



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

Rodrigo Veiga Tenório de Albuquerque

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES ALTERNATIVOS
PARA A REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO COM
MONÓXIDO DE CARBONO EM PLANTAS DE FCC**

**SALVADOR-BA
2006**

Rodrigo Veiga Tenório de Albuquerque

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES ALTERNATIVOS
PARA A REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO COM
MONÓXIDO DE CARBONO EM PLANTAS DE FCC**

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.

**SALVADOR-BA
2006**

Os Fortes

*Eu sou o pedaço, a parte
Eu sou a fortaleza de cada dia
Eu sou o conforto, a calma
Eu sou uma música, sou a poesia*

*Tu és o meu tico, meu sentimento
És o meu cansaço em movimento
És o meu abraço quando alegre
És a minha dor se tenho febre*

*Ele despovoou deixando o deserto
Ficaram vazios olhos na noite
Sem explicação para o efêmero
Do impossível transformou em certo*

*Nós somos uma força
Capaz de marchar sem governo
Esquecer de vez o desprezo
Dormir na noite sem segredo*

Maria Olímpia Veiga
1988

**Hold your fire
Keeping it burning bright
Hold the flame
`til the dream ignites
A spirit with a vision
Is a dream with a mission**

**Neal Peart (Rush)
1987**

AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Dr Ernesto Antonio Urquieta-González pelo orientação, atenção, carinho e incentivo durante o período em que estive trabalhando no Laboratório de Reatores e Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

À Professora Dra Marluce Oliveira da Guarda Souza por ter acreditado no meu potencial e aberto as portas para mim, na catálise.

Ao Prof. Alberto Albornoz pelas análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X e ao Prof. Dr. Fiderman Machuca, pela ajuda na interpretação dos resultados.

Ao professor Javier Mario Grau pela ajuda na elaboração dos experimentos de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier de monóxido de carbono quimissorvido.

À Rita Karolinny Chaves de Lima pela atenção e colaboração com os experimentos de atividade catalítica, espectroscopia por reflectância difusa no ultravioleta e visível e redução à temperatura programada.

Ao meu **amigo-irmão** Fábio de Souza Dias pelo incentivo durante a jornada acadêmica e pela ajuda nas análises químicas dos catalisadores.

À Vanessa Dias Cordeiro (Bella) por iluminar a minha vida com todo o amor e carinho que tem me dado nestes seis anos juntos.

Aos amigos e colegas do GECCAT, em especial a Marcinha, Lucimar, Cristiane, Paulo Nobre, Jadson, Juliana, Hadma, Luís, Antônia, Dino, Simone, Manuela, Adriana Fróes, Peterson, Mário Nilo e tantos outros que, de alguma forma, colaboraram na realização deste trabalho.

Aos amigos do LABCAT da Universidade Federal de São Carlos, em especial a Karol, Marli, Camila, Lilian, André, Carlos, Elieser, Natália, Cássia, Sânia, Bene, Fabrício, Cristiane e Rômulo por terem me recebido de braços abertos.

À minha família que sempre acreditou no meu potencial e investiu tempo e recursos na minha formação profissional.

Aos meus amigos de longa data, de hoje e sempre, Élvio e Juliana Carvalho, Joelson, Alexandre, J.J. (Jonas Junior), Antônio Plácido, Bruno e Rafael Parish, entre outros.

Aos amigos da UNEB: Enaldo, Antônio Inácio, Vanjoaldo, Josué, Denílson, Yuri, Eduardo, entre outros.

A todos os funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, em especial a Cristóvão e Paulo.

Ao programa de Pós-Graduação em Química pelo auxílio financeiro para a viagem à Universidade Federal São Carlos, viabilizando a execução de parte do trabalho experimental da dissertação.

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

SUMÁRIO

INDICE DE FIGURAS

INDICE DE TABELAS

1.0 INTRODUÇÃO	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo Geral	3
1.2.2 Objetivos Específicos	3
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC)	4
2.1.1 O Pré-aquecedor da Carga	6
2.1.2 O Reator	6
2.1.3 O Regenerador	8
2.1.4 O Fracionador principal	9
2.1.5 A Planta de Gás	9
2.1.6 Unidade para remoção de impurezas	10
2.2 As principais reações em uma unidade de FCC	10
2.2.1 O craqueamento térmico	12
2.2.2 O craqueamento catalítico	13
2.3 Impurezas nas cargas de FCC	14
2.3.1 Enxofre como impureza na carga de FCC	15
2.3.2 Metais como impureza na carga de FCC	17
2.3.3 Nitrogênio e geração dos óxidos de nitrogênio em unidades de FCC	19
2.4 Aspectos ambientais e toxicológicos dos óxidos de nitrogênio	23
2.5 Alternativas tecnológicas para o abatimento de óxidos de nitrogênio em unidades de FCC	27

2.5.1 Redução catalítica seletiva com amônia (SCR-NH ₃)	27
2.5.2 Redução catalítica seletiva com hidrocarbonetos (HC-SRC)	30
2.5.3 Redução catalítica com monóxido de carbono	31
2.5.4 Decomposição Direta	33
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 Procedência dos materiais	34
3.2 Preparação dos catalisadores	34
3.2.1 Preparação dos suportes	35
3.2.2 Preparação dos catalisadores	35
3.3 Caracterização dos catalisadores	36
3.3.1 Análise química elementar	37
3.3.2 Análise termogravimétrica e térmica diferencial	37
3.3.3 Difração de raios X	38
3.3.4 Determinação da área superficial específica	38
3.3.5 Redução à temperatura programada	38
3.3.6 Espectroscopia por reflectância difusa no ultravioleta e visível	39
3.3.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier de CO quimissorvido	39
3.3.8 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X	40
3.3.9 Avaliação do desempenho dos catalisadores	40
4.0 RESULTADOS	43
4.1 Catalisadores suportados em óxido de zircônio	43
4.1.1 Análise química elementar	43
4.1.2 Análise térmica diferencial e termogravimetria	44
4.1.3 Difração de raios X	46
4.1.4 Medidas de área superficial específica	48
4.1.5 Redução à temperatura programada	49
4.1.6 Espectroscopia por reflectância difusa no ultravioleta e visível	51
4.1.7 Espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier de CO quimissorvido	52
4.1.8 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X	54

4.1.9 Avaliação do desempenho dos catalisadores	57
4.2 Catalisadores suportados em óxido de cério	59
4.2.1 Análise química elementar	59
4.2.2 Análise térmica diferencial e termogravimetria	60
4.2.3 Difração de raios X	61
4.2.4 Medidas de área superficial específica	64
4.2.5 Redução à temperatura programada	64
4.2.6 Espectroscopia por reflectância difusa no ultravioleta e visível	66
4.2.7 Espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier de CO quimissorvido	67
4.2.8 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X	69
4.2.9 Avaliação do desempenho dos catalisadores	73
4.3 Catalisadores suportados em óxido de zircônio e cério	74
4.3.1 Análise química elementar	74
4.3.2 Análise térmica diferencial e termogravimetria	75
4.3.3 Difração de raios X	76
4.3.4 Medidas de área superficial específica	78
4.3.5 Redução à temperatura programada	79
4.3.6 Espectroscopia por reflectância difusa no ultravioleta e visível	81
4.3.7 Espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier de CO quimissorvido	82
4.3.8 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X	84
4.3.9 Avaliação do desempenho dos catalisadores	87
5.0 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	90
6.0 CONCLUSÕES	95
PERSPECTIVAS	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema simplificado do sistema reator-regenerador em uma unidade FCC	7
Figura 2.2. Mecanismo de formação dos NOX no processo FCC	22
Figura 2.3. Representação simplificada da formação do smog fotoquímico	26
Figura 3.1. Esquema de montagem do teste catalítico usado na avaliação das amostras	42
Figura 4.1. Curvas de DTA dos precursores dos catalisadores suportados em óxido de zircônio. Amostra Z: óxido de zircônio puro; Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente	44
Figura 4.2. Curvas de TG dos precursores dos catalisadores suportados em óxido de zircônio. Amostra Z: óxido de zircônio puro; Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente	45
Figura 4.3. Difratogramas de raios X dos catalisadores suportados em óxido de zircônio. Amostra Z: óxido de zircônio puro; Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente	46
Figura 4.4. Difratogramas de raios X dos catalisadores suportados em óxido de zircônio, usados. Amostra Z: óxido de zircônio puro; Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente	48
Figura 4.5. Termogramas de redução das amostras suportadas em óxido de zircônio. Amostra Z: óxido de zircônio puro; Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente	50

- Figura 4.6. Espectros DRS UV-visível das amostras suportadas em óxido de zircônio. Amostra Z: óxido de zircônio puro; Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente52
- Figura 4.7. Espectro de monóxido de carbono quimissorvido da amostra de cobre suportado em óxido de zircônio 53
- Figura 4.8. Espectro de monóxido de carbono quimissorvido da amostra de cobre-ferro suportado em óxido de zircônio53
- Figura 4.9. Espectro do nível 2p do cobre dos catalisadores de cobre (CZ) e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio55
- Figura 4.10. Espectro do nível 2p do ferro dos catalisadores de ferro (CZ) e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio 57
- Figura 4.11. Conversão de óxido nítrico (a) e monóxido de carbono (b) em função da temperatura das amostras suportadas em óxido de zircônio. (■) óxido de zircônio puro, (▲) cobre suportado, (●) ferro suportado e (▼) cobre e ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente58
- Figura 4.12 Curvas de DTA dos precursores dos catalisadores suportados em óxido de cério. Amostra C: óxido de cério puro; Amostras CC, FC e CFC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente60
- Figura 4.13 Curvas de TG dos precursores dos catalisadores suportados em óxido de cério. Amostra C: óxido de cério puro; Amostras CC, FC e CFC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente61
- Figura 4.14. Difrátogramas de raios X dos catalisadores suportados em óxido de cério. Amostra C: óxido de cério puro; Amostras CC, FC e CFC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente62

- Figura 4.15. Difractogramas de raios X dos catalisadores suportados em óxido de cério, usados. Amostra C: óxido de cério puro; Amostras CC, FC e CFC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente 63
- Figura 4.16. Termogramas de redução dos catalisadores suportados em óxido de cério. Amostra C: óxido de cério puro; Amostras CC, FC e CFC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de cério, respectivamente65
- Figura 4.17. Espectros DRS UV-visível das amostras suportadas em óxido de cério. Amostra C: óxido de cério puro; Amostras CC, FC e CFC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente66
- Figura 4.18. Espectro de monóxido de carbono quimissorvido da amostra de cobre suportado em óxido de cério68
- Figura 4.19. Espectro de monóxido de carbono quimissorvido da amostra de cobre-ferro suportado em óxido de cério 68
- Figura 4.20. Espectro do nível 2p do cobre dos catalisadores novos de cobre (CZ) e cobre-ferro suportados em óxido de cério 70
- Figura 4.21. Espectros do nível 2p do ferro para os catalisadores novos à base de óxido de cério. (a) FC ferro suportado e (b) CFC cobre-ferro suportado em óxido de cério 72
- Figura 4.22. Conversão de óxido nítrico (a) e monóxido de carbono (b) em função da temperatura das amostras à base de zircônio. (■) óxido de zircônio puro, (▲) cobre suportado, (●) ferro suportado e (▼) cobre e ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente 73
- Figura 4.23. Curvas de DTA dos precursores dos catalisadores à base de zircônio e cério. Amostra ZC: óxido de zircônio e cério puro; Amostras CZC, FZC e CFZC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio e cério, respectivamente 75

- Figura 4.24 Curvas de TG dos precursores dos catalisadores à base de zircônio e cério. Amostra ZC: óxido de zircônio e cério puro; Amostras CZC, FZC e CFZC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio e cério, respectivamente 76
- Figura 4.25. Difractogramas de raios X dos catalisadores à base de zircônio e cério. ZC representa óxido de zircônio e cério puro, CZC cobre suportado, FZC ferro suportado e CFZC cobre e ferro suportados 77
- Figura 4.26. Difractogramas de raios X dos catalisadores usados à base de zircônio e cério. ZC representa óxido de zircônio e cério puro, CZC cobre suportado, FZC ferro suportado e CFZC cobre e ferro suportados78
- Figura 4.27. Termogramas de redução dos catalisadores à base de zircônio e cério. Amostra ZC: óxido de zircônio e cério puro; Amostras CZC, FZC e CFZC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio e cério, respectivamente80
- Figura 4.28. Espectros DRS UV-visível das amostras à base de cério. Amostra C: óxido de cério puro; Amostras CC, FC e CFC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente81
- Figura 4.29. Espectro no infravermelho de monóxido de carbono quimissorvido da amostra de cobre suportado em óxido de zircônio e cério83
- Figura 4.30. Espectro no infravermelho de monóxido de carbono quimissorvido da amostra de cobre e ferro suportado em óxido de zircônio e cério83
- Figura 4.31. Espectros do nível 2p do cobre dos catalisadores de cobre e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio e cério85
- Figura 4.32. Espectros do nível 2p do ferro do catalisador de ferro suportado em óxido de zircônio e cério, antes do teste catalítico 86
- Figura 4.33. Conversão de óxido nítrico (a) e monóxido de carbono (b) em função da temperatura das amostras à base de zircônio. (■) óxido de zircônio puro, (▲) cobre suportado, (●) ferro suportado e (▼) cobre e ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente 88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Principais reações em uma unidade de FCC	11
Tabela 2.2. Composições típicas dos gases de combustão	21
Tabela 3.1 Código das amostras preparadas	36
Tabela 4.1. Resultados de análise química para os catalisadores à base de zircônio..	43
Tabela 4.2. Distâncias interplanares calculadas dos catalisadores à base de zircônio. Amostra Z: óxido de zircônio puro; Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente	47
Tabela 4.3 Áreas superficiais específicas (Sg) dos catalisadores obtidos à base de zircônio. Amostra Z: óxido de zircônio puro; Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente	49
Tabela 4.4. Energia de ligação dos eletros internos do cobre, ferro e zircônio e a composição superficial dos catalisadores novos e usados. Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente	54
Tabela 4.5. Resultados de análise química para os catalisadores à base de cério.....	59
Tabela 4.6. Distâncias interplanares calculadas dos catalisadores à base de zircônio. Amostra Z: óxido de zircônio puro; Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente	63
Tabela 4.7. Áreas superficiais específicas (Sg) dos catalisadores obtidos à base de cério. Amostra C: óxido de cério puro; Amostras CC, FC e CFC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de cério, respectivamente	64
Tabela 4.8. Energia de ligação dos elétrons internos do cobre, ferro, oxigênio e cério e a composição superficial para os catalisadores novos e usados. Amostras CC, FC e CFC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de cério, respectivamente	69

Tabela 4.9. Resultados de análise química para os catalisadores à base de zircônio e cério	75
Tabela 4.10. Distâncias interplanares calculadas dos catalisadores à base de zircônio e cério. Amostra ZC: óxido de zircônio e cério puro; Amostras CZC, FZC e CFZC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio e cério, respectivamente	77
Tabela 4.11. Áreas superficiais específicas (Sg) dos catalisadores obtidos à base de zircônio. Amostra Z: óxido de zircônio puro; Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente	79
Tabela 4.12. Energia de ligação dos eletros internos do cobre, ferro, oxigênio e cério e a composição superficial para os catalisadores novos e usados. Amostras CZC, FZC e CFZC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio e cério, respectivamente	84

RESUMO

Recentemente, o desenvolvimento de tecnologias eficientes visando à redução dos óxidos de nitrogênio, em regeneradores de unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado, tem se tornado uma grande preocupação, devido aos rigorosos limites de emissão impostos pela legislação ambiental. Como a maioria das refinarias utiliza promotores de combustão, os catalisadores de redução devem operar em presença de monóxido de carbono e devem ser capazes de remover ambos os poluentes. Os óxidos metálicos suportados têm sido considerados como substituintes apropriados para os catalisadores à base de metais nobres. Entre eles, o cobre tem sido apontado como uma espécie ativa muito atrativa para a reação. Além disso, observou-se que a adição de um segundo metal melhora o desempenho catalítico dos materiais e que o suporte desempenha um papel importante na reação. Considerando estes aspectos, neste trabalho foi estudada a influência de diferentes suportes (ZrO_2 , CeO_2 e ZrO_2-CeO_2), no desempenho de catalisadores à base de cobre e ferro na redução catalítica de óxidos de nitrogênio usando monóxido de carbono como agente redutor. Os suportes foram preparados por técnicas de precipitação e os metais foram impregnados a partir de soluções de acetato de cobre e nitrato de ferro, seguido de calcinação a $450^\circ C$. As amostras foram caracterizadas por análise química, análise térmica diferencial, termogravimetria, difração de raios X, medida de área superficial específica, espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta e visível, espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier de monóxido de carbono quimissorvido, redução por hidrogênio à temperatura programada e espectroscopia fotoeletrônica de raios X. Os catalisadores foram avaliados, na faixa de 150 a $500^\circ C$, na redução do óxido nítrico com monóxido de carbono. Observou-se que o suporte à base de zircônio era constituído das fases tetragonal e monoclínica e o óxido de cério da fase cúbica. Foi observado que o cério estabilizava a fase tetragonal do óxido de zircônio no suporte misto. Em todas as amostras, as áreas superficiais específicas foram próximas a $100\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Os resultados de XPS mostraram que o estado de oxidação do cobre era função do suporte usado. Entretanto, independente do suporte utilizado, a adição de ferro modificou as propriedades químicas do cobre favorecendo a formação de espécies mais redutíveis na superfície do catalisador. Os catalisadores contendo os dois metais mostraram-se mais ativos, seguidos por aqueles contendo ferro e cobre. O desempenho superior do catalisador bimetálico suportado em óxido de cério foi atribuído à capacidade dos metais em facilitar o ciclo redox, que ocorre durante a reação de redução do óxido nítrico com monóxido de carbono.

Palavras-Chave: *redução de NO_x , cobre e ferro, óxidos inorgânicos*

ABSTRACT

In recent times, the development of efficient technologies to remove nitrogen oxides from the regenerator of a fluid catalytic cracking (FCC) unit has become a major concern due to the strengthening of exhaust emission legislation. As most of refineries use carbon monoxide promoters, nitrogen oxides reduction catalysts should operate in the presence of carbon monoxide or have the ability to simultaneously remove both pollutants. Metal oxide-based catalysts have been considered as suitable candidates for substituting the noble metal catalysts in emission control applications. Among them, copper oxide has been pointed out as a very active species for this reaction. In addition, it was found that the addition of second metal improves the catalytic performance of the catalysts and that the support has an important role in this reaction. By considering these aspects, the effect of different supports (ZrO_2 , CeO_2 and $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$) on the properties of copper and iron-based catalysts in the reduction of nitrogen oxides by carbon monoxide reaction was studied in this work. Supports were prepared by precipitation techniques and the metals were impregnated using copper acetate and iron nitrate, followed by calcination at 450°C . Samples were characterized by chemical analysis, differential thermal analysis, thermogravimetry, X-ray diffraction, specific surface area measurements, ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy, Fourier transformed infrared spectroscopy using carbon monoxide as probe molecule, temperature-programmed reduction by hydrogen and X-ray photoelectron spectroscopy. Catalysts were evaluated in the range of 150 and 500°C in the reduction of nitric oxide using carbon monoxide as reduction agent. It was observed the presence of tetragonal and monoclinic phases of zirconia and of a cubic phase in ceria. It was observed that cerium stabilized the tetragonal phase of zirconia in the mixed support. In all samples, the specific surface area was around $100\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. The metals were highly dispersed over catalysts surface. X-ray photoelectron spectroscopy showed the oxidation state of copper was a function of the kind of the support. However, regardless the kind of the support, the iron addition changed the copper chemical properties favoring the formation of more reducible species on the surface of the catalyst. The catalyst containing both metals was the most active one, followed by the iron and copper based ones. The superior performance of bimetallic catalysts supported on cerium oxide was assigned to the ability of the metals in favoring the redox cycle related to the reduction of nitric oxide with carbon monoxide.

Keywords: *NOx reduction, copper and iron, inorganic oxides*

Introdução

1.0 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as questões relacionadas à poluição ambiental vêm recebendo cada vez mais atenção da comunidade acadêmica e industrial, em virtude do aumento das exigências dos órgãos regulamentadores, sobretudo em países industrializados, que são responsáveis por cerca de 60% das emissões globais [1]. Dessa forma, existe uma demanda para que haja uma diminuição significativa nas médias anuais de emissão de gases poluentes, tais como óxidos de nitrogênio (NOx), óxidos de enxofre (SOx), monóxido de carbono e hidrocarbonetos [2].

No caso especial dos óxidos de nitrogênio, estes compostos, em contato com o ar atmosférico e a luz solar, dão início a uma série de reações fotoquímicas complexas na atmosfera resultando na formação de ozônio, ácido nítrico e nitroso e nitrato de peroxiacetila (PAN), que contribuem de forma bastante significativa para a formação da chuva ácida e do *smog* fotoquímico [3-5].

Estes poluentes são oriundos basicamente de fontes móveis e estacionárias. No primeiro caso, destacam a queima de combustíveis fósseis por veículos automotores. Na outra vertente, estão incluídas indústrias químicas e petroquímicas diversas, usinas geradoras de energia e incineradores, além de refinarias de petróleo, destacando-se o processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) [6-8].

Os impactos ambientais resultantes do grande volume de poluentes gerados a partir da atividade humana desordenada levaram, na década de 1960, o Conselho do Meio Ambiente dos Estados Unidos a exigir reduções das emissões dos óxidos de nitrogênio [9].

Atualmente, essas emissões são controladas pelas empresas, mas há uma expectativa de redução dos limites atuais, num futuro próximo, gerando a necessidade de se desenvolver catalisadores mais eficientes e economicamente viáveis, que

Introdução

possam atingir essas novas metas. Deste modo, as empresas e as instituições de pesquisa têm se dedicado ao desenvolvimento de materiais que possam ser ativos no abatimento de óxidos de nitrogênio, em unidades estacionárias.

Desde a década de 1970 várias tecnologias vêm sendo propostas, visando a minimizar a emissão destes gases poluentes, destacando-se a redução catalítica dos óxidos de nitrogênio com amônia, com hidrocarbonetos e com monóxido de carbono [10-15]. As plantas industriais que utilizam o monóxido de carbono como agente redutor são mais econômicas e ambientalmente mais corretas, o que tem atraído o interesse das indústrias para desenvolver catalisadores que possam reduzir os óxidos de nitrogênio e oxidar o monóxido de carbono simultaneamente.

Os catalisadores à base de metais de transição, especialmente o cobre e o ferro, têm sido apontados como substitutos promissores para os sistemas à base de metais nobres suportados (platina, paládio e rutênio) [16-19]. Muitos pesquisadores têm se dedicado ao estudo das propriedades destes novos materiais, destacando o papel dos suportes no desempenho catalítico destes materiais [14-22]. Por outro lado, os óxidos mistos têm se apresentado como uma opção atrativa como suportes catalíticos, em virtude da possibilidade de se combinar as propriedades dos óxidos constituintes. Entre os diversos materiais, o sistema ZrO_2-CeO_2 tem se apresentado particularmente promissor para aplicações comerciais [17,20-24].

O elevado desempenho destes sistemas está relacionado em grande parte às propriedades ácido-base e redox, características do óxido de cério [25,26] que podem influenciar: (i) na resistência térmica e mecânica do suporte, (ii) na dispersão da(s) fase(s) ativa(s) suportadas, (iii) no processo oxi-redox dos metais suportados e (iv) na diminuição da formação de coque na superfície do catalisador, devido à alta capacidade de estocagem de oxigênio [26]. Eles são altamente ativos em reações de eliminação de gases poluentes (óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono e hidrocarbonetos) e na oxidação e hidrogenação de hidrocarbonetos [27-29].

Considerando esses aspectos, neste trabalho, foram desenvolvidos catalisadores à base de cobre e/ou ferro suportado em óxidos de zircônio e/ou cério. Foi avaliado o efeito do suporte e da presença de um segundo metal, em particular do ferro, no desempenho dos catalisadores. O estudo desenvolvido visa à obtenção de novos

Introdução

materiais, com propriedades catalíticas adequadas, e mais viáveis do ponto de vista econômico, destinados ao abatimento de óxidos de nitrogênio com monóxido de carbono, em unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

- Desenvolver catalisadores à base de cobre e ferro suportados em óxidos de zircônio e cério destinados à redução catalítica de óxidos de nitrogênio utilizando monóxido de carbono como agente redutor, visando ao seu emprego em plantas de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC).

1.2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito do suporte (óxido de zircônio e/ou cério) no desempenho de catalisadores à base de cobre e/ou ferro;
- Avaliar o efeito da temperatura de reação no desempenho dos catalisadores preparados.

Revisão Bibliográfica

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC)

O craqueamento catalítico em leito fluidizado é considerado como um processo primário em uma moderna refinaria de petróleo. A sua principal finalidade é converter hidrocarbonetos de alto peso molecular em gasolina, gás liquefeito de petróleo (GLP), diesel e insumos para a indústria petroquímica aumentando, deste modo, o valor agregado da matéria-prima processada [30].

Existem atualmente cerca de 400 unidades de craqueamento operando em todo o mundo, com a capacidade total de processamento de cerca de 12 milhões de barris por dia. Cerca de 45% da gasolina produzida mundialmente é oriunda do processo FCC e de unidades de alquilação [6].

Várias empresas petroquímicas tais como Exxon, Shell e TOTAL possuem suas unidades de craqueamento diferentemente projetadas para atender às suas necessidades. No entanto, a maior parte das unidades, hoje em operação, foram projetadas ou aperfeiçoadas basicamente por três empresas de engenharia: UOP, M.W. Kellog e Stone & Webster. Desde que foi instalada a primeira unidade de craqueamento catalítico, no início da década de 1940, muitas melhorias foram feitas para aumentar a capacidade de processamento de cargas cada vez mais pesadas e, conseqüentemente, com menor valor agregado.

Revisão Bibliográfica

A introdução da zeólita Y na década de 1960 revolucionou o processo de craqueamento catalítico, pois aumentou a seletividade à gasolina, aumentando cerca de US\$ 2 ao valor do barril processado [32]. Na década de 1980, a introdução da zeólita ZSM-5 aumentou a obtenção de gasolina com elevado número de octanos e a produção de olefinas de baixo peso molecular. No início da década de 1990, a introdução de novas tecnologias baseadas em compostos à base de alumina aumentou enormemente a flexibilidade das unidades de FCC em processar cargas cada vez mais pesadas com elevada tolerância à desativação por níquel e vanádio [31].

Uma indústria de refino de petróleo é, de certo modo, bastante complexa sendo composta de uma grande variedade de unidades de processamento. A primeira etapa é a destilação, em que o petróleo é separado em torres de fracionamento à pressão atmosférica. Neste caso, a carga bruta é separada em várias outras, constituídas de produtos intermediários, de diferentes pontos de ebulição.

A parte mais pesada da carga, que não pôde ser separada por destilação à pressão atmosférica, é aquecida e enviada à torre de vácuo. A porção mais pesada não processada nas torres de destilação a vácuo, conhecida como alcatrão ou resíduo de vácuo, é enviada para ser posteriormente processada em outras unidades de processamento de resíduos. A matéria-prima previamente tratada, que irá servir de alimentação para a unidade de craqueamento catalítico, provém primariamente da destilação à pressão atmosférica e a vácuo. Além disso, em muitas refinarias se mistura os resíduos obtidos na torre à pressão atmosférica e a vácuo com a carga bruta que ainda será processada na unidade de FCC [6].

O processo FCC é bastante complexo e, para facilitar o entendimento da dinâmica da operação da unidade, é comum dividir o processo em seis seções [6,33]:

- (i) Pré-aquecedor da carga
- (ii) Reator
- (iii) Regenerador
- (iv) Fracionador principal
- (v) Planta de gás
- (vi) Unidade para remoção de impurezas (“Treating Facilities”)

Revisão Bibliográfica

2.1.1 O pré-aquecedor da carga

Os subprodutos obtidos dos processos de destilação, e quaisquer outros adicionados posteriormente à carga a ser craqueada, são geralmente combinados e enviados para o sistema de bombas que irá levar os subprodutos ao reator de craqueamento. Esta carga é, então, pré-aquecida a uma temperatura que pode variar entre 270 – 360°C, dependendo das composições típicas da carga utilizada [6].

2.1.2 O reator

O sistema reator-regenerador (Figura 2.1) é de vital importância para o bom desempenho de uma unidade de FCC. A carga pré-aquecida é alimentada no condutor próximo à base onde se encontra com o catalisador regenerado. A razão catalisador/gás encontra-se normalmente na faixa de 4:1 até 9:1, em peso. O calor absorvido pelo catalisador durante o processo de regeneração fornece energia para aquecer a carga à temperatura desejada, no reator [6].

Nas modernas plantas de craqueamento, ocorre um grande número de reações durante um curto período de tempo (de 2 a 4 s) no condutor (“riser”) que transporta os gases reagentes, em contato com o catalisador de FCC, desde a base da unidade de craqueamento até à entrada do reator. No entanto, algumas reações indesejáveis também ocorrem na câmara do reator e muitas empresas têm realizado modificações técnicas entre o final do condutor e o início da câmara para tentar minimizar este problema [6]

A reação global de craqueamento é endotérmica e a energia é fornecida a partir da circulação do próprio catalisador. Como a reação ocorre na fase vapor, ela ocorre tão logo quanto a carga vaporizada entre em contato com o catalisador. O volume expandido dos gases formados, durante o processo, elevam o catalisador ao topo do condutor onde serão separados da carga e posteriormente regenerados [6,7].

