



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

TESE DE DOUTORADO

**Ferritas de magnésio dopadas com cobre e alumínio para a
reação de DeSOx**

ESMERALDO FÁBIO ARGOLO REBOUÇAS

Salvador – Bahia
2015

ESMERALDO FÁBIO ARGOLO REBOUÇAS

**Ferritas de magnésio dopadas com cobre e alumínio
para a reação de DeSOx**

Tese submetida ao programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade

Salvador – Bahia
2015

Sistema de Bibliotecas/IQ - UFBA

Rebouças, Esmeraldo Fábio Argolo
Ferritas de magnésio dopadas com cobre e alumínio para a reação de DeSOx /
Esmeraldo Fábio Argolo Rebouças. - 2015.
146 f. : il.

Inclui anexo e apêndice
Orientador: Prof^a. Dr^a. Heloysa Martins Carvalho Andrade
Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador,
2015.

1. Catalisadores. 2 Ferrita. 3. Óxidos de enxofre. 4. Cobre. 5. Alumínio. 6.
Adsorção. I. Andrade, Heloysa Martins Carvalho. II. Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Química. III. Título.

CDD – 541.395
CDU – 544.47


TERMO DE APROVAÇÃO

ESMERALDO FÁBIO ARGOLO REBOUÇAS

“Ferritas de magnésio dopadas com cobre e alumínio para a reação DeSOx”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

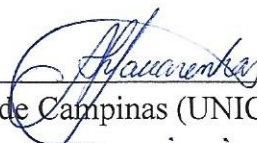
Prof.^a. Dr.^a. Heloysa Martins Carvalho Andrade



Doutorado em Química Universidade de São Paulo (USP)

Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas



Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Universidade Federal da Bahia

Prof.^a. Dr.^a. Lilian Maria Tosta Simplicio Rodrigues



Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Renan Tavares Figueiredo



Doutorado em Química, Universidad Autónoma de Madrid, (UAM)

Universidade Tiradentes, Instituto de Tecnologia e Pesquisas

Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes



Doutorado em Engenharia Química, Universidade de Campinas, (UNICAMP)

Universidade Federal da Bahia

Salvador, 01 de abril de 2015.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade pela orientação e discussão em mais um trabalho desenvolvido.

Ao Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas pelo conhecimento e discussões que muito enriqueceram esta tese.

Aos colegas do Laboratório de Catálise e Materiais – LABCAT – Fernanda, Marina, Jeferson, Kamila, Maurício, Gerônimo, Raildo, Fredson, Raimundo, Núbia, Isabela, Thamyris, André, Pedro, Laise, Robson, Oseas, Nilton, Darlan, Darlen e Danilo pela amizade e auxílio em uma infinidade de momentos.

Aos alunos de iniciação científica Tati e Renan que contribuíram significativamente para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao técnico Vilberto pela paciência e disposição para a realização das análises de DRX.

Aos amigos Ingrid, Olivalter, Ednaldo, André, entre muitos, pelo apoio e incentivo na realização deste trabalho.

A minha companheira de muitos anos Roberta pelo incentivo, dedicação e paciência dedicados no decorrer dessa trajetória.

Aos meus pais, Vade e Neta, e demais familiares que de certa forma contribuíram para este trabalho.

O homem científico não pretende alcançar um resultado imediato.
Ele não espera que suas ideias avançadas sejam imediatamente aceitas.
Seus trabalhos são como sementes para o futuro.
Seu dever é lançar as bases para aqueles que estão por vir e apontar
o caminho.

Nikola Tesla

REBOUCAS, Esmeraldo Fábio Argolo. Ferritas de magnésio dopadas com cobre e alumínio para a reação de DeSOx. 145 f. il. 2015. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

RESUMO

Os óxidos de enxofre, principalmente o SO₂, são importantes poluentes atmosféricos que provocam sérios problemas ambientais. O SO₂ pode ser produzido a partir de diversas fontes, incluindo fontes naturais. Dentre as fontes antropogênicas, a queima de combustível é responsável por cerca de 80% das emissões de SO₂. Por essa razão, com o intuito de promover a melhoria na qualidade do ar, diversos órgãos ambientais desenvolveram programas com legislações específicas para a emissão de SO₂. A fim de atender às legislações impostas pelos órgãos de controle ambiental, as indústrias buscaram formas diversificadas de controlar a emissão ou de reduzir a formação de SO₂ nos seus processos. Dentre os processos de controle de emissão de SO₂ destaca-se o processo de adsorção em que óxidos de metais de transição são aplicados como adsorventes para SO₂. Os óxidos de ferro apresentam propriedades importantes que os tornam promissores para o abatimento de SO₂ em correntes gasosas. Dessa forma, espinélios de ferro e magnésio dopados com Cu e Al foram preparados pelo método da combustão a fim de obter materiais de dimensões nanométricas. Os difratogramas de raios-X mostraram que para todos os materiais foi formada a fase espinélio, majoritariamente, e, que, os íons alumínio substituem isomorficamente os íons ferro. Porém, os materiais contendo cobre apresentaram fase CuO segregada, confirmado pelas análises de TPR e FTIR estrutural. Os perfis de dessorção termoprogramada de CO₂ mostraram que a incorporação de Al promoveu a formação de sítios básicos e a presença de cobre diminui a basicidade do material. Os dados do DRX mostraram que os materiais contendo Al apresentaram diâmetro de cristalito menores resultando em melhores propriedades texturais (área superficial, diâmetro de poro e diâmetro de partícula), enquanto que a presença de cobre apresentou o efeito inverso ao observado para o alumínio. Os testes DeSOx mostraram que os materiais dopados com Al apresentaram melhores desempenhos, principalmente em altas temperaturas. No entanto, os materiais contendo cobre não apresentaram desativação total em nenhuma temperatura analisada, estes resultados estão de acordo com as propriedades ácido-base avaliadas nos perfis de TPD. Os resultados de DRIFTS-*in situ* evidenciaram que na ausência de oxigênio ocorre a formação de sulfatos e a presença de sulfitos foi observada pelos espectros de FTIR pós-teste. Os ensaios de adsorção na presença de CO e CO₂ sugerem que não há uma competição pelos sítios, no entanto, houve deposição de compostos carbonáceos superficiais e formação de magnetita a partir de 500°C, confirmados por termogravimetria. As análises de EPR mostraram a presença de espécie Fe³⁺-O-Fe³⁺ de dimensões nanométricas, sugeridos como sítios de adsorção de SO₂. O mecanismo proposto sugere que o centro redox para a sulfatação pode ser o átomo de ferro presente na espécie analisada no EPR, evidenciado pela região de oxidação nos ensaios de termogravimetria das amostras testadas.

