



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUIMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Hadma Sousa Ferreira

**"DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO OU ÓXIDO
DE ZIRCONIO SULFATADO PARA A REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO
COM PROPANO"**

Salvador
2004

Hadma Sousa Ferreira

**"DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO OU
ÓXIDO DE ZIRCÔNIO SULFATADO PARA A REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE
NITROGÊNIO COM PROPANO"**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.a Dr.a Maria do Carmo Rangel

Salvador-Bahia

2003

Ferreira, Hadma Sousa.

Desenvolvimento de Catalisadores de óxidos de ferro ou óxido de zircônio sulfatado para a redução de óxidos de nitrogênio com propano/Hadma Sousa Ferreira.--- Salvador: UFBA, 2003.

150f.

Orientador: Pra. Dra. Maria do Carmo Rangel

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. 2003

1. Catálise. 2. Catálise Ambiental. 3. Redução de NO. 4. Catalisador sulfatado de ferro. 5. catalisador sulfatado de zircônio. I. Título.

"A fé é o fundamento da esperança, é uma certeza a respeito do que não se vê. Foi ela que fez a glória dos nossos antepassados. Pela fé reconhecemos que o mundo foi formado pela palavra de Deus e que as coisas visíveis se originaram do invisível."

Hebreus 11,1

*À Deus, meu rochedo,
meu refúgio, minha cidadela
e meu libertador.*

*À minha mãe, Antônia Sousa,
a quem dedico este trabalho.*

AGRADECIMENTOS

À Professora Dra. Maria do Carmo Rangel por sua orientação durante o desenvolvimento desse trabalho, pelo seu apoio, carinho e pelas oportunidades de crescimento profissional.

Ao Professor Dr. Ernesto A. Urquieta-González pelo carinho, apoio e incentivo durante o período que estive no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

Ao Professor Dr. José Luis Garcia Fierro, pelas análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X.

Ao Professor Dr. Sérgio Gustavo Marchetti, pelas análises de espectroscopia Mössbauer.

Ao Professor Dr. Patrício Reys, pelas análises de dessorção à temperatura programada empregando amônia.

À Professora Dra. Zênis Novais e a Fábio, pelas análises de espectroscopia no infravermelho.

À Professora Maria das Graças Korn, pelas análises de ICP-AES.

À Tereza Simmone, minha "irmã de alma", que tanto contribuiu para a realização desse trabalho.

Ao meu amigo Leandro Martins, pelo companheirismo, colaboração e amizade e pelas longas horas de trabalho compartilhadas durante o desenvolvimento dos testes catalíticos.

À Marcelo S. Batista pelo apoio durante a realização dos testes catalíticos.

À minha amiga Soraia J. Oliveira, pela sua valiosa colaboração ao longo desse trabalho.

Aos colegas e amigos do GECCAT, em especial a Lucimar, Antônia, Aleyrand, Edgardo, Renato, Adriana (driqui), Adriana Caíres, Luis, Joselito, Peterson, pela colaboração e apoio durante a realização desse trabalho.

Aos amigos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, em especial a Lilían, Ana Cláudia, Natália, Romilda, Sara, Bene, Sânia, André, Elieser, Carlos, Janete, Álvaro, Uga, Alexandre, pelo apoio e carinho que me dedicaram durante o período que este em São Carlos.

À minha adorada mãe, Antônia, maior amiga e companheira que uma pessoa pode ter e desejar de Deus, e por ser uma *rocha* que me sustentou nos momentos difíceis.

À minha amada irmã, Hadla, por ser minha companheira e amiga; pelas tristezas, sonhos e alegrias que compartilhamos durante toda a nossa vida, pelo amor incondicional e apoio constante.

Aos meus irmãos, Hyrlam, Harlam e Hyderlam pelo carinho e amor que dedicaram durante toda a vida, tão importante nos momentos de dificuldades porque me incentivaram a continuar.

Aos amigos e companheiros, Cristina Mascarenhas e João Ricardo pela torcida e incentivo nos momentos difíceis ao longo destes anos de convivência.

Aos amigos de hoje, amanhã e sempre, Oto e Giovana, Ligia e minha madrinha, Olívia, que torceram e sempre acreditaram em mim.

A todos os funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, em especial Cristóvão, Egidia, *Alice*, Paulo, Judite, Ana e Eliomar.

À indústria Tecumseh do Brasil pelo fornecimento de gelo seco.

Ao CNPq pela bolsa de pesquisa.

À todas as pessoas que contribuíram de maneira direta e indireta para a realização desse trabalho, pois “*nenhum homem é uma ilha (...)*” .

O Silêncio

*A noite está linda, linda, muito bela!
Olho as árvores da minha janela;
Seus galhos começam a gotejar.
As gotinhas que caem não incomodam o silêncio.
O silêncio é tão grande que nem vi o tempo passar.
Um ventinho passageiro e o ar torna-se tenso;
Cai uma brisa gostosa e me faz sonhar.
Que silêncio*

*Sobre o azul do céu, pedacinhos de nuvens brancas:
Parecem lã de carneiro, feitas em mantas.
Poucas estrelas ofuscadas pela lua crescente.
Uma nuvem escura esconde a lua
Aparece a seguir uma estrela cadente.*

*Logo a lua voltou a brilhar,
Eu a sonhar e o silêncio a reinar.
Mas uma vez dei uma olhada na rua;
As gotinhas das árvores não mais caíam;
A brisa gostosa transformou-se em noite fria;
O ventinho passageiro passou a incomodar;
A noite ficou escura, não tinha mais lua.
Só o silêncio insistia em ficar.*

*Parei de sonhar e sai da janela.
A noite não estava mais bela.
O relógio da igreja esqueceu de badalar.
Já é meia noite vou me deitar.
Que silêncio.....*

Antonia Sousa

2003

RESUMO

Os óxidos de nitrogênio são responsáveis por três dos maiores fenômenos de poluição global. O *smog* fotoquímico, a chuva ácida e a poluição de água continental por espécies nitrato, assim como o gás estufa, estão associados a compostos de nitrogênio. Nas últimas décadas, várias tecnologias foram propostas e aplicadas para reduzir as emissões de óxidos de nitrogênio, de plantas industriais e do sistema de exaustão de automóveis. A redução seletiva dos óxidos de nitrogênio com hidrocarbonetos (SCR-HC), em presença de oxigênio, tem sido extensivamente estudada como um processo promissor no controle das emissões de NO_x de máquinas à diesel e gasolina com a vantagem de remover também hidrocarbonetos. Considerando estes aspectos, neste trabalho avaliou-se a atividade de catalisadores à base de óxido de ferro e zircônio sulfatado na SCR de óxidos de nitrogênio por propano. O efeito da fonte de sulfato nas propriedades do catalisador foi investigado. Os precursores foram preparados por técnicas de precipitação e impregnados com soluções aquosas de ácido sulfúrico, sulfato de amônio ou sulfato de cobre, seguido de calcinação à 550°C. As amostras foram caracterizadas por análise química, espectroscopia na região do infravermelho com transformadas de Fourier, difração de raios X, análise térmica (TG e DTA), medidas de área superficial específica, dessorção à temperatura programada (TPD de NH₃), espectroscopia Mössbauer e espectroscopia fotoeletrônica de raios X. Os catalisadores foram avaliados na faixa de 150 a 500°C na redução de NO a N₂ por propano. Observou-se a formação da hematita em todas as amostras à base de óxido de ferro. As diferentes fontes de íon sulfato afetaram a área superficial específica dos catalisadores bem como suas atividades. A hematita foi inativa na redução de NO mas, as amostras sulfatadas foram ativas, independentes da fonte de enxofre. O oposto foi notado na conversão do propano. Os catalisadores mais ativos na redução de NO foram as amostras preparadas com sulfato de amônio e sulfato de cobre. No catalisador à base de zircônia foi observada a presença das fases tetragonal e monoclinica, enquanto os sólidos sulfatados apresentaram apenas a fase tetragonal. As áreas superficiais específicas dessas amostras, aumentaram devido ao enxofre. A atividade variou tanto na redução do NO, como na oxidação do propano dependendo da fonte do sulfato. O catalisador mais ativo foi aquele preparado com sulfato de cobre. Concluiu-se que os catalisadores à base de zircônia são mais promissores para a SCR de óxidos de nitrogênio por hidrocarbonetos que os óxidos de ferro.

ABSTRACT

Nitrogen oxides are responsible for three of the main phenomena related to global pollution. The photochemical smog, the acid rain and the pollution of continental water by nitrate species, as well as the greenhouse effect, are related to nitrogen compounds. In the last decades several technologies have been proposed and used to reduce the emissions of nitrogen oxides from industries and automobiles. Among them, the selective catalytic reduction (SCR) of nitrogen oxides by hydrocarbons, in oxygen presence, has been extensively studied as a potential process in NO_x emission control for diesel and lean-burn engines with the advantage of removing the hydrocarbons. By considering these aspects, the activity of sulfated iron oxide-based catalysts and sulfated zirconia-based catalysts in the SCR of nitrogen oxides by propane was evaluated in this work. The effect of the sulfate source on the properties of the catalysts was also investigated. The precursors were prepared by precipitation techniques and impregnated with aqueous solutions of sulfuric acid, ammonium sulfate or copper sulfate, followed by calcination at 550°C. Chemical analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermal analysis (DTA, TG), specific surface area measurements, temperature programmed reduction, acidity measurements (ammonia TPD), Mössbauer spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy were used to characterize the samples. Hematite was produced in all iron oxide-based samples and different sulfate sources affected the areas of the catalysts as well as their activities. Hematite itself was almost inactive in NO reduction but the sulfated samples were active, regardless the sulfur source. The opposite was noted in the propane conversion. The most active catalysts in NO reduction were the samples prepared with ammonium sulfate and copper sulfate. The zirconia-based catalyst was made of monoclinic and tetragonal phases but the sulfated samples were only made of the tetragonal phase. The specific surface areas of these samples increased due to sulfur. The activity changed to both NO reduction and propane oxidation depending on the sulfate source. The most active catalysts were those prepared with copper sulfate. It was concluded that zirconia-based catalysts are more promising catalysts to (SCR) of nitrogen oxides by hydrocarbons.

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pg.
Figura 2.1. Ciclo do Nitrogênio.....	10
Figura 2.2. Estrutura do cristal fluorita. (a) cela unitária com arranjo c.c.p de cátions.(b) e (c) estrutura com arranjo cúbico de ânions. (d) relação da dimensão da cela unitária para o cubo de ânion primitivo.....	25
Figura 2.3. Modelo proposto por Yamaguchi.....	33
Figura 2.4. Modelo proposto por Kustov e col	35
Figura 2.5. Processo de formação de um complexo superácido, Fe_2O_3/SO_4^{2-}	38
Figura 2.6. Modelo da estrutura de um superácido, $Fe_2O_3-SO_4^{2-}$	39
Figura 3.1. Esquema de montagem do teste catalítico	67
Figura 3.2. Representação da montagem das colunas empacotadas no cromatógrafo.....	68
Figura 4.1. Espectros no infravermelho do precursor hematita. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.....	70

- Figura 4.2. Espectros no infravermelho da hematita (amostras calcinadas). H representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%**71**
- Figura 4.3. Termogramas de DTA dos precursores dos catalisadores. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.....**74**
- Figura 4.4. Termogramas de TG dos precursores dos catalisadores. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1%.....**75**
- Figura 4.5. Difractogramas de raios X das amostras obtidas. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.....**76**
- Figura 4.6. Perfil de TPD de NH_3 das amostras obtidas. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.....**80**
- Figura 4.7. Espectros Mössbauer dos catalisadores à base de ferro antes e após o teste catalítico. H representa hematita, SC1 sulfato de cobre 1%**82**
- Figura 4.8. Espectros Mössbauer dos catalisadores à base de ferro antes e após o teste catalítico. H representa hematita, SA sulfato de amônio.....**83**
- Figura 4.9. Espectros Mössbauer dos catalisadores à base de ferro antes e após o teste catalítico. H representa hematita, SC05 sulfato de cobre 1% e AS ácido sulfúrico.....**84**

- Figura 4.10. Espectro do nível 2p do Cu antes e após a reação. H representa hematita, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 solução de sulfato de cobre 1%.....**86**
- Figura 4.11. Espectro do nível 2p do ferro antes e após a reação. H representa hematita, SA sulfato de amônio e AS ácido sulfúrico.....**87**
- Figura 4.12. Espectro do nível 2p do ferro antes e após a reação. H representa hematita, SC1 de cobre 1% e SC05 sulfato de cobre 0,5%.....**88**
- Figura 4.13. (a) Conversão de propano e (b) Conversão de NO a N₂ em função da temperatura. Condições de reação: 0,3% NO, 1,8% O₂, 0,3% C₃H₈, balanço.150 mg de catalisador e vazão total de 50mL.min⁻¹(GHSV = 15 000 h⁻¹).....**91**
- Figura 4.14. Espectros no infravermelho do precursor da zircônia. Z representa zircônio, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.....**92**
- Figura 4.15. Espectros no infravermelho da zircônia (amostra calcinada). Z representa zircônio, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e ZSC1 sulfato de cobre 1%..... **94**
- Figura 4.16. Termogramas de TG dos precursores dos catalisadores. Z representa zircônia, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1%.....**96**
- Figura 4.17. Termogramas de DTA dos precursores dos catalisadores. Z representa zircônia, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1%.....**97**

- Figura 4.18. Difratoformas de raios X dos catalisadores novo. Z representa zircônia, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.....**98**
- Figura 4.19. Difratoformas de raios X dos catalisadores usados. Z representa zircônia, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.....**99**
- Figura 4.20. Perfil de TPD de NH₃ das amostras obtidas. Z representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.....**103**
- Figura 4.21. Espectro do nível 2p do cobre antes e após a reação. Z representa hematita, SC05 sulfato de cobre 0,5%**106**
- Figura 4.22. Espectro do nível 2p do enxofre antes e após a reação. Z representa hematita, SC1 sulfato de cobre 1,0%.....**107**
- Figura 4.23. Espectro do nível 2p enxofre antes e após a reação. Z representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio.....**108**
- Figura 4.24. (a) Conversão de propano e (b) Conversão de NO a N₂ em função da temperatura. Condições de reação: 0,3% NO, 1,8% O₂, 0,3% C₃H₈, balanço.150 mg de catalisador e vazão total de 50mL.min⁻¹(GHSV = 15 000 h⁻¹).....**110**

ÍNDICE DE TABELAS

	Pg.
Tabela 2.1. Propriedades físicas do zircônio, titânio e háfnio.....	26
Tabela 2.2. Força ácida de sólidos e líquidos superácidos determinada pelo método do indicador de Hammett.....	31
Tabela 3.1. Nomenclatura das amostras preparadas.....	48
Tabela 4.1. Resultados de análise química do catalisadores preparados. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.....	72
Tabela 4.2. Distâncias interplanares (d) encontradas para as amostras a base de hematita. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.....	77
Tabela 4.3. Áreas superficiais específicas (Sg) dos catalisadores obtidos. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.....	78
Tabela 4.4. Medidas de acidez por TPD de NH ₃ dos catalisadores obtidos. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.....	79

- Tabela 4.5. Parâmetros Mössbauer calculados dos espectros das amostras antes e após o teste catalítico. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5 % e SC1 sulfato de cobre 1,0%.....**81**
- Tabela 4.6. Energias de ligação (eV) e composição superficial dos catalisadores antes e após a reação. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5 % e SC1 sulfato de cobre 1,0%.**85**
- Tabela 4.7. Resultados de análise química do catalisadores preparados. Z representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.....**95**
- Tabela 4.8. Distâncias interplanares (d) encontradas para as amostras de zircônia. Z representa zircônio, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.....**100**
- Tabela 4.9. Áreas superficiais específicas (Sg) dos catalisadores obtidos. Z representa zircônio, AS ácido sulfúrico, AS sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.....**101**
- Tabela 4.10. Medidas de acidez por TPD de NH₃ dos catalisadores obtidos. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.....**102**
- Tabela 4.11. Energias de ligação (eV) e composição superficial dos catalisadores antes e após a reação. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5 % e SC1 sulfato de cobre 1,0%.**105**

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	I
ÍNDICE DE TABELAS	IV
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
1.2. Objetivos	4
1.2.1. Objetivo Geral	4
1.2.2. Objetivos Específicos	4
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Química Ambiental	6
2.1.1. Óxidos de Nitrogênio	6
2.1.1.1. Monóxido Nítrico	7
2.1.1.2. Óxido Nitroso	8
2.1.1.3. Dióxido de Nitrogênio	8
2.1.1.4. Pentóxido de Dinitrogênio	9
2.1.2. Ciclo do Nitrogênio	10
2.1.2.1. Ciclo da Amônia	11
2.1.2.2. Ciclo dos Óxidos de Nitrogênio (NO _x)	11
2.1.3. Processos de Formação dos Óxidos de Nitrogênio	12
2.1.3.1. Mecanismo de Zeldovich	12

2.1.3.2. Mecanismo de Oxidação	13
2.1.3.3. Mecanismo de Radicais livres	13
2.1.3.4. Processos de Combustão	14
2.2. Catálise Ambiental	15
2.2.1. Tecnologia Catalítica na Remoção de Poluentes	16
2.2.2. Aplicações em fonte Estacionarias	17
2.2.2.1. Redução Catalítica Seletiva de óxidos de nitrogênio (NOx)	18
2.3.1. Propriedades Físicas e Químicas dos Óxidos de Zircônio	23
2.3.2. Propriedades Físicas e Químicas dos Óxidos de Ferro	27
2.4. Sólidos Superácidos	29
2.4.1. Óxidos de Zircônio como Sólido Superácido	34
2.4.2. Óxidos de Ferro como Sólido Superácido	37
2.4.3. Preparação dos Catalisadores Sulfatados	39
2.4.3.1. Método de Preparação em Duas Etapas	42
2.4.3.2. Método de Preparação em Uma Etapa	43
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1. Procedência dos Materiais	44
3.2. Preparação dos Catalisadores	45
3.2.1. Método de Preparação dos Catalisadores à Base de Óxidos de Zircônio	46
3.2.2. Método de Preparação dos Catalisadores à Base de Óxidos de Ferro	46
3.2.3. Sulfatação dos Catalisadores	47

3.3. Nomenclatura das amostras	47
3.4. Caracterização dos Catalisadores	48
3.4.1. Análise Química Elementar	49
3.4.1.1. Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES)	49
3.4.1.2. Análise do Teor de Enxofre	51
3.4.2. Difração de Raios X (DRX)	52
3.4.3. Medidas de Área Superficial Específica	53
3.4.4. Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial	56
3.4.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	57
3.4.6. Dessorção à Temperatura Programada (TPD-NH ₃)	59
3.4.7. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)	60
3.4.8. Espectroscopia Mössbauer (MOS-S)	62
3.5. Avaliação Catalítica	64
3.5.1. Ativação dos Catalisadores	64
3.5.2. Avaliação dos Catalisadores	64
CAPÍTULO IV – RESULTADOS	69
4.1. Amostras de Óxido de Ferro	69
4.1.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	69
4.1.2. Análise Química	72
4.1.3. Análise Térmica (DTA e TG)	74

4.1.4. Difração de Raios X (DRX)	76
4.1.5. Medidas de Área Superficial Específica	77
4.1.6. Dessorção à Temperatura Programada (TPD-NH ₃)	78
4.1.7. Espectroscopia Mössbauer (MOS-S)	81
4.1.8. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)	84
4.1.9. Avaliação da Atividade Catalítica	89
4.2. Amostras de Óxido de Zircônio	94
4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	95
4.2.2. Análise Química	96
4.2.3. Análise Térmica (DTA e TG)	97
4.2.4. Difração de Raios X (DRX)	100
4.2.5. Medidas de Área Superficial Específica	102
4.2.6. Dessorção à Temperatura Programada (TPD-NH ₃)	103
4.2.7. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)	106
4.2.8. Avaliação da Atividade Catalítica	110
CAPÍTULO V- DISCUSSÃO	113
CAPÍTULO VI -CONCLUSÕES	123
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	127
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128
ANEXOS	142

CAPÍTULO I

1.1. INTRODUÇÃO

A atmosfera terrestre tem a função de proteger o nosso planeta e todas as suas formas de vida, das radiações cósmicas e eletromagnéticas emitidas pelo Sol, exercendo a função de um grande “cobertor”. Entretanto, o crescimento desordenado da população do planeta e a acelerada atividade industrial, vem nos últimos cento e cinquenta anos, alterando a composição e a concentração dos principais componentes químicos da atmosfera [1].

Os óxidos de nitrogênio (NO_x), os óxidos de enxofre (SO_x), os hidrocarbonetos (HC) e o monóxido de carbono (CO), formados por processos de combustão de fontes móveis e estacionárias, têm contribuído em grande parte, para as emissões de poluentes atmosféricos, causando danos a animais e plantas. Os fenômenos de poluição global como a chuva ácida, o *smog* fotoquímico e o efeito estufa estão relacionados a emissões antropogênicas de óxidos de nitrogênio. Estes compostos são responsáveis por três dos maiores fenômenos de poluição global. Em presença de luz, esses óxidos formam oxidantes fotoquímicos como ozônio, dióxido de nitrogênio e nitrato de peroxiacetila (PAN) [2, 3, 4].

As emissões de compostos de nitrogênio por fontes naturais, bactérias e algas representam cerca de 25% do total das emissões globais. Entretanto, essas emissões não

causam grande impacto quando comparadas com as emissões de fontes industriais. A queima de combustíveis fósseis é considerada outra grande fonte de emissão de óxidos de nitrogênio. A nível global, o nitrogênio atmosférico é convertido em amônia, ácido nítrico, óxido nítrico e retorna a nitrogênio atmosférico através de um sistema complexo de reações de denitrificação, controlado por bactérias, que resultam em uma reversão geral das reações de conversão, mas não necessariamente através da mesma via [5].

Os sérios problemas relacionados às emissões dos óxidos de nitrogênio vêm exigindo padrões de qualidade do ar cada vez mais rigorosos, refletindo uma preocupação mundial por parte de organizações governamentais e não governamentais, assim como de entidades civis. Isto tem exigido o desenvolvimento de tecnologias com processos mais eficientes e seletivos, resultando em baixas concentrações de poluentes.

Os programas para reduzir as emissões de hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono já foram implementados, há muito tempo, em vários países, como Estados Unidos da América e Japão. O impacto causado pelas emissões desses óxidos, tanto por fontes móveis como estacionárias, levou o Conselho do Meio Ambiente dos Estados Unidos, em 1960, a exigir a redução das emissões de óxidos de nitrogênio, NO_x (óxido nítrico, NO e dióxido de nitrogênio, NO₂), das plantas industriais de ácido nítrico [6]. Foram propostas diversas tecnologias empregando catalisadores à base de óxido de vanádio suportado em óxido de titânio (V₂O₅/TiO₂), óxido de tungstênio (ou trióxido de molibdênio) e pentóxido de vanádio nas reações de redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio em presença de amônia [7]. Outras tecnologias, destinadas à decomposição direta do óxido nítrico a nitrogênio ou à redução seletiva de óxido nítrico com hidrocarbonetos em atmosfera rica de oxigênio, também estão em desenvolvimento [8, 9]. Elas envolvem catalisadores à base de cobre ou ferro suportados em zeólitas ou à base de óxido de zircônio ou óxido de ferro sulfatado [10, 11].

A redução catalítica seletiva dos óxidos (SRC) de nitrogênio usando amônia foi a primeira tecnologia a ser empregada na redução dos óxidos de nitrogênio, produzindo nitrogênio elementar, sobre um catalisador de platina, em presença de excesso de oxigênio. A desvantagem do uso da amônia reside no seu alto custo e na exigência de um sistema de armazenamento para evitar a sua degradação. Existe também, a possibilidade de ser formado o trióxido de enxofre (SO_3), um produto indesejável que causa a deposição dos sais de sulfato e danificam o catalisador [12]. Entretanto, existe um grande incentivo ao uso de hidrocarbonetos como redutor no processo SCR para substituir os processos atuais, que empregam amônia. Li e Armor [13] estudaram a redução de óxido nítrico a nitrogênio por metano em presença de oxigênio, observando a eficiência de catalisadores contendo as espécies Co^{2+} , Ni^{2+} ou Mn^{2+} , nessa reação.

Diversos catalisadores têm sido testados na reação de redução de óxidos de nitrogênio por hidrocarbonetos, tais como sistemas à base de cobre ou ferro suportados em zeólitas do tipo ZSM-5 [14, 15, 16]. Entre esse materiais, as zeólitas do tipo Cu-ZSM-5 foram consideradas as mais promissoras. Entretanto, observou-se que esses catalisadores apresentaram forte inibição da atividade catalítica em presença de oxigênio e em presença de água [17]. Dessa forma, os estudos foram intensificados em busca de sistemas alternativos. Recentemente, mostrou-se que sólidos à base de óxidos de zircônio sulfatado (sólido superácido) representam uma alternativa promissora como catalisadores dessa reação [18]. Em estudos anteriores, Hayhurst e Lawrence [19] mostraram que óxidos de ferro e ferro metálico exibem atividade na redução de óxido nítrico (NO) e óxido nitroso (N_2O), usando monóxido de carbono como agente redutor. Por outro lado, Yamaguchi e col. [20] estudaram as propriedades de óxidos de ferro sulfatados e investigaram o mecanismo de geração de sítios ácidos fortes pela adição de pequenas quantidades de íon sulfatado a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), empregada na isomerização do ciclopropano.

Considerando esses aspectos, nesse trabalho, foram desenvolvidos catalisadores à base de óxidos de ferro e de zircônio sulfatados, destinados à redução de óxidos de nitrogênio com propano em presença de oxigênio. Foi avaliado o efeito da temperatura, do precursor de sulfato (ácido sulfúrico, sulfato de amônio e sulfato de cobre), bem como a influência do cobre. O estudo visa à obtenção de novos catalisadores, com propriedades adequadas, mais viáveis do ponto de vista econômico, destinados ao abatimento de óxidos de nitrogênio (NOx) emitidos por fontes estacionárias.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

Desenvolver catalisadores à base de óxidos de ferro e de zircônio sulfatados, destinados à redução catalítica seletiva (SCR) de óxidos de nitrogênio com propano, visando o seu emprego em fontes estacionárias.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Preparar e caracterizar sólidos à base de óxido de ferro e óxido de zircônio.
- Avaliar o efeito do íon sulfato nas propriedades texturais e catalíticas dos óxidos de ferro e de zircônio.
- Comparar o desempenho de catalisadores à base de óxido de ferro com catalisadores à base de óxido de zircônio.
- Avaliar a influência do cobre nos catalisadores sulfatados à base de óxido de ferro e de zircônio.
- Estabelecer a fase ativa de catalisadores à base de óxido de ferro e de zircônio sulfatado, de modo a permitir o projeto de sistemas otimizados.
- Estudar o desempenho dos catalisadores na presença de oxigênio.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Química Ambiental

A Química Ambiental, segundo Manahan [21], consiste no estudo das fontes, reações, transportes, efeitos e interações das espécies químicas na água, no solo, no ar; dos efeitos da tecnologia moderna e do seu impacto na saúde do homem bem como na vida de animais e plantas. A Química Ambiental tem como função estabelecer a natureza e a quantidade das espécies poluentes no ambiente, em níveis de traços (parte por trilhão). Nas últimas décadas, a emissão de gases poluentes no ar tornou-se o maior campo de atuação dessa área do conhecimento científico.

A poluição do ar é um dos principais problemas em áreas urbanas e industrializadas, onde o fluxo de ar limpo das áreas vizinhas não é suficiente para dispersar o acúmulo de poluentes. As fontes naturais produzem muito mais poluentes que as artificiais, mas as emissões naturais são amplamente dispersas e não contribuem agressivamente para os problemas de poluição urbana. Em sua maioria, as fontes antropogênicas são industriais [12].

Segundo Jardim [22], a química voltada para os processos ambientais não é algo novo, ao contrário, existem dados sobre estudos ambientais, desde o século dezessete, em

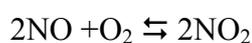
registros do Reino Unido sobre a extração de carvão. Algumas publicações desta época já mostravam uma análise detalhada da qualidade do ar, em importantes cidades na Inglaterra. Entretanto, a partir dos anos oitenta, e até nos dias de hoje, a questão ambiental passou a ser tema de discussões por parte de organizações governamentais e não-governamentais em todo o mundo. A atual exigência para reduzir e controlar as emissões de gases tóxicos de nitrogênio, monóxido de carbono e óxido de enxofre permitiram o desenvolvimento de processos e tecnologias visando à melhoria da qualidade do ar, com processos eficientes e seletivos, com baixas concentrações de poluentes [8]. Dentre os poluentes atmosféricos, serão considerados os óxidos de nitrogênio e os aspectos relacionados a seus efeitos sobre o homem e o ambiente, além, do ciclo desses óxidos na natureza.

2.1.1. Óxidos de Nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio incluem os compostos N_2O , NO/N_2O_2 , NO_2/N_2O_4 , N_2O_3 , N_2O_5 e NO_3 (instável), em que a barra separa os compostos que estão em equilíbrio reversível. Os óxidos de nitrogênio participam de uma série de reações químicas e fotoquímicas na atmosfera, que dão origem aos ácidos nítrico e nitroso responsáveis pela chuva ácida e *smog* fotoquímico [17]. O conhecimento das propriedades mais importantes dos compostos de nitrogênio permite compreender suas implicações sociais e industriais.

2.1.1.1. Monóxido de Nitrogênio

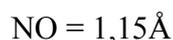
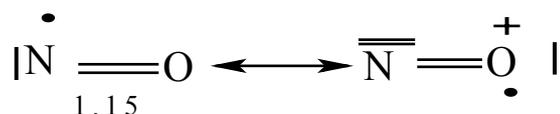
O monóxido de nitrogênio (NO) é um gás incolor à temperatura ambiente. Em contato com o ar e com a luz, transforma-se rapidamente em dióxido de nitrogênio (NO_2) [23]:



É oxidado a ácido nítrico por agentes oxidantes fortes; reduzido a óxido nitroso por dióxido de enxofre e a hidroxilamina (NH₂OH) pelo íon cromo em solução aquosa. É termodinamicamente instável a 25°C e 1atm e a altas pressões e a baixas temperaturas (30-50°C) é decomposto rapidamente [24]:

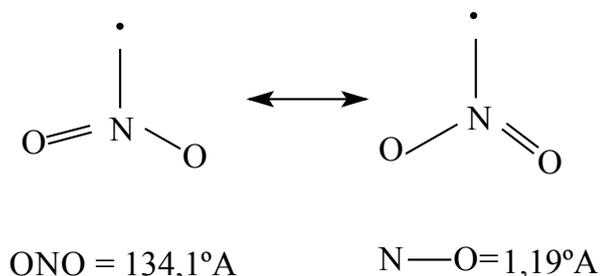


O monóxido nítrico possui um elétron desemparelhado e, em concordância com a teoria do orbital molecular (MOT), este elétron ocupa orbital π^* antiligante podendo formar o íon nitrosonio (NO⁺) que é isoeletrônico com o monóxido de carbono (CO) e, como este, forma complexo nitrosil com metais de transição. É paramagnético e sua estrutura pode ser representada como [25]:



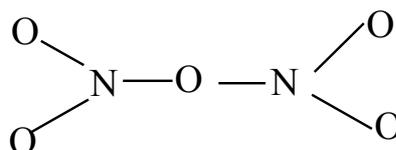
Em muitas reações, o monóxido nítrico (NO) pode ser considerado como um ácido de Lewis, recebendo elétrons nos orbitais π^* antiligantes para formar intermediários do tipo NO^{δ+} ou NO^{δ-}, dependendo da natureza da espécie doadora de elétrons [24]. As emissões de monóxido nítrico na baixa atmosfera são causadas, principalmente, por processos de combustão de fontes móveis e estacionárias. Produzido industrialmente pela oxidação de amônia, esse gás não é irritante, mas pode reagir com a hemoglobina formando a metahemoglobina. O limite de tolerância, TLV ou TL (“threshold limit values”) é o valor máximo permitido, de acordo com a legislação brasileira, a que um indivíduo pode ficar exposto em níveis de poluentes gasosos durante uma jornada de trabalho de oito horas por dia. Em particular, os valores de TLV-TWA do monóxido nítrico são 25 ppm [8].

pulmonar e inflamações auditivas. Os valores de TLV – TWA são próximos a 3ppm [8]. É paramagnético e sua estrutura pode ser representada como [24, 30]:

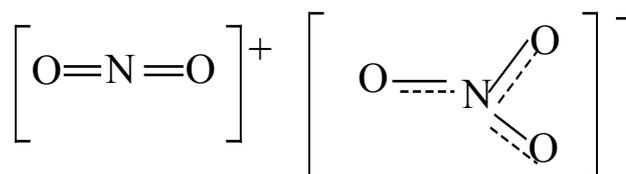


2.1.1.4. Pentóxido de Dinitrogênio

O pentóxido de dinitrogênio (N_2O_5) é um composto instável, formado somente em temperaturas muito baixas. Sua estrutura pode ser representada por:



em que o grupamento duplo N—O—N apresenta um ângulo de ligação próximo de 180° [25]. À temperatura ambiente, este composto existe sob a forma iônica $\text{NO}_2^+ - \text{NO}_3^-$. O pentóxido de nitrogênio pode ser formado via oxidação do composto N_2O_4 , pelo ozônio, pela interação do NO_3^- com NO_2^+ ou pela hidratação de ácido nítrico [30]. O íon nitrônio (NO_2^+) é linear, simétrico e apresenta distância de ligação N—O igual a $1,154\text{Å}$. O íon nitrato (NO_3^-) é simétrico e planar. A estrutura cristalina desse óxido consiste de cátion nitril (NO_2^+) e ânion nitrato (NO_3^-) como mostra o esquema a seguir [24]:



2.1.2. Ciclo do Nitrogênio

O conceito de "Ciclo do Elemento" é empregado para elementos que circulam dinamicamente entre a litosfera, hidrosfera, biosfera e a atmosfera. Os componentes químicos são estudados dentro desses reservatórios, segundo suas fontes, distribuições e sorvedouros. A quantidade de materiais traços na atmosfera e a magnitude de seus fluxos podem ser sumarizadas em termos do ciclo global. A troca contínua de nitrogênio entre a atmosfera, o solo, o oceano, e os organismos vivos, é chamado Ciclo do Nitrogênio [31]. A importância desse ciclo reside na variedade de processos abióticos e biológicos que ocorrem e no envolvimento de muitos compostos nas fases gasosa, líquida e sólida. Como apresentado na Figura 2.1, os compostos de nitrogênio contribuem para o conteúdo total das emissões atmosféricas contemporâneas.

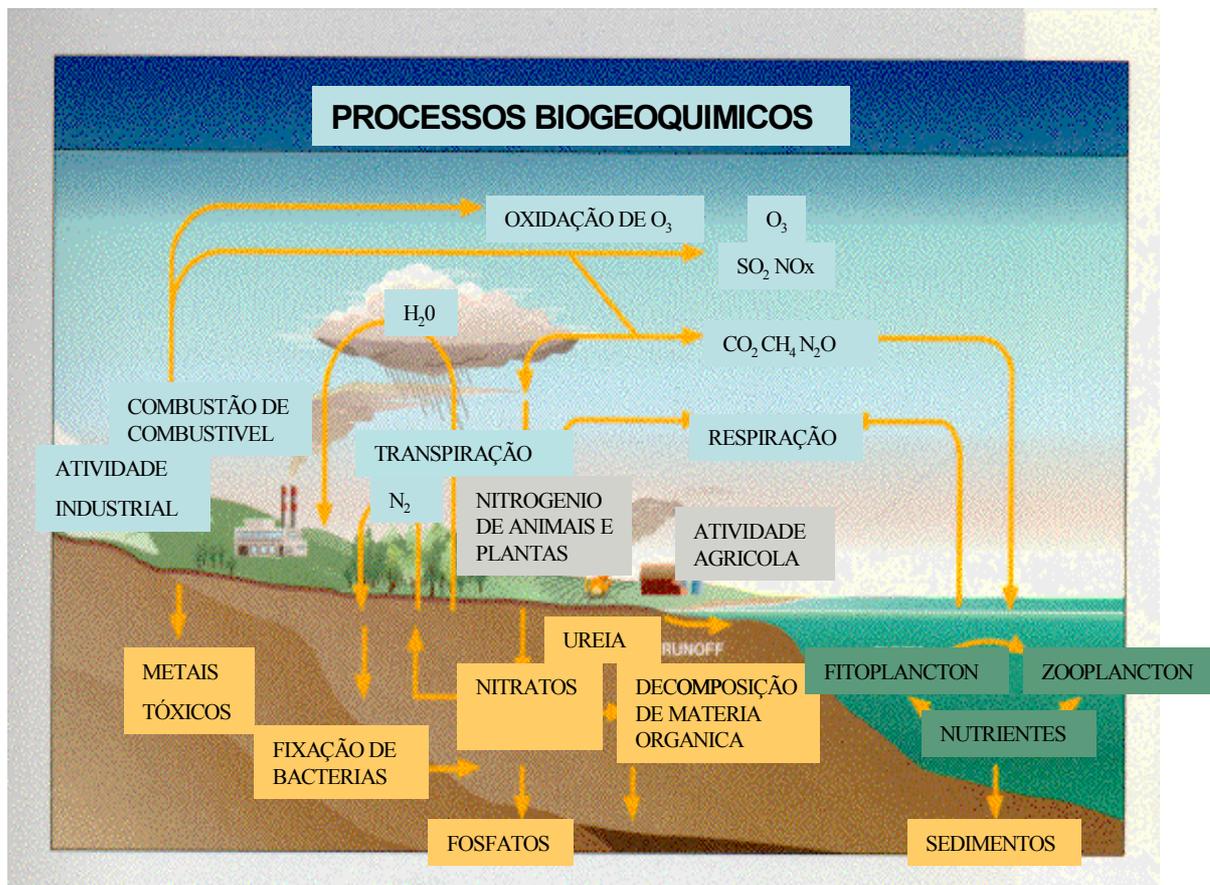


Figura 2.1. Ciclo do Nitrogênio [32]

O nitrogênio está relacionado às várias formas de impacto humano no ambiente natural [33]. Na atmosfera, o nitrogênio é convertido em amônia, ácido nítrico e óxido nítrico, retornando a nitrogênio atmosférico através de complexas reações de denitrificação, controladas bacterionalmente ou por emissões antropogênicas. O *smog* fotoquímico, a precipitação ácida, a poluição de água continental por nitratos e o gás estufa estão associados a compostos de nitrogênio [34]. No ciclo do nitrogênio podem ser considerados ainda, outros processos, dentro do ciclo total, como o ciclo da amônia, o ciclo dos óxidos de nitrogênio e o ciclo da fixação/ denitrificação [31].