Revisão Bibliográfica

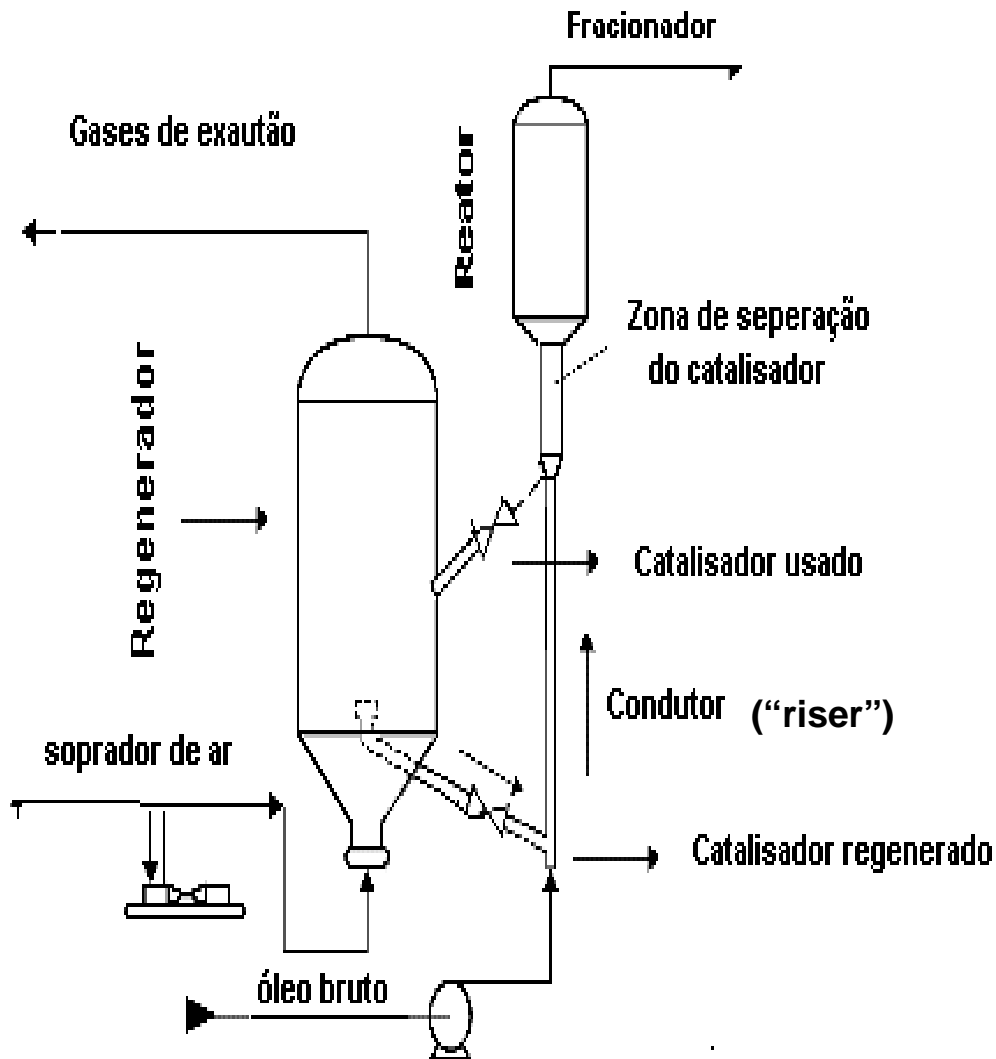


Figura 2.1. Esquema simplificado do sistema reator-regenerador em uma unidade FCC [6].

O tempo de contato entre a carga e o catalisador é um fator muito importante para que as reações desejadas no craqueamento sejam favorecidas. Geralmente, a carga é submetida à nebulização, usando vapor d' água, para promover um maior acesso das moléculas reagentes aos sítios ativos do catalisador.

Revisão Bibliográfica

Ao chegar ao topo do condutor, o catalisador entra no reator propriamente dito. Nas unidades de FCC hoje em operação em todo o mundo, o reator possui duas finalidades básicas: (i) atuar como uma zona de separação primária do catalisador da fase vapor e (ii) abrigar o sistema de separação avançado dos catalisadores, o ciclone [6].

A maioria das unidades em operação, nos dias atuais, utiliza um sistema de ciclones em dois estágios, que proporciona a separação das partículas remanescentes do catalisador na fase vapor. Os vapores saem do sistema de ciclones e são direcionados à coluna de fracionamento principal para a recuperação. A eficiência típica na operação de um sistema de ciclone em duplo estágio é de 99,995%. O catalisador não deve permanecer em contato com a carga para evitar que continuem a ocorrer as reações de craqueamento e a geração de produtos indesejáveis [6].

2.1.3 O Regenerador

O sistema de regeneração do catalisador possui duas funções principais: (i) restaurar a atividade do catalisador e (ii) fornecer calor para craquear a carga. Os catalisadores usados são alimentados no regenerador contendo cerca de 0,8 – 2,5% de coque, dependendo das características peculiares da carga e das condições de operações utilizadas [6]. Os componentes do coque depositado na superfície dos catalisadores usados são carbono, hidrogênio e traços de enxofre e nitrogênio. Os regeneradores típicos podem trabalhar em regime de combustão total e/ou parcial, sendo que as características dos gases produzidos, após o processo de regeneração, irão depender dessa escolha [15]. Estes compostos sofrem combustão de acordo com as reações mostradas nas Equações (1) a (6).



Revisão Bibliográfica



O próprio ar atmosférico é a fonte de oxigênio para o processo de regeneração dos catalisadores, sendo fornecido por um soprador (“*blower*”), que proporciona velocidade espacial e pressão suficientes para manter o leito catalítico em um estado fluidizado [6].

2.1.4 O fracionador principal

A principal função do sistema de fracionamento é resfriar e recuperar os produtos líquidos oriundos do reator. Os produtos na fase vapor entram no fracionador principal pela base da coluna, onde são condensados e separados dos produtos da reação. O fracionamento é acompanhado por condensação e re-vaporização dos componentes, presentes na corrente, à medida que o vapor ascende pela coluna fracionadora.

A operação da coluna do fracionador principal é bastante similar à da coluna de destilação das primeiras etapas do refino de petróleo, mas possui duas diferenças principais: o efluente gasoso deve ser resfriado antes que o fracionamento seja iniciado e grandes quantidades de gases irão ser suspensas com a gasolina não-estabilizada para uma posterior separação [6].

2.1.5 A planta de gás

A finalidade da planta de gás em uma unidade de FCC é separar a gasolina não-estabilizada e gases leves na corrente gasosa, compostos C3 e C4 e gasolina. Os compostos C3 e C4 incluem propano, propileno, n-butano, iso-butano, e butileno. O propileno e o butileno são geralmente conduzidos a uma unidade de alquilação para produzir gasolina de alta octanagem. A maioria das plantas de gases também incluem unidades de tratamento para a remoção de enxofre dos produtos formados [6,34].

Revisão Bibliográfica

2.1.6 Unidade de remoção de impurezas

Os gases combustíveis separados na planta de gás ainda possuem grandes quantidades de impurezas tais como enxofre, (0,5 -1,5%) [35], presente basicamente na forma de mercaptanas (R-SH) e gás sulfídrico (H_2S), dióxido de carbono, fenóis (Ar-OH) e ácidos naftênicos (R-COOH), que possuem caráter ácido. Outras impurezas como compostos carbonílicos e enxofre elementar podem também estar presentes nas correntes gasosas [6].

O processo de remoção destas impurezas consiste basicamente na utilização de aminas e soluções cáusticas. As aminas são solventes apropriados para a remoção de gás sulfídrico e dióxido de carbono. As aminas removem o volume de gás sulfídrico e grande parte do dióxido de carbono gerado, no entanto, não se mostra efetivo na remoção de mercaptanas. Por estas razões, o tratamento com soda caustica é a etapa final no tratamento de impurezas de correntes gasosas em unidades que usam aminas [6].

As novas regulamentações ambientais para a qualidade do ar requerem emissões mais baixas de materiais particulados e poluentes tais como os óxidos de enxofre e de nitrogênio e monóxido de carbono. As iniciativas para a produção de combustíveis limpos estão visando, cada vez mais, à redução do nível de enxofre, olefinas e compostos aromáticos nos combustíveis [31], o que mostra a grande importância que estas unidades desempenham na complexa cadeia de processos da indústria de refino de petróleo [36, 37].

2.2 As principais reações em uma unidade de FCC

A Tabela 2.1 mostra a complexa série de reações que ocorrem em uma unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado. A distribuição dos compostos obtidos mostra relação com muitos fatores, incluindo a natureza e a força dos sítios ácidos dos catalisadores empregados [6, 7].

Revisão Bibliográfica

Tabela 2.1. Principais reações em uma unidade de FCC [6]

1. Craqueamento:	
Parafinas craqueadas a olefinas e parafinas mais leves	$C_{10}H_{22} \rightarrow C_3H_6 + C_7H_{16}$
Olefinas craqueadas a olefinas mais leves	$C_8H_{16} \rightarrow C_5H_{10} + C_3H_6$
Naftenos (cicloparafinas) craqueadas a olefinas e compostos cíclicos mais leves	$Ciclo-C_{10}H_{20} \rightarrow C_6H_{12} + C_4H_8$
Ruptura de cadeia lateral	$Ar-C_{10}H_{21} \rightarrow Ar-C_5H_9 + C_5H_{12}$
2. Isomerização:	
n-olefinas para iso-olefinas	$l - C_4H_8 \rightarrow trans-2- C_4H_8$
n-parafinas para isoparafinas olefinas	$n - C_4H_{10} \rightarrow iso-C_4H_{10}$
3. Transferência de hidrogênio:	
Ciclo-aromatização	$C_6H_{12} + 3C_5H_{10} \rightarrow C_6H_6 + 3C_5H_{12}$
Olefinas para parafinas e compostos aromáticos	$4C_6H_{12} \rightarrow 3C_6H_{14} + C_6H_6$
4. Transalquilação:	$C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_6 \rightarrow 2C_6H_5CH_3$
5. Ciclização de olefinas para naftenos:	$C_7H_{14} \rightarrow CH_3 - ciclo - C_6H_{11}$
6. Desidrogenação:	$n-C_8H_{18} \rightarrow C_6H_{16} + H_2$
7. Desalquilação:	$iso- C_3H_7 - C_6H_5 \rightarrow C_6H_6 + C_3H_6$
8. Condensação:	$Ar-CH=CH_2 + R_1CH=CHR_2 \rightarrow Ar-Ar + 2H$

A maior parte do craqueamento dos compostos é essencialmente catalítica, mas observa-se também a existência de reações de craqueamento térmico. Fatores tais como um tempo de contato não ideal entre a carga a ser processada e o catalisador, durante a reação, e a falta de uma separação imediata dos produtos formados no reator podem levar à ocorrência de reações de craqueamento térmico [6].

O craqueamento catalítico e o craqueamento térmico ocorrem, de modo geral, por rotas diferentes. Os pesquisadores continuam buscando um claro entendimento destes dois processos, visto que a compreensão destes fenômenos pode ajudar na escolha de catalisadores mais apropriados para a obtenção de um ou mais produtos

Revisão Bibliográfica

desejados, e pode auxiliar na investigação e solução de eventuais problemas operacionais, assim como no desenvolvimento de novas formulações de catalisadores [6]. Deste modo, pesquisas científicas relacionadas à elucidação de mecanismos de reação, utilizando marcação isotópica, assim como estudos relacionados com a influência dos parâmetros experimentais e o efeito da carga na distribuição dos produtos vêm sendo conduzidas [6,7, 15, 32].

2.2.1 O craqueamento térmico

Antes do advento dos catalisadores de craqueamento, o craqueamento térmico era a única rota disponível para que as refinarias de petróleo convertessem matéria-prima de baixo valor agregado. O craqueamento térmico é função da temperatura e do tempo de reação. As reações ocorrem quando os hidrocarbonetos, na ausência de um catalisador, são expostos a altas temperaturas em uma faixa que varia entre 400 e 600 °C.

A etapa inicial na química do craqueamento térmico é a formação de radicais livres, que são muito reativos e possuem um tempo médio de existência muito curto. Eles são formados a partir de uma cisão homolítica de uma ligação C-C. A ruptura produz duas espécies neutras, cada uma com um elétron desemparelhado [38].

Os radicais livres podem sofrer cisão alfa (α) ou beta (β) na cadeia molecular e/ou sofrer polimerização. A cisão beta produz uma olefina, que não possui mais do que três átomos de carbono e um radical livre primário [39,40]. Uma cisão do tipo alfa produzirá um radical metil, que pode receber um átomo de hidrogênio de uma molécula de hidrocarboneto. O hidrogênio que se liga ao radical produz uma molécula de metano e pode-se formar um novo radical livre (secundário ou terciário).

Este radical livre pode posteriormente sofrer uma cisão do tipo beta. Os produtos serão uma alfa olefina e um radical livre primário. De maneira similar ao radical metil, o radical $R_1 - CH_2\cdot$ pode também receber um átomo de hidrogênio de outra molécula de alcano para formar um radical livre secundário e um alcano de cadeia menor. O radical $R_1 - CH_2\cdot$ é mais estável do que o radical $H_3C\cdot$. Conseqüentemente, a velocidade com

Revisão Bibliográfica

que o primeiro pode receber hidrogênio de outras moléculas é mais baixa do que àquela relacionado ao radical livre metil.

A seqüência de reações químicas descritas irá levar à formação de um produto final que é mais rico em compostos C1 e C2, bem como a uma boa quantidade de alfa olefinas. Um dos principais inconvenientes na utilização do processo de craqueamento térmico é que a grande quantidade de olefinas formadas, durante o processo, sofrem reações de polimerização e se condensam diretamente em coque.

2.2.2 O craqueamento catalítico

As reações catalíticas podem ser classificadas em dois grupos: (i) o craqueamento primário dos produtos gasosos e (ii) o rearranjo e recraqueamento das moléculas previamente processadas. O mecanismo das reações de craqueamento catalítico envolve a formação de carbocátions. O carbocátion é um termo genérico para uma espécie química em que o átomo de carbono encontra-se positivamente carregado [41]. Os carbocátions podem ainda ser divididos em íons carbênio e carbônio.

Um íon carbênio, $R-CH_2^+$, origina-se a partir da adição de uma carga positiva a uma olefina e/ou da remoção de um átomo de hidrogênio que leva consigo um par de elétrons de uma molécula de alcano.

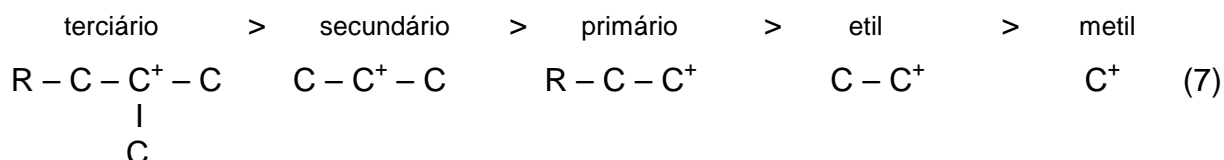
Os sítios ácidos de Lewis e Brønsted são os responsáveis pela geração dos íons carbênio. Os sítios de Brønsted são responsáveis por doar um próton para uma molécula de olefina e o sítio de Lewis remove elétrons da molécula de parafina.

O íon carbônio, CH_5^+ , é formado pela adição de próton (H^+) a uma molécula de parafina. Este é finalizado por um ataque direto de um próton oriundo do sítio ácido de Brønsted. A molécula resultante terá uma carga positiva com cinco ligações.

Devido à baixa capacidade de estabilização da carga positiva do cátion formado pelo átomo de carbono, os íons carbônio não mostram grande estabilidade e ainda os sítios ácidos dos catalisadores não possuem força suficiente para formar um grande número de íons carbônio. Deste modo, o processo de craqueamento catalítico está intimamente relacionada à química do íon carbênio.

Revisão Bibliográfica

Um fator importante na química envolvida no processo de craqueamento catalítico é a estabilidade dos carbocátions formados. A estabilidade dos carbocátions está diretamente relacionada ao tipo de grupos alquila ligados. A seqüência de estabilidade dos íons carbenium está mostrada na Equação (7).



A explicação para esta seqüência reside no fato de que quanto maior for o número de substituintes alquila, maior será a capacidade do carbocátion de dispersar a carga positiva gerada aumentando, deste modo, a estabilidade da espécie formada [40]. É bem conhecido que carbocátions secundários e primários possuem a tendência de sofrer rearranjos e formar carbocátions terciários.

Uma vez formados, os íons carbênio podem dar continuidade a um grande número de diferentes reações. O grau com que estas reações ocorrem são significativamente influenciadas pela natureza e pela força dos sítios ácidos dos catalisadores [41]. As três principais reações dos íons carbênio são:

- (1) O craqueamento de ligação carbono-carbono
- (2) Isomerização
- (3) Transferência de hidrogênio

2.3 Impurezas nas cargas de FCC

Nos últimos anos, as unidades de craqueamento catalítico têm processado cargas cada vez mais pesadas, com altos níveis de enxofre, nitrogênio e metais como contaminantes. Estas impurezas acarretam efeitos negativos no desempenho da unidade de craqueamento. Deste modo, um bom entendimento da natureza e dos

Revisão Bibliográfica

efeitos desses contaminantes torna-se essencial na escolha de uma determinada carga a processar e na seleção do catalisador mais apropriado. Esse conhecimento irá auxiliar também na escolha de condições operacionais que levem à diminuição na velocidade de desativação dos catalisadores, aumentando os rendimentos aos produtos desejados e diminuindo custos com substituição total ou parcial da carga de catalisador presente no reator.

A maioria dos contaminantes presentes nas cargas de FCC são compostos orgânicos e metais; os mais comuns são o enxofre, o nitrogênio e metais como níquel, vanádio e sódio.

Com exceção do enxofre, todos os outros contaminantes envenenam os catalisadores, levando à perda total ou parcial da atividade. A presença do enxofre na carga aumenta os custos de operação visto que são necessários tratamentos adicionais para a diminuição do nível de enxofre nos produtos, de modo que estes possam se enquadrar nas especificações dos órgãos de proteção ambiental [7].

2.3.1 Enxofre como impureza na carga de FCC

A concentração típica de enxofre, em cargas de FCC ainda não hidrodessulfurizadas, é de aproximadamente 10% em peso, o que fornece concentrações típicas variando na faixa de 200 até 3000 ppm [42].

Durante o processo de FCC, parte do enxofre presente na carga, cerca de 5-10%, é incorporado ao coque, que se deposita sobre o catalisador, e é levado ao regenerador. Nas condições do regenerador, o enxofre é oxidado a óxidos de enxofre (90% SO₂, 10% SO₃) e emitido para a atmosfera [43,44]. Os compostos de enxofre são os principais poluentes atmosféricos e precursores da chuva ácida.

A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América (EPA) e órgãos diretivos da União Européia têm regulado e fiscalizado a emissão de gases poluentes, em plantas industriais. No caso das unidades de FCC, as emissões de óxidos de enxofre estão sob regulamentação ambiental desde 1984 e limitam a emissão a 9,8 Kg de SO_x/t de coque queimado ou aproximadamente 300 ppm, sendo

Revisão Bibliográfica

este limite mais rígido em unidades autorizadas para funcionamento ou construídas após 1987, em que o limite máximo é de 800 mg/Nm³ [31].

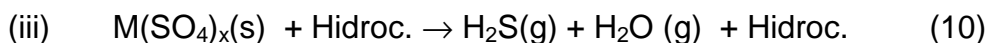
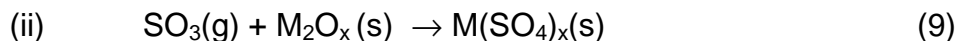
Os compostos sulfurados presentes nas cargas de FCC incluem mercaptanas, tiofenos alquil-substituídos, tiofenóis, benzenotiofenos, e tiofenos aromáticos condensados [30]. Cerca de 50-60% do enxofre presente na carga bruta é reduzida a ácido sulfídrico durante o processo de hidrodessulfurização. Os compostos de enxofre restantes, mais leves, são geralmente decompostos via processos de hidrodessulfurização a baixa pressão. Uma pequena fração do enxofre, 2 – 5%, deposita-se sobre os catalisadores juntamente com o coque e é queimado a óxidos de enxofre durante o processo de regeneração dos catalisadores. Outra parcela, aproximadamente 5% encontra-se presente na gasolina processada [34].

A presença de enxofre na gasolina tem se tornado um motivo de preocupação nos últimos anos, visto que o problema do baixo desempenho e vida útil dos catalisadores automotivos está diretamente relacionado à sua presença no combustível. Muitos países têm adotado regulamentações visando à redução drástica nas concentrações de enxofre presente na gasolina [45,46].

Os compostos sulfurados mais importantes na gasolina são os tiofenos, alquil derivados leves e benzotiofenos [30]. Estudos anteriores têm mostrado que estes compostos são formados a partir da transformação direta de compostos presentes nas cargas ou da recombinação dos produtos das unidades de FCC, visto que estes últimos não se encontram presentes nas cargas brutas de FCC [34].

A maneira mais econômica de controlar a emissão de óxidos de enxofre é a adição de catalisadores de proteção ambiental aos catalisadores de processo, no reator. Esses catalisadores, chamados de aditivos, foram desenvolvidos na década de 1990 e são constituídos basicamente por óxidos metálicos com propriedades básicas, tais como óxidos de bário e magnésio [15]. No processo de FCC típico, o catalisador circula entre a atmosfera oxidante do regenerador e a redutora do reator. Esta circulação contínua possibilita o uso destes aditivos. O mecanismo de eliminação do poluente consiste nas seguintes etapas: (i) oxidação do dióxido a trióxido de enxofre no regenerador, (ii) quimissorção e estocagem do mesmo no aditivo e (iii) redução dos sulfatos a ácido sulfídrico [47].

Revisão Bibliográfica



As etapas (i), Equação 8, e (ii), Equação 9, ocorrem no regenerador de FCC a uma temperatura entre 700 e 730 °C e condições levemente oxidantes. A etapa (iii) ocorre sob condições redutores dentro do condutor, a aproximadamente 530 °C. Como as reações ocorrem em série, uma das três etapas pode ser limitante na performance do aditivo de transferência. No entanto, nas condições do regenerador, o dióxido de enxofre é favorecido em relação ao trióxido de enxofre e, deste modo, geralmente os aditivos de transferência contém substâncias que promovem a oxidação do dióxido de enxofre. Diversos estudos propuseram a seguinte seqüência de reatividade na oxidação do dióxido de enxofre para os óxidos metálicos: V > Cr > Fe > Ce [30].

2.3.2 Metais como impurezas na carga de FCC

Metais como níquel, vanádio e sódio estão presentes na carga bruta de petróleo a ser processada em uma unidade de FCC. Estes metais concentram-se preferencialmente nas frações mais pesadas do petróleo. O níquel e o vanádio estão presentes sob a forma de compostos orgânicos complexos e porfirinas [49]. O sódio é oriundo predominantemente da soda cáustica que é adicionada no processo de dessalinização da carga [7].

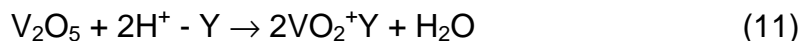
Estes metais catalisam reações indesejadas, tais como desidrogenação, desaromatização e condensação. Como resultado, tem-se o aumento da produção de hidrogênio e coque, levando a uma baixa conversão aos produtos desejados [50].

O vanádio possui um efeito adicional, além da promoção de reações químicas indesejadas. Ele promove uma diminuição da atividade, seletividade e área superficial específica dos catalisadores de craqueamento devido à promoção de reações de hidrólise que levam a destruição da rede cristalina da zeólita Y [51]. Sugeriu-se que a

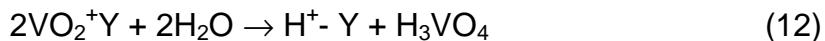
Revisão Bibliográfica

zeólita é destruída pelo ataque da espécie $H_4V_2O_7$ [52]. Wormsbecher et al. [53] mostrou que a presença do vapor d' água era de importância primária para a atuação do vanádio. Mais tarde, Pine mostrou que o vanádio atua como um catalisador na reação entre a zeólita e o vapor [54].

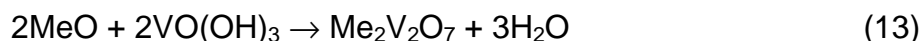
O vanádio, presente nos compostos orgânicos da carga, deposita-se na superfície externa dos catalisadores durante o craqueamento, onde provavelmente é incorporado ao coque, que é transferido ao regenerador. Uma vez no regenerador, é oxidado a pentóxido de vanádio. Nas condições do regenerador, o pentóxido de vanádio apresenta-se na forma líquida. Devido à alta mobilidade e favorecidas pelo vapor presente no regenerador, as espécies VO_2^+ podem migrar de uma partícula a outra, envenenando os sítios ácidos das zeólitas, como mostra a Equação (11).



Nas condições do regenerador, o excesso de vapor d' água favorece a formação de ácido vanádico de acordo com a Equação (12).



Como o ácido vanádico é forte, $pK = 0,05$, ele promove facilmente a hidrólise da rede cristalina da zeólita, aumentando a velocidade de desaluminização. O aumento da relação Si/Al promove um aumento da distância média entre os sítios ácidos da zeólita, o que favorece uma baixa atividade para as reações de transferência de hidrogênio [42]. Para minimizar estes problemas, os *traps* metálicos têm sido largamente utilizados [51]. Os *traps* para vanádio são constituídos tipicamente por óxidos inorgânicos, que reagem com o ácido vanádico de acordo com a Equação (13).



Revisão Bibliográfica

Nesta equação, MeO é um óxido inorgânico metálico; geralmente se emprega a sepiolita $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4$, que forma um composto estável de vanádio [55],

2.3.3 Nitrogênio e geração dos óxidos de nitrogênio em unidades de FCC

O nitrogênio, presente nas cargas de FCC, está relacionado a compostos orgânicos nitrogenados, predominando os compostos nitrogenados heterocíclicos. O conteúdo de nitrogênio na carga é expresso em relação à soma da fração de compostos orgânicos nitrogenados, com características básicas e não-básicas.

Os compostos nitrogenados básicos constituem cerca de 25% do total presente na carga e são compostos que possuem estruturas básicas derivadas da piridina, ou seja, piridinas, quinolinas e acridinas. Os compostos nitrogenados não-básicos são predominantemente pirróis, tipicamente indóis e carbazóis.

É conhecido [48] que os compostos básicos são os responsáveis pela perda de atividade dos catalisadores de craqueamento, visto que são capazes de neutralizar os sítios ácidos do catalisador. Na prática, no entanto, a perda de atividade é baixa, ao longo do tempo, se o conteúdo de nitrogênio total e básico são respectivamente 800 e 300 ppm [7].

A restauração da atividade dos catalisadores envenenados com nitrogênio é conduzida por meio da queima do coque depositado durante a operação de craqueamento. Por outro lado, durante o processo de regeneração os compostos orgânicos nitrogenados depositados nos catalisadores sofrem transformações e são emitidos na atmosfera na forma de nitrogênio molecular, óxido nítrico, nitroso e dióxido de nitrogênio. Os últimos três são compostos poluentes, acarretando implicações ambientais e problemas na saúde de animais e plantas [1].

Em uma tentativa de elucidar o mecanismo de formação dos óxidos de nitrogênio, Peters et al. [56] realizaram experimentos para a obtenção do balanço de massa para o nitrogênio em unidades de FCC. Os resultados obtidos mostraram que

Revisão Bibliográfica

cerca da metade do nitrogênio existente na carga aparece nos produtos líquidos, sendo que a maior parte encontra-se nas frações mais pesadas. A análise do condensado, e dos produtos gasosos mais leves, mostrou que aproximadamente 8% do nitrogênio é convertido em amônia. Nestes experimentos, 30 – 40% do nitrogênio presente na carga foi recuperado na forma de nitrogênio molecular. Cerca de 10 – 15% do nitrogênio presente no coque foi convertido a óxido nítrico, sendo o restante também produzido na forma de nitrogênio molecular. Em regeneradores comerciais, a fração de nitrogênio produzido sob a forma de óxidos de nitrogênio pode variar de 3 – 25%. Esta larga faixa é consequência das diferenças existentes nas condições de operação e do projeto dos regeneradores [57].

Os óxidos de nitrogênio podem ser produzidos de diversas maneiras: (i) pela oxidação do nitrogênio molecular que entra em contato com o ar durante a combustão, também conhecido como óxido de nitrogênio térmico, (ii) pela oxidação de compostos nitrogenados presentes em combustíveis e (iii) por meio da oxidação de compostos voláteis intermediários como amônia e gás cianídrico [58]. Dentre os compostos de nitrogênio formados durante a regeneração dos catalisadores estão o nitrogênio molecular e os óxidos de nitrogênio, amônia e gás cianídrico. A formação do óxido nitroso (N_2O) e do dióxido de nitrogênio (NO_2) são muito baixas nas condições operacionais dos regeneradores e são consideradas desprezíveis [59].

A geração térmica dos óxidos de nitrogênio ocorre com uma velocidade muito baixa a temperaturas inferiores a 840 °C não sendo, desta maneira, motivo de grande preocupação, visto que a grande maioria das unidades de FCC trabalha com reatores a temperaturas máximas em torno de 750 °C.

A composição dos gases de exaustão varia de forma significativa em função do modo de operação escolhido para a regeneração dos catalisadores. O regenerador de FCC pode operar em dois modos de combustão: (i) combustão parcial e (ii) combustão total. A Tabela 2.2 mostra a composição típica dos gases de combustão em cada modo de operação.

Revisão Bibliográfica

Tabela 2.2. Composições típicas dos gases de combustão

Combustão parcial	Combustão total
O ₂ = 0,2%	O ₂ = 3%
CO = 10 %	CO = 300 ppm
CO ₂ = 11%	CO ₂ = 17%
H ₂ O = 10%	H ₂ O = 10%
NH ₃ , HCN = 300 ppm	NO = 300 ppm
SO ₂ = 500 ppm	SO ₂ = 500 ppm

Fonte: Dados extraídos de estudos nas próprias plantas de FCC da empresa Petrobrás - Petróleo Brasileiro S/A.

O gás residual da combustão parcial do coque contém grande quantidade de monóxido de carbono. A concentração média de óxidos de nitrogênio produzidos tende a ser mais baixa do que aquelas observadas quando a operação é conduzida no modo de combustão total. Isto ocorre porque os óxidos de nitrogênio formados reagem com o monóxido de carbono presente, gerando nitrogênio e dióxido de carbono [31]. Em unidades que operam em combustão parcial, há a necessidade da instalação de incineradores para a posterior oxidação do monóxido de carbono residual, visando a se enquadrar nos limites ambientais de emissão deste poluente para a atmosfera.

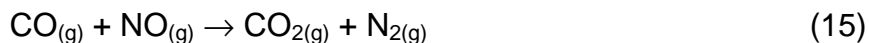
Os sistemas de incineração não se encontram geralmente presentes em unidades que operam em sistema de combustão total. Deste modo, o sistema de regeneração deve ser capaz de oxidar o monóxido de carbono formado e, desta maneira, se enquadrar nos limites de emissão de gases poluentes em vigência no país onde se encontram instaladas.

A combustão total do monóxido de carbono, formado durante a regeneração, é conduzida utilizando-se promotores de combustão, largamente utilizados há muito tempo. Os promotores de combustão são catalisadores à base de platina ou de outros metais nobres.

Por outro lado, a utilização do promotor de combustão promove o aumento da produção de óxidos de nitrogênio, visto que a reação de combustão do monóxido de

Revisão Bibliográfica

carbono irá competir com a redução dos óxidos de nitrogênio com o monóxido de carbono, como mostram as Equações 14 e 15.



A natureza do nitrogênio presente no coque formado, e o mecanismo pelo qual os óxidos de nitrogênio são formados, não são muito bem compreendidos e têm sido objeto de diversos estudos [8]. Por outro lado, existem vários estudos propondo analogias entre a combustão do coque em regeneradores de FCC, a combustão de carvão em leito fluidizado [60,61] e a formação de compostos de nitrogênio durante a regeneração de catalisadores destinados ao hidroprocessamento [62,63]. O mecanismo proposto encontra-se resumido na Figura 2.2 [31].

