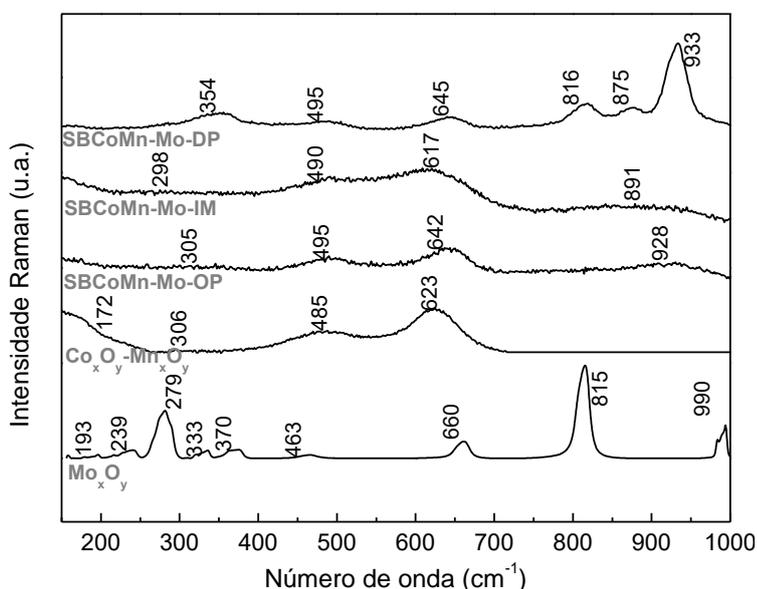
Conforme já mencionado, o espectro Raman do óxido mássico de manganês  $Mn_xO_y$  é formado por três bandas alargadas centradas em 241, 490 e 640  $cm^{-1}$  que são características dos estiramentos das ligações Mn-O-Mn do óxido  $Mn_2O_3$  (JULIEN; MASSOT; POINSIGNON, 2004; HAN et al., 2006). O espectro do catalisador de manganês modificado por molibdênio e preparado pelo método OP é formado por três bandas centradas em 235, 498 e 626  $cm^{-1}$  que são características do óxido de manganês  $Mn_2O_3$ , o que corrobora com a análise de DRX deste catalisador, onde foi detectada somente a presença desse óxido. A ausência de bandas relacionadas ao óxido  $MoO_3$  no espectro Raman deste catalisador sugere que o metal promotor se encontra bem disperso sobre o suporte de SBA-15.

O catalisador preparado pelo método IM também apresenta as três bandas características do óxido  $Mn_2O_3$ , centradas em 223, 492 e 651  $cm^{-1}$ , com a presença de uma banda adicional centrada em 953  $cm^{-1}$  que é característica do óxido  $MoO_3$ , também corroborando com a análise de DRX deste catalisador. Já o espectro Raman do catalisador preparado pelo método DP é formado por uma banda característica do óxido de molibdênio  $MoO_3$  que aparece de forma bastante alargada e centrada em 345  $cm^{-1}$ , por duas bandas características do óxido de manganês  $Mn_2O_3$  centradas em 496 e 617  $cm^{-1}$  e ainda por três bandas centradas em 816, 873 e 926  $cm^{-1}$  que são características do molibdato de manganês, fase esta que foi

também constatada na análise de DRX (KANESAKA; HASHIBA; MATSUURA, 1988; RULLENS et al., 2005).

Os espectros Raman dos óxidos mássicos  $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Mn}_x\text{O}_y$  e  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  e os espectros dos catalisadores bimetálicos modificados por molibdênio suportados em SBA-15 e preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentados na Figura 7.9. O espectro Raman do óxido mássico misto  $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Mn}_x\text{O}_y$ , conforme já mencionado, é formado por quatro bandas centradas em 172, 306, 485 e 623  $\text{cm}^{-1}$  que são características da manganita de cobalto (BIJELIĆ et al., 2015). Vale ressaltar que três destas bandas características do óxido misto  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  aparecem nos espectros Raman dos catalisadores bimetálicos modificados por molibdênio, na faixa de 298 a 645  $\text{cm}^{-1}$ , corroborando com as análises de DRX, onde foram detectados picos de difração deste óxido misto nos difratogramas destes catalisadores. Além destas três bandas, os espectros dos catalisadores obtidos pelos métodos OP e IM possuem uma banda alargada na faixa de 780 a 980  $\text{cm}^{-1}$  que é atribuída à presença do óxido de molibdênio  $\text{MoO}_3$  (CHENG; SCHRADER, 1979).

**Figura 7.9** - Espectros Raman dos óxidos mássicos  $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Mn}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP, IM e DP.



**Fonte:** Acervo pessoal.

Já o espectro Raman do catalisador bimetálico modificado por molibdênio preparado pelo método DP além das bandas características da manganita

de cobalto, possui três bandas adicionais centradas em 816, 875 e 933  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas à formação de molibdato, sendo difícil a distinção entre  $\text{CoMoO}_4$  ou  $\text{MnMoO}_4$ , pois estas fases não foram observadas no difratograma do catalisador e por possuírem espectros Raman bastante similares. Vale ressaltar que estes dois molibdatos são isoestruturais e possuem os mesmos modos vibracionais Raman (CHENG; SCHRADER, 1979; RULLENS et al., 2005).

Neste contexto, as análises de espectroscopia por espalhamento Raman foram úteis para corroboração das observações feitas nas análises de DRX, onde os catalisadores monometálicos ou bimetálicos modificados por molibdênio preparados pelo método OP apresentaram melhor dispersão do metal promotor, com a ausência de picos de difração relativos ao óxido  $\text{MoO}_3$ , ou ainda à formação de partículas bem pequenas deste óxido (caso do catalisador bimetálico). De fato, estas observações foram corroboradas com a ausência de bandas Raman nos espectros destes catalisadores que são relativas ao óxido  $\text{MoO}_3$ .

## 7.6 - Espectroscopia na região do ultravioleta visível

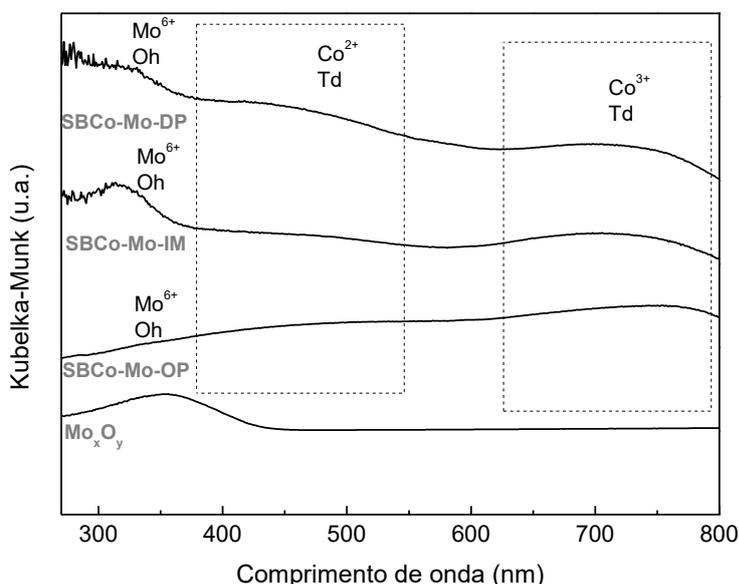
Os espectros UV-Vis obtidos por refletância difusa dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentados na Figura 7.10, bem como o espectro do óxido mássico de molibdênio,  $\text{MoO}_3$ . O espectro UV-Vis do óxido mássico  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  é formado por uma única banda alargada na região de 270 a 450 nm, resultante da transferência eletrônica dos ligantes de oxigênio para os íons  $\text{Mo}^{6+}$ , em coordenação octaédrica, com configuração eletrônica  $d^0$  ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ ) (LEE; WACHS, 2007; JALALIAN; FARZANEH; FORUZIN, 2015).

Observa-se na Figura 7.10 que nos espectros UV-Vis dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP e IM há a presença de duas bandas alargadas nas regiões de 370 a 550 nm e de 625 a 800 nm, que são atribuídas respectivamente, às transições eletrônicas de íons  $\text{Co}^{2+}$  em ambiente tetraédrico e íons  $\text{Co}^{3+}$  em ambiente octaédrico. Estas duas bandas são um indicativo da formação do óxido de cobalto de valência mista  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , corroborando com as análises de DRX destes catalisadores, onde foi constatada a presença de picos de difração deste óxido (KATSOULIDIS et al., 2006; SZEGEDI; POPOVA;

MINCHEV, 2009; TAGHAVIMOGHADDAM; KNOWLES; CHAFFEE, 2012). No espectro destes dois catalisadores também estão presentes uma banda na região de 270 a 350 nm que é atribuída à transferência de carga entre íons  $\text{Mo}^{6+}$  em ambiente octaédrico e os ligantes de oxigênio ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ ). A intensidade desta banda está relacionada com o grau de polimerização das espécies de molibdênio presentes nestes catalisadores, sendo esperadas bandas intensas para os casos onde são observadas a presença do molibdênio como partículas do óxido  $\text{MoO}_3$  (LEE; WACHS, 2007; NETO, 2012; JALALIAN; FARZANEH; FORUZIN, 2015). É importante ressaltar que esta banda aparece pouco intensa e bastante alargada no espectro do catalisador preparado pelo método OP, o que sugere uma boa dispersão das espécies de molibdênio sobre o suporte de SBA-15.

O espectro do catalisador de cobalto modificado por molibdênio e preparado pelo método DP é formado por três bandas distintas, sendo a primeira na região de 270 a 350 nm atribuída à transferência de carga entre os íons  $\text{Mo}^{6+}$  em coordenação octaédrica na estrutura de molibdatos e a banda na região de 350 a 550 nm associada às transições eletrônicas d-d de íons  $\text{Co}^{2+}$  em coordenação octaédrica no  $\text{CoMoO}_4$  (HERRERA; RESASCO, 2004). A terceira banda presente na região de 600 a 800 nm é característica de transições eletrônicas d-d de íons  $\text{Co}^{3+}$  em coordenação tetraédrica, sugerindo a presença de espécies de cobalto oxidadas bem dispersas sobre o suporte de SBA-15, estando provavelmente na forma do óxido misto de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

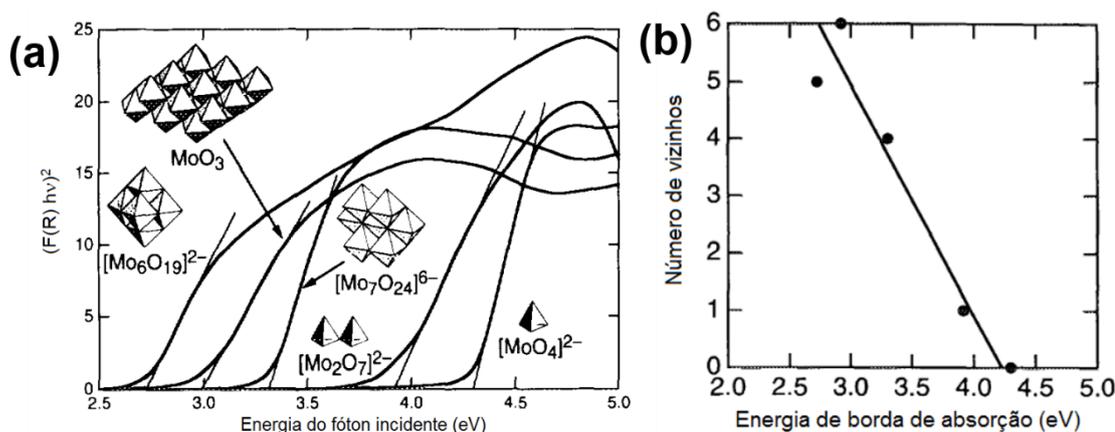
**Figura 7.10** - Espectros UV-Vis obtidos por refletância difusa do óxido mássico  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

Weber (1995) em seu estudo de óxidos de molibdênio mássico e suportado utilizando UV-Vis propôs a existência de diversas espécies de molibdênio com diferentes coordenações e diferentes graus de polimerização. No trabalho desse autor foi proposta a identificação das diferentes espécies de molibdênio e seus graus de polimerização por meio das diferentes energias de borda de absorção, obtidas por um gráfico de  $(F(R)hv)^2$  em função da energia do fóton incidente,  $hv$ , em elétron volt (eV), onde  $F(R)$  é função de Kubelka-Munk. Desta forma, a energia da borda de absorção é obtida através da intersecção da reta tangente com o eixo das abcissas com relação ao ponto de inflexão da curva. A Figura 7.11 ilustra as curvas obtidas por Weber e suas relações com as diferentes espécies de molibdênio, onde os menores valores de energia de borda de absorção correspondem aos menores graus de polimerização. A Tabela 7.8 apresenta os valores das bordas de absorção obtidos por meio do gráfico  $(F(R)hv)^2$  em função da energia do fóton incidente.

**Figura 7.11** - (a) Gráfico  $(F(R)hv)^2$  em função da energia do fóton incidente de diversas espécies de molibdênio e (b) correlação entre o número de vizinhos de molibdênio e energia da borda de absorção.



Fonte: Adaptado e Weber (1995).

**Tabela 7.8** - Energias das bordas de absorção de diversas espécies de molibdênio.

Espécie de molibdênio	Energia da borda de absorção
$\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$	2,7
$\text{MoO}_3$	2,9
$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	3,3
$\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$	3,9
$\text{MoO}_4^{2-}$	4,2

Fonte: Adaptado de Weber (1995).

Neste contexto, a Tabela 7.9 apresenta os valores das bordas de absorção das espécies de molibdênio presentes no óxido mássico  $\text{MoO}_x$  e nos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. Observa-se que os valores da energia da borda de absorção do óxido mássico  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  e do catalisador de cobalto modificado por molibdênio preparado pelo método IM sugerem a presença das espécies de molibdênio presentes como o óxido  $\text{MoO}_3$ , o que corrobora com as análises de DRX destes catalisadores. Já o valor da borda de absorção do catalisador preparado pelo método OP indica a presença de espécies  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ , que são condizentes com os valores observados por Weber (1995), as espécies de molibdênio que possuem o menor grau de aglomeração, sugerindo então uma boa dispersão do molibdênio neste catalisador. Por outro lado, o catalisador preparado pelo método DP indica a presença de espécies do tipo molibdato,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , o que corrobora com as análises de DRX onde foi observada a formação de molibdato de cobalto.

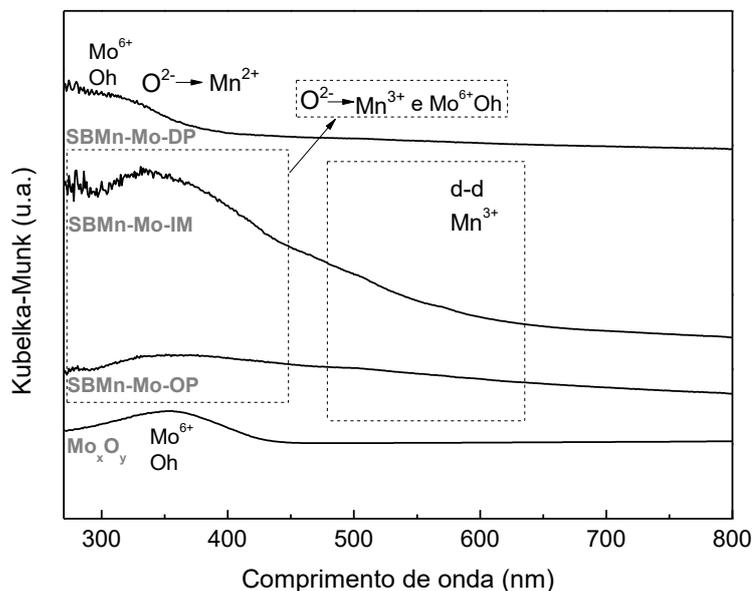
**Tabela 7.9** - Energias das bordas de absorção e espécies de molibdênio formadas no óxido mássico  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  e nos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	Energia da borda de absorção	Espécie de molibdênio
$\text{Mo}_x\text{O}_y$	2,9	$\text{MoO}_3$
<b>SBCo-OP</b>	2,7	$\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$
<b>SBCo-IM</b>	3,0	$\text{MoO}_3$
<b>SBCo-DP</b>	4,2	$\text{MoO}_4^{2-}$

Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 7.12 apresenta os espectros UV-Vis obtidos por refletância difusa do óxido mássico  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

**Figura 7.12** - Espectros UV-Vis obtidos por refletância difusa do óxido mássico  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se a presença de uma banda alargada na região de 480 a 600 nm nos espectros dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP e IM, que é atribuída às transições eletrônicas d-d dos íons  $\text{Mn}^{3+}$  no óxido  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (STAMATIS et al., 2007; QU et al., 2012). Além disso, os espectros destes catalisadores são compostos por uma banda alargada na região de 270 a 450 nm que é resultado da sobreposição das transferências de carga dos ligantes oxigenados para os íons  $\text{Mn}^{3+}$  ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ ) e também entre ligantes oxigenados para os íons  $\text{Mo}^{6+}$  em coordenação octaédrica ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ ). É importante notar que esta banda aparece mais intensa no espectro do catalisador preparado pelo método IM como consequência da formação do óxido de molibdênio  $\text{MoO}_3$ , conforme observado na análise de DRX. Já o espectro do catalisador preparado pelo método DP é formado apenas por uma banda na região de 270 a 400 nm oriunda da sobreposição das bandas de transferência de carga entre os ligantes oxigenados e íons  $\text{Mo}^{6+}$  em coordenação octaédrica e entre ligantes oxigenados e íons  $\text{Mn}^{2+}$  característica da presença de molibdato de manganês. Valendo ressaltar que a ausência da banda referente às transições eletrônicas d-d de íons  $\text{Mn}^{3+}$  na região de 480 a 600 nm corrobora com a sugestão de formação somente do molibdato de manganês e ausência de óxidos de manganês (KICHAMBARE; KHARAT, 1991).

A Tabela 7.10 apresenta os valores das bordas de absorção das espécies de molibdênio presentes no óxido mássico  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  e nos catalisadores de

manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. As energias de bordas de absorção desses catalisadores sugerem a presença de espécies de molibdênio na forma de, respectivamente,  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ ,  $\text{MoO}_3$  e  $\text{MoO}_4^{2-}$  corroborando com as análises de DRX destes catalisadores.

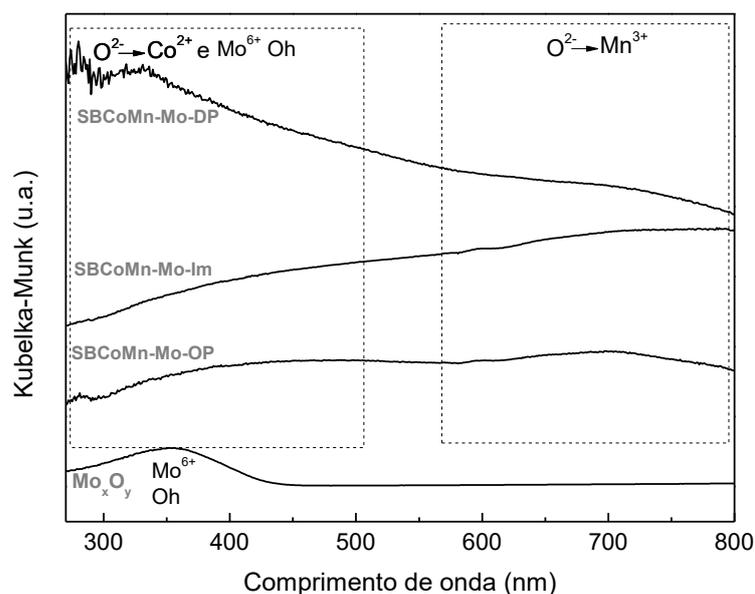
**Tabela 7.10** - Energias das bordas de absorção e espécies de molibdênio formadas no óxido mássico  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  e nos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	Energia da borda de absorção	Espécie de molibdênio
$\text{Mo}_x\text{O}_y$	2,9	$\text{MoO}_3$
<b>SBMn-OP</b>	2,6	$\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$
<b>SBMn-IM</b>	3,0	$\text{MoO}_3$
<b>SBMn-DP</b>	4,0	$\text{MoO}_4^{2-}$

Fonte: Acervo pessoal.

Os espectros UV-Vis obtidos por refletância difusa do óxido mássico  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio suportados em SBA-15 e preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentados na Figura 7.13.

**Figura 7.13** - Espectros UV-Vis obtidos por refletância difusa do óxido mássico  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

Os espectros catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio são compostos por duas bandas pouco intensas nas regiões de 300 a 540 nm e 650 a 750 que são atribuídas, respectivamente, à transferência de carga entre íons oxigênio e íons  $\text{Co}^{2+}$  e entre íons oxigênio e íons  $\text{Mn}^{3+}$  na estrutura cristalina do  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  (STAMATIS et al., 2007). Além disso, nota-se também a presença de uma banda na região de 270 a 400 nm que é atribuída à transferência de carga dos ligantes oxigenados para os íons  $\text{Mo}^{6+}$  em coordenação octaédrica. Esta banda aparece pouco intensa e alargada nos espectros dos catalisadores OP e IM como consequência da formação de menores partículas de  $\text{MoO}_3$  nestes catalisadores, conforme observado nos difratogramas destes catalisadores e corroborado com os valores de energias das bordas de absorção apresentados na Tabela 7.11.

**Tabela 7.11** - Energias das bordas de absorção e espécies de molibdênio formadas no óxido mássico  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  e nos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	Energia da borda de absorção	Espécie de molibdênio
$\text{Mo}_x\text{O}_y$	2,9	$\text{MoO}_3$
SBCoMn-Mo-OP	2,9	$\text{MoO}_3$
SBCoMn-Mo-IM	3,0	$\text{MoO}_3$
SBCoMn-Mo-DP	3,1	$\text{MoO}_3$

Fonte: Acervo pessoal.

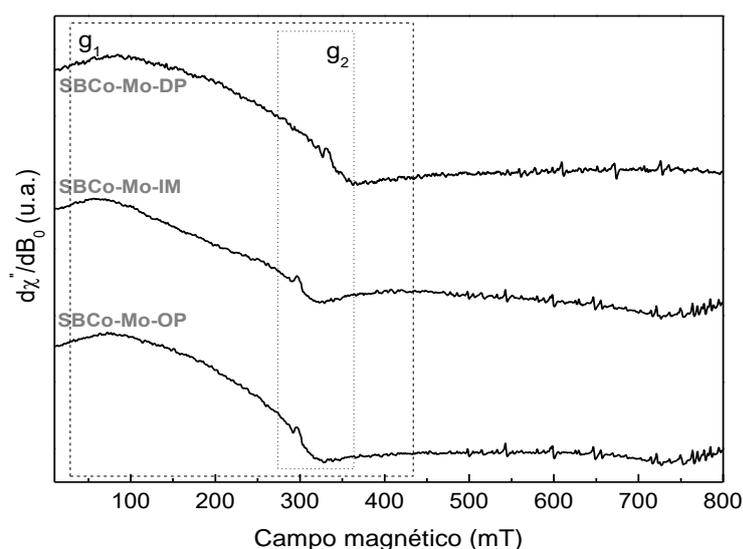
Neste contexto, as análises de UV-Vis dos catalisadores de cobalto e/ou manganês modificados por molibdênio foram bastante úteis para a observação das diferentes espécies de molibdenio geradas como consequência dos diferentes métodos de preparo destes catalisadores. A análise dos valores de bordas de absorção revelou que o método OP resultou em catalisadores com as espécies de molibdênio com maior dispersão e menor estados de aglomeração. (WEBER, 1995)

## 7.7 - Ressonância paramagnética eletrônica

Os espectros de RPE dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio suportados em SBA-15 e preparados pelos métodos OP, IM e DP são

apresentados na Figura 7.14, e a Tabela 7.12 apresenta os valores de campo magnético, fator g e largura dos sinais presentes nos espectros destes catalisadores. É importante mencionar que os íons  $\text{Mo}^{6+}$  são diamagnéticos, ou seja, não possuem elétrons desemparelhados e não possuem sinais nos espectros de RPE. Por outro lado, os íons  $\text{Mo}^{5+}$ , são comumente observados em trabalhos na literatura que envolvem o uso de molibdênio como fase ativa ou promotor, formando um sinal largo e intenso com valores g usualmente menores que 2,0 e campo magnético acima de 350 mT. Entretanto, estes sinais só aparecem em espectros obtidos em temperaturas muito baixas, usualmente menores que 50 K ou  $-253\text{ }^\circ\text{C}$ , ou ainda em catalisadores que foram submetidos a pré-tratamentos com atmosfera redutiva ou sulfetação que geram grande quantidade de íons  $\text{Mo}^{5+}$  formados pela redução dos íons  $\text{Mo}^{6+}$  (KONINGS et al., 1981; MEHANDJIEV et al., 1991; WOO; KIM; KIM, 1995). Desta forma, portanto, não se espera observar a presença de sinais relativos a íons  $\text{Mo}^{5+}$  nos espectros de RPE dos catalisadores avaliados neste trabalho, mas as análises são úteis do ponto de vista qualitativo, para a observação das interações desenvolvidas entre as espécies de molibdênio e as espécies de cobalto e manganês que são ativas nos espectros de RPE.

**Figura 7.14** - Espectros de RPE dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

**Tabela 7.12** - Valores de campo magnético, fator g e largura de sinal dos espectros de RPE dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	$\beta_{\text{ext}}$ (mT)		Fator g		$\Delta H_L$ (mT)	
	Sinal 1	Sinal 2	$g_1$	$g_2$	Sinal 1	Sinal 2
<b>SBCo-Mo-OP</b>	214	300	3,16	2,27	446	33
<b>SBCo-Mo-IM</b>	220	301	3,08	2,26	436	41
<b>SBCo-Mo-DP</b>	218	336	3,42	2,01	433	39

Fonte: Acervo pessoal.