2.1.2.1. Ciclo da Amônia

A mais importante fonte de amônia atmosférica é a amonificação e volatilização de excremento animal. As contribuições por fontes antropogênicas, resumem-se quase que exclusivamente à produção de fertilizantes e processos que envolvem combustão. Na atmosfera, uma parte da amônia é oxidada a óxidos de nitrogênio e outra parte, forma NH_4^+ ou $\text{NH}_{3(g)}$ que precipita via deposição seca [5].

2.1.2.2. Ciclo dos Óxidos de Nitrogênio (NOx)

Os óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) são poluentes atmosféricos de grande impacto ambiental. Eles são produzidos por processos de combustão em máquinas de combustão interna, pela reação direta entre o nitrogênio e oxigênio durante a queima de combustíveis contendo nitrogênio e pela conversão de NO a NO_2 em presença de espécies como HO, RO_2 ($\text{R}=\text{CH}$, CH_2 , NH , CN) e O_3 . Os processos microbiológicos no solo, os relâmpagos e a queima de florestas são, provavelmente, as menores fontes de emissões de óxidos de nitrogênio [35]. O sistema de exaustão de veículos a diesel e a gasolina, são as fontes de maior impacto nos centros urbanos.

As emissões gasosas dos compostos NO e NO₂ são balanceadas pela deposição seca e úmida das espécies NO₃⁻, NO e NO₂. Na atmosfera, os óxidos de nitrogênio são convertidos a ácido nítrico, via oxidação fotoquímica, e contribuem para a deposição úmida [35, 36]. A deposição seca ocorre principalmente na precipitação da espécie NO₃⁻, podendo ser gerados pela decomposição térmica do composto N₂O₅:



Os radicais, assim gerados, sofrem processos de fotólise, sendo considerados oxidantes importantes durante a noite, quando as concentrações tendem a aumentar. Assim, as emissões antropogênicas de óxidos de nitrogênio ocorrem principalmente em áreas urbanas [37]. O nível de óxidos de nitrogênio emitido por fontes estacionárias, a exemplo plantas de energia, é favorecida cinética e termodinamicamente por temperaturas elevadas e excesso de oxigênio. Para reduzir as emissões de monóxido de nitrogênio, muitos processos industriais operam com temperaturas da chama reduzida, recirculação do gás exaustão, resfriamento de ar e uso de gás inerte [29].

2.1.3. Processos de Formação dos Óxidos de Nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) são subprodutos indesejáveis na combustão de combustíveis em caldeiras industriais, máquinas industriais, turbinas a gás e algumas operações químicas como a produção de ácido adípico e ácido nítrico, via oxidação da amônia. Esses óxidos são formados pela oxidação de nitrogênio atmosférico ou pela oxidação de compostos de nitrogênio presentes nos combustíveis, através de três mecanismos:

2.1.3.1. Mecanismo de Zeldovich

Este mecanismo, também conhecido como NO_x térmico, envolve a reação entre o nitrogênio e o oxigênio em temperaturas elevadas, sendo fortemente dependente da

temperatura. A formação dos óxidos de nitrogênio (NO_x) ocorre de acordo com as etapas descritas pelas equações (1) a (3) [12]:



2.1.3.2. Mecanismo de Oxidação

Este mecanismo ocorre quando combustíveis contendo nitrogênio, como carvão e óleos derivados de petróleo são queimados. Em misturas ricas em hidrocarbonetos, compostos de nitrogênio em fase gasosa são rapidamente convertidos a ácido cianídrico, que é convertido posteriormente a espécies aminas. Estas espécies são oxidadas a monóxido de nitrogênio que ao chegar à atmosfera, é convertido em dióxido de nitrogênio através das reações descritas pelas equações (4) a (7) [12, 38]:



2.1.3.3. Mecanismo de Radicais Livres

Este mecanismo ocorre quando concentrações de espécies como O[•], OH[•] e H[•], presentes na queima de hidrocarbonetos, não atingem o equilíbrio. Neste caso, os radicais reagem com moléculas de nitrogênio formando ácido cianídrico e radicais CN[•] de acordo com as Equações (8) a (10) [38].



A quantidade de cianeto formada é oxidada posteriormente, formando monóxido de nitrogênio. Este mecanismo ocorre em processos de combustão ricos em combustível (razão não estequiométrica ar/ combustível) [39].

As maiores fontes de emissão de óxidos de nitrogênio são os processos de combustão de combustíveis, em máquinas e plantas de energia. Processos de combustão incompletos geram grande quantidade de resíduos, que são lançados na atmosfera. Os materiais particulados e monóxido de carbono são também emitidos durante o processo de combustão. Nos últimos anos os processos de combustão, de uma forma geral, tem sido tema de muitos estudos [41].

2.2.4. Processos de Combustão

Os combustíveis são fontes de energia e, entre eles, os hidrocarbonetos são os principais representantes. Em temperaturas elevadas, são rapidamente oxidados pelo oxigênio atmosférico, gerando energia (calor), dióxido de carbono e água. Dependendo da razão ar/ combustível, o processo pode formar monóxido de carbono, altamente prejudicial à saúde humana. Em escala global, grande quantidade de monóxido de carbono e água também são lançadas na atmosfera. As emissões de água não são significativas para a poluição ambiental devido seu ciclo natural [40]. Entretanto, as emissões de monóxido e dióxido de carbono, constituem um problema ambiental, porque as fontes sorvedouras e o fluxo de ar limpo não são suficientes para dispersar esses gases, principalmente em áreas urbanas. O monóxido de carbono é extremamente tóxico, exibindo afinidade com a hemoglobina da ordem de 210

vezes mais que com o oxigênio. Exposições prolongadas a níveis acima de 9ppm podem levar à redução da atividade mental em alguns indivíduos [2].

No processo de combustão, os átomos de oxigênio participam de reações em cadeia e a constante de equilíbrio ($3,5 \times 10^{-3}$) em temperaturas acima de 2500K favorece a formação de monóxido de nitrogênio, como mostram as Equações (11) a (13) [39]:



A presença do ânion CN^- , na combustão de hidrocarbonetos, leva à rápida formação de ácido nítrico. Se o combustível contém nitrogênio orgânico, pode ser convertido em amônia ou a cianeto de hidrogênio que também é oxidado a óxido nitroso. O controle das emissões de óxidos de nitrogênio, nos processos de combustão, pode ser realizado empregando-se as seguintes medidas: controle da temperatura de operação da chama; razão ar/combustível mais próxima possível da estequiométrica; ou uso de combustores catalíticos. A combustão catalítica é no momento, uma tecnologia atrativa e tem encontrado aplicação em vários processos industriais, especialmente em turbinas a gás [40] e em plantas de geração de energia [41].

2.2. Catálise Ambiental

A catálise ambiental é uma ciência relacionada ao desenvolvimento de tecnologias, metodologias e processos aplicados à “química verde”, constituindo as denominadas tecnologias “limpas”. As tecnologias limpas incluem processos ambientalmente limpos que ajudam a proteger a camada de ozônio, a combater o efeito estufa, a controlar as

emissões automotivas, na conversão de compostos de enxofre e VOC's (compostos orgânicos voláteis), e no tratamento de resíduos sólidos e líquidos [42].

Ao longo das últimas décadas, várias tecnologias foram propostas e aplicadas no controle das emissões de poluentes na atmosfera. Entretanto, o emprego de sistemas catalíticos na redução, ou eliminação das emissões industriais e veiculares, tem se mostrado mais eficiente e competitivo se comparado a outras tecnologias.

A catálise ambiental adquiriu grande importância no contexto ambiental e sobrepõe-se a outros campos da ciência catalítica, nos seguintes aspectos [43]:

i) encontra aplicação em refinarias e processos químicos e no tratamento das emissões originadas da produção de produtos eletrônicos, papel, couro tanino e no abatimento das emissões de sistemas de exaustão de carros, navios e aeronaves.

ii) opera em condições extremas, em presença de venenos de difícil remoção, velocidades espaciais muito altas e com concentrações muito baixas. Além disso, os catalisadores operam com eficiência, em condições de variações bruscas de composição e diferentes fluxos de alimentação do sistema reacional.

iii) permite adaptar condições de reação e alimentação da mistura reacional para maximizar a conversão ou seletividade em processos catalíticos.

2.2.1. Tecnologia Catalítica na Remoção de Poluentes

A tecnologia catalítica tem como principal área de interesse o desenvolvimento e emprego de catalisadores na remoção das emissões de óxidos de nitrogênio e óxidos de enxofre de máquinas a diesel e a gasolina, da combustão catalítica e na remoção ou controle de VOC's (compostos orgânicos voláteis). O enfoque das pesquisas, nessa área, tem sido nos

mecanismos de reações e identificação dos sítios ativos [29, 44]. A redução catalítica seletiva, por exemplo, é usada para remover simultaneamente óxidos de nitrogênio (NO_x) e hidrocarbonetos de plantas industriais, incluindo plantas de energia, plantas químicas e processos manufaturados. Os sistemas catalíticos comerciais são constituídos por catalisadores de três vias contendo metais nobres (platina, paládio, ródio) para o abatimento das emissões automotivas e catalisadores suportados de vanádio e titânio no controle das emissões de óxidos de nitrogênio de fontes estacionárias, através da reação de redução catalítica seletiva (SCR) usando amônia [17].

2.2.2. Aplicações da Tecnologia Catalítica em Fontes Estacionárias.

Muitas tecnologias vêm sendo propostas e investigadas para diminuir as emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) visando o seu emprego em fontes estacionárias. Dentre as tecnologias comercialmente viáveis, que se encontram em operação atualmente, cinco merecem destaque [45]:

- ✧ redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio (NO_x) usando amônia (SCR);

- ✧ redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio (NO_x) usando hidrocarbonetos (HC-SCR);

- ✧ decomposição de óxido nitroso (N₂O);

- ✧ decomposição de amônia (NH₃);

- ✧ decomposição de monóxido de nitrogênio (NO).

A redução catalítica seletiva é aplicada à redução das emissões de óxidos de nitrogênio por fontes estacionárias como plantas de geração de energia, caldeiras industriais, turbinas a gás e combustão de combustíveis fósseis. A decomposição de óxido nitroso (N₂O) é

usada somente em processos industriais, associados com a produção dos precursores do náilon e do ácido nítrico. A decomposição direta de monóxido de nitrogênio (NO) a nitrogênio e oxigênio, constitui uma tecnologia promissora para remover as emissões de NO e NO₂ de processos de aquecimento, planta químicas e combustão de derivados do petróleo. Por outro lado, o processo de decomposição de amônia, é uma aplicação de grande interesse para reduzir as emissões de óxidos de nitrogênio simultaneamente a redução das emissões de NH₃ de processos indústrias [29].

2.2.2.1. Redução Catalítica Seletiva de Óxidos de Nitrogênio (NOx)

1. Redução Catalítica Usando Amônia

A redução catalítica seletiva (SCR) usando amônia foi introduzida no final da década de setenta, para controlar as emissões de óxidos de nitrogênio (NOx) de plantas de energia térmica e outros processos industriais [29]. Essa tecnologia empregava catalisadores de platina e excesso de oxigênio como reagente [45]. A amônia é um redutor seletivo e, no processo, estão envolvidas as reações descritas pelas Equações (14) a (17):

• reações seletivas



• reações não seletivas



Os gases oriundos da combustão de carvão mineral contendo enxofre, utilizados em caldeiras ou plantas de energia, emitem dióxido de enxofre que, em contato com o ar, oxida dióxido a trióxido de enxofre (SO₃), de acordo com a Equação (18):



No processo de SCR usando amônia o trióxido de enxofre (SO₃) forma sais de sulfato, de acordo com as Equações (19) e (20):



O dióxido de enxofre forma espécies sulfato que promovem a geração de sítios ácidos, que aumentam a adsorção de amônia e a atividade catalítica. Entretanto, a formação de pequenas quantidades de dióxido de enxofre é indesejável, devido à deposição dos sais de sulfato de amônio na superfície do catalisador. Estes sais danificam o reator e diminuem o tempo de vida do leito catalítico [29]. O uso da amônia como agente redutor apresenta algumas limitações no que se refere ao alto custo, difícil manipulação e exigência de sofisticado sistema de armazenamento para evitar sua degradação [12]. Existe grande incentivo para substituir a amônia por hidrocarboneto como agente redutor na redução catalítica seletiva (SCR).

Vários catalisadores tem sido avaliados na redução de óxidos de nitrogênio por amônia, tais como sistemas à base de cobre suportados em zeólitas do tipo Faujasita [26] e óxido de vanádio suportado em carbono ativado em óxido de titânio [7].

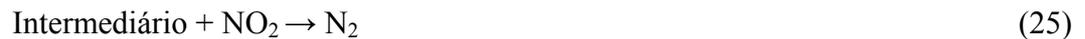
2. Redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio (NO_x) com hidrocarbonetos

A redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio com hidrocarbonetos (HC-SCR) é, no momento, a alternativa mais promissora para diminuir ou remover as emissões dos óxidos de nitrogênio do sistema de exaustão de automóveis e de processos de combustão de plantas industriais [29]. No processo de HC-SCR, o redutor reage em concentrações muito baixas com os óxidos de nitrogênio (ppm), em presença de excesso de oxigênio. Durante a reação de redução, pode ocorrer oxidação paralela do hidrocarboneto pelo oxigênio ou pelos óxidos de nitrogênio com conseqüente formação do dióxido nitrogênio (N₂O) [46]. Dessa forma, a reação formará também outro poluente atmosférico, o dióxido de nitrogênio. Sob condições ideais, o redutor reage primeiramente com o óxido de nitrogênio antes de ser oxidado pelo oxigênio no leito catalítico, formando seletivamente nitrogênio gasoso [46]. O mecanismo de redução seletiva depende das propriedades dos catalisadores usados, do tipo de hidrocarboneto e das condições de reação [47].

Hidrocarbonetos como metano, propano, propeno e n-decano, tem se mostrado promissores na redução catalítica seletiva [13, 14]. Entre eles, o propano é o mais empregado como agente redutor nessa reação, por ser um componente representativo no gás de exaustão automotivo. No processo de combustão do propano, é gerado dióxido de carbono, um importante gás estufa. Entretanto, quando comparado ao metano, o propano possui menor impacto ambiental. O emprego de propano na SCR, conduz à formação de níveis mínimos de resíduos tóxicos (hidrocarbonetos parcialmente oxidados e monóxido de carbono) [28].

O mecanismo de redução de monóxido de nitrogênio usando hidrocarbonetos tem sido investigado por vários autores. Guyuon e col. [48] propuseram um mecanismo para a redução de monóxido nitrogênio sobre um catalisador do tipo Cu-ZSM-5. Este mecanismo

consiste de um processo em duas etapas. Na primeira etapa, ocorreria a oxidação do monóxido de nitrogênio a dióxido de nitrogênio e este seria responsável pela formação de um intermediário. O intermediário formado na primeira etapa reagiria com o hidrocarboneto presente no sistema, como mostram as Equações (21) a (26):



Dessa forma, o oxigênio exerce papel importante na HC-SCR. A ativação de um dos reagentes, monóxido de nitrogênio ou hidrocarboneto, ou a influência sobre os sítios catalíticos são alguns dos possíveis efeitos do oxigênio nessa reação. Segundo Shelef [46], o oxigênio teria as seguintes funções no mecanismo de redução de monóxido de nitrogênio a nitrogênio:

i) converter monóxido de nitrogênio a dióxido de nitrogênio na fase gasosa ou na superfície;

ii) ativar o hidrocarboneto pela formação de um intermediário oxigenado na superfície;

iii) oxidar o íon metálico ativo no sítio a Cu^{2+} , por exemplo, ou manter adequada a razão $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$

Diversos estudos de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa, e a análise cinética isotópica, sugerem que o oxigênio tem como papel principal, reduzir a formação de sítios de oxidação estáveis e participar da formação da espécie $\text{NO}_2^{\delta+}$. Esta espécie, ativa na reação, formada via interação do NO com o oxigênio adsorvido na superfície do catalisador, reage com metano e inicia a reação. Entretanto, quando a conversão do metano não é suficiente para remover todo o intermediário oxigenado produzido na superfície, o catalisador desativa rapidamente [49].

Um outro mecanismo para essa reação foi proposto por Paul [50]. O modelo desse mecanismo sugere a presença de espécies nitrato na superfície dos catalisadores de óxidos suportados. Essas espécies seriam decompostas pelas excitações térmicas e reações entre as espécies NO_3^- e NH_4^+ na SCR de amônia. A reação entre NO_3^- e derivados de hidrocarbonetos, levaria à formação de produtos parcialmente oxidados. Nitratos instáveis na superfície seriam formados sob condições oxidantes, gerando sítios de adsorção capazes de coordenar dois ligantes, NO_3^- e NH_4^+ ou NO_3^- e espécies derivadas de hidrocarbonetos. Dessa forma, os hidrocarbonetos reagiriam facilmente com espécies NO_x intermediárias, levando à produção de dióxido de carbono como produto final da oxidação [51].

Shimizu e col. [52] mostraram que os fatores intrínsecos afetam a atividade de catalisadores de óxidos de metal de transição na redução seletiva com propano (C_3H_6 -SCR). A atividade catalítica estaria intimamente relacionada à natureza do metal de transição, que influenciaria a propriedade redox dos centros ativos. A atividade seria também dependente da dispersão, coordenação e estados eletrônicos das espécie vizinhas, e do óxido usado como matriz. Em trabalho posterior, Cortes e col. [53] prepararam catalisadores contendo vários metais de transição (platina, paládio, ferro, cobalto, níquel e cobre) suportados em carbono ativado e avaliaram as propriedades desses catalisadores na SCR com propano. Os resultados

encontrados por esses autores, confirmaram que a atividade de catalisadores à base de metais de transição esta intimamente relacionada à propriedades intrínsecas do metal.

2.3. Características e Propriedades dos Óxidos de Metais de Transição

Os óxidos de metais de transição são sólidos inorgânicos de grande interesse para a catálise. Eles possuem propriedades e estruturas que os tornam importantes em muitos processos industriais. Os cátions de metais de transição, por exemplo, apresentam mais de um estado de oxidação, tais como o ferro, que exhibe vários óxidos estáveis, wustita (FeO), magnetita (Fe₃O₄), hematita (α -Fe₂O₃) e maghemita (γ -Fe₂O₃), além de vários oxihidróxidos, como a goetita (α -FeOOH), com diferentes estruturas e com o ferro em diferentes estados de oxidação. Os óxidos com cátions em estado de oxidação mais baixo são mais reativos, comparados a outros com estados de oxidação mais altos [54].

As propriedades dos óxidos de metais de transição são, em parte, atribuídas à presença de orbitais **d** e à natureza da ligação oxigênio-metal. Os níveis **d** parcialmente preenchidos, dos compostos de metais de transição, mostram maior variedade de comportamento eletrônico que outros sólidos. As transições **d-d** envolvem transferência de elétron do estado fundamental para o estado excitado de um íon de metal de transição. Este tipo de transição ocorre com orbitais **d** incompleto, a exemplo, a espécie Fe³⁺ com cinco elétrons no orbital **d**, exhibe propriedades elétricas e magnéticas [55].

As propriedades físicas dos óxidos de transição são resultantes da resposta desses óxidos a estímulos externos (forças físicas). Estas forças são responsáveis pela tensão mecânica, campo elétrico, campo magnético e variação de temperatura. Uma outra propriedade importante desses materiais é a capacidade de adsorver gases na sua superfície. O processo de adsorção pode ser físico (fisiossorção) ou químico (quimiossorção) e difere em

grande parte da superfície do metal. O processo de fisiossorção envolve forças de van der Waals e a quimiossorção uma ligação química entre o substrato e o adsorvente.

A adsorção de moléculas orgânicas e inorgânicas na superfície de óxidos metálicos constitui uma etapa elementar em várias reações de interesse industrial e ambiental. Em particular, o fenômeno de adsorção ocorre em reações de oxidação de monóxido de carbono e hidrocarbonetos, importantes no controle da poluição ambiental [54]. Os catalisadores de óxido de metais de transição são promissores para remover as emissões de poluentes em sistemas de exaustão de processos industriais.

Os óxidos de metais de transição exibem polimorfos, quando submetidos a variações de pressão e temperatura. As transições de fases envolvem mudanças na configuração atômica e de spin. Alguns óxidos exibem politismo, fenômeno associado à diferença nas dimensões c da célula unitária das formas politípicas. Transições como as que ocorrem com a magnetita (Fe_3O_4) envolvem ordenamento de carga. As dimensões da célula unitária podem variar, mas a simetria permanece a mesma em toda a extensão da rede, se a composição for mantida. As transições de fases exibidas por óxidos de metais de transição são de grande interesse em catálise, pois refletem as características físicas e texturais do catalisador. Uma determinada fase pode ser mais ou menos reativa que outra em determinada reação [54]. Parera e col. [57], por exemplo, estudaram as propriedades da zircônia sulfatada e encontraram que a fase monoclinica é menos densa que a fase tetragonal devido à largura da célula unitária, sendo menos ativa em uma série de reações que a correspondente fase tetragonal.

2.3.1. Propriedades Físicas e Químicas dos Óxidos de Zircônio

O zircônio pode ser encontrado na litosfera em suas formas mais comuns, os minérios zircão (ZrSiO_4) e a badeleíta (ZrO_2). Na forma de badeleíta, apresenta uma estrutura

correspondente ao mineral fluorita (CaF_2) (Figura 2.2), com número de coordenação sete na forma monoclinica e oito na forma cúbica. A estrutura da cela unitária à temperatura ambiente é hexagonal de empacotamento denso (h.c.c) e cúbico de face centrada (c.c.c) a temperaturas elevadas [59].

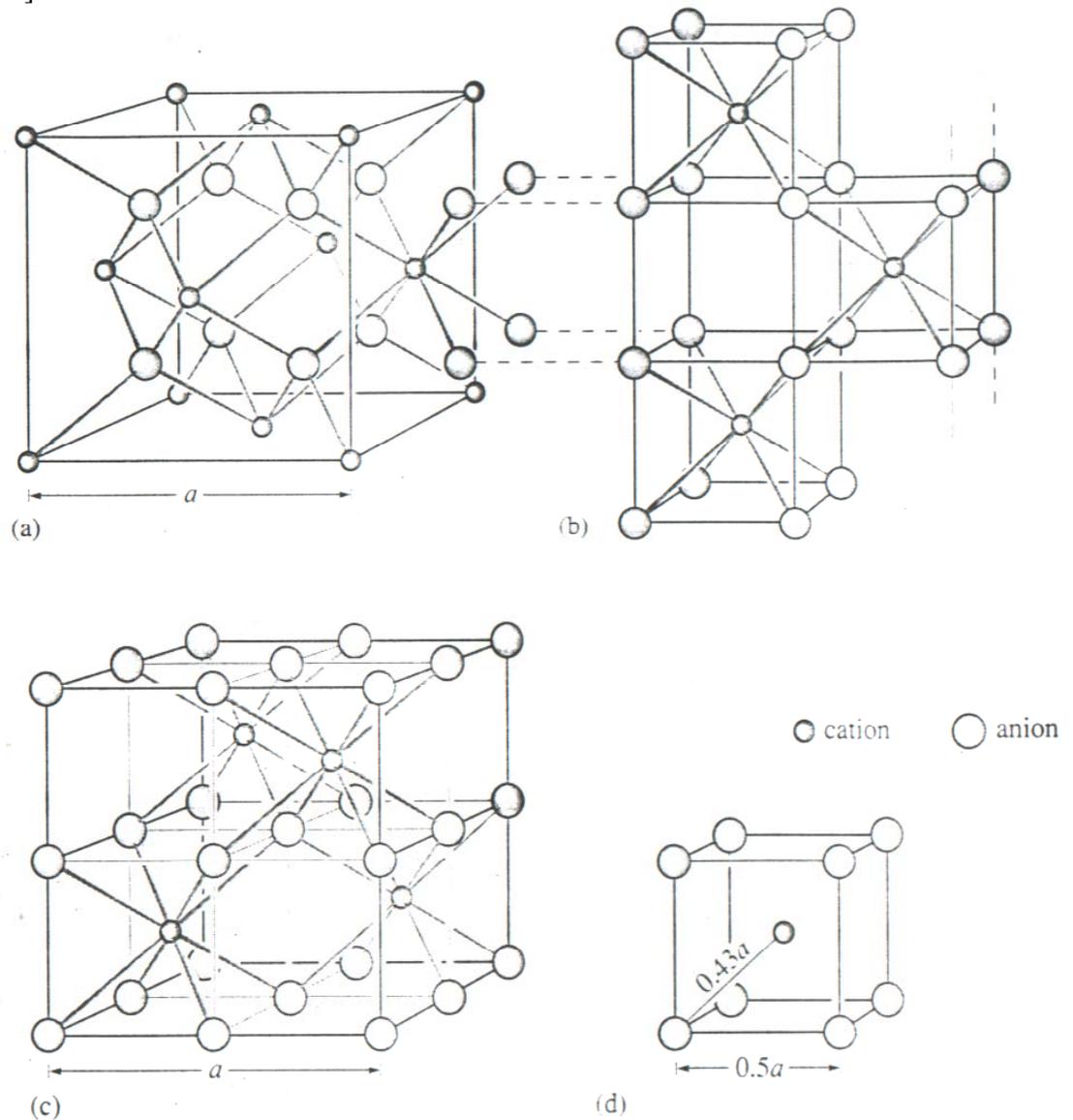


Figura 2.2. Estrutura do cristal fluorita. (a) cela unitária com arranjo cúbico de face centrada de cátions. (b) e (c) estrutura com arranjo cúbico de ânions. (d) relação da dimensão da cela unitária para o cubo de anion primitivo [60].

A estrutura da fluorita confere ao óxido de zircônio a propriedade de condutividade iônica, através da migração dos oxigênios nos sítios intersticiais [60], e a existência de três fases cristalinas. A fase monoclinica (M), é estável acima de 1100°C, possui átomos de zircônio com número de coordenação sete e apresenta estrutura consistindo de dois arranjos de átomos de oxigênio [61]. A fase tetragonal (T), ocorre em torno de 1100°C; é caracterizada pela presença de um átomo de zircônio com número de coordenação oito e dois arranjos de átomos do oxigênio com comprimento de ligação de 2,445Å e 2,065Å [61]. A fase cúbica (C), apresenta cada átomo de zircônio cercado por oito átomos de oxigênio equidistantes e cada átomo de oxigênio está tetraedricamente coordenado por quatro átomos de zircônio.

Tabela 2.1. Propriedades físicas do zircônio, titânio e háfnio [59].

Propriedades	Ti	Zr	Hf
Densidade ($\rho/g.cm^{-3}$)	4,54	6,53	13,3
Ponto de fusão (P.f./K)	1950	2130	2470

O zircônio e os elementos do seu grupo (titânio e háfnio) diferem dos outros elementos de transição que os seguem, por possuírem forte tendência a exibirem estados de oxidação +4. A química do zircônio e háfnio é praticamente idêntica. São metais prateados, com brilho, ponto de fusão elevado, resistentes à corrosão e de grande interesse industrial. Devido à contração lantanídica, o preenchimento do nível quântico 4f, torna os raios iônicos e atômicos muito próximos (1,44 e 0,85 Å para o Zr e Zr^{+4} ; 1,43 e 0,84 Å para Hf e Hf^{+4}) [59]. A zircônia (ponto de fusão de 2970K) é utilizada como óxido refratário e como pigmento, principalmente em esmaltes brancos, por interagir com vários óxidos de metais de transição. É

também um suporte catalítico adequado [24]. A fase tetragonal é a fase ativa do óxido de zircônio sulfatado, ZrO_2/SO_4^{2-} , em diversas reações catalíticas [62].

2.3.2. Propriedades Físicas e Químicas dos Óxidos de Ferro

O ferro é o sexto elemento em abundância no universo e o quinto elemento mais comum na crosta terrestre. A abundância relativa do ferro é atribuída à estabilidade do seu núcleo atômico. O isótopo ${}^{56}_{26}Fe$ é originado nos minutos finais que antecedem a explosão de uma estrela de massa elevada, fenômeno conhecido como supernova, com temperaturas próximas a 3×10^9 K [63]. Os minérios de ferro mais comuns são a hematita, $\alpha-Fe_2O_3$, magnetita, Fe_3O_4 , limonita, $FeO(OH)$ e siderita, $FeCO_3$ [64].

Os óxidos e hidróxidos de ferro diferem na composição, valência do ferro e estrutura cristalina. A unidade básica de todos os óxidos de ferro é constituída de um octaedro: os átomos de ferro vizinho de seis oxigênios ou íons O^{2-} e OH^- . Os íons O^{2-} e OH^- podem formar estrutura hexagonal compacta (h.c.p), como na goetita e hematita, ou cúbica de face centrada (c.c.p), como na lepidocrita e maghemita. Em ambas as estruturas, nos intertícios tetraédricos, também existem três oxigênios ou OH^- entre o plano e o eixo [55]. Os óxidos de ferro podem ser encontrados nas formas, hidratada ou anidra. Os mais comuns são [65]:

✧ Akaganeita, $\beta-FeOOH$. Desidrata-se formando maghemita, acima de $150^\circ C$. É formada na natureza sob as mesmas condições usadas nas sínteses de laboratório; em presença de altas concentrações de cloreto e temperaturas em torno de $60^\circ C$.

✧ Goetita, $\alpha-FeOOH$. A forma hidratada do óxido é mais estável e sua desidratação leva à hematita. Pode ser sintetizada a partir de sistemas de $Fe(III)$ ou $Fe(II)$. Na natureza, pode ser também encontrada em moluscos.

✧ Hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou óxido de ferro III, consiste de uma camada de FeO_6 octaédrico conectados por faces e vértices (como na estrutura corundum da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), arrumadas perpendicularmente na direção c. Dois dos três intertícios octaédricos são preenchidos com Fe^{3+} . A face compartilhada é caracterizada por uma ligeira distorção do octaedro que causa uma distorção regular dos íons ferro. A distorção e a ausência dos íons H produzem uma estrutura compacta responsável pela densidade de $5,26\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ desse óxido [66]. A hematita é insolúvel em água mas, solúvel em ácido sulfúrico ou clorídrico.

✧ Iozita, FeO. Possui estrutura de longo alcance semelhante à do cloreto de sódio e apresenta vacâncias catiônicas que provocam desvio na estrutura se comparada à estrutura do cloreto de sódio.

✧ Magnetita, Fe_3O_4 ou $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. É um óxido misto que apresenta os estados de oxidação +2 e +3. Possui estrutura do espinélio invertido, com íons Fe^{3+} nos intertícios octaédricos de uma estrutura cúbica compacta [24]. Na magnetita, somente 5/6 do total de posições disponíveis estão preenchidas e o restante são vacâncias (\square) ($\text{Fe}_{2,67}\square_{0,33}\text{O}_4$)[55]. É insolúvel em água, álcool ou éter, mas é solúvel em ácidos concentrados. Quando puro, possui cerca de 72% de ferro.

✧ Maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. É um óxido instável e transforma-se em hematita de modo irreversível, quando aquecido à 300°C . É formada pela oxidação da magnetita. Na natureza é encontrada em solos de regiões tropicais e subtropicais.

✧ Lepidrocita, $\gamma\text{-FeOOH}$. Este óxido desidrata-se originando maghemita. Precipita de soluções ácidas de íons Fe^{3+} ou de sistemas contendo a espécie Fe (III) por um procedimento oxidativo/ hidrolítico. É menos comum que a goetita, mas ocorre em ambientes naturais especialmente em determinados tipos de solos.

✧ Limonita, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. É uma forma hidratada da goetita contendo cerca de 60% de ferro; possui índice de refração elevado e se torna magnética, quando aquecida em atmosfera redutora.

2.4. Sólidos Superácidos

O termo "superácido" consta na literatura química desde 1927, quando Connant e Hall [67] publicaram resultados de diversas pesquisas, envolvendo o estudo da atividade iônica do hidrogênio em solução ácida aquosa. Eles estudaram soluções capazes de protonar bases orgânicas fracas e obtiveram seus sais correspondentes, em meio não aquoso. Em trabalhos posteriores, Hammett e Deyrup [68] utilizaram o grau de protonação de bases, como indicador de força ácida de uma solução não aquosa.

A força ácida de um sólido é definida como a capacidade de sua superfície em converter uma base neutra adsorvida em um ácido conjugado. Se a reação procede por meio da transferência de próton para a superfície do adsorvato, a força ácida é expressa pela função ácida de Hammett, H_o [69]:

$$H_o = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]},$$

sendo:

$[\text{B}]$ = a concentração da base neutra (indicador básico);

$[\text{BH}^+]$ = concentração do ácido conjugado.

Entretanto, se a reação for conduzida por meio da transferência de um par eletrônico do adsorvato para a superfície adsorvente, a função ácida de Hammett, H_o , é expressa por:

$$H_o = pK_a + \log [B]/[AB],$$

sendo:

[AB] = concentração da base neutra que reage com o ácido de Lewis ou aceptor do par eletrônico [20]. Em baixos valores de H_o correspondem a forças ácidas elevadas.

Ácidos fortes com $H_o = -12$, correspondendo à força ácida do ácido sulfúrico 100%, são conhecidos como superácidos. Sólidos superácidos, com força ácida acima de $H_o \leq -16,04$, são obtidos pela adição de íon sulfato a óxidos de ferro, titânio, zircônio, háfnio, estanho, silício e alumínio [70]. Estes materiais, tem potencial de aplicação nas indústrias químicas e petrolífera em que se utilizam amplamente sólidos de acidez elevada como zeólitas, óxidos metálicos e resinas de troca iônica.

Os sólidos superácidos podem ser classificados como [71]:

- ❖ ácidos suportados (ácidos líquidos suportados em sólidos de alta área superficial específica);
- ❖ haletos mistos e sais metálicos ($AlCl_3-CuCl_2$, $AlCl_3-CuSO_4$);
- ❖ óxidos de metal promovido com sulfato;
- ❖ sólidos superácidos promovidos com metal;
- ❖ superácidos poliméricos.

A quantidade de sítios ácidos em um sólido é geralmente expressa como o número ou mmol de sítios ácidos por unidade de massa ou por unidade de área superficial do sólido, sendo determinada em termos da quantidade de base que reage com o sólido ácido [69].

A Tabela 2.2 mostra os valores da função ácida de Hammett para vários superácidos líquidos e sólidos.

Tabela 2.2. Força ácida de sólidos e líquidos superácidos determinada pelo método do indicador de Hammett [72].



Ácido	H ₀
HF	-10,20
H ₂ SO ₄	-11,94
CF ₃ SO ₃ H	-13,00
HF-NbO ₅ (1: 0,008)	-13,50
HSO ₃ Cl	-13,80
H ₂ S ₂ O ₇	-14,44
FSO ₃ H	-15,07
HF-SbF ₅ (1: 0,14)	-15,20
FSO ₃ H-SO ₃ (1: 0,10)	-15,52
FSO ₃ H-AsF ₅ (1: 0,05)	-16,61
FSO ₃ H-TaF ₅ (1: 0,12)	-16,70
FSO ₃ H-SbF ₅ (1: 0,12)	-18,99
FSO ₃ H-SbF ₅ (1: 0,20)	-20,00
HF-SbF ₅ (1:1)	<-20,00
FSO ₃ H-SbF ₅ (1:1)	<-20,00

As medidas para determinar a força ácida e a densidade de sítios ácidos em um sólido podem ser conduzidas pelo método da titulação com base, por exemplo, aminas usando indicadores Hammett, ou por métodos de adsorção de bases gasosas. O método da titulação com bases consiste na titulação de uma suspensão do sólido em benzeno com n-butilamina e um indicador. Neste método vários indicadores com diferentes valores de pK_a podem ser usados. Por outro lado, o método de adsorção de bases consiste em promover a adsorção de

bases gasosas, ou moléculas sondas, na superfície de um sólido e acompanhar a dessorção dessas moléculas em função da temperatura. Os métodos que empregam o processo de adsorção e dessorção de bases gasosas se apresentam particularmente vantajosos, quando comparados ao método da titulação, por se aplicar também, a amostras não coloridas.

Diversos métodos têm sido empregados no estudo e na caracterização de sólidos ácidos, utilizando adsorção e dessorção de bases gasosas. Entre eles, a espectroscopia no infravermelho (IR) e dessorção térmica programada (TPD) [73]. A análise térmica diferencial (DTA) e a análise termogravimétrica (TG), usando dessorção de moléculas básicas, também são usadas para determinar a força e a quantidade de sítios ácidos [69].

Os sólidos superácidos obtidos pela impregnação do óxido de zircônio, óxido de titânio, óxido de ferro, com ânions sulfatos, SO_4^{2-} , exibem forte tendência a diminuir o caráter altamente covalente das ligações duplas —S=O , quando uma molécula básica é adsorvida pelo cátion metálico central, o que é evidenciado pelo estiramento da banda de infravermelho (1375 cm^{-1}) em baixas frequências. A forte tendência de um complexo em interagir com elétrons de uma molécula básica é forte indicio da superacidez de um sólido [70]. Dessa forma, a acidez desses sólidos seria resultante da estrutura dos sítios ácidos e das espécies sulfatos presentes na superfície.

Em concordância com essas idéias Tanabe e col. [70] propuseram que a superacidez em um sólido é gerada pelo efeito indutivo eletrônico do átomo do metal ligado ao grupo sulfato. Este efeito reforça o caráter ácido do átomo do metal. A existência de sítios ácidos de Bronsted e de Lewis em catalisadores sulfatados foi confirmada pelo estudo de espectroscopia no infravermelho usando piridina como molécula sonda [74]. Eles chegaram a essa conclusão estudando óxidos de metais promovidos por íon sulfato, usando resultados

A presença de sítios ácidos fortes nesses sólidos permite que eles sejam empregados como catalisadores ou suportes catalíticos em reações de isomerização, craqueamento, alquilação, acilação e em síntese orgânica. Na isomerização do n-butano, eles são particularmente vantajosos uma vez que esses sólidos, por possuírem sítios ácidos fortes, podem exigir temperaturas de reação mais baixas. Isto representa ganho em energia e o favorecimento termodinâmico na formação de produtos ramificados desejados [77]. Comparados aos catalisadores líquidos ácidos, os catalisadores sólidos superácidos apresentam grande vantagem, tornando-se candidatos promissores a substituí-los em muitos processos industriais. Isto se deve ao fato do sistema sólido promover a separação da mistura reacional e permitir a regeneração e reutilização do catalisador. Além disso, não causam problemas de corrosão e descarte de resíduos, diminuindo o impacto ambiental. Apresentam, ainda, elevada atividade e seletividade em reações catalisadas por ácidos [78].