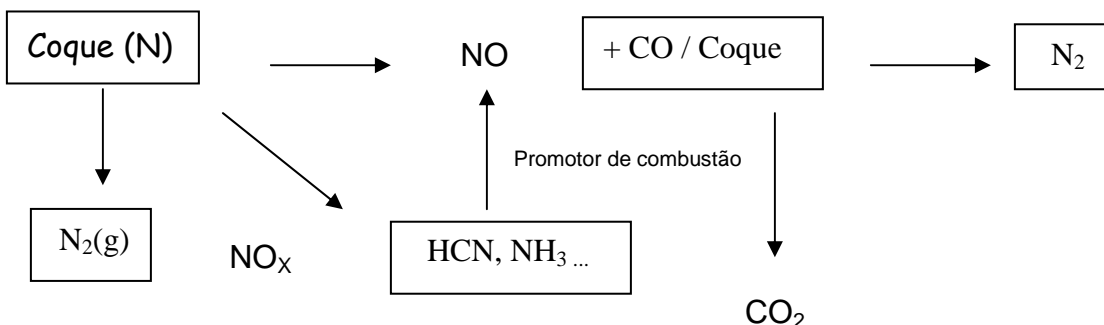


Figura 2.2. Mecanismo de formação dos NO_x no processo FCC [31]

Nas condições de regeneração do catalisador, o nitrogênio produzido, em sua maior parte na forma molecular, reage com o excesso de oxigênio oxidando-o parcialmente a óxido nítrico e posteriormente a dióxido nítrico. Os compostos intermediários formados, amônia e gás cianídrico, são oxidados aos óxidos de nitrogênio pela ação do promotor de combustão, gerando mais óxidos de nitrogênio. Estes compostos, formados, podem ser reduzidos pela reação direta com monóxido de

Revisão Bibliográfica

carbono para formar nitrogênio e dióxido de carbono. Dessa forma, estas espécies funcionam como intermediários na formação do nitrogênio e de seus óxidos [64].

2.4 Aspectos ambientais e toxicológicos dos óxidos de nitrogênio

O elemento nitrogênio é essencial para a manutenção da vida no planeta Terra, visto que participa de diversos ciclos vitais de grande importância. Uma parte do nitrogênio é fixada na atmosfera a partir da atividade de microorganismos e o restante está relacionado a fatores antropogênicos (atividades industriais e queima de combustíveis fósseis) [65].

Antes da revolução tecnológica, muitos pesquisadores acreditavam que os processos relacionados à denitrificação levariam a uma diminuição drástica dos níveis de nitrogênio no planeta Terra. De modo paradoxal, com o avanço da agricultura e dos processos industriais, a grande preocupação é com o aumento acentuado dos níveis de óxidos de nitrogênio na atmosfera e a sua acumulação nas águas, solos e oceanos, os quais estão diretamente relacionados ao intenso uso de fertilizantes sintéticos [66]. Os três óxidos de nitrogênio normalmente encontrados na atmosfera são: o óxido nitroso (N_2O), o óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO_2).

O óxido nitroso, conhecido popularmente como “gás hilariante”, pode ser produzido tanto por via natural como antropogênica. A concentração atmosférica do óxido nitroso manteve-se relativamente constante durante os últimos séculos, cerca de 270 ppbv. A concentração média hoje é de cerca de 310 ppbv com uma taxa de aumento de aproximadamente 0,2-0,3% ao ano [67]. Os processos microbiológicos nos solos e oceanos são as fontes primárias de emissão deste óxido. No que se refere às atividades humanas, o uso de fertilizantes nitrogenados (57%), a queima de combustíveis fósseis (9%) e a produção de ácido nítrico e adípico (29%) são as principais fontes de emissão [66].

O óxido nitroso é a principal fonte de óxidos de nitrogênio na estratosfera, sendo deste modo, um importante regulador do ozônio estratosférico [68] como mostrado pela Equação (16) e pelas equações com o oxigênio atômico, Equações (17) e (18).

Revisão Bibliográfica



O óxido nitroso absorve fortemente radiação infravermelha na atmosfera, contribuindo, deste modo, para o efeito estufa [69]. Mesmo não sendo o maior contribuidor para o aquecimento global (cerca de 6%), ele mostra-se mais potente do que os dois gases estufa mais comuns, o metano (CH₄) e o dióxido de carbono (CO₂), devido ao seu elevado tempo de vida, 150 anos, na atmosfera. O óxido nitroso possui o potencial de aquecimento global (GPW) 310 e 21 vezes maior do que o dióxido de carbono e o metano, respectivamente [66], o que torna os limites de emissão deste poluente cerca de 10% em relação ao dióxido de carbono.

O óxido nitroso não possui características irritantes às membranas das mucosas e possui um forte poder analgésico. No entanto, exposições crônicas podem levar a problemas no sistema nervoso periférico. Os níveis de tolerância são de cerca de 50 ppm [1].

O óxido nítrico é um gás incolor, não irritante, sendo um importante intermediário na fabricação do ácido nítrico pela oxidação catalítica da amônia (processo Ostwald). No entanto, esse óxido pode levar a uma diminuição da capacidade do sangue transportar o oxigênio através da hemoglobina (formação da meta-hemoglobina). O nível de tolerância é de 25 ppm. Por outro lado, o dióxido de nitrogênio, um gás castanho avermelhado, é altamente irritante e causa edema pulmonar. Exposições por longos períodos de tempo a baixas concentrações causam tosse, dor de cabeça e problemas gastrointestinais. O nível de tolerância é de 3 ppm [72].

O óxido nítrico é o principal componente dos óxidos de nitrogênio, cerca de 90% [70]. As emissões deste gás na baixa atmosfera se dá basicamente por meio da queima de combustíveis fósseis provenientes de fontes móveis (motores a combustão) e fontes estacionárias (atividades industriais) [21]. Em contato com o ar atmosférico e luz, o óxido nítrico rapidamente se transforma em dióxido de nitrogênio.

Revisão Bibliográfica

Estes dois óxidos (NO e NO₂) dão início a uma série complexa de reações fotoquímicas na alta atmosfera resultando na formação de ácido nítrico e nitroso, que são importantes contribuidores para a formação da chuva ácida. Os hidrocarbonetos emitidos na atmosfera, oriundos da queima de combustíveis fósseis, reagem com poluentes primários (NO, NO₂ e O₃) dando início a um complexo ciclo de reações e à formação de uma gama de produtos tais como: ozônio, monóxido de carbono, nitrato de peroxiacetil, nitrato de alquila e cetonas. A mistura destes componentes é conhecida como *smog fotoquímico* [1,71].

Todas as reações fotoquímicas convertem os óxidos de nitrogênio em ácido nítrico, nitratos orgânicos e inorgânicos e nitrato de peroxiacetil (PAN). As espécies mais ativas neste ciclo são o óxido nítrico, o dióxido de nitrogênio e o ácido nítrico [65].

Em regiões altamente poluídas pela emissão de óxidos de nitrogênios, pode haver a diminuição ou o aumento da concentração de ozônio. Este fenômeno pode ser entendido tomando como base as reações do óxido nítrico e do dióxido de nitrogênio na atmosfera.

O ozônio é produzido diretamente pela fotólise do dióxido de nitrogênio, como mostra a Equação (19), em que o átomo de oxigênio formado rapidamente se recombina com o oxigênio molecular para formar ozônio. Esta reação é normalmente contrabalançada com a reação do óxido nítrico com ozônio, mostrada na Equação (20)



Essas duas reações representam a cadeia global das alterações do ozônio. Ambas ocorrem rapidamente e alcançam a condição de equilíbrio. No entanto duas situações distintas podem ocorrer neste sistema, resultando em modificações das concentrações de ozônio: (i) remoção de ozônio pela reação da Equação (20) durante a noite ou em locais próximos a grande fontes de emissões de óxido nítrico e (ii) a produção de ozônio durante períodos diurnos pela reação da Equação (19), associada a química do processo de formação do *smog* fotoquímico, como mostra a Figura 2.3.

Revisão Bibliográfica

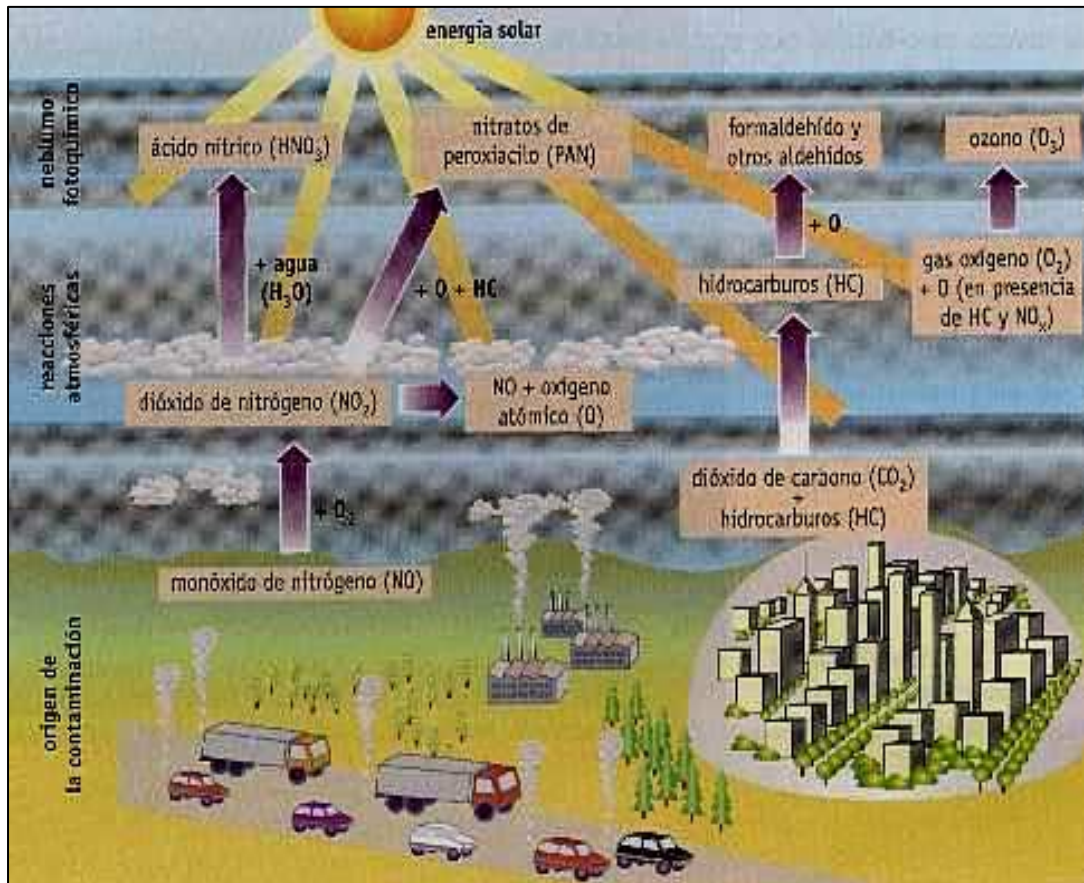


Figura 2.3. Representação simplificada da formação do smog fotoquímico. Disponível na página eletrônica www.esi.unav.es (consultado em 13/03/2006)

A remoção do ozônio ocorre quando a reação da Equação (20) prevalece sobre aquela da Equação (19). Deste modo, há sempre a remoção de ozônio durante a noite, visto que a velocidade de fotólise tende a zero. Por outro lado, durante o dia, grande remoção de ozônio ocorre via reação da Equação (20) em regiões próximas a grandes fontes de emissão de óxido nítrico, por exemplo, indústrias químicas.

Como o principal componente dos óxidos de nitrogênio é o óxido nítrico, a rápida interconversão do ozônio, óxido nítrico e dióxido de nitrogênio por meio das reações mostradas resulta em um equilíbrio fotoquímico com significativa diminuição nas concentrações de ozônio [73].

Revisão Bibliográfica

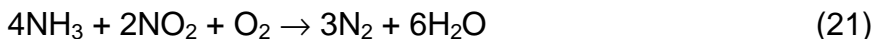
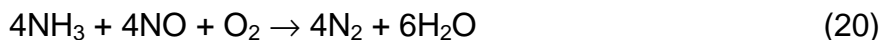
2. 5 Alternativas tecnológicas para o abatimento de NOx em unidades de FCC

Existem basicamente quatro vias tecnológicas para o abatimento de NOx em unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado. Estas são divididas em: (i) redução catalítica seletiva com amônia, (ii) redução catalítica seletiva com hidrocarbonetos, (iii) redução catalítica com monóxido de carbono e (iv) decomposição direta.

2.5.1 Redução catalítica seletiva com amônia (SCR-NH₃)

Esta tecnologia foi primeiramente desenvolvida no Japão na década de 1970 nos dias atuais continua sendo largamente utilizada em todo o mundo [74,75]. A redução catalítica seletiva é um processo no qual a amônia reage com os óxidos de nitrogênio para produzir nitrogênio molecular sem o consumo do excesso de oxigênio. A reação ocorre em temperaturas moderadamente baixas. Com o aumento da temperatura, ocorrem reações paralelas e indesejáveis, tais como a oxidação da amônia produzindo ainda mais óxidos de nitrogênio [12]. As Equações (21) a (25) mostram as reações químicas mais importantes, seletivas e não seletivas, no processo de redução catalítica dos óxidos de nitrogênio com amônia [71, 75].

Reações seletivas e desejadas

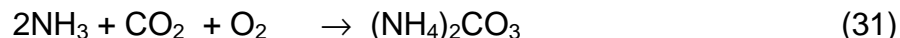
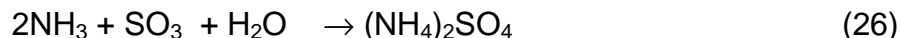


Reações não seletivas e indesejadas



Revisão Bibliográfica

A presença de dióxido de enxofre, dióxido de carbono ou ácido clorídrico determina o consumo de amônia de acordo com as reações mostradas nas Equações (26) a (31) [71].



Em situações em que existe dióxido de enxofre, a sua oxidação a trióxido de enxofre deve ser evitada para minimizar a formação de sulfatos, que podem se depositar sobre a superfície dos equipamentos e do catalisador dificultando os processos de transferência de calor; além disso, produtos com propriedades químicas corrosivas também podem ser formados, podendo diminuir a vida útil dos equipamentos [75].

O excesso de oxigênio reduz a seletividade dos catalisadores a nitrogênio e favorece a formação de óxido nitroso ou até a oxidação da amônia aos óxidos de nitrogênio. Deste modo, deve-se garantir uma razão estequiométrica NO/NH₃ próxima a 1:1, como mostrado nas Equações (21) e (22). Além disso, a concentração de oxigênio deve ser mantida próxima a 3% [76].

Ao longo dos anos, muitos tipos diferentes de catalisadores foram estudados, destacando-se os óxidos metálicos, os metais nobres suportados em zeólitas, os metais de transição suportados em zeólitas e carvões ativados [71].

Um dos primeiros trabalhos sistemáticos relacionados à aplicação de óxidos metálicos para a redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio com amônia foi desenvolvido por Bosch e Janssen [77]. Eles realizaram estudos com uma grande variedade de óxidos tais como: óxido de vanádio, de ferro, de cobre, de cromo, de cobalto, de níquel, de cério, de lantânio, de praseudímio, de neodímio, de gadolínio e

Revisão Bibliográfica

de itérbio. A avaliação catalítica mostrou que o óxido de vanádio era o mais ativo e seletivo catalisador entre os avaliados.

Estudos posteriores mostraram que a deposição de óxido de vanádio sobre diversos suportes levava a um aumento da atividade catalítica. Bauerle et al. [78] mostraram que o óxido de vanádio suportado em óxido de titânio e alumina eram os sistemas mais promissores. Pearson et al. [79] complementaram as descobertas de Shikada [80] mostrando que a forma anatase do óxido de titânio é mais ativa do que a forma rutila.

Estes catalisadores mostraram boa estabilidade e, deste modo, são atrativos para aplicações comerciais. Topsoe et al. [81] mostraram que o vapor d'água se adsorve mais fracamente do que a amônia na superfície dos catalisadores e, deste modo, não apresenta grande inibição na atividade destes catalisadores. Além disso, a presença de água aumenta o grau de hidroxilação superficial levando, deste modo, a um aumento na densidade de sítios ácidos de Brønsted, os quais podem interagir com as moléculas de amônia. Uma inibição foi observada apenas a temperaturas abaixo de 390 °C. Ainda nestas mesmas condições, outros autores mostraram uma leve desativação [82] enquanto Wachs e col. [83] observaram uma queda de cerca de 40 – 50% TOF (*Turnover Number*) com estes catalisadores. Por outro lado, notou-se um aumento na seletividade a nitrogênio.

Os metais nobres suportados em zeólitas representam um outro grupo de catalisadores muito investigados nesta reação. Muitos estudos foram realizados com diferentes sistemas, tais como zeólita Y, mordenita e ZSM-5 [71]. Estes materiais mostram uma elevada seletividade a nitrogênio, pois não oxidam a amônia a óxidos de nitrogênio em baixas temperaturas [84]. No entanto, as aplicações industriais são ainda inviáveis, visto que os metais nobres são facilmente desativados pela presença de enxofre, que apresenta níveis geralmente altos em plantas de tratamento de gases [71]. Por outro lado, estes sistemas são muito estudados como sistemas modelos para o entendimento da cinética do processo [85].

Catalisadores à base de cobre em zeólita mordenita e ZSM-5, preparados por troca iônica, mostraram boa atividade e seletividade na redução catalítica seletiva com

Revisão Bibliográfica

amônia [71] sendo mais resistentes à desativação por óxidos de enxofre do que os catalisadores à base de metais nobres.

2.5.2 Redução catalítica seletiva com hidrocarbonetos (HC-SCR)

O uso de hidrocarbonetos como agente redutor no abatimento de óxidos de nitrogênio foi primeiramente documentado na década de 1970 [86]. A redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio usando hidrocarbonetos tem se mostrado uma alternativa promissora no controle das emissões de óxidos de nitrogênio tanto em fontes estacionárias, em substituição aos sistemas que utilizam amônia como redutor, quanto aos móveis [10,87]. A principal vantagem do processo é a utilização de uma mistura reacional bastante similar àquela encontrada nos sistemas de exaustão.

No processo de redução catalítica seletiva com hidrocarbonetos, o agente redutor reage com os óxidos de nitrogênio (em níveis de ppm), em presença de excesso de oxigênio. Podem acontecer reações paralelas indesejáveis como a oxidação dos hidrocarbonetos pelo oxigênio ou pelos óxidos de nitrogênio, levando à formação do óxido nitroso (N_2O), outro poluente que pela posterior oxidação na atmosfera formará o dióxido de nitrogênio [75].

Sob condições ideais, o redutor reage primeiramente com o óxido de nitrogênio formando seletivamente nitrogênio gasoso [75]. No entanto, Shelef mostrou que o mecanismo da redução seletiva depende do tipo de catalisador usado, do hidrocarboneto e das condições reacionais [88].

Vários hidrocarbonetos diferentes têm se mostrado promissores na redução catalítica seletiva, podendo-se destacar o metano, o propano, o propeno e o n-decano [89]. A utilização de propano apresenta uma série de vantagens tais como: é um componente representativo dos gases nos sistemas de exaustão e possui menor impacto ambiental quando comparado aos outros gases, visto que conduz à formação de níveis mínimos de hidrocarbonetos parcialmente oxidados e monóxido de carbono [90].

Diferentes tipos de catalisadores têm sido testados nesta reação, destacando-se os metais de transição (cobalto, cobre e ferro) impregnados em diferentes zeólitas

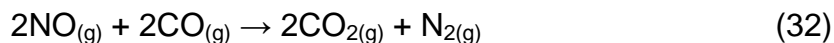
Revisão Bibliográfica

(ZSM-5, L, Y, mordenita e beta) [89] e materiais mesoporosos, MCM-41 [13]. Em estudos recentes foram avaliados sistemas à base de óxido de zircônio e hematita sulfatadas na reação de redução de óxidos de nitrogênio com propano [91]. Os resultados mostraram que as amostras à base de óxido de zircônio sulfatadas eram ativas na conversão de propano e ativas na redução do óxido nítrico entre 250 e 500°C. As amostras à base de hematita foram ativas na conversão do propano e inativas na redução do óxido nítrico.

Num estudo comparativo, Shimizu et al. [92] mostraram que os fatores intrínsecos afetam a atividade dos catalisadores, tais como a natureza do metal de transição, o qual teria efeito nas propriedades redox dos centros catalíticos ativos. A atividade seria função também da dispersão, coordenação e estados eletrônicos das espécies vizinhas, e do suporte utilizado.

2.5.3 Redução catalítica com monóxido de carbono

A utilização de monóxido de carbono, ou em alguns casos de hidrogênio, na redução catalítica foi uma das primeiras possibilidades estudadas para o abatimento dos óxidos de nitrogênio em sistemas de exaustão veiculares [93,94]. Esta reação é também importante em unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado visto que, durante o processo de regeneração dos catalisadores, são geradas grandes quantidades de monóxido de carbono. A reação entre o monóxido de carbono e o óxido nítrico é mostrada pela Equação (32).



Ao contrário do que acontece com a redução utilizando amônia e hidrocarbonetos, a redução com monóxido de carbono não é considerada seletiva. Isto se dá porque a presença de excesso de oxigênio injetado no regenerador, durante a queima do coque nos catalisadores, inibe a redução dos óxidos de nitrogênio levando a concomitante oxidação do monóxido de carbono [71].

Revisão Bibliográfica

O desenvolvimento de catalisadores de três vias (Three way catalysts), ou seja, materiais capazes de efetuar a oxidação de hidrocarbonetos e monóxido de carbono e a redução dos óxidos de nitrogênio foram bastante estudados, principalmente no que se refere à possibilidade da utilização do monóxido de carbono para a redução dos óxidos de nitrogênio e vice-versa [71]. Neste contexto, catalisadores de ródio suportados em alumina dopada com cério, mostraram bom desempenho e perspectiva de aplicação comercial, sendo a principal desvantagem, a elevada desativação por enxofre [71].

Entretanto, poucos catalisadores foram investigados nesta reação. Os sistemas estudados baseiam-se normalmente em óxidos metálicos [95], metais suportados em zeólitas [96] e em óxidos inorgânicos [19], perovskitas [97] e ligas [98]. Muitas dificuldades são encontradas no desenvolvimento de novos catalisadores destinados a esta reação, nas quais as principais são a existência de reações paralelas e a baixa resistência ao vapor d'água, ao dióxido de enxofre e a metais pesados. Estes fatores levam, na prática, ao emprego de poucos catalisadores em processos comerciais [71].

É consenso geral que os sistemas baseados em metais suportados apresentam desempenho superior na reação de redução dos óxidos de nitrogênio por monóxido de carbono quando comparados aos sistemas à base de metais nobres [71,99]. Okamoto e Gotoh [19] investigaram uma série de metais suportados e mostraram que o cobre e o ferro apresentaram os melhores desempenhos na reação. Eles evidenciaram também que os sistemas baseados nos dois metais apresentam desempenho superior aos catalisadores monometálicos, sugerindo a existência de um efeito sinérgico entre ambos.

Outros estudos mostraram que os suportes desempenham uma influência significativa no desempenho catalítico dos materiais na redução catalítica do óxido nítrico com monóxido de carbono. Dentre os suportes estudados podem ser citados o óxido de alumínio, o óxido de titânio, o óxido de silício, o óxido de zircônio e o óxido de cério [19, 71, 99]. Os óxidos de zircônio e cério mostraram-se mais promissores para aplicações comerciais. O interesse na utilização do óxido de zircônio como suporte se dá basicamente pela sua excelente resistência térmica e mecânica [100]. Vários estudos, iniciados na década de 1970, mostraram que na presença de oxigênio o óxido de cério pode estocar oxigênio em suas vacâncias na estrutura cristalina promovendo a

Revisão Bibliográfica

estabilização do catalisador. Por outro lado, Diwell et al. [101] mostraram que o elevado desempenho do óxido de cério está relacionado a dois fatores: (i) a capacidade de dispersar a fase ativa, principalmente quando se depositam metais nobres sobre este suporte e (ii) a existência de vacâncias ionizáveis na superfície do suporte, que desempenham um papel importante no ciclo redox do metal suportado.

2.5.4 Decomposição direta

A decomposição direta do óxido nítrico tem sido estudada desde a descoberta da atividade do sistema à base de cobre depositados sobre zeólita ZSM-5 [84,102]. No entanto, a presença de dióxido de enxofre e vapor d'água nas correntes gasosas tende a desativar rapidamente o catalisador. Além disso, a atividade deste catalisador é muito baixa, em velocidades espaciais tipicamente utilizadas nos sistemas de exaustão. Quando se trabalha em temperaturas na faixa entre 200 e 350°C, o vapor d'água inibe a ação do catalisador, e promove a desaluminização da zeólita desativando irreversivelmente o catalisador, em temperaturas inferiores a 600°C [84].

Outro fator importante a ser considerado, visando ao emprego comercial desta reação, é o fato da cinética de decomposição direta dos óxidos de nitrogênio ser fortemente influenciada pela presença de oxigênio nas correntes gasosas, independente do catalisador utilizado. Isto torna inviável a aplicação comercial desta técnica. Na verdade, a reação de decomposição direta está geralmente acoplada com os as reações de redução com amônia, hidrocarbonetos e monóxido de carbono [103].

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedência dos materiais

Acetato de cobre hidratado, $(\text{H}_3\text{CCOO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$, p.a	Merck
Ácido clorídrico glacial, HCl, p.a	Quimex
Ácido nítrico, HNO_3 , p.a	Quimex
Monóxido de carbono (1%) em hélio como balanço	AGA
Monóxido de carbono (99,999%)	AGA
Nitrato de cério (III) hexahidratado, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, p.a	Fluka
Nitrato férrico nonohidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, p.a.	Merck
Nitrato de prata, AgNO_3 , p.a	Merck
Oxicloreto de zircônio, $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, p.a	Vetec
Hidróxido de amônio, NH_4OH , p.a	Quimex
Óxido nítrico (1%) em hélio como balanço	AGA
Hidrogênio (99,999%)	AGA
Ar sintético (79% N_2 e 21% O_2)	White Martins

3.2 Preparação dos catalisadores

3.2.1 Preparação dos suportes

Os suportes foram preparados a partir da hidrólise de oxicloreto de zircônio ($\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e do nitrato de cério (III), ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), com hidróxido de amônio. Uma solução 25% (v/v) do agente precipitante foi adicionada à solução do sal precursor (concentração nominal, $0,75 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). A temperatura da solução durante a

Materiais e Métodos

precipitação foi mantida em 60 ± 5 °C. O gel formado foi mantido sob agitação, na mesma temperatura, durante 4 h para promover a maturação dos cristais. O pH final da solução foi ajustado para 10. O material obtido foi lavado e centrifugado (2500 rpm, 5 min) com solução de hidróxido de amônio (5% v/v) até não se detectar a existência de íons cloreto e de íons nitrato, provenientes dos materiais de partida. A presença de íons cloreto foi verificada utilizando-se o teste de precipitação com solução de nitrato de prata, $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e a de íons nitrato foi detectada utilizando-se o teste do anel castanho [104].

O suporte misto de cério e de zircônio (razão nominal Zr/Ce 1:1) foi obtido seguindo o mesmo procedimento descrito. Neste caso, foram misturadas soluções dos dois sais precursores e conduzida a precipitação com o hidróxido de amônio.

Os precursores dos suportes obtidos foram secos em estufa por 12 h, a 120°C e, posteriormente, calcinados a 500°C por 2 h sob fluxo de ar sintético (100 ml.min^{-1}), previamente aquecido a uma taxa de $10^\circ\text{C. min}^{-1}$.

3.2.2 Preparação dos catalisadores

Os óxidos obtidos foram impregnados com soluções de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e acetato de cobre, $(\text{H}_3\text{CCOO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Os catalisadores bimetálicos foram obtidos a partir da co-impregnação dos dois metais, dispersando – se os suportes nas soluções dos metais precursores. Em todos os casos, foi utilizado um volume de solução impregnante de $1,5 \text{ ml.g}^{-1}$ de suporte e o teor nominal de cada metal foi ajustado para 5% m/m. O sistema foi mantido sob agitação durante 6 h a 80°C para a evaporação do excesso de solvente da solução impregnante. O material foi seco em estufa durante 12 h, a 120°C. Em seguida, as amostras foram calcinadas a 450°C, por 2 h, a uma taxa de aquecimento constante de $3^\circ\text{C. min}^{-1}$ a uma vazão de ar sintético de 100 ml. min^{-1} .

A Tabela 3.1 mostra os códigos das amostras produzidas, que foram identificadas da seguinte maneira: Z representa as amostras pertencentes à série do óxido de zircônio, C representa as amostras pertencentes à série do óxido de cério e ZC representa as amostras pertencentes à série do óxido do óxido misto de zircônio e

Materiais e Métodos

cério. Os símbolos C, F e CF representam os metais suportados em cada amostra, ou seja, cobre, ferro e cobre-ferro respectivamente.

Tabela 3.1 Código das amostras preparadas.

Amostras Obtidas	Códigos
ZrO ₂	Z
CeO ₂	C
ZrO ₂ -CeO ₂	ZC
Cu/ZrO ₂	CZ
Fe/ZrO ₂	FZ
Cu-Fe/ZrO ₂	CFZ
Cu/CeO ₂	CC
Fe/CeO ₂	FC
Cu-Fe/CeO ₂	CFC
Cu/ZrO ₂ -CeO ₂	CZC
Fe/ZrO ₂ -CeO ₂	FZC
Cu-Fe/ZrO ₂ -CeO ₂	CFZC

3.3 Caracterização dos catalisadores

As amostras foram caracterizadas por análise química elementar utilizando-se espectrometria de absorção atômica por atomização em chama (FAAS), análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X (DRX), medida de área superficial específica (Sg), redução com hidrogênio a temperatura programada (TPR), espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta e visível (DRS UV-VIS), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de monóxido de carbono quimissorvido e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

Materiais e Métodos

Os catalisadores usados foram caracterizados por difração de raios X e espectroscopia fotoeletrônica de raios X.

3.3.1 Análise química elementar

A determinação dos teores de ferro e cobre nas amostras foi realizada utilizando-se espectrometria de absorção atômica por atomização em chama (FAAS). Foi empregado um equipamento VARIAN modelo SpectrAA 220 FS. Os parâmetros experimentais empregados na determinação de ferro foram: corrente de 5 mA, comprimento de onda da radiação de 248,3 nm e abertura da fenda de 0,2 nm. Na determinação de cobre foi utilizada uma corrente de 4 mA, comprimento de onda da radiação de 324,8 nm e abertura da fenda de 0,5 nm. Foi empregada uma mistura de ar e acetileno para a geração da chama no equipamento.