Palavras-chave: ferritas, DeSOx, SO₂, adsorção, mecanismo, remoção

REBOUCAS, Esmeraldo Fábio Argolo. Ferritas de magnésio dopadas com cobre e alumínio para a reação de DeSOx. 145 f. il. 2015. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

ABSTRACT

Sulfur oxides, especially SO₂, are important air pollutants causing serious environmental problems. The SO₂ can be produced from diverse sources, including natural ones. Among the anthropogenic sources, fuel burning is responsible for about 80% of SO₂ emissions. For this reason, several environmental agencies have developed programs with specific legislation for the emission of SO₂ to promote improvements in air quality. In order to take account of the legislation imposed by environmental agencies, industries sought diverse ways to control the emission or to reduce SO₂ formation in their processes. Among the SO₂ emission control processes, it is possible to highlight the adsorption process in which the transition metal oxides are used as SO₂ absorbents. The iron oxides have important properties that make them promising for SO₂ abatement in gaseous streams. Thus, spinels of iron and magnesium doped with Cu and Al were prepared by combustion method to obtain nanometric materials. The XRD patterns of X-rays show that for all materials was formed mainly a spinel phase and that the aluminum ions isomorphically replace the iron ions, however, the materials containing copper showed segregated CuO phase, which was confirmed by analysis of TPR and FTIR structural. Thermal Programmed desorption profiles of CO₂ show that the uptake Al promotes the formation of basic sites and the presence of copper reduces the basicity of the material. The XRD data shows that the materials containing Al have smaller crystallite diameter resulting in better textural properties (surface area, pore diameter and particle diameter), while the presence of copper has the opposite effect to that observed for aluminum. The DeSOx tests showed that the Al-doped materials were better, especially at high temperatures. Though the materials containing copper did not show complete deactivation analyzed in any temperature, these results are consistent with the acid-base properties evaluated in the TPD profiles. In-situ DRIFTS results showed that in the absence of oxygen the formation of sulfates occurs and the sulfites presence were observed by post-test FTIR spectra. The adsorption experiments in the presence of CO and CO₂ suggest that there is no competition for the sites, however there was deposition of superficial carbonaceous compounds and formation of magnetite from 500°C that were confirmed by thermogravimetric analysis. EPR analysis showed the presence of species Fe³⁺-O-Fe³⁺ in nanometric dimensions that have been suggested as SO₂ adsorption sites. The proposed mechanism suggested that the redox center to the sulfatation may be the iron atom presented in the analyzed species in the EPR, which was evidenced by the oxidation region in the thermogravimetric analysis of the samples tested.

Keywords: ferrites, DeSOx, SO₂, adsorption, mechanism, removal

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro XANES na borda K para os óxidos de cério ²¹	22
Figura 2. Evolução de publicações nos últimos 20 anos.	26
Figura 3. Publicações científicas sobre o tema <i>SO₂removal</i> por país de origem dos autores: 1994-2013.	27
Figura 4. Publicações científicas classificadas por área de concentração.	27
Figura 5. Evolução de publicações (a) e patentes (b) nos últimos 20 anos utilizando o operador booleano AND para o termo <i>Sulphur Dioxide Removal</i>	29
Figura 6. Estrutura da molécula do SO ₂	30
Figura 7. Modos normais de vibração da molécula de SO ₂ . Adaptado de ²⁷	30
Figura 8. Relação entre simetria e espectro para adsorção de sulfatos. Adaptado de ³⁹	32
Figura 9. Modos normais de vibração de moléculas piramidais XY ₃ . Adaptado de ..	32
Figura 10. Efeito da temperatura e teor de cobre na sulfatação. Adaptado de 45. ...	35
Figura 11. Processo de remoção de SO _x , esquema de adsorção e regeneração. Adaptado de 52.	36
Figura 12. Efeito do teor de ferro na atividade a SO _x . Adaptado de 57.	39
Figura 13. Esquema para adsorção de SO ₂ . (□) representa uma vacância de oxigênio; (M) representa Al ³⁺ ou Mg ²⁺ . Fonte 72.	40
Figura 14. Esquema da reação de formação de sulfato (⊙) representa uma espécie adsorvida de oxigênio; (M) representa Al ³⁺ ou Mg ²⁺ . Fonte 72.	41
Figura 15. Mecanismo da adsorção oxidativa de SO ₂ e decomposição redutiva. (⊙) representa uma espécie adsorvida de oxigênio; (M) representa Al ³⁺ ou Mg ²⁺ ; (Fe*) íon ferro reduzido e (□) vacância de oxigênio. Fonte 72.	42
Figura 16. Avaliação termogravimétrica da adsorção de SO ₂ nos materiais a 500°C. Na inserção, taxa de adsorção ou dessorção de SO ₂ calculados para os pontos A, B ou C. Adaptado de 74.	43
Figura 17. Esquema das reações possíveis durante a adsorção de SO ₂ . Fonte 73. .	43
Figura 18. Difractogramas de raios-X das amostras. Fases: ↓ espinélio, ○ hematita e ◆ CuO.	55
Figura 19. Espectros de infravermelho das amostras.	57
Figura 20. Espectro de EPR magnetita sólida nanoestruturada. Adaptado de 98.	59
Figura 21. Espectros de EPR para a amostra MF coletados em várias temperaturas.	