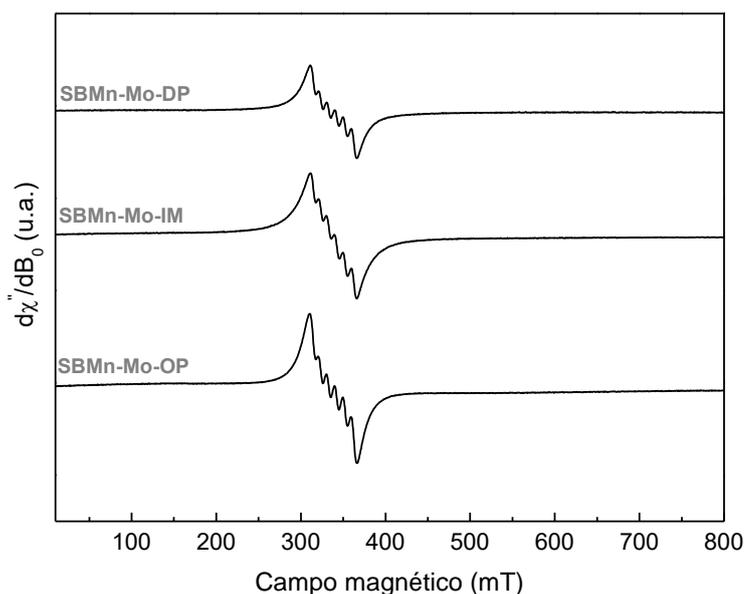
Os sinais bastante alargados ( $\Delta H_L=433-446$  mT) indicado nos espectros por  $g_1$  com valores entre 3,08 e 3,18 são característicos de íons  $\text{Co}^{2+}$  em sítios tetraédricos localizados na estrutura espinélio do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sendo que a natureza alargada do sinal é devido à formação de partículas do óxido superficialmente dispersas no catalisador (LEANZA et al., 2000; DUTTA et al., 2008; MCALPIN et al., 2010; AHMADOV et al., 2011). A comparação dos valores de  $g_1$  e da largura deste sinal dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio com os valores dos catalisadores contendo apenas cobalto ( $g_1=2,35$  e  $\Delta H_L=339-350$  mT) revela que estes sinais foram deslocados para maiores valores de campo magnético e foram alargados como efeito da presença do molibdênio. Este efeito é devido às interações desenvolvidas entre as espécies de  $\text{Co}^{2+}$  presentes no óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com as espécies de molibdênio dispersas sobre o suporte de SBA-15 (KONINGS et al., 1981; MEHANDJIEV et al., 1991; WOO; KIM; KIM, 1995). Woo et al. (1995), em seu estudo de catalisadores de cobalto impregnados em suporte de  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para reações de hidrodessulfurização também observaram o deslocamento dos sinais referentes aos íons  $\text{Co}^{2+}$  para maiores valores de campo magnético à medida que as interações entre as espécies de cobalto e molibdênio se tornavam mais significativas.

O sinal indicado por  $g_2$  nos espectros dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio são característicos da interação desenvolvida entre íons  $\text{Co}^{2+}$  através dos íons oxigênio aos quais estão ligados, ou seja, esta interação é mediada pelas cadeias  $-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}$  formadas na superfície do catalisador (LEANZA et al., 2000; DUTTA et al., 2008), ou ainda devido à existência de deficiência de oxigênio na superfície do óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (OLIVA; FORNI; FORMARO, 1996). É interessante notar a diminuição deste valor  $g_2$  no caso do catalisador preparado pelo

método DP, que é característico de íons  $\text{Co}^{2+}$  participando de ligações Mo-O-Co na fase molibdato de cobalto, conforme sugerido por Mehandjiev et al.(1991).

A Figura 7.15 apresenta os espectros de RPE dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP, e a Tabela 7.13 apresenta os valores de campo magnético, fator g, largura e distância pico a pico dos sinais presentes nos espectros destes catalisadores.

**Figura 7.15** - Espectros de RPE dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

**Tabela 7.13** - Valores de campo magnético, fator g, largura e distância pico a pico dos sinais dos espectros de RPE dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	$\beta_{\text{ext}}$ (mT)	Fator g	$\Delta H_L$ (mT)	$\Delta H_{PP}$ (mT)
<b>SBMn-Mo-OP</b>	335	2,03	106	10
<b>SBMn-Mo-IM</b>	336	2,02	99	10
<b>SBMn-Mo-DP</b>	334	2,03	104	10

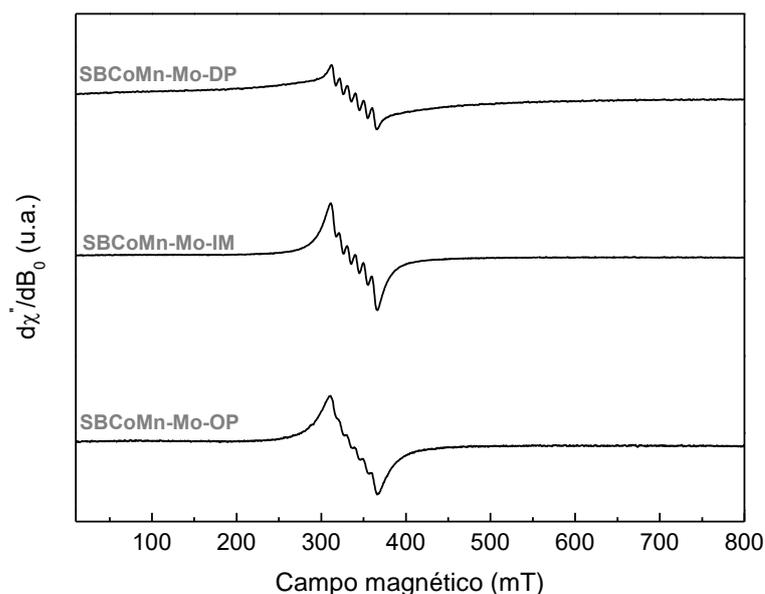
Fonte: Acervo pessoal.

Os espectros de RPE de todos os catalisadores de manganês modificados por molibdênio são formados por um único sinal sexteto de linhas hiperfinas, que são características de espécies  $\text{Mn}^{2+}$  coordenadas octaedricamente por íons de oxigênio, com valor de fator g entre 2,02 e 2,03. Estes valores de g são

iguais aos valores observados para os catalisadores de manganês não modificados por molibdênio. Entretanto, os valores de largura de sinal dos catalisadores modificados por molibdênio apresentados na Tabela 7.13 são significativamente maiores que os valores de largura de sinal dos catalisadores de manganês não modificados ( $\Delta H_L=79-86$  mT), o que indica possivelmente o desenvolvimento das interações entre espécies de manganês e as espécies de molibdênio.

Os espectros dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentados na Figura 7.16, e a Tabela 7.14 apresenta os valores de campo magnético, fator g, largura e distância pico a pico dos sinais presentes nos espectros destes catalisadores.

**Figura 7.16** - Espectros de RPE dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

**Tabela 7.14** - Valores de campo magnético, fator g e largura de sinal dos espectros de RPE dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	$\beta_{\text{ext}}$ (mT)	Fator g	$\Delta H_L$ (mT)	$\Delta H_{PP}$ (mT)
SBCoMn-Mo-OP	337	2,02	89	11
SBCoMn-Mo-IM	335	2,03	100	10
SBCoMn-Mo-DP	336	2,02	75	10

Fonte: Acervo pessoal.

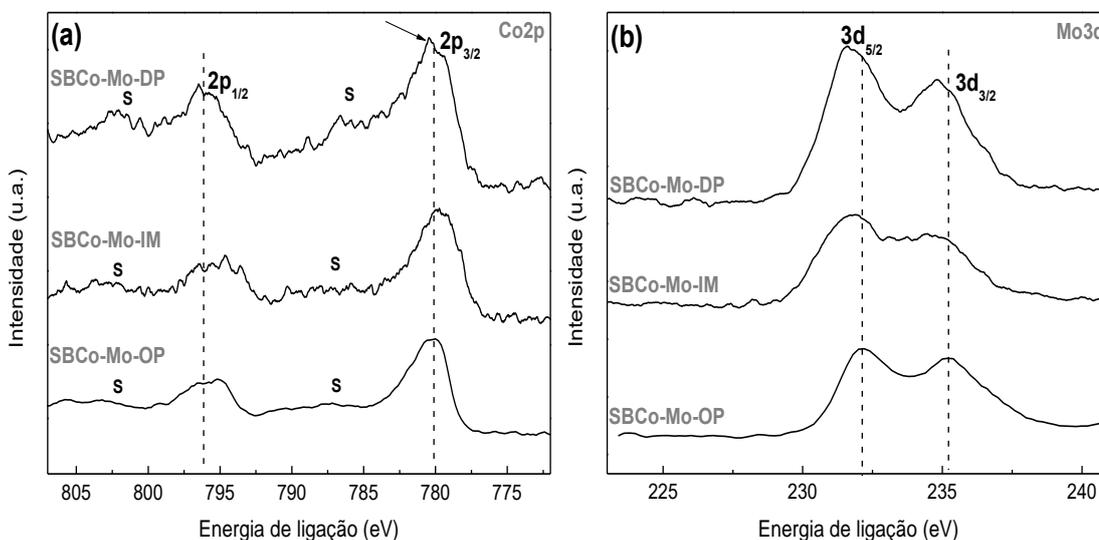
Os espectros de RPE dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio são formados apenas pelo sexteto de linhas hiperfinas oriundas dos íons  $Mn^{2+}$  presentes nestes catalisadores. Assim como já mencionado no caso dos catalisadores bimetálicos não modificados, não foi constatada nenhuma fase cristalina nas análises de DRX possuindo íon manganês em estado de oxidação +2, pois na fase detectada nos difratogramas destes catalisadores  $CoMn_2O_4$  há a presença somente de íons  $Mn^{3+}$ . Este fato é devido à presença de espécies  $Mn^{2+}$  bem dispersas na superfície do catalisador como oxo íons ( $O^{2-}-Mn^{2+}-O^{2-}-Mn^{2+}-$ ) ou ainda como nanopartículas de  $Mn_3O_4$  pequenas o suficiente para não serem observadas pela técnica de DRX, conforme proposto por Juric et al. (2015).

Observa-se que os valores de fator g dos catalisadores bimetálicos modificados por molibdênio são iguais aos valores dos catalisadores bimetálicos não modificados. Entretanto, a largura dos sinais presentes nos espectros dos catalisadores bimetálicos modificados foram significativamente maiores do que a largura dos sinais dos catalisadores não modificados ( $\Delta H_L=79-85$ ). Este alargamento dos sinais também sugere o desenvolvimento de interações entre as espécies de manganês com espécies de molibdênio.

## 7.8 - Espectroscopia de emissão de fotoelétrons

Os espectros de XPS dos níveis 2p do cobalto e 3d do molibdênio dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentados na Figura 7.17.

**Figura 7.17** - Espectros XPS dos níveis Co2p e Mo3d dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.



**Fonte:** Acervo pessoal.

Nos espectros XPS do nível Co2p dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio é possível observar a presença de dois picos principais, nas regiões de 800 a 790 eV e 785 a 775 eV que são atribuídos, respectivamente, aos níveis  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  dos íons cobalto. Além disso, é possível observar a presença de picos satélites indicados por S nos espectros destes catalisadores. Estes picos são característicos dos íons  $\text{Co}^{2+}$  de spin alto e íons  $\text{Co}^{3+}$  de spin baixo, que na maioria dos casos estão presentes na estrutura do óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Os picos satélites são originados nos deslocamentos (do inglês *shake up*) originados nos íons  $\text{Co}^{2+}$  nas estruturas presentes (MCINTYRE et al., 1990).

Observa-se o deslocamento dos picos referentes aos níveis  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  do cobalto no espectro XPS do catalisador DP quando comparado o espectro do catalisador preparado pelo método OP, indicando uma maior interação desenvolvida entre os íons cobalto e as espécies de molibdênio. Halawy et al. (1993) em seu estudo de catalisadores de óxido de molibdênio e óxido de cobalto observaram que a inserção de molibdênio causava o deslocamento significativo da energia de ligação dos picos  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  para maiores valores à medida que a interação entre as espécies de cobalto e molibdênio ficavam mais fortes.

Vale ressaltar que o espectro Co2p do catalisador DP é bastante semelhante ao espectro observado por McIntyre et al. (1990) do molibdato de cobalto, onde o pico referente ao nível  $2p_{3/2}$  apareceu deslocado para esquerda e com formato

assimétrico como consequência da participação dos íons  $\text{Co}^{2+}$  na rede do molibdato. A presença da ponta afinada no pico assimétrico  $2p_{3/2}$  (indicado pela seta) é uma das principais características do espectro do molibdato de cobalto observada pelos autores. Além disso, os autores também observaram o aumento significativo da intensidade do pico satélite na região de 788 a 783 eV que é característico da estrutura do molibdato.

Gajardo et al. (1979), propuseram a relação entre as intensidades dos picos referentes ao nível  $2p_{3/2}$  do cobalto e a intensidade do pico satélite com a formação de molibdato de cobalto. Os autores propuseram a fórmula descrita pela equação 7.1 para o cálculo da razão ( $R_{\text{XPS}}$ ) entre o pico principal do nível  $2p_{3/2}$  ( $I_P$ ) e o pico satélite ( $I_S$ ):

$$R_{\text{XPS}} = I_P/I_S + I_P \quad (7.1)$$

Os autores observaram que a razão diminuía a medida em que a interação entre as espécies de cobalto e de molibdênio ficava mais forte, assumindo valores próximos de 0,5 que é característico da formação de molibdato de cobalto. Por outro lado, uma fraca interação entre estas espécies resulta em valores próximos ao observado para o óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puro ( $R_{\text{XPS}} = 1,0$ ). A Tabela 7.15 apresenta os valores de  $R_{\text{XPS}}$  e energias de ligação das espécies de cobalto e das espécies de molibdênio dos catalisadores de cobalto modificados preparados pelos métodos OP, IM e DP.

**Tabela 7.15** - Energias de ligação dos níveis  $\text{Co}2p_{3/2}$  e  $\text{Mo}3d_{5/2}$  dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	Energia de ligação $\text{Co}2p_{3/2}$ (eV)	$I_P/I_P+I_S$	Energia de ligação $\text{Mo}3d_{5/2}$ (eV)
SBCo-Mo-OP	779,4	0,69	232,2
SBCo-Mo-IM	779,1	0,89	231,9
SBCo-Mo-DP	780,5	0,52	231,7
$\text{CoMoO}_4^*$	779,7	0,57	---
$\text{Co}_3\text{O}_4^*$	778,3	0,82	---

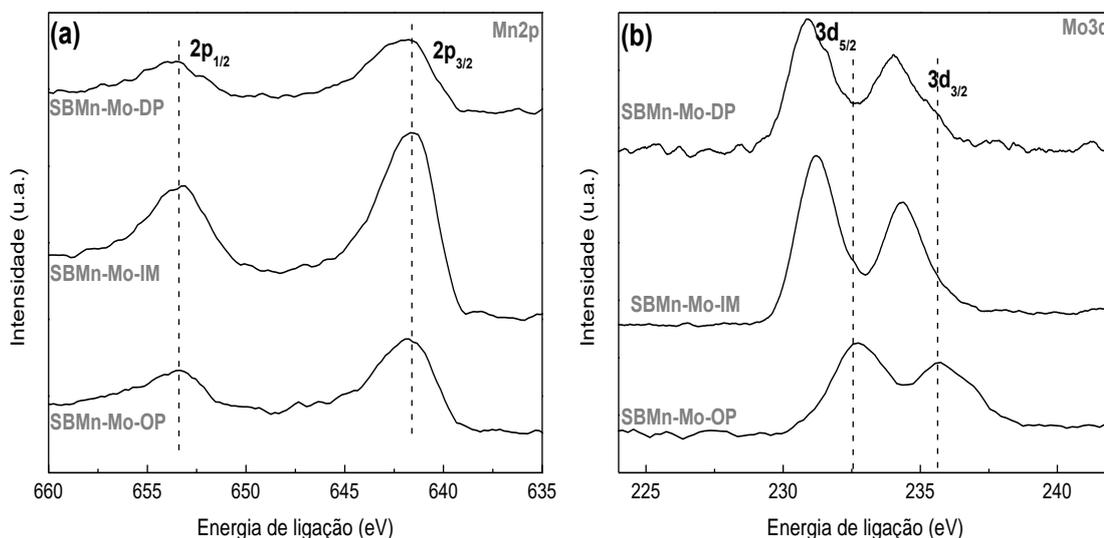
Fonte: Acervo pessoal e \* adaptado de Gajardo et al. (1979).

Os espectros do nível 3d do molibdênio são compostos por dois picos sobrepostos na região de 225 a 240 eV, que são referentes aos níveis  $\text{Mo}3d_{5/2}$  e

Mo3d<sub>3/2</sub>. Observa-se um deslocamento significativo para menores valores de energia de ligação quando se compara o espectro do catalisador OP e DP, indicando o estabelecimento de forte interação das espécies de cobalto e molibdênio no caso do catalisador preparado pelo método DP, sugerindo também a formação de molibdato de cobalto (HALAWY; MOHAMED; BOND, 1993).

Os espectros XPS dos níveis Mn2p e Mo3d dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentados na Figura 7.18, e a Tabela 7.16 apresenta os valores de energia de ligação dos níveis M2p<sub>3/2</sub> e Mo3d<sub>5/2</sub>.

**Figura 7.18** - Espectros XPS dos níveis Mn2p e Mo3d dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.



**Fonte:** Acervo pessoal.

Observa-se o deslocamento dos picos referentes aos níveis Mn2p<sub>3/2</sub> para maiores valores de energia de ligação e o deslocamento dos picos referentes aos níveis Mo3d<sub>5/2</sub> para menores valores de energia comparando os espectros dos catalisadores preparados pelos métodos OP e DP. Estes fatos sugerem a formação de interação mais forte entre as espécies de manganês e as espécies de molibdênio no caso do catalisador preparado pelo método DP, sugerindo a formação de molibdato de manganês. De fato, o valor da energia de ligação referente ao nível Mn2p<sub>3/2</sub> deste catalisador foi o mesmo valor observado por Mu et al. (2016) em seu estudo de catalisadores de molibdato de manganês para reações eletroquímicas.

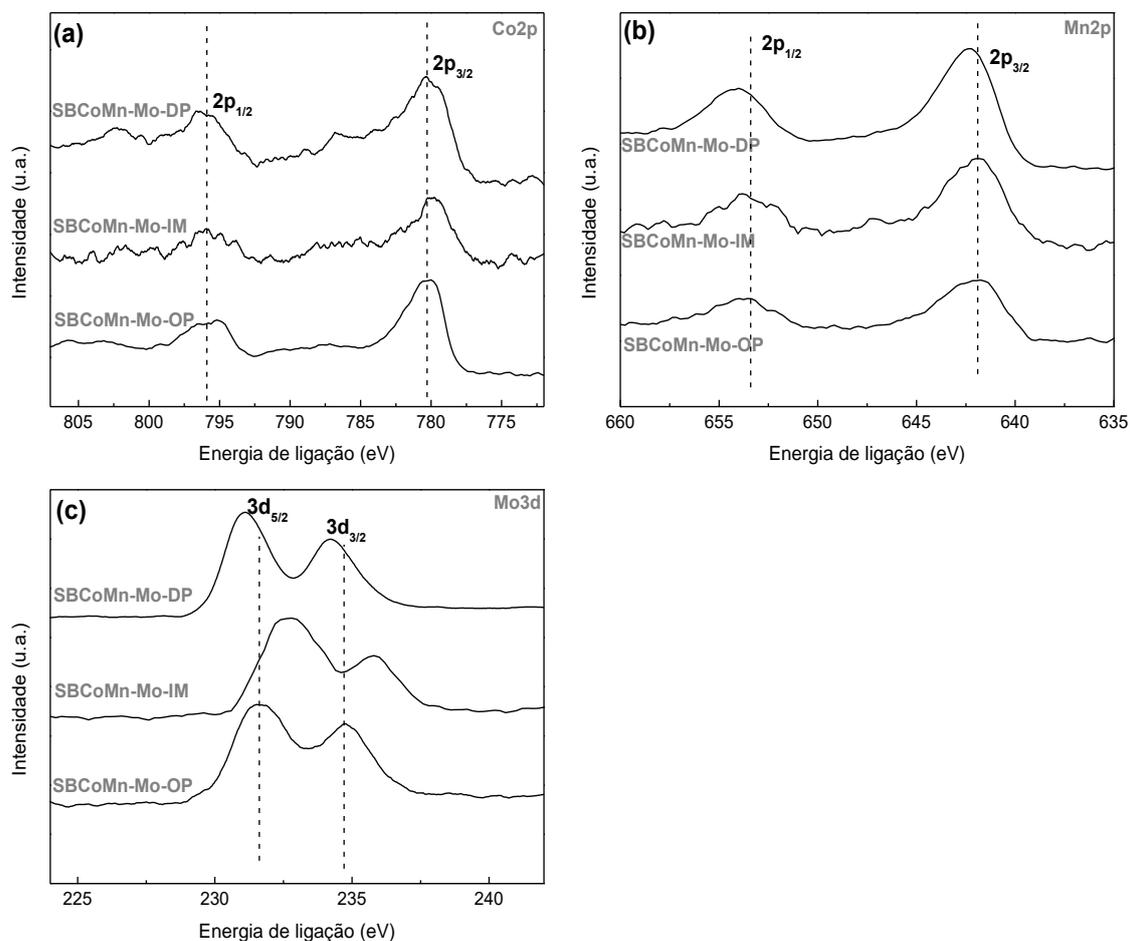
**Tabela 7.16** - Energias de ligação dos níveis  $Mn2p_{3/2}$  e  $Mo3d_{5/2}$  dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	Energia de ligação $Mn2p_{3/2}$ (eV)	Energia de ligação $Mo3d_{5/2}$ (eV)
<b>SBMn-Mo-OP</b>	641,9	232,7
<b>SBMn-Mo-IM</b>	641,7	231,1
<b>SBMn-Mo-DP</b>	642,3	230,9
<b>MnMoO<sub>4</sub>*</b>	642,3	---

Fonte: Acervo pessoal e \* adaptado de Mu et al. (2016).

Os espectros XPS dos níveis  $Co2p$ ,  $Mn2p$  e  $Mo3d$  dos catalisadores bimetalícos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentados na Figura 7.19, e a Tabela 7.17 apresenta os valores de energia de ligação destes níveis.

**Figura 7.19** - Espectros XPS dos níveis  $Co2p$ ,  $Mn2p$  e  $Mo3d$  dos catalisadores bimetalícos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se que os valores de energia de ligação dos níveis  $\text{Co}2p_{3/2}$  foram bem similares ao valor reportado em literatura para o molibdato de cobalto (GAJARDO; GRANGE; DELMON, 1979), sendo que a mesma observação é válida para os valores de energia de ligação dos níveis  $\text{Mn}2p_{3/2}$  que são também similares ao valor reportado em literatura para o molibdato de manganês (MU et al., 2016). Entretanto, vale ressaltar que as espécies de cobalto e manganês estão envolvidas na formação da fase manganita de cobalto, o que causa deslocamentos nos valores de energia de ligação destas espécies. Os valores aqui obtidos são bastante similares com os valores dos níveis  $\text{Co}2p_{3/2}$  e  $\text{Mn}2p_{3/2}$  com valores típicos reportados em literatura para a manganita de cobalto (UJJAIN; AHUJA; SHARMA, 2015). Neste contexto, os espectros de XPS e as energias de ligação dos níveis  $\text{Co}2p_{3/2}$  e  $\text{Mn}2p_{3/2}$  não são úteis para a obtenção de informações sobre as interações desenvolvidas entre estas espécies e as espécies de molibdênio.

**Tabela 7.17** - Energias de ligação dos níveis  $\text{Co}2p_{3/2}$ ,  $\text{Mn}2p_{3/2}$  e  $\text{Mo}3d_{5/2}$  dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	Energia de ligação $\text{Co}2p_{3/2}$ (eV)	Energia de ligação $\text{Mn}2p_{3/2}$ (eV)	Energia de ligação $\text{Mo}3d_{5/2}$ (eV)
<b>SBCoMn-Mo-OP</b>	779,9	642,1	231,6
<b>SBCoMn-Mo-IM</b>	779,8	641,9	232,7
<b>SBCoMn-Mo-DP</b>	780,4	642,4	231,0
<b><math>\text{CoMn}_2\text{O}_4^*</math></b>	780,3	641,9	---
<b><math>\text{CoMoO}_4^{**}</math></b>	779,7	---	---
<b><math>\text{MnMoO}_4^{***}</math></b>	---	642,3	---

Fonte: Acervo pessoal e adaptado de \*UJJAIN et al. (2015), \*\* Gajardo et al. (1979) e \*\*\* Mu et al. (2016).

Entretanto, as energias de ligação dos níveis  $\text{Mo}3d_{5/2}$  foram úteis para a obtenção de informações sobre as interações desenvolvidas entre as espécies de cobalto e manganês com as espécies de molibdênio. É possível observar que as energias de ligação dos níveis  $\text{Mo}3d_{5/2}$  apresentaram a seguinte ordem decrescente: DP>OP>IM. É proposto em literatura que as energias de ligação dos níveis  $\text{Mo}3d_{5/2}$  se tornam menores à medida que as interações entre as espécies de cobalto e/ou manganês com as espécies de molibdênio se tornam mais fortes (HALAWY; MOHAMED; BOND, 1993). Neste contexto, é proposto que as interações mais fortes

tenham sido desenvolvidas no catalisador bimetálico modificado por molibdênio e preparado pelo método DP, seguida pelas interações desenvolvidas no catalisador bimetálico modificado por molibdênio e preparado pelo método OP e por fim, o catalisador bimetálico modificado por molibdênio e preparado pelo método IM apresentou o menor grau de interação com as espécies de molibdênio.

Em suma, as análises de XPS foram importantes para a obtenção de informações sobre os diferentes tipos de interações desenvolvidas entre as espécies de cobalto e/ou manganês com as espécies de molibdênio. Foi observado por meio destas análises que os catalisadores modificados por molibdênio e preparados pelo método DP apresentaram as interações mais fortes com as espécies do promotor, com a formação de molibdato de cobalto e molibdato de manganês. Já o método OP produziu catalisadores com interações intermediárias entre as espécies de cobalto e/ou manganês com as espécies de molibdênio, com valores de energias de ligação dos níveis  $\text{Co}2p_{3/2}$  e  $\text{Mn}2p_{3/2}$  intermediários entre valores típicos de molibdato de cobalto ou molibdato de manganês e entre valores típicos de óxidos de cobalto ou óxido de manganês não modificados. Por fim, o método IM resultou em catalisadores com os menores graus de interação entre as espécies de cobalto e/ou manganês e as espécies de molibdênio, com valores de energia de ligação dos níveis  $\text{Co}2p_{3/2}$  e  $\text{Mn}2p_{3/2}$  similares aos valores para os óxidos de cobalto e óxido de manganês não modificados por molibdênio.