No procedimento de abertura das amostras, foi empregada uma mistura de ácido clorídrico e ácido sulfúrico 1:1 (v/v). Cerca de 5 ml da mistura e 0,10 g de amostra foi colocada em um tubo de quartzo e levada ao aquecimento em um bloco digestor. No caso das amostras à base de zircônio, o sistema foi aquecido a 220 °C e mantido nesta temperatura por 5 h. Após este período, o material foi resfriado à temperatura ambiente e a solução foi quantitativamente transferida a um balão volumétrico de 100 ml. Foi retirada uma alíquota de 2 ml desta solução e avolumado para 50 ml e levada para leitura do teor de cobre e ferro. No caso das amostras à base de cério e zircônio-cério, o sistema foi aquecido a 330 °C e mantido nesta temperatura por 4 h. Após este período, o material foi resfriado à temperatura ambiente e a solução foi quantitativamente transferida a um balão volumétrico de 100 ml. Foi retirada uma alíquota de 2 ml desta solução e avolumada para 50 ml e analisada.

3.3.2 Análise térmica diferencial e termogravimetria

As medidas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) das amostras foram conduzidas em um aparelho TG/DTA 851 da METTLER –TOLEDO. Os experimentos foram realizados com todos os precursores das amostras, a fim de

Materiais e Métodos

estabelecer a temperatura ideal de calcinação das amostras. Utilizou-se uma massa de aproximadamente 0,005 g e os experimentos foram conduzidos desde a temperatura ambiente até 1000 °C, sob atmosfera de ar sintético (50 ml.min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

3.3.3 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se um difratômetro LAB X – XRD 6000 da SHIMADZU. O aparelho estava equipado com um filtro de níquel e radiação CuK α ($\lambda= 1,54051$). A potência do tubo foi de 40 kV, a corrente de 30 mA e a atenuação de 1000 cps. As fendas utilizadas foram divergente (1,0), espalhamento (1,0) e recebimento (0,15 mm). A velocidade de varredura no goniômetro foi de 2°(2 θ)min⁻¹ numa faixa de ângulo de 10<2 θ <80. Todos os difratogramas obtidos foram comparados e interpretados a partir do banco de dados do *Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS)*.

3.3.4 Determinação da área superficial específica

Os experimentos de determinação da área superficial específica foram realizados em um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020. Cerca de 0,25 g foram ativadas via tratamento térmico a 200 °C, por 2 h, sob vácuo de 10⁻⁶ Torr. Os experimentos de fisissorção de nitrogênio foram realizados na temperatura de 77 K.

3.3.5 Redução com hidrogênio a temperatura programada

Os experimentos de redução com hidrogênio a temperatura programada foram realizados em um equipamento Micromeritics, modelo Pulse Chemisorb 2705. Cerca de 0,15 g de amostra foi acondicionada em uma cela de quartzo e previamente tratada sob fluxo de nitrogênio (30 ml.min⁻¹) até 200 °C, a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Após o pré-tratamento, a amostra foi resfriada até à temperatura ambiente e submetida a um aquecimento programado

Materiais e Métodos

(10°C.min⁻¹), de 30 até 1000 °C, sob fluxo de uma mistura 5% H₂ em N₂. O consumo de agente redutor foi acompanhado utilizando-se um detector de condutividade térmica (TCD). O aparelho pertence ao Laboratório de Catálise da Universidade Federal de São Carlos.

3.3.6 Espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta e visível (DRS UV-VIS)

As análises de espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível foram realizadas à temperatura ambiente em um espectrômetro Varian Cary 5G equipado com uma cela de reflectância. Um porta-amostras de Teflon e uma janela de quartzo foram utilizados como material de referência. Antes das análises, as amostras foram secas a 110°C, por 24 h. As reflexões resultantes foram tratadas com a função de Schuster-Kubelka-Munk, representada pela Equação (33). Todas as análises foram conduzidas na região espectral compreendida entre 200 e 1000 nm. O aparelho pertence ao Departamento de Química (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos.

$$F(R) = 100(1-R)^2/2R \quad (33)$$

3.3.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de monóxido de carbono quimissorvido.

As análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), utilizando monóxido de carbono como molécula sonda, foram realizadas em um equipamento Spectrum One da Perkin-Elmer. Foi utilizada uma massa de aproximadamente 0,07 g e uma pressão de 8 ton por 5 min para a preparação das pastilhas auto-suportadas dos catalisadores. As amostras foram ativadas a 200 °C, por 1 h, sob vácuo de 10⁻⁵ Torr antes da admissão do gás. As amostras ativadas foram expostas a um pulso de monóxido de carbono de 60 mbar de pressão de saturação, durante 5 min, à temperatura ambiente. Os espectros foram coletados utilizando-se uma resolução de 4 cm⁻¹ e acumulados 32 scans.

Materiais e Métodos

3.3.8 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

Os experimentos de espectroscopia fotoeletrônica de raios X foram realizados em um equipamento VG ESCALAB 220i-XL equipado com uma fonte de radiação MgK α ($h\nu = 1253,6$ eV) e um analisador esférico de elétrons operando a 400 W. Antes das análises, as amostras foram evacuadas até 10^{-10} Torr. O pico 2p do silício foi utilizado como referência interna. Esta referência estava em todos os casos com boa concordância com o pico 1s do carbono, proveniente da contaminação, a 284,9 eV. Esta referência forneceu uma precisão de $\pm 0,2$ eV. Os espectros obtidos foram tratados utilizando-se o programa computacional XPSPeak, com a regressão dos mínimos quadrados pelo ajuste *Guassiano* e com o modo SHIRLEY para a correção das linhas de base. O aparelho pertence ao *Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas* (Venezuela).

3.3.9 Avaliação do desempenho dos catalisadores

O desempenho catalítico dos materiais sintetizados foi avaliado na reação de redução do óxido nítrico utilizando o monóxido de carbono como agente redutor. A planta de testes catalíticos, em escala de laboratório, representada na Figura 3.1, encontra-se montada no Laboratório de Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos – SP (DEQ-UFSCar).

Os experimentos foram realizados utilizando-se um microreator tubular de quartzo de leito fixo, alimentado com fluxo contínuo da mistura reagente, onde o catalisador foi depositado numa placa porosa de vidro sinterizado.

Utilizou-se uma massa de aproximadamente 0,15 g de catalisador em cada experimento. A mistura reagente era constituída de óxido nítrico (NO, 0,5%) em hélio como balanço e monóxido de carbono (CO, 0,5%) utilizando-se hélio como balanço. O fluxo da mistura foi controlado por meio de controladores mássicos (MKS, Instruments) é regulado um fluxo total de $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, fornecendo uma velocidade

Materiais e Métodos

espacial, considerando o volume total dos reagentes (GHSV) de 25.000 h⁻¹. A temperatura das reações estava compreendida entre 150 e 500 °C.

A mistura efluente foi analisada utilizando um cromatógrafo SHIMADZU modelo GC-17A, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e uma válvula de amostragem de dez vias. A temperatura do injetor foi mantida em 100°C durante toda a análise. Os gases foram separados utilizando-se duas colunas empacotadas uma Hayesep D e outra Peneira Molecular 13X, acopladas em série. A primeira coluna foi empregada na separação do monóxido e do dióxido de carbono e a segunda, dos óxidos de nitrogênio e o nitrogênio molecular. O hélio foi utilizado como gás de arraste e de referência, a um fluxo constante de 30 ml.min⁻¹. Na análise cromatográfica, a temperatura do forno foi ajustado para 40 °C.

A conversão de óxido nítrico (C_{NO}) e de monóxido de carbono (C_{CO}) a produtos foram calculadas a partir da relação existente entre as concentrações iniciais medidas previamente a partir da injeção de padrões e as medidas no efluente do reator ao longo da reação, de acordo com as Equações (34) e (35).

$$C_{NO} = \frac{2[N_2]_f}{[NO]_i} \quad (34)$$

$$C_{CO} = \frac{[CO]_i - [CO]_f}{[CO]_i} \quad (35)$$

em que [NO]_i e [CO]_i são as concentração iniciais de óxido nítrico e monóxido de carbono e [N₂]_f e [CO]_f são as concentração de nitrogênio e monóxido de carbono, em mg.L⁻¹, medidas na saída do reator.

Materiais e Métodos

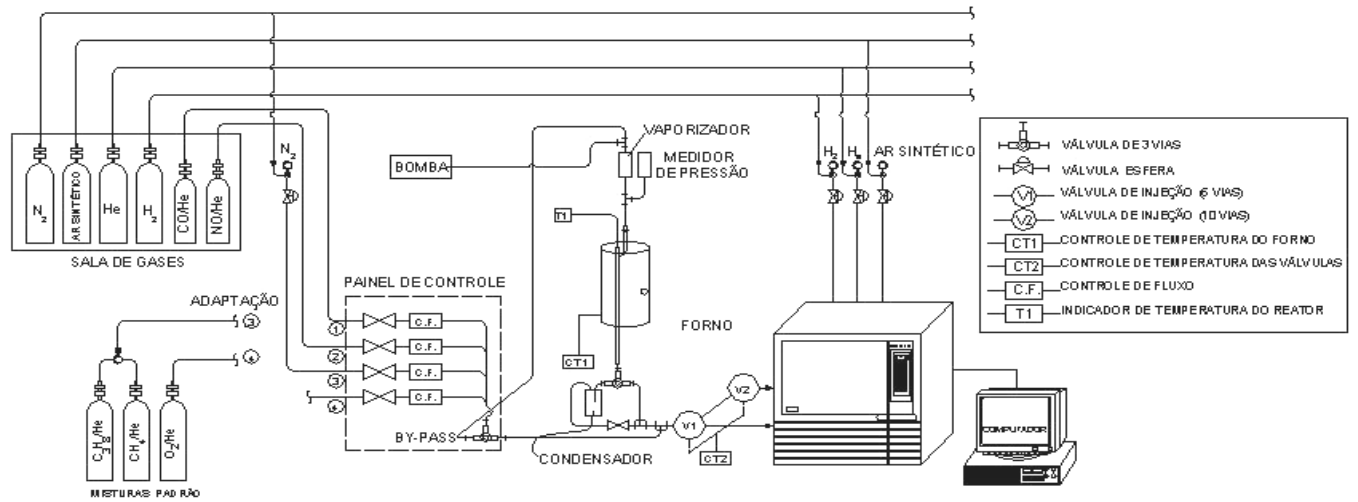


Figura 3.1: Esquema do teste catalítico usado na avaliação das amostras

4.0 RESULTADOS

4.1 CATALISADORES SUPORTADOS EM ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

4.1.1 Análise química e lementar

A Tabela 4.1 mostra os resultados de análise química de cobre e ferro obtidos com os catalisadores à base de zircônio. Os intervalos de confiança foram calculados considerando 95% a partir do teste *t* de Student. Não foram observadas diferenças significativas nos teores de cobre e ferro nos catalisadores analisados, que mostraram valores próximos ao nominal (5%).

Tabela 4.1. Resultados de análise química dos catalisadores suportados em óxido de zircônio. Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente.

Amostra	% Cu	%Fe
CZ	4,5 ± 0,1	-
FZ	-	4,3 ± 0,3
CFZ	4,5 ± 0,3	4,1 ± 0,2

Resultados

4.1.2 Análise térmica diferencial e termogravimetria

A Figura 4.1 mostra as curvas de análise térmica diferencial (DTA) dos precursores do suporte e dos precursores dos catalisadores suportados em óxido de zircônio. Em todos os casos, observou-se um evento endotérmico em temperaturas inferiores a 200 °C, atribuído à perda de água e material volátil como sugerido por vários autores [105-107]. Em concordância com esses resultados, as curvas de termogravimetria mostraram perda de massa nesta faixa de temperatura, como mostra a Figura 4.2.

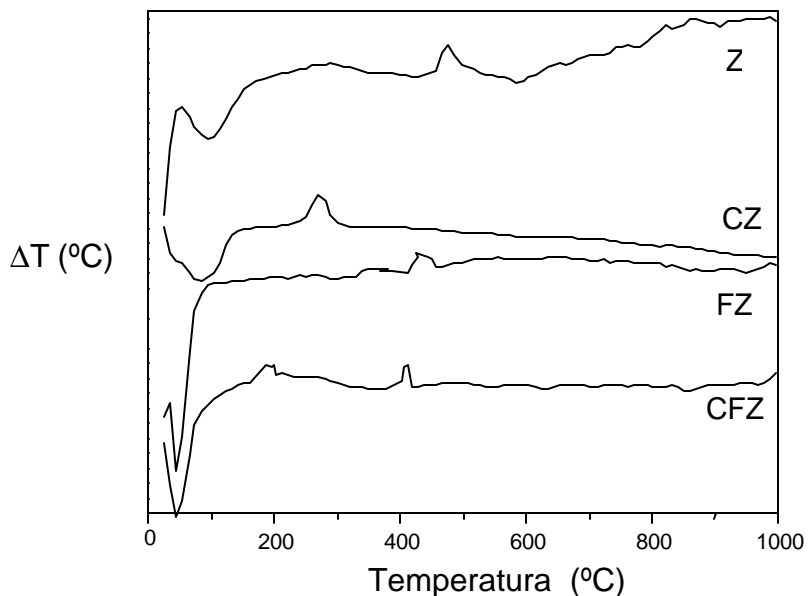


Figura 4.1. Curvas de DTA dos precursores dos catalisadores suportados em óxido de zircônio. Amostra Z: óxido de zircônio puro; Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente.

A curva de DTA do óxido de zircônio mostrou um evento exotérmico na faixa de 430 a 480 °C, que está relacionado à cristalização do precursor para formar o óxido de zircônio [107]. O outro evento exotérmico, com início a 600 °C pode ser relacionado ao crescimento dos cristais do óxido de zircônio formado na etapa anterior [107,108]. Estes eventos ocorrem sem perda de massa, como mostra a curva de termogravimetria.

Resultados

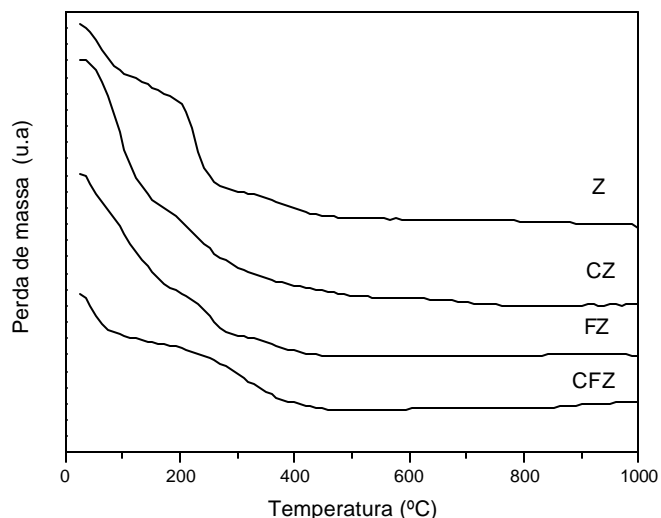


Figura 4.2. Curvas de TG dos precursores dos catalisadores suportados em óxido de zircônio. Amostra Z: óxido de zircônio puro; Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente.

Nas demais amostras da série, os termogramas de termogravimetria mostraram perda de massa até à temperatura de aproximadamente 400°C, relacionada à decomposição dos precursores e nas curvas de DTA foram observados eventos endotérmicos em temperaturas inferiores a 200°C. No caso da Amostra CZ, os resultados de análise térmica diferencial mostraram também um evento exotérmico por volta de 220 °C, relacionado à formação do óxido de cobre [109].

Na curva da amostra contendo ferro (Amostra FZ) foi observado um evento endotérmico em temperaturas inferiores a 200°C relacionado à saída de material volátil e um pico largo, exotérmico, à temperatura inicial de 450 °C que está relacionado à cristalização do óxido de ferro.

Na curva de DTA da amostra contendo os dois metais, CFZ, foi observada uma diminuição na temperatura inicial de formação dos óxidos. A formação do óxido de cobre ocorreu à temperatura inicial de cerca de 170°C e no caso do óxido de ferro em

Resultados

cerca de 400°C, indicando que a presença do cobre facilita a cristalização do ferro e vice-versa.

4.1.3 Difração de raios X

A Figura 4.3 mostra os difratogramas de raios X das amostras calcinadas suportadas em óxido de zircônio e a Tabela 4.2 apresenta as distâncias interplanares calculadas e os valores das Fichas JCPDS nº 88-1007 [111] e 37-1484 [112], correspondentes às fases cristalinas tetragonal e monoclinica do óxido de zircônio. Foram usadas, também, as Fichas nº 87-1166 [113] e 80-0076 [114], relacionadas aos óxidos de ferro e de cobre, respectivamente.

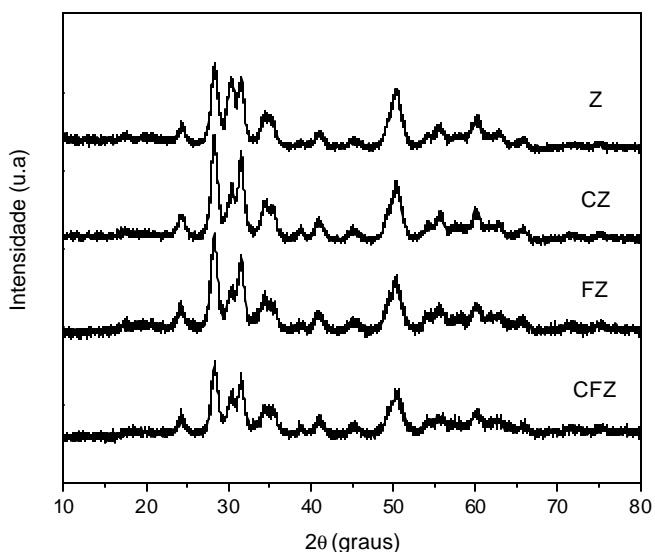


Figura 4.3. Difratogramas de raios X dos catalisadores suportados em óxido de zircônio. Amostra Z: óxido de zircônio puro; Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente.

As distâncias interplanares calculadas da Amostra Z mostraram a presença de uma mistura das fases tetragonal e monoclinica. Nos demais difratogramas, não foram detectados picos de difração relacionados aos óxidos de cobre ou de ferro. Foi observado, também, que a presença destes metais não afeta o perfil dos difratogramas

Resultados

Tabela 4.2 Distâncias interplanares calculadas dos catalisadores suportados em óxido de zircônio. Amostra Z: óxido de zircônio puro; Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente.

FICHA JCPDS 88-1007 t-ZrO ₂	FICHA JCPDS 37-1484 m-ZrO ₂	d (Å) ± 0,05			
		Z	CZ	FZ	CFZ
-	3,69	3,64	3,65	3,65	3,65
-	3,16	3,14	3,14	3,15	3,15
2,95	-	2,94	2,94	2,94	2,93
-	2,84	2,83	2,84	2,84	2,83
-	2,61	2,60	2,60	2,60	2,60
2,54	2,54	2,54	2,54	2,53	2,53
-	2,19	2,20	2,20	2,20	2,21
-	2,02	2,00	2,00	2,01	2,00
1,81	1,82	1,81	1,81	1,82	1,82
1,69	1,70	1,69	1,68	1,69	1,68
1,65	-	1,65	1,65	1,65	1,64
1,53	1,53	1,54	1,54	1,54	1,54
1,47	1,48	1,48	1,48	1,47	1,48
-	1,41	1,42	1,42	1,42	1,42
-	1,26	1,27	1,26	1,27	1,26

do óxido de zircônio e nem o grau de cristalinidade dos sólidos. Esta observação sugere que, devido ao baixo teor dos dois metais, eles podem estar presentes na forma de espécies iônicas isoladas ou como pequenos agregados com baixa cristalinidade ou ainda ou como fase amorfa aos raios X. Nestes casos, a fase seria de difícil detecção por difração de raios X.

Não foram observadas mudanças nas fases presentes nas amostras bem como no grau de cristalinidade das mesmas após os testes catalíticos, como mostra a Figura 4.4. Isto indica que, nas condições reacionais utilizadas nos experimentos, os catalisadores são estáveis.

Resultados

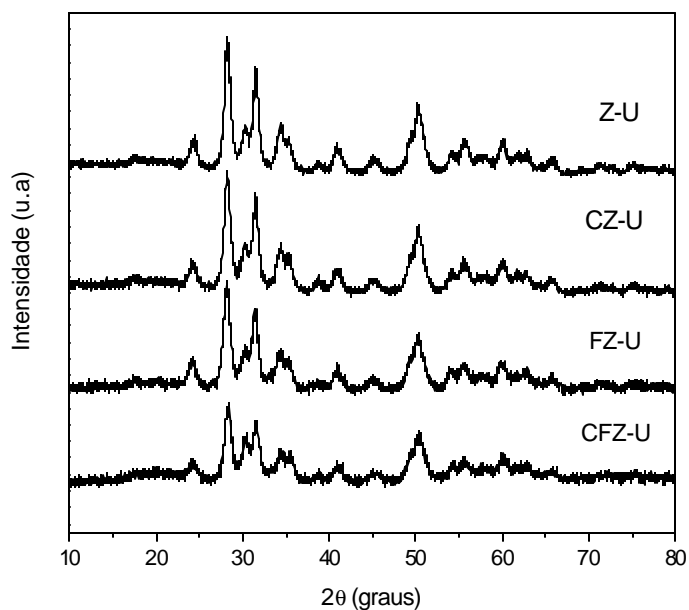


Figura 4.4. Difractogramas de raios X dos catalisadores suportados em óxido de zircônio, usados. Amostra Z: óxido de zircônio puro; Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente.

4.1.4 Medidas de área superficial específica

Os valores das medidas das áreas superficiais específicas das amostras suportadas em óxido de zircônio são mostrados na Tabela 4.3. Os resultados mostraram que o método empregado, na síntese do suporte, foi adequado para a obtenção de um sólido com elevada área superficial específica. Observou-se uma pequena diferença em função da impregnação de um ou dois metais, sendo observada uma leve diminuição na área do óxido de zircônio devido à adição do cobre e do ferro e, por outro lado, uma maior diminuição foi observada devido à deposição dos dois metais na Amostra CFZ.

Resultados

Tabela 4.3 Áreas superficiais específicas (Sg) dos catalisadores obtidos suportados em óxido de zircônio. Amostra Z: óxido de zircônio puro; Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente.

Amostra	Sg (m ² .g ⁻¹)
Z	130
CZ	112
FZ	120
CFZ	97

4.1.5 Redução com hidrogênio a temperatura programada

Os termogramas de redução a temperatura programada (TPR) são mostrados na Figura 4.5. As curvas dos catalisadores mostraram diferentes perfis. No caso da amostra contendo óxido de zircônio puro não se observou picos de redução ao longo do experimento. Por outro lado, a curva do catalisador de cobre suportado mostrou um pico a 230°C e um ombro a 260°C, relacionado à redução do óxido de cobre [115]; a presença deste ombro sugere que o processo ocorre em duas etapas, a primeira relacionada à redução dos íons Cu²⁺ a Cu⁺ e o outro à redução a cobre metálico. Foi observado um outro pico, a 410°C, relacionado à redução do óxido de cobre mássico ou em forte interação com o óxido de zircônio [115]. A amostra de ferro suportado apresentou uma curva com um pico desdobrado em baixas temperaturas (360°C e 440°C) e outros dois em temperaturas elevadas (600 e 950°C). Os dois primeiros são devido à redução dos íons Fe³⁺ a Fe²⁺ presentes na superfície e no interior do catalisador respectivamente, enquanto o pico a 600°C está relacionado à produção de ferro metálico [116]. O pico a 950°C está relacionado à adsorção reversível de hidrogênio pelo suporte (*hydrogen spillover*), em concordância com outros trabalhos [117].

Resultados

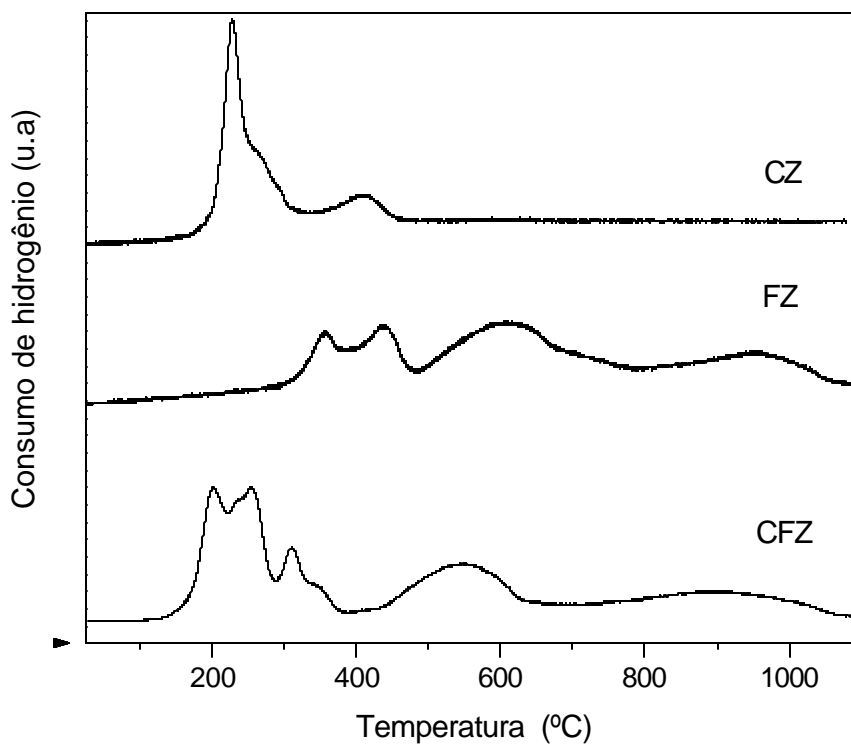


Figura 4.5 Termogramas de redução das amostras suportadas em óxido de zircônio. Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente.

O perfil de TPR do catalisador bimetálico mostrou um pico desdobrado na faixa de 190-260 °C, relacionado à redução dos íons Cu^{2+} e outro com um pequeno ombro a 310°C, associado à redução dos íons Fe^{3+} . A presença destes picos superpostos indica uma interação entre os metais. Pode-se notar, também, que os picos na curva da Amostra CFZ foram deslocados para temperaturas mais baixas, indicando que a presença de um metal facilita a redução do outro.

Resultados

4.1.6 Espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta e visível (DRS UV-VIS)

Os resultados de espectroscopia por reflectância difusa na região ultravioleta e visível encontram-se na Figura 4.6. No espectro do óxido de zircônio puro, há uma banda intensa em 230 nm, que corresponde aos átomos de zircônio em simetria octaédrica e coordenados com duas moléculas de água nas esferas superiores de coordenação, em concordância com observações anteriores [118]. No espectro do material de cobre suportado foram observadas duas zonas de absorção: a primeira compreendida entre 550 e 800 nm e a segunda a comprimentos de onda mais baixos, com um máximo em cerca de 300 nm e um ombro a 285 nm. A primeira região corresponde à transição eletrônica entre os orbitais d-d dos íons Cu^{2+} , presentes em um ambiente químico octaédrico. Por outro lado, o ombro a 285 está relacionado aos íons Cu^{2+} altamente dispersos na superfície do catalisador, enquanto o máximo (300 nm) pode ser devido à presença de espécies oligonucleares de cobre $[\text{Cu-O-Cu}]_n$ [109,119].

No caso da curva da amostra de ferro suportado, podem ser observadas três regiões de absorção em comprimentos de onda de 290, 550 e 880 nm. A primeira banda está relacionada à presença de íons Fe^{3+} isolados ou a pequenas espécies oligonucleares $(\text{FeO})_x$. Por outro lado, a banda larga presente em cerca de 550 nm está relacionada à presença de aglomerados (*clusters*) de óxido de ferro e a banda em 880 pode estar relacionado ao processo de transição eletrônica *d-d* entre os íons Fe^{3+} [119].

No espectro da amostra contendo os dois metais, é possível se observar as bandas de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ e aquela relacionada aos íons Cu^{2+} , presentes em um ambiente químico octaédrico, e outra de mais baixa intensidade, relacionada aos aglomerados de óxido de ferro. No entanto, as intensidades da absorção de radiação pelas espécies metálicas mostraram-se bastante inferiores. Deste modo, pode-se inferir que foram formadas novas espécies de cobre e ferro na superfície da amostra.

Resultados

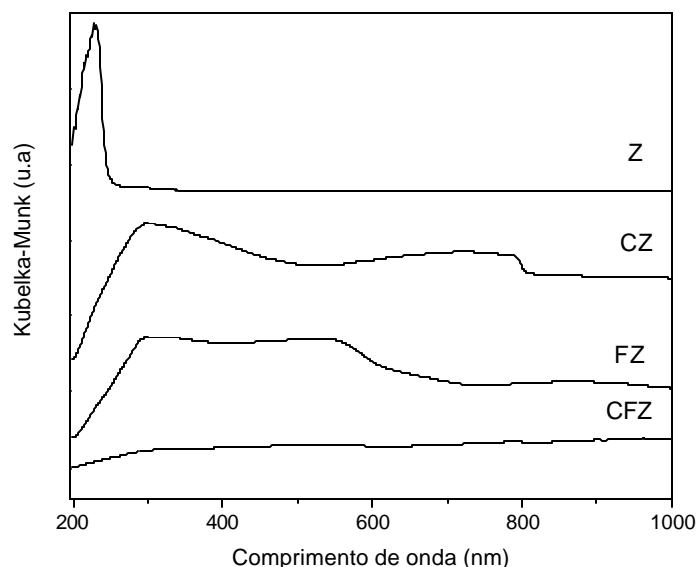


Figura 4.6 Espectros DRS UV-visível das amostras suportadas em óxido de zircônio. Amostra Z: óxido de zircônio puro; Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente.

4.1.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de monóxido de carbono quimissorvido

As Figuras 4.7 e 4.8 mostram os resultados de quimissorção de monóxido de carbono nos catalisadores de cobre e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio. O espectro da amostra de cobre suportado (CZ) apresentou uma banda de absorção intensa em 2106 cm^{-1} , com um ombro em 2140 cm^{-1} . Centi et al. [3] realizaram estudos em sistemas de cobre suportado em óxido de zircônio e mostraram que a primeira banda estaria relacionada à ligação entre as moléculas de monóxido de carbono e espécies do tipo Cu^{+1} na superfície do catalisador. O ombro em 2140 cm^{-1} pode estar relacionado à presença de uma parte de espécies de cobre em interação com o suporte ou à presença de cobre metálico, que apresenta banda de absorção na faixa de 2150 cm^{-1} [120].