2.4.1. Óxido de Zircônio como Sólido Superácido

O óxido de zircônio, ZrO_2 , é um material que possui muitas aplicações na indústria química e petrolífera. A estabilidade térmica e as propriedades mecânicas permitem seu emprego como material cerâmico de grande interesse comercial. As propriedades oxidantes e redutoras da superfície, bem como seu caráter bifuncional, torna o óxido de zircônio um importante sistema catalítico como promotor ou suporte [78]. Como catalisador, apresenta atividade em vários processos químicos, porém, a acidez do óxido de zircônio puro não é satisfatória para ser empregado em reações que exigem forte acidez. Entretanto, quando modificado com ânions sulfato, ele apresenta sítios ácidos fortes, adequados a essas reações [79].

Os primeiros estudos envolvendo zircônia sulfatada, foram realizados por Holm e Baily (1962) que prepararam sistemas contendo platina, empregados na isomerização de

alcanos e observaram que a platina suportada em zircônia sulfatada exibiu, atividade superior quando comparada a catalisadores de platina suportada em alumina [72]. Em estudos posteriores, Hino e Arata [80] determinaram a acidez desses sólidos e encontraram um valor para a função de Hammett, $H_o = -16,04$, menor que a encontrada para o ácido sulfúrico 100% ($H_o = -11,99$), confirmando a elevada acidez desses materiais..

As propriedades ácidas do zircônio sulfatado foram investigadas por espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa. Os resultados desses estudos indicaram que as propriedades ácidas do zircônio promovido por íons sulfatos, estão associadas à presença de grupos HSO_4^- na superfície, formados pela substituição dos grupos ZrOH terminais e por ânions sulfatos, que aumentam a força ácida da ligação do grupo sulfato. A partir desses resultados, Kustov e col. [82] propuseram um modelo para explicar a força dos sítios ácidos de Lewis [81]. A Figura 2.4 ilustra o modelo proposto por esses autores. Nesse modelo, um grupo bissulfato apresenta-se ligado ao oxigênio da zircônia, através de um grupo hidroxila (estrutura II).

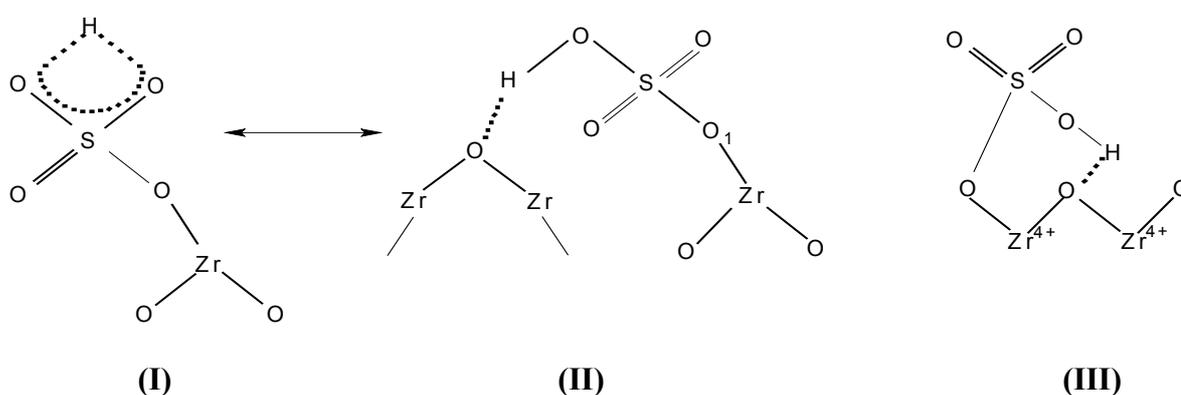


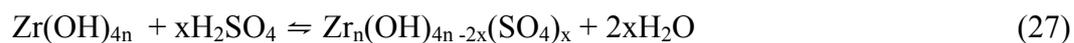
Figura 2.4. Modelo proposto por Kustov e col [81].

Os sítios ácidos de Bronsted presentes na estrutura seriam provavelmente, prótons formando ligações multicentradas com ânions sulfato (estrutura I), enquanto os sítios ácidos de Lewis, seriam três átomos de zircônio com deficiência eletrônica, devido ao efeito indutivo dos íons sulfato. De acordo com esse modelo, o aumento da acidez de Lewis foi atribuído às

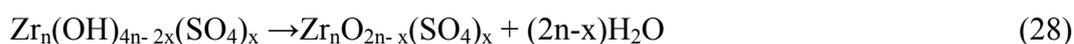
propriedades aceptoras de elétrons dos três cátions de zircônio coordenados (estrutura III), via efeito indutivo dos ânions sulfatos. Estes retiram elétrons dos cátions, através dos átomos de oxigênio ligado ao íon sulfato.

Em trabalho posterior, Mortera e col. [83] através de estudos de espectroscopia no infravermelho constataram que os sulfatos na superfície do catalisador exibem caráter altamente covalente. Eles também observaram um deslocamento na banda do S=O a 1370 para 1330cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento assimétrico da S=O, indicando que os sítios de Brønsted são hidrogênios ligados a oxigênios básicos, vizinhos de íons sulfatos, ou oxigênios básicos do zircônio. A superacidez gerada pelo íon sulfato está relacionada ao efeito indutivo dos grupos S=O que produz deficiência eletrônica, aumentando a acidez dos cátions Zr^{4+} e tornando-os ácidos de Lewis fortes [84, 85]. Parera [86] sugeriu que estes sítios ácidos de Brønsted seriam formados pela adsorção de água durante o resfriamento do óxido sulfatado. Entretanto, os sítios de Brønsted não seriam responsáveis pelo comportamento superácido da zircônia sulfatada.

Outro modelo para explicar o mecanismo de formação de sítios ácidos no óxido de zircônio sulfatado foi sugerido por Chen e col. [82]. Nesse modelo, foi proposto que o processo ocorre em duas etapas. Na primeira, os ânions sulfatos são incorporados à superfície do zircônio durante o processo de impregnação e subsequente secagem, como mostra a Equação (27):



Na segunda etapa da reação ocorreria a formação do complexo sulfatado pela perda de água, durante a calcinação do catalisador, de acordo com a Equação (28):



A forma cristalina do zircônio exerce um papel relevante na determinação da acidez da superfície e atividade catalítica [87]. Diversos estudos de espectroscopia Raman indicaram que a fase ativa, na reação de isomerização do n-butano, é a fase tetragonal e a desativação do catalisador é acompanhada por uma transformação da fase tetragonal a monoclinica [84]. Essa propriedade foi explicada por Bokhimi e col [88]. Segundo esses autores, os átomos de enxofre na zircônia sulfatada estão localizados não somente na superfície, mas, nos interstícios do zircônio, ocupando sítios intersticiais da rede. Cada átomo de zircônio é coordenado a oito oxigênios de maneira diferente. Quatro ligações Zr-O são significativamente mais curtas que as outras quatro. As ligações curtas constituem um tetraedro distorcido enquanto as ligações longas constituem outro tetraedro distorcido. O átomo de zircônio pode, portanto, interagir com adsorventes na superfície através de dois sítios de coordenação vazios. Os sítios de coordenação na superfície podem ser ocupados por espécies de enxofre oxigenadas. Dessa forma, esses átomos estabilizam a fase tetragonal do zircônio, retardando a transição de fase monoclinica [84], indicando que a estrutura dos sítios ácidos é sensível à separação entre o metal e os átomos de oxigênio na superfície do óxido. A menor densidade da fase monoclinica é explicada pela maior largura de sua cela unitária. A espécie sulfato modifica as propriedades físicas e texturais dos catalisadores inibindo a sinterização e a diminuição da área superficial específica do zircônio conferindo a esse sólido, características que o torna de grande interesse industrial. São empregados em reações de isomerização, conversão de metano, abatimento de óxidos de nitrogênio, conversão de hidrocarbonetos, craqueamento, alquilação e esterificação de alcanos [85].

2.4.2. Óxidos de Ferro como Sólido Superácido

Os óxidos de ferro sulfato, quando aquecidos a 500°C, exibem acidez próxima a $H_0 = -13$ [76]. O valor da função de Hammett, sugerem que a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um sólido

superácido, ativo na reação de isomerização de alcanos [89]. Esses sólidos oxidam hidrocarbonetos, fornecendo como produto principal dióxido de carbono (CO_2), em temperaturas acima de 100°C [90], tornando-se promissores no controle das emissões de monóxido de carbono na atmosférica.

A superacidez exibida pelos óxidos de ferro tratados com íon sulfato, é atribuída a presença de sítios ácidos fortes de Lewis, cuja existência foi confirmada por estudos de espectroscopia no infravermelho. Entretanto, não foram encontrados sítios ácidos de Bronsted na superfície dos catalisadores do tipo $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ [92]. As bandas de absorção a 1240 , 1140 , 1020 e 924cm^{-1} de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ hidratado, sugeriram que sítios ácidos fortes foram gerados pela interação da superfície com íon sulfato, apresentando a estrutura de complexos quelatos bidentados inorgânicos. A Figura 2.5 apresenta o processo de formação de um complexo superácido do tipo, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$.

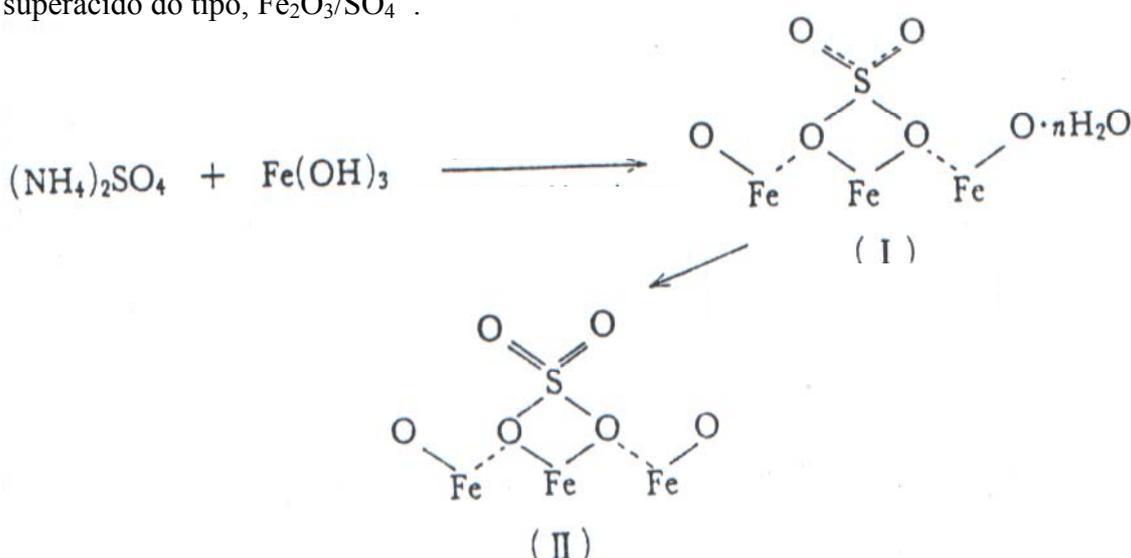


Figura 2.5. Processo de formação de um complexo superácido, do tipo $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ [69].

De acordo com esse processo, a estrutura hidratada desse sólido seria representada pela estrutura I e a estrutura II representaria o complexo superácido após a remoção de água [69]. A diferença entre as duas estruturas está na ligação $\text{S}=\text{O}$. A estrutura I possui somente ligações iônicas, com caráter parcial de ligação dupla, enquanto a estrutura II apresenta

ligação dupla com caráter covalente acentuado. Dessa forma, os átomos de ferro atuariam como sítios ácidos de Lewis, sendo a força ácida aumentada pelo efeito indutivo da ligação S=O [69], como mostrado na Figura 2.6:

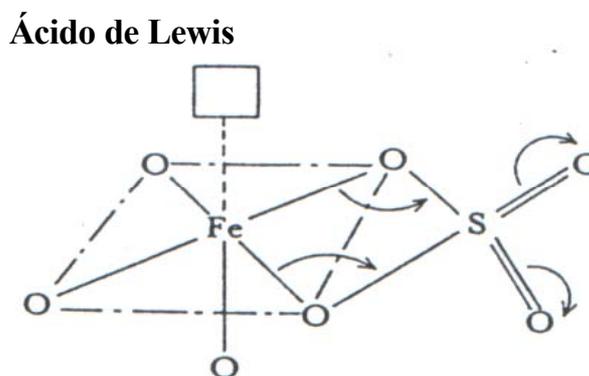


Figura 2.6. Modelo da estrutura de um superácido do tipo $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$ [69].

A fonte do sulfato pode ser relevante na determinação da atividade catalítica. Yamaguchi e col. [89] prepararam amostras de óxidos de ferro promovidos por várias fontes de sulfato. Eles observaram que os óxidos de ferro sulfatados, preparados com sulfato de amônio ($\text{AS/Fe}_2\text{O}_3$) e trióxido de enxofre ($\text{SO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$) exibiram elevada atividade, na isomerização do ciclopropano a baixas temperaturas (150°C). Entretanto, os materiais sulfatados com dióxido de enxofre ($\text{SO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$) e ácido sulfídrico ($\text{H}_2\text{S/Fe}_2\text{O}_3$) foram completamente inativos nessa reação [93]. De acordo com análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X, a atividade estaria relacionada à presença de espécies S^{6+} na superfície do óxido de ferro, enquanto que os catalisadores inativos apresentaram enxofre no estado de oxidação -2. Dessa forma, os estados de oxidação do enxofre exercem papel fundamental na geração dos sítios ácidos e conseqüentemente na atividade [69].

2.5. Preparação dos Catalisadores Sulfatados

As propriedades catalíticas de um sólido dependem significativamente do método de preparação e tratamento térmico a que ele é submetido [94]. As várias aplicações de

catalisadores metálicos suportados, exigem métodos de preparação que enfatizem as propriedades desejadas dos sólidos, tais como resistência térmica, elevada área superficial específica, resistência à desativação e tamanho e distribuição dos poros bem definidos [95]. Muitos métodos são descritos na literatura para preparar catalisadores à base de óxidos de metais suportados, visando melhorar a performance desses materiais em reações que exigem forte acidez [96]. Os métodos de preparação de catalisadores mais frequentemente usados são:

i) *Precipitação ou coprecipitação*. Nesse método um ou mais sais solúveis, precursores do metal de interesse, são neutralizados através da adição de uma base, para formar um precipitado ou coprecipitado do correspondente gel do óxido metálico.

ii) *Impregnação*. Este método consiste em manter o suporte em contato com uma solução que contém o metal a ser depositado no suporte por um tempo determinado. A suspensão formada é, então, aquecida sob agitação até à completa evaporação do solvente e dispersão do metal no suporte.

iii) *Troca iônica*. Consiste na troca dos grupos hidroxil ou prótons do suporte por espécies catiônicas ou aniônicas. O controle do pH é fundamental na interação entre o suporte e o precursor do metal.

iv) *Processo sol-gel*. Neste caso, o precursor metalorgânico é misturado com os precursores do metal para formar uma solução homogênea. O pH e a temperatura devem ser cuidadosamente controlados durante a hidrólise. As partículas coloidais ou micelas formadas, possuem em geral, diâmetro aproximado de 10nm. À medida que os cristais crescem, forma-se o gel do óxido. Na etapa de eliminação do solvente podem ser formados, xerogéis, quando o gel é submetido a tratamento térmico ao ar, ou aerogel, quando o gel é submetido a condições supercríticas [97].

A atividade também está relacionada com o método de preparação do catalisador. Dentre os fatores que afetam a performance e a atividade catalítica, estão o pH da solução durante o processo de precipitação, as concentrações das soluções envolvidas no processo e as temperaturas de secagem e calcinação. O tipo de precursor também afeta a textura, a área superficial específica e a fase cristalina obtida [71, 72]. Por exemplo, partículas esféricas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), são obtidas quando soluções de cloreto férrico são aquecidas sob refluxo, enquanto partículas acirculares são formadas com nitrato férrico em presença de íons fosfatos. Por outro lado, a goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) é precipitada de soluções de nitrato férrico, enquanto akaganetita ($\beta\text{-FeOOH}$) é obtida com o cloreto férrico [98].

Os sólidos superácidos podem ser obtidos de duas formas: aumentando-se a acidez intrínseca de um sólido adicionando-se um outro ácido ou suportando um líquido superácido em um sólido. Os catalisadores à base de óxidos de metais sulfatados podem ser preparados por vários métodos, em função das suas aplicações. Os métodos de preparação diferem principalmente com relação ao tipo de precursor, ao agente precipitante, ao precursor do íon sulfato e ao método de impregnação e calcinação. As fontes mais comuns de íon sulfato são ácido sulfúrico e sulfato de amônio [99, 100]. O ácido sulfídrico e o dióxido de enxofre também são usados como fonte de íon sulfato na preparação de catalisadores óxido de metal de transição sulfatado [75].

Em particular, dois métodos são descritos para preparar óxidos de metais de transição sulfatados: o método de preparação em uma etapa e método de preparação em duas etapas. O primeiro método emprega a técnica sol-gel em uma única etapa. O método de preparação em duas etapas consiste em preparar o óxido hidratado, em seguida, sulfatá-lo, utilizando uma solução aquosa do precursor do íon sulfato.

2.5.1. Método de Preparação em Duas Etapas

Constantemente relatado na literatura, este método consiste de uma primeira etapa na qual se obtém o hidróxido de zircônio ou o hidróxido de ferro. Na etapa posterior, o hidróxido do metal é impregnado com soluções aquosas dos precursores dos sulfatos. Baseado no método proposto por Arata e col. [101], a preparação do hidróxido de zircônio é conduzida a partir da hidrólise de sais como o oxiclreto de zircônio ($ZrOCl_2$) ou nitrato de zircônio ($ZrO(NO_3)_2$) com solução aquosa de hidróxido de amônio. O sólido é, então, sulfatado com solução aquosa de ácido sulfúrico ou sulfato de amônio. O hidróxido sulfatado resultante é calcinado para gerar superacidez na superfície do catalisador. A hidrólise do oxiclreto de zircônio com hidróxido de amônio (28% em amônia), pode ser representada pela Equação (29) [72]:



O sal utilizado como precursor exerce papel significativo na fase cristalina do óxido de zircônio, obtido após secagem e calcinação. Partindo-se do oxiclreto de zircônio, por exemplo, obtém-se a zircônia na fase tetragonal. A temperatura de calcinação mais adequada está entre 550°C e 650°C [71, 72].

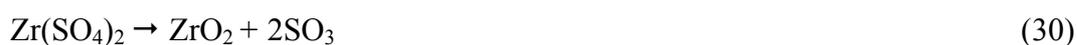
No caso do óxido de ferro, um método em duas etapas foi proposto por Arata [76]. Nesse método, o hidróxido de ferro preparado a partir da precipitação de uma solução aquosa de nitrato férrico com hidróxido de amônia, foi impregnado com uma solução aquosa de ácido sulfúrico ou sulfato de amônio. O material resultante foi seco, peneirado e calcinado em fluxo e ar. A área superficial específica desses catalisadores foi superior a área do catalisador não sulfatado.

A sulfatação de óxidos mistos binários, óxido de ferro ou zircônio, obtidos por coprecipitação são freqüentemente utilizados na preparação de sólidos superácidos [72]. Outro método muito usado na preparação de catalisadores sulfatados é o método sol-gel. O hidróxido do metal obtido por esse método, após ser seco e peneirado, é impregnado com uma solução aquosa de ácido sulfúrico ou sulfato de amônio [86].

2.5.2. Método de Preparação em uma etapa

Ward e Ko [84] prepararam zircônia sulfatada pelo método sol-gel através da síntese em uma única etapa. Este processo consiste em obter um aerogel através da secagem do gel em condições supercríticas. O precursor de íon sulfato, geralmente ácido sulfúrico, é misturado com um alcóxido de zircônio e dissolvido em um álcool. A hidrólise inicial é conduzida com um ácido inorgânico em pH desejado [88]. O gel obtido é seco com dióxido de carbono, sob condições supercríticas, para remover o solvente e formar o aerogel. Durante a secagem do aerogel, o íon sulfato fica retido no volume do aerogel. Entretanto, na etapa de calcinação e cristalização da zircônia, o sulfato migra para a superfície e transforma-se em espécies cataliticamente ativas. Os sólidos obtidos por esse método, apresentaram elevadas áreas superficiais específicas (135-155m²/g)[81].

Outro método de preparação em uma etapa é a decomposição térmica de um sal do metal. Em particular, zircônia sulfata foi preparada pela decomposição térmica de Zr(SO₄)₂ cujo processo pode ser descrito de acordo com a Equação (30) [71]:



Nesse processo, o trióxido de enxofre (SO₃) é adsorvido na superfície da zircônia. A desvantagem desse método consiste na falta de controle do conteúdo de sulfato introduzido no sólido.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais empregados na obtenção dos catalisadores à base de óxidos de zircônio e de óxidos de ferro, assim como das amostras referências e sulfatadas, empregando diferentes fontes da espécie sulfato. São também descritas as técnicas usadas na determinação de suas propriedades físicas e químicas, e a avaliação da atividade catalítica desses materiais na reação de redução de óxidos de nitrogênio usando propano, em presença de oxigênio.

3.1. Procedência dos materiais

Ácido clorídrico glacial, HCl p.a	Quimex
Ácido nítrico, HNO ₃ p.a	Quimex
Ácido sulfúrico, H ₂ SO ₄ p.a	Quimex
Nitrato férrico nonohidratado, Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O p.a	Vetec
Nitrato de prata, AgNO ₃ p.a	Quimex
Oxicloreto de zircônio, ZrOCl ₂ .8H ₂ O p.a	Vetec

Sulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ p.a	Nuclear
Sulfato cúprico, $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p.a	Synth
Hidróxido de amônio, NH_4OH p.a	Quimex
Propano, C_3H_8 (99,999%)	Aga
Oxigênio, O_2	Aga
Hidrogênio, Aga	H_2
Óxido nítrico, NO (99,999%)	Aga
Hélio, He	Aga
Ar sintético	Aga
Nitrogênio, Aga	N_2

3.2. Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados segundo o método descrito por Song e Sayari [73], em duas etapas, baseado no procedimento originalmente propostos por Arata e col. [98]. A primeira etapa consiste na hidrólise de um sal do metal que é, então, sulfatado com soluções aquosas de ácido sulfúrico ou sulfato de amônio. O hidróxido sulfatado é calcinado ao ar na faixa de 550°- 650°C, gerando sítios ácidos fortes na superfície do sólido. Além de ácido sulfúrico e sulfato de amônio outras fontes de enxofre podem ser usadas, tais como

dióxido de enxofre (SO₂), trióxido de enxofre (SO₃), ácido sulfídrico (H₂S), disulfeto de carbono (CS₂), oxiclreto de enxofre (SO₂Cl₂), sulfato de sódio (Na₂SO₄) e sulfato de cobre (CuSO₄) [75].

3.2.1. Método de Preparação dos Catalisadores à base de Óxido de Zircônio

As amostras deste trabalho foram preparadas segundo o procedimento adotado por Baba e col. [99]. Foi utilizado como precursor o oxiclreto de zircônio octahidratado, ZrOCl₂.8H₂O, que foi adicionado lentamente, a um béquer contendo água, sob agitação, até à completa dissolução do sal. Partiu-se de 60g do precursor. A relação entre a quantidade de água e a massa do precursor usada no processo foi de 7,8g. Ao se completar a dissolução do sal (25 min) foi adicionado hidróxido de amônio (25% em NH₃), lentamente, com uma bureta até se atingir pH final igual a 10. Após atingir esse valor de pH, o hidrogel foi colocado sob agitação, por 24 horas, em rotaevaporador. Após esse período, ele foi centrifugado (2000 rpm, 5min) e lavado com água destilada à temperatura ambiente, até não serem detectados íons cloreto no sobrenadante [100]. A seguir, o gel foi seco ao ar, por 72 horas e, em seguida, em estufa a 120°C, por 12 horas. O sólido seco foi passado em moinho de rolos, peneirado em peneira de 100 mesh e mantido em recipiente fechado.

3.2.2. Preparação dos Catalisadores à Base de Óxido de Ferro

Os catalisadores à base de óxido de ferro foram preparados pelo método sol-gel, a partir da dissolução de 0,25 mol (101g) de nitrato ferrico nonohidratado, Fe(NO₃)₃.9H₂O, em 250 mL de água. Essa solução e 250 mL de hidróxido de amônio (25% em NH₃) foram adicionados simultaneamente, através de bomba peristáltica, a um béquer contendo água, sob

agitação magnética, à temperatura ambiente. A solução coloidal permaneceu sob agitação durante 30 min e o pH final foi ajustado para 11. Em seguida, foi centrifugado (2000 rpm, 5min). O gel foi lavado com água destilada até à completa remoção dos íons nitrato [101]. A análise qualitativa dos íons nitrato foi conduzida pela adição de 1ml de ácido sulfúrico concentrado a 10 mL do filtrado e de uma solução saturada de sulfato ferroso. A formação do complexo $[\text{Fe}(\text{NO})]^{+2}$ foi evidenciada pela formação de um complexo castanho [102]. O gel foi seco em estufa a 120°C, por 12 horas. O sólido seco foi moído, centrifugado e passado em peneira de 100 mesh. Em seguida, foi estocado em recipiente fechado.

3.2.3. Sulfatação dos Catalisadores

As amostras à base de zircônio e ferro foram sulfatadas, partindo-se de 10g de seus respectivos hidróxidos moídos, peneirados e impregnados com soluções aquosas de ácido sulfúrico 1mol/L, sulfato de amônio 1mol/L, sulfato de cobre 1mol/L e sulfato de cobre 0,5mol/L. O tempo de impregnação foi de 3 horas, sem agitação. As amostras foram filtradas e secas a 120°C durante 12 horas. Todas as amostras foram calcinadas sob fluxo de ar (60mL/min). Neste processo, o sistema foi aquecido em forno mufla, à temperatura programada, a uma velocidade de 25 graus/min até 550°C e mantido nessa temperatura durante 3 horas [11, 78].

3.3. Nomenclatura das Amostras

A Tabela 3.1. mostra os códigos das amostras à base de óxido de zircônio e ferro. As amostras obtidas foram identificadas com os seguintes códigos: Z representa zircônia e H

hematita. Os símbolos AS, SA e SC representam respectivamente, ácido sulfúrico, sulfato de amônio e sulfato de cobre.

Tabela 3.1. Nomenclatura das amostras preparadas.

Amostras Obtidas	Nomenclatura
Fe_2O_3	H
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	HAS
$\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	HSA
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuSO}_4$ (0,5%)	HSC05
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuSO}_4$ (1%)	HSC1
ZrO_2	Z
$\text{ZrO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$	ZAS
$\text{ZrO}_2/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	ZSA
$\text{ZrO}_2/\text{CuSO}_4$ (0,5%)	ZSC05
$\text{ZrO}_2/\text{CuSO}_4$ (1%)	ZSC1

3.4. Caracterização dos Catalisadores

A caracterização de um catalisador heterogêneo consiste na medida de suas características ou propriedades físicas e químicas, considerando que estas são responsáveis pelo bom desempenho do catalisador. As técnicas de caracterização são de fundamental importância para prever e explicar a atividade, seletividade e estabilidade, bem como monitorar mudanças nas propriedades texturais e estruturais do catalisador, durante uma reação catalítica.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), análise química elementar, espectroscopia de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado (ICP/AES), medida da área superficial específica (Sg), análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA), dessorção de amônia à temperatura programada (TPD), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Mössbauer (MOS-S) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

3.4.1. Análise Química Elementar

3.4.1.1. Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES)

Um plasma é um gás macroscopicamente neutro, com o mesmo número de partículas positivas (íons) e negativas (elétrons). Se um gás monoatômico, X, é usado para gerar uma corrente de íons e elétrons, o plasma pode ser descrito pelo seguinte equilíbrio [103]:

$$X = \sum X^{n+} + \sum \eta \cdot e$$

em que:

X^{n+} = íon com η cargas e

e = representa um elétron

Os plasmas podem ser classificados de acordo com o campo elétrico que é usado para gerá-lo e mantê-lo, em três tipos:

✧ plasma de corrente direta (DCP) - obtido quando uma corrente direta gera um campo por meio de eletrodos.

✧ plasma indutivamente acoplado (ICP) - um campo de alta frequência é aplicado através de uma bobina.

✧ plasma induzido por microondas (MIP) - um campo microondas é aplicado em uma cavidade.

Um plasma de argônio contém elétrons e íons de argônio como espécies condutoras. Os íons de argônio formados no plasma absorvem energia suficiente, de uma fonte externa, para manter a temperatura em um nível em que a ionização posterior mantém o plasma indefinidamente. O argônio possui capacidade de ionizar todos os elementos com potencial de ionização menor que o seu. Temperaturas tão altas quanto 10.000K são alcançadas em um plasma de argônio convencional. A radiação emitida pelo plasma é usada em análise química. As fontes de plasma são ricas em linhas de emissão que são características de cada elemento e são usadas em análises qualitativa e quantitativa.

A técnica de ICP é empregada para determinar as concentrações de elementos em parte por bilhão nas análises de rotina. Em catálise, a técnica é usada para determinar a concentração dos componentes e impurezas presentes no catalisador bem como a concentração de elementos ativos [104].

No presente trabalho, os teores de metais nas amostras obtidas como hematita sulfatada e não sulfatada, foram determinados, através da dissolução de cerca de 0,1g da amostra, em 10mL de ácido clorídrico concentrado p.a, sob refluxo durante 4 horas. O líquido obtido foi filtrado e transferido para um balão de 100mL e avolumado com solução de ácido

clorídrico 1%. Desta solução, tomou-se uma alíquota de 5mL, que foi novamente avolumada em um balão de 50mL, com ácido clorídrico 1%.

A fim de determinar os teores de metais nas amostras de zircônia sulfatada, 0,1g da amostra foi adicionada a um erlenmeyer, contendo 10mL de água destilada e 10mL de ácido nítrico concentrado. O sistema foi aquecido sob refluxo durante 4 horas. Em seguida, foi adicionado à mistura 3mL de uma solução de ácido nítrico 1% em 20mL de água levemente aquecida. Manteve-se o sistema sob aquecimento por 10min. A amostra foi filtrada e transferida para um balão volumétrico de 100mL e avolumada com uma solução de ácido nítrico 1%. Desta solução, foi retirada uma alíquota de 5mL que foi transferida para um balão de 50mL, que foi avolumada com uma solução de ácido nítrico 1%. Em seguida as amostras foram analisadas como descrito anteriormente.

As análises foram realizadas através de um espectrômetro de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado (ICP/AES), marca ARL, modelo 3410 com minitocha operando com vazão do gás de arraste (argônio), $0,8\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, vazão da amostra, $7,4\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, vazão do gás refrigerante, $7,4\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.4.1.2. Análises do Teor de Enxofre

Nos experimentos de análise elementar, a amostra foi colocada numa cápsula de estanho e introduzida em um tubo de combustão. Os produtos voláteis formados durante o processo foram arrastados por fluxo contínuo de hélio até um tubo de redução contendo sais de alguns metais, com a finalidade de reduzir as substâncias formadas durante o processo de combustão. Os compostos voláteis formados foram separados por uma coluna cromatográfica segundo ordem de polaridade e detectados por detector de condutividade térmica [105].

A determinação do teor de enxofre nos catalisadores foi realizada empregando-se um equipamento Elemental Analyser modelo AE1112. Utilizou-se uma massa cerca de 15 mg, previamente seca em dessecador por 12 horas. A amostra foi colocada em uma cápsula de estanho e introduzida num tubo de quartzo a 900°C, onde ocorreu a combustão, sob atmosfera de oxigênio. Durante a combustão, formou trióxido de enxofre, que foi arrastado por um fluxo contínuo de hélio para ser reduzido a dióxido de enxofre. O composto volátil formado passou por uma coluna cromatográfica PorapaK (2mm x Ø5mm), sendo detectado por um condutor de condutividade térmica a 65°C.

3.4.2. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é um fenômeno estudado desde 1912, por Max van Laue e apresenta grande importância na química do estado sólido. A difração ocorre quando a luz, ou outra radiação eletromagnética (raios X), incide sobre uma amostra sólida. A radiação é, então espalhada, por um arranjo periódico de átomos ou íons localizados nos planos dos cristais, com um espaçamento da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente [62].

O raio difratado pelos átomos nos sucessivos planos paralelos poderão ser reforçados por interferência construtiva, se a diferença 2Δ do caminho percorrido pelas ondas for um múltiplo do comprimento de onda. Essa lei, conhecida como lei de Bragg, pode ser expressa matematicamente por:

$$2\Delta = 2d \sin(\theta) = n\lambda$$

em que:

λ = comprimento de onda;

d = distância entre os planos cristalinos;

θ = ângulo de Bragg.

Nas análises da estrutura cristalina de um sólido, por difração de raios X, são empregados dois métodos experimentais: o método do pó e o método do cristal único. O método do cristal único consiste em suportar um cristal de um composto e girá-lo sobre um eixo axial. Um raio X monocromático incide sobre o cristal, quando girado por goniômetro deixando os conjuntos sucessivos de planos cristalinos, em posições de refletir. Os vários raios refletidos são registrados em função da rotação do cristal e as posições e intensidades são registradas. No método do pó, uma amostra finamente dividida é colocada no percurso de um feixe monocromático de raios X e cada partícula do pó comporta-se como um minúsculo cristal; estes são orientados aleatoriamente com relação ao ângulo [59, 60]. Todos os planos na rede podem ser capazes de refletir, sendo a massa do pó equivalente a um cristal simples girando não sobre um eixo, mas sobre todos os eixos possíveis. Este método é importante na identificação qualitativa de fases e compostos.

Neste trabalho, as amostras foram analisadas pelo método do pó, num difratômetro SHIMADZU modelo XD3A, usando filtro de níquel e radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54051$). Empregou-se uma velocidade de varredura no goniômetro de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ no intervalo entre $2\theta= 10-80^\circ$, tensão de 40KV, corrente de 40mA e atenuação de 1000 cps. Os difratogramas foram comparados e interpretados através do programa computacional e banco de dados do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

3.4.3. Medidas de Área Superficial Específica

O método mais adequado para determinar a área superficial específica de um sólido é empregando a equação de B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) [106]:

$$p/n^a(p_o-p) = 1/n_m^a C + C-1/n_m^a C(p/p_o)$$

A medida da área superficial específica de um sólido é baseada no processo de fisiossorção. Este processo consiste na determinação do número de moléculas de um gás ou vapor necessário para cobrir a superfície do sólido, com uma monocamada do adsorvato. Se a área ocupada por uma molécula é conhecida, a área superficial do sólido pode ser calculada pelo número de moléculas adsorvidas. Este processo é caracterizado por uma isoterma de adsorção física, determinada experimentalmente, que representa a quantidade de gás adsorvido no sólido a uma dada temperatura em função da pressão. Dentre as equações propostas para descrever às isotermas de adsorção, a mais conhecida é a de BET. Semelhantemente à Teoria de Languimur (isoterma de Languimur), considera-se o equilíbrio dinâmico entre a velocidade de dessorção e adsorção de moléculas gasosas na superfície. Entretanto, a equação de BET explica a adsorção em multicamadas, fornecendo uma melhor representação do processo de fisiossorção que a isoterma de Languimur. Cada espécie adsorvida na primeira camada é considerada como um sítio disponível de adsorção de uma espécie na segunda camada; as espécies na segunda camada atuam como sítios disponíveis para uma terceira camada, explicando dessa forma o processo de adsorção em multicamadas [107].

A área superficial específica de um sólido pode ser calculada pelo método BET, através do volume da monocamada, V_m , que é determinado experimentalmente. A área é, então, calculada através da equação [108]:

$$S_{\text{BET}} = V_m \cdot N_A \cdot A_m / V_{\text{mol}}$$

em que:

N_A = número de Avogadro;

V_{mol} = volume molar do gás;

A_m = área da seção transversal da molécula adsorvida.

A área A_m , da molécula adsorvida, pode ser estimada a partir da densidade da fase condensada do gás.

O método do ponto único é uma simplificação do método BET para o cálculo de n_m^a (capacidade da monocamada). Ele tem como princípio a medida de um único ponto na isoterma e a origem do sistema de coordenada é usado para encontrar a monocamada. Em isotermas com $C \gg 1$, a equação de BET pode ser expressa pela equação:

$$V_m = V_a(P_s - P)/P_s$$

em que:

V_m = volume da monocamada adsorvida;

P_s = pressão de saturação do gás na temperatura de análise;

P = pressão relativa.

As medidas de área superficial específica das amostras à base de óxido de ferro foram realizadas em um aparelho Micromeritics, modelo TPD/TPD 2900, usando o método do ponto único. Nessas, usou-se uma massa de cerca de 0,15g acondicionada em uma cela de vidro, que foi aquecida sob fluxo de nitrogênio (60ml/min) até 160°C. A amostra permaneceu

nesta temperatura durante 30min e, em seguida, foi analisada utilizando uma mistura 30%N₂/He (60ml/min).

As amostras à base de zircônio foram realizadas em um aparelho Quantachrome Corporation, modelo AUTOSORB 1C. Utilizou-se uma massa de cerca de 0,35g acondicionada em uma cela de vidro, que foi aquecida sob fluxo de nitrogênio até 300°C. A amostra permaneceu nessa temperatura por uma hora e, então, procedeu-se a análise.

3.4.4. Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

A termogravimetria (TG) fornece uma medida quantitativa de qualquer variação de massa associada a uma alteração do sistema. Nos experimentos de TG, a massa da substância é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto o sistema é submetido a uma programação controlada de temperatura. A perda de massa é registrada em função do tempo, devido à desidratação ou decomposição da amostra. Os produtos voláteis originam perda de massa e a oxidação ou adsorção de gases registra o ganho de massa [109].

Na análise térmica diferencial (DTA), medem-se as diferenças de temperatura da amostra e de um material de referência termicamente inerte, em função da temperatura. Qualquer alteração, que a amostra sofra, resultará na liberação ou absorção de energia, com o correspondente desvio da sua temperatura, em relação à temperatura do material de referência [110].