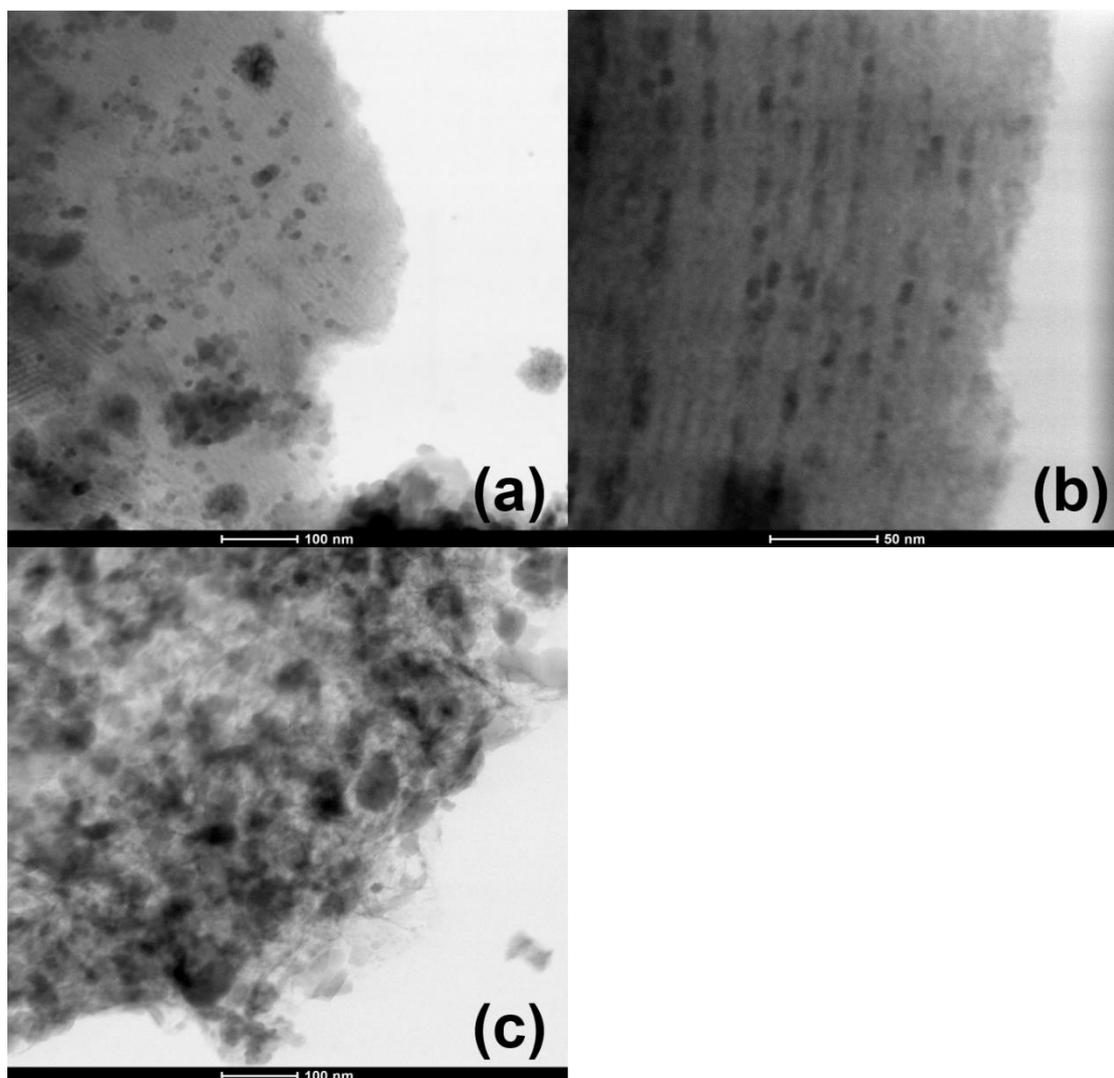
## 7.9 - Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 7.20 apresenta as imagens de MET dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP. É importante ressaltar que neste caso não foi possível a obtenção dos histogramas destes catalisadores devido à dificuldade de diferenciar as nanopartículas de óxido de cobalto e óxido de molibdênio.

Observa-se que o catalisador preparado pelo método OP apresenta uma adequada dispersão de pequenas nanopartículas de óxido de cobalto e óxido de molibdênio com a formação de regiões de aglomerados na superfície dos grãos de SBA-15. Por outro lado, conforme já esperado, é possível observar uma formação de parte dos óxidos de cobalto e molibdênio dentro dos poros do suporte de SBA-15 na forma de pequenas nanopartículas e nanofios, no caso do catalisador preparado pelo

método IM. Já a imagem MET do catalisador de cobalto modificado por molibdênio e preparado pelo método DP apresenta a formação de grandes aglomerados de partículas dispersas sobre os grãos do suporte de SBA-15.

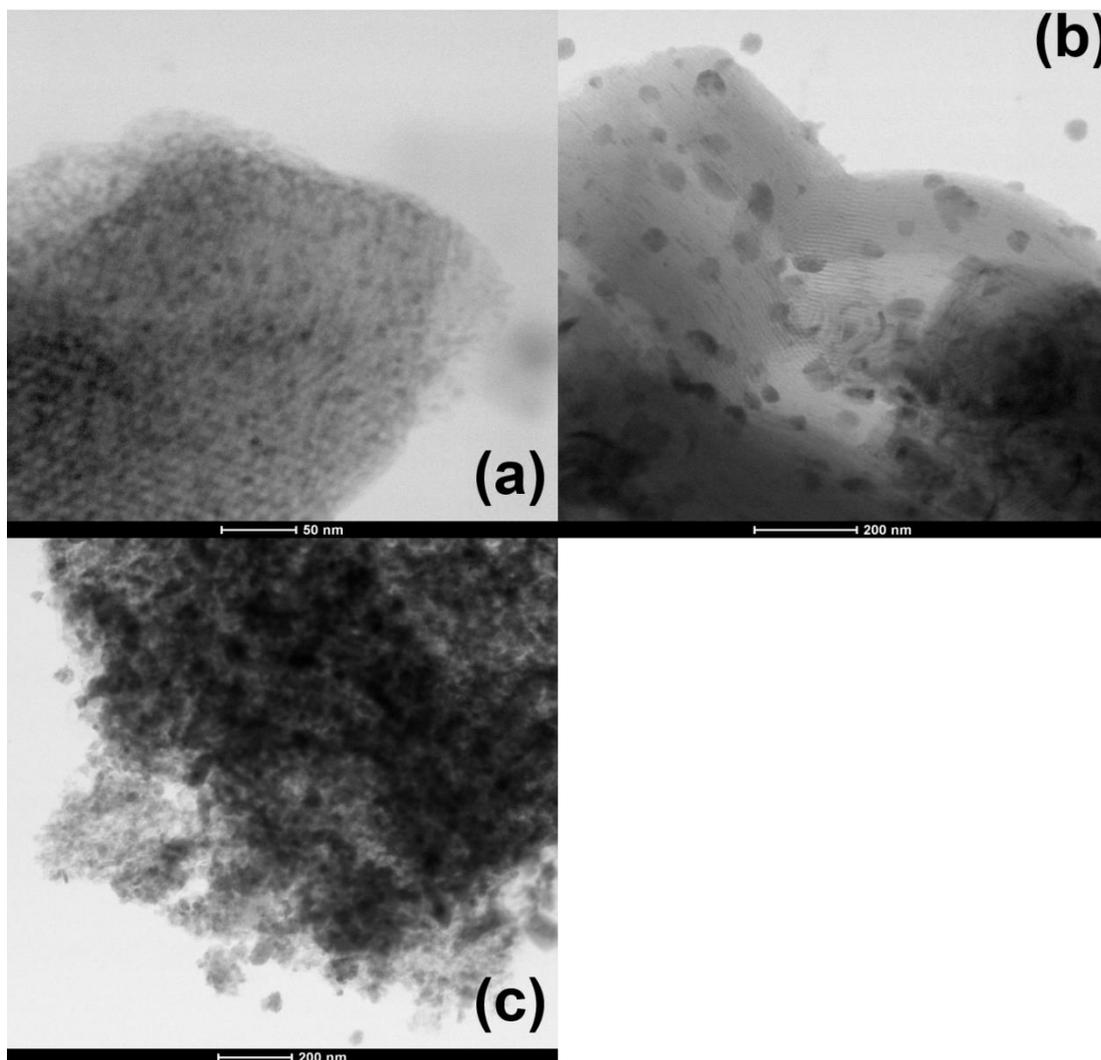
**Figura 7.20** - Imagens de MET dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio e preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP



**Fonte:** Acervo pessoal.

As imagens de MET dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio e preparado pelos métodos OP, IM e DP são apresentadas na Figura 7.21. É possível observar que o catalisador obtido pelo método OP é formado por pequenas partículas bem dispersas sobre os grãos de SBA-15. A imagem de MET do catalisador obtido pelo método IM revela a presença de nanofios cristalizados dentro dos poros do suporte de SBA-15 e também grandes partículas dispersas sobre os grãos do suporte e a imagem de MET o catalisador preparado pelo método DP revela a presença de diversos aglomerados dispersos sobre os grãos do suporte de SBA-15.

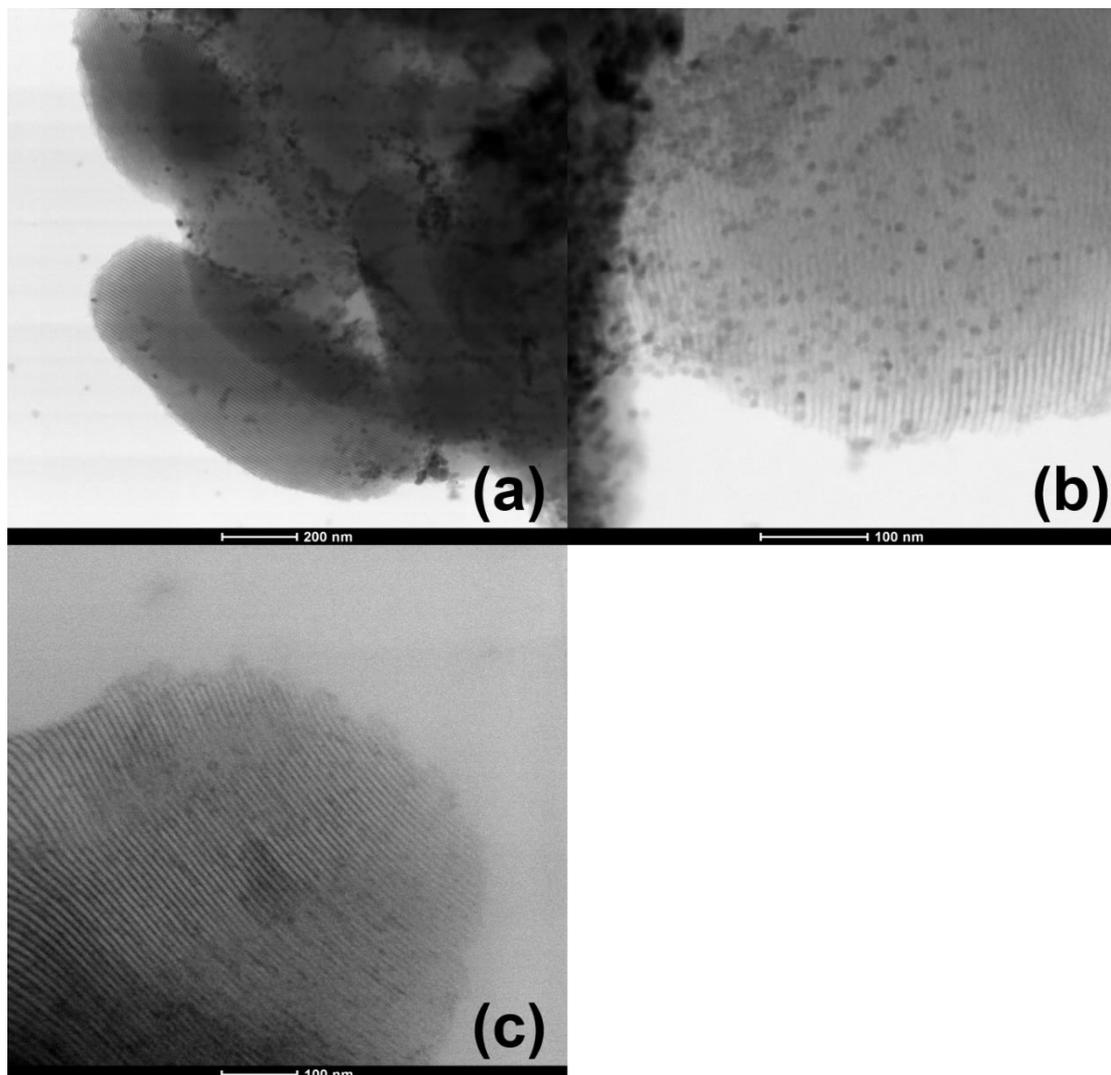
**Figura 7.21** - Imagens de MET dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.



Fonte: Acervo pessoal.

As imagens MET dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio são apresentadas na Figura 7.22. É possível observar a presença de pequenas partículas de manganita de cobalto e de óxido de molibdênio dispersas sobre o suporte de SBA-15 no caso dos catalisadores preparados pelos métodos OP e DP. Já no caso do catalisador preparado pelo método IM é possível observar a presença de nanopartículas de manganita de cobalto e óxido de molibdênio formadas fora dos poros do suporte e a presença de nanofios dos óxidos dentro dos poros da SBA-15.

**Figura 7.22** - Imagens MET dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.

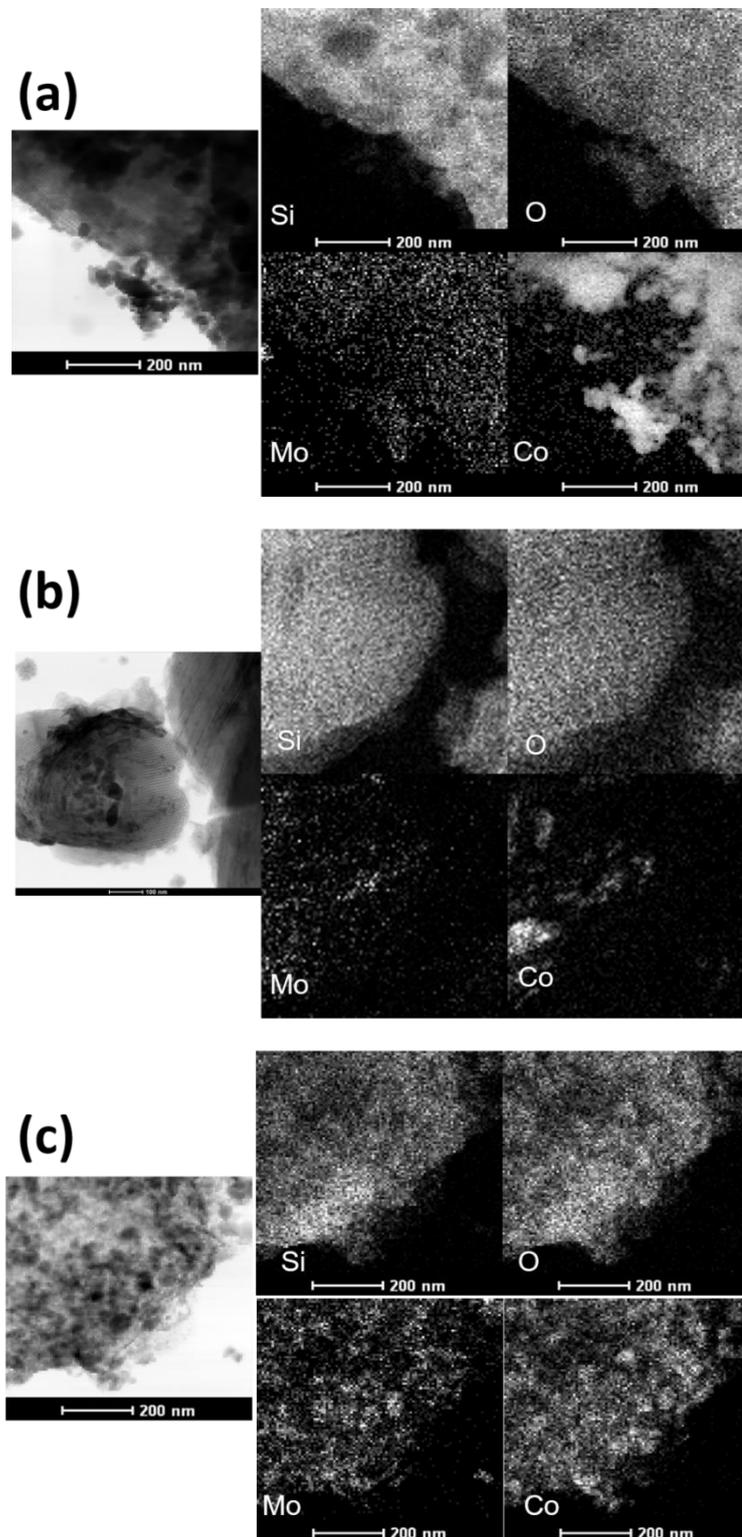


Fonte: Acervo pessoal.

### 7.10 - Mapeamento por contraste químico usando energia dispersiva

As análises de mapeamento químico utilizando espectroscopia de energia dispersiva (EED) foram realizadas com o objetivo de obter melhores informações sobre a dispersão das nanopartículas de óxido de cobalto, óxido de manganês e diferentes espécies de molibdênio sobre o suporte de SBA-15. A Figura 7.23, apresenta os mapeamentos químicos dos elementos silício, oxigênio, molibdênio e cobalto dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados, respectivamente, pelos métodos OP, IM e DP.

**Figura 7.23** - Mapeamento químico obtido por EED dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio e preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.



**Fonte:** Acervo pessoal.

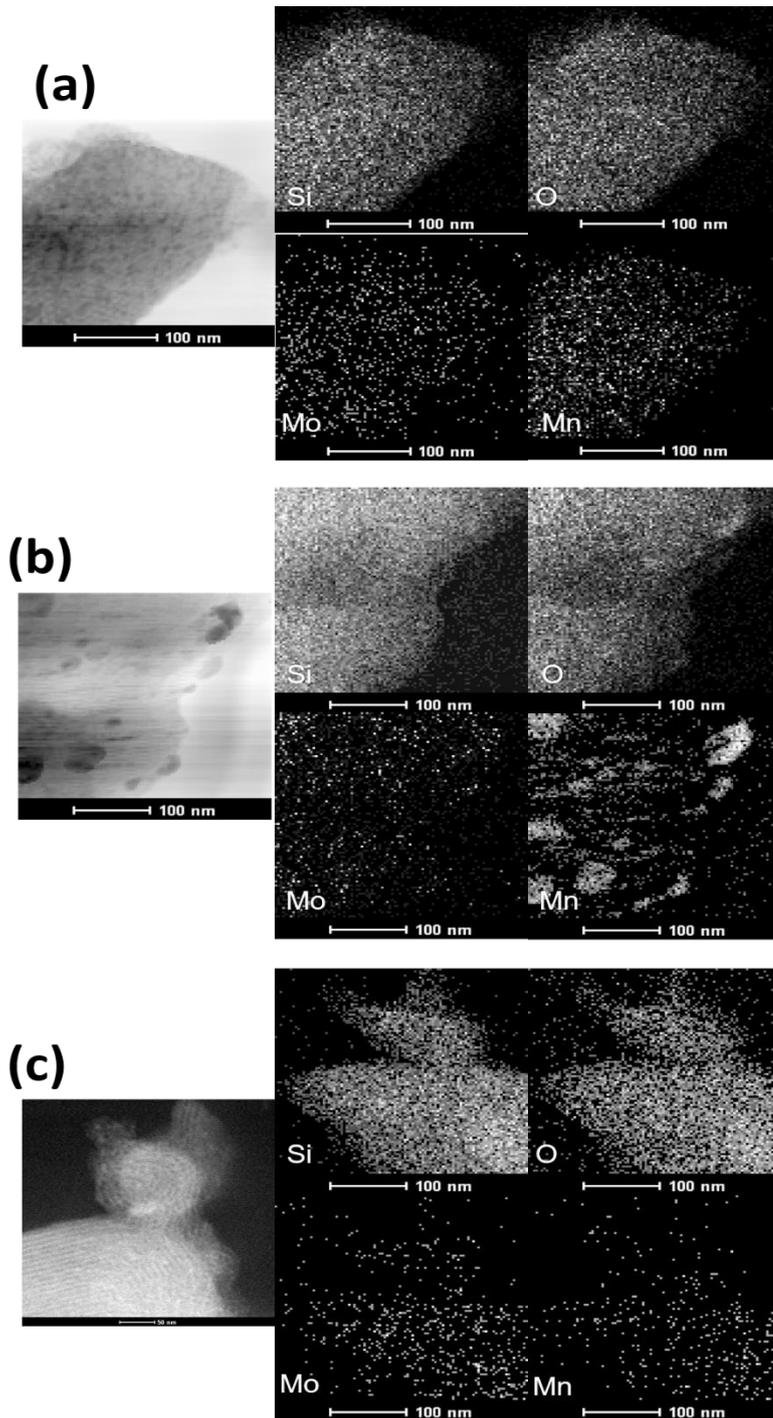
O mapeamento químico dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP e DP são compostos por regiões ricas em

átomos de cobalto e dispersas por todo o suporte de SBA-15. É possível observar também que nestes catalisadores os átomos de molibdênio estão bem dispersos sem a formação de regiões de aglomerados, sugerindo uma boa dispersão do metal promotor. Além disso, a análise em conjunto dos mapeamentos de cobalto e molibdênio sugere um contato próximo entre estes dois metais. O mapeamento químico do catalisador de cobalto modificado por molibdênio e preparado pelo método IM revela a presença de regiões de aglomerados de átomos de cobalto e uma boa dispersão dos átomos de molibdênio. É importante notar que a imagem de MET utilizada para o mapeamento deste catalisador revela também a presença de aglomerados de nanopartículas dispersas sobre o suporte de SBA-15.

Os mapeamentos químicos dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentados na Figura 7.24. A análise das imagens dos catalisadores preparados pelos métodos OP e DP revela uma boa dispersão superficial dos átomos de manganês e molibdênio sobre os grãos de SBA-15 sem a formação de regiões de aglomerados. Além disso, a análise em conjunto dos mapas de molibdênio e manganês destes catalisadores revela que estes dois metais estão em contato próximo, sugerindo o desenvolvimento de interações entre os dois metais.

Por outro lado, a análise do mapeamento do catalisador preparado pelo método IM revelou a presença de grandes aglomerados de manganês dispersos sobre o suporte de SBA-15 e também a presença de manganês como nanofios formados dentro dos poros do suporte. Já análise do mapeamento de molibdênio revelou uma boa dispersão deste metal sobre o suporte, mas não sendo possível constatar se este metal está presente dentro ou fora dos poros do suporte de SBA-15.

**Figura 7.24** - Mapeamento químico obtido por EED dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.

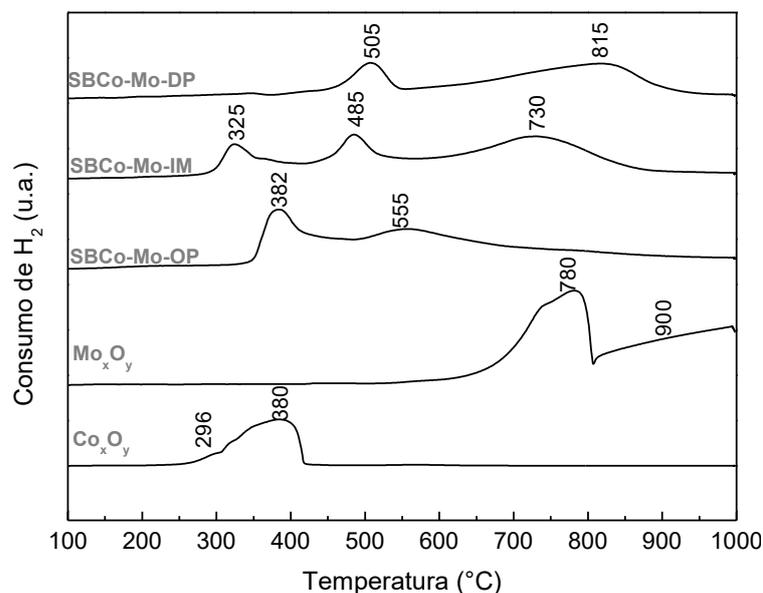


Fonte: Acervo pessoal.

### 7.11 - Redução com hidrogênio à temperatura programada

A Figura 7.25 apresenta os perfis de RTP-H<sub>2</sub> dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP, bem como os perfis de redução dos óxidos mássicos Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> e Mo<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

**Figura 7.25** - Perfis de redução com H<sub>2</sub> à temperatura programada dos óxidos mássicos Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Mo<sub>x</sub>O<sub>y</sub> e dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.



**Fonte:** Acervo pessoal.

Conforme já mencionado, o perfil de redução do óxido de cobalto mássico Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, composto exclusivamente pelo óxido de cobalto de valência mista Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, é formado por dois picos de redução sobrepostos, sendo o primeiro pico em 296 °C atribuído à redução das espécies Co<sup>3+</sup> a Co<sup>2+</sup> e o pico de redução em 380 °C atribuído à redução das espécies Co<sup>2+</sup> a Co<sup>0</sup>. O perfil de redução do óxido mássico MoO<sub>x</sub>, formado somente pelo óxido MoO<sub>3</sub>, é composto por dois picos de redução em altas temperaturas. Este perfil de redução do óxido mássico MoO<sub>x</sub> é bastante semelhante ao perfil de redução do óxido MoO<sub>3</sub> comumente observado na literatura. (BHASKAR et al., 2001; CHARY et al., 2001) A redução do MoO<sub>3</sub> ocorre em dois eventos distintos, sendo o primeiro oriundo da redução das espécies Mo<sup>6+</sup> a Mo<sup>4+</sup> na faixa de temperatura de 650 a 800 °C e o segundo evento atribuído à redução das espécies Mo<sup>4+</sup> a Mo<sup>0</sup> na faixa de temperatura de 800 a 1000 °C, conforme indicado pelas equações 7.2 a 7.4.



A Tabela 7.18 apresenta os valores de temperatura e porcentagem dos diferentes eventos de redução presentes nos perfis dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio, bem como a redutibilidade total destes catalisadores.

**Tabela 7.18** - Valores de temperatura e porcentagem de redução, redutibilidade total dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	Temperatura de redução (°C)	Porcentagem de redução (%)	Redutibilidade total (%)
SBCo-Mo-OP	382	30,33	91,2
	555	69,67	
SBCo-Mo-Im	325	18,90	86,9
	485	25,14	
	730	55,96	
SBCo-Mo-DP	505	30,47	85,27
	815	69,53	

Fonte: Acervo pessoal.

O catalisador de cobalto modificado por molibdênio e preparado pelo método OP possuiu o maior valor de redutibilidade total e eventos de redução em menores temperaturas quando comparado com os demais. O pico de redução em 382 °C é atribuído à redução do óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que não está interagindo com as espécies de molibdênio presentes neste catalisador (HERRERA et al., 2001; DUAN et al., 2012). Já o pico de redução em 555 °C é atribuído à redução das espécies de cobalto e espécies de molibdênio poliméricas do tipo  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$  em interação, representando cerca de 70 % da redução total deste catalisador. Herrera et al. (2001) em seu estudo de catalisadores de molibdênio modificados por cobalto, para reações de hidrodessulfurização, observaram que os eventos de redução relacionados às espécies de cobalto em interação com espécies de molibdênio eram deslocados para maiores temperaturas, geralmente maiores que 500 °C. A redução das espécies de

cobalto em interação com as espécies de molibdênio em menor temperatura quando comparado com os demais catalisadores é uma consequência da melhor dispersão do promotor sobre o suporte de SBA-15, conforme já evidenciado pelas análises de DRX, MET, UV-Vis, Raman e XPS.