Resultados

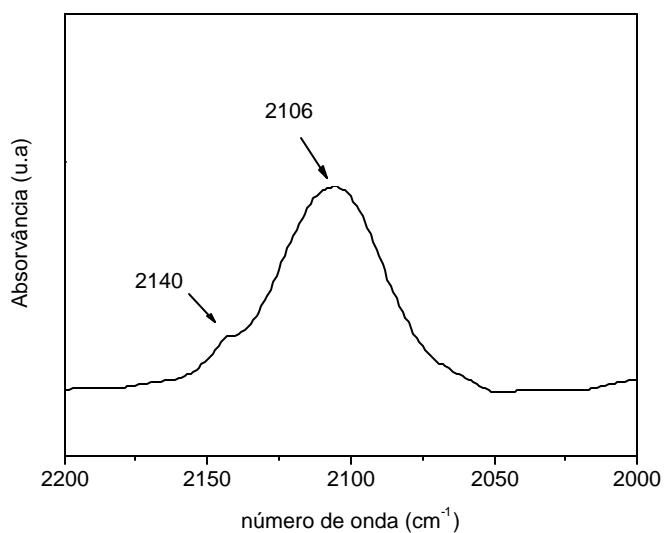


Figura 4.7. Espectro de monóxido de carbono quimissorvido da amostra de cobre suportado em óxido de zircônio (Amostra CZ).

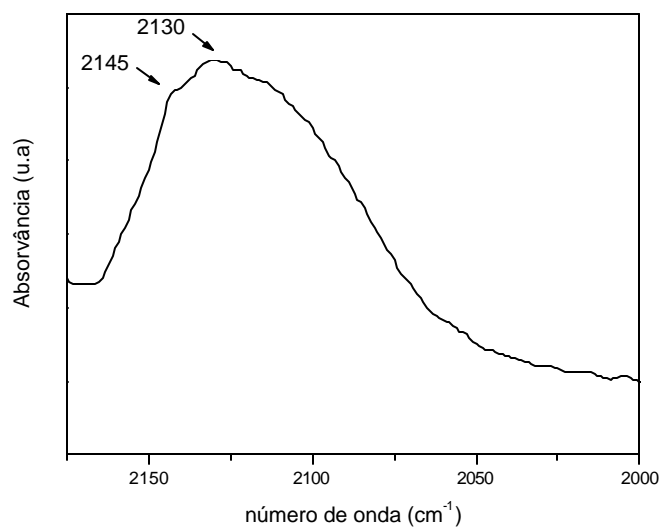


Figura 4.8. Espectro de monóxido de carbono quimissorvido da amostra de cobre-ferro suportado em óxido de zircônio (Amostra CFZ)

Resultados

No caso da amostra contendo os dois metais observou-se um deslocamento de banda de absorção para regiões de mais alta energia, como mostra a Figura 4.8. A banda principal foi deslocada de 2105 para 2130 cm^{-1} com um ombro em cerca de 2145 cm^{-1} . Esta mudança no perfil do espectro sugere que a adição do ferro alterou as propriedades químicas do cobre, devido à interação entre os metais.

4.1.8 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

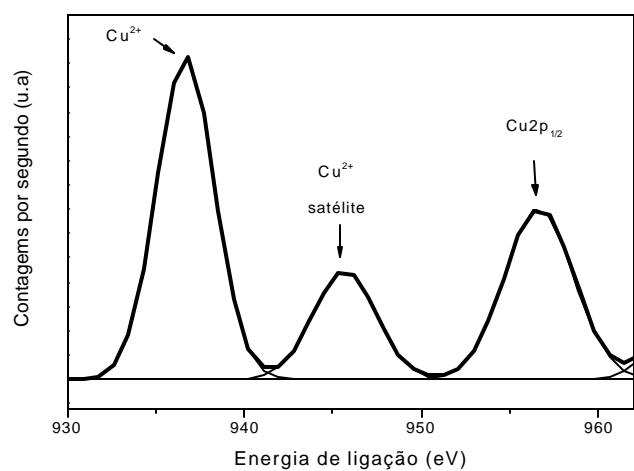
Os valores de energia de ligação dos elétrons internos do cobre, ferro, oxigênio e zircônio e a composição superficial para os catalisadores, novos e usados, à base de zircônio encontram-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Energia de ligação dos elétrons internos do cobre, ferro e zircônio e a composição superficial dos catalisadores novos e usados. Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente.

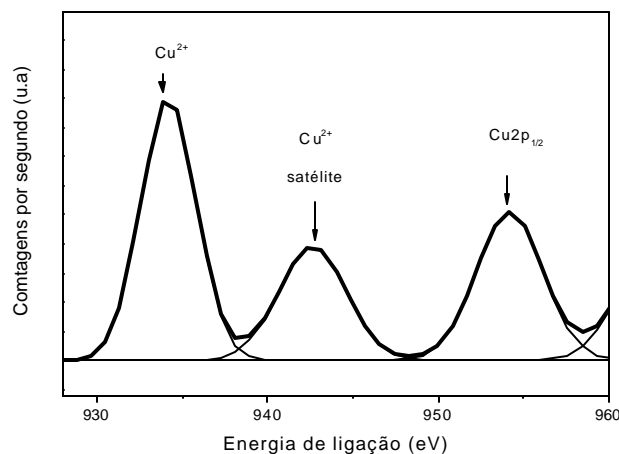
Amostra	Cu2p3/2	Fe2p3/2	O1s	Zr3d5/2	Cu/Zr	Fe/Zr
CZ	933,6	-	530,3/531,5	182,2	0,18	-
CZ (usado)	933,8	-	530,1/531,7	182,4	0,12	-
FZ	-	710,6	530,2/531,8	182,4	-	0,07
FZ (usado)	-	710,5	530,0/531,7	182,2	-	0,05
CFZ	933,8	710,4	530,3/531,6	182,4	0,16	0,08
CFZ (usado)	933,5	710,6	530,2/531,7	182,2	0,17	0,05

Os valores de energia do nível 2p do cobre, na faixa de $933,5 \pm 2$ eV, estão em concordância com a presença da espécie Cu^{2+} na superfície dos catalisadores [121], o que é confirmado pela presença do pico satélite no espectro do nível 2p do cobre (Figura 4.9). Esta estrutura satélite é atribuída às transições 3d-4s ou à ligação ligante-metal (O2p-Cu3d) dos compostos de cobre com configuração d^9 [122]. As energias de

Resultados



(a)



(b)

Figura 4.9. Espectro do nível 2p do cobre dos catalisadores novos de (a) cobre (CZ) e (b) cobre-ferro suportados em óxido de zircônio (CFZ).

ligação do cobre, em todas as amostras, são características da coordenação octaédrica [123].

As energias de ligação do nível 2p do ferro mostraram que, na superfície das amostras, este metal está no estado de oxidação 3+ [121], e os espectros de XPS dos

Resultados

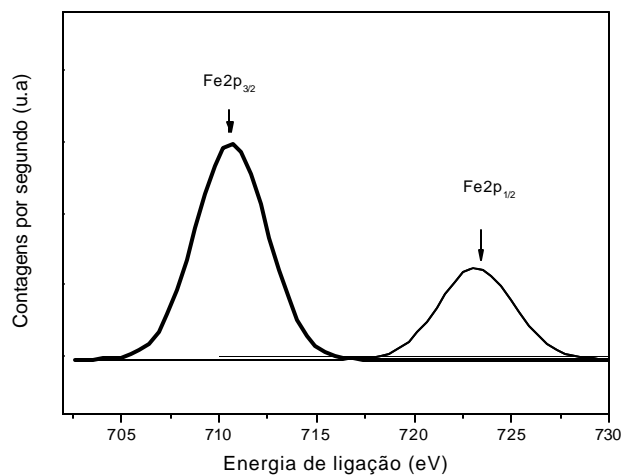
catalisadores novos de ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio são mostrados na Figura 4.10.

Os catalisadores usados não apresentaram variações significativas nas energias de ligação do nível 2p do cobre e ferro, indicando que o ambiente químico dessas espécies não foi alterado, durante a reação.

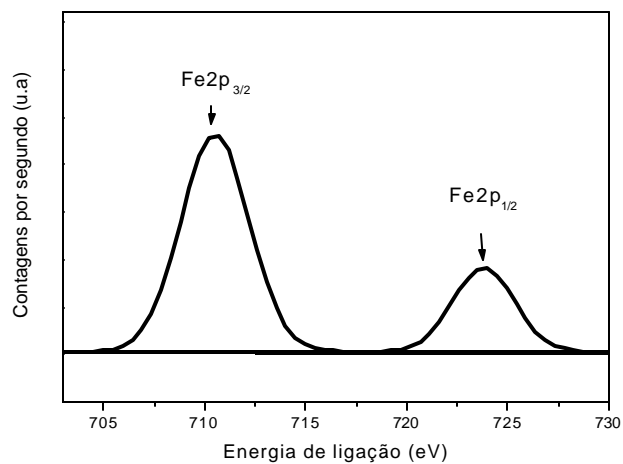
As energias de ligação do nível 3d do zircônio, $182,4 \pm 0,2$ eV, mostraram a presença deste metal no estado de oxidação 4+ [121]. As análises de XPS do nível 1s do oxigênio das amostras apresentaram um duplete, característico de átomos de oxigênio em diferentes ambientes químicos. Os valores mais baixos de energia de ligação podem ser atribuídos ao oxigênio na rede cristalina do óxido enquanto os de valores mais elevados, a uma espécie de oxigênio na superfície denominada α -oxigênio [124]. A energia de ligação em $530,0$ e $531,7 \pm 0,2$ eV corresponde aos átomos de oxigênio do óxido de zircônio em diferentes ambientes químicos. A energia de ligação em $530,3$ eV pode ser atribuída também à presença do oxigênio do óxido de cobre superficial [21]. O ambiente químico dos átomos de zircônio e oxigênio não foi alterado durante os experimentos de atividade catalítica como pode ser observado pelos valores de energia de ligação dos níveis 3d do zircônio e 1s do oxigênio.

O método de impregnação conduziu a diferentes níveis de exposição dos átomos metálicos (cobre ou ferro) na superfície das amostras CZ e FZ, como pode ser observado pelas relações Cu/Zr e Fe/Zr. Os resultados mostraram que, na superfície dessas amostras, a quantidade de átomos de cobre expostos por átomos de zircônio é maior do que nas amostras contendo somente ferro. O mesmo fato foi observado na amostra contendo os dois metais (CFZ). Isto mostra que a impregnação dos metais de forma conjunta (co-impregnação) não afeta de forma significativa a distribuição do cobre e do ferro na superfície das amostras. Como tendência geral, observou-se que as relações metal/Zr na superfície foram mais baixas após o teste catalítico, indicando que houve uma migração do metal para o interior do catalisador durante a reação.

Resultados



(a)



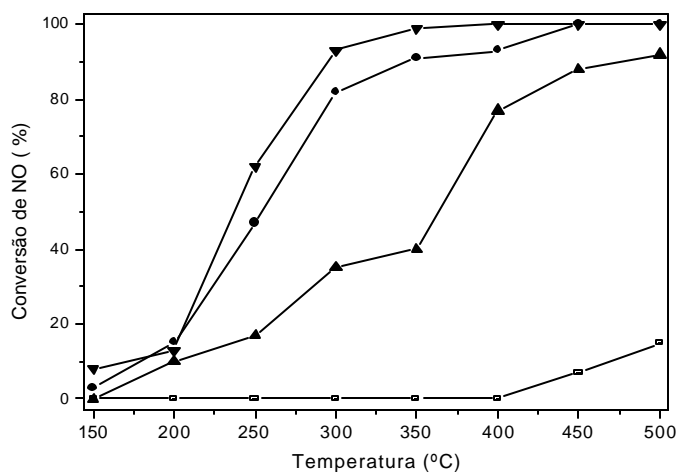
(b)

Figura 4.10. Espectro do nível 2p do ferro dos catalisadores (a) ferro (CZ) e (b) cobre-ferro suportados em óxido de zircônio.

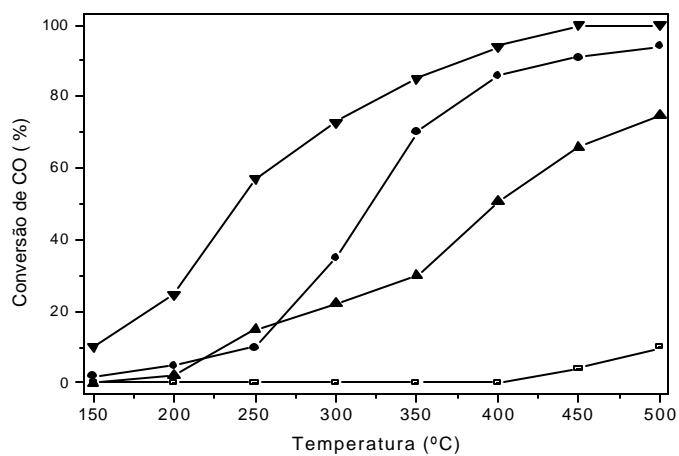
4.1.9 Avaliação do desempenho dos catalisadores

A Figura 4.11 mostra as conversões de óxido nítrico e do monóxido de carbono em função da temperatura da reação das amostras à base de zircônio.

Resultados



(a)



(b)

Figura 4.11. Conversão de óxido nítrico (a) e monóxido de carbono (b) em função da temperatura das amostras suportadas em óxido de zircônio. (□) óxido de zircônio puro, (●) cobre suportado, (▲) ferro suportado e (▼) cobre e ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente.

Pode-se observar que o óxido de zircônio foi praticamente inativo na reação, enquanto os demais catalisadores mostraram atividade, mesmo em temperaturas inferiores a 250 °C.

Resultados

A atividade da Amostra CZ na conversão de óxido nítrico aumentou continuamente até alcançar valores próximos a 90% a 500°C. Por outro lado, o sólido à base de ferro (FZ) foi mais ativo do que o de cobre e sua atividade cresceu de modo suave até alcançar um máximo de 96% a 500°C. A Amostra CFZ foi a mais ativa na reação, alcançando conversões próximas a 100%, a 350°C. Um comportamento similar foi observado na conversão de monóxido de carbono. Notou-se que, independente do catalisador utilizado, a conversão de óxido nítrico foi sempre superior à de monóxido de carbono. Este fenômeno pode estar relacionado à existência de reações paralelas, neste caso, a reação de decomposição do óxido nítrico. De fato, existem relatos na literatura de que óxidos de ferro e cobre são ativos nesta reação [71].

4.2 CATALISADORES SUPOSTADOS EM ÓXIDO DE CÉRIO

4.2.1 Análise química e elementar

Os resultados de análise química dos catalisadores sintetizados são apresentados na Tabela 4.5. Os intervalos de confiança foram calculados considerando 95% a partir do teste *t* de Student. O teor de cobre nas amostra CC e CFC foram bastante próximos aos teores nominais (5%). Por outro lado, os teores de ferro mostraram mais baixos que os teores nominais (5%).

Tabela 4.5. Resultados de análise química dos catalisadores suportados em óxido de cério. Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente.

Amostra	% Cu	% Fe
CC	5,2 ± 0,2	-
FC	-	4,2 ± 0,1
CFC	5,3 ± 0,1	4,3 ± 0,1

Resultados

4.2.2 Análise térmica diferencial e termogravimetria

Em todas as curvas de análise térmica diferencial dos precursores à base de óxido de cério foi observado um evento endotérmico em temperaturas inferiores a 200 °C, atribuído à perda de água e material volátil [105] (Figura 4.12). Em concordância com estes resultados, as curvas de termogravimetria mostram uma perda de massa nesta faixa de temperatura, como mostra a Figura 4.13.

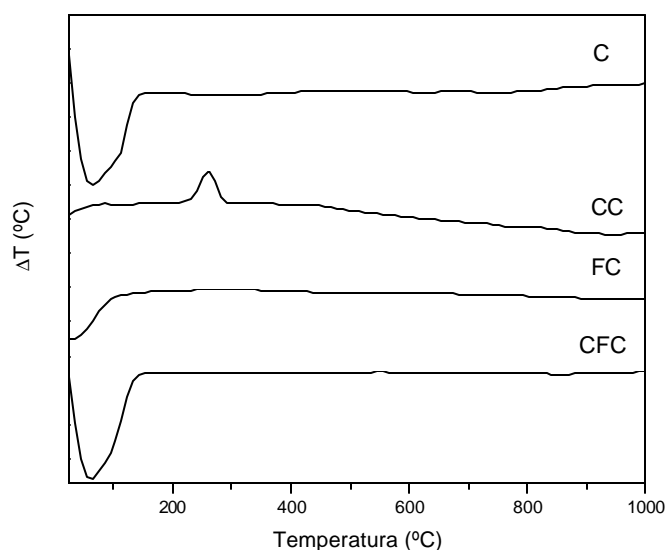


Figura 4.12 Curvas de DTA dos precursores dos catalisadores suportados em óxido de cério. Amostra C: óxido de cério puro; Amostras CC, FC e CFC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente.

Os termogramas de análise termogravimétrica mostraram também outra perda de massa até aproximadamente 400°C, o que está relacionado à decomposição dos precursores. Entretanto, as curvas de DTA do óxido de cério não mostraram eventos endotérmicos ou exotérmicos, após 200°C. Este fato deve estar relacionado aos fenômenos de desidroxilação do precursor (evento endotérmico) e a formação do óxido de cério (evento exotérmico) acontecendo simultaneamente e, deste modo, nenhum efeito térmico foi observado.

Resultados

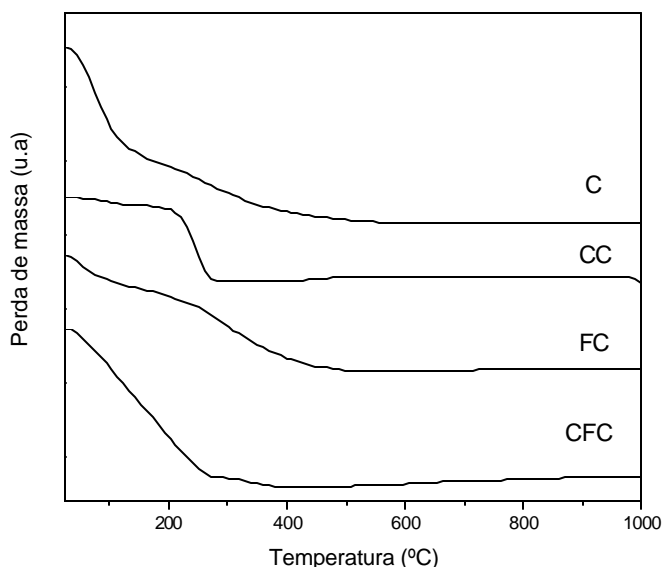


Figura 4.13 Curvas de TG dos precursores dos catalisadores suportados em óxido de cério. Amostra C: óxido de cério puro; Amostras CC, FC e CFC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente.

No caso da amostra de cobre suportado foi observado um evento exotérmico a 205 °C, relacionado à formação do óxido de cobre [109], enquanto nas curvas das Amostras FC e CFC não foram observados eventos exotérmicos. Este fenômeno deve estar relacionado também aos processos de perda de massa do material durante a análise (endotérmico) e o processo de formação dos óxidos (exotérmico), que ocorrem simultaneamente, e deste modo, nenhum evento térmico pode ser observado.

4.2.3 Difração de raios X

A Figura 4.14 mostra os difratogramas de raios X das amostras calcinadas à base de cério e a Tabela 4.6 apresenta as distâncias interplanares calculadas pelas Fichas JCPDS 34-0394 [125], 80-0076 [114] e 87-1166 [113], correspondentes aos óxidos de cério, cobre e ferro respectivamente.

Resultados

As distâncias interplanares da Amostra C mostraram apenas a presença da fase cúbica do óxido de cério. No caso das amostras contendo cobre (CC e CFC) foram observados picos de difração relacionados ao óxido de cobre, na fase monoclinica. Não foram observados picos de difração relacionados ao óxido de ferro. Notou-se que a presença dos metais não afetou o perfil dos difratogramas das amostras e nem o seu grau de cristalinidade.

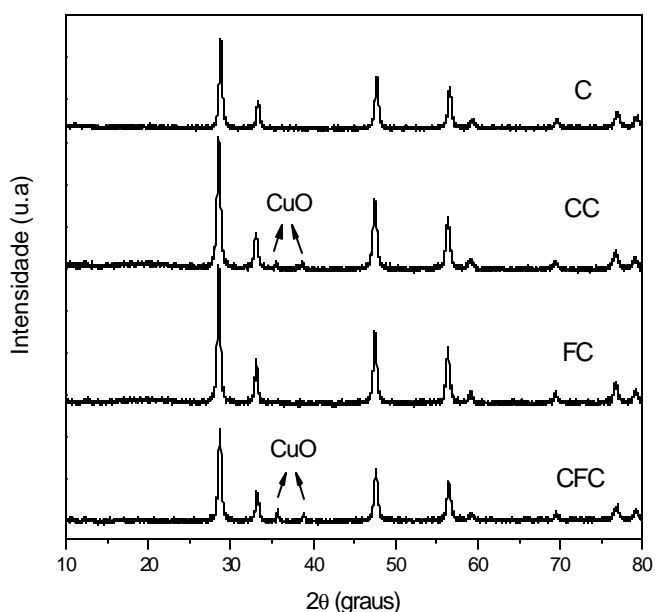


Figura 4.14. Difratogramas de raios X dos catalisadores suportados em óxido de cério. Amostra C: óxido de cério puro; Amostras CC, FC e CFC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente.

Não foram observadas mudanças nas fases presentes nas amostras após os testes catalíticos, bem como no grau de cristalinidade, como mostra a Figura 4.15. Isto indica que, nas condições experimentais utilizadas durante a avaliação catalítica, os materiais são estáveis.

Resultados

Tabela 4.6. Distâncias interplanares calculadas dos catalisadores suportados em óxido de cério. Amostra Z: óxido de cério puro; Amostras CC, FC e CFC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de cério, respectivamente.

FICHA JCPDS 34-0394 c-CeO ₂	FICHA JCPDS 80-0076 m-CuO	d (Å) ± 0,05			
		C	CC	FC	CFC
3,12	-	3,09	3,13	3,11	3,11
2,70	-	2,69	2,70	2,69	2,69
-	2,53	-	2,52	-	2,51
-	2,32	-	2,32	-	2,31
1,91	-	1,93	1,91	1,91	1,91
1,63	-	1,62	1,63	1,63	1,62
1,56	-	1,55	1,56	1,56	1,57
1,35	-	1,35	1,35	1,34	1,35
1,24	-	1,23	1,24	1,24	1,24
1,21	-	1,21	1,21	1,21	1,20

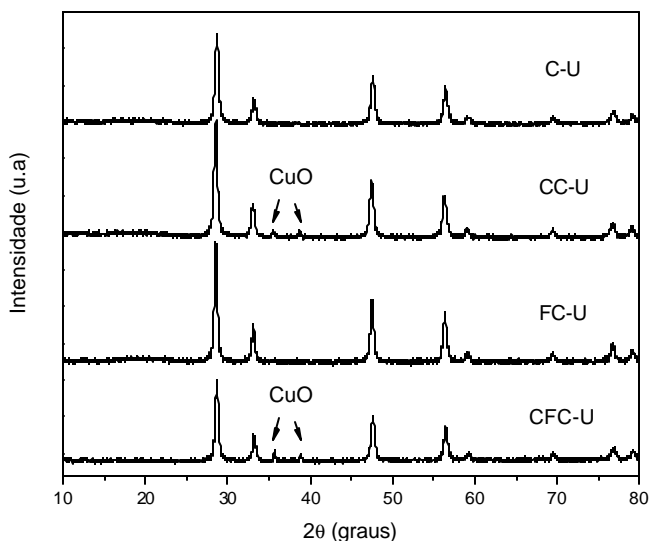


Figura 4.15. Difratogramas de raios X dos catalisadores suportados em óxido de cério, usados. Amostra C: óxido de cério puro; Amostras CC, FC e CFC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente.

Resultados

4.2.4 Medidas de área superficial específica

A Tabela 4.7 apresenta os resultados de área superficial específica dos catalisadores à base de óxido de zircônio e cério. Os resultados mostraram que o método empregado na síntese do óxido de cério foi adequado para a obtenção de um sólido com elevada área superficial específica, notando-se uma leve diminuição na área superficial das Amostras CC e CFC. Por outro lado, a área superficial específica da amostra contendo ferro não foi alterada, estando as diferenças observadas dentro do erro experimental de medida.

Tabela 4.7 Áreas superficiais específicas (Sg) dos catalisadores obtidos suportados em óxido de cério. Amostra C: óxido de cério puro; Amostras CC, FC e CFC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de cério, respectivamente.

Amostra	Sg (m ² .g ⁻¹)
C	114
CC	98
FC	105
CFC	90

4.2.5 Redução com hidrogênio a temperatura programada

Os termogramas de redução a temperatura programada das amostras à base de cério mostraram diferentes perfis, em função da presença e da natureza dos metais (Figura 4.16). O termograma do óxido de cério mostrou dois picos de redução, em 725 °C e em 1010 °C, que podem ser associados a uma redução em duas etapas [126,127]. O primeiro se deve à redução dos átomos de oxigênio superficiais e à formação de óxidos não estequiométricos, enquanto o segundo está relacionado com a eliminação parcial dos ânions O²⁻ da rede cristalina e a consequente formação do óxido de cério (III), Ce₂O₃ [126].

Resultados

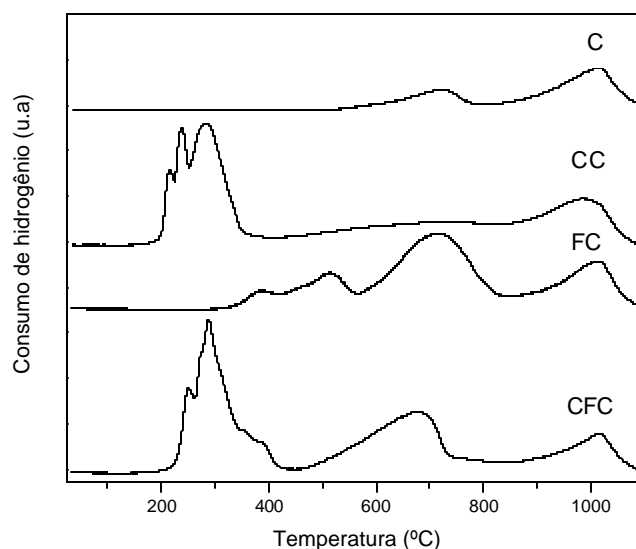


Figura 4.16. Termogramas de redução dos catalisadores suportados em óxido de cério. Amostra C: óxido de cério puro; Amostras CC, FC e CFC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de cério, respectivamente.

No caso da curva do catalisador de cobre suportado, foi observada uma série de picos de redução, alguns deles superpostos. Os primeiros, a 215 e a 240°C, correspondem à redução dos íons Cu^{2+} altamente dispersos em ambiente octaédrico sobre o suporte e a pequenas partículas de óxido de cobre altamente dispersas sobre o suporte, respectivamente [109,128]. O outro pico em 285°C corresponde à redução de partículas maiores e/ou mais cristalinas de óxido de cobre interagindo com o suporte. Outros autores [18] sugerem que os picos em baixa temperatura estão relacionados à redução dos íons Cu^{2+} a Cu^{1+} e posteriormente, Cu^{1+} a Cu^0 .

Por outro lado, o material contendo ferro apresentou um perfil distinto. Notou-se a presença de um pico de redução em 400 °C relacionado à redução dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} . O pico em 515°C, com um ombro em 480 °C, se deve aos processos de formação do ferro metálico na superfície e no interior do catalisador. Na amostra contendo os dois metais, observou-se uma curva com vários picos sobrepostos, indicando uma interação entre os metais. Além disso, nota-se que os picos de redução foram deslocados para

Resultados

temperaturas inferiores, mostrando que a presença do cobre facilita a redução do ferro e vice-versa. A presença dos metais diminui, de modo significativo, a temperatura do primeiro pico de redução do suporte, em concordância com trabalho anterior [129].

4.2.6 Espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta e visível (DRS UV-VIS)

A Figura 4.17 mostra os perfis dos espectros no ultravioleta e visível por reflectância difusa das amostras suportadas em óxido de cério. No espectro do óxido de cério puro, há uma banda intensa abaixo de 500 nm, relacionado ao processo de transferência de carga dos íons $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$ [130].

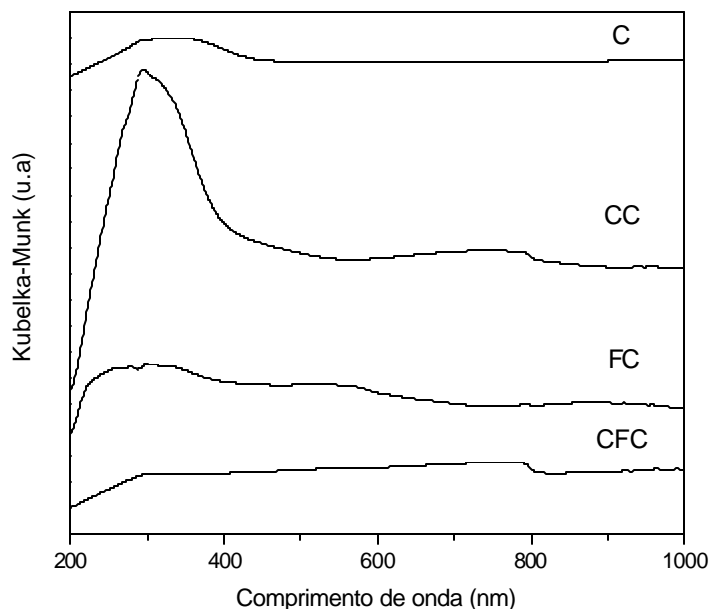


Figura 4.17. Espectros DRS UV-visível das amostras suportadas em óxido de cério. Amostra C: óxido de cério puro; Amostras CC, FC e CFC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente.

Resultados

A presença do cobre alterou o perfil do espectro, como mostra a Figura 4.17. Dessa forma, a curva da amostra contendo cobre apresentou duas bandas de absorção: a primeira em 300 nm correspondente à transferência de carga entre os íons Cu^{2+} e os átomos de oxigênio superficiais do óxido de cério e a segunda a 750 nm, relacionada à transição eletrônica entre orbitais d dos átomos de cobre em simetria octaédrica [109].

Por outro lado, a amostra contendo ferro apresentou três bandas largas na região compreendida entre 200 e 400 nm e outra em cerca de 500 nm. A primeira está relacionada a cátions Fe^{3+} isolados na superfície do suporte, enquanto aquela em 320 nm se deve a espécies oligômeras $(\text{FeO})_n$. A terceira banda em comprimentos de ondas mais altos (530 nm) está associada à presença de aglomerados de óxido de ferro [119].

No caso da amostra contendo os dois metais, obteve-se uma curva com bandas em 300 e 500 nm, associadas a espécies de Cu^{2+} [109] e aglomerados de óxido de ferro [119]. Essas bandas apresentaram-se com menor intensidade, em comparação àquelas observadas com as amostras contendo apenas um metal, indicando a formação de novas espécies de cobre e ferro.