.....	60
Figura 22. Espectros de EPR para as amostras novas.....	62
Figura 23. Perfil de redução termoprogramada para o Fe ₂ O ₃	64
Figura 24. Perfis de TPR dos materiais.....	66
Figura 25. Perfis de dessorção termoprogramada de CO ₂	68
Figura 26. Curvas de n/n _m vs p/p ⁰ , calculada da equação de BET para diferentes valores de C: (A) C = 1; (B) C = 11; (C) C = 100 e (D) C = 10.000 ¹²¹	69
Figura 27. Isotermas de adsorção de N ₂ das amostras.....	70
Figura 28. Distribuição de poros dos materiais.....	71
Figura 29. Micrografias do material MF em diversas magnificações.....	73
Figura 30. Micrografias dos materiais MCF, MFA e MCFA.....	75
Figura 31. Espectro de EDS para a amostra MF.....	76
Figura 32. Espectros de DRS para o material MF.....	77
Figura 33. Comparação entre os espectros de DRS dos materiais MFA, MCF, MCFA e MF.....	78
Figura 34. Resultados de remoção de SO ₂ em função do tempo para a série de materiais contendo Mg. Condições reacionais: vazão: 50 mL.min ⁻¹ , 2000ppm SO ₂ , 2% O ₂ , He balanço, 200 mg de amostra.....	82
Figura 35. Difrátogramas das amostras testadas.....	85
Figura 36. Espectros de infravermelho das amostras pós-teste de remoção de SO ₂	87
Figura 37. DRIFTS in situ dos materiais, atmosfera SO ₂ /He 5000ppm, vazão total 50mL.min ⁻¹	91
Figura 38. Espectros de DRIFTS- <i>in situ</i> alinhados por tempo e temperatura.....	93
Figura 39. DRIFTS in situ dos materiais, atmosfera O ₂ 2%, SO ₂ 5000ppm, He balanço, vazão total 50mL.min ⁻¹	95
Figura 40. Espectros de DRIFTS- <i>in situ</i> alinhados por tempo e temperatura para os ensaios com oxigênio.....	96
Figura 41. Espectros de DRIFTS- <i>in situ</i> alinhados por tempo e temperatura para os ensaios com CO e CO ₂	97
Figura 42. Imagem dos materiais antes (a) e após (b) os ensaios com CO, CO ₂ e SO ₂	99
Figura 43. TG/DTA das amostras pós-testes com CO, CO ₂ e SO ₂	101
Figura 44. Esquema para o mecanismo de adsorção de SO ₂	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Limites de emissão de SO ₂ segundo CONAMA 382 ¹¹	17
Tabela 2. Eficiência na remoção de compostos sulfurados.	21
Tabela 3. Termos utilizados no levantamento bibliográfico.	25
Tabela 4. Classificação das patentes relacionadas ao tema “SO ₂ AND removal” por área de conhecimento.	28
Tabela 5. Frequências vibracionais para o SO ₂ ²⁷	30
Tabela 6. Composição nominal dos catalisadores preparados por combustão.	44
Tabela 7. Composição em base seca da misturas gasosa empregada na avaliação da remoção de SO ₂	49
Tabela 8. Composição gasosa para os ensaios de DRIFTS <i>in situ</i>	51
Tabela 9. Análise das composições dos catalisadores por EDX.	53
Tabela 10. Tamanho de cristalito dos materiais.	56
Tabela 11. Parâmetros obtidos por FTIR.	57
Tabela 12. Valores do tensor g para as amostras em função da temperatura.	61
Tabela 13. Temperaturas de redução de Fe ₂ O ₃ e Fe ₃ O ₄	66
Tabela 14. Sítios básicos totais dos materiais.	67
Tabela 15. Propriedades texturais dos materiais.	71
Tabela 16. Comparação entre os teores mássicos das espécies na superfície dos materiais e <i>bulk</i>	74
Tabela 17. Resumo das bandas obtidas nos espectros de DRS das amostras.	79
Tabela 18. Capacidade de adsorção e tempo de saturação das amostras.	83
Tabela 19. Comparação entre as propriedades texturais e ácido-base e quantidade de SO ₂ removida.	84

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

β	- largura da meia altura
γ	- raio gama
ΔH	- variação de entalpia de reação (kJ.mol ⁻¹)
\square	- largura natural da linha
λ	- comprimento de onda
ν_1	- banda de vibração da ligação Fe–O em sítios tetraédricos
ν_2	- banda de vibração da ligação Fe–O em sítios octaédricos
2θ	- ângulo de Bragg
BET	- Brunauer, Emmett e Teller
BJH	- Barret, Joyner e Halenda
cps	- ciclos por segundo
D	- diâmetro médio de cristalito (nm)
D_{BET}	- diâmetro de partícula por BET (nm)
dP	- diâmetro de poro calculado pelo método BJH (nm)
DRIFTS	- Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflectância Difusa)
DRX	- Difractometria de Raios-X
EDX	- Energy Dispersion X-ray
eV	- elétron-volt
FCC	- Fluid Catalytic Cracking
FRX	- Fluorescência de Raios-X
FTIR	- Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier)
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
nm	- Nanômetro
NO _x	- termo utilizado para NO e NO ₂
ppm	- partes por milhão
P/P _O	- pressão relativa
S_{BET}	- área superficial determinada pelo método BET (m ² .g ⁻¹)
SO _x	- termo utilizado para SO ₂ e SO ₃

St	-	área de microporo determinado pelo método BJH ($m^2.g^{-1}$)
TPR	-	Temperature-Programed Reduction (Redução Termoprogramada)
EPR	-	Ressonância Paramagnética Eletrônica (<i>Electron Paramagnetic Resonance</i> - EPR)
CONAMA	-	Conselho Nacional do Meio Ambiente
PRONAR	-	Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar
HDS	-	Hidrodessulfurização
FGD	-	Dessulfurização de gás de combustão (<i>Flue Gas Dessulfurization</i>)
DRS	-	Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta/Visível (<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>)
TPD	-	Dessorção Termoprogramada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 HIDRODESSULFURIZAÇÃO	18
1.2 PROCESSO CLAUS	19
1.3 DESSULFURIZAÇÃO DE GÁS DE COMBUSTÃO (FLUE GAS DESSULFURIZATION – FGD)	20
1.4 REMOÇÃO DE SO ₂ POR ADSORÇÃO	21
2 OBJETIVOS	24
3 O ESTADO DA ARTE	25
3.1 PANORAMA DA PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	25
3.2 PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E ESPECTROSCÓPICAS DO SO ₂	30
3.3 INTERAÇÃO DO SO ₂ COM ÓXIDOS METÁLICOS	33
3.3.1 Óxidos de alumínio	33
3.3.2 Carvão Ativado	37
3.3.3 Óxidos de ferro	38
3.4 MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE SO ₂	40
4 PARTE EXPERIMENTAL	44
4.1 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS	44
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	45
4.2.1 <i>Análise Elementar por Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX)</i> 45	
4.2.2 <i>Estudo da Cristalinidade por DRX</i>	45
4.2.3 <i>Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)</i>	46
4.2.4 <i>Redução termoprogramada (TPR)</i>	46
4.2.5 <i>Dessorção Termoprogramada de CO₂ (TPD-CO₂)</i>	47
4.2.6 <i>Análise Textural (BET e BJH)</i>	48
4.2.7 <i>Análise morfológica por MEV</i>	48