As curvas termogravimétricas são características de um dado composto ou sistema, devido ao caráter específico da seqüência de reações físico-químicas que ocorrem ao longo de uma faixa definida de temperatura, em velocidades que dependem da estrutura do sólido. As variações de massa resultam da ruptura ou formação de diferentes ligações físicas e

químicas, a elevadas temperaturas, que conduzem à liberação de produtos voláteis. Dessa forma, a técnica fornece informações sobre a termodinâmica e a cinética das diversas reações químicas, mecanismos de reação e produtos de reações finais e intermediárias [111].

As medidas de TG e DTA das amostras obtidas foram conduzidas sob atmosfera oxidante (ar) e atmosfera inerte. Nas duas condições, a vazão de alimentação foi de 60mL/min e as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1100°C com velocidade de 10 graus/ min. As medidas foram realizadas utilizando-se um aparelho modelo TG/DTA da Metler Toledo, cadinho de platina. Os experimentos foram conduzidos com amostras dos precursores, a fim de estabelecer o efeito dos íons sulfatos sobre a formação dos catalisadores.

3.4.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho permite investigar os movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos numa molécula. O princípio da técnica é baseado na interação da radiação de uma fonte infravermelha, com uma amostra. Parte da radiação incidente é absorvida em função da estrutura e composição do composto. As vibrações que ocorrem simultaneamente originam um espectro de absorção complexo, característico dos grupos funcionais existentes na molécula, bem como da configuração dos átomos presentes [112].

As moléculas constituídas por vários átomos vibram de acordo com as frequências das vibrações e dos sobretons (vibrações harmônicas) dessas frequências. Quando uma ligação vibra, o resto da molécula é também afetado. De acordo com as leis quânticas, as vibrações não são fenômenos aleatórios, mas só podem ocorrer em frequências específicas

governadas pelas massas atômicas e força das ligações químicas, obedecendo a seguinte lei [113]:

$$\nu = 1/2\pi c \sqrt{K/\mu}$$

em que:

ν = frequência da radiação (em número de ondas);

c = velocidade da luz no vácuo;

K = constante de força;

μ = massa reduzida dos átomos intervenientes.

As transições entre níveis vibracionais ocorrem pela absorção de fótons com frequências ν na região do infravermelho ($\lambda=1-1000\text{cm}^{-1}$; $\nu=10 - 10000\text{cm}^{-1}$; $\Delta E= 1,24 - 1240$ meV).

A espectroscopia no infravermelho possui importante papel na caracterização de catalisadores heterogêneos. Esta técnica permite monitorar a interação entre moléculas sorvidas na superfície do catalisador, as características dos componentes de uma reação e dos precursores catalíticos, bem como, as mudanças ocorridas na superfície do catalisador durante o tratamento térmico. O espectro de infravermelho de moléculas sondas, como monóxido de carbono e monóxido de nitrogênio, fornece informações sobre os sítios de absorção presentes no catalisador. Os estudos de IR permitem também diferenciar sítios ácidos de Brønsted e de Lewis e a força desses sítios [114].

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica de caracterização muito utilizada em catálise heterogênea para caracterização. No estudo de catalisadores superácidos

sólidos, por exemplo, permite investigar a natureza dos grupos sulfatos presentes na superfície de óxidos sulfatados e a transformação estrutural dessas espécies após terem sido, submetidas ao tratamento térmico [70]. A técnica permite ainda investigar a presença de grupos hidroxil e nitrato na superfície de catalisadores óxidos suportados e zeólitas [115].

As amostras de catalisadores preparados neste trabalho, e de seus precursores foram estudadas por FTIR, sob a forma de pastilhas em brometo de potássio. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro BOMEM Serie MB100, na região de 100cm^{-1} a 7900cm^{-1} e resolução de 4cm^{-1} .

3.4.6. Dessorção à Temperatura Programada (TPD-NH₃)

A técnica de dessorção térmica é amplamente utilizada no estudo dos vários estados adsorvidos, presentes nos processos de dessorção entre um substrato e uma superfície adsorvente. A energia de ativação, envolvida em cada etapa do processo de dessorção, fornece informações sobre o mecanismo de dessorção e as várias formas de ligação entre o substrato e a superfície.

A dessorção à temperatura programada (TPD) é empregada para caracterizar a força ácida e a distribuição dos sítios ácidos na superfície de sólidos. Em catálise, encontra sua maior aplicação na investigação da reatividade de superfícies catalíticas. O processo de adsorção é considerado, com fins teóricos, como reversível e a temperatura com que o adsorvente desorve da superfície, reflete a força da acidez dos sítios que o adsorveram [8, 116]. Os experimentos de TDP geralmente empregam bases como adsorventes. A amônia, piridina e acetonitrila [117] são as mais utilizadas. Nesta técnica, um gás ou mistura gasosa é

adsorvido por uma superfície fria, que é então aquecida, de modo programado. A temperatura varia linearmente com o tempo e alguns produtos desorvem da superfície durante o processo de aquecimento. Os produtos de desorção são identificados por um espectrômetro de massa [118].

O espectro de TPD resultante é um gráfico da velocidade de desorção dos produtos, r_d , em função da temperatura da amostra. A ordem da reação e a energia de ativação podem ser obtidas pela simetria dos picos de desorção. O estudo dos processos da cinética de superfície pode ser obtido através da lei de Redhead [119]:

$$r_d/N_s = -d\theta_A/dt = K_0\theta_A^n \exp(-E_A/KT),$$

em que:

r_d = velocidade de desorção de uma espécie A (moléculas/cm²);

N_s = concentração dos sítios na superfície (número/cm²);

θ_A = grau de cobertura das espécies;

t = tempo;

n = ordem da reação de desorção;

K_0 = constante pré-exponencial da velocidade de desorção;

E_A = energia de ativação de desorção;

K = constante de Boltzmann;

T = temperatura.

Neste trabalho, as análises de dessorção à temperatura programada foram realizadas em um aparelho Micromeritics, modelo TPD/TPR 2900 acoplado. As amostras foram pré-tratadas sob fluxo de 45mL/min de amônia por 30min a 110°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A dessorção de amônia foi conduzida com 45mL/min por 30min a 30°C, seguida da dessorção de amônia da temperatura ambiente até 770°C. Nos experimentos foi usada uma massa de aproximadamente 70mg. O aparelho pertence a Facultad de Ciências Químicas da Universidad de Concepción, Chile.

3.4.7. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X teve origem nos experimentos de Siegbahn [120], quando os raios X foram usados como fonte de excitação de fóton. Atualmente, é uma técnica de superfície muito importante no estudo e caracterização de sólidos, e constitui uma ferramenta fundamental na química catalítica.

O princípio básico da técnica consiste na irradiação da superfície da amostra por uma fonte de raios X, sob condições de ultra vácuo. A fotoionização é conduzida na superfície da amostra e os fotoelétrons resultantes possuem energia cinética, E_k , dada pela relação de Einstein:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi$$

em que:

$h\nu$ = energia da radiação incidente;

E_b = energia de ligação do fotoelétron com relação ao nível de Fermi;

ϕ = função trabalho do espectrômetro.

Um espectro de XPS consiste de um gráfico de sinais de elétrons emitidos por intervalo de energia versus energia cinética. A emissão de fotoelétrons da superfície é específica para cada elemento e estado de oxidação. A presença de picos satélites pode ser usada na determinação das características magnéticas de compostos de metais de transição. Diversas propriedades catalíticas podem ser estudadas por essa técnica: estado de oxidação das espécies ativas, interação do metal com o suporte óxido, mudanças no estado de oxidação sob ativação do catalisador e a natureza de impurezas superficiais, como venenos quimissorvidos. É também utilizada para medir dispersão de fases de óxidos, aos quais não são medidos frequentemente por quimissorção ou métodos mais tradicionais de caracterização.

No presente trabalho, as análises de XPS foram realizadas em um espectrômetro FISIONS modelo Escalab 200R, provido de um analisador de elétrons semiesférico e uma fonte de emissão de raios X de ânodo de magnésio ou alumínio, alimentado a 12KV e 10mA. A pressão residual da câmara de análise foi mantida abaixo de 5×10^{-9} torr. As análises foram realizadas no Instituto de Catalysis e Petroquímica da Universidad Autonoma de Madrid, Espanha. As amostras, em forma de pó, foram depositadas sobre um porta-amostra de alumínio, introduzida na câmara de vácuo (10^{-6} torr) e mantida nesta, até à estabilização do vácuo e então transferida para a câmara de análise.

Os catalisadores foram também estudados na forma reduzida. Após a análise, as amostras foram transferidas para a câmara de tratamento, sob hidrogênio puro (300 mbar). Foram aquecidas até 500°C, permanecendo nesta temperatura durante uma hora. Em seguida, o porta-amostra foi transferido para a câmara de análise.

3.4.8. Espectroscopia Mössbauer (MOS-S)

Os possíveis estados de spin dos vários estados de oxidação do ferro são de fundamental importância na investigação da química do ferro. Informações sobre a natureza de um composto ou complexo de ferro podem ser obtidas por medidas magnéticas e espectroscopia Mössbauer.

A espectroscopia Mössbauer baseia-se no efeito Mössbauer, descoberto em 1958, pelo físico Rudolf Mössbauer, quando fez a primeira observação da absorção ressonante de recuo em ^{191}Ir . A técnica também conhecida como absorção de ressonância nuclear de recuo livre. O efeito Mössbauer é específico de um determinado núcleo atômico e fornece informações sobre as interações núcleo-elétron [121]. O princípio da técnica reside nas transições nucleares que resultam da absorção de raios γ pela amostra. Se um núcleo fixo no espaço absorve raios γ , emitidos por outro núcleo, também fixo, que decai de um estado excitado para o fundamental, poderá ser excitado, sendo a energia de emissão dada por:

$$E_o = E_c - E_f$$

em que:

E_c = estado excitado;

E_f = estado fundamental.

Porém, decorrido algum tempo, o núcleo absorvedor decairá através da emissão da radiação γ , chamada fluorescência de ressonância nuclear. Se o núcleo estiver livre, ao emitir raios γ ele recuará com uma energia:

$$E_r = E_\gamma / 2MC^2$$

M = massa do núcleo;

C = velocidade da luz;

E_γ = energia da radiação γ .

Estas transições são caracterizadas por uma mudança no número quântico de spin nuclear, em que a absorção depende da densidade eletrônica em torno do núcleo, e fornecerá um número de picos no espectro de acordo com a simetria do composto.

A presença de íons exerce influência nos elétrons e estes repassam essa influência ao núcleo. A interação entre os elétrons da primeira esfera de coordenação e o núcleo origina as interações hiperfinas. As interações hiperfinas entre os níveis de energia nuclear e os níveis de energia extra-nuclear fornecem grande número de informações sobre a configuração eletrônica dos átomos e suas simetrias e permitem estimar as propriedades magnéticas e eletrônicas, além de permitir a identificação dos estados de oxidação e das fases presentes em uma dada amostra.

Os espectros Mössbauer foram obtidos com um espectrômetro padrão de doze canais com aceleração constante e geometria de transmissão. Foi utilizada uma fonte de ^{57}Co em uma matriz de Rh de 50 mci normais. Todos os deslocamentos isoméricos foram referidos a este padrão a 298K e ajustados para quatro dubletes. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e ajustados através de um programa de mínimos quadrados não lineares com restrições. Para cada componente do espectro foram empregadas linhas Lorentzianas da mesma largura. O aparelho utilizado pertence à Universidade de La Plata, Argentina.

3.5. Avaliação Catalítica

A atividade catalítica das amostras de óxido de zircônio e óxidos de ferro foi avaliada através da reação de redução de monóxido de nitrogênio com propano em atmosfera oxidante. A oxidação do propano é uma reação que ocorre paralelamente à redução do monóxido de nitrogênio.

3.5.1. Ativação dos Catalisadores

Os catalisadores, previamente à realização do teste catalítico, foram ativados *in situ* por aquecimento sob fluxo de uma mistura 5% O₂/He (5°C/min) até 500°C, e mantidos nessa temperatura, por 1 h.

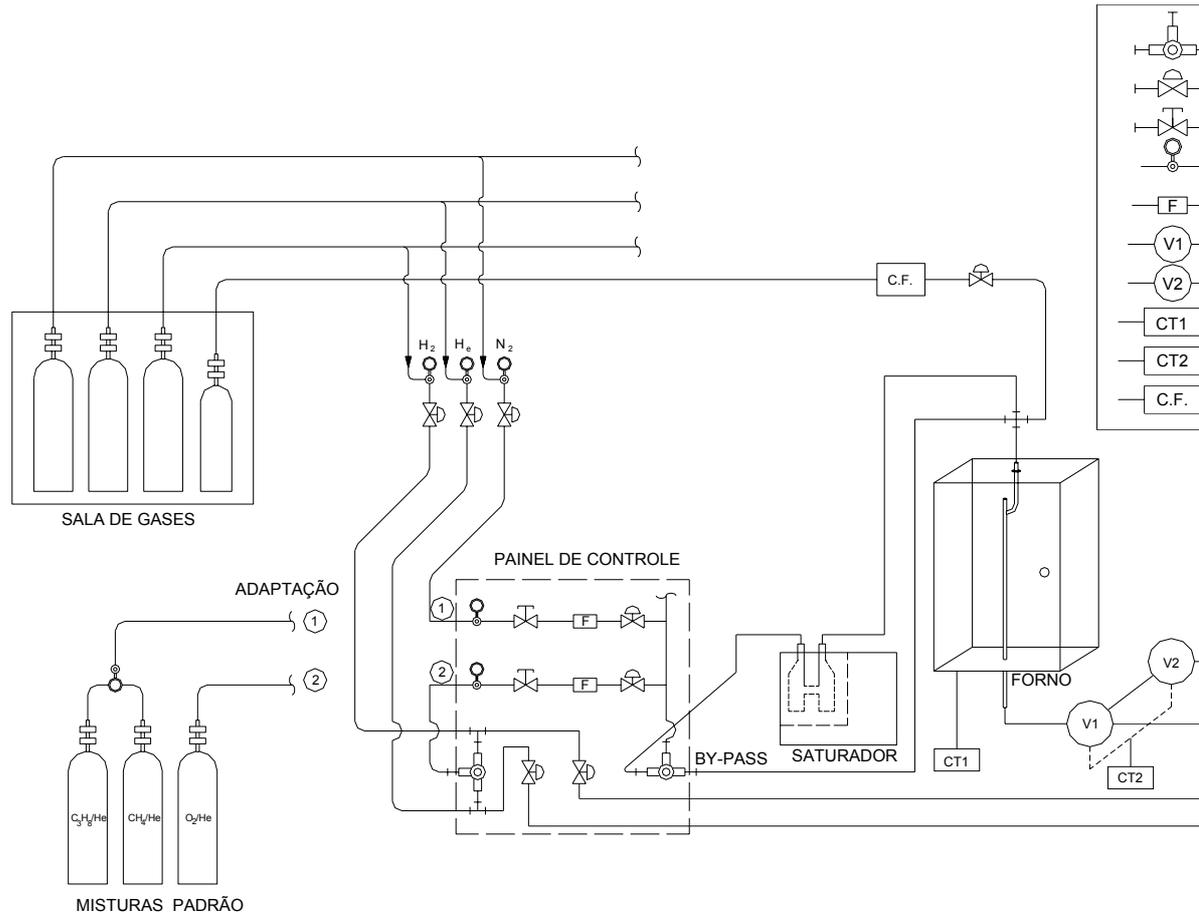
3.5.2. Avaliação dos catalisadores

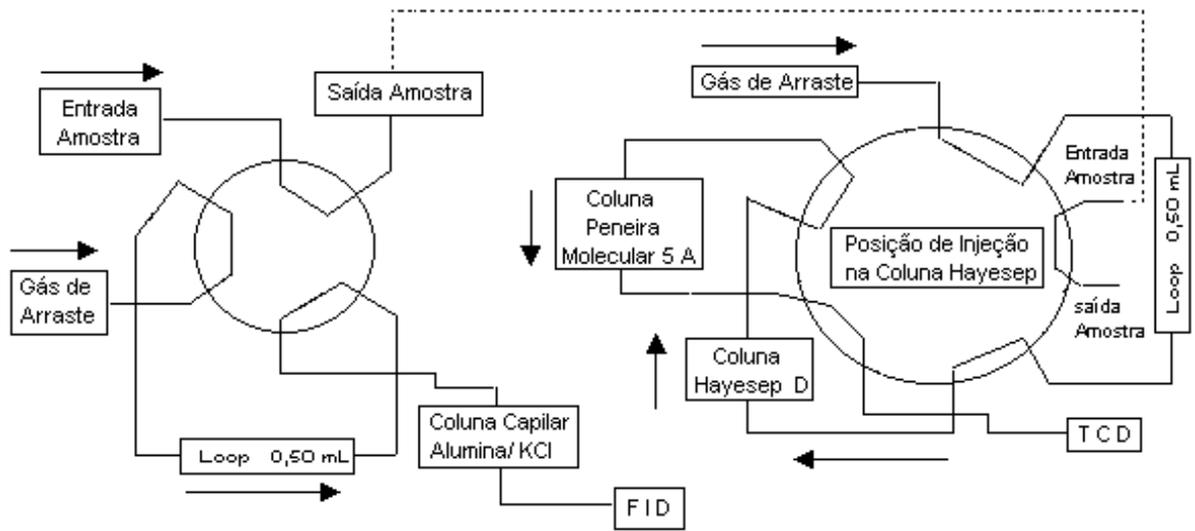
A linha de testes catalíticos, representada na Figura 3.1, está montada no laboratório de Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise, do DEQ/UFSCar, onde os catalisadores preparados foram avaliados. Durante o funcionamento do teste, o fluxo e a pressão de cada gás eram regulados por um painel de controle (Figura 3.1), exceto o fluxo de monóxido de nitrogênio que era ajustado através de uma única válvula controladora de fluxo (CF). A mistura dos gases de alimentação podia passar por um saturador (para arrastar água ou outro líquido) ou ser alimentada diretamente ao reator, o qual estava inserido num forno com controle de temperatura PID. Na saída do reator, a mistura efluente passava por duas válvulas de amostragem, uma de seis vias (amostragem para o FID) e outra, de dez vias (amostragem para o TCD), aquecidas por resistências elétricas e mantidas a uma temperatura em torno de 150°C, através de um controlador de temperatura PID. A mistura efluente do

reator foi analisada através de um cromatógrafo SHIMADZU modelo GC-17A, com detectores de ionização de chama (FID) e condutividade térmica (TCD), acoplado por uma interface ao computador, o qual, através de um software adequado, realizava a integração dos picos no cromatograma, permitindo a obtenção da sua composição mássica.

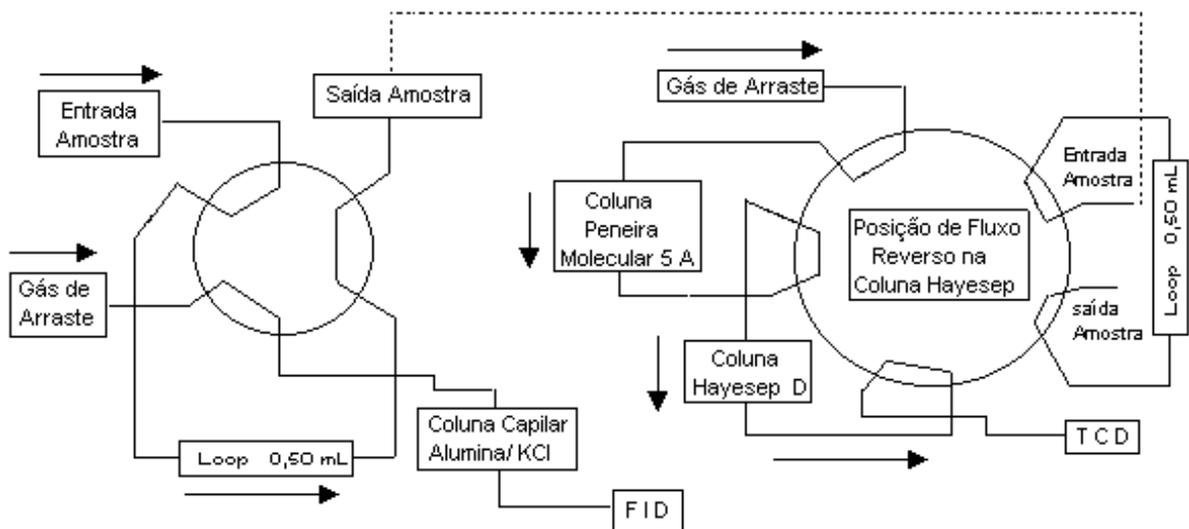
A separação da mistura efluente do reator foi realizada por uma coluna capilar, alumina/KCl, de 0,32 mm de diâmetro e 30 metros de comprimento, e duas colunas empacotadas de aço inoxidável, uma hayesep D e uma peneira molecular 5A (usada nas reações de oxidação do propano e do metano) ou uma Chromosorb 102 (usada na redução do NO com HC), ambas de 1/8" de diâmetro interno e 3 metros de comprimento. A coluna capilar, conectada ao FID, é destinada à separação dos hidrocarbonetos. As colunas empacotadas, acopladas em linha e operadas com sistema de fluxo reverso, são destinadas à separação de monóxido nítrico (NO), óxido nitroso (N₂O), nitrogênio (N₂), oxigênio (O₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄) e estão conectadas ao TCD (Figura 3.2).

Os testes catalíticos foram realizados utilizando-se um microreator tubular de leito fixo, alimentado com fluxo contínuo, construído em vidro borossilicato, onde o catalisador era depositado sobre uma placa porosa de vidro sinterizado. Nas reações estudadas os reagentes foram alimentados ao reator nas seguintes proporções (balanço de He (v/v)): 0,3%NO, 1,8%O₂, 0,3% C₃H₈. A composição da mistura gasosa em cada cilindro usada como reagente foi: 1% C₃H₈ em He, 5% O₂ em He e 1% NO em He. A temperatura das reações foi variada entre 100 e 500°C e, a vazão gasosa total foi de 50 mL.min⁻¹. A quantidade de catalisador utilizada em cada teste catalítico foi de 150 mg.





a – Posição de injeção da amostra



b – Posição de carregamento do loop

Figura 3.2. Representação da montagem das colunas empacotadas no cromatógrafo.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1. AMOSTRAS DE ÓXIDO DE FERRO

4.1.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 4.1 mostra os espectros de FTIR das amostras à base de óxido de ferro antes da calcinação. Observa-se uma banda de absorção larga em $3434\text{-}3446\text{cm}^{-1}$, relacionada a grupos hidroxila e uma outra em 2360cm^{-1} devido a vibração assimétrica do CO_2 , além de uma banda em 1635cm^{-1} , associada à ligação de hidrogênio típica da molécula de água [122]. Os espectros também apresentaram uma banda intensa em 1390cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico do grupo NO_3^- [114]. Essa banda apresentou-se mais intensa na Amostra PH. Nos espectros também verificou-se bandas em 1120, $1060\text{-}1050\text{cm}^{-1}$, atribuídas à ligação $\text{S}=\text{O}$ típica de grupos sulfatos livres na superfície [70, 114]. Nota-se também na amostra PHAS, uma banda em 1200cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico do íon SO_3^- típico da espécie HSO_4^- . Uma banda em 980cm^{-1} foi observada em todas as amostras sulfatadas, provavelmente devido ao estiramento da ligação S-O. As bandas entre $900\text{-}750\text{cm}^{-1}$, podem ser associadas às vibrações da ligação Fe-OH e uma banda larga em 600cm^{-1} atribuída à ligação Fe-O [123]

124]. As bandas de absorção em número de onda inferiores a 800cm^{-1} são associadas à ligação Fe-O. Nota-se, também que essas bandas aparecem deslocadas quando se comparam os espectros das amostras sulfatadas com o da amostra não sulfatada.

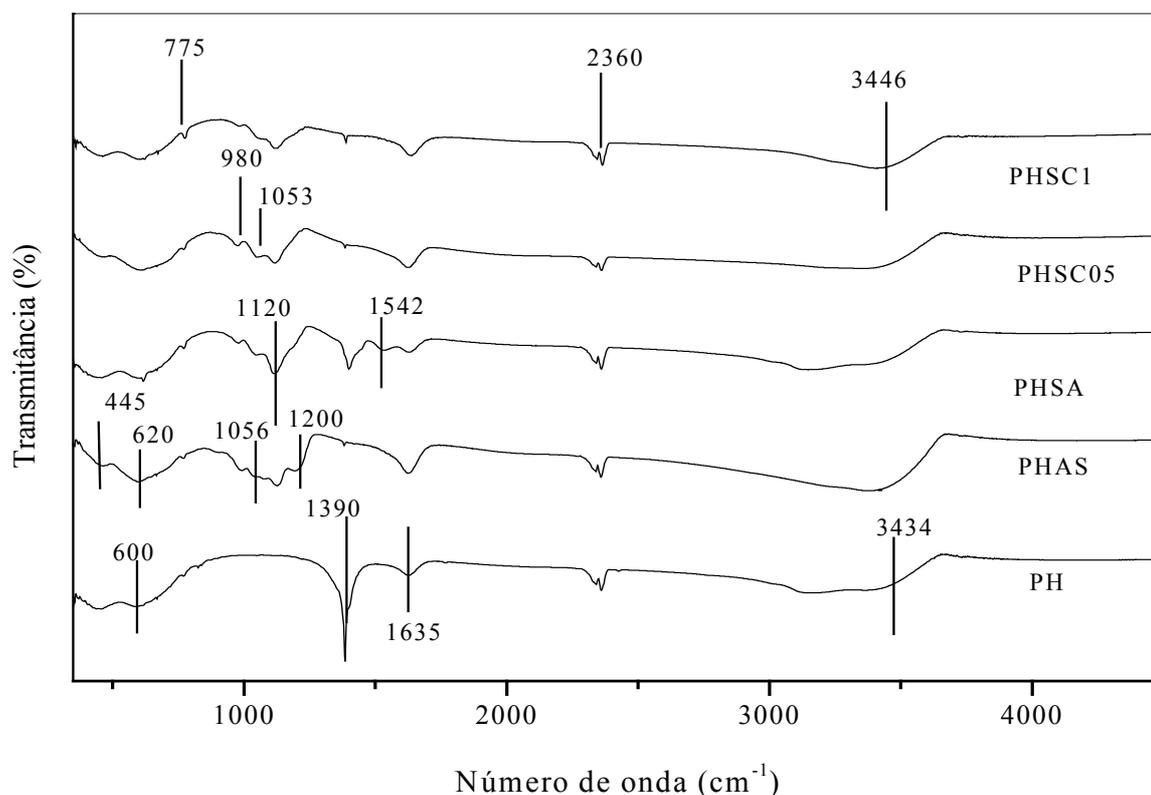


Figura 4.1. Espectros no infravermelho dos precursores. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, AS sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e CS1 sulfato de cobre 1,0%.

A Figura 4.2 mostra os espectros FTIR das amostras à base de óxido de ferro após a calcinação. Verifica-se, que a água foi parcialmente eliminada após tratamento térmico. A banda à 1390cm^{-1} , associada ao NO_3^- , torna-se menos intensa. Nota-se também, uma mudança no espectro, após a calcinação, evidenciada pela presença de bandas a 1235, 1132, 1120 e 1110cm^{-1} associadas a transformação do hidróxido sulfatado no óxido sulfatado [70]. As bandas entre $1235\text{-}1130\text{cm}^{-1}$, relacionadas a frequências simétricas, são atribuídas a complexo de sulfatos inorgânicos, sugerindo que espécies de enxofre análogas a sulfatos inorgânicos são formadas na superfície do óxido [20]. As bandas de absorção, atribuídas às ligações

covalentes $S=O$ das espécies sulfato na superfície [86], se tornaram menos intensa em relação aos precursores indicando alguma perda da espécie sulfato, durante a calcinação. As bandas em $538-467\text{cm}^{-1}$ correspondem à vibração da ligação Fe-O da $-\text{Fe}_2\text{O}_3$, indicando transformação do hidróxido, no óxido sulfatado [114].

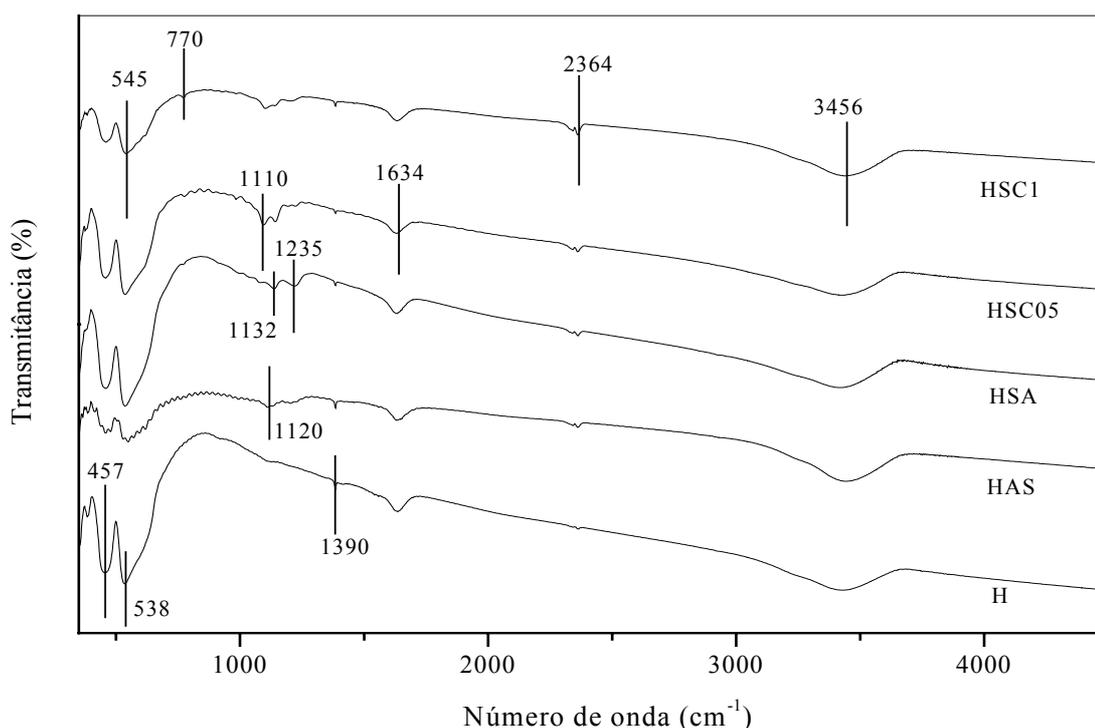


Figura 4.2. Espectros no infravermelho da hematita (amostra calcinada). H representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.

4.1.2. Análise Química

4.1.2.1. Espectroscopia de Emissão Atômica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES).

A Tabela 4.1 mostra os resultados da análise química dos catalisadores de óxido de ferro preparados. Observa-se que, a hidrólise do nitrato férrico com hidróxido de amônio,

conduzida em pH 11 e a temperatura ambiente, foi adequada para a precipitação de compostos de ferro. Entretanto, foram obtidos sólidos com teores de ferro diferentes à da solução de

Tabela 4.1. Resultados de análise química das amostras preparadas. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, AS sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1%.

Amostras	%Fe	%S	%S	S/Fe	S/ Fe	%Cu	%Cu	Cu/Fe	Cu/Fe
	($\pm 0,05$) <i>experi.</i>	($\pm 0,05$) <i>moninal</i>	($\pm 0,05$) <i>experi.</i>	<i>nominal</i>	<i>experi.</i>	($\pm 0,03$) <i>nonimal</i>	($\pm 0,03$) <i>experi.</i>	<i>nominal</i>	<i>experi.</i>
H	65,71	–	–	–	–	–	–	–	–
HAS	68,90	4,49	2,30	0,071	0,033	–	–	–	–
HSA	83,02	3,68	1,50	0,040	0,018	–	–	–	–
HSC05	74,43	3,80	1,20	0,051	0,016	2,49	1,02	0,033	0,014
HSC1	72,28	3,85	2,50	0,053	0,035	4,48	1,35	0,066	0,019

partida (70% em Fe). As razões atômicas Cu/Fe nos materiais obtidos foram menores que as razões atômicas desses metais, na solução de partida. Esta diferença, entre os valores esperados e os valores encontrados pode ser atribuída a maior tendência à precipitação dos compostos de ferro quando comparados aos compostos de cobre. É conhecido, que precipitados de hidróxido de ferro amorfo em soluções menos concentradas formam precipitados menos volumosos e portanto com menor tendência a adsorver íons em sua superfície [101]. Dessa forma, pode-se admitir, que o hidróxido de ferro amorfo em solução, adsorveu menos cobre que o esperado, devido a menor densidade do precipitado formado. Por

outro lado, isto pode ser explicado admitindo-se a formação dos complexos solúveis de amônio e cobre e que durante o processo de impregnação com sulfato de cobre, possa ter ocorrido preferencialmente a formação da espécie, $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$, em relação à adsorção do cobre [127]. A razão S/Fe, também foi menor que o valor teórico calculado, indicando que houve complexação do enxofre formando espécies solúveis durante o processo de sulfatação.

Os teores de enxofre nas amostras variaram em torno de 1,2-2,5%, indicando que o método de preparação utilizado foi eficiente para incorporar enxofre nos sólidos, em concordância com outros autores que encontraram valores em torno de 2% de enxofre em amostras sulfatadas com soluções de ácido sulfúrico ou sulfato de amônio com concentrações entre $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ - 1 mol.L^{-1} . Pode-se observar que a natureza da fonte de sulfato influenciou a incorporação dessa espécie nos sólidos, notando-se que o sulfato de cobre foi o mais eficiente, seguido do ácido sulfúrico e sulfato de amônio, em incorporar enxofre nos sólidos. Por outro lado, o teor de enxofre incorporado no sólido correspondeu a 40-60% da quantidade total de enxofre adicionada durante o processo de sulfatação. O ácido sulfúrico e o sulfato de cobre foram mais eficientes em incorporar enxofre. Dessa forma as amostras HAS e HSC1, apresentaram uma maior concentração de enxofre por metal.

4.1.3. Análise Térmica (DTA e TG)

A Figura 4.3 mostra as curvas de análise térmica diferencial (DTA) realizadas em atmosfera de ar das amostras à base óxido de ferro. Em todos os casos, observou-se um pico endotérmico em temperaturas inferiores a 100°C , atribuído à perda de material volátil adsorvido no sólido [125]. Este processo é confirmado pelos termogramas de TG (Figura 4.4) que mostra uma perda de massa nessa região. Na faixa de 550 - 600°C , nota-se um outro pico endotérmico, exceto na amostra HSA, atribuído à perda de espécies voláteis contendo enxofre

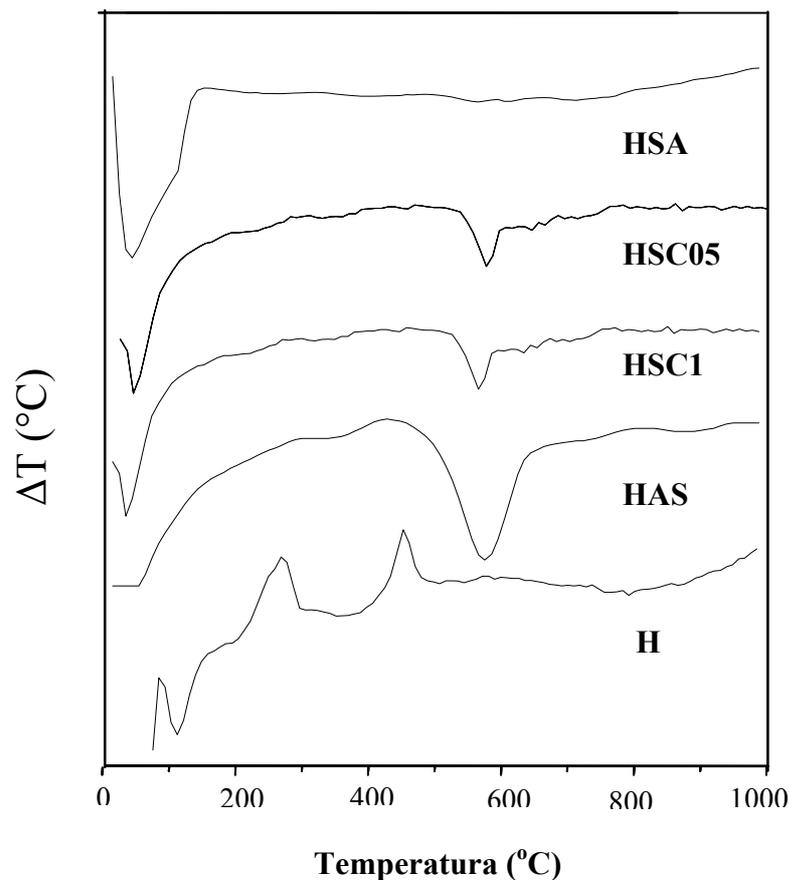


Figura 4.3. Termogramas de DTA dos precursores. P representa precursor, H hematita, AS ácido sulfúrico, AS sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.