4.2.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de monóxido de carbono quimissorvido

Os resultados de espectroscopia no infravermelho, utilizando monóxido de carbono como molécula sonda, dos catalisadores suportados em óxido de cério são mostrados nas Figuras 4.18 e 4.19. Os espectros do óxido de cério puro e da amostra contendo apenas ferro não apresentaram bandas relativas a quimissorção de monóxido de carbono nas condições experimentais empregadas. Por outro lado, as amostras contendo cobre produziram curvas com uma banda intensa, atribuída à formação de complexos superficiais pelos íons Cu^{1+} e moléculas do monóxido de carbono, linearmente adsorvidas na superfície do catalisador [120].

Resultados

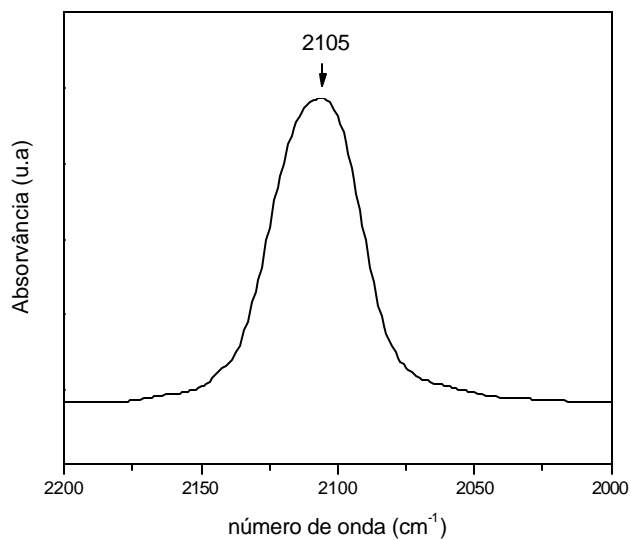


Figura 4.18. Espectro de monóxido de carbono quimissorvido da amostra de cobre suportado em óxido de cério (Amostra CC).

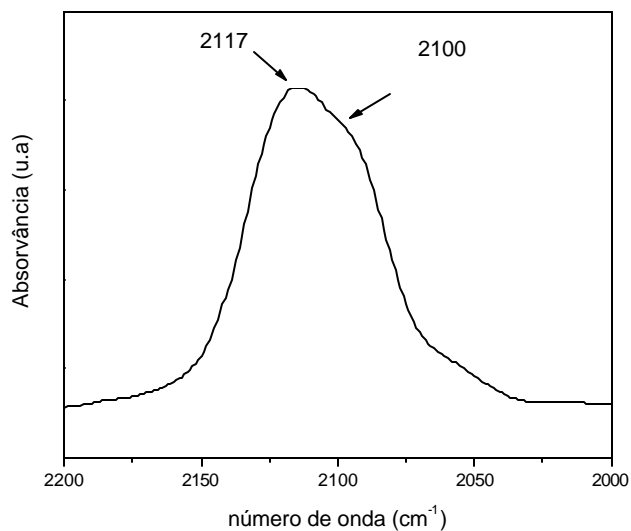


Figura 4.19. Espectro de monóxido de carbono quimissorvido da amostra de cobre-ferro suportado em óxido de cério (Amostra CFC).

Resultados

Na curva da amostra contendo apenas cobre, essa banda aparece em 2105 cm^{-1} , enquanto no espectro do sólido contendo os dois metais ela aparece em 2100 cm^{-1} , superposta com outra banda em 2117 cm^{-1} . Isto indica a existência de duas espécies de cobre com propriedades eletrônicas distintas; a primeira espécie é similar àquela existente no catalisador monometálico, enquanto a outra origina-se da associação com o ferro. Estes resultados estão de acordo com trabalhos anteriores [131] conduzidos com catalisadores de cobre suportado em óxido de zircônio dopado com manganês.

4.2.8 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

As relações atômicas M/Ce e as energia de ligação dos elétrons internos do cobre, ferro, oxigênio e cério dos catalisadores, novos e usados, são mostrados na Tabela 4.8.

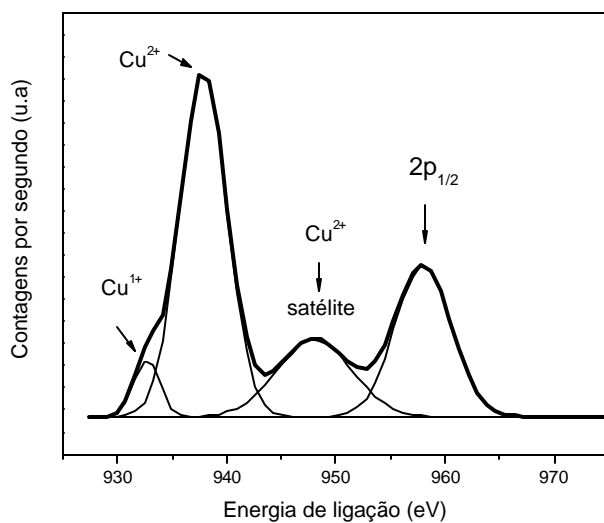
Tabela 4.8. Energia de ligação dos elétrons internos do cobre, ferro, oxigênio e cério e a composição superficial para os catalisadores novos e usados. Amostras CC, FC e CFC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de cério, respectivamente.

Amostra	Cu _{2p3/2}	Fe _{2p3/2}	O1s	Ce _{3d5/2}	Cu/Ce	Fe/Ce
CC	932,6/933,8	-	529,7/530,2	881,7	0,43	-
CC (usado)	933,8	-	529,6/530,4	881,5	0,60	-
FC	-	710,4	529,6	881,6	-	0,13
FC (usado)	-	710,6	529,7	881,7	-	0,14
CFC	932,4/934,4	710,4	529,5/530,4	881,5	0,73	0,08
CFC (usado)	933,5	710,6	529,7/530,4	881,6	0,76	0,05

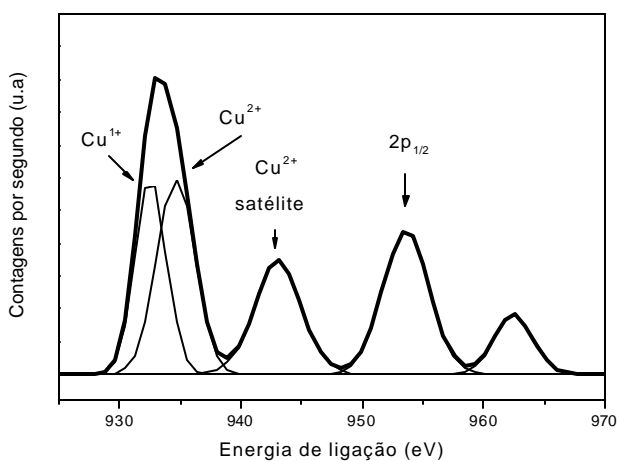
As amostras contendo cobre mostraram dois valores de energia de ligação do nível 2p do cobre. O valor de energia mais baixo, 932,6 eV, está em concordância com aqueles correspondente às espécies Cu^{+1} e Cu^0 [121]. O valor mais elevado de energia

Resultados

(933,8 eV) está em concordância com a presença da espécie Cu^{2+} na superfície dos catalisadores em ambiente químico octaédrico [123]. A presença do pico satélite no espectro do nível 2p do cobre confirma essas observações [121]. Os espectros dos elétrons internos do cobre dos catalisadores novos de cobre e cobre-ferro suportados em óxido de cério encontram-se na Figura 4.20.



(a)



(b)

Figura 4.20. Espectro do nível 2p do cobre dos catalisadores novos de (a) cobre (CZ) e (b) cobre-ferro suportados em óxido de cério.

Resultados

Os valores de energia do nível 1s do oxigênio mostram a presença de átomos de oxigênio em diferentes ambientes químicos. A energia de ligação em $529,7 \pm 0,2$ eV é típica do oxigênio do óxido de cério, enquanto o outro valor ($530,3 \pm 0,2$ eV) é típico do oxigênio do óxido de cobre formado na superfície do catalisador [21].

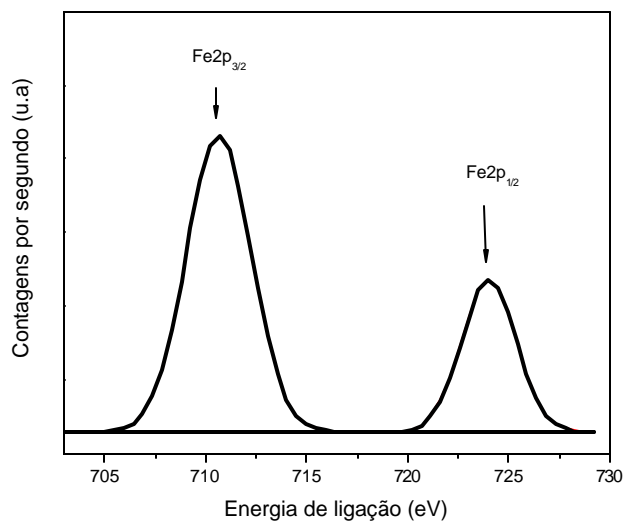
Os valores das relações atômicas na superfície na Tabela 4.8 mostraram que as amostras contendo cobre possuem maiores relações atômicas M/Ce do que aquelas contendo apenas ferro e as outras amostras bimetálicas. Estes resultados mostram que há um maior número de átomos de cobre expostos na superfície do sólido quando comparado à amostra contendo somente ferro (FC). Os resultados das relações atômicas da amostra contendo cobre e ferro mostraram que a presença de cobre afeta o nível de exposição dos átomos de ferro na superfície da amostra, indicando que nesses sólidos o cobre deposita-se sobre o ferro.

Durante o teste catalítico, o cobre migra do interior para a superfície do sólido, como mostram os valores das relações Cu/Ce nos catalisadores novos, quando comparados aos usados. Um comportamento distinto foi observado com o ferro, cuja razão Fe/Ce permaneceu inalterada. No catalisador bimetálico, há um enriquecimento da superfície da amostra em cobre em detrimento da diminuição do teor de ferro na mesma.

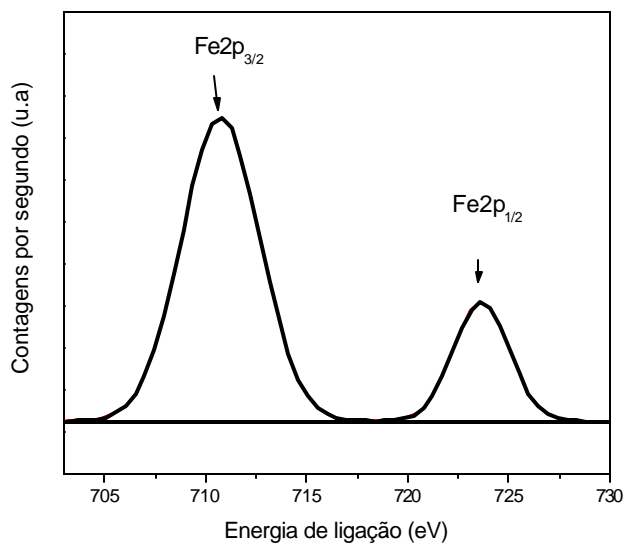
As energias de ligação do nível 2p do ferro e 3d do cério indicaram a presença dessas espécies no estado de oxidação +3 e +4, respectivamente [121]. A Figura 4.21 mostra o espectro de XPS do nível 2p do ferro das Amostras FC e CFC, catalisadores novos.

Os catalisadores usados não apresentaram variações significativas nas energias de ligação dos níveis 2p do cobre e do ferro, indicando que não houve alteração do ambiente químico, durante a reação. O mesmo foi observado com as energias de ligação do cério e do oxigênio.

Resultados



(a)



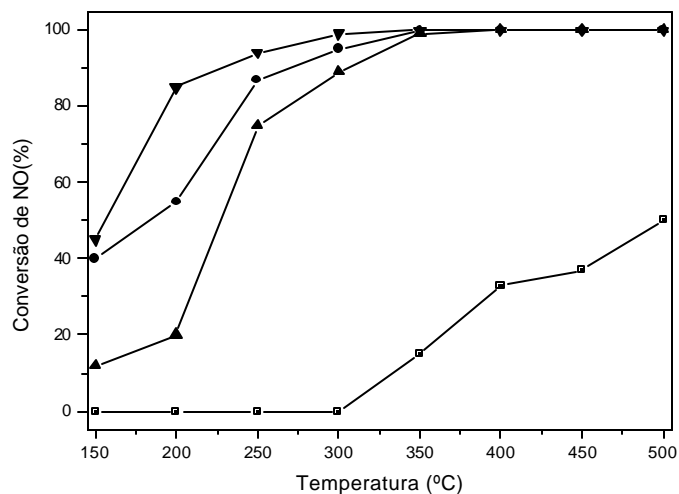
(b)

Figura 4.21. Espectros do nível 2p do ferro para os catalisadores novos e usados à base de óxido de cério. (a) FC ferro suportado e (b) CFC cobre-ferro suportado em óxido de cério.

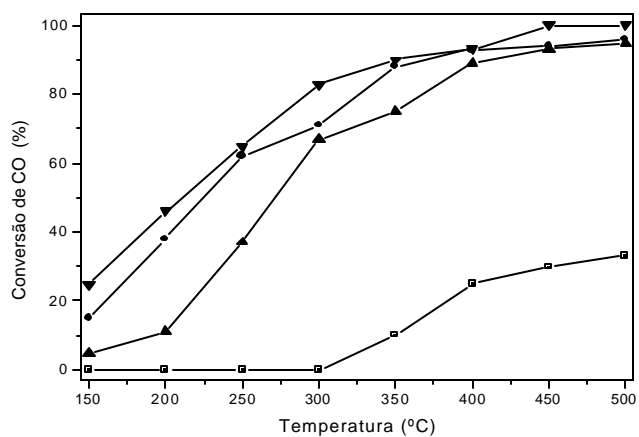
Resultados

4.2.9 Avaliação do desempenho dos catalisadores

O óxido de cério e os catalisadores suportados em óxido de cério foram ativos na redução de óxido nítrico com monóxido de carbono, como mostra a Figura 4.22.



(a)



(b)

Figura 4.22. Conversão de óxido nítrico (a) e monóxido de carbono (b) em função da temperatura das amostras suportadas em óxido de cério. (●) óxido de cério puro, (▲) cobre suportado, (▼) ferro suportado e (□) cobre e ferro suportados em óxido de cério, respectivamente.

Resultados

Entretanto, observou-se que o óxido de cério não apresentou atividade catalítica em temperaturas inferiores a 300°C, mas a atividade na redução do óxido nítrico e na oxidação do monóxido de carbono aumentaram rapidamente em temperaturas superiores, alcançando valores próximos a 50% e 30%, respectivamente a 500 °C.

O sólido contendo apenas cobre mostrou um aumento rápido da conversão de óxido nítrico a partir de 200°C, atingindo um máximo próximo a 350°C. Por outro lado, o material contendo apenas ferro apresentou um desempenho superior ao catalisador de cobre, principalmente em baixas temperaturas (40% a 150°C), alcançando a conversão máxima também a 350°C. O catalisador bimetálico mostrou-se mais ativos do que os monometálicos alcançando conversões próximas a 90% em 200°C e alcançando conversão de 100 % a 300°C.

Os catalisadores levaram a curvas similares de conversão de monóxido de carbono em função da temperatura, como mostra a Figura 4.22. Entretanto, observou-se um aumento menos acentuado da conversão com a temperatura. A atividade dos catalisadores diminuiu na ordem CFC > FC > CC > C, que foi a mesma observada na redução do óxido nítrico. Notou-se também, que apenas o catalisador bimetálico conduziu a 100% de conversão; este valor foi alcançado a 450°C.

Independente da temperatura de reação e do tipo de catalisador estudado, as conversões de óxido nítrico foram sempre mais elevadas do que as de monóxido de carbono, o que deve estar relacionado à reação de decomposição do óxido nítrico [71].

4.3 CATALISADORES SUPORTADOS EM ÓXIDO DE ZIRCÔNIO E CÉRIO

4.3.1 Análise química e elemental

Os teores de cobre e ferro presentes nos catalisadores suportados de zircônio e cério são mostrados na Tabela 4.9. Os intervalos de confiança foram calculados a partir do teste *t* de Student considerando um nível de confiabilidade de 95%. Pode-se observar que os teores de cobre e ferro foram próximos aos valores nominais em todas as amostras.

Resultados

Tabela 4.9. Resultados de análise química dos catalisadores suportados em óxido de zircônio e cério. Amostras CZC, FZC e CFZC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio e cério, respectivamente.

Amostra	% Cu	% Fe
CZC	5,4 ± 0,3	-
FZC	-	4,8 ± 0,2
CFC	5,6 ± 0,1	5,1 ± 0,2

4.3.2 Análise térmica diferencial e termogravimetria

Nas curvas de análise térmica diferencial de todas as amostras (Figura 4.23), observou-se um evento endotérmico em temperaturas inferiores a 200 °C, atribuído à perda de material volátil [105], confirmado pela perda de massa observada por termogravimetria (Figura 4.24).

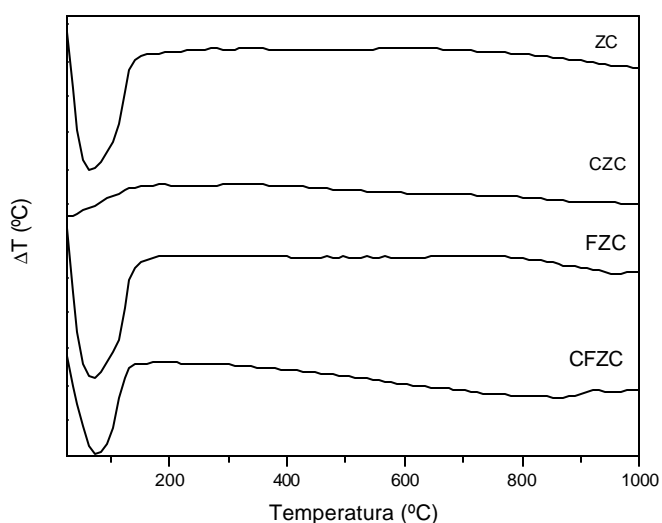


Figura 4.23 Curvas de DTA dos precursores dos catalisadores suportados em óxido de zircônio e cério. Amostra ZC: óxido de zircônio e cério puro; Amostras CZC, FZC e CFZC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio e cério, respectivamente.

Resultados

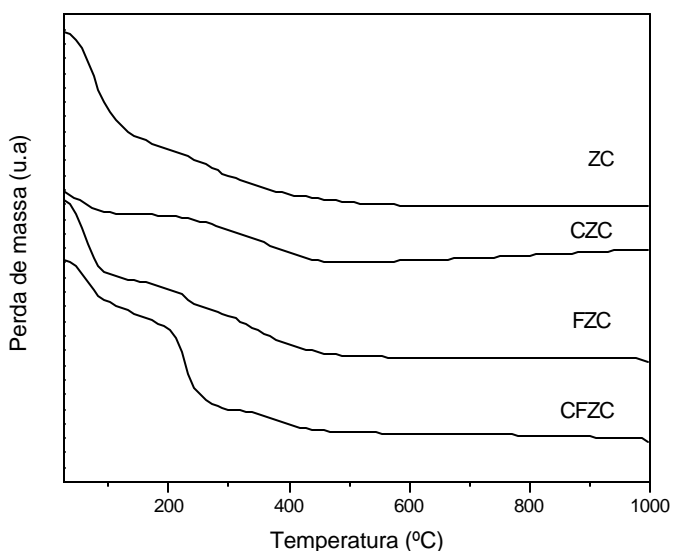


Figura 4.24 Curvas de TG dos precursores dos catalisadores suportados em óxido de zircônio e cério. Amostra ZC: óxido de zircônio e cério puro; Amostras CZC, FZC e CFZC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio e cério, respectivamente.

O evento exotérmico observado a 260°C, na curva da Amostra CZC, confirma a formação do óxido de cobre [109]. No caso das amostras de ferro e de cobre-ferro suportados não foram observados eventos exotérmicos. Os processos de perda de massa (endotérmico) e a formação dos óxidos (exotérmico) aconteceram concomitantemente e, deste modo, não foram observados alterações nos perfis de DTA [132].

4.3.3 Difração de raios X

Os perfis de difração de raios X das amostras suportadas em óxido de zircônio e cério e as distâncias interplanares calculadas e das Fichas JCPDS 38-1436 [133], 80-0076 [114] e 87-1166 [113] correspondentes os óxidos de zircônio e cério, cobre e ferro, respectivamente, são mostrados na Figura 4.25 e na Tabela 4.10.

Resultados

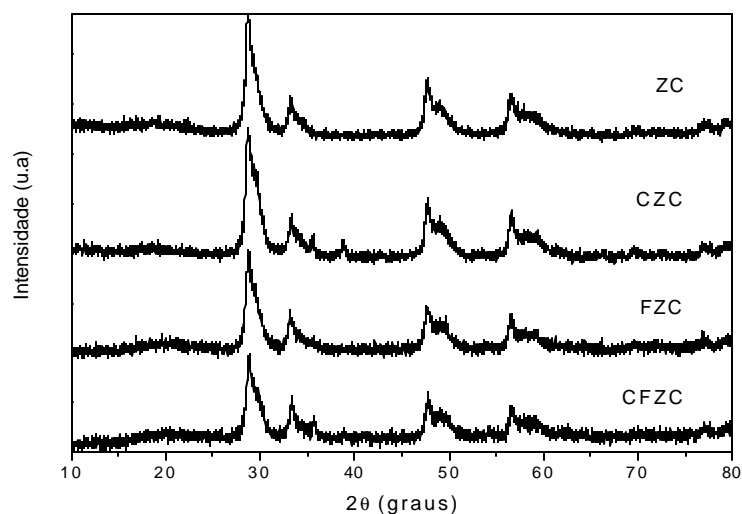


Figura 4.25. Difratogramas de raios X dos catalisadores suportados em óxido de zircônio e cério. ZC representa óxido de zircônio e cério puro, CZC cobre suportado, FZC ferro suportado e CFZC cobre e ferro suportados.

Tabela 4.10. Distâncias interplanares calculadas dos catalisadores suportados em óxido de zircônio e cério. Amostra ZC: óxido de zircônio e cério puro; Amostras CZC, FZC e CFZC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio e cério, respectivamente.

FICHA JCPDS 38-1436 t-Zr _{0,5} Ce _{0,5}	FICHA JCPDS 80-0076 m-CuO	d (Å) ± 0,05			
		ZC	CZC	FZC	CFZC
3,05	-	3,07	3,06	3,06	3,05
2,65	-	2,67	2,68	2,61	2,67
-	2,53	-	2,52	-	2,51
-	2,32	-	2,32	-	2,31
1,86	-	1,88	1,85	1,84	1,86
1,59	-	1,62	1,62	1,62	1,62
1,52	-	1,56	1,55	1,57	1,56
1,21	-	1,23	1,24	1,24	1,23
1,21	-	1,21	1,20	1,20	1,20

Resultados

A Amostra ZC mostrou um difratograma típico da fase tetragonal enquanto as curvas das Amostras CZC e CFZC apresentaram picos de difração do óxido de cobre na fase monoclínica. Não foram observados picos de difração característicos ao óxido de ferro nas Amostras FZC e CFZC. Observou-se que a presença dos metais não afetou a natureza das fases presentes e nem a cristalinidade dos sólidos.

Durante a reação, não se observou diferenças na natureza das fases e no grau de cristalinidade das amostras, indicando a estabilidade dos catalisadores, como pode ser observado pela comparação dos difratogramas de raios X dos catalisadores novos e usados (Figuras 4.25 e 4.26).

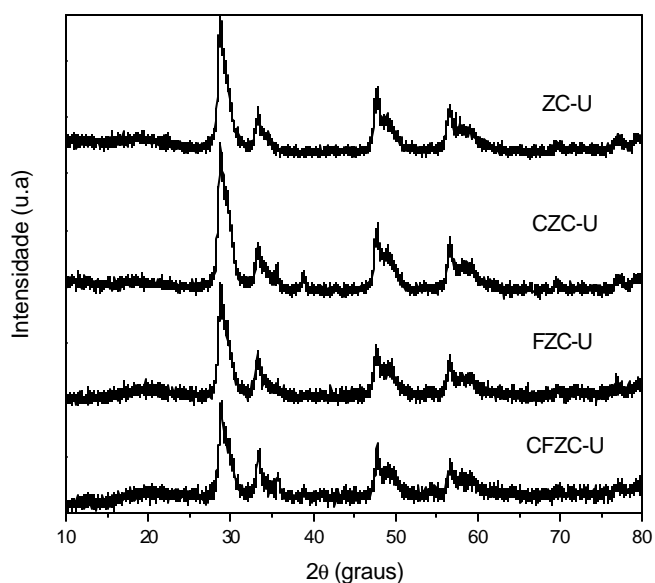


Figura 4.26. Difratogramas de raios X dos catalisadores usados suportados em óxido de zircônio e cério. ZC representa óxido de zircônio e cério puro, CZC cobre suportado, FZC ferro suportado e CFZC cobre e ferro suportados.

4.3.4 Medidas de área superficial específica

Os resultados mostrados na Tabela 11 indicaram que o método empregado na síntese do óxido misto de zircônio e cério foi adequado para a obtenção de um sólido com elevada área superficial específica. Não se observou variação na área superficial

Resultados

Tabela 4.11. Áreas superficiais específicas (Sg) dos catalisadores obtidos suportados em óxido de zircônio e cério. Amostra ZC: óxido de zircônio e cério puro; Amostras CZ, FZ e CFZ cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio e cério, respectivamente.

Amostra	Sg (m ² .g ⁻¹)
ZC	127
CZC	103
FZC	117
CFZC	95

específica do material devido à deposição do ferro. No entanto, a deposição de cobre (Amostra CZC) e cobre e ferro (Amostra CFZC) provocou uma leve diminuição desse parâmetro.

4.3.5 Redução com hidrogênio a temperatura programada

Os perfis de redução com hidrogênio a temperatura programada do óxido de zircônio e de cério mostraram dois picos de redução (Figura 4.27). O primeiro pico está relacionado à redução dos oxigênios superficiais e à formação de um óxido não estequiométrico, enquanto o outro, à temperatura mais elevada, é devido à eliminação de ânions O²⁻ da rede cristalina com a subsequente formação do óxido de cério (III) [126].

A curva do catalisador contendo cobre apresentou vários picos de redução. O primeiro, com máximo em 235 °C, está relacionado à redução de espécies Cu²⁺ altamente dispersas na superfície do catalisador ou partículas de óxido de cobre em fraca interação com o suporte [109, 128]. Os dois picos, em temperaturas mais elevadas (360 e 460 °C), estão associados à redução de diferentes tipos de óxido de cobre cristalino em forte interação com o suporte [21]. O último, em 950 °C, se deve ao processo redução do suporte [126].

Resultados

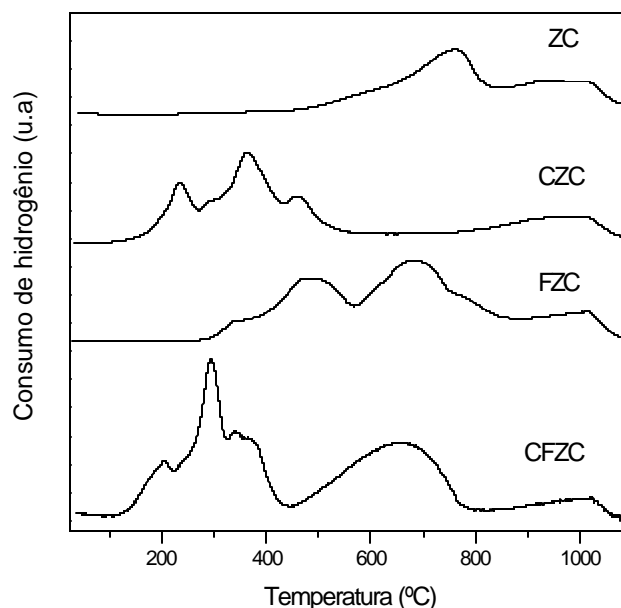


Figura 4.27 Termogramas de redução dos catalisadores suportados em óxido de zircônio e cério. Amostra ZC: óxido de zircônio e cério puro; Amostras CZC, FZC e CFZC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio e cério, respectivamente.

A amostra contendo ferro apresentou um perfil de redução contendo vários picos, como observado com a amostra contendo apenas cobre. O primeiro deles, em 355 °C, está relacionado à redução dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} . O segundo pico, em 485 °C, se deve à formação de ferro metálico [116], enquanto aqueles em temperaturas superiores podem ser associados à redução do óxido de cério em etapas [126, 127]. No caso da amostra contendo os dois metais, notou-se que os picos de redução foram deslocados para temperaturas mais baixas, sugerindo uma variação nas propriedades químicas dos metais em um mesmo suporte, ou seja, a introdução de ferro facilita o processo de redução do cobre e vice-versa. Pode-se observar, também, que a deposição dos metais sobre o suporte favorece a sua redução, como pode ser observado pela diminuição a temperatura inicial de redução do primeiro pico, na curva do suporte.

Resultados

4.3.6 Espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta e visível (DRS UV-VIS)

Os espectros na região do ultravioleta e visível por reflectância difusa dos catalisadores à base de zircônio e cério são mostrados na Figura 4.28. No caso do óxido de zircônio e cério puro, há uma banda intensa abaixo de 500 nm causada pelo processo de transferência de carga dos ânions O^{2-} e Ce^{4+} [130].

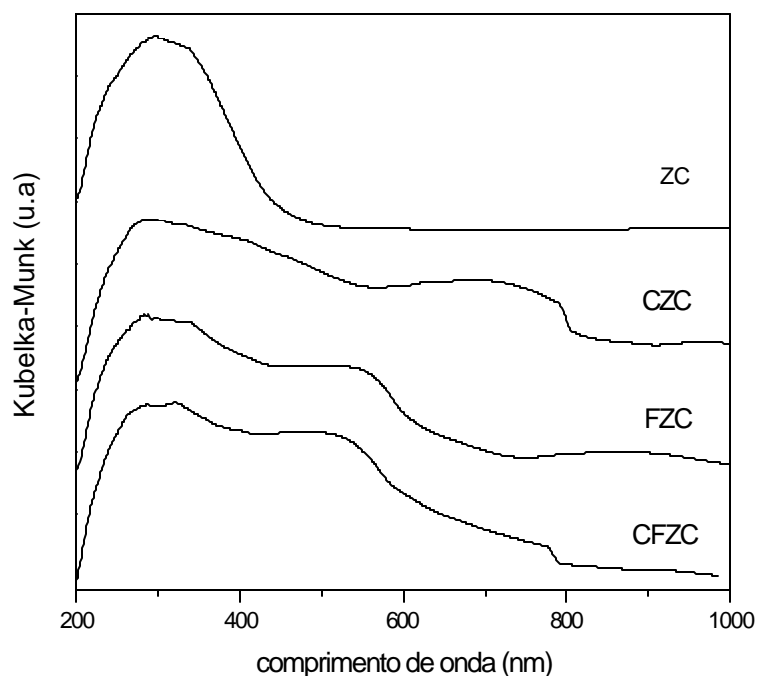


Figura 4.28. Espectros DRS UV-visível das amostras suportados em óxido de zircônio e cério. Amostra C: óxido de zircônio e cério puro; Amostras CZC, FZC e CFZC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio, respectivamente.