4.2.8 Espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta/visível (DRS)	49
4.2.9 Avaliação na remoção de SO ₂	49
4.2.10 Espectroscopia por reflectância difusa na região do infravermelho in situ (DRIFTS in situ)	51
4.2.11 Espectroscopia de ressonância de spin eletrônico (EPR)	51
4.2.12 Termogravimetria das amostras testadas (TG)	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX)	53
5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	54
5.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	56
5.4 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO (EPR)	58
5.5 REDUÇÃO TERMOPROGRAMADA (TPR)	63
5.6 DESSORÇÃO TERMOPROGRAMADA DE CO ₂ (TPD-CO ₂)	66
5.7 ANÁLISE TEXTURAL POR FISSORÇÃO DE N ₂ (BET e BJH)	68
5.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	72
5.9 ESPECTROSCOPIA POR REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (DRS-UV/Vis)	76
5.10 TESTE DESOX	80
5.11 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS TESTADAS	84
5.12 INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS PÓS-TESTE	86
5.13 DRIFTS IN SITU	88
5.13.1 Adsorção de SO ₂ na ausência de oxigênio	88
5.13.2 Efeito da presença de O ₂ na adsorção de SO ₂	93
5.13.3 Efeito da presença de CO e CO ₂ na adsorção de SO ₂	96
5.14 ANÁLISE TÉRMICA DOS MATERIAIS PÓS-TESTE	100
5.15 MECANISMO PROPOSTO	102
6 CONCLUSÕES	104
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	106

REFERÊNCIAS.....	107
APÊNDICE A - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PADRÃO DAS POSSÍVEIS FASES PRESENTES NAS AMOSTRAS.....	126
APÊNDICE B - RESULTADOS DO MAPEAMENTO DAS MICROGRAFIAS	130
ANEXO A - PRINCÍPIOS DE EPR.....	132

1 INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica é fruto da industrialização, da urbanização e da utilização intensiva de veículos automotores e uma de suas primeiras manifestações está relacionada à combustão incompleta do carvão que gerava partículas em suspensão e outros poluentes primários. Ao longo do tempo, a introdução de novos combustíveis fizeram surgir outras substâncias poluentes tais como: hidrocarbonetos que não foram queimados, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre e monóxido de carbono.

Dentre estes, dióxido de enxofre (SO_2) é considerado um dos mais importantes poluentes gasosos¹ e tem recebido muita atenção nos últimos anos não só pelos sérios problemas ambientais e de saúde que provoca, mas, também pelos problemas relacionados aos processos industriais.

O SO_2 pode ser produzido por diversas fontes, incluindo fontes naturais, como erupções vulcânicas², e fontes antropogênicas, como os processos das indústrias petroquímicas e queima de combustíveis fósseis³, que transformam os compostos organossulfurados, facilmente presentes no petróleo e carvão, em SO_2 , além de outros processos, tais como produção de ácido sulfúrico e de papel e celulose⁴. Porém, é a queima de combustíveis que mais contribui para a emissão de SO_2 , segundo Carvalho Júnior³, mais de 80% de todo o SO_2 lançado na atmosfera por fontes não naturais provem da queima de combustíveis.

Os principais efeitos sobre a saúde devido à exposição a altas concentrações do SO_2 incluem doenças respiratórias, bronquite, enfisema e o agravamento de doenças cardiovasculares. O SO_2 é precursor de sulfatos, que incorporados ao aerossol atmosférico são associados com a acidificação de corpos d'água, redução da visibilidade, corrosão acelerada de edificações, monumentos, estruturas metálicas e condutores elétricos^{5,6}.

Devido a grande quantidade de poluentes liberada na atmosfera, principalmente o SO_2 , a melhoria na qualidade do ar tornou-se uma preocupação crescente. Os limites de emissão destes gases é uma importante parte deste esforço, e as leis ambientais existentes propõem desafios cada vez mais difíceis para regular o controle destas emissões.

Como efeito desta crescente preocupação, diversos órgãos ambientais

internacionais^{7,8,9} têm despertado interesse em reduzir as emissões de SO₂ para a atmosfera. A Agência de Proteção Ambiental americana possui um programa específico de redução das emissões de SO₂ oriundas de plantas de produção de energia que está em vigor desde 1997¹⁰.

No Brasil, o Ministério do Meio Ambiente instituiu o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar – PRONAR, que tem como objetivo a gestão ambiental com foco na qualidade de vida e desenvolvimento econômico e social do país de forma ambientalmente segura através da limitação dos níveis de emissão de poluentes por fontes de poluição atmosférica. A partir deste programa, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA desenvolveu e publicou várias resoluções para os padrões de emissão de poluentes. A Tabela 1 resume os limites de emissão de SO₂ para várias fontes de acordo com a resolução CONAMA 382¹¹.

Tabela 1. Limites de emissão de SO₂ segundo CONAMA 382¹¹.

Fonte emissora	SO₂ (mg/Nm³)
Geração de calor a partir da combustão de óleo combustível (<70 MW)	2700
Geração de calor a partir da combustão de óleo combustível (>70 MW)	1800
Geração de energia elétrica a partir de turbina a gás (combustíveis líquidos)	200
Fornos e caldeiras queimando gás de refinaria	70
Regeneradores de FCC	1200
Caldeira de recuperação - Produção de celulose	100
Recuperação de chumbo	500
Fornos de fusão de vidro (gás natural)	1,4 ^a
Fornos de fusão de vidro (Óleo combustível)	5,0 ^a
Produção de ácido sulfúrico	2,0 ^b
Siderurgia - coqueria	800
Siderurgia - sinterização	600
Siderurgia - laminação	800
Siderurgia - pelotização	700
Siderurgia - central termelétrica	600

^a kg/t.v.s. (tonelada de vidro sinterizado).

^b kg/t de H₂SO₄ a 100%.

A fim de atender às legislações impostas pelos órgãos de controle ambiental, as indústrias buscaram formas diversificadas de controlar a emissão ou de reduzir a formação de SO₂ nos seus processos. Dentre os processos de controle de emissão de SO₂ destacam-se os processos de hidrodessulfurização (HDS)^{12,13}, dessulfurização de gás de combustão (*Flue Gas Dessulfurization – FGD*)¹⁴, o processo Claus¹⁵ e adsorção.