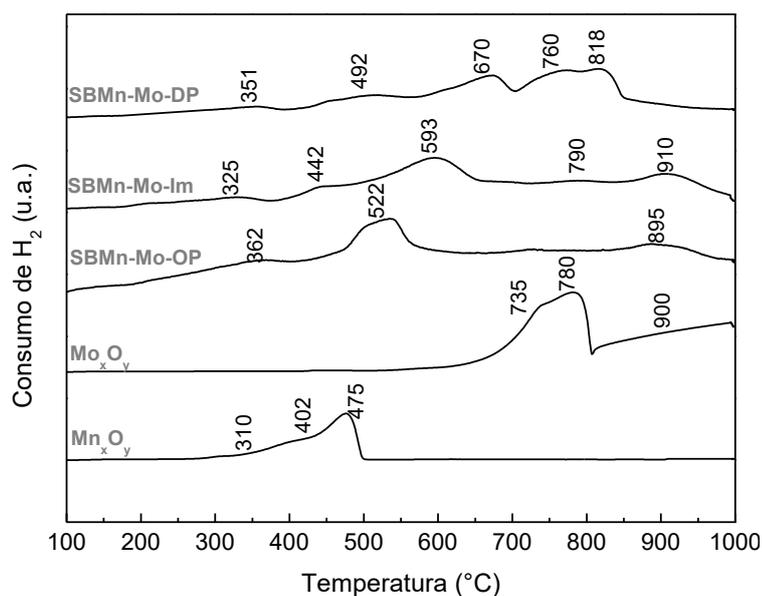
O perfil de redução do catalisador de cobalto modificado por molibdênio e preparado pelo método IM apresentou dois picos de redução em 325 °C e 485 °C atribuídos à redução do óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que não estão interagindo com as espécies de molibdênio, (HERRERA et al., 2001; DUAN et al., 2012) onde a diferença de temperatura está associada à formação de nanopartículas do óxido de cobalto dispersas na superfície dos grãos de SBA-15 e formação de nanofios do óxido dentro dos poros do suporte. A presença do pico de redução em 730 °C, responsável por quase 56 % da redução total, é proveniente da redução das espécies de cobalto com forte interação com as espécies de molibdênio e também da redução das espécies de molibdênio livres ( $\text{MoO}_3$ ), conforme sugerido por Herrera et al. (2001) e Duan et al. (2012).

Observa-se que o perfil de redução do catalisador de cobalto modificado por molibdênio preparado pelo método DP não possui nenhum pico de redução abaixo de 500 °C, indicando a ausência de espécies de cobalto na forma do óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sem interação com o metal promotor. Vale ressaltar que conforme observado na análise de DRX, foi detectada somente a presença da fase  $\text{CoMoO}_4$  neste catalisador. Desta forma, os dois eventos de redução presentes no seu perfil redutivo são atribuídos à redução do molibdato de cobalto, sendo corroborado pela proporção entre os picos de redução, onde o pico de redução em 505 °C é atribuído à redução das espécies de  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^0$  com consumo de hidrogênio de 30,5 % e o pico em 815 °C é atribuído à redução das espécies de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^0$  em duas etapas e responsável por cerca de 69,5 % do consumo total de hidrogênio. De acordo com as reações 7.5 a 7.7, o primeiro evento de redução é responsável por um consumo teórico de hidrogênio de 33 % e o segundo evento, que é consequência da sobreposição dos dois eventos de redução das espécies de molibdênio, é responsável por 67 %.



Os perfis redutivos com hidrogênio dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio são apresentados na Figura 7.26, bem como os perfis de redução dos óxidos mássicos  $Mn_xO_y$  e  $Mo_xO_y$ , já a Tabela 7.19 apresenta os valores de temperatura e porcentagem dos diferentes eventos de redução presentes nos perfis destes catalisadores.

**Figura 7.26** - Perfis de redução com  $H_2$  à temperatura programada dos óxidos mássicos  $Mn_xO_y$ ,  $Mo_xO_y$  e dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

Conforme já mencionado, o perfil de redução do óxido mássico  $Mn_xO_y$  é composto por três eventos oriundos da redução parcial das espécies  $Mn^{4+}$  a  $Mn^{3+}$  em 310 °C. O segundo evento de redução é devido à redução parcial de  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{2+}$  formando o óxido misto  $Mn_3O_4$  em 402 °C, e o terceiro evento em 475 °C é atribuído à redução das espécies  $Mn^{3+}$  presentes no óxido misto  $Mn_3O_4$  à  $Mn^{2+}$  (TIAN et al., 2012).

Observa-se que o perfil de redução do catalisador de manganês modificado por molibdênio preparado pelo método OP apresentou eventos de redução em menores temperaturas quando comparados com os demais catalisadores. O pico de redução em 362 °C é atribuído à redução das espécies de  $Mn^{4+}$  a  $Mn^{3+}$  bem dispersas sobre o suporte de SBA-15, conforme reportado por Tian et al. (2012). Como a redução destas espécies ocorreu em temperatura bem próxima à temperatura deste evento no óxido mássico, é proposto então que estas espécies não estejam em interação com espécies de molibdênio. Já o pico de redução em 522 °C é atribuído à

redução das espécies  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{2+}$  em interação com as espécies de molibdênio que estão bem dispersas sobre o suporte de SBA-15, conforme observado pelas análises de DRX, Raman e UV-Vis e XPS deste catalisador. O pico de redução em 895 °C é atribuído à redução das espécies de manganês em forte interação com as espécies de molibdênio e ainda à redução das espécies de molibdênio livres, ou seja, sem interação com a fase ativa de manganês (CADUS; FERRETTI, 2002).

O perfil de redução do catalisador de manganês modificado por molibdênio e preparado pelo método IM apresenta dois picos em temperaturas abaixo de 500 °C, que são atribuídos à redução das espécies  $Mn^{4+}$  a  $Mn^{3+}$  (pico em 325 °C) e à redução das espécies  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{2+}$  que não estão em interação com as espécies de molibdênio. (CADUS; FERRETTI, 2002) Por outro lado, o pico de redução em 593 °C é atribuído à redução das espécies de  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{2+}$  em interação com as espécies de molibdênio. Já os picos em 790 °C e 910 °C são atribuídos à redução das espécies de molibdênio livres na forma de óxido  $MoO_3$  (CADUS; FERRETTI, 2002).

O perfil de redução do catalisador de manganês preparado pelo método DP é formado por cinco eventos de redução, sendo que dois destes eventos ocorreram em temperaturas inferiores a 500 °C e são atribuídos à redução de espécies de manganês que não estão em interação com as espécies de molibdênio (CADUS; FERRETTI, 2002). Desta forma, o pico em 351 °C é atribuído à redução de espécies  $Mn^{4+}$  a  $Mn^{3+}$  e o pico em 492 °C é atribuído à redução das espécies  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{2+}$ . Vale ressaltar, entretanto, que a única fase observada no difratograma deste catalisador foi o molibdato de manganês, que possui apenas espécies de manganês no estado de oxidação +2. Assim, conforme proposto por Tian et al. (2012) estas espécies de manganês que não foram identificadas nos difratogramas como óxidos de manganês estão bem dispersas sobre o suporte na forma de oxo íons ou ainda nanopartículas bem pequenas de óxidos de manganês com deficiência de oxigênio. Os três picos de redução em 670, 760 e 818°C são atribuídos à redução do molibdato de manganês, onde o primeiro pico é oriundo da redução das espécies de manganês parcialmente oxidadas na superfície do molibdato de manganês ( $Mn^{3+}$  a  $Mn^{2+}$ ) e os dois picos centrados em 760 °C e 818 °C são atribuídos, respectivamente, à redução das espécies  $Mo^{6+}$  a  $Mo^{4+}$  e das espécies  $Mo^{4+}$  a  $Mo^0$  que estão presentes no molibdato de manganês (CADUS; FERRETTI, 2002).

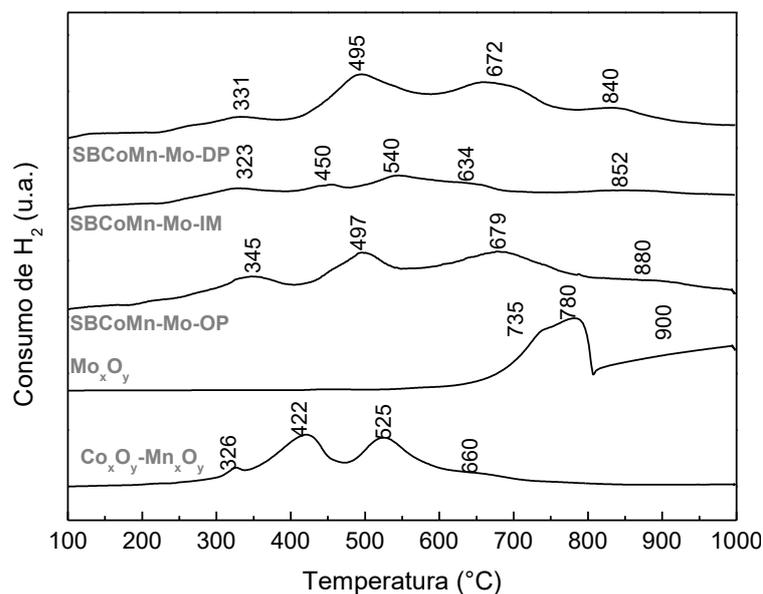
**Tabela 7.19** - Valores de temperatura e porcentagem de redução, redutibilidade total dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	Temperatura de redução (°C)	Porcentagem de redução (%)	Redutibilidade total (%)
SBMn-Mo-OP	362	8,18	86,62
	522	63,64	
	895	28,18	
SBMn-Mo-Im	325	7,66	92,66
	442	2,58	
	593	50,02	
	790	4,82	
	910	34,92	
SBMn-Mo-DP	351	6,75	91,09
	492	17,18	
	670	29,22	
	760	24,12	
	818	22,73	

Fonte: Acervo pessoal.

Os perfis de redução dos óxidos mássicos  $\text{Co}_x\text{O}_y$ - $\text{Mn}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio são apresentados na Figura 7.27, e a Tabela 7.20 apresenta os valores de temperatura e porcentagem dos diferentes eventos de redução presentes nos perfis destes catalisadores. Conforme já mencionado anteriormente, o óxido mássico misto  $\text{Co}_x\text{O}_y$ - $\text{Mn}_x\text{O}_y$  apresenta perfil de redução semelhante ao perfil de redução da manganita de cobalto, onde o pico em 326 °C é devido à redução das espécies  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$  que estão bem dispersas no suporte de SBA-15, o pico de redução em 422 °C é atribuído à redução parcial das espécies  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$ , formando o óxido misto  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , e o pico em 525 °C surge da redução das espécies  $\text{Mn}^{3+}$ , no óxido misto, à  $\text{Mn}^{2+}$ . Além disso, o pico em 660 °C é devido à redução das espécies  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^0$  presentes na manganita de cobalto.

**Figura 7.27** - Perfis de redução com  $H_2$  à temperatura programada dos óxidos mássicos  $Co_xO_y-Mn_xO_y$ ,  $Mo_xO_y$  e dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.



Fonte: Acervo pessoal.

O catalisador bimetálico modificado por molibdênio preparado pelo método OP apresentou quatro eventos distintos de redução. O primeiro evento em 345 °C é atribuído à redução das espécies de  $Mn^{4+}$  a  $Mn^{3+}$  bem dispersas sobre o suporte (TIAN et al., 2012), e o pico em 497 °C é atribuído à redução parcial das espécies  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{2+}$  presentes na fase  $CoMn_2O_4$ , formando consequentemente, o óxido misto  $Mn_3O_4$ . Já o pico em 679 °C é oriundo da sobreposição dos eventos de redução das espécies  $Mn^{3+}$ , no óxido  $Mn_3O_4$ , e redução das espécies  $Co^{2+}$  da manganita de cobalto que estão em interação com as espécies de molibdênio. O baixo percentual de redução do pico em 880 °C (~1,7 %) revela que neste catalisador houve a formação de poucas espécies de manganês ou cobalto com forte interação com as espécies de molibdênio, ou ainda a formação de poucas espécies de molibdênio livres dispersas sobre o suporte. Este resultado corrobora com as análises de DRX, Raman, UV-Vis e XPS deste catalisador, que indicaram a presença de espécies de molibdênio bem dispersas sobre o suporte de SBA-15.

O perfil redutivo do catalisador bimetálico modificado por molibdênio e preparado pelo método IM é formado por cinco picos de redução, sendo o primeiro evento em 323 °C, conforme já mencionado anteriormente, é oriundo da redução de espécies  $Mn^{4+}$  a  $Mn^{3+}$ . Já os três eventos subsequentes, ou seja, os picos em 450,

540 e 634 °C são devidos aos eventos redutivos as espécies de manganês (450 e 540 °C) e espécies de cobalto (634 °C) presentes na manganita de cobalto. O deslocamento das temperaturas de redução para maiores valores quando comparados com o perfil do óxido mássico  $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Mn}_x\text{O}_y$  sugere que neste catalisador as espécies de manganês e cobalto estão em interação com as espécies de molibdênio. O pico de redução em alta temperatura, 852 °C, também apresentou um baixo valor de percentual de redução, indicando uma menor quantidade de espécies de molibdênio livres como  $\text{MoO}_3$ .

**Tabela 7.20** - Valores de temperatura e porcentagem de redução, redutibilidade total dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	Temperatura de redução (°C)	Porcentagem de redução (%)	Redutibilidade total (%)
<b>SBCoMn-Mo-OP</b>	345	20,14	96,67
	497	24,62	
	679	53,57	
	880	1,67	
<b>SBCoMn-Mo-IM</b>	323	25,92	91,55
	450	14,38	
	540	29,80	
	634	27,42	
	852	2,48	
<b>SBCoMn-Mo-DP</b>	331	12,57	94,85
	495	40,27	
	672	36,54	
	840	10,62	

**Fonte:** Acervo pessoal.

Quatro eventos compõem o perfil redutivo do catalisador bimetálico modificado por molibdênio e preparado pelo método DP. O primeiro evento em 331 °C é atribuído à redução das espécies de manganês em maior estado de oxidação e bem dispersas sobre o suporte de SBA-15, ou seja, redução de  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$  (TIAN et al., 2012). Já os dois eventos de redução em 495 e 672 °C são atribuídos à sobreposição das reduções das espécies de manganês e das espécies de cobalto

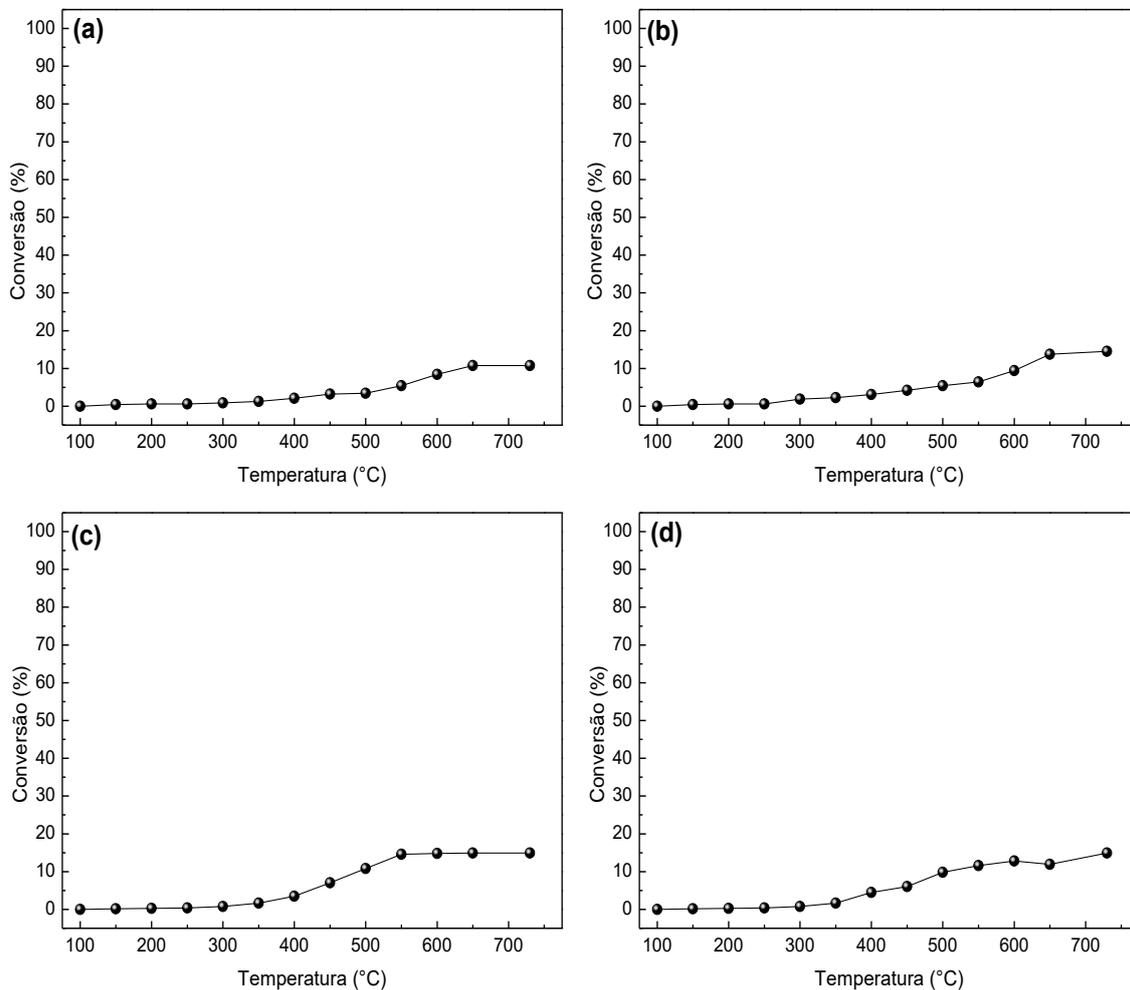
presentes na manganita de cobalto, sendo que o deslocamento para maiores temperaturas quando comparado com o óxido mássico misto  $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Mn}_x\text{O}_y$  é atribuído ao estabelecimento de interações entre as espécies de cobalto e manganês e as espécies de molibdênio. Já o maior percentual de redução do pico em alta temperatura (840 °C) quando comparado com os demais catalisadores revela uma maior quantidade de espécies de manganês e cobalto em maior interação com as espécies de molibdênio ou ainda à maior quantidade de espécies de molibdênio livres.

### 7.12 - Avaliação catalítica na oxidação do CO com O<sub>2</sub>

Visando avaliar a influência da presença do molibdênio nos catalisadores de cobalto e/ou manganês com relação à conversão de CO a CO<sub>2</sub>, três catalisadores foram preparados seguindo os métodos OP, IM e DP contendo apenas o metal promotor. A Figura 7.28 apresenta as curvas de conversão de CO a para o óxido mássico  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  e dos catalisadores de molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

O óxido mássico  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  apresentou conversão máxima de CO a CO<sub>2</sub> de cerca de 11 %, enquanto que os catalisadores de molibdênio suportados em SBA-15 apresentaram perfis de conversão muito semelhantes e com conversões máximas de CO a CO<sub>2</sub> de 14,1, 15,8 e 15,1 % preparados, respectivamente, pelos métodos OP, IM e DP. É proposto em literatura que a oxidação catalítica do CO a CO<sub>2</sub> sobre MoO<sub>3</sub> ocorre através do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, onde há a adsorção do CO nos sítios ativos do óxido seguida pela adsorção e dissociação das moléculas de oxigênio (IIZUKA et al., 1981). Desta forma, é esperada a menor atividade catalítica dos óxidos de molibdênio na oxidação do CO quando comparado com outros óxidos de metais de transição, como por exemplo o óxido de cobalto e óxido de manganês, pois não há a participação de oxigênio da rede cristalina do óxido. (IIZUKA et al., 1981)

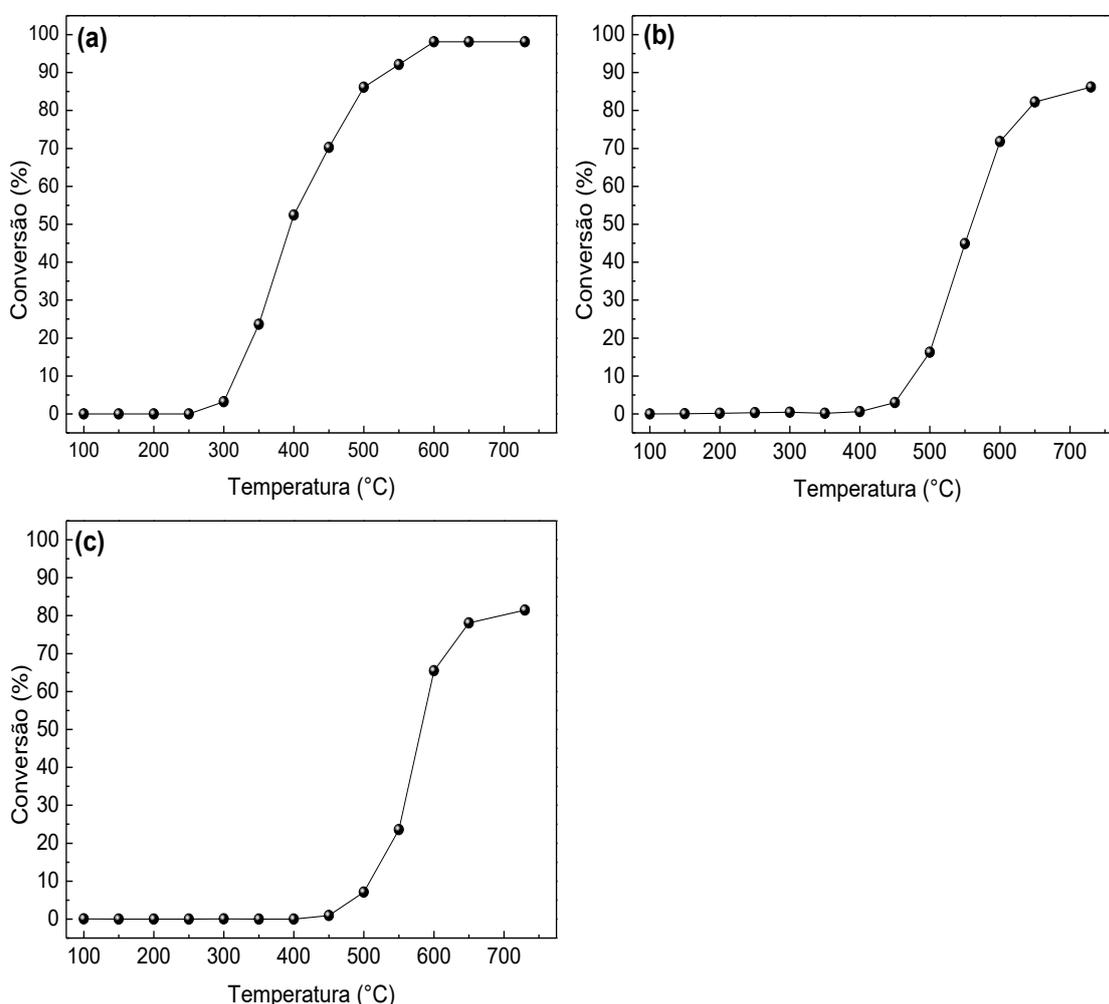
**Figura 7.28** - Curvas de conversão de CO do óxido mássico  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  (a) e dos catalisadores contendo apenas molibdênio suportado em SBA-15 preparados pelos métodos (b) OP, (c) IM e (d) DP.



Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 7.29 apresenta as curvas de conversão de CO a  $\text{CO}_2$  dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP, IM e DP, e a Tabela 7.21 apresenta os valores de  $T_{50}$  e consumo de  $\text{O}_2$  na temperatura de 50 % de conversão de CO destes catalisadores.

**Figura 7.29** - Curvas de conversão de CO dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.



**Fonte:** Acervo pessoal.

Observa-se que o catalisador de cobalto modificado por molibdênio preparado pelo método OP apresentou conversões significativas de CO a CO<sub>2</sub> a partir de 300 °C, enquanto que os demais catalisadores apresentaram conversões somente a partir de 450 °C. Além disso, o catalisador preparado pelo método OP apresentou a menor T<sub>50</sub> quando comparado com os demais catalisadores. Este fato é devido à boa dispersão das espécies de molibdênio sobre o suporte de SBA-15, sem a formação cristalina do óxido de MoO<sub>3</sub>, conforme observado pela ausência de picos relativos ao óxido de molibdênio no difratograma deste catalisador, e pela ausência de bandas desta fase no espectro Raman, pelo valor de borda de absorção na análise de UV-Vis que indicou a presença de espécies de molibdênio bem dispersas, pelos picos de redução no perfil RPT-H<sub>2</sub> atribuídos às espécies de cobalto em interação com as

espécies de molibdênio, que ocorreram em temperaturas menores que os demais catalisadores e pelos espectros XPS que indicaram uma interação intermediária entre as espécies. Além disso, a análise de mapeamento por contraste químico revelou uma boa dispersão das espécies de cobalto e espécies de molibdênio.

**Tabela 7.21** - Valores de  $T_{50}$  dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	$T_{50}$ (°C)
SBCo-Mo-OP	394
SBCo-Mo-IM	559
SBCo-Mo-DP	582

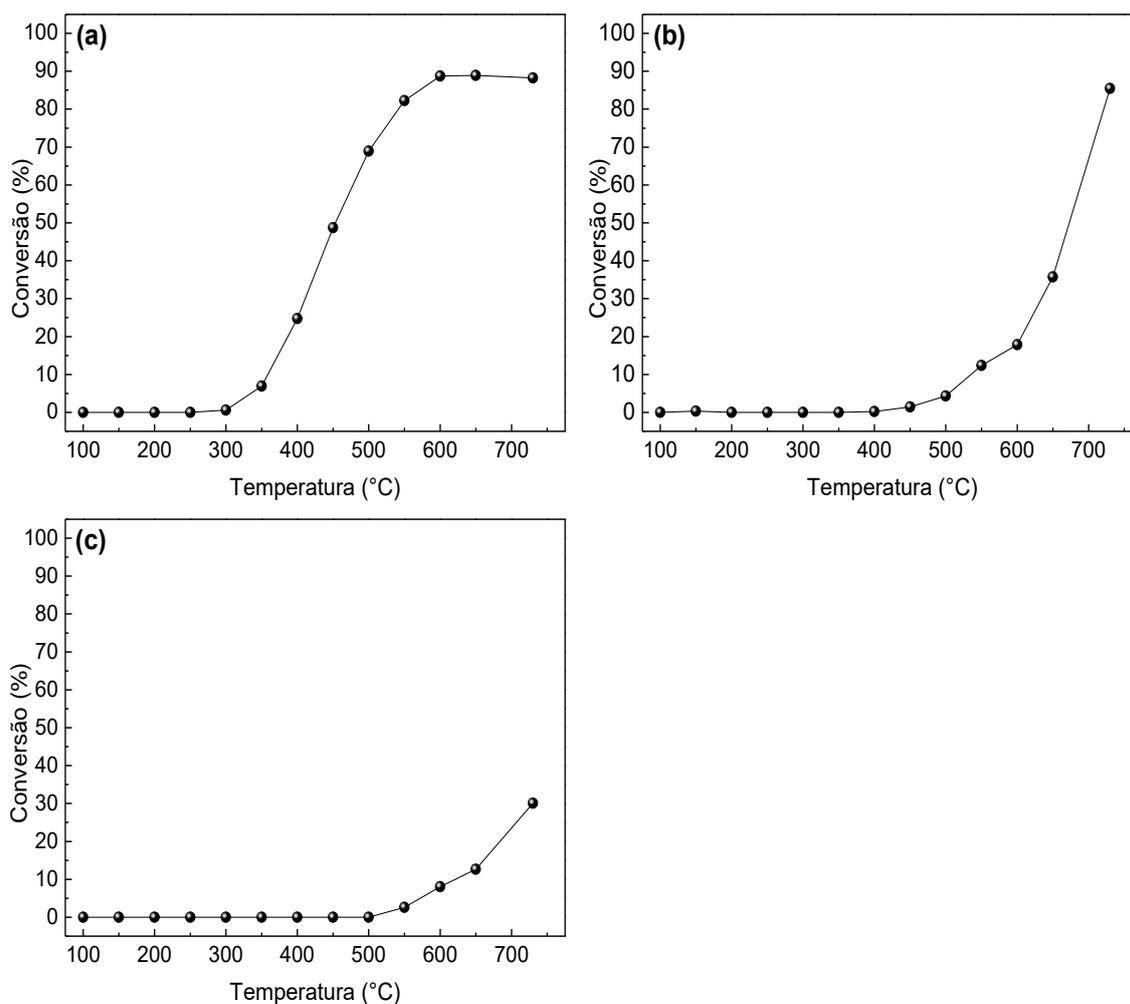
Fonte: Acervo pessoal.