Por outro lado, a amostra contendo cobre apresentou um espectro com duas bandas de absorção: a primeira em 300 nm correspondente à transferência de carga entre os íons Cu^{2+} e os oxigênios superficiais do suporte e a segunda em 710 nm,

Resultados

relacionada à transição eletrônica entre orbitais d dos átomos de cobre em simetria octaédrica [109].

Na curva da amostra contendo ferro foram observadas duas bandas na região compreendida entre 200 e 400 nm e outra em 530 nm. A primeira delas (280 nm) está relacionada aos cátions Fe^{3+} isolados na superfície do suporte, enquanto aquela em 340 nm está se deve às espécies oligômeras $(\text{FeO})_n$. A terceira banda em comprimentos de ondas mais altos (530 nm) está relacionada à presença de aglomerados de óxido de ferro [119].

A amostra contendo os dois metais produziu um espectro similar, com diversas bandas correspondentes às espécies de cobre e ferro na região abaixo de 600 nm e a banda de transição eletrônica $d-d$ dos átomos de cobre [109,119]

4.3.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de monóxido de carbono quimissorvido

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier de monóxido de carbono quimissorvido, das amostras contendo cobre e cobre-ferro, são mostrados nas Figuras 4.29 e 4.30. Nota-se que, no espectro da amostra contendo apenas cobre, a banda de absorção do complexo entre os íons Cu^{+1} superficiais e a molécula de monóxido de carbono foi deslocada para regiões de maior energia (2115 cm^{-1}) quando comparado aos valores normalmente encontrados de $2100 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, sugerindo que as espécies de cobre na superfície estão em interação com o suporte. Os resultados obtidos da amostra contendo cobre e ferro mostraram uma curva com deslocamento no máximo de absorção da banda para 2125 cm^{-1} , indicando mudança das propriedades químicas das espécies de cobre, provocada pela adição do ferro na amostra.

Resultados

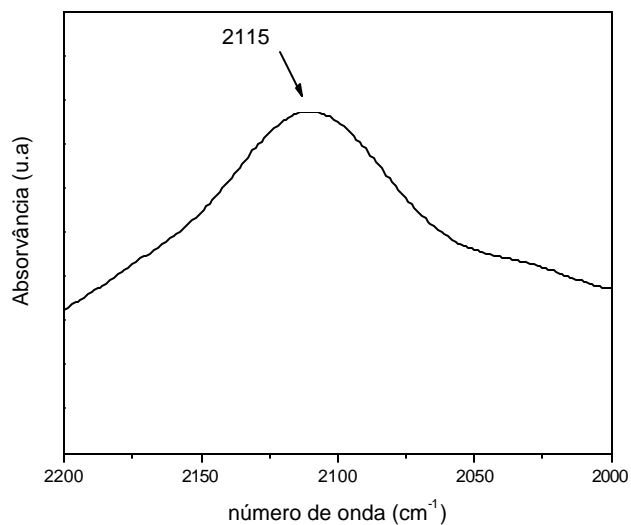


Figura 4.29. Espectro no infravermelho de monóxido de carbono quimissorvido da amostra de cobre suportado em óxido de zircônio e cério.

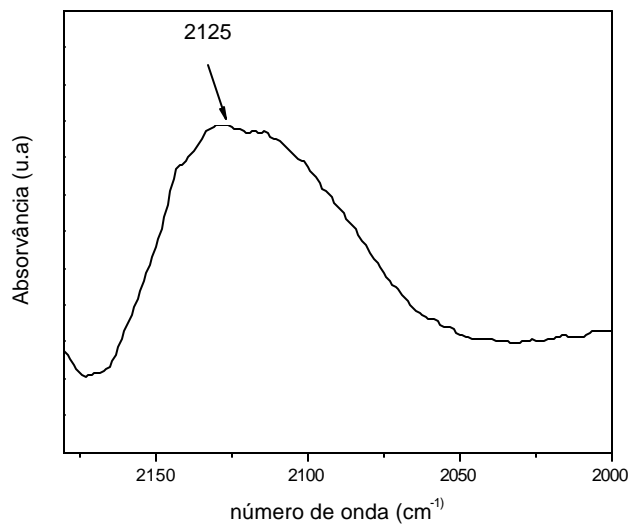


Figura 4.30. Espectro no infravermelho de monóxido de carbono quimissorvido da amostra de cobre e ferro suportado em óxido de zircônio e cério.

Resultados

4.3.8 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

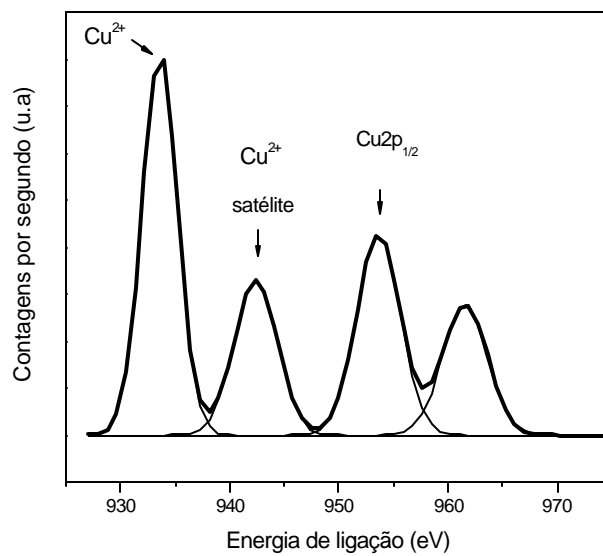
As energias de ligação dos elétrons internos do cobre, ferro, oxigênio, zircônio e cério, e a composição superficial dos catalisadores novos e usados encontram-se na Tabela 4.12.

Tabela 4.12. Energia de ligação dos eletros internos do cobre, ferro, oxigênio e cério e a composição superficial para os catalisadores novos e usados. Amostras CZC, FZC e CFZC cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxido de zircônio e cério, respectivamente.

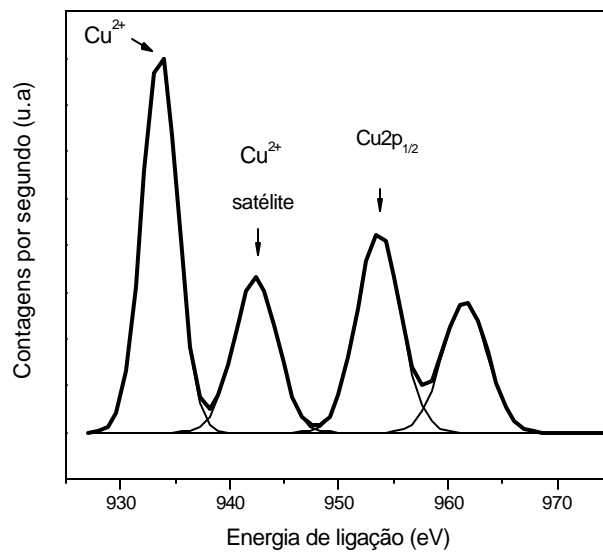
Amostra	Cu _{2p3/2}	Fe _{2p3/2}	O1s	Zr _{3d5/2}	Ce _{3d5/2}	Cu/ (Zr+Ce)	Fe/ (Zr+Ce)
CZC	933,8	-	529,7/530,3	182,2	881,7	0,62	-
CZC (usado)	933,6	-	529,5/530,1	182,4	881,5	0,55	-
FZC	-	710,6	529,7	182,2	881,6	-	0,43
FZC (usado)	-	710,4	529,6	182,4	881,7	-	0,27
CFZC	933,4	710,4	529,6/530,4	182,2	881,5	0,84	0,91
CZFC (usado)	933,5	710,6	529,6/530,4	182,3	881,6	0,63	0,64

As espécies de cobre superficiais nas Amostras CZC e CFZC, antes e após o teste catalítico, apresentam o estado de oxidação +2, como observado pelos valores de energia de ligação dos elétrons internos do nível 2p do cobre, $933,6 \pm 0,2$ eV. Os espectros de XPS do nível 2p do cobre dos catalisadores novos à base de cobre e cobre-ferro são mostrados na Figura 4.31.

Resultados



(a)



(b)

Figura 4.31. Espectros do nível 2p do cobre dos catalisadores de (a) cobre e (b) cobre-ferro suportados em óxido de zircônio e cério.

Resultados

Os espectros do nível 2p do ferro nos catalisadores novos e usados mostraram a presença deste metal no estado de oxidação +3, com energia de ligação de 710,4 eV [121]. O espectro do nível 2p do ferro da Amostra FZC, antes do teste catalítico, é mostrado na Figura 4.32.

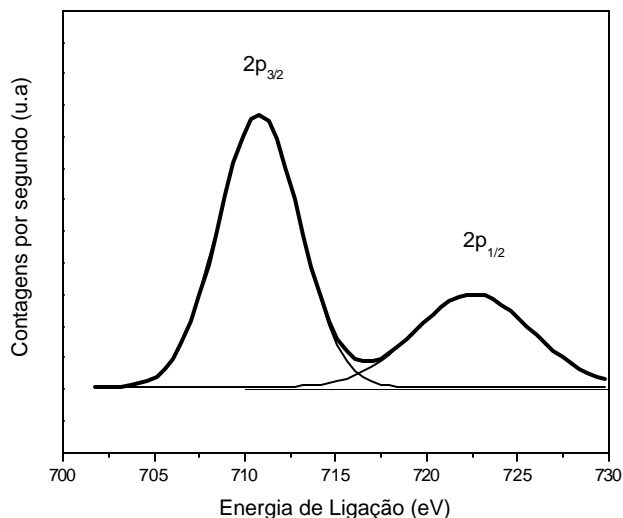


Figura 4.32. Espectros do nível 2p do ferro do catalisador de ferro suportado em óxido de zircônio e cério, antes do teste catalítico (Amostra FZC).

As energias de ligação do nível 1s do oxigênio mostraram a presença de dois tipos de átomos deste elemento. Nos espectros das amostras contendo cobre foram encontrados valores de $530,3 \pm 0,2$ eV e $529,7 \pm 0,2$ eV, correspondentes ao oxigênio do óxido de cobre e do óxido de cério superficiais, respectivamente [21]. A energia de ligação do nível 3d do zircônio, $184,2 \pm 0,2$, e 3d do cério ($881,4 \pm 0,2$) mostraram a presença desses elementos no estado de oxidação +4 [121].

A superfície da Amostra CZC mostrou-se mais rica em cobre do que a superfície do material à base de ferro, indicando que, no catalisador de cobre suportado, há um maior número de átomos expostos. Um comportamento distinto foi observado na amostra contendo os dois metais (CFZC), em que a superfície da amostra se mostrou mais rica em ferro do que cobre, indicando que o método de

Resultados

impregnação conduz a uma superfície do catalisador com um maior número de átomos de ferro expostos.

A quantidade de átomos de cobre e ferro na superfície mostrou uma diminuição durante os testes catalíticos, indicando a migração destas espécies para o interior do sólido.

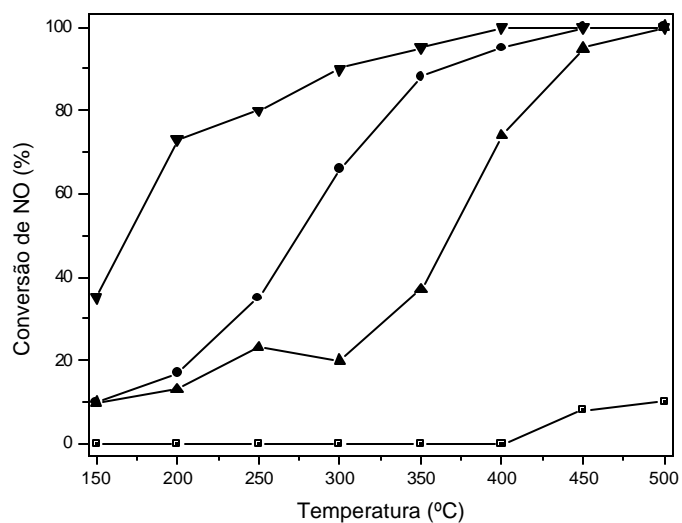
4.3.9 Avaliação do desempenho dos catalisadores

As curvas de conversão de óxido nítrico e monóxido de carbono, em função da temperatura da reação, dos catalisadores à base de zircônio e cério são mostradas na Figura 4.33. O óxido misto de zircônio e cério foi inativo em temperaturas inferiores a 400°C, alcançando, a 500°C, 18% de conversão de óxido nítrico e 15% de conversão de monóxido de carbono.

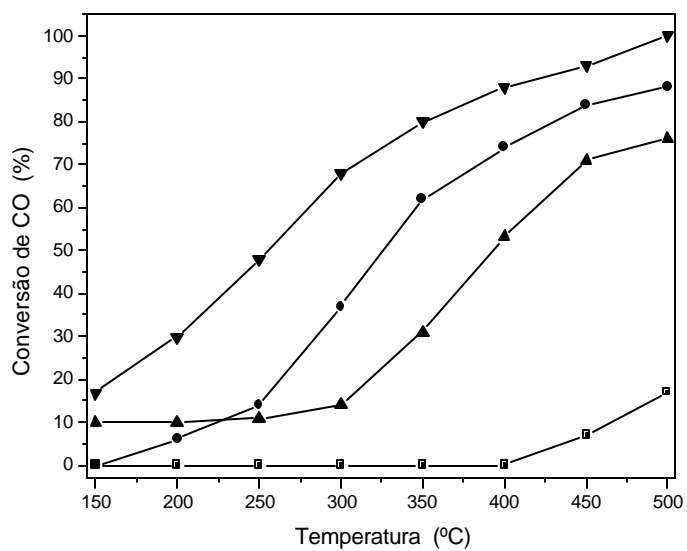
No caso da amostra contendo apenas cobre, a conversão de óxido nítrico aumentou levemente até 300°C, alcançando 20% de conversão nesta temperatura. Após este valor, a conversão de óxido nítrico aumentou rapidamente, alcançando 100% em 500°C. A conversão de óxido nítrico sobre a amostra contendo ferro foi superior àquela observada com a amostra de cobre, crescendo rapidamente mesmo em baixas temperaturas de operação e alcançando 100% de conversão a 450°C. O catalisador contendo os dois metais mostrou-se mais ativo do que os monometálicos e esta amostra foi capaz de converter cerca de 35% do óxido nítrico, a 150°C. Notou-se que a conversão aumentou rapidamente até 250°C, alcançando o valor 90% de conversão. Após esta temperatura, a conversão aumentou levemente até alcançar 100%, a 400°C.

As atividades dos catalisadores na conversão de monóxido de carbono aumentaram com a temperatura de operação. A exceção observada foi na Amostra FZC, que apresentou conversão de 10% de monóxido de carbono entre 150 e 300°C, enquanto as Amostras CZC e CFZC apresentaram um aumento na conversão de monóxido de carbono nesta faixa de temperatura. A amostra contendo os dois metais foi a mais ativa na conversão do monóxido de carbono, seguido pelos sólidos contendo ferro, cobre e pelo suporte puro.

Resultados



(a)



(b)

Figura 4.33. Conversão de óxido nítrico (a) e monóxido de carbono (b) em função da temperatura das amostras à base de zircônio. (∇) óxido de zircônio e cério puro, (●) cobre suportado, (▲) ferro suportado e (◻) cobre e ferro suportados em óxido de zircônio e cério, respectivamente.

Resultados

As amostras contendo cobre (CZC) e ferro (FZC) não levaram à conversão total (100%) de monóxido de carbono na faixa de temperaturas estudadas, sendo esta somente alcançada pela Amostra CFZC a 450°C. Foi observado que independente da temperatura de reação e do tipo de catalisador utilizado, as conversões de óxido nítrico foram sempre superiores às de monóxido de carbono, devido à reação de decomposição do óxido nítrico [71].

Resultados

5.0 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Catalisadores de cobre e ferro suportado em óxido de zircônio, cério e óxido de zircônio e cério, foram convenientemente preparados por técnicas de precipitação e impregnação. Nestes sólidos, os teores de cobre e ferro mostraram diferenças em função do suporte utilizado. Nas amostras suportadas em óxido de zircônio, e no suporte de zircônio e cério, os teores de cobre e ferro foram próximos aos nominais (5% m/m). Nas amostras suportadas em óxido de cério, os teores de cobre foram mais elevados do que os de ferro, sendo o primeiro, próximo ao valor nominal. Estas diferenças podem estar relacionadas ao processo de impregnação dos metais nos suportes, principalmente durante a etapa de retirada do excesso de solvente da solução impregnante, em que parte do metal pode ter sido perdido pela sua deposição nas paredes do balão do rotaevaporador.

Foi observada a presença da mistura de fases tetragonal e monoclinica no óxido de zircônio, o que está de acordo com trabalhos anteriores [136,137]. Está bem estabelecido que o zircônio é um material que apresenta polimorfismo, sendo as fases tetragonal, a monoclinica e a cúbica as mais comuns [105]. Os estudos termodinâmicos mostraram que a fase monoclinica é mais estável em baixas temperaturas, seguida das fases tetragonal e cúbica do óxido de zircônio [137]. Entretanto, Zhang et al. [138] mostraram que a fase tetragonal pode ser obtida em condições metaestáveis, quando o material é preparado a partir da precipitação de soluções aquosas, ou por decomposição térmica dos sais precursores. A explicação para este comportamento está relacionado ao tamanho médio das partículas formadas, devido a alterações na energia livre de Gibbs superficial, similaridades estruturais entre o material de partida e o óxido de zircônio na forma tetragonal, forças de tensão geradas e vacâncias na rede cristalina [137].

Discussão dos resultados

Foi também observado que a incorporação de espécies tais como Y^{3+} , La^{3+} e Ce^{4+} [105, 139], em quantidades suficientes para a formação de soluções sólidas, previne a transição da fase tetragonal para a monoclinica, como observado na amostra contendo zircônio e cério, obtida no presente trabalho. A estabilização da fase tetragonal resulta da presença de vacâncias nas posições ocupadas pelo oxigênio na estrutura cristalina do material, permitindo que os cátions Ce^{4+} acomodem-se nestas posições e, devido ao raio iônico elevado do cério [140, 141], promovam a dilatação da cela unitária do óxido de zircônio, levando a uma diminuição na energia livre de Gibbs superficial entre as partículas e promovendo a estabilização da fase tetragonal. A quantidade de dopante necessário para a estabilização da fase tetragonal depende da natureza do mesmo e, de modo mais importante, do método de preparação empregado. Para a estabilização pela ação do íons Ce^{4+} , por exemplo, é necessário um mínimo de 9% em mol [105], valor bastante inferior ao teor nominal de 50%, utilizado na síntese do material do presente trabalho. Estes resultados confirmam que o cério atua como promotor estrutural, retardando a transição de fase tetragonal a monoclinica a uma temperatura mais elevada, nas amostras do presente trabalho.

Neste trabalho, utilizou-se uma metodologia alternativa para a preparação do óxido de cério. A utilização de métodos de preparo do óxido de cério por decomposição térmica de sais precursores [142] e a partir da precipitação de soluções aquosas à temperatura ambiente, utilizando-se longos períodos de tempo de maturação do gel formado [143], conduz a materiais com áreas superficiais específicas mais baixas do que $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e constituídas pela fase cristalina cúbica. A metodologia de preparo utilizando o meio reacional a 60°C e 4 h de maturação do gel formado, empregada no presente trabalho, conduziu a um material com área superficial específica na ordem de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, o que indica que este método é adequado para a obtenção de suportes de suportes catalíticos.

Entretanto, a utilização de uma temperatura elevada, durante a precipitação do precursor do óxido de cério, é a variável mais significativa na obtenção do óxido de cério com elevada área superficial específica e está relacionado à alteração das propriedades termodinâmicas e a cinética envolvida nos processos de nucleação dos cristais formados, provocando uma diminuição no tamanho médio e na distribuição do

Discussão dos resultados

tamanho de partículas, favorecido pelo processo de re-dissolução de agregados maiores e a posterior deposição destes na superfície do gel precursor do suporte [144].

As espécies de cobre e ferro distribuíram-se nos catalisadores basicamente de duas maneiras distintas, em função do suporte (i) formando espécies altamente dispersas na superfície das amostras ou (ii) formando agregados de óxido de cobre e ferro. Quando depositado sobre o óxido de zircônio, o óxido de cobre formou agregados com tamanhos distintos e/ou baixa cristalinidade. Entretanto, sobre o suporte contendo zircônio e cério, observou-se a formação de agregados maiores e cristalinos. Por outro lado, o óxido de cério mostrou-se o suporte mais adequado para a formação de espécies de cobre altamente dispersas sobre o suporte. Estes resultados sugerem que uma parte do cobre depositado na superfície do óxido se deposita por interação com o suporte, produzindo espécies altamente dispersas e, posteriormente, tem-se início à formação de partículas maiores em torno de um núcleo de cristalização, favorecendo o aparecimento do óxido de cobre durante o processo de calcinação das amostras. O óxido de ferro está presente como agregados com baixo grau de cristalinidade e/ou com tamanho médio inferior ao limite de detecção de difração de raios X.

A redutibilidade das espécies metálicas sofreram influência do suporte utilizado, sendo o efeito mais pronunciado nas amostras de cobre suportado. No material à base de cobre suportado em óxido de zircônio, existem espécies metálicas com diferentes forças de interação com o suporte, relacionada às diferentes forças de interação entre os íons Cu^{2+} e O^{2-} em baixa coordenação (tri ou tetra-coordenado) [145]. A existência do par redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ no óxido de cério tornou o processo de redução do cobre mais fácil [146]. A separação entre os eventos de redução e o deslocamento dos picos a temperaturas mais altas, quando o cobre encontra-se sobre o óxido misto, mostrou que existem espécies de cobre com diferentes graus de interação com o suporte. Nas amostras contendo os dois metais, um envolvimento cooperativo entre o ferro e cobre favorece, após as etapas de secagem e calcinação, a formação de ligações do tipo Cu-O-Fe [147]. Este efeito sinérgico entre os metais promove um aumento na redutibilidade do sólido. A superposição dos picos de redução em conjunto com as regras de Hume-Rothery sugere a formação de ligas substitucionais entre o cobre e o ferro [148].

Discussão dos resultados

O monóxido de carbono foi quimissorvido linearmente sobre sítios ativos de cobre na superfície dos catalisadores, independente do suporte utilizado, e as propriedades químicas deste metal não foram alteradas por estes suportes. Por outro lado, a deposição deste metal no suporte misto de zircônio e cério (Amostra CZC) promove a formação de sítios ativos de cobre com diferentes densidades eletrônicas. O efeito sinérgico entre o cobre e o ferro diminui a capacidade do primeiro em estabilizar a ligação $\text{Cu} = \text{C} = \text{O}$, favorecendo uma diminuição na força de ligação entre o cobre e o carbono. Deste modo, pode-se inferir que nas amostras contendo os dois metais, as espécies encontram-se, provavelmente, formando compostos do tipo $\text{Cu}^{\delta+} - \text{O} - \text{Fe}^{\delta-}$, tornando o cobre mais redutível, como foi constatado por TPR. A existência de espécies de Cu^+ , observadas por meio destes experimentos, nas amostras suportadas em óxido de zircônio e óxido de zircônio e de cério se deve provavelmente a uma parcial redução da superfície dessas amostras durante as etapas de pré-tratamento e admissão do monóxido de carbono.

De modo geral, foi observado que os metais migram da superfície para o interior do sólido durante os testes catalíticos, exceção observada para os catalisadores à base de óxido de cério, indicando que estes catalisadores são mais estáveis ao longo da reação. O ferro, o zircônio e o cério mostraram – se quimicamente estáveis durante a reação, visto que os estados de oxidação não foram alterados, indicando que a estrutura local foi mantida. Por outro lado, o cobre somente apresentou modificações em seu ambiente químico nas amostras à base de cério, onde passou de estado de oxidação +1 a +2.

Todos os catalisadores foram ativos na redução do óxido nítrico com monóxido de carbono e a atividade catalítica aumentou com a temperatura de reação em todos os casos.

A atividade dos catalisadores à base de cobre pode ser explicada considerando o mecanismo proposto por London e Bell [71, 150]. Eles conduziram estudos de FTIR *in situ* e mostraram que, durante a reação, somente o óxido nítrico sofre dissociação, sendo os íons Cu^{2+} sítios aceptores do óxido nítrico, enquanto os íons Cu^+ funcionariam como centros aceptores do monóxido de carbono e a recepção dos átomos de oxigênio provenientes das moléculas de óxido nítrico decompostas

Discussão dos resultados

completando o ciclo redox que ocorre durante a reação. Essas observações mostram que a atividade dos catalisadores na redução do óxido nítrico é aumentada quando a superfície do catalisador encontra-se parcialmente reduzida ou é composta por espécies ativas eletrodeficientes, sendo dependente da existência de dois tipos de sítios catalíticos na superfície dos sólidos, sendo o mecanismo de reação de duplo sítios catalítico.

Nas amostras à base de ferro, o óxido nítrico sofre dissociação parcial sobre sítios metálicos parcialmente reduzidos e não-saturados, formando sítios catalíticos parcialmente oxidados, $Fe^{(3-x)+}$, gerando óxido nitroso e íons nitrito, NO_2^- . Em uma etapa posterior, outra molécula de óxido nítrico quimissorve-se neste sítio, produzindo espécies mono e bi coordenadas sofrendo dissociação e reagindo com as moléculas de monóxido de carbono adsorvidas sobre os íons Fe^{2+} formando dióxido de carbono [151].

Neste trabalho, o desempenho superior das amostras contendo cobre e ferro está relacionado à presença de novas espécies mais ativas, resultantes da interação entre os dois metais. A existência dessas espécies mais redutíveis modificam os parâmetros cinéticos, favorecendo o aumento da velocidade da reação tornando as amostras contendo os dois metais, mais ativas.

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a deposição de cobre e ferro sobre óxidos de zircônio e cério conduz a materiais com propriedades catalíticas apropriadas para a redução do óxido nítrico e a oxidação do monóxido de carbono. A amostra contendo cobre e ferro depositado sobre o óxido de cério mostrou-se a mais promissora para uma aplicação comercial, podendo ser misturada diretamente ao catalisador de FCC, promovendo o abatimento dos óxidos de nitrogênio e do monóxido de carbono.

6.0 CONCLUSÕES

6.1. A preparação de óxidos de zircônio, cério e do óxido formado pelo zircônio e cério, por hidrólise de oxiclreto de zircônio e nitrato de cério seguido de envelhecimento, conduz à formação de sólidos com elevadas áreas superficiais específicas, com valor médio de $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. O óxido de zircônio formado é constituído das fases tetragonal e monoclinica, enquanto o óxido de cério é formado pela fase cúbica. No sólido contendo os dois metais, a presença do cério estabiliza a fase tetragonal do óxido de zircônio. O método empregado possuiu a vantagem de reduzir os longos tempos de preparo, geralmente 48 h, empregado normalmente na obtenção destes materiais.

6.2. A impregnação do óxido de zircônio com soluções de acetato de cobre e/ou nitrato de ferro leva à formação de espécies altamente dispersas na superfície dos catalisadores e de agregados cristalinos de óxido de cobre, com diferentes graus de cristalinidade e com diferentes interações com os suportes. Não foram observadas fases cristalinas de óxido de ferro, o que pode estar relacionado à presença de espécies altamente dispersas no catalisador ou à formação de pequenos agregados e/ou não cristalinos aos raios X. Nos catalisadores bimetálicos, a adição de ferro altera as propriedades químicas do cobre, levando a uma diminuição da sua densidade eletrônica, tornando-o mais redutível. O óxido de zircônio estabiliza o cobre no estado de oxidação 2+ e o ferro no estado de oxidação 3+.

6.3 Impregnando-se o óxido de cério com soluções de acetato de cobre e/ou nitrato de ferro obtém-se espécies altamente dispersas e agregados cristalinos de óxido de cobre, detectáveis por raios X, com diferentes interações com os

Conclusões

suportes. Entretanto, não foram observadas fases cristalinas de óxido de ferro provavelmente devido ao pequeno tamanho e/ou baixa cristalinidade das partículas não detectável aos raios X. A adição de ferro, aos catalisadores de cobre, altera as propriedades químicas do desse metal, diminuindo sua densidade eletrônica e tornando-o mais redutível. O óxido de cério estabiliza o cobre no estado de oxidação (+1) na superfície da amostra devido às propriedades redox do par Ce^{4+}/Ce^{3+} .

6.4 A impregnação do óxido de zircônio e cério por acetato de cobre produziu agregados de óxido de cobre, cristalinos aos raios X, com diferentes interações com os suportes e menos redutíveis quando comparados aos suportes de óxido de zircônio e cério puros. Por outro lado, a impregnação do suporte com nitrato de ferro formou espécies altamente dispersas na superfície das amostras e não cristalinas aos raios X. Nestes sólidos, o cobre está estabilizado no estado de oxidação 2+ e o ferro no estado de oxidação 3+.

6.5. Catalisadores à base de cobre e/ou ferro, suportados em óxidos de zircônio, de cério e o óxidos de cério e zircônio foram ativos na redução do óxido nítrico utilizando monóxido de carbono como agente redutor. Os catalisadores bimetálicos foram os mais ativos comparando-se o mesmo suporte, seguida daquelas contendo ferro e daqueles contendo cobre. O óxido de cério foi o suporte mais adequado para a redução do óxido nítrico com monóxido de carbono. A maior densidade de sítios catalíticos parcialmente reduzidos, e a capacidade de facilitar o ciclo redox de redução e oxidação, nas amostras de cobre e ferro suportados em óxido de cério, confere a esses sólidos características adequadas para o seu emprego como catalisadores nessa reação. Estes materiais podem ser convenientemente empregados em plantas industriais de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) para o abatimento simultâneo desses poluentes.

PERSPECTIVAS

Para dar continuidade ao desenvolvimento de materiais alternativos, que possam ser empregados em unidades comerciais de craqueamento catalítico em leito fluidizado, sugerem-se os seguintes estudos:

- ❖ Avaliar o efeito do teor de zircônio no desempenho dos catalisadores de cobre e ferro suportados em óxido de cério na reação de redução do óxido nítrico utilizando monóxido de carbono como agente redutor.

- ❖ Avaliar o efeito da velocidade espacial no desempenho dos catalisadores na reação de redução do óxido nítrico utilizando monóxido de carbono como agente redutor.