1.1 Hidrodessulfurização

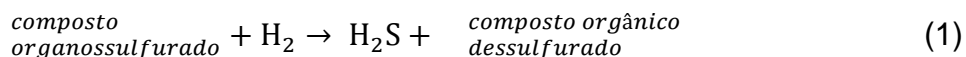
A hidrodessulfurização (HDS) é um processo catalítico amplamente utilizado para remover o enxofre dos compostos orgânicos presentes no petróleo através da hidrogenação.

O petróleo contém cerca de 1% em massa de enxofre e os compostos sulfurados presentes no petróleo contêm mercaptanas, dissulfetos e aromáticos, incluindo tiofeno, benzotiofeno e dibenzotiofeno.

O propósito em se remover o enxofre dos compostos orgânicos é reduzir as emissões de SO₂ resultantes da queima dos combustíveis.

Além de reduzir as emissões de SO₂, o processo é importante, pois, o enxofre, mesmo quando em concentrações extremamente baixas, pode envenenar os catalisadores de metais nobres (Pt e Re) nas unidades de reforma catalítica ou até mesmo os catalisadores automotivos diminuindo sua eficiência¹⁶.

A Equação 1 resume o processo:

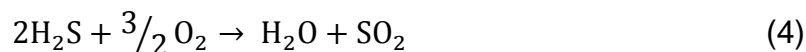


O sulfeto de hidrogênio produzido na unidade de HDS é removido e recuperado pela unidade de tratamento de gás por amina e subsequentemente convertido a enxofre elementar na unidade de processo Claus.

1.2 Processo Claus

Apesar de não ser considerado como um processo de purificação gasosa, o processo Claus é de suma importância nas indústrias de petróleo e gás. O principal objetivo é recuperar o enxofre proveniente de gases como H_2S , ou mais comumente, de correntes ácidas contendo H_2S em altas concentrações. Correntes típicas deste gás são as provenientes de processos de HDS, descrito anteriormente.

O processo Claus produz enxofre de alta pureza e a recuperação de enxofre destas correntes gasosas pode chegar até 99%^{15,17}. Nesse processo, o H_2S é convertido a enxofre elementar em dois estágios: catalítico e térmico¹⁸. As reações químicas de cada estágio são representadas pelas Equações 2 a 4.



Boa parte do enxofre produzido no mundo é oriundo do processo Claus e pode ser comercializado para indústrias de fertilizantes, cosméticos, medicamentos, papel e celulose.

Uma das limitações do processo é a ocorrência de reações paralelas, principalmente, devido à presença de CO_2 e hidrocarbonetos leves no gás de alimentação, resultando na formação de COS e CS_2 .

Além disso, apesar da alta eficiência de recuperação de enxofre, os gases de saída do processo possuem compostos sulfurosos, tais como: H_2S , SO_2 , COS , CS_2 além do vapor de enxofre, em concentrações muito acima daquelas requeridas pelas regulamentações de controle de poluição e requer tratamento antes da emissão para a atmosfera.

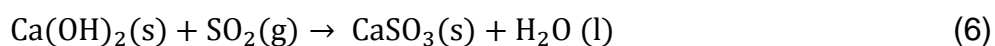
1.3 Dessulfurização de gás de combustão (Flue Gas Dessulfurization – FGD)

Dentre os processos de remoção de SO₂ de correntes gasosas destacam-se os processos de dessulfurização de gás de combustão (FGD). Estes processos são amplamente utilizados em plantas de produção de energia nos EUA e podem ser convencionalmente classificados como regenerável ou não regenerável dependendo como o absorvente será processado após a remoção de SO₂¹⁹.

Nas tecnologias não regeneráveis o material absorvente saturado com SO₂ deve ser disposto como resíduo ou reaproveitado como subproduto. No sistema de FGD regenerável, o SO₂ é extraído do adsorvente para posterior produção de ácido sulfúrico ou enxofre elementar, retornando o adsorvente para o processo. Em ambos os casos, os sistemas de FGD podem ainda ser classificados como úmido (*wet scrubbing*) e seco (*spray-dry scrubbing*)²⁰.

Apesar das classificações, os sistemas de FGD, na sua maioria, utilizam os mesmo agentes de remoção de SO₂: carbonato de cálcio ou óxido de cálcio. Nesses processos, em que são utilizados CaCO₃ ou CaO, o efluente contendo SO₂ entra em contato com o lodo que reage formando sulfato ou sulfito de cálcio. O produto final é considerado inerte e o gás purificado pode ser descartado na atmosfera.

As Equações 5 a 7 mostram as reações química entre o SO₂ e o CaCO₃ e CaO, respectivamente.



Para ambos agentes, ocorre a formação de sulfito que pode ser oxidado a sulfato em uma etapa posterior (Equação 7).

1.4 Remoção de SO₂ por adsorção

Apesar dos sistemas de remoção de SO₂ descritos anteriormente estarem bem estabelecidos nos processos industriais e apresentarem altos níveis de eficiência (ver Tabela 2), esses sistemas apresentam ainda desvantagens como necessidade de instalações complexas com vários estágios, altos custos de investimento e impossibilidade de operação em fontes móveis.

Aliado a isso, os processos de FGD consomem grandes quantidades de água e geram grandes volumes de efluentes.

Tabela 2. Eficiência na remoção de compostos sulfurados.

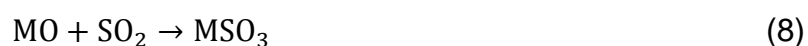
Processo	Eficiência (%)
HDS	95
Claus	95
FGD	90 – 98

Com o intuito de solucionar essas limitações, diversos estudos foram realizados objetivando o desenvolvimento de materiais adsorventes que possibilitasse uma remoção eficiente de SO₂ utilizando óxidos metálicos.

Nesse contexto, diversos materiais tem sido avaliados como adsorventes de SO₂ em correntes gasosas como óxidos de cálcio, magnésio, ferro, cério, cobre e alumínio tanto na forma *bulk* quanto suportados. Estes óxidos são utilizados devido as suas propriedades texturais, como porosidade e área superficial relativamente altas, e propriedades estruturais como resistência térmica, o que os tornam promissores para o abatimento de SO₂ em diversas aplicações.