O significativo deslocamento da  $T_{50}$  apresentada pelo catalisador preparado pelo método IM para maior valor de temperatura está relacionado à formação do óxido de cobalto dentro dos poros do suporte de SBA-15 na forma de nanofios, limitando a difusão das moléculas gasosas dentro destes poros. É importante ressaltar também que neste catalisador houve a formação significativa do óxido  $\text{MoO}_3$ , que conforme observado por Boer et al. (1993), em seu estudos de catalisadores de cobalto e molibdênio para reação de oxidação do CO, há uma redução significativa da velocidade da reação de oxidação quando há a formação do óxido de molibdênio em conjunto com o óxido de cobalto.

O maior valor de  $T_{50}$  foi apresentado pelo catalisador de cobalto modificado por molibdênio e preparado pelo método DP, como consequência da formação de molibdato de cobalto. É reportado em literatura que a formação de molibdato de cobalto é uma fase indesejada em catalisadores de cobalto e molibdênio para oxidação do CO. Boer et al. (1993) observaram conversões significativas de CO a  $\text{CO}_2$  para o  $\text{CoMoO}_4$  somente em temperaturas a partir de 350 °C. Os autores observaram que a atividade do molibdato de cobalto possui valores bem menores que a conversão catalisada por óxido de cobalto e conversões maiores que os catalisadores formados somente por óxido de molibdênio. Além disso, foi sugerido pelos autores que a incorporação do cobalto na rede de molibdatos causava a drástica queda da atividade catalítica destas espécies de cobalto (BOER et al., 1993).

A Figura 7.30 apresenta as curvas de conversão de CO a CO<sub>2</sub> dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP, IM e DP, e a Tabela 7.22 apresenta os valores de T<sub>50</sub> para estes catalisadores.

**Figura 7.30** - Curvas de conversão de CO dos catalisadores de manganês preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.



**Fonte:** Acervo pessoal.

Observa-se que o catalisador de manganês modificado por molibdênio e preparado pelo método OP apresentou significativas conversões de CO a CO<sub>2</sub> em temperaturas acima de 300 °C e o menor valor de T<sub>50</sub>, enquanto que os demais catalisadores de manganês modificados por molibdênio só apresentaram conversões significativas acima de 500 °C. A elevada atividade deste catalisador está relacionada à presença de espécies de manganês e molibdênio bem dispersas sobre o suporte, conforme sugerido pela análise de DRX com a ausência de picos referentes à formação de MoO<sub>3</sub> e também sugerido pelas análises espectroscópicas com a

ausência de bandas Raman relativas ao óxido de molibdênio, com o valor de absorção de borda do espectro de UV-Vis, que indicou a presença de espécies de molibdênio bem dispersas sobre o suporte de SBA-15, e pelos espectros XPS que indicaram interações intermediárias entre estas espécies.

**Tabela 7.22** - Valores de  $T_{50}$  dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	$T_{50}$ (°C)
<b>SBMn-Mo-OP</b>	450
<b>SBMn-Mo-IM</b>	672
<b>SBMn-Mo-DP</b>	---

Fonte: Acervo pessoal.

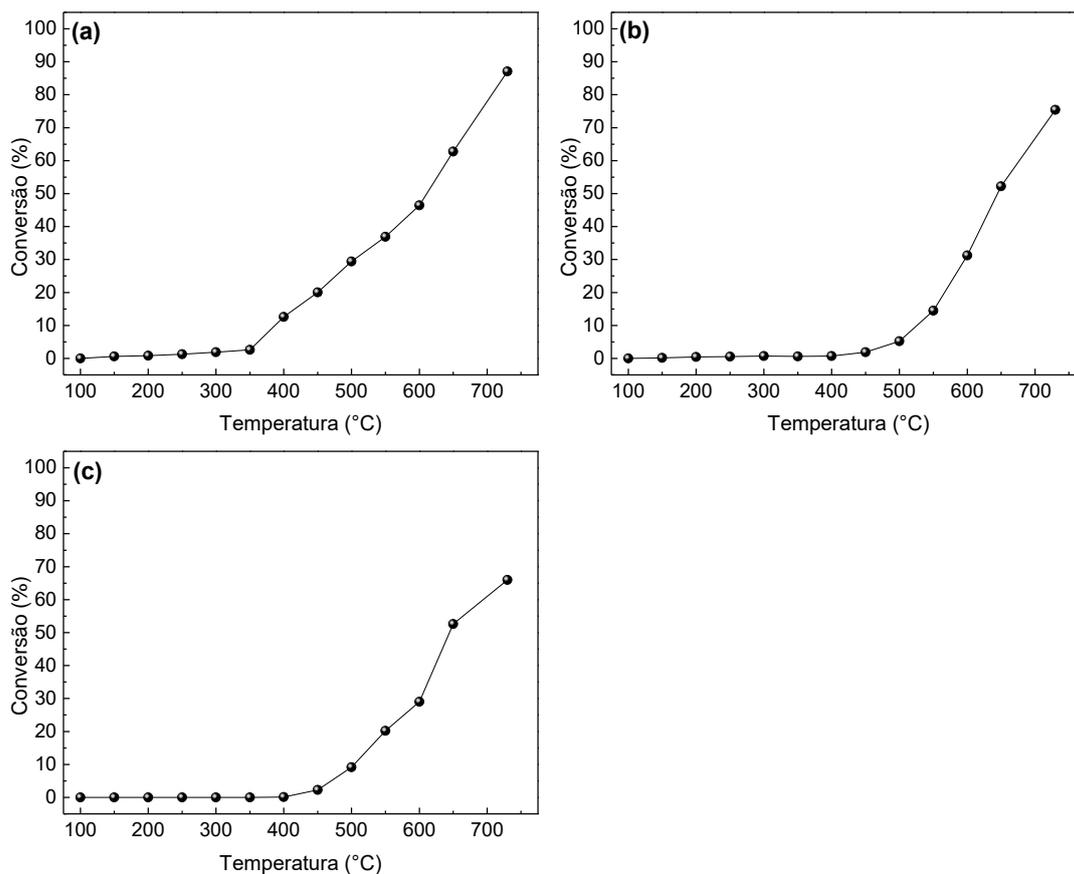
As baixas conversões de CO a CO<sub>2</sub> e o significativo deslocamento da  $T_{50}$  para maior temperatura do catalisador de manganês modificado por molibdênio e preparado pelo método IM são atribuídas à cristalização de parte do óxido de manganês dentro dos poros do suporte de SBA-15 formando nanofios do óxido, o que causa a oclusão dos poros e dificulta a difusão dos gases reagentes e produtos dentro dos poros. A cristalização da fase ativa dentro dos poros do catalisador foi sugerida pela análise de fisissorção de nitrogênio e na análise de MET deste catalisador. Já o catalisador preparado pelo método DP apresentou conversão máxima de CO a CO<sub>2</sub> de apenas 30 % a 730 °C, como consequência da formação do molibdato de manganês, fase menos ativa na reação de oxidação de CO quando comparada com os óxidos de manganês.

As curvas de conversão de CO a CO<sub>2</sub> dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentadas na Figura 7.31, e a Tabela 7.23 os valores de  $T_{50}$  e consumo de oxigênio destes catalisadores.

Assim como observado no caso dos catalisadores monometálicos modificados, o catalisador bimetálico modificado por molibdênio com a maior atividade e menor  $T_{50}$  foi o catalisador preparado pelo método OP. Este fato está associado também com a melhor dispersão das espécies de molibdênio sobre o suporte de SBA-15 conforme sugerido pelas análises de DRX, com a formação de menores nanopartículas do óxido MoO<sub>3</sub> (3,5 nm) quando comparado com os demais catalisadores desta série. Já as menores atividades e maiores valores de  $T_{50}$  dos

catalisadores preparados pelos métodos IM e DP estão relacionados com a formação de grandes partículas de  $\text{MoO}_3$  (12,3 e 13,5 nm, respectivamente), conforme observado nos difratogramas destes catalisadores e também observado nos espectros Raman e pelos valores de bordas de absorção nos espectros UV-Vis.

**Figura 7.31** - Curvas de conversão de CO dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.



Fonte: Acervo pessoal.

**Tabela 7.23** - Valores de  $T_{50}$  dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP, IM e DP.

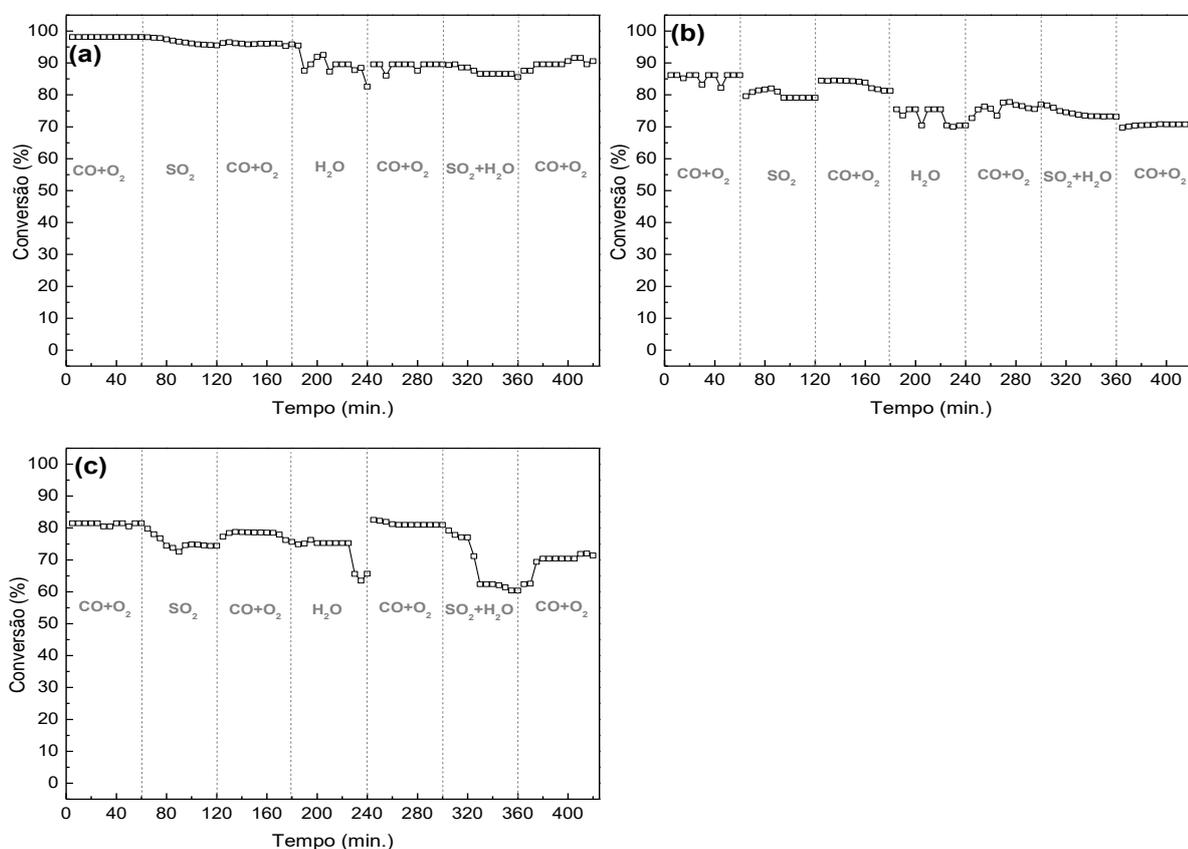
Catalisador	$T_{50}$ (°C)
<b>SBCoMn-Mo-OP</b>	609
<b>SBCoMn-Mo-IM</b>	645
<b>SBCoMn-Mo-DP</b>	643

Fonte: Acervo pessoal.

### 7.13 Avaliação catalítica na oxidação do CO com O<sub>2</sub> na presença de SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O a 730 °C

As curvas de conversão de CO e de consumo de O<sub>2</sub> na presença dos agentes interferentes SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP, IM e DP são apresentadas na Figura 7.32, e a Tabela 7.24 apresenta os valores de conversão antes e após os testes com interferentes e, também, o grau de desativação destes catalisadores.

**Figura 7.32** - Curvas de conversão de CO na presença de SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio e preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.



Fonte: Acervo pessoal.

**Tabela 7.24** - Conversões de CO a CO<sub>2</sub> antes e após os testes com interferentes e grau de desativação dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	X <sub>0</sub> (%)	X <sub>f</sub> (%)	D (%)
SBCo-Mo-OP	98,6	91,2	7,4
SBCo-Mo-IM	86,2	70,7	15,5
SBCo-Mo-DP	81,3	71,4	9,9

Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se que os catalisadores de cobalto modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP e DP apresentaram os menores valores de desativação após os testes com interferentes. Por outro lado, o catalisador preparado pelo método IM apresentou grau de desativação, próximo de 16 %, como consequência da formação de parte da fase ativa e promotor dentro dos poros do suporte de SBA-15, conforme sugerido a partir nas análises de fisissorção de nitrogênio, MET e mapeamento por contraste químico deste catalisador. Na Tabela 7.25 são apresentadas as conversões de CO a CO<sub>2</sub> de todos os catalisadores de cobalto modificados ou não por molibdênio, para comparação entre o grau de desativação em cada etapa de inserção ou remoção de um determinado interferente.

**Tabela 7.25** - Conversões de CO em cada etapa dos testes com interferentes dos catalisadores de cobalto modificados ou não modificados por molibdênio.

Catalisador	CO+O <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub> (%)	CO+O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	CO+O <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O (%)	CO+O <sub>2</sub> (%)
SBCo-OP	100	75	99	73	93	57	95
SBCo-IM	100	70	98	45	72	43	71
SBCo-DP	100	72	98	70	97	66	97
SBCo-Mo-OP	98	95	96	82	90	86	91
SBCo-Mo-IM	86	79	81	70	77	73	71
SBCo-Mo-DP	82	74	76	66	81	60	71

Fonte: Acervo pessoal.

A comparação dos valores de conversão de CO na presença de SO<sub>2</sub> para os catalisadores de cobalto modificados ou não por molibdênio preparados pelo método OP revela que a presença do metal promotor causou um aumento significativo da estabilidade na presença desse interferente. O catalisador de cobalto modificado por molibdênio e preparado pelo método OP apresentou apenas uma queda de 3 % da conversão de CO a CO<sub>2</sub> na presença de SO<sub>2</sub>, enquanto que o catalisador análogo

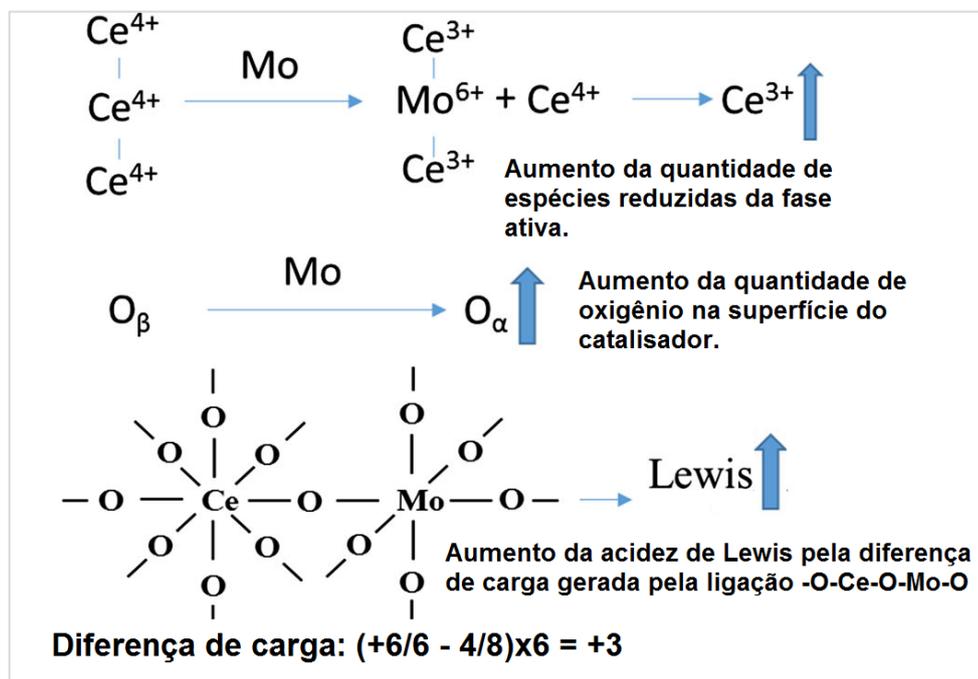
e não modificado apresentou uma queda de 25 % da conversão de CO na presença deste interferente.

Neste contexto, existem alguns relatos bem recentes na literatura reportando o considerável efeito promotor do molibdênio em catalisadores para redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio na presença de enxofre e água. Kwon et al. (2016) estudaram o efeito do molibdênio e tungstênio como promotores de resistência a SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O de catalisadores de vanádio suportado em titânia. Os autores observaram a excelente estabilidade dos catalisadores modificados por molibdênio na presença de SO<sub>2</sub> quando comparados com os catalisadores modificados ou não com tungstênio. No estudo de Kwo et al. (2016) foi observado pelos resultados de infravermelho e XPS que o molibdênio inibia quase que completamente a formação de espécies sulfato tanto na fase ativa quanto no suporte de titânia. As análises de dessorção de SO<sub>2</sub> à temperatura programada revelaram que o catalisador modificado por molibdênio apresentou adsorção de SO<sub>2</sub> cerca de 35 vezes menor que o catalisador não modificado, e com picos de dessorção em baixas temperaturas, sugerindo a adsorção fraca do dióxido de enxofre. Os autores concluíram com base nas análises realizadas, e principalmente com a análise de XPS, que o efeito promotor do molibdênio para resistência à H<sub>2</sub>O e principalmente SO<sub>2</sub> estava relacionado com o aumento da adsorção de oxigênio e também ao aumento da quantidade de espécies Mo<sup>6+</sup> bem dispersas na superfície do catalisador.

Em outra publicação bastante recente, Qiu et al. (2016) em seu trabalho de catalisadores de vanádio suportados em titânia e modificados por molibdênio, para a reação de redução de NO<sub>x</sub> com NH<sub>3</sub>, observaram que o metal promotor provocou um aumento muito considerável da estabilidade do catalisador, mantendo a atividade próxima de 90 % mesmo operando sob condições drásticas, ou seja, na presença de 1000 ppm de SO<sub>2</sub> e 10 % de H<sub>2</sub>O.

Yan et al. (2016) em seu estudo de catalisadores de céria suportada em alumina, para a reação de redução de NO<sub>x</sub>, observaram que a adição de molibdênio como promotor causava também um aumento considerável da resistência do catalisador na presença de 475 ppm de SO<sub>2</sub> e 5 % de H<sub>2</sub>O. Os autores atribuíram este efeito ao aumento da quantidade de oxigênio superficialmente adsorvido e, também, ao aumento significativo da acidez do catalisador por meio das ligações Ce-O-Mo formadas com as espécies de molibdênio bem dispersas, que causava um aumento da acidez de Lewis do material, conforme se ilustra na Figura 7.33.

**Figura 7.33** - Efeito da presença de molibdênio em catalisadores a base de óxido de cério.

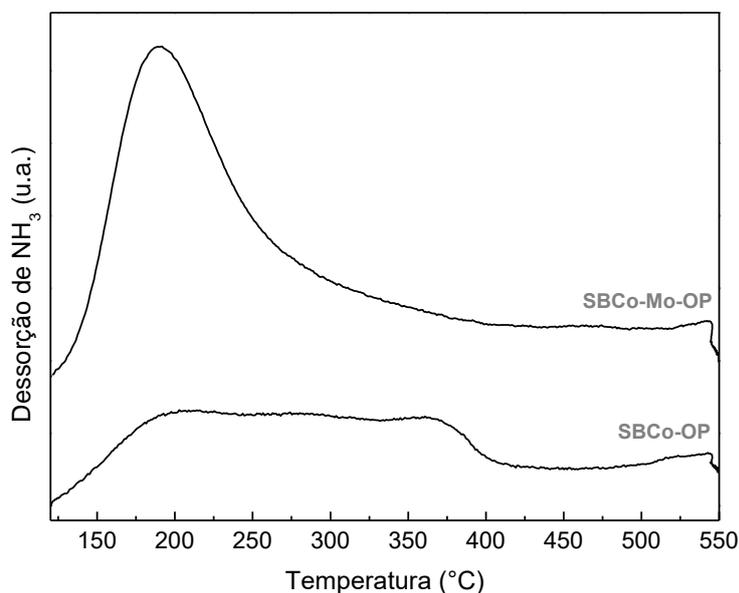


Fonte: Yan et al. (2016).

Neste contexto, análises de dessorção de amônia à temperatura programada (NH<sub>3</sub>-DTP) dos catalisadores de cobalto preparados pelos métodos OP modificados ou não por molibdênio foram realizadas visando analisar a mudança de acidez como consequência da presença do metal promotor. A Figura 7.34 apresenta as curvas de NH<sub>3</sub>-DTP dos catalisadores de cobalto preparados pelo método OP modificado ou não por molibdênio. A integração das áreas sob as curvas de dessorção de amônia revelou que foram dessorvidos 303,51 μmol NH<sub>3</sub>/g de catalisador de cobalto não modificado por molibdênio, enquanto que no catalisador modificado foram dessorvidos 579,47 μmol NH<sub>3</sub>/g de catalisador, o que corrobora o aumento de acidez verificado por Yan et al. (2016). Além disso, é possível notar que a presença do metal promotor alterou significativamente o formato das curvas de dessorção de amônia, como consequência da mudança da força da acidez dos sítios gerados no material. Observa-se na Figura 7.34 que antes da inserção do metal promotor o catalisador de cobalto preparado pelo método OP apresentava sítios ácidos fracos (150 a 300 °C) e moderados (300 a 400 °C). Por outro lado, a inserção do metal promotor causou um aumento significativo do número de sítios ácidos fracos (150 a 300 °C), como consequência da interação entre as espécies de cobalto e espécies de molibdênio. Vale ressaltar que o mesmo comportamento foi observado por Yan et al. (2016), onde

a inserção de molibdênio causou um aumento majoritário das espécies ácidas de força fraca.

**Figura 7.34** - Curvas de  $\text{NH}_3$ -DTP dos catalisadores de cobalto preparados pelo método OP modificados ou não por molibdênio.



**Fonte:** Acervo pessoal.

Além disso, é proposto também que a presença de molibdênio possa catalisar parcialmente a reação de oxidação de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ , evitando que a adsorção do  $\text{SO}_2$  ocorra nas espécies componentes da fase ativa do catalisador. Dunn et al. (1999) observaram em seu estudo de catalisadores de metais de transição para oxidação do  $\text{SO}_2$  os catalisadores de molibdênio apresentaram cerca de 20 % da atividade em relação ao catalisador comercial a base de vanádio.

Como se verifica da Tabela 7.25, a remoção do  $\text{SO}_2$  da corrente de alimentação gasosa do catalisador de cobalto modificado por molibdênio e preparado pelo método OP revelou a queda de apenas 3 % da conversão de CO. A inserção do vapor de água causou nesse catalisador uma queda de 16 % da conversão de CO, enquanto que a inserção do vapor de água na alimentação do catalisador não modificado causa uma queda de 27 % da conversão de CO. O ponto mais importante a ser ressaltado é que na presença de ambos os agentes interferentes o catalisador modificado por molibdênio manteve 86 % da conversão de CO, enquanto que no catalisador não modificado a conversão de CO se manteve em apenas 57 %.

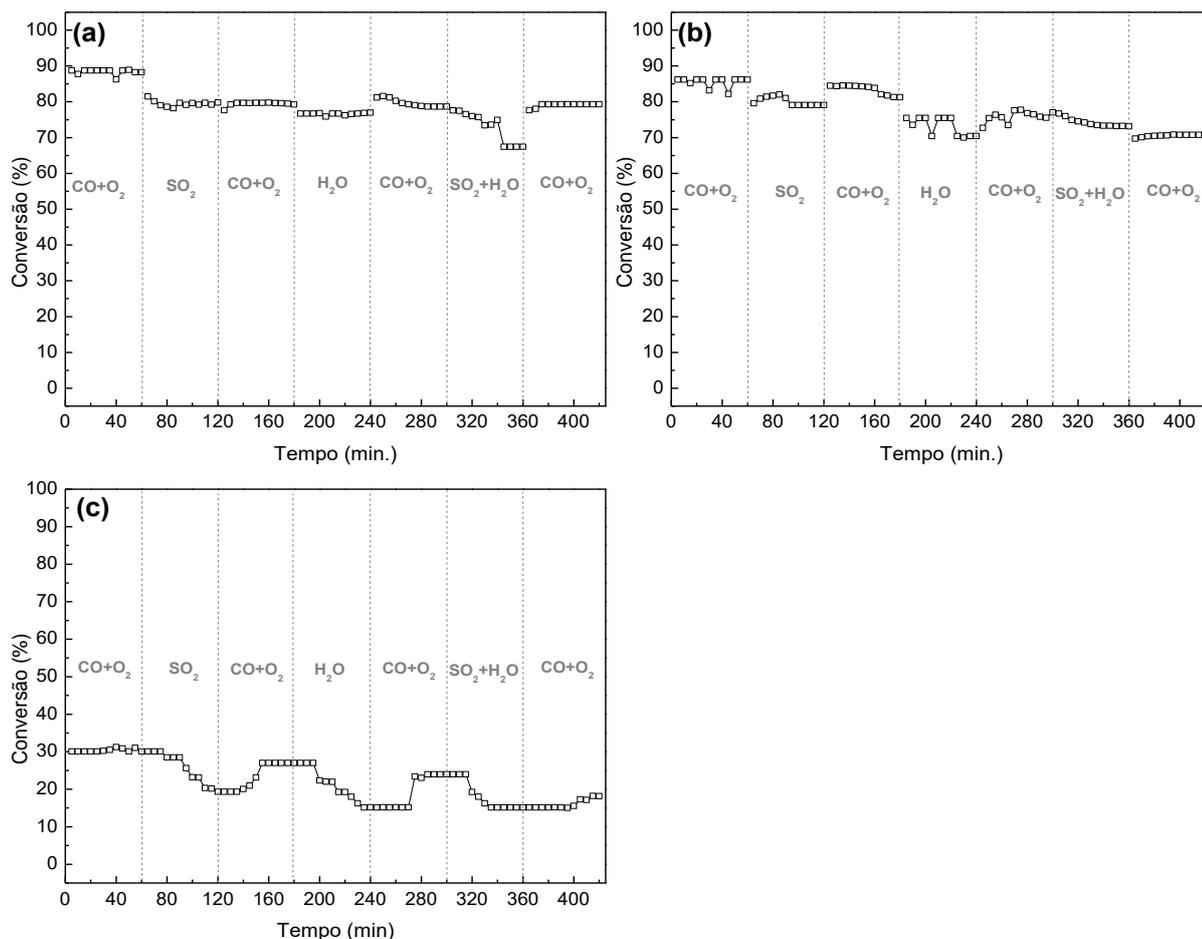
É importante ser ressaltado também que o efeito promotor do molibdênio foi menos pronunciado no caso dos catalisadores de cobalto preparados pelos

métodos IM e DP. No caso do catalisador de cobalto modificado e preparado pelo método IM as espécies da fase ativa e do promotor foram formadas em parte dentro dos poros do suporte de SBA-15, na forma de nanofios, o que conforme já observado no caso do catalisador preparado pelo mesmo método e não modificado, causou a desativação devido à dificuldade das moléculas de água e  $\text{SO}_2$  serem dessorvidas e saírem de dentro dos poros. Além disso, o efeito crucial para menor estabilidade na presença de interferentes do catalisador de cobalto modificado e preparado pelo método IM foi a cristalização do óxido de molibdênio na forma de  $\text{MoO}_3$ , conforme observado nas análises de DRX, e nos espectros Raman e UV-Vis. Já no caso do catalisador de cobalto modificado por molibdênio e preparado pelo método DP é proposto ter ocorrido a interação muito forte entre as espécies de cobalto e as espécies de molibdênio, na forma de molibdato de cobalto, conforme também observado nas análises de DRX, nos espectros Raman, UV-Vis e XPS, e ainda no perfil de redução deste catalisador. Neste caso é proposto haver a redução da atividade catalítica como consequência da incorporação do cobalto na rede do molibdato (BOER et al., 1993) e redução da resistência a  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

É proposto então que o efeito promotor do molibdênio ocorre em maior extensão quando as espécies deste metal estão bem dispersas sobre todo o catalisador, sem haver a cristalização de óxidos, como por exemplo  $\text{MoO}_3$ , e sem ocorrer interações muito fortes, como nas interações desenvolvidas na formação de molibdatos. A boa dispersão das espécies de molibdênio provoca uma maior interação com as espécies componentes da fase ativa, causando um aumento da acidez, conforme observado na análise de  $\text{NH}_3$ -DTP, e também provocar maior adsorção de espécies de oxigênio na superfície do catalisador (KWON; PARK; HONG, 2016; QIU et al., 2016b; YAN et al., 2016).