[126]. Nota-se que a natureza da fonte de sulfato afeta a intensidade e a forma do pico, sugerindo diferentes tipos de ligação do enxofre no sólido, em função das diferentes fontes de sulfato empregadas. As Amostras HSC1 e HSC05 apresentaram picos menos intenso e estreito indicando que nessas amostras, a decomposição do sulfato e a perda como produtos voláteis de espécies contendo enxofre, é menos favorecida. Por outro lado, o material obtido com ácido sulfúrico (Amostra HAS) apresentou um pico intenso e alargado nessa região de sugerindo que a decomposição do sulfato nessa amostra, é favorecida. O processo de formação da hematita é acompanhado de perda de massa, como mostra a Figura 4.4. Acima de 700°C, as curvas não apresentam mais eventos térmicos, indicando a estabilidade da

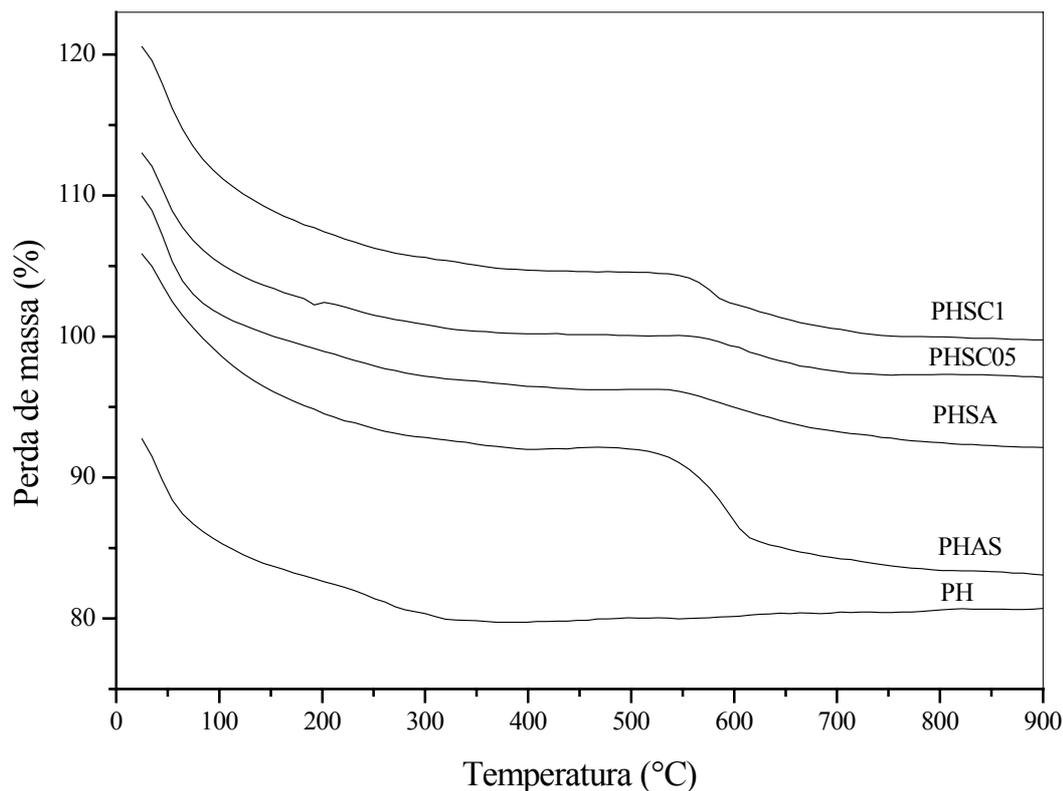


Figura 4.4. Termogramas de TG. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre.

estrutura formada. As amostras sulfatadas exibiram em todos os casos, uma perda de massa mais acentuada em torno de aproximadamente 580°C. A Amostra HAS exibiu uma depressão brusca na curva na extensão de 580-600°C, atribuída à perda de material pouco estabilizado, provavelmente espécies sulfatos voláteis, como o trióxido de enxofre (SO_3), sugerindo que nessa amostra os íons sulfatos se decompõem mais facilmente [77], confirmando os resultados de DTA.

4.1.4. Difração de Raios X

A Figura 4.5 mostra os difratogramas dos catalisadores à base de óxidos de ferro. Observa-se que, independente do tipo de precursor usado na sulfatação, todas as amostras foram obtidas como hematita. Nota-se, ainda que, a presença de cobre nas amostras não

alterou o perfil dos difratogramas, não sendo detectado nenhum pico associado a compostos de cobre. O mesmo efeito também foi observado para o enxofre.

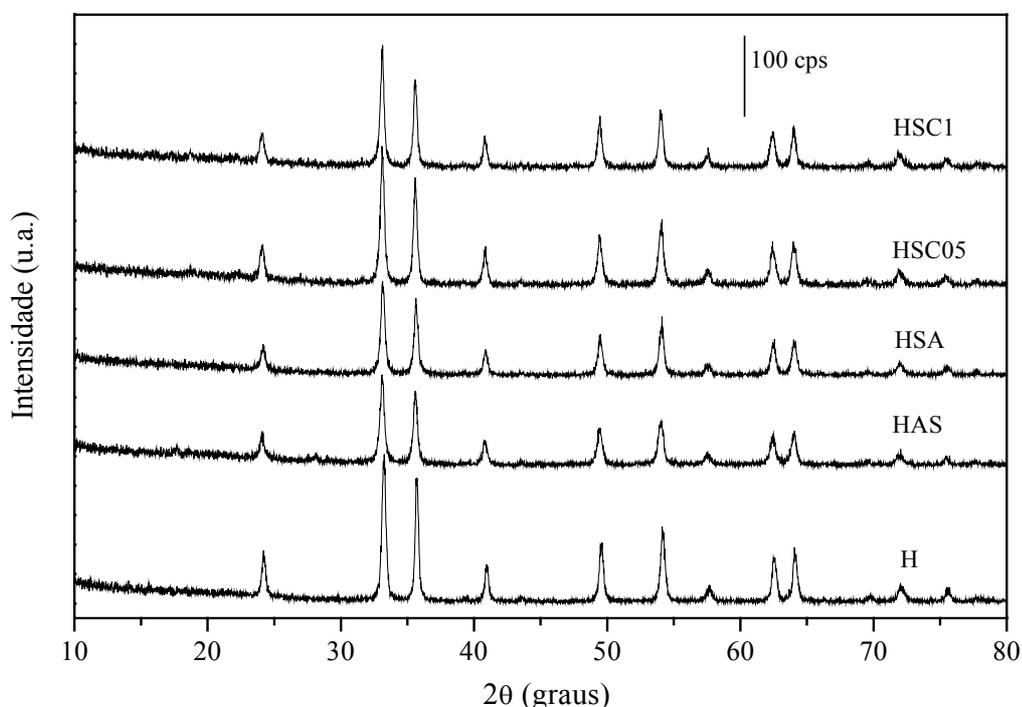


Figura 4.5. Difratogramas de raios X. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados das distâncias interplanares calculadas das amostras à base de óxido de ferro. Comparando os valores das amostras sulfatadas com a hematita não sulfatada, Amostra H, nota-se que esses valores não sofreram variação, estando as diferenças observadas dentro do erro experimental das medidas. Isto sugere que o cobre e o enxofre não penetraram na rede da hematita e que estas espécies podem estar presentes como uma fase isolada, não detectável por difração de raios X. Este fato pode ser devido à não cristalinidade da fase ou à pequena quantidade de cobre e enxofre contida nos catalisadores [126].

Tabela 4.2. Distâncias interplanares (d) calculadas das amostras à base de hematita. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, AS sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1%.

FICHA JCPDF n° 02-0915 Hematita	d (Å) ($\pm 0,05$)				
	H	HAS	HSA	HSC05	HSC1
3,66	3,70	3,70	3,70	3,70	3,70
2,69	2,71	2,67	2,67	2,71	2,67
2,51	2,49	2,49	2,46	2,49	2,46
2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,17
1,83	1,84	1,84	1,86	1,84	1,86
1,69	1,67	1,67	1,67	1,67	1,68
1,48	1,46	1,47	1,48	1,48	1,49
1,45	1,45	1,44	1,45	1,45	1,45

4.1.5. Medidas de Área Superficial Específica

As áreas superficiais específicas dos catalisadores obtidos a partir do nitrato férrico, são mostradas na Tabela 4.3. Observa-se que a presença do íon sulfato gerou sólidos com diferentes áreas superficiais específicas. Antes da sulfatação, o sólido (Amostra H) apresentou uma área típica da hematita, obtida por métodos de precipitação [127]. A sulfatação com ácido sulfúrico e sulfato de amônio (Amostras HAS e HSA) levou à formação de sólidos com áreas mais elevadas, o que pode ser atribuído à ação textural do íon sulfato, como observado em outros trabalhos [82]. Isto foi confirmado pelo valor mais baixo de área,

Tabela 4.3. Áreas superficiais específicas (Sg) dos catalisadores obtidos. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, AS sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1%.

Amostras	Sg (m ² .g ⁻¹)
H	21± 2
HAS	30±3
HSA	26±3
HSC05	37±3
HSC1	18±2

apresentado pela Amostra HSA que apresentou um conteúdo de enxofre mais baixo que aquele da Amostra HAS. Por outro lado, a presença do cobre alterou esta ação, e dependendo do seu teor nos sólidos. Após a sulfatação com a solução mais concentrada de sulfato de cobre (1%) a área não se alterou. Entretanto, no caso da solução de sulfato de sulfato de cobre (0,5%) a área aumentou de modo significativo.

4.1.6. Dessorção à Temperatura Programada (TPD-NH₃)

Na análise de dessorção de NH₃ termoprogramada, (TPD de NH₃) assumiu-se que o processo de adsorção é reversível e a temperatura em que a base dessorve, da superfície do catalisador, reflete a acidez dos sítios em que a base foi adsorvida. A densidade de sítios ácidos pode ser avaliada pela quantidade de amônia adsorvida e a força dos sítios pode ser avaliada através das temperaturas nas quais a amônia é dessorvida [128].

A Tabela 4.4 apresenta a quantidade de amônia dessorvida por massa de catalisador, das amostras analisadas. Comparando-se os diferentes sólidos, observa-se que a

fonte do íon sulfato altera as propriedades ácidas. Observa-se que o sólido preparado com ácido sulfúrico (amostra HAS) apresentou maior número de sítios ácidos. O uso de sulfato de

Tabela 4.4. Resultados das medidas de acidez por TPD de NH_3 . H representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1%.

Amostras	Amônia desorvida (moléculas de amônia por grama de amostra)	Amônia desorvida (moléculas de amônia por grama de enxofre)
H	$2,0 \times 10^{18}$	-----
HAS	$1,3 \times 10^{20}$	$5,7 \times 10^{18}$
HSA	$4,1 \times 10^{19}$	$2,7 \times 10^{21}$
HSC05	$8,1 \times 10^{19}$	$6,7 \times 10^{21}$
HSC1	$7,7 \times 10^{19}$	$3,0 \times 10^{21}$

amônio e sulfato de cobre conduziu a um aumento de vinte a quarenta vezes a acidez, enquanto o ácido sulfúrico causou um aumento de acidez de sessenta vezes o valor apresentado pela hematita. Isto indica que o ácido sulfúrico é o mais eficiente, em gerar sítios ácidos na hematita. Entretanto, ao se comparar a acidez expressa como moléculas de amônia por grama de enxofre, nota-se que o sulfato de cobre é o agente sulfatante mais eficiente. Isto indica que o ácido sulfúrico é mais eficiente em gerar sítios ácidos, enquanto o sulfato de cobre é mais eficiente em incorporar uma maior quantidade de enxofre.

A Figura 4.6 apresenta os termogramas de TPD dos catalisadores obtidos. A desorção de amônia dos catalisadores HSC05 e HSC1 mostra três picos de desorção.

Observa-se que a curva de hematita (Amostra H), mostrou apenas um pico largo a cerca de 230°C, atribuído à presença de sítios ácidos fracos. Após a sulfatação com ácido sulfúrico, nota-se o aparecimento de dois picos, a aproximadamente 190 e 390°C, devido à presença de

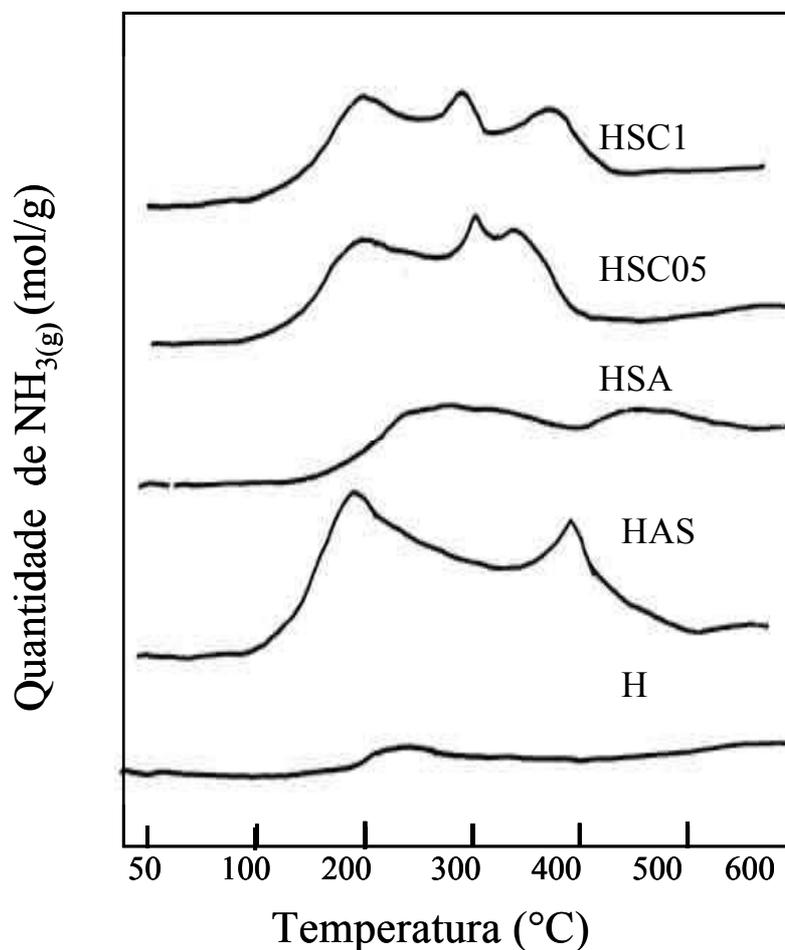


Figura 4.6. Perfil de TPD de NH_3 . H representa hematita, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.

sítios ácidos fracos e fortes respectivamente. Por outro lado, o sólido sulfatado com sulfato de amônio apresenta um pico largo e pouco intenso que se estende na faixa de 200 a 400°C, indicando a presença de sítios de diferentes forças. A sulfatação com sulfato de cobre gera sólidos com sítios ácidos fortes, fracos e com força intermediária como mostram os três picos a cerca de 190, 290 e 390°C no termograma. O aumento da concentração do sulfato de cobre

mudou o perfil da curva, tornado os picos mais estreitos, indicando uma faixa mais definida de sítios de diferentes forças. Na Amostra com 1% de cobre os picos aparecem deslocados para temperaturas mais altas, indicando a formação de sítios mais fortes.

4.1.8. Espectroscopia Mössbauer (MOS-S)

Os parâmetros hiperfinos de todos os catalisadores são mostrados na Tabela 4.5. Nota-se, em todos os casos, o padrão típico da hematita. Esses valores correspondem somente à espécie Fe^{3+} . A ausência de valores de desdobramento quadrupolar indica a presença de sistemas perfeitamente simétricos.

Tabela 4.5. Parâmetros Mössbauer calculados dos espectros das amostras antes e após o teste catalítico. H= campo magnético interno; δ = desdobramento isomérico; Δ = desdobramento quadrupolar; ϵ = largura da linha.

Amostra	H (kG)	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	Δ (mm/s)
H	514,9±0,1	0,37±0,01	-0,22±0,01	----
H (usado)	514,6±0,1	0,37±0,01	-0,21±0,01	----
HSC05	506,5±0,2	0,37±0,01	-0,22±0,01	----
HSC05 (usado)	518,3±0,2	0,37±0,01	-0,23±0,01	----
HSC1	504,0±0,4	0,36±0,01	-0,22±0,01	----
HSC1 (usado)	511,6±0,2	0,37±0,01	-0,22±0,01	----
HSA	512,8±0,3	0,37±0,01	-0,22±0,01	----
HSA (usado)	510,9±0,1	0,37±0,01	-0,22±0,01	----
HAS	513,7±0,2	0,37±0,01	-0,21±0,01	----
	----	0,35±0,02	----	0,86±0,03
HAS (usado)	514,3±0,1	0,37±0,01	-0,22±0,01	----

no espectro Os valores de desdobramento isomérico dos sítios Fe^{3+} apresentados ($\delta=0,37\text{mm/s}$) são típicos e estão em boa concordância com aqueles geralmente encontrados na literatura [129].

As Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 mostram os espectros Mössbauer das amostras à base de óxido de ferro, antes e após o teste catalítico. Os espectros obtidos a 295K mostram um sexteto, atribuído a partículas de óxido de ferro com propriedades ferromagnéticas, provavelmente, nanopartículas [130]. Exceto na amostra HAS em que se observa, um dubleto (Figuras 4.9), associado provavelmente à hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) superparamagnética. Entretanto, após a reação as partículas crescem e desaparece o efeito mencionado. Para confirmar essa suposição seria necessário realizar a medida a baixas temperaturas.

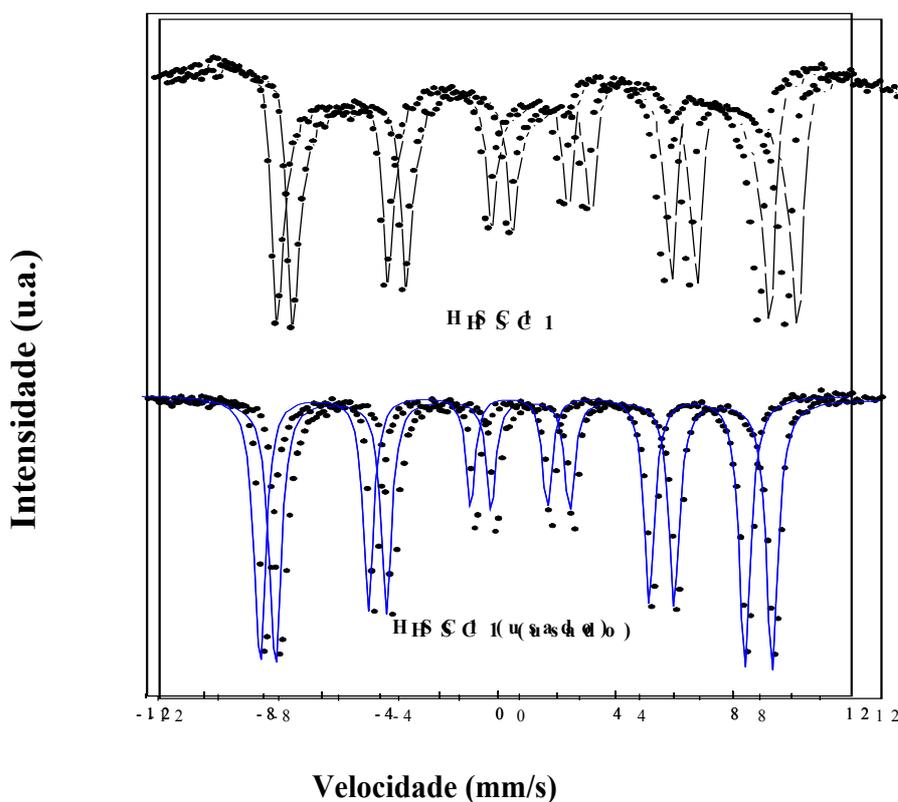


Figura 4.7. Espectros Mössbauer dos catalisadores à base de ferro antes e após o teste catalítico. H representa hematita, SC1 sulfato de cobre 1%.

Na Amostra HSC1, os parâmetros hiperfinos não se ajustam muito bem, provavelmente devido ao pequeno tamanho das partículas, podendo também ser devido as propriedades superparamagéticas da amostra [131]. Nota-se, que após o teste, essa espécie se converte em hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

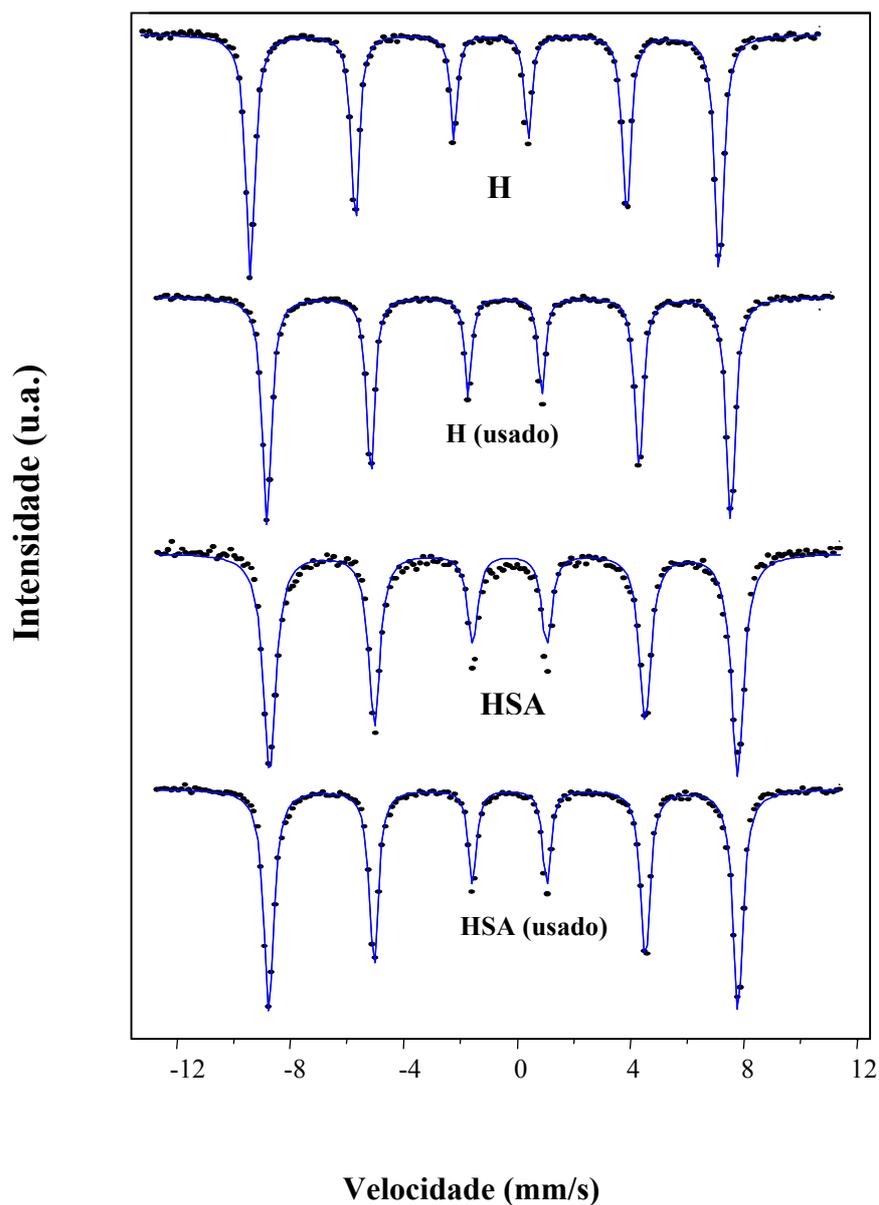


Figura 4.8. Espectros Mössbauer dos catalisadores à base de ferro antes e após o teste catalítico. H representa hematita, SA sulfato de amônio.

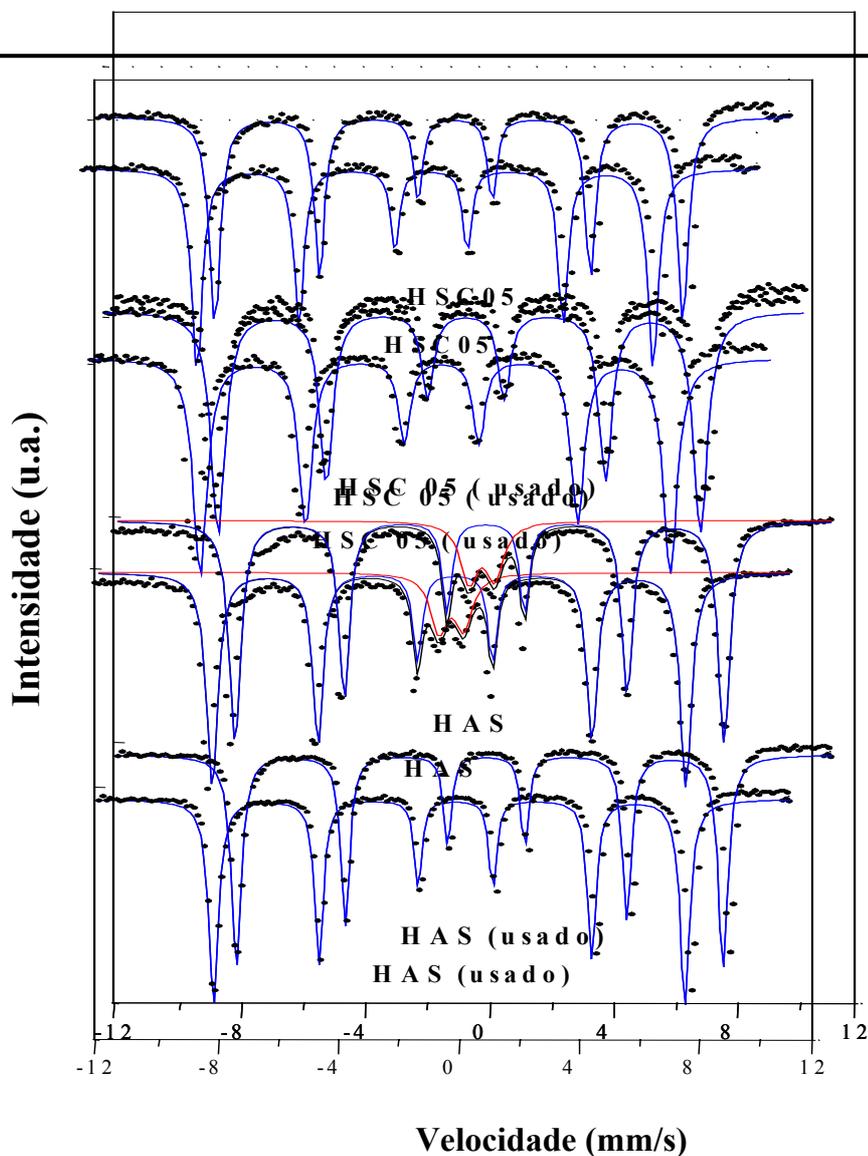


Figura 4.9. Espectros Mössbauer dos catalisadores à base de ferro antes e após o teste catalítico. SC05 representa sulfato de cobre 0,5% e AS ácido sulfúrico.

4.1.8. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

As energias de ligação (EL) de alguns níveis característicos de Fe, Cu, S e O são mostrados na Tabela 4.6, bem como a razão atômica na superfície dos catalisadores. Os espectros dos níveis 2p do Cu na faixa de 934,6-934,9eV (Figura 4.10), indicam a presença da espécie Cu^+ nas Amostras HSC05 e HSC1, em concordância com os valores de Cu^{2+} no composto CuSO_4 [132]. Esses valores são consideravelmente mais elevados que aqueles de

933,8eV encontrado por outros autores para o composto CuO [133], sendo pouco provável a existência dessa espécie na superfície das amostras. A presença do pico satélite (Figura 4.10) no espectro do Cu2p_{3/2}, confirma a presença de espécies Cu²⁺. Essa estrutura satélite é atribuída às transições 3d-4s ou à ligação ligante-metal de transição (O2p-Cu3d) dos compostos de Cu²⁺ com elétrons d⁹ [134]. Os valores das energias de ligação dessas amostras são característicos da presença de somente um tipo de sítio de coordenação, provavelmente um sítio octaédrico [133].

Tabela 4.6. Energias de ligação (eV) e composição superficial dos catalisadores antes e após a reação. H representa hematita, AS ácido sulfúrico, AS sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.

Amostras	Cu 2p _{3/2}	Fe 2p _{3/2}	S 2p	O 1s	Cu/Fe	S /Fe
H	-	710,6	-	529,9	-	-
H (usado)	-	710,6	-	529,8 (86) 531,0 (14)	-	-
HAS	-	710,6	168,6	530,3 (67) 531,4 (33)	-	3,120
HAS (usado)	-	710,6	168,6	530,3 (61) 531,4 (39)	-	1,581
HSC05	934,6	710,5	168,8	530,1 (72) 531,5 (28)	0,226	3,632
HSC05 (usado)	934,8	710,5	168,9	530,0(70) 531,7 (30)	0,520	0,923
HSC1	934,7	710,5	168,7	530,0 (63) 531,4 (37)	0,136	4,133
HSC1 (usado)	934,9	710,6	168,8	530,1 (65) 531,6 (35)	0,320	2,100
HSA	-	710,4	168,6	529,9 (70) 531,4 (30)	-	2,837
HSA (usado)	-	710,2	168,5	529,8 (82) 531,5 (18)	-	0,686

As energias de ligação do nível O1s apresentados na Tabela 4.6 de todos os catalisadores, exceto da Amostra H, indicam a presença de íons O^{2-} em diferentes ambientes químicos. As energias de ligação a $529,8 \pm 0,1 \text{ eV}$ são correspondentes aos íons O^{2-} em posição octaédrica

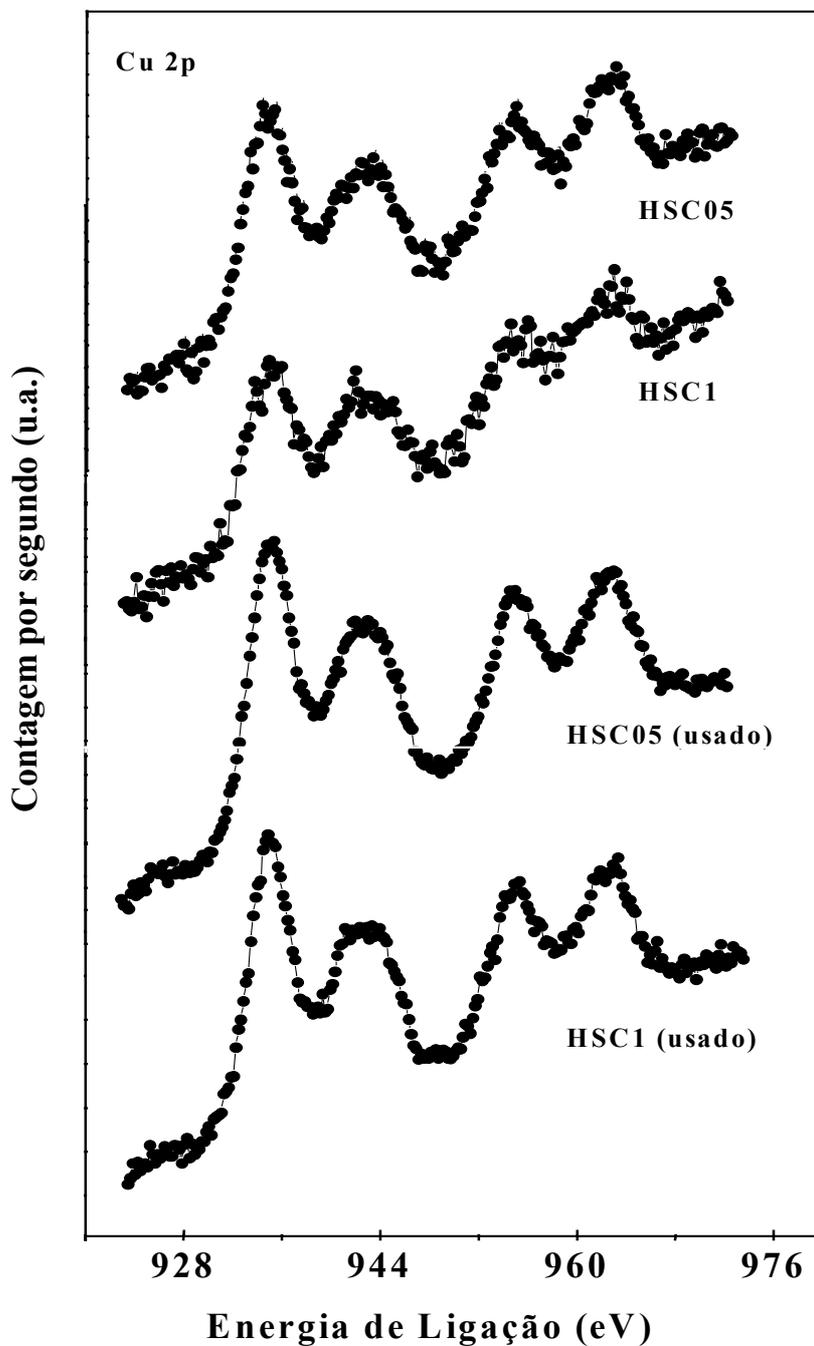


Figura 4.10. Espectro do nível 2p do Cu antes e após a reação. H representa hematita, SC05 e SC1 representa sulfato de cobre 0,5% e sulfato de cobre 1%, respectivamente.

característico da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Os picos correspondentes a valores de energia de 531,4 - 531,7eV podem ser atribuídos aos grupos hidroxil na superfície, enquanto os valores a 530,0- 530,3eV são característicos de oxigênios de grupos sulfatos ou oxigênio na superfície [135].

Os espectros típicos do nível 2p do ferro, antes e após a reação, são mostrados nas Figuras 4.11 e 4.12. Observa-se que as energias de ligação (Tabela 4.6), estão de acordo com os valores encontrados para a espécie Fe^{3+} [129]. Os espectros do nível $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ correspondendo às energias de 168,5-168,9 eV podem ser atribuídos a presença da espécie S^{6+} , característica de grupos sulfatos na superfície [135].

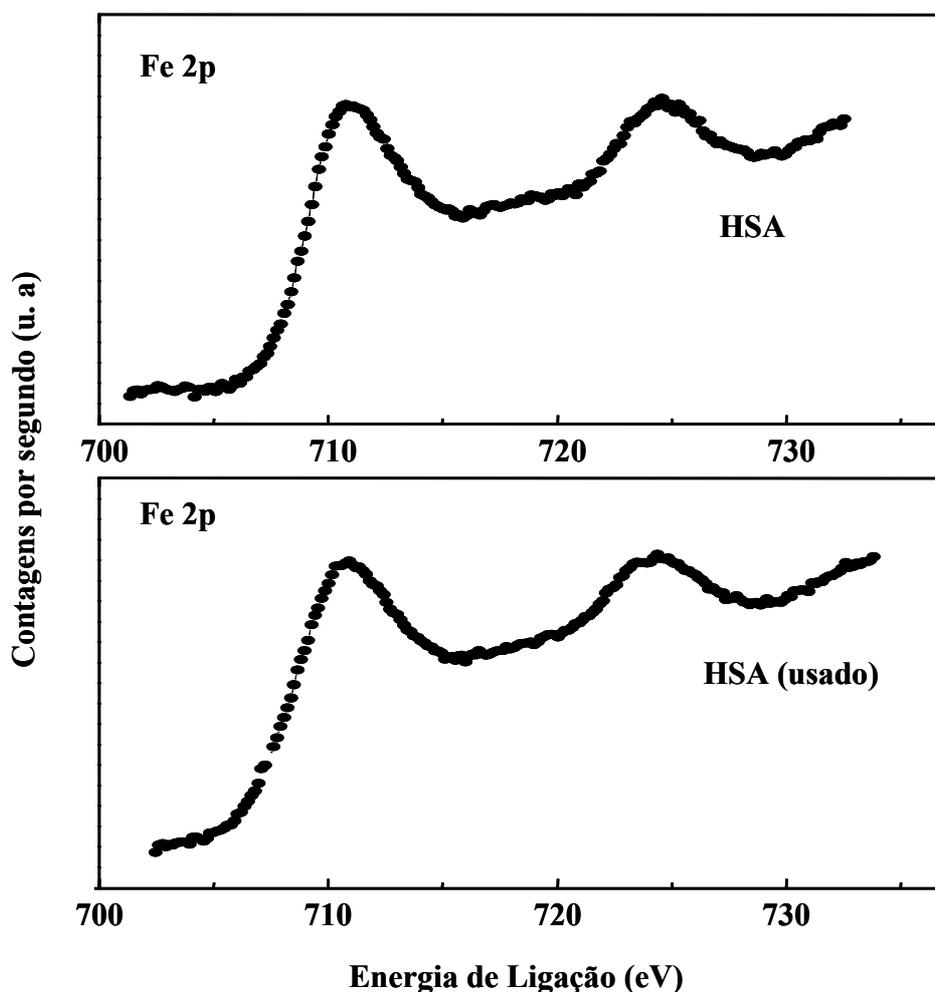


Figura 4.11. Espectro do nível 2p do ferro antes e após reação. H representa hematita e SA sulfato de amônio.

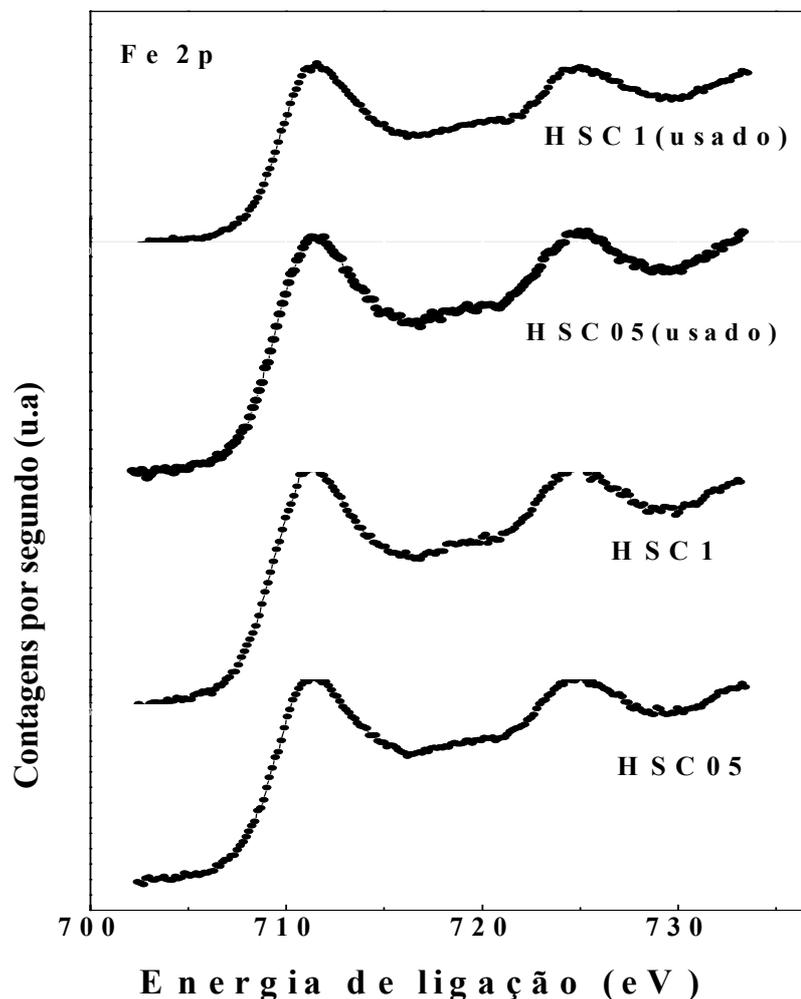


Figura 4.12. Espectro do nível 2p do ferro antes e após reação. H representa hematita, SC1 sulfato de cobre 1,0% e SC05 sulfato de cobre 0,5%.