Os processos de remoção de SO_x por adsorção, descritos como processos DeSO_x, são atribuídos a sistemas de captura de óxidos de enxofre em que ocorrem reações destes compostos sulfurados com os materiais empregados no processo.

As reações envolvidas nos processos DeSO_x (Equações 8 e 9) podem levar a formação de sulfatos e sulfitos metálicos:



Rodriguez *et al.*²¹ demonstraram que a formação de SO₄ adsorvido é maior que a formação de SO₃, como evidenciado no espectro XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) na borda K para os diversos óxidos de Ce avaliados (Figura 1).

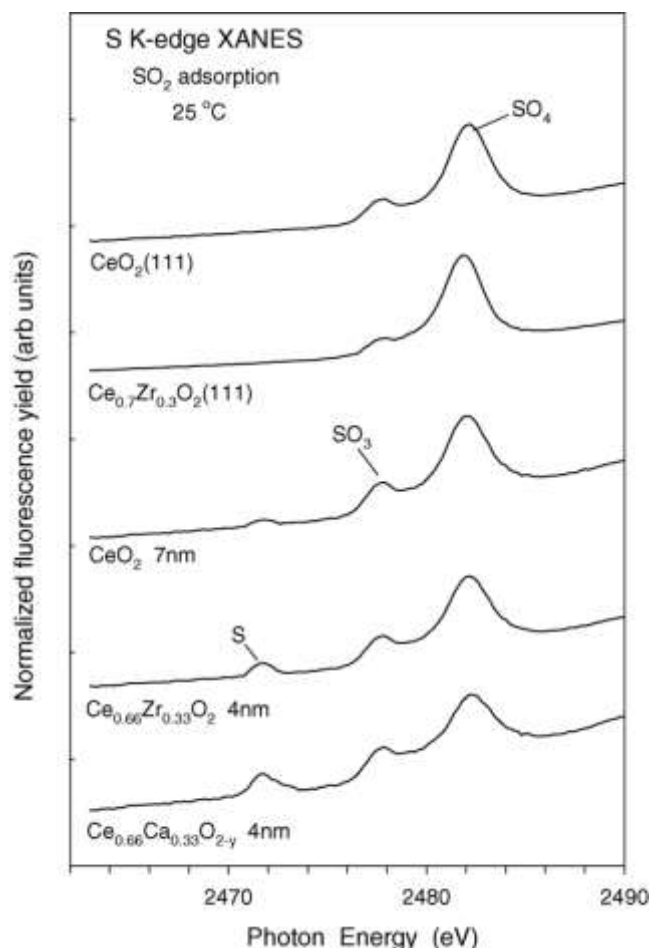


Figura 1. Espectro XANES na borda K para os óxidos de cério ²¹.

Além de ser uma alternativa na remoção de SO_x em correntes gasosas, quando comparado aos processos tradicionais, os sistemas DeSO_x mostram-se também eficazes em processos catalíticos em que os óxidos de enxofre podem levar a desativação dos catalisadores.

A literatura relata diversos trabalhos ^{22,23,24} em que se aplica o DeSO_x para remoção de SO₂ antes do processo de redução catalítica seletiva de NO_x (SCR – *Selective Catalytic Reduction*). Nas condições das reações de SCR, o SO₂ é oxidado a SO₃ e deve ser removido antes de entrar em contato com o catalisador para evitar o envenenamento por enxofre. Nesse caso, os materiais DeSO_x devem ter estabilidade térmica para que os compostos sulfurados formados não decomponham liberando SO₂ novamente no sistema.

Scherier²² e Dathe²³ propuseram materiais DeSOx baseados em alumina, levando em consideração suas propriedades texturais e, principalmente, a alta estabilidade térmica dos sulfatos formados.

Há interesse também no desenvolvimento de materiais DeSOx para remoção de SOx em reações de *shift*. Os catalisadores das reações de LTS (*Low Temperature Shift*) e HTS (*High Temperature Shift*) são extremamente sensíveis ao envenenamento por compostos sulfurados, principalmente, o SO₂ que pode levar a formação de sulfatos e sulfetos²⁵.

Além disso, o desenvolvimento de materiais para controle de emissão de SOx no processo de FCC (*Fluid catalytic cracking*) tem despertado bastante interesse. Durante o processo de regeneração do catalisador de FCC grande quantidade de SOx é formada e liberada para a atmosfera. Então, é necessário remover os compostos sulfurados formados nos regeneradores para diminuir os níveis emitidos para a atmosfera.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral desta tese é o desenvolvimento de materiais para remoção de SO₂ de correntes gasosas.

Os objetivos específicos são:

- Preparar materiais utilizando ferritas de magnésio dopadas com cobre e/ou alumínio para a remoção de SO₂ em altas temperaturas;
- Caracterizar os materiais preparados e após os testes visando o entendimento da estrutura e a relação desta com a eficiência na remoção de SO₂;
- Testar esses materiais como adsorvente de SO₂ em correntes gasosas;
- Estudar o mecanismo de adsorção do SO₂ nestes materiais;

3 O ESTADO DA ARTE

3.1 Panorama da produção científica

O panorama da produção científica sobre o tema “SO₂” foi elaborado a partir de um levantamento bibliográfico direto na base de dados *Web of Knowledge*²⁶ que incorpora as principais bases de dados internacionais para produção científica (*Web of Science*) e de patentes (*Derwert Innovations Index*). A pesquisa foi realizada sobre publicações nos últimos 20 anos e abrangeu alguns termos de busca relacionados ao tema principal, SO₂, mostrados na Tabela 3. Foram identificadas um total de 3.470 publicações, destas, 2.335 são publicações científicas e 1.135 patentes. É importante frisar que os dados obtidos foram filtrados pelo domínio de pesquisa “*Science Technology*” eliminando as entradas referentes aos domínios de artes e saúde.

Para direcionar a pesquisa os termos da estratégia de busca utilizados foram “SO₂” e “removal” aplicando o operador booleano AND. Para filtrar os resultados foi incorporado o termo “adsorption” também com o operador booleano AND.

Tabela 3. Termos utilizados no levantamento bibliográfico.

Termos da estratégia de busca	Número de publicações (Web of Science) ^a	Número de patentes (DerwentInnovations Index) ^a	Razão publicação científica / patente
SO ₂ removal	2.335	1.135	2,06
SO ₂ removal adsorption	520	144	3,61

^a Resultado da estratégia de busca utilizando o operador booleano AND e eliminando os documentos em duplicata.