A Figura 7.35 apresenta as curvas de conversão de CO dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio na presença dos agentes interferentes, e a Tabela 7.26 os valores de conversão antes e após os testes com interferentes e, também, o grau de desativação destes catalisadores.

**Figura 7.35** - Curvas de conversão de CO na presença de SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O dos catalisadores de cobalto modificados por molibdênio e preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.



**Fonte:** Acervo pessoal.

Observa-se na Tabela 7.26 que o menor grau de desativação foi o do catalisador de manganês modificado por molibdênio e preparado pelo método OP, e o maior grau de desativação foi apresentado pelo catalisador preparado pelo método IM, como consequência da cristalização de parte da fase ativa de óxido de manganês e também do óxido de molibdênio principalmente dentro dos poros do suporte de SBA-15 como nanofios. Conforme já mencionado anteriormente, a baixa atividade apresentada pelo catalisador preparado pelo método DP está relacionada com a

formação de molibdato de manganês, fase menos ativa na reação de oxidação de CO (BOER et al., 1993).

**Tabela 7.26** - Conversões de CO antes e após os testes com interferentes e o grau de desativação dos catalisadores de manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	X <sub>0</sub> (%)	X <sub>f</sub> (%)	D (%)
<b>SBCo-Mo-OP</b>	88,2	79,3	8,9
<b>SBCo-Mo-IM</b>	88,2	66,6	21,6
<b>SBCo-Mo-DP</b>	30,1	18,1	12,0

Fonte: Acervo pessoal.

A Tabela 7.27 apresenta os valores de conversão de CO em cada etapa dos testes com interferentes dos catalisadores de manganês modificados ou não por molibdênio.

**Tabela 7.27** - Conversões de CO em cada etapa dos testes com interferentes dos catalisadores de manganês não modificados e modificados por molibdênio.

Catalisador	CO+O <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub> (%)	CO+O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	CO+O <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O (%)	CO+O <sub>2</sub> (%)
<b>SBMn-OP</b>	100	71	97	62	72	55	79
<b>SBMn-IM</b>	100	68	94	31	82	36	66
<b>SBMn-DP</b>	100	53	75	45	61	38	78
<b>SBMn-Mo-OP</b>	88	80	79	77	79	67	79
<b>SBMn-Mo-IM</b>	88	60	69	60	67	59	67
<b>SBMn-Mo-DP</b>	30	19	29	15	24	15	18

Fonte: Acervo pessoal.

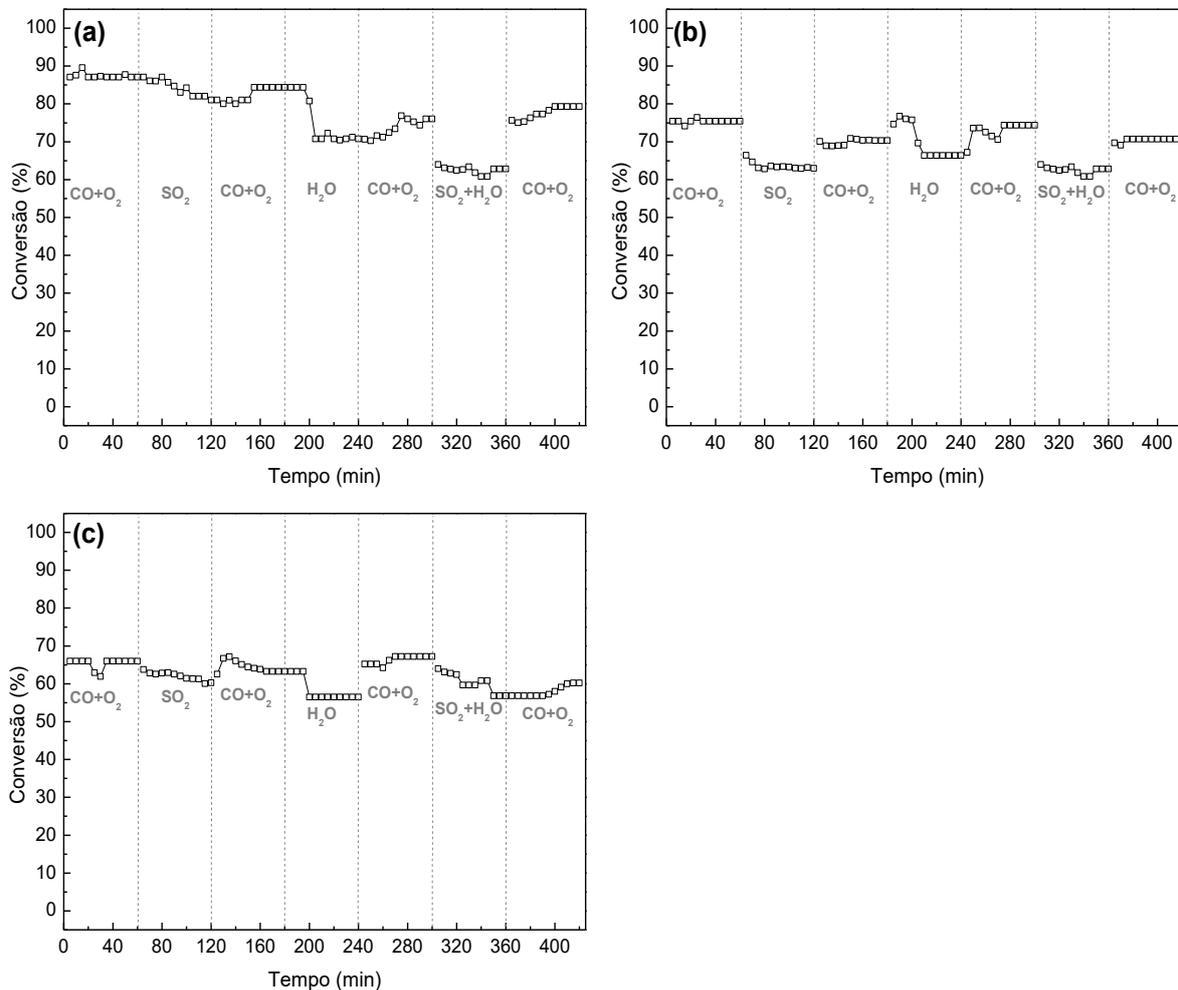
A comparação dos valores apresentados na Tabela 7.27 revela que o metal promotor também apresentou efeito benéfico na resistência a SO<sub>2</sub> e a H<sub>2</sub>O, sendo que este efeito foi mais pronunciado no caso do catalisador de manganês modificado por molibdênio e preparado pelo método OP. É possível observar que a

inserção do  $\text{SO}_2$  na corrente de alimentação quando do uso do catalisador obtido pelo método OP provocou uma queda de apenas 8 % da conversão de CO, enquanto que no caso do catalisador não modificado houve uma queda de 29 % da conversão. Observa-se que este efeito promotor também aumentou a estabilidade deste catalisador na presença de água, onde o catalisador não modificado apresentou uma queda de 38 % da conversão de CO enquanto que o catalisador modificado apresentou queda de apenas 11 %. É importante ressaltar, também, que o catalisador modificado manteve 67 % da conversão de CO (queda de 21 %) e o catalisador não modificado manteve 55 % da conversão (queda de 45 %) na presença de ambos os agentes interferentes. Assim como já comentado no caso dos catalisadores de cobalto, é proposto que a interação das espécies de manganês com as espécies bem dispersas de molibdênio resulta na considerável resistência destes catalisadores na presença dos interferentes  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Por outro lado, observa-se que o efeito promotor de resistência a  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  do molibdênio foi menos acentuado no caso dos catalisadores preparados pelos métodos IM e DP. Conforme observado nas análises de DRX, nos espectros Raman, UV-Vis e XPS, e também nos perfis de redução, no caso do catalisador preparado pelo método IM houve a cristalização de óxido de molibdênio na forma de  $\text{MoO}_3$  que causou uma diminuição da interação entre as espécies de manganês e molibdênio. Já no caso do catalisador preparado pelo método DP a baixa atividade observada é atribuída à formação da fase molibdato de manganês e, desta forma, a formação desta fase causou a redução da dispersão das espécies de molibdênio neste catalisador.

A Figura 7.36 apresenta as curvas de conversão de CO na presença dos agentes interferentes dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos OP, IM e DP. A Tabela 7.28 apresenta os valores da conversão de CO antes e após os testes com interferentes e, também, o grau de desativação destes catalisadores.

**Figura 7.36** - Curvas de conversão de CO na presença de SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio e preparados pelos métodos (a) OP, (b) IM e (c) DP.



Fonte: Acervo pessoal.

**Tabela 7.28** - Conversões de CO antes e após os testes com interferentes e o grau de desativação dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês modificados por molibdênio preparados pelos métodos OP, IM e DP.

Catalisador	X <sub>0</sub> (%)	X <sub>f</sub> (%)	D (%)
SBCoMn-Mo-OP	87,1	79,3	7,8
SBCoMn-Mo-IM	75,4	66,7	8,7
SBCoMn-Mo-DP	65,9	60,2	5,7

Fonte: Acervo pessoal.

Como se verifica na Tabela 7.28 observa-se que os catalisadores bimetálicos modificados por molibdênio apresentaram baixos valores de desativação após os ciclos de testes com os agentes interferentes. Os valores de conversão de

CO em cada etapa dos testes com interferentes dos catalisadores bimetálicos não modificados e modificados por molibdênio são apresentadas na Tabela 7.29.

**Tabela 7.29** - Conversões de CO em cada etapa dos testes com interferentes dos catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês não modificados e modificados por molibdênio.

Catalisador	CO+O <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub> (%)	CO+O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	CO+O <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O (%)	CO+O <sub>2</sub> (%)
<b>SBCoMn-OP</b>	93	64	90	56	65	40	65
<b>SBCoMn-IM</b>	97	53	87	57	65	35	51
<b>SBCoMn-DP</b>	98	62	75	57	68	31	51
<b>SBCoMn-Mo-OP</b>	87	81	84	71	76	63	79
<b>SBCoMn-Mo-IM</b>	75	63	70	66	74	63	67
<b>SBCoMn-Mo-DP</b>	66	60	63	56	67	57	66

Fonte: Acervo pessoal.

A inserção de SO<sub>2</sub> na alimentação gasosa quando do uso do catalisador bimetálico modificado por molibdênio e preparado pelo método OP representou uma queda da conversão de apenas 6 %, enquanto que no caso do catalisador bimetálico não modificado esta queda foi de 29 %. Já na presença de vapor de água houve uma queda de 37 % para o catalisador não modificado e 11 % no caso do catalisador modificado. Além disso, é importante ressaltar que na presença de ambos os agentes interferentes houve uma queda de 53 % da conversão de CO no caso do catalisador não modificado e uma queda de 24 % no caso do catalisador modificado por molibdênio. A resistência do catalisador bimetálico modificado por molibdênio e preparado pelo método OP está relacionada com a formação de pequenas partículas do óxido MoO<sub>3</sub> quando comparado os demais catalisadores desta série.

Por outro lado, a menor resistência aos interferentes apresentada pelos catalisadores bimetálicos modificados por molibdênio e preparados pelos métodos IM e DP está relacionada à menor dispersão do metal promotor sobre o suporte de SBA-15, com a formação de partículas de MoO<sub>3</sub> maiores que no caso do catalisador

preparado pelo método OP. Desta forma, houve uma redução da interação entre as espécies da fase ativa e das espécies de molibdênio.



# Capítulo 8

## Conclusões



## 8. CONCLUSÕES

Os métodos de síntese dos suportes puros de SBA-15 MW e SBA-15 OP, utilizando energia de micro-ondas e *one-pot* respectivamente, produziram sólidos com características morfológicas e texturais condizentes com as desse tipo de sólido sintetizado via tratamento hidrotérmico convencional (CHT). Neste contexto, a síntese da SBA-15 pelo método MW representa uma importante economia energética e de tempo de síntese, levando em consideração que foi obtido empregando apenas 5% do tempo necessário para a síntese CHT convencional. Por outro lado, a síntese da SBA-15 pelo método OP representou uma importante economia de água e energia, pois esse sólido foi obtido eliminando-se as etapas de lavagem e calcinação, que são anteriores à inserção da fase ativa.

Foi constatado que o método de síntese teve grande influência nas propriedades finais dos catalisadores obtidos. O método OP produziu catalisadores mono e bimetálicos formados por nanopartículas dos óxidos da fase ativa mais dispersas e com a formação de regiões de aglomerados, conforme sugerido pelas análises de DRX e confirmado pela análise de MET. Por outro lado, o método de síntese IM levou à cristalização de parte dos óxidos das fases ativas dentro dos poros do suporte de SBA-15, na forma de nanofios, conforme sugerido pelas análises de fisissorção de nitrogênio e constatado pelas análises de MET. Já o método de síntese DP levou à obtenção de maior dispersão das nanopartículas das fases ativas, mas também à formação de fases indesejáveis tais como silicatos de cobalto, manganês e molibdatos, nos respectivos catalisadores. A formação destas fases indesejáveis é consequência das condições hidrotermais assistidas por micro-ondas, com o emprego de temperatura bem acima do ponto de ebulição do solvente e pressões autógenas.

As análises de DRX e as espectroscopias XPS, Raman, UV-Vis e EPR em conjunto com dados da literatura permitiram realizar uma análise adequada e confiável sobre a dispersão das fases ativas sobre os suportes de SBA-15 nos diferentes catalisadores. Já, por meio das análises de MET foi possível observar de forma direta a dispersão dessas fases ativas (nanopartículas ou aglomerados). Os catalisadores de cobalto não modificados foram compostos pelo óxido de cobalto de valência mista  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (métodos OP e IM) e silicato de cobalto (método DP). Já os catalisadores de manganês não modificados foram compostos por misturas de óxidos

de manganês  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$ . Por outro lado, no caso dos catalisadores bimetálicos contendo cobalto e manganês formou-se, também, a manganita de cobalto.

É possível concluir que no caso dos catalisadores mono e bimetálicos não modificados, o método de síntese DP levou à melhor dispersão das fases ativas sobre o suporte de SBA-15, com formação de pequenas partículas dos óxidos, conforme sugerido pelas análises de DRX, pelas bandas alargadas observadas nos espectros Raman e também por meio dos espectros de XPS. Entretanto, o método levou à formação de silicatos, que são fases menos ativas na reação de oxidação do CO e, por esse motivo os seus valores de  $T_{50}$  foram bem similares aos dos catalisadores preparados pelo método OP, que apresentaram menor dispersão das fases ativas. Já o método convencional de impregnação, método IM, produziu catalisadores menos ativos quando comparados com os demais métodos, como consequência da cristalização de parte da fase ativa dentro dos poros da SBA-15 na forma de nanofios, conforme constatado pelas análises de fisissorção de nitrogênio e nas análises MET. Considerando-se o método de preparação, os catalisadores não modificados apresentaram a seguinte ordem decrescente de atividade para a oxidação de CO: DP~OP>IM. Por outro lado, ao se considerar a fase ativa, os catalisadores não modificados apresentaram a seguinte ordem decrescente de atividade para a oxidação de CO: catalisadores de cobalto > catalisadores de manganês > catalisadores bimetálicos de cobalto e manganês.

Os óxidos mássicos preparados pela calcinação dos nitratos precursores de cobalto e/ou manganês apresentaram alta desativação na presença de  $SO_2$  e  $H_2O$  como consequência da sulfatação, formação de grupos OH e ainda por sinterização da fase ativa. Em contrapartida, os catalisadores suportados em SBA-15 não modificados com Mo apresentaram maior estabilidade na presença desses agentes interferentes quando comparados com os óxidos mássicos. Os catalisadores monometálicos de cobalto não modificados foram mais instáveis na presença de  $SO_2$ , como consequência da maior tendência dos íons  $Co^{2+}$  em adsorverem este interferente quando comparado com as espécies de manganês. Os catalisadores preparados pelos métodos DP e OP apresentaram maior resistência aos agentes interferentes quando comparados aos catalisadores preparados pelo método IM. A cristalização das fases ativas dentro dos poros do suporte de SBA-15, na forma de nanofios, provocou a limitação da difusão das moléculas de reagentes, além da diminuição da quantidade de sítios ativos para a reação e também do efeito promotor

do molibdênio. Os melhores catalisadores na presença de ambos os agentes interferentes foram o catalisador de cobalto preparado pelo método DP, o catalisador de manganês preparado pelo método OP e o catalisador bimetálico preparado pelo método OP, que apresentaram, respectivamente, quedas de conversão de 34, 45 e 53%.

Os catalisadores modificados por molibdênio apresentaram pequenas quedas na atividade para a oxidação do CO quando comparados com os respectivos catalisadores não modificados, como consequência da interação desenvolvida entre as espécies de cobalto e/ou manganês e as espécies de molibdênio. Essa interação foi dependente da dispersão do metal promotor sobre o suporte de SBA-15, sendo que o método de síntese dos catalisadores modificados desempenhou um papel crucial nessa dispersão. Espécies de Mo bem dispersas deram origem a catalisadores mais ativos e resistentes aos agentes interferente, entretanto, foi constatado que é necessário o desenvolvimento de interações entre as espécies de cobalto e/ou manganês com as espécies de molibdênio nesse aumento de estabilidade. Por outro lado, interações muito fortes, na forma de molibdatos, causaram uma drástica redução da atividade e também uma redução da resistência aos agentes interferentes. As análises de UV-Vis, XPS e H<sub>2</sub>-RTP indicaram que o método de síntese IM apresentou as menores interações entre as espécies da fase ativa e as espécies de molibdênio, enquanto que o método DP produziu catalisadores com as mais fortes interações entre estas espécies, com a formação de molibdatos de cobalto ou manganês, fases que apresentam baixa atividade na oxidação do CO e baixa resistência aos interferentes. Em contrapartida, o método de síntese OP produziu os melhores catalisadores modificados, com interações intermediárias entre as espécies de cobalto e/ou manganês com as espécies de molibdênio. Foi observado que os catalisadores preparados por este método não apresentaram picos de difração referentes à formação de óxidos de molibdênio e ausência de bandas nos espectros Raman referentes a estes óxidos. Além disso, as análises de UV-Vis indicaram valores de bordas de absorção características de espécies de molibdênio com o maior grau de dispersão e menor grau de polimerização. As energias de ligação obtidas pelos espectros de XPS dos catalisadores modificados e preparados pelo método OP apresentaram valores intermediários entre os valores de óxidos de cobalto ou manganês não modificados e os valores característicos de molibdatos. Os picos de redução com H<sub>2</sub> provenientes das interações entre as espécies de cobalto ou

manganês com as espécies de molibdênio ocorreram em temperaturas significativamente menores quando comparados com os picos de redução dos catalisadores preparados pelos métodos DP e IM.

A promoção por molibdênio causou um aumento significativo do número de sítios ácidos fracos no catalisador de cobalto preparado pelo método OP como consequência das interações desenvolvidas entre estas espécies. Observa-se que os catalisadores modificados por Mo preparados por este método apresentaram maior resistência ao envenenamento ou inibição de sua atividade na presença de ambos os agentes interferentes. Neste contexto, o catalisador de cobalto preparado pelo método OP e modificado por molibdênio apresentou a melhor conversão de CO na presença de SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, sendo capaz de manter 86% dessa conversão como consequência da melhor dispersão das espécies de molibdênio, o que favoreceu a sua interação com as espécies de cobalto.

# Capítulo 9

Referências

Bibliográficas



## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADOV, T. O.; DURMUS, Z.; BAYKAL, A.; KAVAS, H. A simple approach for the synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals. **Inorganic Materials**, v. 47, n. 4, p. 426–430, 2011.

ALONSO, E.; FIELD, F. R.; KIRCHAIN, R. E. Platinum availability for future automotive technologies. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 23, p. 12986–93, 2012.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, p. 17–60, 2001.

BERNARD, M.; GOFF, A. H.; THI, B. V.; PHYSIQUE, C.; PIERRE, U.; TORRESI, S. C. Technical Papers Electrochemical Science And Technology Electrochromic Reactions in Manganese Oxides. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 140, n. 11, p. 3065–3070, 1993.

BHASKAR, T.; REDDY, K. R.; KUMAR, C. P.; MURTHY, M. R. V. S.; CHARY, K. V. R. Characterization and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 211, n. 2, p. 189–201, 2001.

BIJELIĆ, M.; LIU, X.; SUN, Q.; DJURIŠIĆ, A. B.; XIE, M. H.; NG, A. M. C.; SUCHOMSKI, C.; DJERDJ, I.; SKOKO, Ž.; POPOVIĆ, J. Long cycle life of  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  lithium ion battery anodes with high crystallinity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 14759–14767, 2015.

BIN, W.; YUAN, H. M. FCC DeSO<sub>x</sub> and DeNO<sub>x</sub> additive technology. **Journal of Environmental Sciences**, v. 12, p. 310–318, 2000.

CHEVRON RESEARCH COMPANY. Blanton, W. A. **NO<sub>x</sub> control in platinum-promoted complete combustion cracking catalyst regeneration**. US 4290878A, 22/09/1981.

BOER, M. De; KOCH, E. P. F. M.; BLAAUW, R. J.; STOBBE, E. R.; H, A. N. J. M. The cobalt-molybdenum interaction in  $\text{CoMo/SiO}_2$  catalysts: A CO-oxidation study. **Solid State Ionics** v. 65, p. 736–742, 1993.

BROQVIST, P.; PANAS, I.; PERSSON, H. A DFT Study on CO Oxidation over  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . **Journal of Catalysis**, v. 210, n. 1, p. 198–206, 2002.

UOP INCORPORATION. Hemler C.E.; Stine L.O.. **Method of regenerating coke-contaminated catalyst with simultaneous combustion of carbon monoxide**, US 4148751A. 10/04/1979.

CADUS, L. E.; FERRETTI, O. Characterization of Mo-MnO catalyst for propane oxidative dehydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 233, n. 1-2, p. 239–253, 2002.

CARABINEIRO, S. A. C.; BASTOS, S.S.T.; ÓRFÃO, J.J.M.; PEREIRA, M.F.R.; DELGADO, J.J.; FIGUEIREDO, J.L. Carbon monoxide oxidation catalyzed by exotemplated manganese oxides. **Catalysis Letters**, v. 134, n. 3-4, p. 217–227, 2010.

CESAR, D. V.; PEREZ, C. A.; SCHMAL, M.; MARIA, V.; SALIM, M. Quantitative XPS analysis of silica-supported Cu – Co oxides. **Applied Surface Science**, v. 157, p. 159–166, 2000.

CHARY, K. V. R.; BHASKAR, T.; SEELA, K. K.; LAKSHMI, K. S.; REEDY, K. R. Characterization and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on anatase and rutile polymorphs of titania. **Applied Catalysis A: General**, v. 208, p. 291–305, 2001.

CHATTERJEE, A. **Beyond the blast furnace**. CRC Press, 1993, 272p.

CHEN, C.; NJAGI, E. C.; SUN, S.; GENUINO, H.; HU, B.; SUIB, S. L. Hydrophobic Polymer-Coated Metal Oxide Catalysts for Effective Low-Temperature Oxidation of CO under Moisture-Rich Conditions. **Chemistry of Materials** n. 8, p. 3313–3315, 2010.

CHENG, C. P.; SCHRADER, G. L. Characterization of Supported Molybdate Catalysts during Preparation Using Laser Raman Spectroscopy. **Journal of Catalysis**, v. 60, p. 276–294, 1979.

CHENG, W.-C.; KIM, G.; PETERS, a. W.; ZHAO, X.; RAJAGOPALAN, K.; ZIEBARTH, M. S.; PEREIRA, C. J. Environmental fluid catalytic cracking technology. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**. v.40, 39-79, 1998.

CHEVRON RESEARCH COMPANY. CHESSMORE, D. O.; RUDY, C. E. **NOx control in cracking catalyst regeneration**. US 4199435A, 22/04/1980.

CHESTER, A. W. CO combustion promoters: past and present. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 166, p. 67–77, 2007.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDIET, J. W. **Concepts of modern catalysis and kinetics**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2003. 452p.

CRACIUN, R. Structure/activity correlation for unpromoted and CeO<sub>2</sub> - promoted. **Catalysis Letters** v. 55, p. 25–31, 1998.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. 2<sup>a</sup> Edição, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978, 569p.

CUNNINGHAM, D. A. H.; KOBAYASHI, T.; KAMIJO, N.; HARUTA, M. Influence of dry operating conditions : observation of oscillations and low temperature CO oxidation over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts. **Catalysis Letters** v. 25, p. 257–264, 1994.

DE CARVALHO, M. C. N. A.; MORGADO, E.; CERQUEIRA, H. S.; DE RESENDE, N. S.; SCHMAL, M. Behavior of fresh and deactivated combustion promoter additives. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 12, p. 3133–3136, 2004.

DE JONG, K. **Synthesis of solid catalysts**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2009, 393p.