- ❖ Avaliar o desempenho dos catalisadores em condições operacionais próximas às industriais, utilizadas em plantas de craqueamento catalítico em leito fluidizado: temperaturas entre 700 e 750°C, concentração de vapor d'água entre 3 e 10%, teor de oxigênio entre 0,2 e 3% e teor dióxido de carbono entre 200 e 700 ppm.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CENTI, G.; PERATHONER, S., Nature of active species in copper-based catalysts and their chemistry of transformation of nitrogen oxides. **Appl. Catal. A.** v.132, p.179-259, 1995.
- [2] BAIRD, C. **Environmental Chemistry**, 2nd edition, New York, W.H. Freeman & Company, 1999.
- [3] Centi, G.; Cerrato, G.; D'Angelo, S.; Finard, U.; Giamello, E.; Morterra, C.; Perathoner, S. Catalytic behavior and nature of active sites in copper-on-zirconia catalysts for the decomposition of N₂O. **Catal. Today**, v.27, p. 265-270, 1996.
- [4] WEI, J. Catalysis for motor vehicle emissions. In: **Adv. in Catalysis, New York:** Academic Press, v. 24, 1975.
- [5] DWYER, F.G. Catalysis for control of automotive emissions. **Catal. Reviews**, v.6, n.2, p. 261-291, 1972.
- [6] SADEGHBEIGI, R. *Handbook of Fluid Catalytic Cracking*, Houston, Gulf Publishing Company, 1997.
- [7] BABICH, I.V.; SESHAN K; LEFFERTS, L. Nature of nitrogen specie in coke and their role in NO_x formation during FCC catalyst regeneration. **Appl. Cata. B: Environ.**, v. 59, 205-211, 2005.
- [8] NAKATSUKI, T.; MIYAMOTO, A. Removal technology for nitrogen oxides and sulfur oxides from exhaust gases. **Catal. Today**, v.10, p.21-31, 1991.

Referências Bibliográficas

- [9] 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.
- [10] FORZATTI, P. Environmental catalysis for stationary applications. **Catal. Today**, v.62, p.51-65, 2000.
- [11] KLIMISCH, R.K.; BARNES, G.J. Chemistry of catalytic nitrogen oxide reduction in automotive exhaust gas. **Environ. Sci. Technol.**, v. 6, p.543-548, 1972.
- [12] HECK, R.M.; FARRAUTO, R.J. *Catalytic air pollution control commercial technology*. New York: van Nostrand Reinhold, 1995, p. 175.
- [13] BATISTA, M.S.; MELO, R.A.A.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZALEZ, E.A. A Cu/Al – MCM – 41 mesoporous molecular sieves – application in the abatement of No in exhaust gases. **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 22, p. 433 – 442, 2005.
- [14] TROA, Y.; BURGER, B.; WEITKAMP, J. Oscillation of NO_x concentration in its selective catalytic reduction on platinum containing zeolite catalysts. In: **in surface science and catalysis**, v. 130, p. 1457-1462, 2000.
- [15] EPLING, W.S.; CAMPBELL, L.E.; YEZERETS, A.; CURRIER, N.W.; Parks, J.E. II. Overview of the fundamental reactions and degradation mechanism of NO_x storage / reduction catalysts. **Catal. Reviews**, v.46, p.163, 2004.
- [16] MA, L.; LUO, M.; CHEN, S. Redox behavior and catalytic properties of CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts. **Appl. Catal. A: General**, v.242, p.151-159, 2003.
- [17] PINEDA, M.M.; CASTILLO, S.; LÓPEZ, T.; BORBOA, R.G.C. and NOVARO, O. Synthesis, characterization and catalytic activity in the reduction of NO by CO

Referências Bibliográficas

on alumina–zirconia sol–gel derived mixed oxides. **Appl. Catal. B.**, v.21, p.79-88, 1999.

- [18] Hu, Y.; Dong, L.; Sheng, M.; Liu, D.; Wang, J.; Ding, W and Chen, Y. Influence of supports on the activities of copper oxide species in the low-temperature NO+CO reaction **Appl. Catal. B.**, v.31, p.61-69, 2001.
- [19] OKAMOTO, Y.; GOTOH, H. Copper-zirconia catalysts for NO---CO reactions. **Catal. Today**, v.36, p.71-79, 1997.
- [20] KASPAR, J.; FORNASIEIRO, P.; GRAZIANI, M., Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis **Catal. Today**, v. 50, p.285-298, 1999.
- [21] XIAOYUAN, J.; LIPING, L.; YINGXU, C.; XIAOMING, Z., Effects of CuO/CeO₂ and CuO/?-Al₂O₃ catalysts on NO + CO reaction **J. Molec. Catal. A: Chemical**, v.197, p.193-205, 2003.
- [22] EGUCHI, K.; WATABE, M.; MACHIDA, M.; ARAI, H. Selective removal of NO by absorption in mixed oxide catalysts. **Catal. Today**, v.27, p.297-305, 1996.
- [23] RANGA, R.G.; KASPAR, J.; MERIANI, S.; Di MONTE, R.; GRAZIANI, M., NO decomposition over partially reduced metallized CeO₂-ZrO₂ solid solutions, **Catal. Lett.**, v. 24, p. 107-112, 1994.
- [24] FORNASIERO, P.; DI MONTE, R.; RAO, G.R.; KASPAR;J.; MERIANI, S.; TROVARELLI, A.; GRAZIANI, M. Rh-Loaded CeO₂-ZrO₂ Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties. **J. Catal.**, v.151, p.168-177, 1995.

Referências Bibliográficas

- [25] DAMYANOVA, S.; BUENO, J.M.C. Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts. **Appl. Catal. A: General**, v.253, p.135-150, 2003.
- [26] HOLMGREN, A.; ANDERSON, B. Oxygen Storage Dynamics in Pt/CeO₂/Al₂O₃Catalysts. **J. Catal.**, v.178, p.14-25, 1998.
- [27] FARRAUTO, R.J.; Heck, R.M., Catalytic converters: state of the art and perspectives. **Catal. Today**, v.51, p. 351-360, 1999.
- [28] MONTEIRO, R.S.; DIEGUEZ, L.C.; SCHMAL, M., The role of Pd precursors in the oxidation of carbon monoxide over Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. **Catal. Today**, v.65, p. 77-89, 2001.
- [29] SOHIER, M.P.; WROBEL, G.; BONNELLE, J.P.; MARCQ, J.P., Hydrogenation catalysts based on nickel and rare earths oxides : I. Relation between cations nature, preparation route, hydrogen content and catalytic activity. **Appl. Catal.**, v.84, p.169-186, 1992.
- [30] CHENG, W-C.; KIM, G.; PETERS, A.W. Environmental fluid catalytic cracking technology. **Catal. Rev-Sci. Eng.**; 40 (1&2), p. 39-79, 1998.
- [31] HARDING, R.H.; PETERS, A.W.; NEE, J.R.D. New developments in FCC catalyst technology. **Appl Catal. A: General**, v.221, p.389-396, 2001.
- [32] GAMBICKI, S. Future Directions in Oil Refining. **Stud. Surf. Sci. Catal.** v.130, p.147, 2000.
- [33] SOTELO-SALAZAR, D.; MAYA-YESCAS, R.; Effect of hydrotreating FCC feedstock on product distribution. **Catal. Today**, v.98, p. 272-280, 2001.

Referências Bibliográficas

- [34] BRUNET, S.; MEY, D.; PÉROT, G.; BOUCHY, C.; DIEHL, F. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. **Appl Catal. A: General**, v.278, p.143-172, 2005.
- [35] KAUFMANN, T.G.; KALDOR, A.; STUNTZ, G.F.; KERBY, M.C.; ANSELL, L.L.; Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels. **Catal Today**, v.62, p.77-90, 2000.
- [36] MILLER, J.T.; REAGAN, W.J.; KADUK, J.A.; MARSHALL, C.L.; KROPF, A.J., Selective Hydrodesulfurization of FCC Naphtha with Supported MoS₂ Catalysts: The Role of Cobalt **J. Catal.** V.193, p. 123-131, 2000.
- [37] BABICH, I.V.; MOULIJN, J.A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, **Fuel**, v.82, p. 607-631, 2003.
- [38] Morrison, R.; Boyd, R.; *Química Orgânica*, Lisboa, 13^a edição, Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.
- [39] GATES, B.C.; KATZER, J.R.; SCHUIT, G.G., *Chemistry of Catalytic Processes*. New York, McGraw-Hill, 1979.
- [40] SOLOMONS, T.W.G. *Química Orgânica*, Vol. 1, Rio de Janeiro , Ed. LTC, 1996.
- [41] VENUTO, P.B. ; HABIB, E.T., *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*. New York: Marcel Dekker Inc., 1979.
- [42] MYRSTAD, T. ; SELJESTOKKEN, B.; ENGAN, H.; RYTER, E. Effect of nickel and vanadium on sulphur reduction of FCC naphtha. **Appl Catal. A: General**, v.192, p. 299-305, 2000.

Referências Bibliográficas

- [43] TRUJILLO, C.A.; URIBE, U.N.; KNOPS-GERRITS, P.-P.; OVIEDO, L.A.; JACOBS, P.A., **The Mechanism of Zeolite Y Destruction by Steam in the Presence of Vanadium** *J. Catal.*, v.168, p. 1-15, 1997.
- [44] SCHERZER, J. L. *Octane-Enhancing Zeolitic FCC Catalysis: Scientific and Technical Aspects*, New York, Dekker, 1990.
- [45] MARCILLY, C. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v.135, p. 77, 2001.
- [46] SONG, C. ; MA, X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Appl Catal. B: Environ.*, v.41, p.207-238, 2003.
- [47] BHATTACHARYYA, A.B. **Catalytic** SO_x abatement: the role of magnesium aluminate spinel in the removal of SO_x from fluid catalytic cracking (FCC) flue gas *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.27, p.1356-1360, 1988.
- [48] ZHAO, X.; PETERS, A.W.; WEATHERBEE, G.W. Nitrogen Chemistry and NO_x Control in a Fluid Catalytic Cracking Regenerator. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.36, p.4535-4542, 1997.
- [49] AGRAWAL, B.B.; GULATI, I.B.; **Pet. Hydrocarbons**, v. 6, n.4, p. 193, 1972.
- [50] DOUGAN, T.J.; ALKEMADE, U.; LAKHANPAL, B.; BOOCK, L.T., New vanadium trap proven in commercial trials, *Oil Gas J.*, v.92, p.81-88, 1994.
- [51] NIELSEN, R.H.; DOOLIN, P.K. Metals passivation. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v.76, p. 339-384, 1993.
- [52] OCCELLI, M.L. Vanadium zeolite interactions in fluidized cracking catalysts. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v.33, p.241-280, 1991.

Referências Bibliográficas

- [53] WORMSBECHER, R.F.; PETERS, A.W.; MASELLI, J.M., Vanadium poisoning of cracking catalysts: Mechanism of poisoning and design of vanadium tolerant catalyst system **J. Catal.**, v.100, p.130-137, 1986.
- [54] PINE, L.A. Vanadium-catalyzed destruction of USY zeolites. **J. Catal.**, v.125, p.514-524, 1990.
- [55] MYRSTAD, T. Effect of vanadium on octane numbers in FCC-naphtha . **Appl Catal. A: General**, v.155, p.87-98, 1997.
- [56] PETERS, A.W.; ZHAO, X.; WEATHERBEE, G.W.; **National Petroleum Refiners Association Meeting**, 1995.
- [57] MILLER, R.B.; JOHNSON, T.E.; TIFFIN, E.; SANTNER, C.R.; CHRIS, R.; AVIDAN, A.A.; BEECH, J.H., **NRPA Annual Meeting**, *San Antonio*, 1996.
- [58] LLIOPOULOU, E.F.; EFTHIMIADIS, E.A.; VASALOS, I.A.; BARTH, J.-O.; LERCHER, J.A. Effect of Rh-based additives on NO and CO formed during regeneration of spent FCC catalyst. **Appl Catal. B: Environ.**, v.47, p.165-175, 2004.
- [59] ZHAO, X.; PETERS, A.W.; WEATHERBEE, G.W., Nitrogen Chemistry and NO_x Control in a Fluid Catalytic Cracking Regenerator. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.36, p.4535, 1997.
- [60] BASSILAKIS, R.; ZHAO, Y.; SOLOMON, P.R.; SERIO, M.A., Sulfur and nitrogen evolution in the Argonne coals. Experiment and modeling. **Energy Fuels**, v.7, p.710-720, 1993.
- [61] WOJTOWICZ, M.A.; PELS, J.R.; MOULIJIN, J.A. Combustion of coal as a source of N₂O emission. **Fuel Process Technol**, v.34, p.1-71, 1993.

Referências Bibliográficas

- [62] FURIMSKY, E.; NIELSEN, M.; JURASEK, P.; SERIO, M.A., Formation of nitrogen-compounds from nitrogen-containing rings during oxidative regeneration of spent hydroprocessing catalysts. **Energy Fuels**, v.9, p.439-447, 1995.
- [63] ZEUTHEN, P.; BLOM, B.; MASSOTH, F. E. Temperature-programmed sulfidation and oxidation of Ni-Mo/alumina catalysts and reaction with ammonia **Appl Catal.**, v.68, p.117-130, 1991.
- [64] THOMAS, K.M. A review of NO_x reduction on zeolitic catalysts under diesel exhaust conditions **Fuel**, v.76, p. 507-515, 1995.
- [65] MANAHAN, S.E. *Environmental Chemistry*, 6th edition, Florida, Lewis Publishers, 1994.
- [66] PÉREZ-RAMÍREZ, J.; KAPTEIJN, F.; SCHÖFFEL, K.; MUOLIJN, J.A. Formation and control of N₂O in nitric acid production: Where do we stand *today* **Appl Catal. B: Environ.**, v. 44, p. 117-151, 2003.
- [67] KAVANAUGH, M. Estimates of future CO, N₂O and NO_x emissions from energy combustion, **Atmos. Environ.**, v.21, p.463-468, 1987.
- [68] CRUTZEN, P.J.; HOWARD, C.J. The effect of the HO₂+NO reaction rate constant on one-dimensional model calculations of stratospheric ozone perturbations. **Pure Appl. Geophys.**, V.116, p.497-510, 1978.
- [69] RAMANATHAN, V.; CICERONE, R.J.; SINGH, H.H.; KIEL, J.T. **J. Geophys. Res.**, v.90, p.5547, 1985.
- [70] BUSCA, G.; LUCA, L.; GIANGUIDO, R.; BERTI, F. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review **Appl. Catal B: Environ.**, v.18, p. 1-36, 1998.

Referências Bibliográficas

- [71] PARVULESCU, V.I.; GRANGE, P.; DELMON, B. Catalytic removal of NO
Catal. Today, v.46, p. 233-316, 1998.
- [72] BUTLER, A.R.; WILLIAMS, D.L.H., The physiological-role of nitric oxide. **Chem. Soc. Rev.**, p.233-241, 1993.
- [73] SILLMAN, S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, **Atmos. Environ.**, v. 33, p. 1821-1845, 1999.
- [74] NAKATSUJI, T.; MIYANOMOTO, A., **Removal technology for nitrogen oxides and sulfur oxides from exhaust gases. Catal Today.**, v.10, p.21-31, 1991.
- [75] HECK, R.M. Catalytic abatement of nitrogen oxides: stationary applications. **Catal. Today**, v.53, p. 519-523, 1999.
- [76] NAKAJIMA, F.; HAMADA, I, The state-of-the-art technology of NO_x control
Catal. Today, v.29, p. 109-115, 1996.
- [77] BOSCH, H.; JANSSEN, F. Formation and control of nitrogen oxides. **Catal. Today**, v.2, p.369-379, 1988.
- [78] BAUERLE, G.L; WU, S.C.; NOBE, K. Parametric and Durability Studies of NO_x Reduction with NH₃ on V₂O₅ Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, v.17, p.117-122, 1978.
- [79] PEARSON, I.M.; RYU, H.; WONG, W.C.; NOBE, K., "Chemical Mixed" catalysts **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, V.22, p.381-382, 1983.
- [80] SHIKADA, T.; FUJIMOTO, K.; KUNUGI, T.; TOMINAGA, H.; KANEKO, S.; KUBO, Y. Reduction of nitric oxide with ammonia on vanadium oxide catalysts

Referências Bibliográficas

supported on homogeneously precipitated silica-titania. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, v.20, p.91-95, 1981.

[81] TOPSOE, N.-Y.; SLABIAK, T.; CLAUSEN, B.S.; SRNAK, T.Z.; DUMESIC, J.A., Influence of water on the reactivity of vanadia/titania for catalytic reduction of NO_x **J. Catal.**, v.134, p.742-746, 1992.

[82] LINTZ, H.G; TUREK, A., Intrinsic kinetics of nitric oxide reduction by ammonia on a vanadia-titania catalyst. **Appl. Catal. A: General**, v.85, p. 13-35, 1992.

[83] Wachs, I.E.; Deo, G.; Weckhuysen, B.M.; Andreini, A.; Vuurman, M.A.; de Boer, M.; Amiridis, M.D., Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Supported Vanadia Catalysts, **J. Catal.**, v.161, p. 211-221, 1996.

[84] YOSHIDA, N.; HAMADA, I., Jpn. Patent 03114545, 1991.

[85] LOMBARDO, S.J.; FINK, T.; IMBIHL, R.; Simulations of the NO+NH₃ and NO+H₂ reactions on Pt(100): Steady state and oscillatory kinetics, **J. Chem. Phys.**, v.98, p.5526-5539, 1993.

[86] ARMOR, J.N. Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen: a review. **Catal. Today**, v.26, p.147-158, 1995.

[87] ARMOR, J.N. Environmental catalysis. **Appl. Catal. B: Environmental**, v.1, p.221-256, 1992.

[88] SHELEF, M. Seletive catalytic reduction of NO_x with N-free reduction. **Chem. Rev.**, v.95, p.209-225, 1995.

[89] LI, Y.; ARMOR, L.N. Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen. **Appl. Catalysis B: Environmental**, v.1, p. 31-40, 1992.

Referências Bibliográficas

- [90] Brink, R. W. Van den; Booneveld, S.; Verhaak, M.J.F.; Bruijn, F.A. Selective catalytic reduction of N_2O and NO_x in a single reactor in the nitric acid industry. **Catal. Today**, v.75, p. 227-232, 2002.
- [91] FERREIRA, H.S. Desenvolvimento de catalisadores de óxido de ferro ou óxido de zircônio sulfatado para a redução de óxidos de nitrogênio com propano. Dissertação de mestrado. Instituto de Química. Universidade Federal da Bahia, 2004.
- [92] 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.
- [93] ROTH, J.F.; DOERR, R.C. Air Pollution Studies. Oxidation-Reduction Catalysis **Ind. Eng. Chem.**, v.53, p.293-296, 1961.
- [94] KLIMISCH, R.L.; BARNES, G.J. **Chemistry of catalytic nitrogen oxide reduction in automotive exhaust gas** **Environ. Sci. Technol.**, v.6, p.543-548, 1972.
- [95] GANDHI, H.S.; SHELEF, M. The adsorption of nitric oxide and carbon monoxide on nickel oxide **J. Catal.**, v.24, p.241-249, 1972.
- [96] OKAMOTO, Y.; OHTO, Y.; GOTOH, H.; IMANOKA, T. **Abstracts of TOCAT-2**, Tokyo, Japan, p.315, 1994.
- [97] TEJUCA, L.G.; FIERRO, J.L.G.; TASCÓN, J.M.D. Structure and reactivity of perovskite-type oxides. **Adv. Catal.**, v.35, p.237-328, 1989.

Referências Bibliográficas

- [98] KIM, S.; d'ANIELLO, M.J. Electron microscopy study of a rejuvenated vehicle-aged automotive exhaust catalyst. **Appl. Catal.**, v.56, p.45-56, 1989.
- [99] YUHAI, H.; DONG, L.; SHEN, M.; DONG, L.; WANG, J.; DING, W.; CHEN, Y. Influence of supports on the activities of copper oxide species in the low-temperature NO+CO reaction. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.31, p.61-69, 2001.
- [100] COTTON, F.; WILKISON, G. *Química Inorgânica Avanzada*, México: Ed. Limusa, 1996.
- [101] DIWELL, A.F.; RAJARAM, R.R.; SHAW, H.A.; TRUEX, T.J., IN: A. CRUCQ. (ED), *Catalysis and Automotive Pollution Control II, Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 71, Elsevier, Amsterdam, 139, 1991).
- [102] IWAMOTO, M.; YOKOO, S.; SAKAI, K.; KAGAWA, S. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. V.77**, n.1, p.1629, 1981.
- [103] OTTO, K.; SHELEF, M. The adsorption of nitric oxide on platinum black, **J. Catal.**, V.29, p.138-143, 1973.
- [104] VOGEL, A. *Química Analítica Qualitativa 5ª ed.*, São Paulo: Mestre Jou, 1981, p. 365 – 368.
- [105] MERCERA, P.D.L; OMMEN, J.C. VAN; DOESBURG, E.B.M.; BURGGRAAF, A.J.; ROSS, J.R.H. Zirconia as a support for catalysts Influence of additives on the thermal stability of the porous texture of monoclinic zirconia **Appl. Catal.**, v. 71, p. 127-148, 1990.
- [106] ÁVILA, D.M.; MUCILLO, N.S. Influence of some variables of the precipitation process on the structural characteristics of fine zirconia powders, **Thermochim. Acta**, v.256, p.391-398, 1995.

Referências Bibliográficas

- [107] PICQUART, M.; LÓPEZ, T.; GÓMEZ, R.; TORRES, E.; MORENO, A.; GARCIA, J. J., Dehydration and crystallization process in sol-gel zirconia - Thermal and spectroscopic study. **Therm Anal. Calorim.**, v.76, p. 755-761, 2004.
- [108] PAN, M.; LIU, JR; LU, MK; XU, D.; YUAN, D-R; CHEN, D-R; YANG, P.; YANG, Z-H. Preparation of zirconia xerogels and ceramics by sol-gel method and the analysis of their thermal behavior, **Thermochim. Acta**, v.376, p.77-82, 2001.
- [109] SHIMOKAWABE, M.; ASAKAWA, H.; TAKEZAWA, N. Characterization of copper/zirconia catalysts prepared by impregnation method. **Appl Catal.** V.59, p. 45-58, **1990**.
- [110] Niquist, R.A.; Kagel, R.O. In: *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, Orlando, **1971**.
- [111] Ficha JCPDS 88-1007
- [112] Ficha JCPDS 37-1484
- [113] Ficha JCPDS 87-1166
- [114] Ficha JCPDS 80-0076
- [115] ZHAO, Y.; TAO, K.; WAN, H.L., Effect of zirconia phase on the reduction behavior o highly zirconia-supported copper oxide. **Catal. Commun.**, v.5, p. 249-252, 2004.
- [116] BOOT, L.A.; VAN DILLEN, A.J.; GEUS, J.W.; VAN BUREN, F.R. Iron-based dehydrogenation catalysts supported on zirconia. **J. Catal**, v. 163, p.186-194, 1996.

Referências Bibliográficas

- [117] LESLIE, H.; LIETZ, G.; SPINDER, H.; VOLTER, J. Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen-treated Pt/ γ - Al_2O_3 catalysts : I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum **J. Catal.**, v.81, p.8-16, 1983.
- [118] OMRAN, Z.A.; MOHAMED, M.M. Ceria – modified zirconia and their effects on the molybdenum oxide dispersion. **Mat. Chem. and Phys.**, v. 77, p.204, 2002.
- [119] CHMIELARZ, L.; KUSTROWSKI, P.; DZIEMBAJ, L.R.; COOL, P., VANSANT, E.F. Catalytic performance of various mesoporous sílicas modified with copper and iron oxides introduced by different ways in selective reduction of NO by ammonia. **Appl. Catal. B: Environm.**, v. 62, p.369-380, 2006.
- [120] VENKOV, Tz.; Hadjiivanov, K. , FTIR study of CO interaction with Cu/TiO₂. **Catal. Commun.** v. 4, p.209-213, 2003.
- [121] Wagner, C.D; Riggs, W.M.; Davis, L.E.; Moulder, J.F.; Muilenberg, G.E., *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation , Eden Prairie, p. 42, 76, 82, 134, 1978.
- [122] HUA, W.; XIA, Y.; YUE, Y.; GAO, Z. Promoting effect of Al on SO₄²⁻/MxOy (M = Zr, Ti, Fe) catalysts. **J. Catal.**, v. 196, p. 104-114, 2000.
- [123] 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. **J. Catal.** V. 177, p. 82-85, 1998.
- [124] ESHELMAN, L.M.; JONG, A.M.; NIEMANTSVERDIET, 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. **Catal. Letters**, v.10, p.201-210, 1991.

Referências Bibliográficas

- [125] Ficha JCPDS 34-0394.
- [126] DAMYANOVA, S.; PEREZ, C.A.; SCHMAL, M.; BUENO, J.M.C. Characterization of ceria-coated alumina carrier, **Appl. Catal. A: General**, v. 234, p. 271-282, 2002.
- [127] YAO, H.C.; YU YAO, Y.F. Ceria in automotive exhaust catalysts : I. Oxygen storage. **J. Catal.** V. 86, p. 254-265, 1984.
- [128] XIAOYUN, J.; GUANGLIE, L.; RENXIAN, Z.; JIANXIN, M.; YU, C.; XIAOMING, Z. Studies of pore structure, temperature-programmed reduction performance and micro-structure of CuO/CeO₂ catalysts, **Appl. Surf. Sci.**, v. 173, p. 208-220, 2001.
- [129] Jung, C.R.; Han, J.; Nam, S.W.; Lim, T.-H, Hong, S.-A.; Lee, H.-I. Selective oxidation of CO over CuO/CeO₂ catalysts: effect of calcinations temperature. **C. Today**, v. 93-95, p. 183-190, 2004.
- [130] BENSALÉM, A.; BOZON-VERDURAZ, F.; DELAMAR, M.; BUGLI, G. Preparation and characterization of highly dispersed silica-supported ceria **Appl. Catal.**, v. 121, p. 81-93, 1995.
- [131] XU, R.; MA, Z-Y.; YANG, C.; Wei, W.; LI, W-H.; SUN, Y-H. The effect of iron on the properties of CuMnZrO₂ catalysts studied by temperature-programmed desorption and FTIR spectroscopy. **J. of Mol. Catal. A: Chemical**, v. 218, p. 133-140, 2004.
- [132] QUERINO, P.S.; BISPO, J.R.C.; RANGEL, M.C. The effect of cerium on the properties of Pt/ZrO₂ catalysts in the WGS. **Catal. Today**, v. 107-108, p. 920, 2005.
- [133] Ficha JCPDS 38-1436

Referências Bibliográficas

- [134] HORI, C.E.; PERMANA, H.; NG, K.Y.; BRENNER, A.; MORE, K.; RAHMOELLER, K.M.; BELTON, D. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 16, p. 105-117, 1998.
- [135] LETICHEVSKY, S.; TELLEZ, C.A.; AVILLEN, R.R.; SILVA, M.I.P.; FRAGA, M.A.; APPEL, L.G. Obtaining CeO₂-ZrO₂ mixed oxides by coprecipitation: role of preparation conditions. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 58, p. 203-210, 2005.
- [136] VIRGENS, C.F.; RANGEL, M.C. Influence of the preparation method on the textural properties of zirconia. **React. Kinet. Catal. Lett.**, v. 84, n. 1, p.183-188, 2005.
- [137] STEFANIC, G.; MUSIC, S.; B. GRZETA, B.; POPOVIC, S.; SEKULIC, A. Influence of the pH on the Stability of low temperature t-ZrO₂. **J. Phys. Chem. Solids**, v.59, n. 6-7, p.879, 1998.
- [138] ZHANG, Y.C.; DAVISON, S.; BRUSASCO, R.; QIAN, Y.T.; DWIGHT, K., WOLD, A. Preparation and characterization of tetragonal ZrO₂. **J. Less-Common Metals**, v.116, p. 301-306, 1986.
- [139] LI, M.J.; FENG, Z.C.; XIONG, G.; YING, P.L.; XIN, Q.; LI, C., Phase Transformation in the Surface Region of Zirconia Detected by UV Raman Spectroscopy **J. Phys. Chem. B.**; v.105, p. 8107-8111, 2001.
- [140] MASTELARO, V.R.; BRIOIS, V.; SOUZA, D.P.F.; SILVA, C.L. Structural Studies of a ZrO₂-CeO₂ doped system. Structural studies of a ZrO₂-CeO₂ doped system. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 23, p. 273-282, 2003.
- [141] LI, P.; CHEN, I-W.; PENNER-HAHN, J.E. X-ray absorption studies of zirconia polymorphs I: local characteristic structure. **Phys. Rev. B.**, v. 48, n. 14, p. 10063-10073, 1993.

Referências Bibliográficas

- [142] YUHAI, H.; DONG, L.; SHEN, M.; LIU, D.; WANG, J.; DING, W.; CHEN, Y. Influence of supports on the activities of copper oxide species in the low-temperature NO + CO reaction. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.31, p. 61-69, 2001.
- [143] QUERINO, P.S.; BISPO, J.R.C.; RANGEL, M.C. The effect of cerium on the properties of Pt/ZrO₂ catalysts in the WGS. **Catal. Today**, v. 107-108, p. 920, 2005.
- [144] CHEN, H.-I.; CHANG, H.-Y. Homogeneous precipitation of cerium dioxide nanoparticles in alcohol/water mixed solvents. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 242, p. 61-69, 2004.
- [145] ZHAO, Y.; TAO, K.; WAN, H.L., Effect of zirconia phase on the reduction behavior o highly zirconia-supported copper oxide. **Catal. Commun.**, v.5, p. 249-252, 2004.
- [146] TANG, X.; ZHANG, B.; LI, Y.; XU, Y.; XIN, Q.; SHEN, W. Carbon monoxide oxidation over CuO/CeO₂ catalysts. **Catal. Today**, v. 93-95, p. 191-198, 2004.
- [147] OKAMOTO, Y.; KUBOTA, T.; GOTOH, H.; OHTO, Y.; ARITANI, H.; TANAKA, T.; YOSHIDA, S. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 94, p. 3743, 1998.
- [148] LEE, J.D. *Química Inorgânica não tão concisa*, 3^a ed., Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1999.
- [149] COTTON, F.A.; WILKINSON, G. *Química Inorgânica*, Ed. LTC, Rio de Janeiro, 1978.

Referências Bibliográficas

- [150] LONDON, J.W.; BELL, A.T. A simultaneous infrared and kinetic study of the reduction of nitric oxide by carbon monoxide over copper oxide, **J. Catal.**, v.31, p. 96, 1973. *apud* [71].
- [151] FU, Y.; TIAN, Y.; LIN, P. A low-temperature IR spectroscopic study of selective adsorption of NO and CO on CuO/?-Al₂O₃, **J. Catal.**, v. 132, p. 85-91, 1991.