Os valores da razão S/Fe mostram que a quantidade relativa de íons sulfato, na superfície dos sólidos, depende da fonte de enxofre; dessa forma o material preparado com ácido sulfúrico apresenta a superfície mais rica em enxofre. Durante a reação, essas espécies migram no sólido de modo que todos os catalisadores usados apresentam uma tendência do íon sulfato em se concentrar no interior do sólido. Comportamento inverso pode ser observado

com as espécies Cu^{2+} , dessa forma a superfície apresenta uma quantidade menor de enxofre e maior de cobre.

Os espectros de todos os catalisadores, novos e usados, mostraram que as energias de ligação dos níveis $\text{S}2p_{3/2}$, $\text{Cu}2p_{3/2}$ e $\text{Fe}2p_{3/2}$ permaneceram inalteradas durante a reação, indicando que essas espécies permaneceram nos estados de valência S^{6+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} .

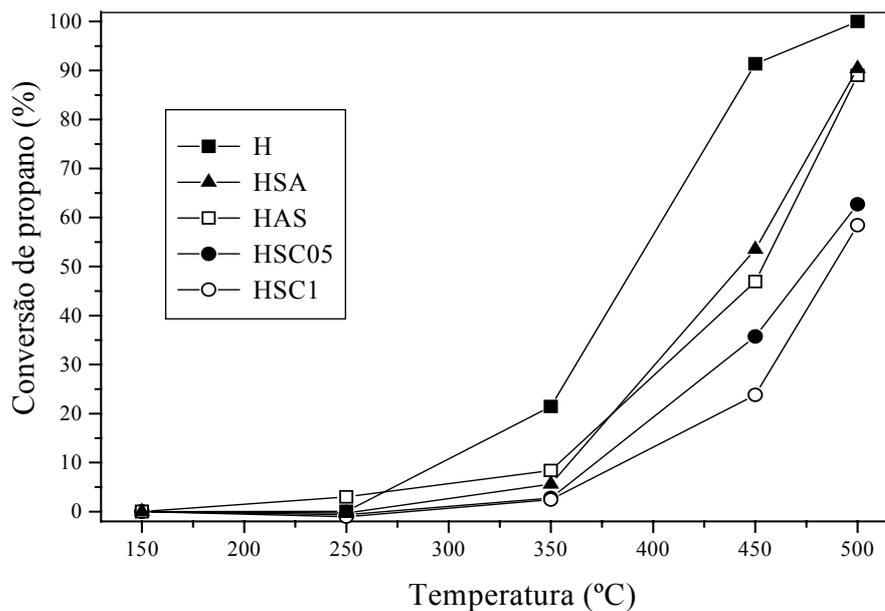
4.1.9. Avaliação da Atividade Catalítica

Na Figura 4.13(a) estão mostradas as curvas de conversão de propano durante a redução de óxidos de nitrogênio (NO). Os catalisadores exibiram diferentes atividades nessa reação. Os sistemas obtidos com sulfato de cobre (Amostras HSC05 e HSC1) apresentaram conversões similares indicando que a variação no teor de metal não produz variações significativas na atividade catalítica. O mesmo comportamento foi observado com os catalisadores obtidos com o ácido sulfúrico e sulfato de amônio que levaram a valores próximos de conversão entre si. Entretanto, eles são superiores àqueles obtidos com os catalisadores preparados com sulfato de cobre, mostrando que os primeiros são mais ativos na reação. Observa-se que a hematita não sulfatada (amostra H) apresentou a atividade mais elevada na conversão de propano, em torno de 100%. Isto indica que a sulfatação reduz a atividade catalítica da hematita na combustão de hidrocarbonetos e sugere que as espécies Fe^{3+} constituem a fase ativa do catalisador na conversão do propano, em concordância com outros trabalhos que mostram que os óxidos de ferro são bons catalisadores de oxidação [19].

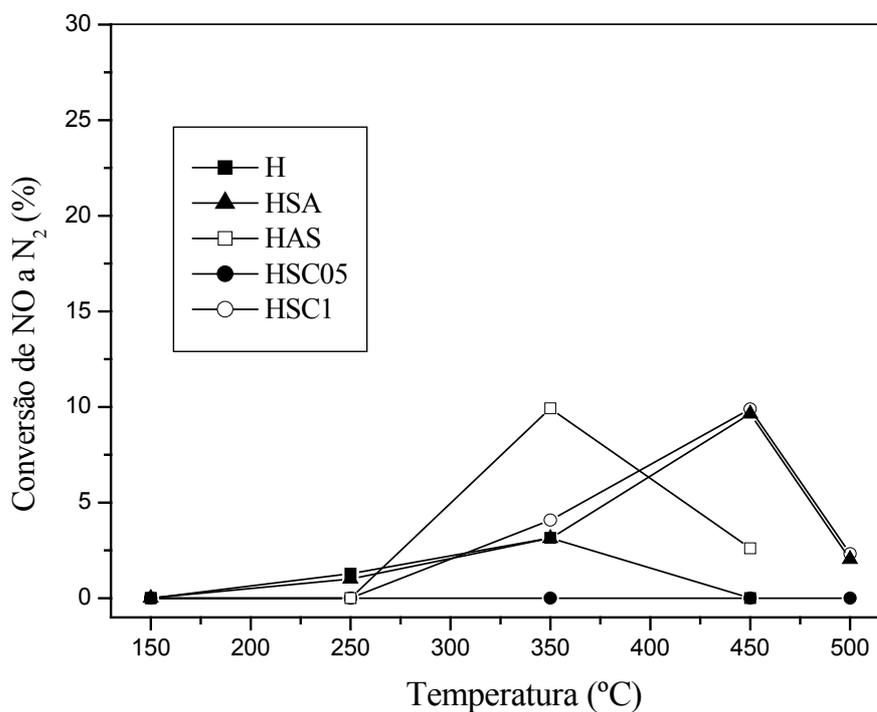
Nota-se, ainda, na Figura 4.13(a) que as amostras foram inativas na conversão de propano abaixo de 250°C . Na faixa de $250\text{-}350^{\circ}\text{C}$ foram observados apenas níveis de conversão em torno de 20%. A partir de 350°C , a conversão de propano aumentou significativamente, exibindo valor máximo a 500°C .

Esses resultados mostraram que a adição sulfato não influencia a atividade catalítica da hematita, na conversão do propano. Por outro lado, o ácido sulfúrico e o sulfato de amônio produziram catalisadores mais ativos.

Na Figura 4.13(b) são mostradas as curvas de conversão de óxido de nitrogênio a nitrogênio em função da temperatura, empregando propano como agente redutor. A Amostra H foi inativa na redução de óxido de nitrogênio a nitrogênio em toda a faixa de temperatura estudada. No que diz respeito aos outros catalisadores, a temperaturas inferiores a 250°C a conversão foi, em todos os casos, desprezível. Entretanto, acima dessa temperatura, houve um aumento acentuado desse parâmetro. A Amostra HAS exibiu atividade máxima a 350°C. A partir dessa temperatura a conversão diminuiu acentuadamente, chegando a valores próximos de zero provavelmente, devido à migração das espécies sulfato da superfície para o interior do sólido. Isto foi confirmado pelos resultados de XPS, em concordância com outros trabalhos da literatura [136]. Os catalisadores sulfatados com sulfato de cobre (HSC1) e sulfato de amônio (HSA), foram mais ativos a 450°C, porém apresentaram uma diminuição da conversão a temperaturas mais elevadas. Isto sugere que os íons sulfatos são de mais difícil remoção nesses sólidos, permanecendo a altas temperaturas. Esses resultados mostraram que a fonte do íon sulfato influencia a atividade da hematita, na conversão de óxido de nitrogênio a nitrogênio. Nota-se que o ácido sulfúrico gera a amostra mais ativa a 350°C, enquanto o sulfato de amônio e o sulfato de cobre (1%), conduziram às melhores atividades a 450°C.



(a)



(b)

Figura 4.13. (a) Conversão de propano e (b) Conversão de NO a N₂ em função da temperatura. Condições de reação: 0,3% NO, 1,8% O₂, 0,3% C₃H₈, balanço. 150 mg de catalisador e vazão total de 50mL.min⁻¹(GHSV = 15 000 h⁻¹).

absorção a 2360cm^{-1} , de fraca intensidade na Amostra Z não sulfatada, e intensa nas amostras sulfatadas, atribuída a vibração assimétrica do CO_2 , devido a contaminação da atmosfera [136]. Observa-se também uma banda de absorção em 1380cm^{-1} em todas as amostras, provavelmente devido ao estiramento assimétrico do NO_3^- , resíduo da etapa de preparação. As bandas de absorção em 1230 , 1136 e 1060cm^{-1} , observadas em todos os casos, correspondem ao estiramento da ligação $S-O$ de grupos sulfatos com caráter mais iônico, típico de sulfatos inorgânicos bidentados [137]. A banda em 990cm^{-1} presente no espectro das amostras PZSC05, PZSC1 e PZSA pode ser associada a presença dos íons SO_3^- . As bandas de absorção de menor intensidade nos precursores sulfatados em 872 e 618cm^{-1} são associadas à vibração de inflexões da estrutura do óxido [138]. Nas regiões de $610-470\text{cm}^{-1}$, essas bandas estão associadas à ligação Zr-OH [112].

Os espectros de FTIR das amostras à base de zircônio calcinadas são mostrados na Figura 4.15. Observa-se, que após remoção de água adsorvida, o espectro apresenta bandas em 1380 , 1224 , 1138 , 1450 , 1070 e 1088cm^{-1} , atribuídas à presença de sulfatos na superfície. Essa mudança nos espectros indica que a remoção de moléculas de água, resulta na transformação do hidróxido, no óxido de zircônio [139]. A banda de absorção à 1136cm^{-1} , característica da ligação $S=O$ de grupos sulfatos isolados na superfície, torna-se menos intensa após a calcinação, provavelmente devido à decomposição dessas espécies após tratamento térmico. Ao se comparar o espectro de FTIR das amostras calcinadas com o espectro dos precursores, nota-se uma diminuição da intensidade da banda correspondente à vibração da ligação Zr-OH [140]. Nota-se ainda, na Amostra Z, bandas na região de $800-400\text{cm}^{-1}$. Nessa região, as bandas de absorção são características da zircônia na fase monoclinica [112], indicando a presença desta fase na amostra. Isto deve ser confirmado pelos resultados de difração de raios X.

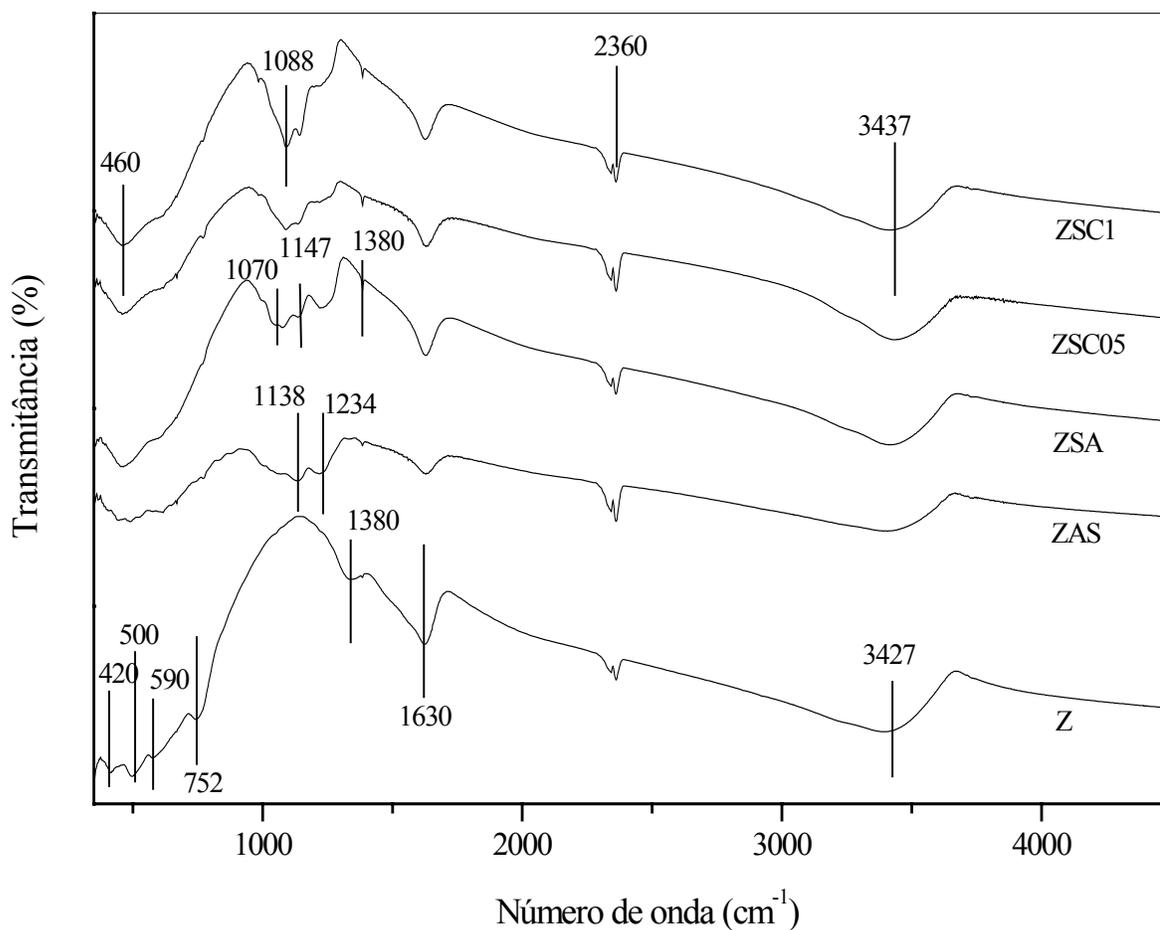


Figura 4.15. Espectros no infravermelho da zircônia (amostras calcinadas). Z representa zircônia, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.

4.2.2. Análise Química

4.2.2.1. Espectroscopia de Emissão Atômica Com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES).

A Tabela 4.7 mostra os resultados da análise química das amostras à base de óxido de zircônio. Observou-se que a razão atômica Cu/Zr experimental, foi bem menor que a razão atômica nominal. Isto indica, que o processo de sulfatação sofreu interferência da complexação

dos íons cobre pelos íons residuais, provenientes do processo de precipitação. A razão atômica S/Zr experimental foi menor que o esperado em todos os casos e foram diferentes entre si. E o teor de enxofre incorporado no sólido dependeu do material de partida. Nota-se ao comparar a razão atômica experimental com a razão atômica nominal, uma diminuição em torno de 0,020 em relação ao valor nominal. Isto sugere que durante o processo de sulfatação, a presença de outras espécies, como o íon sulfato, interfere na composição final dos compostos de zircônia obtidos.

Tabela 4.7. Resultados de análise química das amostras obtidas. Z representa zircônia, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC1 sulfato de cobre 0,5% e SC05 sulfato de cobre 1,0% .

AMOSTRAS	%Z	%Cu		Cu/Z	Cu/Z	%S	%S	S/Zr	S/Zr
	experi.	(±0,03) nominal	(±0,03) experi.	nominal	experi.	(±0,05) nominal	(±0,05) experi.	nominal	experi.
Z	98,29	–	–	–	–	0,00	0,00	–	–
ZAS	62,55	–	–	–	–	4,49	3,65	0,078	0,058
ZSA	73,86	–	–	–	–	3,68	2,04	0,050	0,028
ZSC05	61,09	2,49	1,74	0,041	0,028	3,80	2,57	0,062	0,042
ZSC1	59,24	4,48	1,76	0,084	0,030	3,85	2,68	0,065	0,045

Os teores de enxofre nas amostras permaneceram entre 2-4%. A Amostra ZAS apresentou maior teor de enxofre quando comparada às demais amostras. Isto mostra que o ácido sulfúrico é o precursor mais adequado para produzir sólidos com maior teor de enxofre [136].

4.2.3. Análise Térmica (DTA e TG)

As curvas termogravimétricas (TG) das amostras à base de zircônio são mostradas na Figura 4.16. Observa-se que a curva de perda de massa da Amostra PZ é típica das amostras submetida à secagem a 120°C [73]. A massa final é cerca de 20% menor que a massa inicial da amostra. O pico de perda de massa em temperaturas inferiores a 100°C, correspondem à perda de voláteis e à dessorção de água. Observa-se, também perda de massa em temperaturas superiores a 600°C, que correspondem à decomposição das espécies sulfatos na superfície. A perda de massa em temperaturas inferiores a 150°C pode ser relacionada às curvas exotérmicas de DTA (Figura 4.17), correspondente à perda de água e ou impurezas voláteis nessa faixa de temperatura [136].

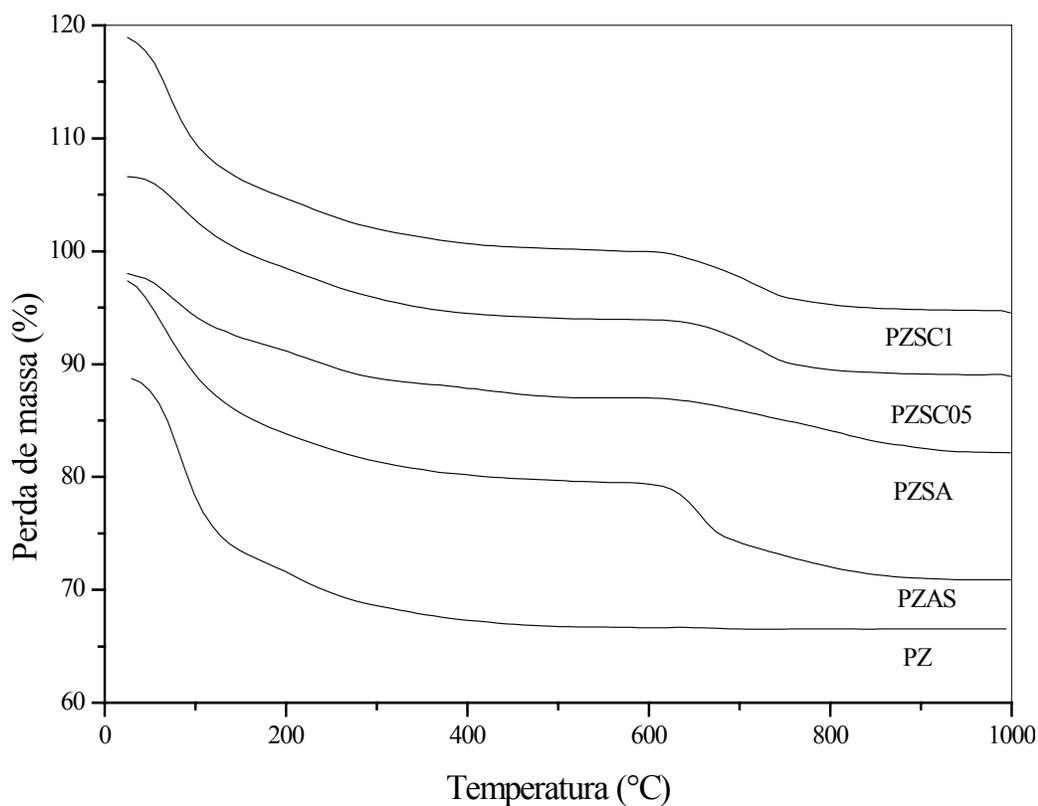


Figura 4.16. Termogramas de TG dos precursores dos catalisadores. Z representa zircônia, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.

A Figura 4.17 apresenta as curvas de DTA das amostras à base de óxido de zircônio em atmosfera de ar. Em todos os casos, foi observado um pico endotérmico e um pico exotérmico. O primeiro pico, na faixa de 60°C a 150°C, corresponde à saída de material volátil do sólido, tais como água e outras impurezas. Isto está em concordância com os resultados de TG, mostrados na Figura 4.16, que apresentam uma perda de massa nessa região. O segundo pico, entre 400-600°C, foi atribuído à transição do hidróxido de zircônio para o óxido de zircônio.

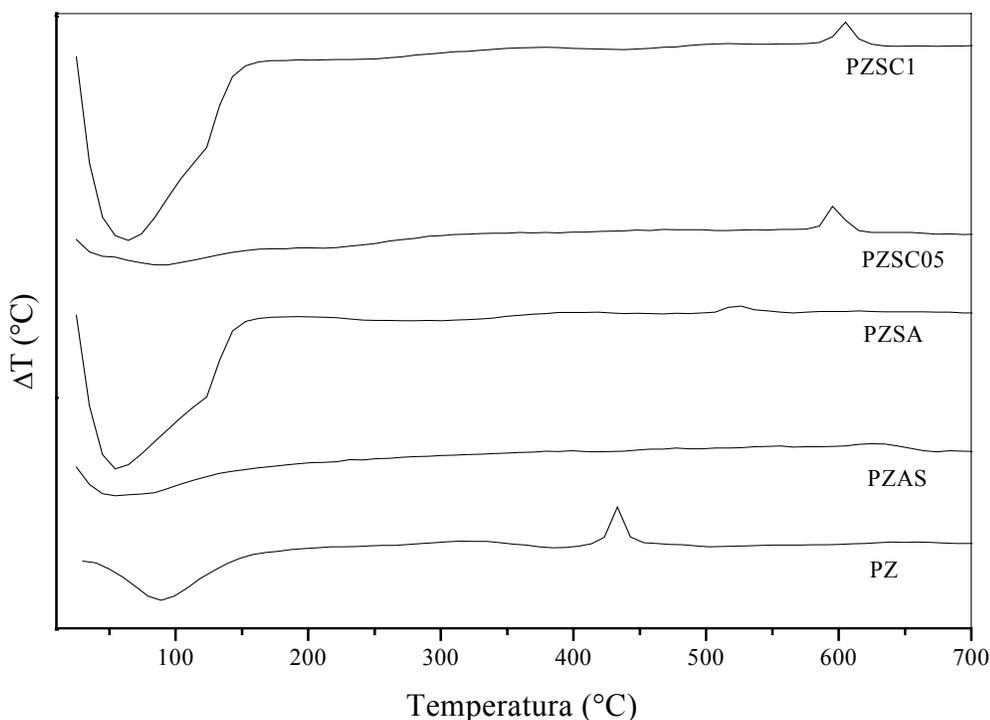


Figura 4.17. Termogramas de DTA dos precursores dos catalisadores. Z representa zircônia, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.

A incorporação de sulfato pela amostras causou um deslocamento dos picos exotérmicos para temperaturas mais elevadas, em concordância com outros trabalhos [136]. Esses resultados mostraram que a espécie sulfato dificulta a formação do óxido de zircônio e este efeito

é mais pronunciado quando se emprega o ácido sulfúrico, seguido do sulfato de amônio e do sulfato de cobre. Comparando-se esses resultados com as curvas de TG (Figura 4.15), nota-se que o processo de formação do óxido de zircônio é acompanhado de decomposição de parte das espécies sulfatos.

4.2.4. Difração de Raios X

A Figura 4.18 mostra os difratogramas de raios X das amostras calcinadas e a Tabela 4.8 apresenta as distâncias interplanares das amostras à base de zircônia, calculadas a partir dos difratogramas. As distâncias interplanares da Amostra Z mostraram a presença das fases monoclinica e tetragonal. Por outro lado, nas amostras sulfatadas, nota-se apenas a presença da fase tetragonal, indicando que o íon sulfato estabiliza esta fase. Nota-se também, a presença de

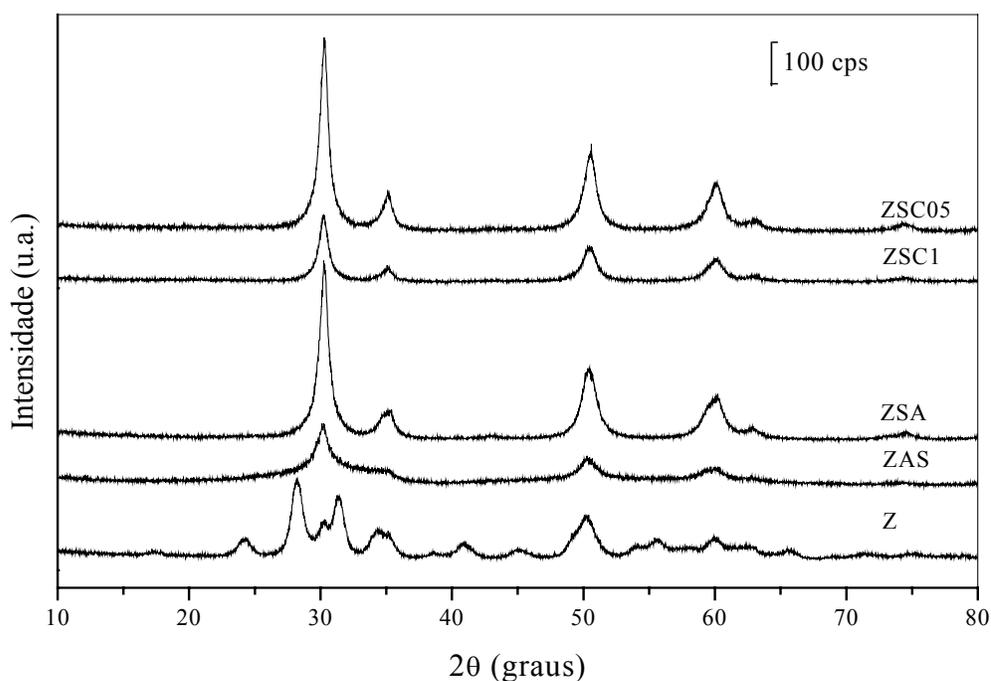


Figura 4.18. Difratogramas de raios X das amostras calcinadas. Z representa zircônia, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.

picos a $2\theta=30-35^\circ$ pouco resolvidos, na Amostra Z, podendo ser atribuídos à presença da zircônia na fase cúbica [58]. Nos difratogramas das amostras ZSC05 e ZSC1 não foi detectada nenhuma fase associada a compostos de cobre. Isto sugere que o cobre esta presente como espécies iônicas isoladas ou como pequenos agregados com tamanhos de partículas pequeno, ou como uma fase cristalina em pequena quantidade ou ainda como uma fase amorfa; em qualquer desses casos, a fase não seria detectável por difração de raios X [141].

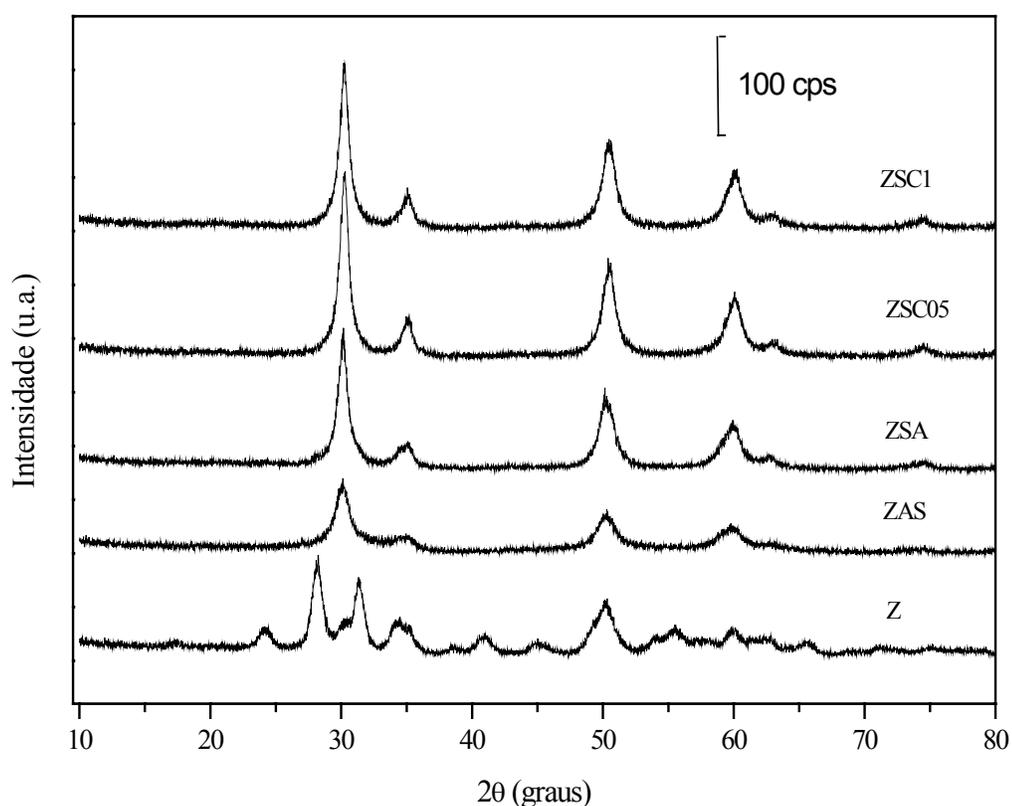


Figura 4.19. Difratogramas de raios X dos catalisadores usados. Z representa zircônia, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.

Os resultados obtidos estão em concordância com trabalhos anteriores [58], que mostraram que a calcinação do hidróxido de zircônio a 550°C conduz à formação de um sólido

formado pelas fases tetragonal e monoclinica. Por outro lado, a sulfatação leva à estabilização da fase tetragonal.

Os difratogramas da zircônia após teste catalítico são mostrados na Figura 4.19. Observa-se que não houve alteração das fases presentes, em todas as amostras. Indicando que sob as condições da reação usadas nesse trabalho, não ocorreu modificação química das amostras.

Tabela 4.8. Distâncias interplanares (d) calculadas das amostras. Z representa zircônio, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.

FICHA JCPDF n° 17-0923 Zircônia (tetragonal)	FICHA JCPDF n° 13-307 Zircônia (monoclinica)	d (Å) ($\pm 0,5$)				
		Z	ZAS	ZSA	ZSC05	ZSC1
-	3,69	3,78	-	-	-	-
-	3,16	3,24	-	-	-	-
2,96	-	-	2,98	2,98	2,98	-
-	2,83	2,88	-	-	-	2,88
2,60	2,60	2,63	2,63	2,56	2,63	-
2,54	2,28	2,25	-	-	-	2,49
-	2,25	2,06	-	-	1,80	1,82
1,83	2,21	1,82	1,82	1,80	1,54	1,54
1,81	2,02	1,63	1,54	1,54	1,26	1,48
1,57	-	1,55	1,43	1,48	-	-
1,54	-	1,43	-	-	-	-
1,49	-	-	-	-	-	-
1,37	-	-	-	-	-	-
1,36	-	-	-	-	-	-

4.2.5. Medidas de Área Superficial Específica

Os valores das medidas de área superficial específica dos óxidos de zircônio são mostrados na Tabela 4.9. Observou-se, em todos os casos, que a presença de íon sulfato gerou sólidos com áreas superficiais específicas mais elevadas. Esses resultados confirmam a ação textural dos íons sulfato, observados em trabalhos anteriores, em que essa ação foi explicada com base no processo de substituição da hidroxila por íons sulfato, no hidróxido de zircônio, durante a

Tabela 4.9. Áreas superficiais específicas (Sg) dos catalisadores obtidos. Z representa zircônia, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.

Amostras	Sg (m ² .g ⁻¹)
Z	52
ZAS	162
ZSA	165
ZSC05	117
ZSC1	134

etapa de calcinação. Essa substituição aumenta a separação das ligações Zr-Zr na estrutura, de 3,3-3,7Å quando ligadas a hidroxila, para 3,5-4,3Å quando ligados a íons sulfato, promovendo um aumento de área superficial específica dessas amostras [73]. As Amostras ZAS e ZSA apresentaram as áreas mais elevadas e superiores a de um catalisador sulfatado comercial da MEL Chemicals (135m². g⁻¹) [139] e, essas são tanto maiores quanto mais elevada for a quantidade de enxofre no material. Entretanto, o sulfato de cobre produziu sólidos com área

superficial específica mais baixa, quando comparado com as outras fontes de sulfato. Este efeito pode ser explicado pela presença de agregados de sulfato de cobre, que bloqueiam os poros e diminuem a área superficial específica [141].

4.2.6. Dessorção à Temperatura Programada (TPD-NH₃)

A Tabela 4.10 apresenta os valores de amônia desorvida por massa de catalisador, das amostras à base de óxidos de zircônio. Avaliando-se os resultados obtidos, nota-se que a amostra tratada com ácido sulfúrico (Amostra ZAS) apresentou o maior número de sítios ácidos

Tabela 4.10. Resultados das medidas de acidez por TPD de NH₃ dos catalisadores obtidos. Z representa zircônia, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.

Catalisador	Amônia desorvida (moléculas de amônia/ g de catalisador)	Amônia desorvida (moléculas de amônia/ g de enxofre)
Z	$1,5 \times 10^{19}$	-
ZAS	$2,0 \times 10^{20}$	$5,5 \times 10^{21}$
ZSA	$9,4 \times 10^{19}$	$4,6 \times 10^{19}$
ZSC05	$1,3 \times 10^{20}$	$5,0 \times 10^{21}$
ZSC1	$1,6 \times 10^{20}$	$5,8 \times 10^{21}$

seguida daquelas tratadas com sulfato de cobre e sulfato de amônio. Por outro, quando se compara os valores de acidez e o teor de enxofre nos sólidos, nota-se uma relação direta, entre

estas propriedades. Entretanto, quando se compara a acidez expressa como moléculas de amônia por grama de enxofre, observa-se que o ácido sulfúrico é o mais adequado para incorporar um maior teor de enxofre, mas o sulfato de cobre é mais eficiente em gerar sítios ácidos. Pode-se concluir que o ácido sulfúrico é o mais eficiente em gerar acidez no óxido de zircônio. A Figura 4.20 apresenta os termogramas de TPD das amostras à base de óxido de zircônio. Os termogramas mostraram a presença de dois tipos de sítios nas Amostras ZSC1 e ZSC05, sítios ácidos fracos e fortes, evidenciados por picos a temperaturas próximas de 150°C e a 450°C, respectivamente.

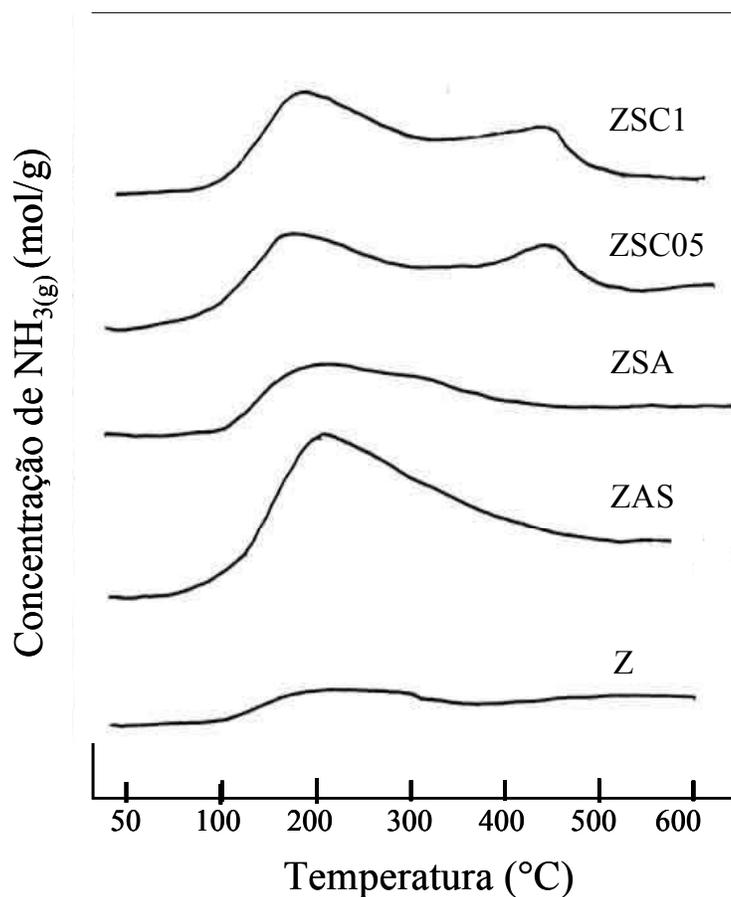


Figura 4.20. Perfil de TPD de NH_3 das amostras obtidas. Z representa zircônia, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0%.

Após a sulfatação com ácido sulfúrico, nota-se o aparecimento de um pico intenso, a aproximadamente a 190°C, devido à presença de sítios fracos. Por outro lado, o sólido sulfatado com sulfato de amônio (Amostra ZAS) apresenta um pico largo e pouco intenso a aproximadamente 110°C, que se estende até cerca de 390°C, indicando a presença de sítios de diferentes forças. A sulfatação com sulfato de cobre gera sólidos com sítios ácidos fortes e fracos como mostram os dois picos a cerca de 190°C e 450°C no termograma. O aumento da concentração do sulfato de cobre alterou o perfil da curva tornando os picos mais definidos, indicando uma faixa mais definida de sítios ácidos. Na Amostra com 1% de cobre, os picos aparecem mais intensos e deslocados para temperaturas elevadas, indicando a formação de sítios mais fortes.

4.2.7. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

As energias de ligação, obtidas por XPS, são apresentadas na Tabela 4.11. Observa-se que as energias de ligação do nível Zr 3d_{5/2}, correspondentes a 182,2 ± 0,4 eV são características do íon Zr⁴⁺ [142].

O nível 1s do oxigênio das amostras, antes e após a reação, apresenta dois valores de energia de ligação, correspondendo a um duplete típico de oxigênio em diferentes ambientes químicos. De acordo com Eshelman e col. [142] os valores mais baixos de energia de ligação podem ser atribuídos ao oxigênio na rede e as energias a valores mais elevados, a uma espécie de oxigênio denominada como α -oxigênio adsorvida na superfície. O pico a 529,9eV corresponde a átomos de oxigênio em moléculas de água e a 530,0 ± 0,1eV a átomos de oxigênio dos grupos OH. As energias de ligação a 531,7 ± 0,1eV podem ser atribuídas à presença da espécie O⁻ [144],

Tabela 4.11. Energias de ligação (eV) e composição superficial antes e após a reação. Z representa zircônia, AS ácido sulfúrico, SA sulfato de amônio, SC05 sulfato de cobre 0,5% e SC1 sulfato de cobre 1,0% .