A Figura 2 apresenta a evolução do número de publicações científicas nos últimos 20 anos, excluindo as patentes.

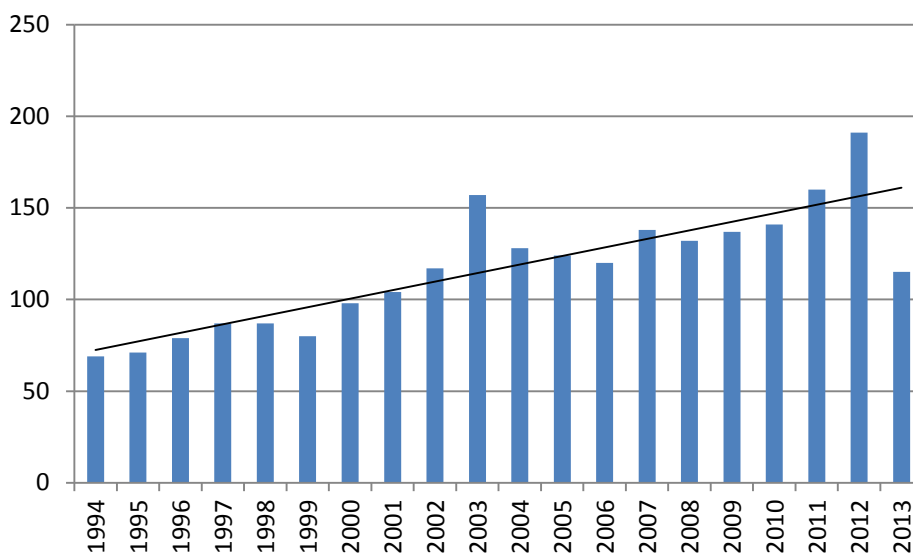


Figura 2. Evolução de publicações nos últimos 20 anos.

Nota-se um aumento no número de publicações sobre o tema *SO₂ removal* durante o decorrer do período de tempo selecionado. Nesse período, houve uma maior conscientização sobre os problemas ambientais e com isso, as legislações tornaram-se mais rigorosas, incentivando várias pesquisas sobre processos que gerassem uma menor quantidade de poluentes, assim como, processos para remoção de SO₂. Considerando os anos de 1994 e 2012, observa-se que o número de publicações quase que triplicou, indicando que o tema continua atual e de grande importância no cenário mundial. A pesquisa foi realizada em meado de 2013 e, por isso, para esse ano é observado uma diminuição no número de publicações.

A Figura 3 mostra os resultados da análise das 2.335 publicações científicas classificada por país de origem dos autores. É possível notar que a China lidera o *ranking* de publicações no tema, com um total de 641 publicações, seguidos dos Estados Unidos e Japão com 420 e 243 publicações, respectivamente.

O Brasil figura apenas na 24ª posição, de um total de 34 países, com um número reduzido de publicações, 15, em comparação aos países que mais publicaram no período analisado.

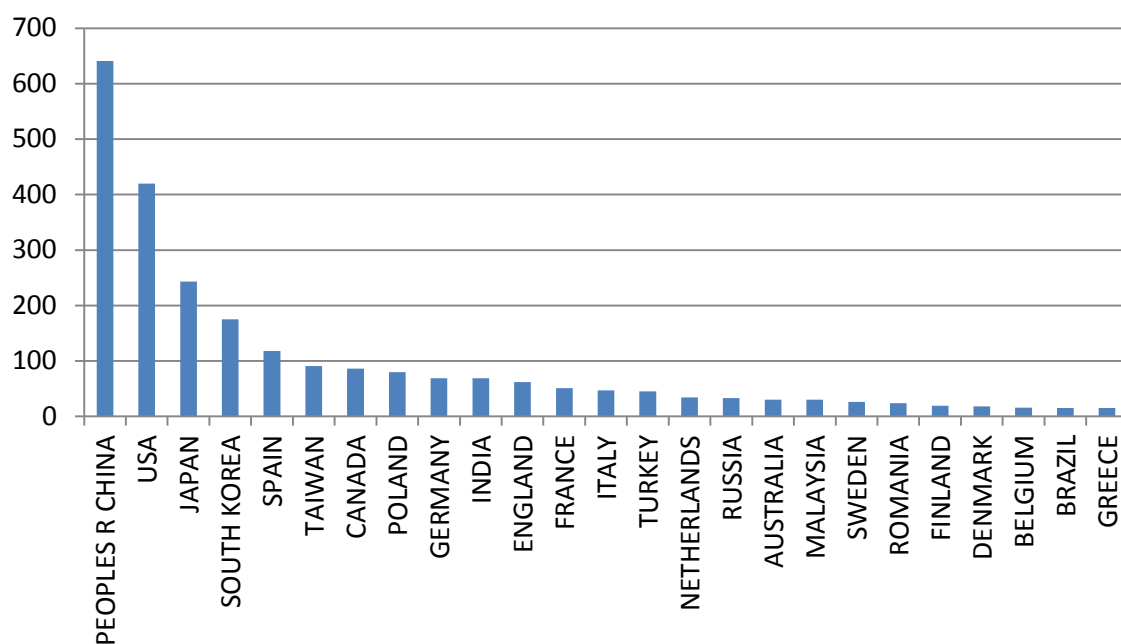


Figura 3. Publicações científicas sobre o tema *SO₂removal* por país de origem dos autores: 1994-2013.

Analisando o conjunto das 2.335 publicações científicas organizadas por área de concentração (Figura 4) constata-se que um percentual significativo (55%) associa-se às engenharias, com destaque para Engenharia Química que possui cerca de 26% de entradas para todas as publicações. As áreas de Química e Ciências Ambientais, também apresentam grande número de publicações.