DHAR, G. M.; KUMARAN, G. M.; KUMAR, M.; RAWAT, K. S.; SHARMA, L. D.; RAJU, B. D.; RAO, K. S. R. Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**, v. 99, p.

309–314, 2005.

DISHMAN, K. L.; DOOLIN, P. K.; TULLOCK, L. D. NO<sub>x</sub> Emissions in Fluid Catalytic Cracking Catalyst Regeneration. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 12, p. 4631–4636, 1998.

DONG, X.; SHEN, W.; ZHU, Y.; XIONG, L.; SHI, J. Facile synthesis of manganese-loaded mesoporous silica materials by direct reaction between KMnO<sub>4</sub> and an in-situ surfactant template. **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 6, p. 955–960, 2005.

DOS SANTOS, S. M. L.; NOGUEIRA, K. A. B.; DE SOUZA GAMA, M.; LIMA, J. D. F.; DA SILVA JÚNIOR, I. J.; DE AZEVEDO, D. C. S. Synthesis and characterization of ordered mesoporous silica (SBA-15 and SBA-16) for adsorption of biomolecules. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 284–292, 2013.

DU, G.; LIM, S.; PINAULT, M.; WANG, C.; FANG, F.; PFEFFERLE, L.; HALLER, G. L. Synthesis, characterization, and catalytic performance of highly dispersed vanadium grafted SBA-15 catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 253, n. 1, p. 74–90, 2008.

DUAN, X.; QIAN, G.; ZHOU, X.; CHEN, D.; YUAN, W. MCM-41 supported CoMo bimetallic catalysts for enhanced hydrogen production by ammonia decomposition. **Chemical Engineering Journal**, v. 207-208, p. 103–108, 2012.

DUNN, J. P.; STENGER, H. G.; I.E.WACHS. Oxidation of SO<sub>2</sub> over supported metal oxide catalysts. **Journal of catalysis**, v. 181, p. 233–243, 1999.

DUPRAT, F. Light-off curve of catalytic reaction and kinetics. **Journal of Catalysis**, v. 57, n. 2, p. 901–911, 2002.

DUTTA, P.; SEEHRA, M. S.; THOTA, S.; KUMAR, J. A comparative study of the magnetic properties of bulk and nanocrystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 1, p. 15218, 2008.

DYAKOVA, E.; TERLECKI-BARICEVIC, A.; MEHANDJIEV, D.; ZHECHEVA, E.; GRBIC, B. Oxidation Of Carbon Monoxide Over Cu<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> In The Presence Of Sulfur Oxides. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 43, p. 521–526, 1991.

DYREK, K.; CHE, M. EPR as a Tool To Investigate the Transition Metal Chemistry on Oxide Surfaces. **Chemical Reviews**, v. 97, n. 1, p. 305–332, 1997.

ENACHE, D. I.; ROY-AUBERGER, M.; REVEL, R. Differences in the characteristics and catalytic properties of cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts supported on zirconia and alumina. **Applied Catalysis A: General**, v. 268, n. 1-2, p. 51–60, 2004.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. **Handbook of heterogeneous catalysis**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, 3390p.

ESPOSITO, S.; TURCO, M.; RAMIS, G.; BAGNASCO, G.; PERNICE, P.; PAGLIUCA, C.; BEVILACQUA, M.; ARONNE, A. Cobalt–silicon mixed oxide nanocomposites by modified sol–gel method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 12, p. 3341–3350, 2007.

FORZATTI, P.; VILLA, P. L.; FERLAZZO, N.; JONES, D. Multicomponent

catalysts for the oxidation of propylene to acrolein:  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  doped with Bi or Te. **Journal of Catalysis**, v. 76, n. 1, p. 188–207, 1982.

GAJARDO, P.; GRANGE, P.; DELMON, B. Physicochemical Characterization of the Interaction between Cobalt Molybdenum Oxide and Silicon Dioxide. 1. Influence. **Journal of Physical Chemistry**, v. 83, n. 13, p. 1771–1779, 1979.

GALARNEAU, A.; CAMBON, H.; DI RENZO, F.; FAJULA, F. True microporosity and surface area of mesoporous SBA-15 silicas as a function of synthesis temperature. **Langmuir**, v. 17, n. 26, p. 8328–8335, 2001.

GALARNEAU, A.; CAMBON, H.; DI RENZO, F.; RYOO, R.; CHOI, M.; FAJULA, F. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. **New Journal of Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 73–79, 2002.

GANDHI, H. S.; SHELEP, M. Effects of sulphur on noble metal automotive catalysts. v. 77, p. 175–186, 1991.

GARG, N.; MISHRA, M.; GOVIND, G.; GANGULI, A. K. Electrochemical and magnetic properties of nanostructured  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ . **RSC Advances**, v. 5, n. 103, p. 84988–84998, 2015.

GENUINO, H. C.; DHARMARATHNA, S.; NJAGI, E. C.; MEI, M. C.; SUIB, S. L. Gas-Phase Total Oxidation of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes Using Shape-Selective Manganese Oxide and Copper Manganese Oxide Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 22, p. 12066–12078, 2012.

GIRARDON, J. S.; LERMONTOV, A. S.; GENGEMBRE, L.; CHERNAVSKII, P. A.; GRIBOVAL-CONSTANT, A.; KHODAKOV, A. Y. Effect of cobalt precursor and pretreatment conditions on the structure and catalytic performance of cobalt silica-supported Fischer-Tropsch catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 230, n. 2, p. 339–352, 2005.

GÓMEZ, L. E.; TISCORNIA, I. S.; BOIX, A. V.; MIRÓ, E. E. Co/ZrO<sub>2</sub> catalysts coated on cordierite monoliths for CO preferential oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 401, n. 1-2, p. 124–133, 2011.

GRILLO, F.; NATILE, M. M.; GLISENTI, A. Low temperature oxidation of carbon monoxide: the influence of water and oxygen on the reactivity of a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  powder surface. v. 48, p. 267–274, 2004.

GU, D.; JIA, C.J.; WEIDENTHALER, C.; BONGARD, H.J.; SPLIETHOFF, B.; SCHMIDT, W.; SCHUTH, F. Highly ordered mesoporous cobalt-containing oxides: Structure, catalytic properties, and active sites in oxidation of carbon monoxide. **Journal of American Chemical Society**, v. 137, p. 11407-11-418.

GUERBA, H.; DJELLOULI, B.; PETIT, C.; PITCHON, V. CO oxidation catalyzed by Ag/SBA-15 catalysts: Influence of the hydrothermal treatment. **Comptes Rendus Chimie**, v. 17, n. 7, p. 775–784, 2014.

HAGELIN-WEAVER, H. A. E.; HOFLUND, G. B.; MINAHAN, D. M.; SALAITA, G. N. Electron energy loss spectroscopic investigation of Co metal, CoO, and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  before and after  $\text{Ar}^+$  bombardment. **Applied Surface Science**, v. 235, n. 4, p. 420–448, 2004.

HALAWY, S. A.; MOHAMED, M. A.; BOND, G. C. Characterization of Unsupported Molybdenum Oxide Cobalt Oxide Catalysts. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 58, n. 3, p. 237–245, 1993.

HAN, Y. F.; CHEN, F.; ZHONG, Z. Y.; RAMESH, K.; WIDJAJA, E.; CHEN, L. W. Synthesis and characterization of  $Mn_3O_4$  and  $Mn_2O_3$  nanocrystals on SBA-15: Novel combustion catalysts at low reaction temperatures. **Catalysis Communications**, v. 7, n. 10, p. 739–744, 2006.

HARVEY, W. R.; HUTTON, P. Carbon monoxide: Chemistry, role, toxicity and treatment. **Current Anaesthesia and Critical Care**, v. 10, n. 3, p. 158–163, 1999.

HERRERA, J. E.; BALZANO, L.; BORGNA, A.; ALVAREZ, W. E.; RESASCO, D. E. Relationship between the Structure/Composition of Co–Mo Catalysts and Their Ability to Produce Single-Walled Carbon Nanotubes by CO Disproportionation. **Journal of Catalysis**, v. 204, n. 1, p. 129–145, 2001.

HERRERA, J. E.; RESASCO, D. E. Loss of single-walled carbon nanotubes selectivity by disruption of the Co-Mo interaction in the catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 221, n. 2, p. 354–364, 2004.

HOLMES, F. **Halftime Report: Oil Outlook Remains Strong**. Disponível em: <[http://www.advisorperspectives.com/commentaries/global\\_72211.php](http://www.advisorperspectives.com/commentaries/global_72211.php)>. Acesso em 04/07/2016.

HOSSEINI, S. A.; NIAEI, A.; SALARI, D.; NABAVI, S. R. Nanocrystalline  $AMn_2O_4$  (A=Co, Ni, Cu) spinels for remediation of volatile organic compounds—synthesis, characterization and catalytic performance. **Ceramics International**, v. 38, n. 2, p. 1655–1661, 2012.

HOSSEINI, S. A.; SALARI, D.; NIAEI, A.; DEGANELLO, F.; PANTALEO, G.; HOJATI, P. Chemical-physical properties of spinel  $CoMn_2O_4$  nano-powders and catalytic activity in the 2-propanol and toluene combustion: Effect of the preparation method. **Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering**, v. 46, n. 3, p. 291–297, 2011.

HOYER, M. **FCC Catalyst Selection Considerations**. Disponível em: <[http://www.refinerlink.com/blog/FCC\\_Catalyst\\_Selection\\_Considerations/](http://www.refinerlink.com/blog/FCC_Catalyst_Selection_Considerations/)>. Acesso em: 27 jun. 2016.

HOYOS, L. J. Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina and silica in presence of hydrogen sulfide. v. 98, p. 125–138, 1993.

HSU, Y.; HSU, Y.; HSU, H.; YANG, C. Facile Synthesis of Mesoporous Silica SBA-15 with Additional Intraparticles Porosities. **Chemistry of Materials**, n. 28, p. 1120–1126, 2007.

HU, L.; SUN, K.; PENG, Q.; XU, B.; LI, Y. Surface active sites on  $Co_3O_4$  nanobelt and nanocube model catalysts for CO oxidation. **Nano Research**, v. 3, n. 5, p. 363–368, 2010.

HUANG, Z.; CUI, F.; XUE, J.; ZUO, J.; CHEN, J.; XIA, C. Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by hom- and heterogeneous deposition-precipitation methods: Texture, structure, and catalytic performance in the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. **Catalysis Today**, v. 183, n. 1, p. 42–51, 2012.

HUANG, Z. D.; BENSCH, W.; KIENLE, L.; FUENTES, S.; ALONSO, G.;

ORNELAS, C. Preparation and characterization of SBA-15 supported cobalt-molybdenum sulfide catalysts for HDS Reaction: An all sulfide route to hydrodesulfurization catalysts. **Catalysis Letters**, v. 124, n. 1-2, p. 24–33, 2008.

ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY. HUNTER, E. A. **Method of catalyst preparation**. US 2.873.257, p. 12–14, 1959.

IABLOKOV, V.; BARBOSA, R.; POLLEFEYT, G.; VAN DRIESSCHE, I.; CHENAKIN, S.; KRUSE, N. Catalytic CO Oxidation over Well-Defined Cobalt Oxide Nanoparticles: Size-Reactivity Correlation. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 10, p. 5714–5718, 2015.

IIZUKA, Y.; ONISHI, Y.; TAMURA, T.; HAMAMURA, T. The catalysis of hydrogen oxidation with oxygen on molybdenum trioxide. **Journal of Catalysis**, v. 70, n. 2, p. 264–274, 1981.

ILIOPOULOU, E. F.; EFTHIMIADIS, E. A.; LAPPAS, A. A.; IATRIDIS, D. K.; VASALOS, I. A. Development and evaluation of Ir-based catalytic additives for the reduction of NO emissions from the regenerator of a fluid catalytic cracking unit. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 23, p. 7476–7483, 2004.

IMPEROR-CLERC, M.; DAVIDSON, P.; DAVIDSON, A. Existence of a microporous corona around the mesopores of silica-based SBA-15 materials templated by triblock copolymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 48, p. 11925–11933, 2000.

IMPEROR-CLERC, M.; BAZIN, D.; APPAY, M.D.; BEAUNIER, P.; DAVIDSON, A. Crystallization of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> Nanowires in the Pores of SBA-15 Silicas: In Situ Investigation Using Synchrotron Radiation. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 1813-1821.

ITO, K.; KAKINO, S.; IKEUE, K.; MACHIDA, M. NO adsorption-desorption property of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> having tolerance to SO<sub>2</sub> poisoning. **Applied Catalysis B Environmental**, v. 74, p. 137–143, 2007.

JALALIAN, M.; FARZANEH, F.; FORUZIN, L. J. Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Molybdenum Oxide Nanoparticles by Albumen, Assisting Microwave Process for Dehydrogenation of 1,4-Dihydropyridines. **Journal of Cluster Science**, v. 26, n. 3, p. 703–711, 2015.

JAMILEH, T.M. **Mesoporous silica SBA-15 supported cobalt oxide: an investigation of the structure, morphology and catalytic activity of various composites**. Outubro 2012. 280 p. Tese (Doutorado em Química). Monash University.

JANSSON, J. Low-Temperature CO Oxidation over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 194, n. 1, p. 55–60, ago. 2000.

JANSSON, J.; PALMQVIST, A. E. C.; FRIDELL, E.; SKOGLUNDH, M.; ÖSTERLUND, L.; THORMÄHLEN, P.; LANGER, V. On the Catalytic Activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in Low-Temperature CO Oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 211, n. 2, p. 387–397, 2002.

JEZIOROWSKI, H.; KNOZINGER, H.; GRANGE, P.; GAJARDO, P. Raman Spectra of Cobalt Molybdenum Oxide Supported on Silica. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 84, n. 7, p. 1829–1832, 1980.

JI, Y. G.; ZHAO, Z.; DUAN, A. J.; JIANG, G. Y.; LIU, J. Comparative Study on the Formation and Reduction of Bulk and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Cobalt Oxides by

H<sub>2</sub>-TPR Technique. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 17, p. 7186–7199, 2009.

JOSEPH, A.; MEDNICK, R. L.; SHORR, L. M.; WELLER, S. W.; RONA, P. The Oxidative Dehydrogenation Of Ethylbenzene Cobalt Molybdate Catalysts. **Israel journal of chemistry**, v. 12, n. 3, p. 739–747, 1973.

JULIEN, C. M.; MASSOT, M.; POINSIGNON, C. Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 3, p. 689–700, 2004.

JURIĆ, M.; PAJIĆ, D.; ŽILIĆ, D.; RAKVIN, B.; MOLČANOV, K.; POPOVIĆ, J. Magnetic order in a novel 3D oxalate-based coordination polymer {[Cu(bpy)<sub>3</sub>][Mn<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]H<sub>2</sub>O} n. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 47, p. 20626–20635, 2015.

KANESAKA, I.; HASHIBA, H.; MATSUURA, I. Polarized Raman Spectrum and Normal Coordinate Analysis of α-MnMoO<sub>4</sub>. v. 19, p. 213–218, 1988.

KANG, M.; SONG, M. W.; LEE, C. H. Catalytic carbon monoxide oxidation over CoxOy/CeO<sub>2</sub> composite catalysts. v. 251, p. 143–156, 2003.

KAPTEIJN, F.; LANGEVELD, A. D. V.; MOULIJN, J. A.; ANDREINI, A.; VUURMAN, M. A.; TUREK, A. M.; JEHNG, J. M.; I.E.WACHS. Alumina-supported manganese oxide catalysts I. Characterization: effect of precursor and loading. **Journal of Catalysis**, v. 150, p. 94–104, 1994.

KATSOULIDIS, A. P.; PETRAKIS, D. E.; ARMATAS, G. S.; TRIKALITIS, P. N.; POMONIS, P. J. Ordered mesoporous CoxOy/MCM-41 materials exhibiting long-range self-organized nanostructured morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 92, n. 1-3, p. 71–80, 2006.

KHANGALE, P. R.; MEIJBOOM, R.; JALAMA, K. Reduction behaviour for Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fischer-Tropsch catalyst in presence of H<sub>2</sub> or CO. **Proceedings of the World Congress on Engineering**, v. 2, p. 1–4, 2014.

KICHAMBARE, P. D.; KHARAT, R. B. Photoelectrochemical studies of MnMoO<sub>4</sub> electrodes. **Solar Energy Materials**, v. 22, n. 1, p. 63–68, 1991.

KJELLMAN, T.; REICHHARDT, N.; SAKEYE, M.; SMAIŠTT, J. H.; LINDÉN, M.; ALFREDSSON, V. Independent fine-tuning of the intrawall porosity and primary mesoporosity of SBA-15. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 9, p. 1989–1997, 2013.

KOGELBAUER, A.; WEBER, J. C.; JR, J. G. G. The formation of cobalt silicates on Co/SiO<sub>2</sub> under hydrothermal conditions. **Catalysis Letters**, v. 34, p. 259–267, 1995.

KONINGS, A. J. A.; BRENTJENS, W. L. J.; KONINGSBERGER, D. C.; DE BEER, V. H. J. ESR studies on hydrodesulfurization catalysts: Nickel- or cobalt-promoted sulfided tungsten- or molybdenum-containing catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 67, n. 1, p. 145–158, 1981.

KUNZ, G. R. Air Pollution Aspects of the Fluid Catalytic. **Environmental Calculations: A Multimedia Approach**, John Wiley & Sons, Inc., 2009, p. 661

KWON, D. W.; PARK, K. H.; HONG, S. C. Enhancement of SCR activity and SO<sub>2</sub> resistance on VOx/TiO<sub>2</sub> catalyst by addition of molybdenum. **Chemical**

**Engineering Journal**, v. 284, p. 315–324, 2016.

LAI, T. L.; SHU, Y. Y.; LIN, Y. C.; CHEN, W. N.; WANG, C. B. Rapid removal of organic template from SBA-15 with microwave assisted extraction. **Materials Letters**, v. 63, n. 20, p. 1693–1695, 2009.

LAMPERT, J. K.; KAZI, M. S.; FARRAUTO, R. J. Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles. **Applied Catalysis B Environmental**, v. 14, p. 211–223, 1997.

LAUGEL, G.; ARICHI, J.; MOLIÈRE, M.; KIENNEMANN, A.; GARIM, F.; LOUIS, B. Metal oxides nanoparticles on SBA-15: Efficient catalyst for methane combustion. **Catalysis Today**, v. 138, p. 38–42, 2008.

LEANZA, R.; ROSSETTI, I.; FABBRINI, L.; OLIVA, C.; FORNI, L. Perovskite catalysts for the catalytic flameless combustion of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 28, n. 1, p. 55–64, 2000.

LEE, E. L.; WACHS, I. E. In Situ Spectroscopic Investigation of the Molecular and Electronic Structures of SiO<sub>2</sub> Supported Surface Metal Oxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 39, p. 14410–14425, 2007.

LI, H.; LI, J.; NI, H.; SONG, D. Studies on cobalt catalyst supported on silica with different pore size for Fischer–Tropsch synthesis. **Catalysis Letters**, v. 110, p. 71–76, 2006.

LI, Q.; WU, Z.; TU, B.; PARK, S. S.; HA, C. S.; ZHAO, D. Highly hydrothermal stability of ordered mesoporous aluminosilicates Al-SBA-15 with high Si/Al ratio. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 135, n. 1–3, p. 95–104, 2010.

LIANG, S.; TENG, F.; BULGAN, G.; ZONG, R.; ZHU, Y. Effect of Phase Structure of MnO<sub>2</sub> Nanorod Catalyst on the Activity for CO Oxidation. p. 5307–5315, 2008.

LIDSTROM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN, J. Microwave Assisted Organic Synthesis: A Review. **Tetrahedron**, v. 57, p. 9225–9283, 2001.

LIN, C.; WANG, H.; LI, Z.; WANG, B.; MA, X.; QIN, S.; SUN, Q. Effect of a promoter on the methanation activity of a Mo-based sulfur-resistant catalyst. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 7, n. 1, p. 88–94, 2013.

LOPES, I.; DAVIDSON, A.; THOMAS, C. Calibrated Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles patterned in SBA-15 silicas: Accessibility and activity for CO oxidation. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 2105–2109, 2007.

LOSKYLL, J.; STÖWE, K.; WF, M. Search for New Catalysts for the Oxidation of SO<sub>2</sub>. **ACS Combinatorial Science**, v. 15, n. 9, p. 464–474, 2013.

LU, Y.; ZHOU, P.; HAN, J.; YU, F. Fischer-Tropsch Synthesis of Liquid Hydrocarbons over Mesoporous SBA-15 Supported Cobalt Catalysts. **RSC Advances**, v. 5, n. 73, p. 59792–59803, 2015.

EXXON RESEARCH & ENGINEERING CO. LUCKENBACH, E. C. **Method of reducing oxides of nitrogen concentration in regeneration zone flue gas** US 4.235.704, 25/11/1980.

LUO, J.-Y.; MENG, M.; LI, X.; LI, X.-G.; ZHA, Y.-Q.; HU, T.-D.; XIE, Y.-N.; ZHANG, J. Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–CeO<sub>2</sub> and Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–CeO<sub>2</sub> catalysts: Synthesis,

characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 254, n. 2, p. 310–324, 2008.

MAEDA, N.; MATSUSHIMA, T.; KOTOBUKI, M.; MIYAO, T.; UCHIDA, H. H<sub>2</sub>O-tolerant monolithic catalysts for preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, v. 370, p. 50–53, 2009.

MAGEE, J.S.; MITCHELL, M. M. **Studies in surface science and catalysis: fluid catalytic cracking science and technology**. Elsevier, 1993, 605p.

MAHESWARI, R.; ANAND, R.; IMRAN, G. MnTUD-1: Synthesis, characterization and catalytic behavior in liquid-phase oxidation of cyclohexane. **Journal of Porous Materials**, v. 19, n. 3, p. 283–288, 2012.

MCALPIN, J. G.; SURENDRANATH, Y.; DINCA, M.; STICH, T. A.; STOIAN, S. A.; CASEY, W. H.; NOCERA, D. G.; BRITT, R. D.; DINCĂ, M.; STICH, T. A.; STOIAN, S. A.; CASEY, W. H.; NOCERA, D. G.; BRITT, R. D. EPR Evidence for Co(IV) Species Produced During Water Oxidation at Neutral pH. **Journal of the American Chemical Society**, v. 4, n. Iv, p. 6882–6883, 2010.

MCINTYRE, N. S.; JOHNSTON, D. D.; COATSWORTH, L. L.; DAVIDSON, R. D.; BROWN, J. R. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Thin-Film Oxides of Cobalt and Molybdenum. **Surface and Interface Analysis**, v. 15, n. 4, p. 265–272, 1990.

MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **Iupac compendium of chemical terminology**. IUPAC, Blackwell Scientific Publications, 1997, 1670p.

MEHANDJIEV, D.; ZHECHEVA, E.; ALEKSIC, B. R.; ALEKSIC, B. D.; MARKOVIC, B.; BOGDANOV, S. EPR And Magnetic Studies On The Regeneration Of Cobalt Molybdenum Catalysts For Coal Liquefaction. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 43, n. 1, p. 7–12, 1991.

MENG, Y.; GENUINO, H. C.; KUO, C.; HUANG, H.; CHEN, S.; ZHANG, L.; ROSSI, A.; SUIB, S. L. One-Step Hydrothermal Synthesis of Manganese-Containing MFI-Type Zeolite, Mn-ZSM-5, Characterization, and Catalytic Oxidation of Hydrocarbons. **Journal of American Chemical Society**, v. 135, p. 8594–9605, 2013.

MILT, V. J.; M.A.PERALTA; ULLA, M. A.; MIRÓ, E. E. Promotional effect of potassium on soot oxidation activity and SO<sub>2</sub>-poisoning resistance of Cu-CeO<sub>2</sub> catalyst. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 765–769, 2007.

MIRZAEI, A. A.; FAIZI, M.; HABIBPOUR, R. Effect of preparation conditions on the catalytic performance of cobalt manganese oxide catalysts for conversion of synthesis gas to light olefins. **Applied Catalysis A: General**, v. 306, p. 98–107, 2006.

MOBIL OIL CORPORATION. Avidan, A. A. **Circulating fluid bed combustion with CO combustion promoter**. US 4927348A, 22/05/1990.

MOKHTAR, M.; BASAHEL, S. N.; AL-ANGARY, Y. O. Nanosized spinel oxide catalysts for CO-oxidation prepared via CoMnMgAl quaternary hydrothermal route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1-2, p. 376–384, 2010.

MU, X.; ZHANG, Y.; WANG, H.; HUANG, B.; SUN, P. A high energy density asymmetric supercapacitor from ultrathin manganese molybdate nanosheets.

**Electrochimica Acta**, v. 211, p. 217–224, 2016.

NETO, A. V. da S. Catalisadores de Mo suportados sobre sílica, sílica-titânia ou sílica-zircônia modificados por Co ou Ni – Avaliação do método de preparação e da composição do suporte na atividade para HDS. Catalisadores de Mo suportados sobre sílica, sílica-titânia, p. 127, 2012.

NEWALKAR, B. L.; KOMARNENI, S. Control over microporosity of ordered microporous-mesoporous silica SBA-15 framework under microwave-hydrothermal conditions: Effect of salt addition. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 12, p. 4573–4579, 2001.

NEWALKAR, B. L.; KOMARNENI, S.; KATSUKI, H. Rapid synthesis of mesoporous SBA-15 molecular sieve by a microwave–hydrothermal process. **Chemical Communications**, v. 3, n. 23, p. 2389–2390, 2000.

OCCELLI, M. L. **Advances in Fluid Catalytic Cracking**. CRC Press, 2010, 408p.

OHTSUKA, Y.; ARAI, T.; TAKASAKI, S.; TSUBOUCHI, N. Fischer-Tropsch Synthesis with Cobalt Catalysts Supported on Mesoporous Silica for Efficient Production of Diesel Fuel Fraction. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 4, p. 804–809, 2003.

OKAMOTO, Y.; NAGATA, K.; ADACHI, T.; IMANAKA, T.; INAMURA, K.; TAKYU, T. Preparation and Characterization of Highly Dispersed Cobalt Oxide and Sulfide Catalysts Supported on SiO<sub>2</sub>. **The Journal of Physical Chemistry**, n. 16, p. 310–319, 1991.

OLIVA, C.; FORNI, L.; FORMARO, L. Effect of Thermal Treatment on the EPR Spectrum and on Catalytic Properties of Pure Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **Applied Spectroscopy**, v. 50, n. 11, p. 1395–1398, 1996.

PAN, S.; LUO, H.; LI, L.; WEI, Z.; HUANG, B. H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> deactivation mechanism of MnOx/MWCNTs for low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 377, p. 154–161, 2013.

PARIDA, K. M.; DASH, S. S.; SINGHA, S. Structural properties and catalytic activity of Mn-MCM-41 mesoporous molecular sieves for single-step amination of benzene to aniline. **Applied Catalysis A: General**, v. 351, n. 1, p. 59–67, 2008.

MOBIL OIL CORPORATION. PENICK, J.E. **Fluid Catalytic Cracking**. US4064039 A, 26/03/1977.

PERALTA, M. A.; MILT, V. G.; CORNAGLIA, L. M.; QUERINI, C. A. Stability of Ba-K-CeO<sub>2</sub> catalyst during diesel soot combustion - effect of temperature water and sulfur dioxide. **Journal of Catalysis**, v. 242, p. 118–130, 2006.