Amostras	Zr3d _{5/2}	O1s	S 2p	Cu 2p _{3/2}	S/Zr	Cu/Zr
Z	-	530,0 (76)	-	-	-	-
	182,2	531,7 (24)	-	-	-	-
Z (usado)		530,0 (78)	-	-	-	-
	182,2	531,8 (22)	-	-	-	-
ZAS		530,0 (61)	-	-	0,114	-
	182,5	531,8 (39)	158,5	-	-	-
ZAS (usado)		530,1 (64)	-	-	0,075	-
	182,6	531,8 (36)	168,4	-	-	-
ZSA		530,1 (69)	-	-	0,073	-
	182,4	531,8 (31)	168,5	-	-	-
ZSA (usado)		530,2 (66)	-	-	0,075	-
	182,5	531,9 (34)	168,4	-	-	-
ZSC05		530,0 (64)	-	-	0,081	0,045
	182,2	531,7 (36)	168,5	932,8	-	-
ZSC05 (usado)		529,9 (65)	-	-	0,061	0,052
	182,2	531,6 (35)	168,4	933,9	-	-
ZSC1		530,0 (69)	-	-	0,092	0,067
	182,4	531,6 (31)	168,5	934,0	-	-
ZSC1(usado)		530,0 (68)	-	-	0,073	0,059
	182,4	531,7 (32)	168,4	934,0	-	-

enquanto a energia de ligação a 530,1eV é atribuída ao oxigênio do óxido de zircônio. Todos os catalisadores antes da reação, exceto a Amostra ZAS, apresentaram uma energia de ligação de 168,6 eV característica de enxofre de espécies sulfatos. A Amostra ZAS apresentou energia de ligação em torno de 158,5eV característica de espécies sulfito. Os espectros das Amostras ZAS e ZSA são mostrados na Figura 4.23 para fins de comparação. As energias de ligação da Amostra ZSC1, antes e após a reação, indicam que não houve variação no estado de oxidação do cobre durante da reação. O valor de 934,0 eV é característico da espécie Cu²⁺ e a presença de pico satélite, como mostra a Figura 4.22, confirma a presença dessa espécie [132]. O valor de 932,8eV

é atribuído a presença de Cu^0 , mas não se pode excluir a presença da espécie Cu^+ . Após a reação, essa amostra exibiu um pico a 933,9eV, característicos da espécie Cu^{2+} , encontrada em CuO [133]. Os valores de energia de ligação mostraram a presença de Cu^{1+} na amostra ZSC05 antes da reação, esse valor é característico do Cu_2O e após a reação o cobre foi oxidado a Cu^{2+} . O valor de 932,8eV pode ser atribuído a espécie Cu^{1+} em óxido de cobre (Cu_2O), assim como a espécie Cu^{2+} em coordenação octaédrica, ou ainda, a Cu^{2+} em CuO , mas ao se comparar os catalisadores novos e usados, atribui-se a Cu^{1+} em Cu_2O [133].

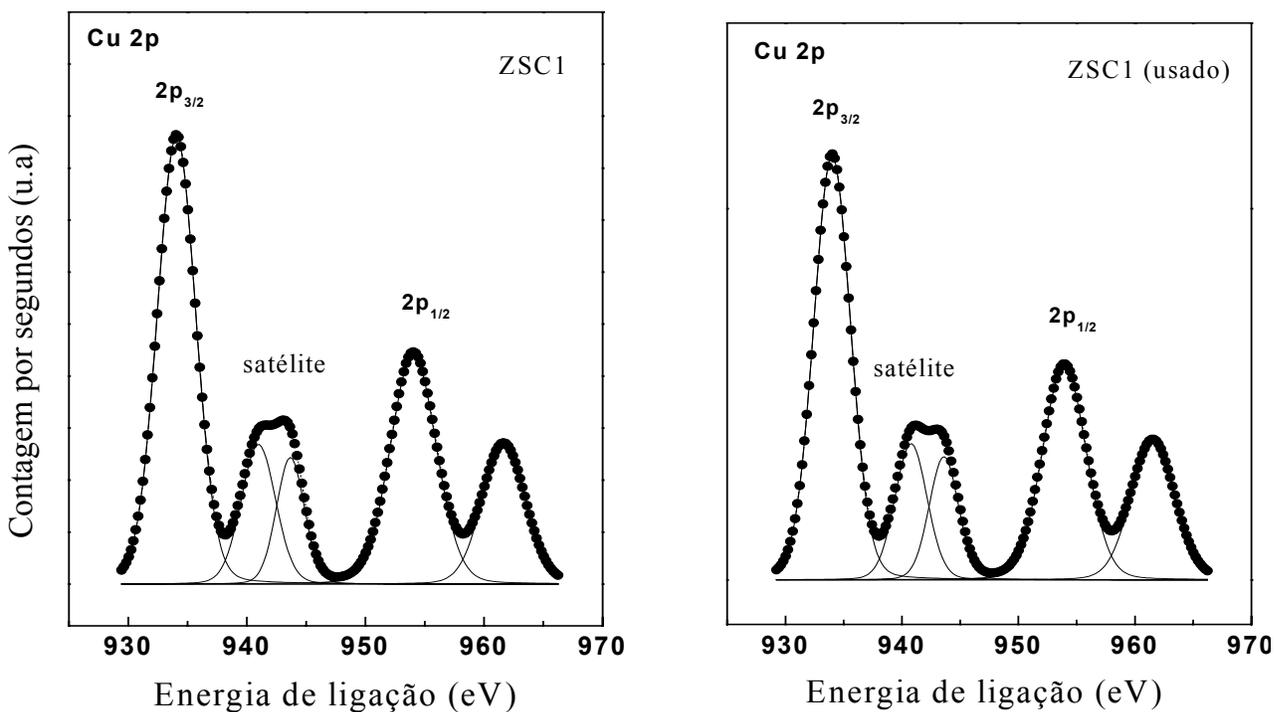


Figura 4.21. Espectro do nível 2p do cobre. SC1 sulfato de cobre 1%.

A Tabela 4.11 apresenta a razão atômica das espécies presentes na superfície dos catalisadores. Nota-se que o sólido tratado com ácido sulfúrico é o que apresenta o maior

conteúdo de enxofre na superfície, seguido do sulfato de cobre e do sulfato de amônio. Esta ordem é a mesma da acidez (Tabela 4.10), indicando uma relação simples entre esta propriedade e o teor de enxofre na superfície.

Durante o teste catalítico, observa-se uma diminuição do teor de enxofre, provavelmente devido à decomposição do sulfato [126] ou a migração desta espécie, da superfície para o interior do sólido. O teor de cobre nas amostras também foi alterado durante a reação, mas esta variação depende do teor do metal nos sólidos; no material com a maior concentração do metal, ele migra da superfície enquanto o inverso se verifica no material com menor conteúdo de cobre.

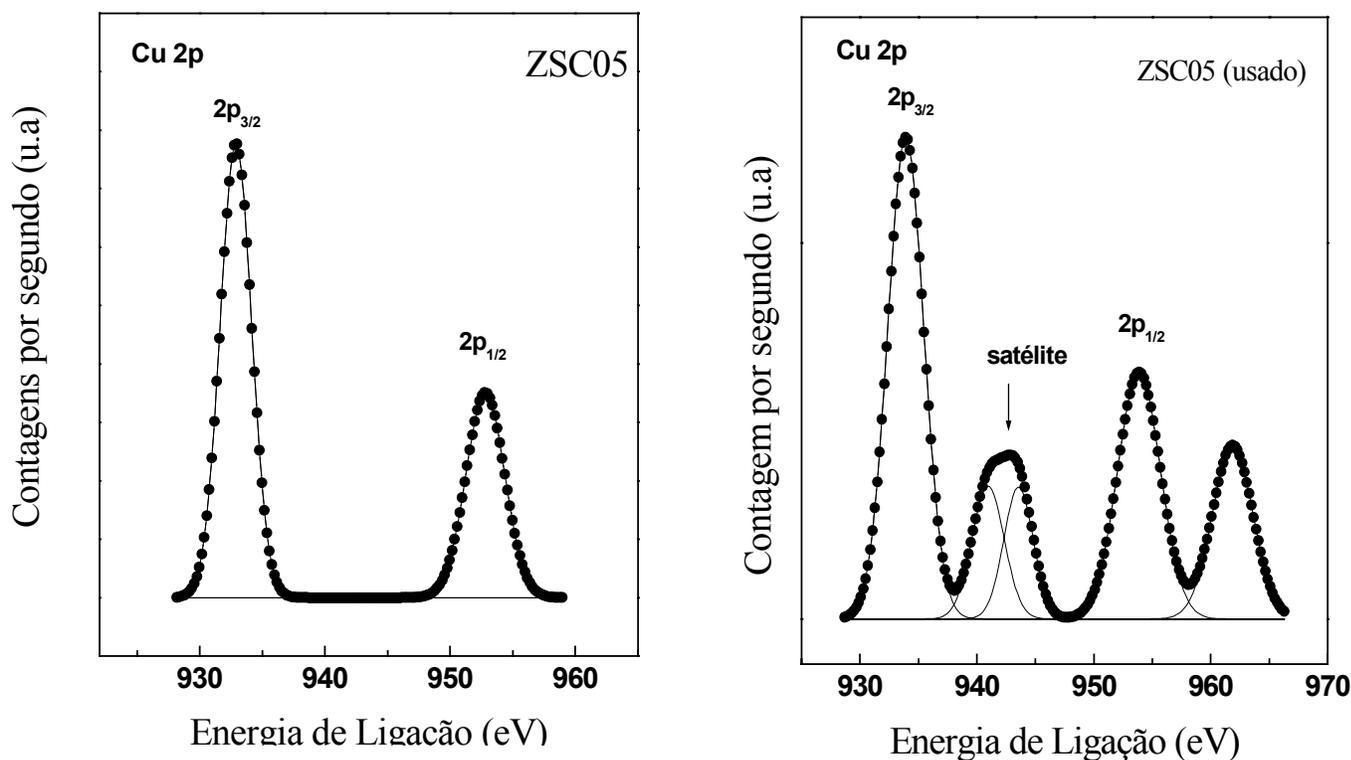


Figura 4.22. Espectro do nível 2p do enxofre. SC05 representa sulfato de cobre 0,5%.

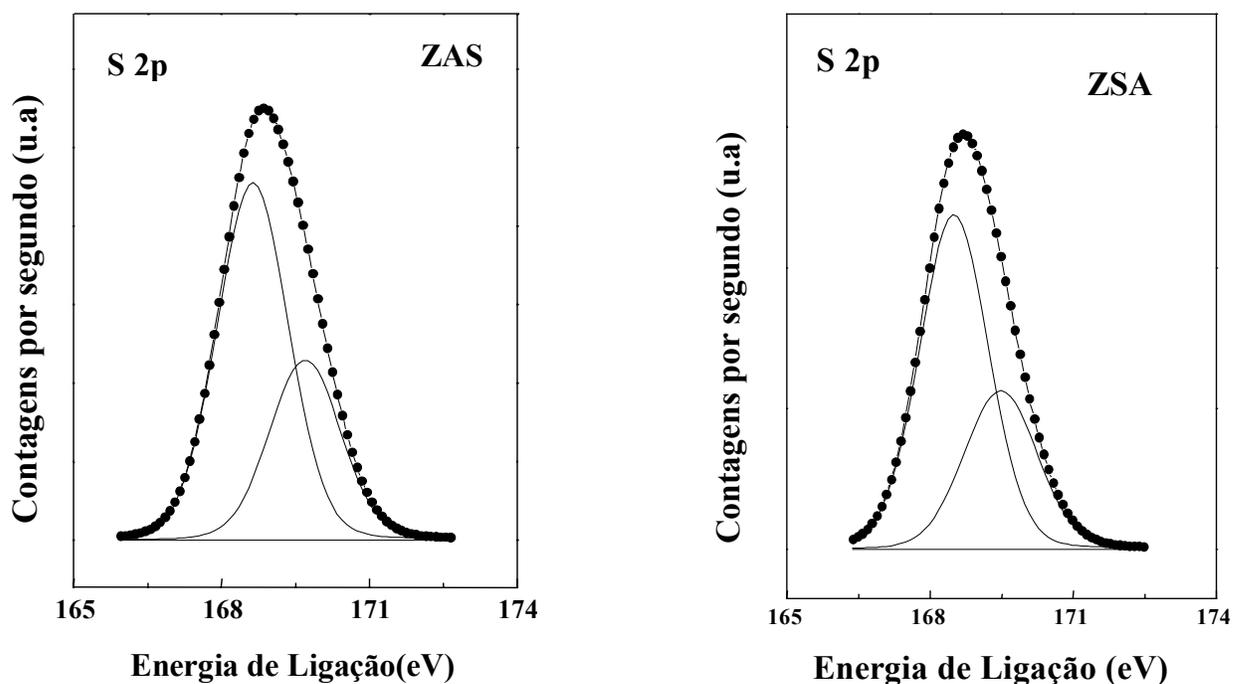
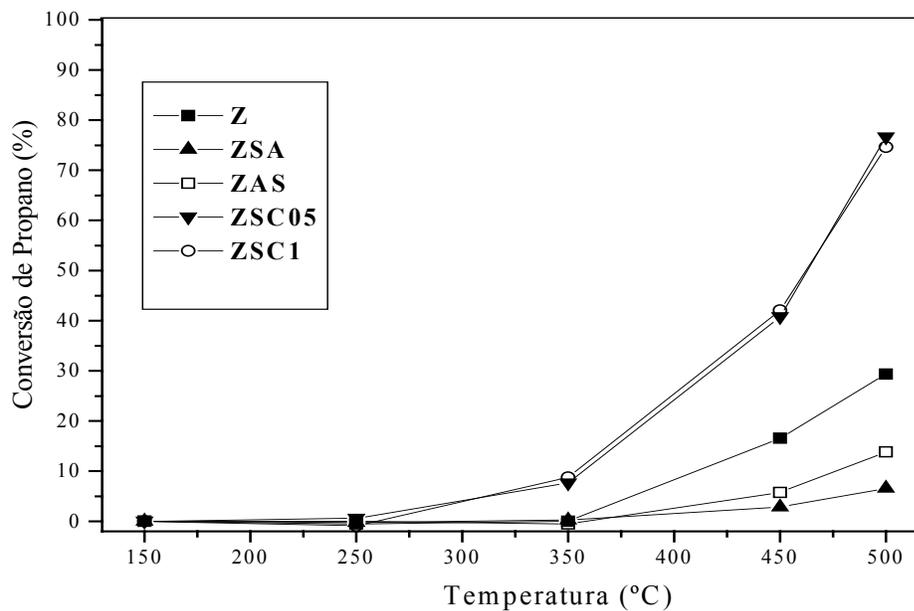


Figura 4.23. Espectro do nível 2p do enxofre. AS ácido sulfúrico e SA sulfato de amônio.

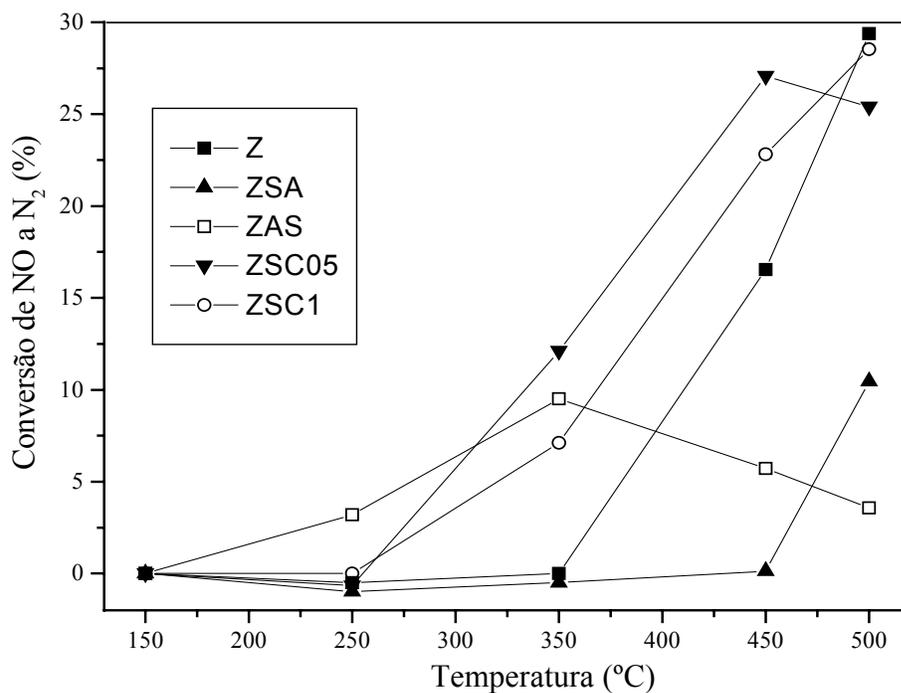
4.2.8. Avaliação da Atividade Catalítica

A conversão de propano em função da temperatura sobre os catalisadores à base de zircônio sulfatado e não sulfatado é mostrada na Figura 4.24(a). A temperaturas inferiores a 250°C, todos os catalisadores foram inativos. Entretanto, a partir dessa temperatura, eles se tornaram ativos e a atividade aumentou com a temperatura. Os catalisadores obtidos com sulfato de cobre (ZSC05 e ZSC1), apresentaram maior atividade, exibindo níveis de conversão muito próximos entre si, em torno de 80%. Eles apresentaram atividade máxima a 500°C, indicando que a reação foi favorecida com o aumento da temperatura de reação e que o cobre favorece a atividade catalítica do óxido de zircônio, na conversão do propano.

Os sólidos tratados com sulfato de amônio e ácido sulfúrico apresentaram atividade catalítica inferior ao óxido de zircônio, sugerindo que a presença de sítios ácidos fortes desfavorece a conversão do propano. Através da Figura 4.24(b) nota-se, em todos os casos, o aumento nos níveis de conversão de óxido de nitrogênio com o aumento da temperatura. Os catalisadores não apresentaram atividade na reação de redução de óxido de nitrogênio em temperaturas inferiores a 250°C, exceto o catalisador sulfatado com ácido sulfúrico (ZAS). Este catalisador exibiu atividade a baixas temperaturas, levando à conversão máxima a 350°C e diminuindo a atividade com o aumento da temperatura. Isto sugere que os íons sulfato são facilmente removidos deste catalisador, com o aumento da temperatura. O catalisador sulfatado com sulfato de amônio (ZSA) apresentou atividade somente a 450°C, com conversão de óxidos de nitrogênio em torno de 15% e abaixo dessa temperatura foi praticamente inativo. Os catalisadores, ZSC05 e ZSC1 foram mais ativos à temperaturas mais baixas, que o óxido de zircônio, exibindo níveis de conversão muito próximos entre si. O catalisador com menor teor de cobre apresentou conversão máxima à temperatura de 450°C e a partir dessa temperatura sofreu desativação. Por outro lado, o sólido com maior conteúdo de cobre apresentou até 500°C. Estes resultados sugerem que a presença de sítios ácidos fortes e a presença de cobre, são favoráveis à atividade catalítica. Isto está de acordo com resultados anteriores obtidos por outros pesquisadores [18, 147] que atribuíram este efeito ao aumento da força dos sítios ácidos e à forte interação entre o cobre e as espécies sulfato.



(a)



(b)

Figura 4.24.(a) Conversão de propano e (b) Conversão de NO a N₂ em função da temperatura.

Condições de reação: 0,3% NO, 1,8% O₂, 0,3% C₃H₈, balanço. 150 mg de catalisador e vazão total de 50mL.min⁻¹(GHSV = 12000 h⁻¹).

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO

Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho, das amostras à base de óxido de ferro antes da calcinação mostraram a presença de sulfatos na superfície com estrutura de sulfatos inorgânicos. Essas espécies estariam provavelmente associadas ao hidrogênio das moléculas de água no óxido de ferro hidratado. A mudança no espectro de infravermelho dessas amostras após a calcinação, revelaram a presença de espécies sulfato com estrutura semelhante à sulfatos inorgânicos, na superfície do sólido. Esses resultados sugerem que, durante o tratamento a térmico, à temperaturas elevadas a perda de água resultaria num rearranjo da estrutura. O complexo formado entre o óxido do metal e as espécies sulfatos teria uma estrutura de sulfato inorgânico, que após a calcinação, tornaria-se similar a uma estrutura de sulfato orgânico com um cátion do metal, que atuaria como sítios ácidos de Lewis. Essa estrutura teria duas ligações covalentes S=O e seria responsável pelas propriedades ácidas dos catalisadores sulfatados [75]. O deslocamento das bandas, nessas amostras, pode estar relacionado à diferença de eletronegatividade dos cátions metálicos e, conseqüentemente, a diferente interação entre as espécies sulfatos e o cátion do metal. Dessa forma, a estrutura das espécies cataliticamente ativas

ou espécies responsáveis pela elevada acidez, envolveria uma espécie com estruturas similar a estrutura de sulfatos orgânicos, e o cátion do metal atuaria como ácido de Lewis [77].

Catalisadores heterogêneos à base de óxidos de ferro e óxido de zircônio sulfatados, destinados à redução catalítica seletiva de óxido nítrico (NO), usando propano como redutor, podem ser convenientemente obtidos pelo método de preparação em duas etapas, através do processo de precipitação, e sulfatação do hidróxido metálico por impregnação com soluções aquosas de vários precursores da espécie sulfato. Os óxidos de ferro foram obtidos na forma de hematita e aqueles à base de zircônio foram obtidos nas fases monoclinica e tetragonal. A temperatura de calcinação foi adequada para produzir sólidos com as propriedades desejadas. Esses resultados estão de acordo com trabalhos previamente relatados na literatura que estabelecem como temperatura ótima de calcinação de óxidos de metais sulfatados, na faixa entre 550-650°C [73].

Os vários métodos de preparação de óxidos sulfatados, diferem quanto ao tipo de precursor, matriz, agente precipitante, precursor de íon sulfato, método de impregnação e temperatura de calcinação [95, 72]. Neste trabalho, observou-se que, numa tendência geral, as condições experimentais empregadas tais como pH, temperatura de precipitação e agente precipitante, foram favoráveis à precipitação dos compostos desejados. O processo de sulfatação com ácido sulfúrico, sulfato de amônio e sulfato de cobre também se mostrou adequado, produzindo sólidos com áreas superficiais específicas mais elevadas quando comparadas com os catalisadores não sulfatados, bem como, elevada acidez, indicando que a adsorção de sulfatos por partículas do óxido hidratado é favorecida, nesses materiais. Por outro lado, a concentração do ácido usado na etapa de sulfatação é considerada um fator importante na obtenção de amostras sulfatadas. Isto está de acordo com Parera [87] que estabeleceu que as concentrações de ácido

sulfúrico em torno de 0,25mol/L a 1mol/L são as mais indicadas para obter óxidos de ferro sulfatado com as melhores características texturais. Acima dessas concentrações, pode ocorrer ataque do ácido e solubilização do óxido, resultando em perdas das características texturais [77].

O aumento nos valores de áreas superficiais específicas dos catalisadores à base de óxido de ferro após a sulfatação, está de acordo com trabalhos anteriores sobre a óxidos sulfatados [141] e pode ser atribuído às tensões geradas na rede que deslocam o equilíbrio para produção de partículas menores. Por outro lado, a menor área superficial específica encontrada com as amostras tratadas com sulfato de cobre, quando comparadas à outras amostras, pode ser atribuído à formação de agregados de óxido de cobre durante a preparação do sólido, que limitam a porosidade dos materiais [141]. A ação textural do sulfato nesses sólidos, foi também estudada por Tanabe [70], que atribuiu o aumento de área, à formação de um complexo bidentado entre o grupo sulfato e a hematita na superfície do sólido. A hematita é um óxido que possui cátion altamente eletronegativo e exibe número de coordenação seis [77]. No complexo formado, o átomo de ferro estaria ligado ao grupo sulfato através de dois átomos de oxigênio adjacentes e estaria também hexacoordenado [20]. Assim, a hematita sulfatada teria uma maior área superficial específica que a hematita não sulfatada.

A estrutura da hematita não foi afetada pela presença do cobre. Os valores das distâncias interplanares não foram alterados devido à sulfatação, sugerindo que estes não penetraram na rede cristalina da hematita. Entretanto, é conhecido que óxidos de ferro podem aceitar átomos estranhos em sua estrutura [56]. A hematita possui uma estrutura octaédrica com os íons Fe^{3+} ocupando os interfícios octaédricos. Desde que o íon Cu^{2+} , é um íon divalente e possui raio iônico (0,73Å) maior que do íon Fe^{3+} (0,64Å), seria esperada uma variação nos parâmetros da rede da hematita, porém, esse efeito não ocorreu. Os íons Cu^{2+} podem sofrer

distorção na esfera de coordenação (efeito Jahn-Teller), e ocupar os sítios octaédricos substituindo os íons Fe^{3+} (substituição isomórfica). Isto sugere, que esse cátion penetrou na rede da hematita, sem alterar os parâmetros da rede [56].

A adição de íon sulfato nas amostras à base de óxido de ferro produziu sólidos com elevada acidez, que foi dependente da fonte de íon sulfato, sendo o sólido preparado com ácido sulfúrico o mais ácido. O aumento da acidez com o aumento do teor de enxofre, é atribuído ao efeito do íon sulfato em aumentar o caráter ácido de Lewis, no cátion do metal. Dessa forma, a existência da ligação $\text{S}=\text{O}$ na estrutura seria a responsável pela elevada acidez desses materiais [70, 75, 89].

Os parâmetros hiperfinos de todos os catalisadores contendo ferro indicaram a presença desse elemento no estado de oxidação +3. Os valores de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar são característicos de cátions férricos com coordenação octaédrica, típica, da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [143]. Comparando-se os resultados de XPS e Mössbauer, pode-se observar que as espécies de ferro presentes na superfície e no volume do óxido de ferro é somente a espécie Fe^{3+} . Isto indica que a sulfatação independente do precursor de sulfato não alterou o número de oxidação do ferro.

A espécie S^{6+} seria a responsável pela presença de sítios ácidos fortes na superfície dos óxidos sulfatados. Os valores de energia de ligação encontrados para o cobre indicam a presença de Cu^{2+} em ambiente octaédrico, mas não foi confirmada a presença de Cu^{2+} em ambiente tetraédrico ou a presença do composto CuO . Isto sugere que as espécies Cu^{2+} estão dispersas nos sítios de um octaedro distorcido de uma fase de óxidos mistos [133]. Comparando os resultados encontrados para os catalisadores novos e usados, nota-se, que as espécies Cu^{2+} e Fe^{3+} permanecem oxidadas após a reação de redução de óxido nítrico. Entretanto, nos

catalisadores contendo cobre ao se comparar a razão atômica Cu/Fe na superfície do sólido antes e após a reação, observa-se que, durante a reação ocorreu migração do cobre do interior do sólido para a superfície. A razão S/Fe ao contrário do que ocorreu com o cobre, indica que ocorreu remoção parcial do enxofre durante a reação ou que durante a reação parte do enxofre migrou para o interior do sólido, como previamente demonstrado por outros autores [89]. A valência dos átomos de ferro foi invariavelmente trivalente e característica de átomos de ferro localizados no centro de um octaedro de oxigênio distorcido, indicando que a estrutura local e o estado de oxidação não foram influenciados pelas condições da reação.

As amostras à base de óxido de ferro apresentaram baixa atividade na reação de redução de óxido nítrico. A conversão mais elevada em HAS, foi observada a 350°C. Isto indica que acima de 350°C, o catalisador desativa provavelmente devido à perda das espécies sulfato. A atividade catalítica na SCR pode estar relacionada à presença de sítios ácidos fortes na superfície. Observou-se que a presença de cobre desloca o máximo de atividade para 450°C, sugerindo uma forte interação do cobre com espécies sulfatos na superfície. A partir dessa temperatura, a conversão diminui acentuadamente, chegando a valores próximos a zero. Comparando-se a acidez das amostras livre de cobre, pode-se observar que a acidez decresce na ordem HAS>HSA>H que é a mesma ordem da atividade na redução de óxido de nitrogênio. Entretanto, um comportamento inverso foi observado na conversão do propano. Isto indica que a espécie Fe^{3+} constitui a fase ativa na oxidação do propano. As amostras contendo cobre exibiram comportamento diferente, provavelmente, devido à presença do cobre que é também espécie ativa na SCR.

Com relação às amostras de óxido de zircônio observou-se, pelos resultados de espectroscopia no infravermelho, que as espécies sulfato nas amostras após a calcinação, são

formadas por uma estrutura complexa resultante da ligação, entre o cátion Zr^{4+} e o íon sulfato. O deslocamento observado na banda de infravermelho (Figura 4.14), quando moléculas de água estão adsorvidas na superfície do composto sulfatado, indica uma forte interação entre as moléculas de água adsorvida e as espécies sulfato na superfície. Este deslocamento corresponde a um decréscimo na ordem de ligação S=O e a um aumento na carga parcial do átomo de oxigênio, que aumenta a força ácida do catalisador. Como previamente demonstrado por outros autores, a natureza da ligação dupla dos complexos é muito forte, quando comparada com a de um sulfato de metal simples; assim a força do ácido de Lewis Zr^{4+} , torna-se mais forte pelo efeito indutivo do S=O no complexo. Em presença de água, estes sítios de Lewis são convertidos a sítios de Brønsted [139]. Pode-se concluir que complexos de enxofre na superfície do catalisador, com elevada atividade ou elevada acidez, possuem forte tendência em acomodar elétrons de moléculas básicas como a amônia. A estrutura desses complexos, foi proposta em trabalhos anteriores por Tanabe e col [70] para explicar as propriedades superácidas de óxidos de metais de sulfatados. Segundo esses autores, esta estrutura seria um complexo formado entre grupos sulfatos superficiais e o óxido do metal, com este último, exibindo uma vacância no cátion do óxido.

Por outro lado, os termogramas obtidos em atmosfera oxidante indicaram a presença de dois picos nas amostras de zircônia. Esses materiais demonstraram perda de massa na faixa de 550-800°C. Essa perda de massa, é associada à saída de espécies sulfatos da superfície do sólido, provavelmente, como espécies SO_3^- [73]. As perdas de massa a baixas temperaturas, 75-110°C, correspondem à saída de água dessorvida. O deslocamento do pico de perda de massa para temperaturas mais elevadas nas amostras sulfatadas pode ser associado ao aumento da estabilidade térmica das espécies sulfatos dessas amostras. Pode-se observar que todas as

amostras exibiram perda de massa associada à dessorção de água. O favorecimento da cristalização do hidróxido de zircônio amorfo na fase tetragonal, pela introdução de íon sulfato nas amostras sulfatadas, foi observado por análise térmica diferencial. Um pico exotérmico correspondente a cristalização da zircônia na fase tetragonal e monoclinica foi observado a 414°C. Este evento foi atribuído à conversão de hidróxido de zircônio amorfo, no óxido cristalino [82]. Nas amostras sulfatadas, este pico foi deslocado para temperaturas mais elevadas.

Todas as amostras de zircônia sulfatadas, independentemente da fonte de íon sulfato, foram obtidas como zircônia tetragonal. Isto confirma que o íon sulfato atua como promotor estrutural, na zircônia sulfatada, retardando a transição de fase a uma temperatura mais elevada. Este efeito pode ser explicado através da forte ligação existente entre o íon sulfato na superfície do hidróxido de zircônio, $Zr(OH)_4$, produzindo uma interrupção na transição do estado amorfo para um cristalino. No processo de calcinação de $SO_4^{2-}-Zr(OH)_4$, esta interação parece ser favorecida pelo número de coordenação oito do átomo de zircônio, típico da estrutura tetragonal, que é então estabilizada [149]. Na amostra não sulfatada (Amostra Z), o padrão de raios X foi típico da fase monoclinica. Entretanto, observou-se a presença alguns picos correspondentes à fase tetragonal. Nos catalisadores sulfatados com sulfato de cobre, não foram detectados picos no padrão de raios X correspondentes a espécies óxido de cobre ou sulfato de cobre. Isto sugere que o cobre está presente como espécies catiônicas isoladas ou como pequenos agregados de óxido de cobre com tamanho aproximado de 3nm [141].

A zircônia apresentou aumento significativo de área superficial específica com aumento do teor de enxofre. Entretanto, as amostras sulfatadas com sulfato de cobre produziram sólidos com áreas superficiais específicas mais baixas quando comparadas, com os outros precursores de sulfatos, porém, mais elevadas que as amostras não sulfatadas. Esse efeito pode

ser explicado quando se admite a formação de agregados de óxido de cobre (CuO), durante a etapa de preparação das amostras de zircônia, que bloqueiam os poros do sólido, diminuindo a área superficial. Esses agregados exibem uma pobre organização estrutural e são amorfos aos raios X [117].

A presença de picos a temperaturas acima de 400°C, mostrada no perfil de TPD de NH₃, confirmaram que grupos sulfatos geraram forte acidez nas amostras sulfatadas. Na zircônia não sulfatada, foi observada somente uma fraca adsorção de amônia, indicando que sítios de sorção, provavelmente átomos de zircônio com coordenação insaturada, podem estar presentes na superfície da zircônia sulfatada [128]. Por outro lado, a acidez pode estar relacionada à estrutura da fase cristalina. Kanougi e col.[149] sugeriram que o arranjo geométrico do sulfato e grupo hidroxil na superfície tetragonal, após sulfatação com ácido sulfúrico, pode ser diferente do arranjo dessas espécies em uma superfície monoclinica. Essa diferença seria responsável pelas diferenças de propriedades dos sítios ácidos presentes na superfície da zircônia tetragonal e monoclinica. A maior acidez exibida pelas amostras sulfatadas com sulfato de cobre (Amostras ZSC1 e ZSC05) pode ser explicada com base na eletronegatividade e o número de coordenação do cátion no óxido do metal. A zircônia possui cátion altamente eletronegativo e exibem número de coordenação sete [76]. A formação da ligação Cu-O-Zr na superfície da zircônia, pode acomodar facilmente espécies sulfatos na superfície. Desde que a eletronegatividade do Cu²⁺ é maior que a do Zr⁴⁺, a carga positiva do Zr aumenta devido à formação da ligação Cu-O-Zr e gera forte acidez nessas amostras. Ao mesmo tempo, a transferência de carga dos átomos de zircônio para os átomos de cobre reforça a ligação Cu-O entre o cobre e as espécies sulfatos na superfície. Essa ligação, aumenta a estabilidade térmica das espécies sulfato na superfície e aumentam a acidez do catalisador [133].

Os experimentos de XPS mostraram que a superfície do óxido de zircônio é composta pelas espécies ZrO_2 e SO_4^{2-} e não por $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$. A comparação da razão atômica S/Zr na superfície com aquele do volume do sólido mostra que o enxofre não está somente disperso na superfície mas também no volume do sólido. Os valores de energia de ligação confirmaram que o enxofre está presente somente como a espécie S^{6+} . Dessa forma, a elevada acidez exibida pelas amostras sulfatadas, seria consequência da presença da espécie S^{6+} na superfície do óxido [70]. Os resultados de DRX e XPS das amostras preparadas com sulfato de cobre, indicam que os íons Cu^{2+} estão provavelmente localizados na rede cristalina da zircônia formando soluções sólidas ou isomorfos com coordenação octaédrica [132, 133]. A superfície é rica em Cu^{2+} , como demonstrado pela razão Cu/Zr.

Todas as amostras obtidas à base de zircônia foram ativas na reação de redução de óxido nítrico com propano e a presença de cobre aumentou o desempenho dos catalisadores nessa reação. O mecanismo de atuação do cobre nessa reação pode ser explicado com base na maior mobilidade eletrônica na ligação Cu-O. A transição eletrônica do nível Cu 1s dos orbitais moleculares antiligante não ocupados dão origem à orbitais Cu4p e O2p. Dessa forma, orbitais moleculares antiligantes de alta densidade e a maior mobilidade na ligação Cu-O, seriam responsáveis pela alta atividade na reação de redução de óxido nítrico [53, 151]. As amostras de zircônia sulfatada e não sulfatadas foram ativas na SCR com máxima atividade à temperatura de reação entre 400 e 500°C. A zircônia pura foi mais ativa que as amostras sulfatadas e a conversão de óxido foi em torno de 30% a 450°C. A elevada conversão da zircônia não sulfatada pode ser explicada pelas propriedades redox do zircônio na zircônia. Essa propriedade tem papel importante na SCR com propano similar ao processo de SCR com amônia [141]. A natureza da matriz, tal como redutibilidade, influenciam a atividade das espécies Cu^{2+} . A matriz mais

redutível, e a maior mobilidade da ligação Cu-O, leva à alta reatividade desses catalisadores na reação de redução de óxido nítrico. Esses resultados estão de acordo com trabalhos anteriores, em que observou-se que catalisadores à base de óxidos sulfatados, impregnados com cátions de metal de transição, aumentam a atividade desses catalisadores na redução catalítica de óxido nítrico por hidrocarbonetos [53]. Todavia, fatores intrínsecos como dispersão, coordenação e estados eletrônico local do íon metálico, afetam a atividade de óxidos de metal de transição na reação de redução de óxido nítrico com propano.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

6.1. A sulfatação das amostras obtidas como hematita, com diferentes fontes de sulfato, conduz à formação de sólidos com diferentes áreas superficiais específicas. A sulfatação com ácido sulfúrico e sulfato de amônio leva a formação de sólidos com áreas mais elevadas, enquanto a sulfatação com sulfato de cobre leva à formação de sólidos com áreas mais baixas.

6.2. A sulfatação de hidróxidos de zircônio amorfo, conduzem a formação do $Zr(OH)_4/SO_4^{2-}$ que após a calcinação a $500^\circ C$, produzem sólidos com diferentes áreas superficiais específicas. O hidróxido de zircônio não sulfatado, após a calcinação exibe uma mistura de fases, tetragonal e monoclinica, enquanto o $Zr(OH)_2$ sulfatado cristaliza somente na fase tetragonal, independente da fonte de íon sulfato. A sulfatação com ácido sulfúrico e sulfato de amônio leva a formação de zircônia com área superficial específica mais elevada. A sulfatação com sulfato de cobre leva a formação de sólidos com área mais baixa. Entretanto, a área aumenta com o aumento do teor de cobre.

6.3. A adição de sulfato às amostras obtidas como hematita, leva a formação de sólidos com diferente acidez. O ácido sulfúrico é o mais eficiente em aumentar a acidez da hematita, seguido

do sulfato de cobre e sulfato de amônio. Entretanto, a concentração e a força ácida não dependem do conteúdo de cobre na superfície. Esse efeito não possui uma relação direta com o teor de enxofre nos sólidos, indicando que existem diferentes tipos de ligação do enxofre em função das diferentes fontes de íon sulfato. As espécies sulfato presentes na superfície das amostras à base de óxido de ferro sulfatado, constituem-se de espécies contendo ligações $S=O$ presente em grupos sulfato livres na superfície do sólido, essas espécies são responsáveis pela elevada acidez da hematita sulfatada.

6.4. A sulfatação das amostras à base de óxido de zircônio leva a formação de sólidos com diferente acidez. O ácido sulfúrico foi o mais eficiente em gerar acidez no óxido de zircônio. A variação no teor de cobre não alterou a quantidade de sítios ácidos no sólido. A forte acidez das amostras contendo cobre pode ser explicada quando se admite a forte interação das amostras de cobre com as espécies sulfatos e que em presença de sulfatos, o íon Cu^{2+} apresenta baixa tendência em se reduzir. Por outro lado, a elevada acidez atribuída pelas amostras sulfatadas é atribuída ao efeito indutivo do íon sulfato, responsável pelo aumento da deficiência eletrônica do cátion metálico ligado ao grupo sulfato. As amostras à base de óxido de zircônio sulfatado apresentam grupos sulfatos contendo ligação $S-O$, típica de sulfatos inorgânicos, que após a calcinação são convertidos em grupos sulfatos contendo ligação $S=O$ presentes em sulfatos inorgânicos livres na superfície.

6.5. As amostras de óxidos de ferro, preparadas como hematita, são ativas na oxidação do propano e inativas na redução de óxido nítrico, nas condições de SCR de óxido nítrico com propano na faixa de 250-500°C. Isto indica que a fonte de sulfato influencia a atividade

catalítica da hematita, na conversão do propano, sendo o ácido sulfúrico e o sulfato de amônio as que produzem os catalisadores mais ativos, enquanto o sulfato de amônio e o sulfato de cobre conduzem às melhores atividades, na conversão de óxido de nitrogênio à nitrogênio.

6.6. As amostras de óxidos de zircônio, são ativas na conversão do propano e ativas na redução de óxido nítrico à nitrogênio na faixa de 250°C-500°C. As amostras sulfatadas com sulfato de cobre exibem maior atividade em ambas as reações. O desempenho desses catalisadores está relacionado à presença de sítios ácidos fortes e a presença das espécies Cu^{2+} livres na superfície do catalisador. Por outro lado a mais baixa atividade, exibida pelas amostras sulfatadas com sulfato de amônio e ácido sulfúrico, sugere que a presença de sítios ácidos fortes desfavorece a conversão de propano, paralelamente à conversão de óxido nítrico a nitrogênio.

6.7. Os estados de oxidação das espécies S^{6+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} , nas amostras à base de óxido de ferro, permaneceram inalterados antes e após a reação, indicando que as condições de reação e a interação com as espécies NO na superfície não alteram a natureza das espécies presentes na superfície. A razão atômica dos catalisadores na superfície indica que, durante a reação, ocorre migração do cobre para a superfície do catalisador. Por outro lado, há migração do enxofre da superfície, indicando decomposição dessa espécie, ao ser submetida às condições de reação.

6.8. Durante a reação não ocorre alteração nos estados de oxidação das espécies Zr^{4+} , S^{6+} e Cu^{2+} presentes nas amostras à base de óxido de zircônio. A razão atômica na superfície dos catalisadores indica que o ácido sulfúrico é mais eficiente para produzir sólidos com maior teor

de enxofre na superfície e, conseqüentemente, maior número de sítios ácidos. Durante o teste catalítico, ocorre migração do enxofre da superfície, devido à decomposição de espécies sulfato.

6.9. Os catalisadores à base de óxido de zircônio sulfatado apresentam maior acidez, maior teor de enxofre e maior atividade na reação de redução de NO usando propano que os catalisadores a base de ferro. Esses catalisadores são, mais promissores nessa reação exibindo elevados valores de conversão de propano à 500°C.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✧ Preparar e caracterizar catalisadores à base de óxidos mistos de ferro e zircônio sulfatados e avaliar seu desempenho catalítico na reação de redução de NO com hidrocarbonetos.
- ✧ Realizar testes catalíticos com a reação de redução de NO utilizando outros hidrocarbonetos diferentes de propano.
- ✧ Estudar o comportamento dos catalisadores na reação de redução de NO com hidrocarbonetos variando-se as concentrações de oxigênio na composição da mistura gasosa, para valores diferentes do utilizado nesse trabalho.
- ✧ Avaliar o comportamento dos catalisadores na reação de redução de NO com hidrocarbonetos na presença e na ausência de oxigênio.
- ✧ Investigar a influência dos teores de enxofre versus teor de dopantes (Cu, Co) sobre a performance dos catalisadores à base de óxidos de ferro e zircônio sulfatados.
- ✧ Estudar o comportamento dos catalisadores na reação de redução de NO com hidrocarbonetos em função do tempo de reação variando-se a velocidade espacial da mistura gasosa usada na reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MOZETO, A.A. Química atmosférica: A química sobre nossas cabeças. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n.01, p.41-49, 2001.
- [2] WEI, J. Catalysis for motor vehicle emissions. In: **Advances in Catalysis**, New York: Academic Press, v.24, 1975.
- [3] BRIGGS, W.S. Catalysis and the automobile-25 years later. **Applied Industrial Catalysis**, Orlando: Academic Press, v. 3, p.241, 1984.
- [4] DWYER, F.G. Catalysis for control of automotive emissions. **Catalysis Reviews**, v.6,n.2, p.261-291, 1972.
- [5] FOWLER, D.; SUTTON, M.A.; SMITH, R.I.; PITCAIRN, C.E.R.; COYLE, M.; CAMPBELL, G.; STEDMAN, J. Regional mass budgets of oxidized reduced nitrogen and their relative contribution to the nitrogen inputs of sensitive ecosystems. **Environmental Pollution**, v.102, n.51, p.337-342, 1998.
- [6] ACRES, G.J.K. The Application of catalysis technology to pollution control. **Perspectives in Catalysis**, THOMAS, J. M.; ZARAMARAMAW, R. J. (eds.), U.K: Blackwell Sc. Public. 1994.
- [7] ZHU, Z.; LIU, Z.; LIU, S.; NIU, H.X. Catalytic NO reduction with ammonia at low temperatures on V₂O₅/AC catalysts: effect on metal oxides addition and SO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.30, p.267-276, 2001.
- [8] FARRAUTO, R.J.; BARTHOLOMEW, C.H. Fundamentals of industrial catalytic processes. 5 ed., New York: Black Academic & Professional, p.62-639, 1997.
- [9] BURCH, R. Low NO_x options in catalytic combustion and emission control. **Catalysis Today**, v.35, p.27-36, 1997.

- [10] CAMPA, M.C.; PIETROGIACOMI, D.; TUTTI, S.; FERRARIS, G.; INDOVINA, V. The selective catalytic reduction of NO_x with CH₄ on Mn-ZSM5: a comparison with Co-ZSM5 and Cu-ZSM%. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.18, p.151-162, 1998.
- [11] INDOVINA, V.; CAMPA, M.C.; PIETROGIACOMI, D. Sulphated-ZrO₂ prepared by impregnation with ammonium, sodium, or copper sulphate: catalytic activity for NO abatement with propene in the presence of oxygen. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.130, p.1439-1444, 2000.
- [12] HECK, R.M.; FARRAUTO, R.J. Catalytic air pollution control commercial Technology. New York: van Nostrand Reinhold, 1995, p.175.
- [13] LI, Y; ARMOR, L.N. Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.1, p.31-40, 1992.
- [14] POIGNANT, F.; FREYSZ, J.L.; DATURI, M.; SAUSSEY, J.; LAVALLEY, J.C. In situ FT-IR study of the selective catalytic reduction of NO by propane on Cu-ZSM-5: evidence of a reaction pathway by oxygen pulses. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.130, p.1487-1492, 2000.
- [15] GERVASIMI, A.; AUROX, A. Measuring the adsorption of reactive probes as a tool for understanding the catalytic properties of – NO_x catalysts. In: **Studies in surface Science and Catalysis**, v.130, p.1253-1258, 2000.
- [16] TROA, Y.; BURGER, B.; WEITKAMP, J. Oscillation of the NO_x concentration in its selective catalytic reduction on platinum containing zeolite catalysts. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.130, p.1457-1462, 2000.
- [17] CENTI, G.; PERATHONER, S. Nature of active species in copper-based catalysts and their chemistry of transformation of nitrogen oxides. **Applied Catalysis A: General**, v.132, p.179-259, 1995.
- [18] PIETROGIACOMI, D.; SANNINO, D.; MAGLIANO, A.; CIAMBELLI, P.; TUTTI, S.; INDOVINA, V. The catalytic activity of CuSO₄/ZrO₂ for the presence of excess O₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.36, p.217-230, 2002.

- [19] HAYHURST, A.N.; LAWRENCE, A.D. The reduction of the nitrogen oxides NO and N₂O to molecular nitrogen in the presence of iron, its oxides, and carbon monoxide in a hot fluidized bed. **Combustion and Flame**, v.110, p.351-365, 1997.
- [20] YAMAGUCHI, T.; JIN, T.; TANABE, K. Structure of acid sites on sulfur- promoted iron oxide. **American Chemical Society**, 1986.
- [21] MANAHAN, S.E. Fundamentals of environmental chemistry. 6.ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994, p.1-3.
- [22] JARDIM, W.F. Química ambiental. **Cadernos Temáticos de Química Nova**, n.01, p.3, 2001.
- [23] LEE, J.D. Química inorgânica não tão concisa. 5.ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1996, p.250-253.
- [24] COTTON, F.; WILKISON, G. Química inorgânica avanzada. México: Ed. Limusa, 1996.
- [25] RODGERS, E.G. Introduction to coordination solid state and descriptive inorganic chemistry, McGraw-Hill, 1994, p.426-428.
- [26] DELAHAY, G.; COQ, B; KIEGER, S.; NEVEU, B. The origin of N₂O formation in the selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ in O₂ rich atmosphere on Cu-Faujasite catalysts. **Catalysis Today**, v.54, p.431-438, 1999.
- [27] KAPTEIJN, F.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; MOULIJN, J. A. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.9, p.25-64, 1996.
- [28] BRINK, R.W. van den; BOONEVELD, S.; VERHAAK, M.J.F.; BRUIJN, F.A. Selective catalytic of N₂O and NO_x in a single reactor in the nitric acid industry. **Catalysis Today**, v.75, p.227-232, 2002.
- [29] FORZATTI, P. Environmental catalysis for stationary applications. **Catalysis Today**, v.62, p.51-65, 2000.
- [30] HADJIIVANOV, K.I. Identification of neutral and charged N_xO_y surface species by IR spectroscopy. **Catalytic Review Science Engineer**, v.42 (1&2), p.71-144, 2000.

- [31] BUTCHER, S.S.; CHARLSON, J.R.; ORIAN, G.H.; WOLFE, G.V. Global biogeochemical cycles. London: Press, 1992, p.263-282.
- [32] DISPONÍVEL em <www.cttmar.univali.br/~ocjunior/ecologia/ciclos.htm>
- [33] KIRKWOOD, R.C.; LONGLEY, A.J. Clean technology and the environment. 5.ed. Academic & Professional, 1995, p. 40-53.
- [34] GOLDGERB, E.D. Atmospheric chemistry. Report of the dahlem workshop on atmospheric chemistry, Berlin: Dahlem Konferenzen, 1982.
- [35] BRIMBLECAMBE, P. Air composition & chemistry. 2.ed., Cambridge: University Press, 1986, p.42-54.
- [36] KÖLER, I.; SAUSEN, R.; REINBERG, R. Contributions of aircraft emissions to the atmospheric NO_x content. **Atmospheric Environmental**, v.31, n.12, p.1801, 1997.
- [37] CARDOSO, A.A.; PITOMBO, L.R.M. Contribuição dos compostos reduzidos de enxofre no balanço global do estoque de enxofre ambiental. **Química Nova**, v.15, n.03, p.219-223, 1992.
- [38] TURCO, R.P. The photochemistry of atmospheres. Earth, the other planets, and comets. Florida: Academic Press, Levine, J.S. (ed.),1985, p.93-125.
- [39] MOORE, J.W.; MOORE, E.A. Environmental chemistry. New York: Academic Press, Inc. 1976, p.183-251.
- [40] CLARCKE, A. G. Understanding our environment: an introduction to environmental chemistry and pollution. Harrison, R.M. (ed.), 2ed., London: Royal Society of Chemistry (the), 1992, p.16-22.
- [41] BETTA, R.A.D. Catalytic combustion gas turbine systems: the preferred technology for low emissions electronic power production and Co-generation. **Catalysis Today**, v.35, p.129-135, 1997.
- [42] CARRONI, R.; SCHMIT, V.; GRIFFIN, T. Catalysis combustion for power generation. **Catalysis Today**, v.75, p.287-295, 2002.

- [43] ANASTAS, P.T.; BARTLETT, L.B.; KIRCHOFF, M.M.; WILLIAMSON, T.C. The role of catalysis in the design, development, and implementation of green chemistry. **Catalysis Today**, v.55, p. 11-22, 2000.
- [44] SHELEF, M.; MECABE, R.W. Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next? **Catalysis Today**, v.62, p.35-50, 2000.
- [45] KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catalysis Today**, v.77, p.419-449, 2003.
- [46] HECK, R.M. Catalytic abatement of nitrogen oxides-stationary applications. **Catalysis Today**, v.53, p.519-523, 1999.
- [47] SHELEF, M. Selective catalytic reduction of NO_x with N-Free reduction. **Chemistry Review**, v.95, p.209-225, 1995.
- [48] LAUGHRAN, C.J.; RESASCO, D.E. Conversion of nitric oxide and methane over Pd/ZSM-5 catalysts in the absence of oxygen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.5, p.351-365, 1995.
- [49] GUYON, M.; CHANU, V.L.; GILOT, P.; KESSLER, H.; PRADO, G. Experimental study of the formation and the reaction of on intermediate during the lean NO_x reaction over Cu-ZSM-5. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.8, p.183-196, 1996.
- [50] SADOVSKAYA, E.M.; SUKNOV, A. P.; PINAEVA, L.G.; GONCHARAV, V.B.; MIRODATOS, C.; BALZHINIMAEV, B.S. On the role of oxygen in the reaction of selective NO. Reduction with methane over Co/ZSM-5 catalyst. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.130, p. 1505, 2000.
- [51] PAUL, J. A Unified view on nitrogen oxide abatement. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.130, p.1247, 2000.
- [52] KUBA, S.; HADJUVANOV, K.; KNÖZINGER, H. Reactivity of the NO_x Surface Species Formed After Co-adsorption of NO + O₂ on a WO₃/ZrO₂ Catalyst: An FTIR Spectroscopic Study. In: **Studies in Surface and Catalysis**, v.130, p.1259, 2000.
- [53] SHIMIZU, K.; MAESHIMA, H.; KAWABATA, H.; YOSHIDA, H.; SATSUMA, A.; HATTORI, T. Molecular Basis for the Design of Transition-Metal Oxide Catalysts for

- Selective Catalytic Reduction of No by Hydrocarbons. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.130, p.1403, 2000.
- [54] GARCIA-CORTES, J.M.; ILLAN-GOMEZ, M.J.; LINARES-SOLANO, A.; SALINAS, C.; MARTINEZ de L. Selective Catalytic Reduction of NO_x With C₃H₆ Under Lean-burn Conditions on Activated Carbon-supported Metals. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.130, p.1427, 2000.
- [55] RAO, C.N.R.; RAVEAU, B. Transition Metal Oxides. New York: VCH, 1995.
- [56] SCHWERTMAN, U.; CORNELL, R.M. Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and Characterization. VCH, P.B.Box, CH Basel Switzerland.
- [57] COX, P.A. The Electronic Structure and Chemistry of Solids. New York: Oxford Science Publications, 1997, p.71.
- [58] COMELI, R.A.; VERA, C.R.; PARERA, J.M. Crystalline Structure of ZrO₂ and the Influence of Sulfated Addition. Latin American Applied Research, v.24, p.227-234, 1994.
- [59] SATEM, R.A. van; Niemanstverdriet, J.W. Chemical Kinetics and Catalysis Fundamental and Applied Catalysis, New York: Plenum Press,1995.
- [60] HESLOP, R.B.; JONES, H. Química Inorgânica. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2ed. 1976, p.718-721.
- [61] SMART, L.& MOORE, E. Solid State Chemistry. An Introduction. London: Chapman & Hall, 1992, p. 25-27.
- [62] WOLD, A.; DWIGHT, K. Solid State Chemistry: Synthesis, Structure and Properties of Selected Oxides and Sulfides. New York: Chapman & Hall, 1993, p.106-111.
- [63] COELHO, M.A.; ALVAREZ, W.E.; SIKABWE, E.C.; WHITE, R.L.; RESASCO, D.E. Induction of Activity and deactivation of Fe, Mn-promoted Sulfated Zirconia Catalysts. **Catalysis Today**, v.28, p.415-429, 1996.
- [64] SILVER, J. Chemistry of Iron. Glasgow: Blackie Academic & Professional,1.ed.1993.
- [65] BARROS, H.L.C. Química Inorgânica. Uma Introdução. Belo Horizonte: Copyright. 1992, p.459.

- [66] GREENWOOD, N. N.; GARSHOW, A. Chemistry of The Elements. Cambridge: Butterworth- Heinemann, 1984.
- [67] BAILER, J.C.; EMELEÚS, H.J.; NYHOLM, sir R.; TROTMON-DICKENSON, A.F.; Comprehensive Inorganic Chemistry. Copyright Pergamon Press. 1973, v.3, p.979-1052.
- [68] HALL, N.F.; CONANT, I.B. A Study of Superacid Solutions I. The Use of the Chloronil Electrode in Glacial Acetic and the Strength of Certain Weak Bases, p.3047, 1927.
- [69] HAMMETT, L.P.; DEYRUP, A.J.; A Series of Simple Basic Indicators. The Acidity Functions of Mixtures of Sulfuric and Perchloric Acids with Water, p.2721, 1932.
- [70] TANABE, K.; MISONO, M.; ONO, Y.; HOTTON, H. New Solid Acids and Bases: their Catalytic Properties. Tokyo: Kadansha. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.51, p.199-210, 1986.
- [71] WARD, D.A.; KO, E.I. Synthesis and Structural Transformation of Zirconia Aerogels. Chemistry Material, v.5, n.7, p.956-969, 1993.
- [72] YADAV, G.D.; NAIR, J.J. Sulfated Zirconia and its Modified Versions as Promising Catalysts for Industrial Processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.33, p.1-48, 1999.
- [73] SONG, X.; SAYARI, A. Sulfated Zirconia-Based Strong Solid-Acid Catalysts: Recent Progress. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**. v.38, n.03, 1996.
- [74] RYCZKOWSKI, J. IR Spectroscopy in Catalysis. **Catalysis Today**, v.68, p.263-381, 2001.
- [75] JIN, T; YAMAGUCHI, T.; TANABE, K. Structure of Acid Sites on Sulfur- Promoted Iron Oxide. **Journal Physical Chemistry**, v.90, p.4794, 1986.
- [76] YAMAGUCHI, T. Recent Progress in Solid Superacid. **Applied Catalysis**, v.61, p.1-25, 1990.
- [77] ARATA, K. Solid Superacids. In: **Advances in Catalysis**, v.37, p.165, 1990.
- [78] YORI, J. C.; PIECK, C.L.; PARERA, J.M. Alkane Isomerization on MoO₃/ZrO₂ Catalysts. **Catalysis Letters**, v.64, p.141-146, 2000.

- [79] FLORA, T.T.Ng; HORVÁT, N. Sulfur Removal from ZrO_2/SO_4 During n-butane Isomerization. **Applied Catalysis A: General**, v.123, p.L197-L203, 1995.
- [80] YORI, J.C.; PARERA, J.M. n-Butane Isomerization on Metal- Promoted Sulfated Zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v.147, p.145-157, 1996.
- [81] HINO, A.; ARATA, K. Synthesis of Highly Active Superacids of SO_4/ZrO_2 with Ir, Pt, Rh, Ru, Os, and Pd Substances for Reaction of Butane. **Catalysis Letters**, v.30, p.25-30, 1995.
- [82] KUSTOV, L.M.; KAZANSKY, V.B.; FIGUERAS, F.;TICHIT, D. Investigation of The Acidic Properties of ZrO_2 Modified by SO_4^{2-} Anions. **Journal of Catalysis**, v.150, p.143-149, 1994.
- [83] SOHN, J.R.; JANG, J.H. Characterization of TiO_2-SiO_2 . Modified with H_2SO_4 and Activity for Acid Catalysis. **Journal of Catalysis**, v.136, n.01, p.267-270,1992.
- [84] MORTERRA, C.; CERRATO, G.; PINNA, F.; SIGNORETTO, M. STRUKUL, G. On the Acid-Catalyted Isomerization of Light Paraffins over a ZrO_2/SO_4 . **Journal of Catalysis**, v.149,1994.
- [85] WARD, D.A.; KO, E. I. One-Step Synthesis and Characterization of Zirconia-Sulfate Aerogels as Solid Superacids. **Journal of Catalysis**, v.150, p.18-33, 1994.
- [86] STRUKUL, G.; SIGNORETTO, M.; PINNA, F.; BENEDETTI, A.; CERRATO, G.; MORTERRA, C. Aerogel Synthesis as an Improved Method for Preparation of Platinum-Promoted Zirconia-Sulfate Catalysts. *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials. Modern Synthetic Methods*. Academic Press. p.143-163.
- [87] PARERA, J.M. Promotion of Zirconia Acidity by Addition of Sulfate Ion. **Catalysis Today**, v.15, p.481-490, 1992.
- [88] HUA, W.; XIA, Y.;YUE, Y.;GAO, Z. Promoting Effect of Al on $SO_4^{2-}/MxOy$ (M = Zr, Ti, Fe) Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.196, p.104-114, 2000.
- [89] BOKHIMI, X.; MORALES, A.; NOVARO, O.; LÓPEZ, T.; GÓMEZ, R. The effect of Hydrolysis Initiator on The phase Formation in Sulfated Sol- Gel Zirconia. **Polyhedron**, v.19, p.2283-2287, 2000.

- [90] HENRY, M.; JOLIVET, J.P.; LIVAGE, J; Aqueous Chemistry of Metal Cations: Hydrolysis, Condensation and Complexion. In: Chemistry, Spectroscopic and Applications of Sol-gel Glass. Structure and Bonding, New York: Springer-Verlag. v.77, 1992.
- [91] LI, Y.; WANG, R.; YU, J.; ZHANG, J.; CHANG, L. Effect of Abnormal Treatment on the Mechanical Strength of Iron-Based High-Temperature Shift Catalyst. **Applied catalysis A: General**, v.133, p.293-304, 1995.
- [92] MORTERA, C.; CERRATO, G.; EMANUEL, C.; BOLIS,V. On the Surface Acidity of Some Sulfated ZrO₂ Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.142, p.349-367, 1993.
- [93] GONZALEZ, R.D.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. Sol-Gel Preparation of Supported Metal Catalysts. **Catalysis Today**, v.35, p. 293-317, 1997
- [94] MURRELL, L.L. Sols and Mixtures of Sols as Precursors of Unique Oxides. **Catalysis Today**, v.35, p. 225-245, 1997.
- [95] HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELII, S.H.O Processo Sol-gel. Uma visão Físico-Química. **Química Nova**, v.18, n.2, p.171-180, 1995.
- [96] LIVAGE, L. Sol-Gel Synthesis of Heterogeneous Catalysts from Aqueous Solutions. **Catalysis Today**, 41, p.3-19, 1998.
- [97] SOHN, J.R.; JANG, H.J. Catalytic and Surface Properties ZrO₂ Modified with Sulfur Compounds. **Journal Molecular Catalysis**, v.52, p.361-374, 1991.
- [98] GARCIA, E.A.; RUEDA, E.A.; ROUCO, A.J. Sulfated Zirconia Catalysts Promoted with Fe and Mn: Mn effect in the Dispersion. **Applied Catalysis A: General**, v.210, p.363-370, 2001.
- [99] YORI, J.C.; LUY, J.C.; PARERA, J.M. Deactivation of H-Modernite and ZrO₂/SO₄⁻² during n-Butane Isomerization. **Applied Catalysis**, v.46, p.103-112, 1989.
- [100] SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. Fundamentals of Analytical Chemistry. 7.ed., Philadelphia: Saunders College Publishing, 1991, p.481.
- [101] ALEXÉEV, V. Análise Quantitativa. Porto: Editora Lopes da Silva, 1982.
- [102] VOGEL, A. Análise Inorgânica Quantitativa, Rio de Janeiro, 1.ed., 1984.

- [103] KELLMER, R.; MERMET, J.R.; OTTO, M.; WIDNER, H.M. Analytical Chemistry. Willey_VCH, 1998, p.441.
- [104] WILLOR, H.; MERRITT, L.; DEAN, J.J. Análise Instrumental. 2.ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1979.
- [105] MIYANO, M.H.; NARIMATSU, L.E.; WANDERMUREN, M.N.; MATOS, J.R. Resultados de Análise Elementar Associados a Termogravimetria. Anais Associação Brasileira de Química, v.45, n.4, p.185-190, 1996.
- [106] FIGUEREDO, J.L.; RIBEIRO, F. R.; Catálise Heterogênea. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989, p.102.
- [107] LOWELL, S.; SHIELDS, J.E. Power Surface Area and Porosity, 3ed. New York: Chapman & Hall, 1991.
- [108] BAIKER, A. Experimental methods for the characterization of Catalysts I. Gas Adsorption Methods, Pycnometry and Porosimetry. **International Chemical Engineering**, v.25, n.01, p.16-29, 1985.
- [109] SKOOG, D.A. Principles of Instrumental Analysis, 3 ed., Philadelphia: Saunders College Publishing, 1985.
- [110] CAVALHEIRO, E.T.G.; IONOSHIRO, M.; BREVIGLERI, S.T.; MARINO, G.; CHERICE, G.O. A Influencia de Fatores Experimentais nos Resultados de Análise Termogravimétrica. **Química Nova**, v.18, n.3, p.305-308, 1995.
- [111] MASEL, R.I. Principles of Adsorption and Reaction Solid Surfaces, Wiley Interscience, 1996, p.507.
- [112] BENTLEY, F.; SMITHSON, L.D.; RZEK, A.L. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies~700-300cm⁻¹. A collection of Spectra, Interpretation, and Bibliography. New York: Interscience Publishers, 1968.
- [113] RYCKOWSKI, J. IR Spectroscopy in Catalysis. **Catalysis Today**, v.68, p.263-381, 2001.

- [114] COLTHUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLEY, S.E. 2.ed., London: Academic Press International Edition, 1975.
- [115] IDA, T.; TSUIKI, H.; UENO, A. Characterization of iron in Fe₂O₃/SiO₂ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 106, p.428-439, 1987.
- [116] STROHMEIER, B.R.; LEYDEN, D.E.; FIELD, R. S.; HERCULES, D.M. Surface Spectroscopic Characterization of Cu/Al₂O₃ Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.94, p.514-530, 1985.
- [117] DELAHAY, G.; ENSUQUE, E.; COQ, B.; FIGUÉRAS, F. Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by n- decane on Cu/Sulfated-Zirconia in Oxygen Rich Atmosphere: Effect of Sulfur and Copper Contents. **Journal of Catalysis**, v.175, p.7-15, 1998.
- [118] BERNAD, J. Adsorption on Metal Surfaces. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.13, p.185, 1983.
- [119] ALLEN, T. Particle Size Measurement, 4ed. London: Chapman & Hall, 1990, p.603-620.
- [120] VENEZIA, A.M. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) for Catalysts Characterization. **Catalysis Today**, v.77, p.359-370, 2003.
- [121] SCHWERTMANN, U.; FISCER, W.R. Natural Amorphous Ferric Hydroxide. **Geoderma**, v.10, p.237-247, 1973.
- [122] PINHEIRO, E. A.; ABREU, P.P.F.; GALEMBECK, F.; SILVA, E.C.; VARGAS, H. Um novo Procedimento de Obtenção de Magnetita Sintética: Termólise de Hidroxoacatato de Ferro (III). In: CBECIMAT, 7, UFSC, Florianópolis: UFSC, 1986, p.531-534.
- [123] BATISTA, J.; PINTOR, A.; MANDRINO, D.; JENKO, M.; MARTIN, V. XPS and TPR Examinations of γ -Alumine-Supported Pd-Cu Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.206, p.113- 124, 2001.
- [124] GARCIA, E.A.; RUEDA, E.H.; ROUCO, A.J. Sulfated Zircônia Catalysts Promoted with Fe and Mn : Mn effect in the Fe dispersion. **Applied Catalysis A: General**, v.210, p.363-370, 2001.

- [125] PASCOAL, P. Nouveau traité de chimie minérale. Tome XVIII. Premier Fascicule. Nasson et cie, Ecditeurs, 1967, p.667.
- [126] QUADRO, E.B.; DIAS, M.L.R.; AMORIM, A.M.M.; RANGEL, M.C. Chromium and Copper-Doped Magnetite Catalysts for the high Temperatures Shift Reaction. **Journal Brazilian Chemistry Society**; v.10, n.01, p.51-59, 1999.
- [127] SOUSA, A.O. Efeito Sinérgico do Alumínio e Cobre nas Propriedades de HTS. Dissertação de mestrado. Instituto de Química. Universidade Federal da Bahia, 1993.
- [128] BARTHOS, R.; LÓNYI, F.; ONYESTYÁK, Gy ; VALYON, J. An NH₃-TPD and –FR Study on The Acidity of Sulfated Zirconia. **Solid State Ions**, v.141-142, p.253-258, 2001.
- [129] SHROFF, M.D.; KALAKKAD, D.S.; COULTER, K.E.; KOHLER, S.D.; HARRINGTON, M.S.; JACKSON, N.B. ; SAULT, A.G.; DATYE, A.K. Activation of Precipitated Iron Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.156, p.185-207, 1995.
- [130] TOPSOE, H.; DUMESC, J.A.;BOURDART, M. Aluminum as a Textural Promoter of Iron Synthetic Ammonia Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.28, p.477-488, 1973.
- [131] BORGHARD, W.S.; BOUDART, M. The Textural Promotion of Metallic Iron by Aluminum. **Journal of Catalysis**, v.80, p.194-206, 1983.
- [132] SEVERINO, F.; BRITO, J.L.; LAINE, J.; FIERRO, J.L.G.; AGUDO, A.L. Nature of Copper Active Sites in the Carbon Monoxide Oxidation on CuAl₂O₄ and CuCr₂O₄ Spinel Type Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.177, p.82-95, 1998.
- [133] AGUDO, A.L.; PALACIOS, J.M.; FIERRO, J.L.G.; LAINE, J.; SEVERINO, F. Activity and Structural Changes of Aluminum-Supported CuO and CuCr₂O₄ Catalysts during Carbon Monoxide Oxidation in The Presence of Water. **Applied Catalysis A: General**, v.91 p.43-55, 1992.
- [134] HUA, W.; XIA, Y.; YUE, Y; GAO, Z. Promoting Effect of Al on SO₄²⁻/ MxOy (M= Zr, Ti, Fe) Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.196, p.104-114, 2000.

- [135] OLIVEIRA, A.C.; FIERRO, J.L.G.; VALENTINI, A.; NOBRE, P.S.S.; RANGEL, M.C. **Catalysis Today**.
- [136] DAVIS, B.H.; KEOGH, R.A.; SRINIVASAN, R. Sulfated Zirconia as Hydrocarbon Conversion. **Catalysis Today**, v.20, p.219-256, 1994.
- [137] COMAN, S.; PÂRVULESCU, V.; GRANGE, P.; PÂRVULESCU, V.I. Transformation of C6 Hydrocarbons over Sulfated Zirconia Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.176 p.45-62, 1999.
- [138] CLEAFIELD, A.; SERRETTE, G.P.D.; KHAZI-SYED, A.H. Nature of Hydrous Zirconia and Sulfated Hydrous Zirconia. **Catalysis Today**, v.20, p.295-312, 1994.
- [139] PASEL, J.; SPEER, V.; ALBRECHT, C.; RICHTER, F.; PAPP, H. Metal doped sulfated ZrO₂ as catalyst for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with propane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.25, p.105-113, 2000.
- [140] PLATERO, E.E.; MENTRUIT, M.P.; IR Characterization of Sulfated Zirconia Derived from Zirconium Sulfate. **Catalysis Letters**, v.30, p.31-39, 1995.
- [141] DELAHAY, G.; COQ, B.; ENSUQUE, E.; FIGUÉRAS, F. Catalytic Behavior of Cu/ZrO₂ and Cu/ZrO₂(SO₄⁻²) in the Reduction of Nitric Oxide by Decane in Oxygen-rich Atmosphere. **Catalysis Letters**, v.39, p.105-109, 1996.
- [142] ESHELMAN, L.M.; JONG, A. M.; NIEMANTSVERDRIET, J.W. Preparation of ZrO₂ on Flat, Conducting SiO₂/Si (100) Model Supports by Wet Chemical Techniques; X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Auger Depth Profiling. **Catalysis Letters**, v.10, p.201-210, 1991.
- [143] KALIAGUINE, S.; NESTE, A. V.; SZABO, V.; GALLOT, J.E. BASSIR, M. MUZYEHUK, R. Perovskite-Type Oxides Synthesized by Reactive Grinding Part I. Preparation and Characterization. **Applied Catalysis A: General**, v.209, p.345-348, 2001.
- [144] NESHEV, N.; IDAKIEV, V.; HALACHEV, T.; ANDREEVA, D.; MARINOVA, Tz. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of a Cobalt promoted Iron Oxide Water Gas Shift Reaction Catalyst. Bulgarian Academy of Sciences. v.22, n.01, 1989.

- [145] PIETROGIACOMI, D.; SANNINO, D.; MAGLIANO, A.; CIAMBELLI, P.; TUTI, S.; INDOVINA, V.; OCCHIUZZI, M.; PEPE, F. The Catalytic Activity of CuO/ZrO₂ for the Abatement of NO with Propene or Ammonia in the Presence of O₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.21, p.141-150, 1999.
- [146] PÂRVULESCU, V.I.; OELKER, P.; GRANGE, P.; DELMON, B. NO decomposition over bicomponent Cu- Sm- ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.16, p.1-17, 1998.
- [147] CENTI, G. CERRATO, G.; D'ENGELO, S. FINARDI, U.; GIAMELLO, E.; MORTERRA, C.; PERATHONER, S. Catalytic Behavior and Nature of Active Sites in Copper-on-Zirconia Catalysts for the Decomposition of N₂O. **Catalysis Today**, v.27, p.265-270, 1999.
- [148] CANT, N. W.; COWAN, A.D. The Mechanism of Nitrogen Oxides Reduction by Hydrocarbons and in Other Systems. **Catalysis Today**, v.35, p. 89-95, 1997.
- [149] KANOUGI, T.; ATOGUCHI, T.; YAO, ; SHIGERRU, Y. Periodic density study of Superacidity of Sulfated Zirconia. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.177 p.289-298, 2002.
- [150] MILLET, J.M.M.; SIGNORETTO, M.; BONVILLE, P. Characterization of Fe-promoted Sulfated Zirconia Catalysts Used for the n-butane Isomerization by XPS and Mössbauer Spectroscopic. **Catalysis Letters**, v.64, p.135-140, 2000.
- [151] BURCH, R.; HOLLINS, P. The Nature of Active Centers in Catalysis by Metals. **Catalysis Today**, v.12, p.107-111, 1992.

ANEXO 1

CÁLCULOS DA ATIVIDADE CATALÍTICA

A atividade catalítica na reação de redução de óxido nítrico (NO) na presença de hidrocarbonetos em atmosfera oxidante foi expressa em função da conversão total de hidrocarboneto e da conversão de NO em N₂.

Os cálculos utilizados estão representados nas seguintes equações:

$$\text{Conversão de HC} = \left[\frac{[HC]_{inicial} - [HC]_{final}}{[HC]_{inicial}} \right] \times 100\%$$

$$\text{Conversão de NO a N}_2 = \left[\frac{2 \times [N_2]_{produzido}}{[NO]} \right] \times 100\%$$

em que:

[NO] = concentração de NO na corrente de alimentação do reator;

[N₂] = concentração de N₂ na corrente de saída do reator;

[HC] = concentração de hidrocarboneto na corrente gasosa.

No início dos testes catalíticos, a composição da mistura gasosa era analisada a 150°C e, os dados obtidos utilizados como referência (branco) nas cálculos realizados nas outras temperaturas.

ANEXO 2

**Parâmetros usados na Análise de Dessorção à Temperatura Programada
usando amônia (TPD de NH₃)**

Parâmetros:

Volume do loop de injeção = 0,0891 cm³ STP

Volume de um mol de NH₃ = 22400 cm³

Massa de CrMCM-41 (M1) usada = 0,0679g

Área total integrada = 2,795x10⁶ u.a

Área de uma molécula de NH₃ = 3,212x10⁶ u. a = 0,081cm³ STP

1) Área de uma molécula de NH ₃	Volume do loop
3,212x10 ⁶ u.a	0,081cm ³ STP
X.....	22400 cm ³ STP
X = 8,076x10 ¹¹ u.a de NH ₃ por mol	

Então:

1mol de NH₃ 8,076x10¹¹u.a de NH₃

X mol de NH₃..... 2,795x10⁶ u.a de NH₃

X = 3,565x10⁶ mol de NH₃ adsorvida por amostra

$3,565 \times 10^6$ mol de NH_3 / 0,0679g de amostra = $5,25 \times 10^5$ mol de NH_3 adsorvido/ g de amostra

Massa de CrMCM-41 (M1) usada = 0,0700g

Área total integrada = $1,326 \times 10^7$ u.a = $0,0891 \text{ cm}^3$ STP

2) Área de uma molécula de NH_3	<i>Volume do loop</i>
$3,316 \times 10^6$ u.a	$0,081 \text{ cm}^3$ STP
X	22400 cm^3 STP
$X = 8,336 \times 10^{11}$ u.a de NH_3 por mol	

Então:

1mol de NH_3 $8,336 \times 10^{11}$ u.a de NH_3

X mol de NH_3 $1,394 \times 10^7$ u.a de NH_3

$X = 1,672 \times 10^{-5}$ mol de NH_3 adsorvida por amostra

$1,672 \times 10^{-5}$ mol de NH_3 / 0,0700g de amostra = $2,39 \times 10^{-4}$ mol de NH_3 adsorvido/ g de amostra

Amostra	mol de NH_3 ads./g (área de NH_3 desorvida)	mol de NH_3 ads./g (área de injeção de NH_3)
CrMCM41 (M1)	$5,25 \times 10^{-5}$	$2,59 \times 10^{-5}$
CrMCM41 (M2)	$2,39 \times 10^{-4}$	$1,62 \times 10^{-5}$
CrMCM41 (M3)	$6,32 \times 10^{-4}$	$1,88 \times 10^{-5}$