PÉREZ, H.; NAVARRO, P.; DELGADO, J. J.; MONTES, M. Mn-SBA15 catalysts prepared by impregnation: Influence of the manganese precursor. **Applied Catalysis A: General**, v. 400, n. 1-2, p. 238–248, 2011.

PETITTO, S. C.; MARSH, E. M.; CARSON, G. A.; LANGELL, M. A. Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of CoO(1 0 0), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(1 1 0) and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(1 1 1) with oxygen and water. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 281, n. 1-2, p. 49–58, 2008.

PIANTADOSI; CLAUDE A. Biological Chemistry of Carbon Monoxide.

**Antioxidants & Redox Signaling**, v. 4, n. 2, p. 259–270, 2002.

PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, p. 129–137, 1998.

PISKORZ, W.; ZASADA, F.; STELMACHOWSKI, P.; KOTARBA, A.; SOJKA, Z. Decomposition of N<sub>2</sub>O over the surface of cobalt spinel: A DFT account of reactivity experiments. **Catalysis Today**, v. 137, n. 2-4, p. 418–422, 2008.

PRIETO, G.; MARTÍNEZ, A.; MURCIANO, R.; ARRIBAS, M. A. Cobalt supported on morphologically tailored SBA-15 mesostructures: The impact of pore length on metal dispersion and catalytic activity in the Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 367, n. 1-2, p. 146–156, 2009.

QIU, L.; WANG, Y.; PANG, D.; OUYANG, F.; ZHANG, C.; CAO, G. Characterization and Catalytic Activity of Mn-Co/TiO<sub>2</sub> Catalysts for NO Oxidation to NO<sub>2</sub> at Low Temperature. **Catalysts**, v. 6, n. 1, p. 9, 2016.

QIU, Y.; LIU, B.; DU, J.; TANG, Q.; LIU, Z.; LIU, R.; TAO, C. The monolithic cordierite supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, p. 264–272, 2016b.

QU, Z.; BU, Y.; QIN, Y.; WANG, Y.; FU, Q. The effects of alkali metal on structure of manganese oxide supported on SBA-15 for application in the toluene catalytic oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 163–169, 2012.

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. A review: Mesoporous Santa Barbara amorphous-15, types, synthesis and its applications towards biorefinery production. **American Journal of Applied Sciences**, v. 7, n. 12, p. 1579–1586, 2010.

RAMESH, K.; CHEN, L.; CHEN, F.; LIU, Y.; WANG, Z.; HAN, Y. F. Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Today**, v. 131, n. 1-4, p. 477–482, 2008.

REGALBUTO, J. **Catalyst science and engineering**. CRC Press, 2007, 490p.

REICHHARDT, N. V.; NYLANDER, T.; KLÖSGEN, B.; ALFREDSSON, V.; KOCHERBITOV, V. Porosity and surface properties of SBA-15 with grafted PNIPAAm: A water sorption calorimetry study. **Langmuir**, v. 27, n. 22, p. 13838–13846, 2011.

RODRIGUEZ, J. A.; HRBEK, J. Interaction of sulfur with well-defined metal and oxide surfaces: Unraveling the mysteries behind catalyst poisoning and desulfurization. **Accounts of Chemical Research**, v. 32, n. 9, p. 719–728, 1999.

RONCOLATTO, R. E. Redução De Emissões Gasosas Em Fcc Usando Aditivos Ao Catalisador. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. London: Academic Press, 1999, 485p.

ROYER, S.; DUPREZ, D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. **ChemCatChem** p. 24–65, 2011.

RULLENS, F.; DELIGNE, N.; LASCHEWSKY, A.; DEVILLERS, M. A

facile precursor route to transition metal molybdates using a polyzwitterionic matrix bearing simultaneously charged moieties and complexing groups. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 16, p. 1668, 2005.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; K.W ELICEIRI. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, v. 9, p. 671–675, 2012.

SCHRADER, G. L.; CHENG, C. P.; ADSORPTION, P. Laser Raman spectroscopy of cobalt-molybdenum/gamma-aluminum oxide catalysts . Characterization using pyridine adsorption Laser Raman Spectroscopy, **Journal of Physical Chemistry**. v. 87, n. May, p. 3675–3681, 2002.

SEGUIN, L.; FIGLARZ, M.; CAVAGNAT, R.; LASSEGUES, J. C. Infrared and Raman spectra of MoO<sub>3</sub>, molybdenum trioxides and MoO<sub>3</sub>xH<sub>2</sub>O molybdenum trioxide hydrates. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 51, n. October 1994, p. 1323–1344, 1995.

SENA, H. J. **Oxidação de monóxido de carbono sobre catalisadores à base de ferro ou manganês suportados ou trocados em zeólitas h- mordenita ou ce-mordenita**. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2015.

SHAHEEN, W.; SELIM, M. Thermal decompositions of pure and mixed manganese carbonate and ammonium molybdate tetrahydrate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 59, p. 961–970, 2000.

SHAKERI, M.; KLEIN GEBBINK, R. J. M.; DE JONGH, P. E.; DE JONG, K. P. Control and assessment of plugging of mesopores in SBA-15 materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 170, p. 340–345, 2013.

ENGELHARD CORPORATION. SILVERMAN, L. D.; SPERONELLO, B. K. **Catalytic cracking with mullite composition promoted combustion of carbon monoxide** US 4608357A, 26/08/1986.

SINGH, S. A.; MADRAS, G. Detailed mechanism and kinetic study of CO oxidation on cobalt oxide surfaces. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 463–475, 2014.

SOMANATHAN, T.; PANDURANGAN, A.; SATHIYAMOORTHY, D. Catalytic influence of mesoporous Co-MCM-41 molecular sieves for the synthesis of SWNTs via CVD method. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 256, n. 1-2, p. 193–199, 2006.

SPEIGHT, J.G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4<sup>a</sup> Edição, CRC Press, 2006, 1999, 918p.

SPIVEY, J. J.; DOOLEY, K. M. **Catalysis**. The Royal Society of Chemistry, v.21, 2009. 218p.

STAMATIS, N.; GOUNDANI, K.; VAKROS, J.; BOURIKAS, K.; KORDULIS, C. Influence of composition and preparation method on the activity of MnOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the reduction of benzaldehyde with ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 325, n. 2, p. 322–327, 2007.

SZEGEDI, A.; POPOVA, M.; MINCHEV, C. Catalytic activity of Co/MCM-41 and Co/SBA-15 materials in toluene oxidation. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 24, p. 6710–6716, 2009.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C.; BONFÁ, M. H. P. **Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia**. Editora Interciência, 2012, 344p.

TAGHAVIMOGHADDAM, J.; KNOWLES, G. P.; CHAFFEE, A. L. Preparation and characterization of mesoporous silica supported cobalt oxide as a catalyst for the oxidation of cyclohexanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 358, p. 79–88, 2012.

TAGUCHI, A.; SCHMITH, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials** v. 77, p.1-45, 2005.

BHARAT PETROLEUM CORPORATION LIMITED. THOTA, C.; GOKAK, D.T.; VOOLAPALLI, R.; CHOUDARY, N.V.; SIDDIQUI, M.A.; BOSCO, R.; MEHROTRA, R.P. **Carbon monoxide combustion catalyst and a process of preparation thereof**. EP 2435185, 04/04/ 2012.

TIAN, H.; HE, J.; LIU, L.; WANG, D.; HAO, Z.; MA, C. Highly active manganese oxide catalysts for low-temperature oxidation of formaldehyde. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 397–402, 2012.

TOPSØE, H.; CANDIA, R.; BURRIESCI, N.; CLAUSEN, B. S.; MØRUP, S. The Influence of the Support on Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 3, n. C, p. 479–492, 1979.

TSENG, T. K.; CHU, H.; HSU, H. H. Characterization of  $\gamma$ -alumina-supported manganese oxide as an incineration catalyst for trichloroethylene. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 1, p. 171–176, 2003.

TU, C. H.; WANG, A. Q.; ZHENG, M. Y.; WANG, X. D.; ZHANG, T. Factors influencing the catalytic activity of SBA-15-supported copper nanoparticles in CO oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 297, n. 1, p. 40–47, 2006.

UJJAIN, S. K.; AHUJA, P.; SHARMA, R. K. Graphene nanoribbon wrapped cobalt manganite nanocubes for high performance all-solid-state flexible supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 2–8, 2015.

BASF CORPORATION. VAARKAMP, M.; STOCKWELL, D. M. **CO oxidation promoters for use in FCC processes** US 7.959.792 B2, 14/06/2011.

VALLERO, D. **Fundamentals of air pollution** 5ª Edição, Elsevier, 2014, 970p.

STANDARD OIL COMPANY. VASALOS, I. A. **Catalytic cracking with reduced emission of noxious gas** US 4218344A, 1980.

VETRIVEL, S.; PANDURANGAN, A. Aerial oxidation of p-isopropyltoluene over manganese containing mesoporous MCM-41 and Al-MCM-41 molecular sieves. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, n. 1-2, p. 223–230, 2006.

VRADMAN, L.; TITELMAN, L.; HERSKOWITZ, M. Size effect on SBA-15 microporosity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 93, n. 1-3, p. 313–317, 2006.

WAN, Y.; ZHAO, D. On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2821–2860, 2007.

WANG, B.; YAO, Y.; JIANG, M.; LI, Z.; MA, X.; QIN, S.; SUN, Q. Effect of cobalt and its adding sequence on the catalytic performance of  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  toward sulfur-resistant methanation. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, n. 1, p. 35–42, 2014.

WANG, H.; LI, Z.; WANG, E.; LIN, C.; SHANG, Y.; DING, G.; MA, X.; QIN, S.; SUN, Q. Effect of composite supports on the methanation activity of Co-Mo-based sulphur-resistant catalysts. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 767–773, 2012.

WANG, L. C.; HE, L.; LIU, Y. M.; CAO, Y.; HE, H. Y.; FAN, K. N.; ZHUANG, J. H. Effect of pretreatment atmosphere on CO oxidation over  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  supported gold catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 264, n. 2, p. 145–153, 2009.

WEBER, R. S. Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides. **Journal of Catalysis**, v. 151, p. 470–474, 1995.

WOO, S. I.; KIM, S.; KIM, C. H. Characterization of hydrodesulfurization catalyst prepared by impregnating cobalt nitrate solution onto the sulfided  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 12, n. 5, p. 497–502, 1995.

XIAO, T.; JI, S.; WANG, H.; COLEMAN, K. S.; GREEN, M. L. Methane combustion over supported cobalt catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 175, n. 1-2, p. 111–123, 2001.

XIE, X.; LI, Y.; LIU, Z.; HARUTA, M.; SHEN, W. Low-temperature oxidation of CO catalysed by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods. **Nature**, v. 458, n. 7239, p. 746–749, 2009.

XIE, Y.; DONG, F.; HEINBUCH, S.; ROCCA, J. J.; BERNSTEIN, E. R. Oxidation reactions on neutral cobalt oxide clusters: experimental and theoretical studies. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 12, n. 4, p. 947–959, 2010.

XIONG, H.; ZHANG, Y.; LIEW, K.; LI, J. Fischer-Tropsch synthesis: The role of pore size for Co/SBA-15 catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 295, n. 1-2, p. 68–76, 2008.

XU, J.; DENG, Y. Q.; LUO, Y.; MAO, W.; YANG, X. J.; HAN, Y. F. Operando Raman spectroscopy and kinetic study of low-temperature CO oxidation on an  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  nanocatalyst. **Journal of Catalysis**, v. 300, n. x, p. 225–234, 2013.

XU, X.; LI, J.; HAO, Z.; ZHAO, W.; HU, C. Characterization and catalytic performance of Co/SBA-15 supported gold catalysts for CO oxidation. **Materials Research Bulletin** v. 41, p. 406–413, 2006.

YAN, W.; SHEN, Y.; ZHU, S.; JIN, Q.; LIU, Y.; LI, X. Promotional Effect of Molybdenum Additives on Catalytic Performance of  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  for Selective Catalytic Reduction of NOx. **Catalysis Letters**, n. 5, 2016.

YU, Y.; TAKEI, T.; OHASHI, H.; HE, H.; ZHANG, X.; HARUTA, M. Pretreatments of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  at moderate temperature for CO oxidation at  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ . **Journal of Catalysis**, v. 267, n. 2, p. 121–128, 2009.

ZHANG, H.; TANG, C.; SUN, C.; QI, L.; GAO, F.; DONG, L.; CHEN, Y. Direct synthesis, characterization and catalytic performance of bimetallic Fe–Mo-SBA-15 materials in selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$ . **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 44–55, 2012.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Tri-, Tetra-, and Octablock Copolymer and Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **Journal of American Chemical Society**, v. 120, n. 24, p. 6024–6036, 1998.

ZHAO, X.; PETERS, A. W.; WEATHERBEE, G. W. Nitrogen Chemistry and NO<sub>x</sub> Control in a Fluid Catalytic Cracking Regenerator. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. x, p. 4535–4542, 1997.

ZHAO, Z.; YUNG, M. M.; OZKAN, U. S. Effect of support on the preferential oxidation of CO over cobalt catalysts. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 6, p. 1465–1471, 2008.

ZHU, Y. J.; CHEN, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 12, p. 6462–6555, 2014.

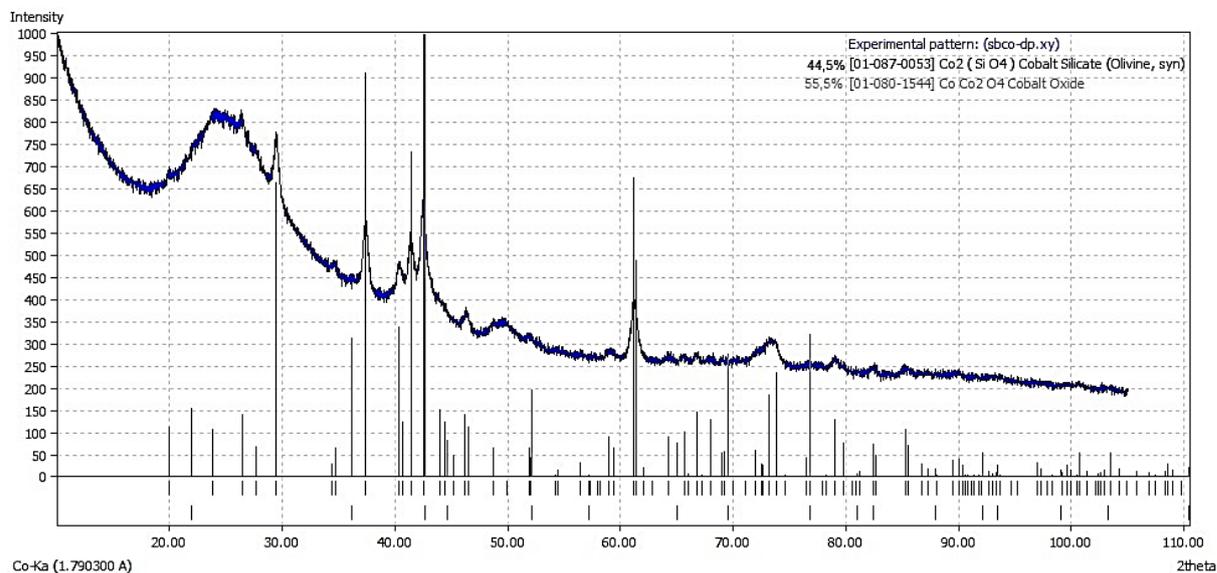
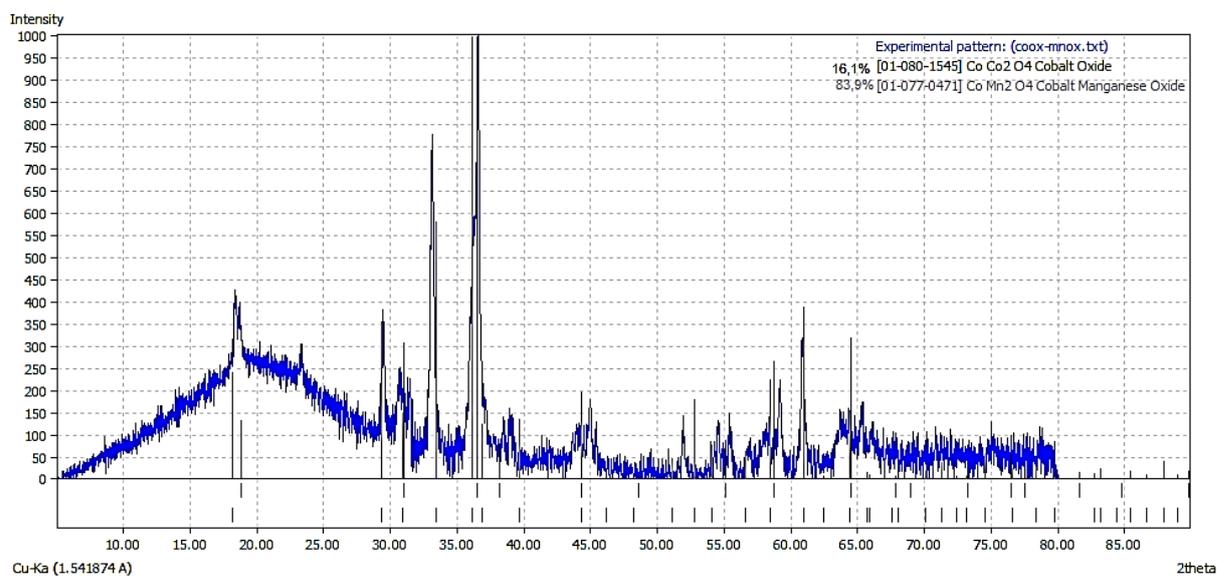
ZOU, X. Activity and deactivation of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for low-temperature CO oxidation. v. 8, p. 784–788, 2007.

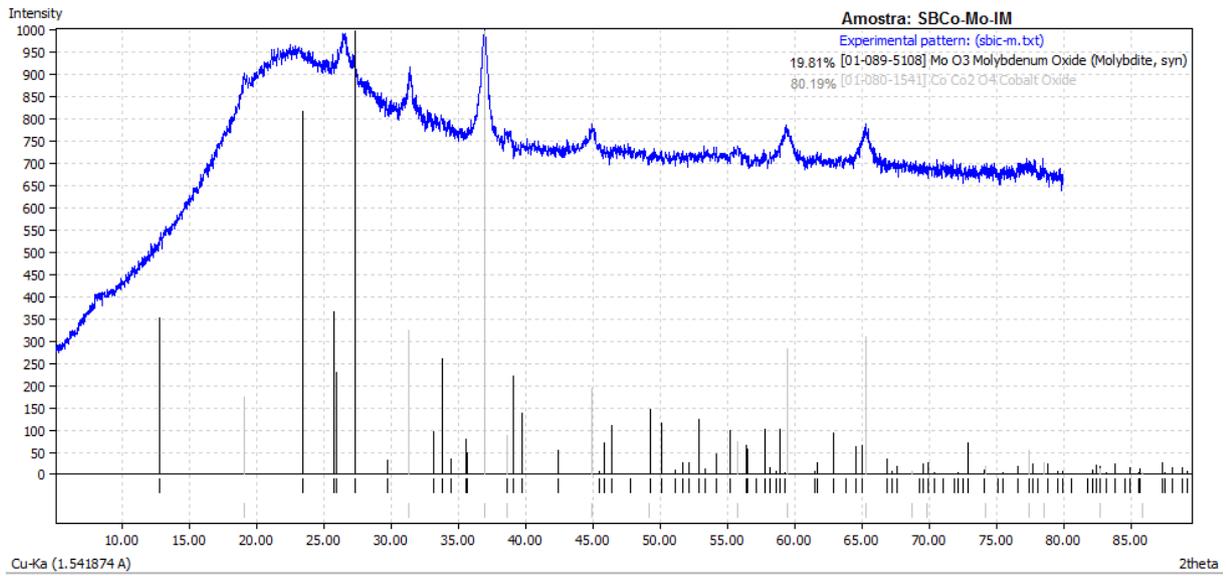
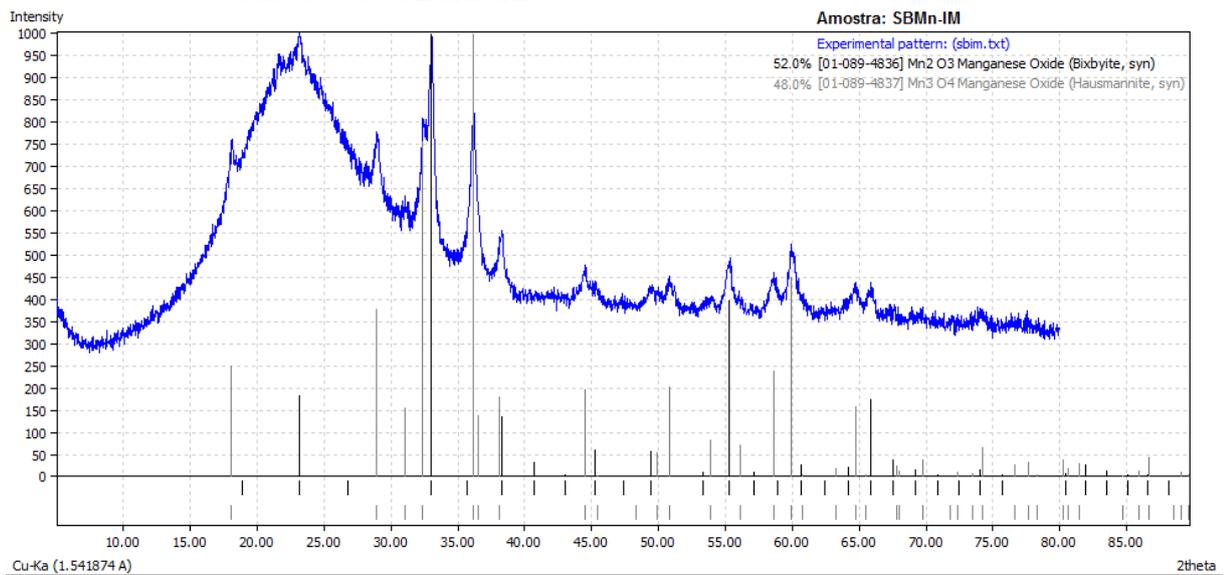
ZOU, X. H.; QI, S. X.; SUO, Z. H.; AN, L. D.; LI, F. Activity and deactivation of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for low-temperature CO oxidation. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 5, p. 784–788, 2007.



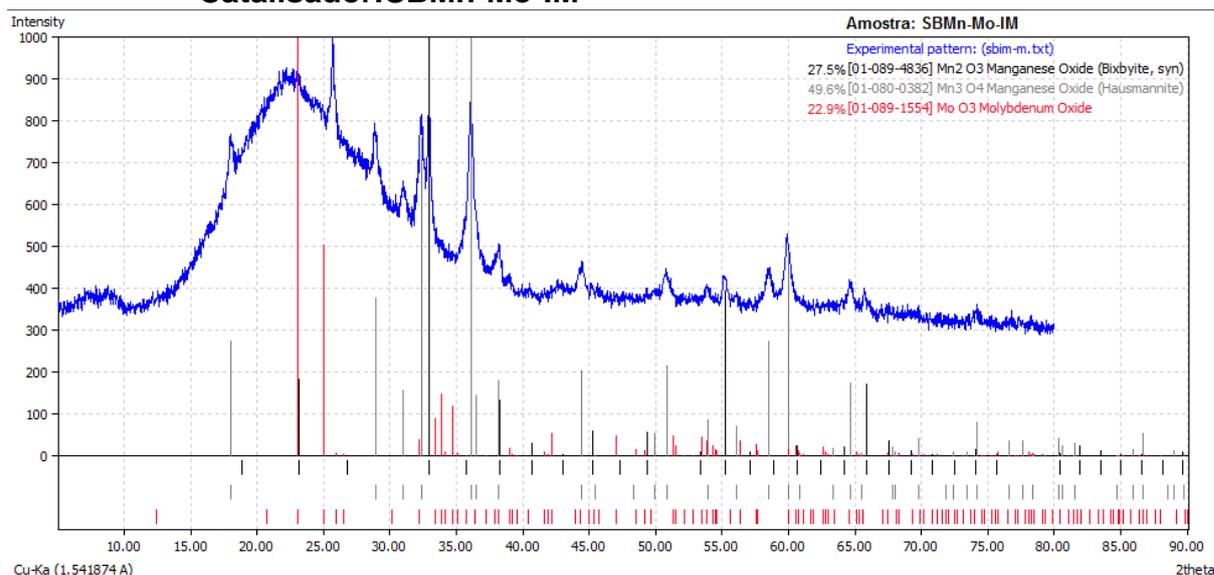
## APÊNDICE A– REFINAMENTOS DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X

## Catalisador: SBCo-DP

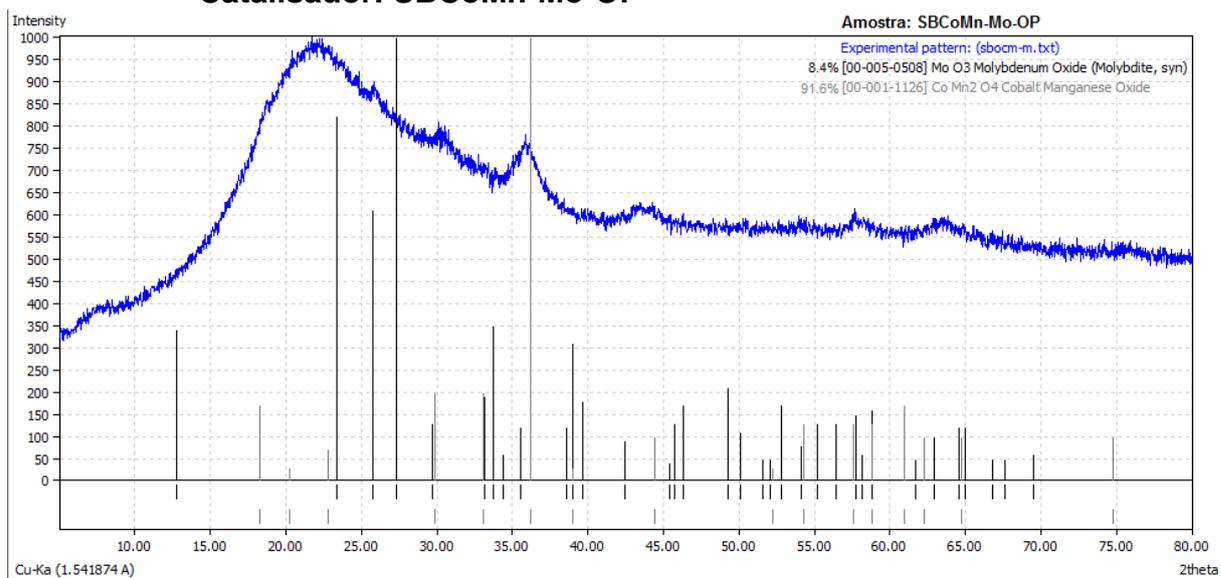
Catalisador: Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>

**Catalisador: SBCo-Mo-IM****Catalisador: SBMn-IM**

### Catalisador: SBMn-Mo-IM



### Catalisador: SBCoMn-Mo-OP



**Catalisador: SBCoMn-Mo-IM**