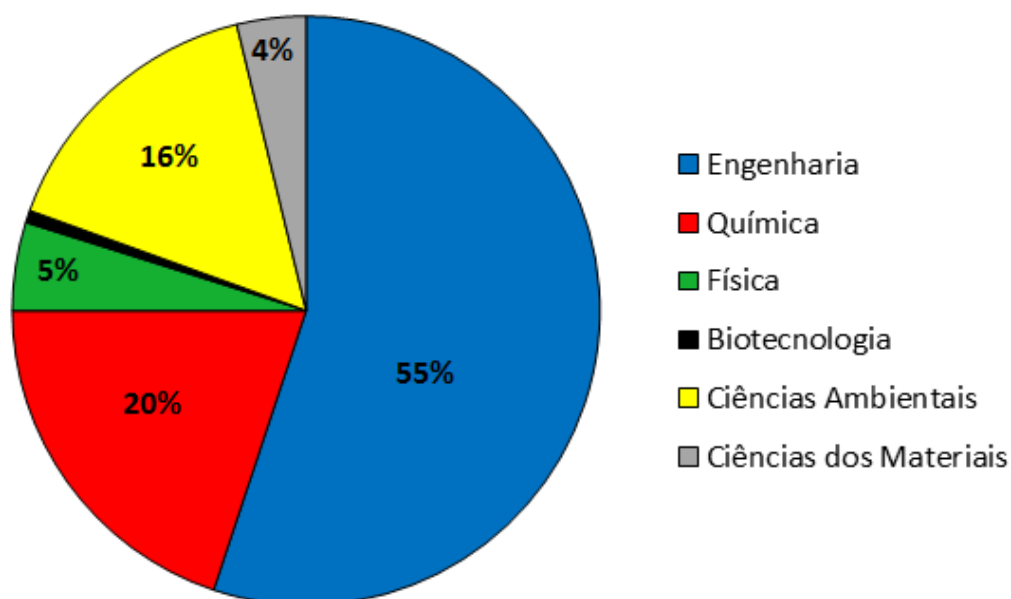


Figura 4. Publicações científicas classificadas por área de concentração.

Estas observações indicam que as pesquisas estão orientadas para as demandas oriundas das indústrias, principalmente, para questões relacionadas ao ambiente.

Os resultados do levantamento de patentes permitiram identificar as principais áreas de especialização e analisar os resultados em função dos códigos da *International Patent Classification* (IPC), revelando as subclasses IPC, o que permite o monitoramento posterior da evolução da propriedade intelectual deste tema para os próximos anos.

Foram encontradas 1.135 patentes relacionadas ao tema “SO₂ AND removal”. A Tabela 4 mostra o conjunto das patentes levantadas relacionadas de acordo com as principais áreas de especialização classificadas pelo próprio sistema de indexação da Derwent Innovations Index.

Tabela 4. Classificação das patentes relacionadas ao tema “SO₂ AND removal” por área de conhecimento.

Áreas	(%)
Química	98,6
Engenharia	46,2
Farmacologia e Farmácia	42,8
Ciência dos polímeros	31,0
Instrumentos e Instrumentação	21,4
Energia e Combustíveis	13,0
Ciência dos Materiais	4,6
Biotecnologia	3,0

Observa-se que os percentuais significativos referem-se às áreas de química (98,6%) e engenharia (46,2%). Estes resultados corroboram com os dados analisados na Figura 4, indicando mais uma vez que os esforços dos grupos de pesquisa estão direcionados para sanar os problemas enfrentados pelas indústrias. É importante ressaltar que uma dada patente pode ser classificada em mais de uma área de conhecimento, o que explica os valores de percentuais mostrados na Tabela 4.

Quando a pesquisa é refinada utilizando o operador booleano AND para o termo *adsorption* são encontradas 2.128 publicações, sendo 1.192 de publicações científicas e 1.191 patentes. Este resultado mostra que a razão patente/publicação científica é aproximadamente 1 (Tabela 1), uma razão alta que indica que a cada artigo científico publicado uma patente é depositada.

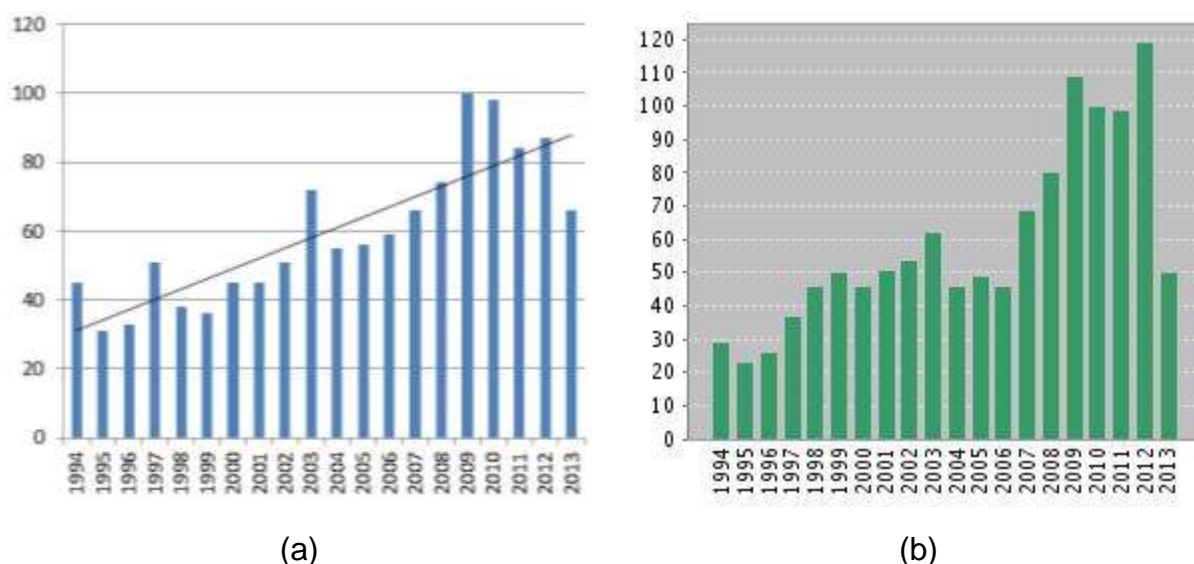


Figura 5. Evolução de publicações (a) e patentes (b) nos últimos 20 anos utilizando o operador booleano AND para o termo *Sulphur Dioxide Removal*.

A Figura 5 mostra a evolução das publicações e patentes para o período de 20 anos. É possível observar uma curva ascendente nos dois gráficos, indicando que o subtema também está em evidência.

Restringindo mais a pesquisa, incluindo o termo "*SO₂ adsorption*" e o operador booleano AND, foram encontrados 195 trabalhos. Deste total, 188 são publicações científicas e apenas 7 patentes encontradas. O número reduzido de patentes indica que este tema ainda não foi amplamente explorado, mostrando que há boas perspectivas para o desenvolvimento de artigos científicos e depósito de patentes, já que a razão patente/publicação (Tabela 3) é bem reduzida, quando comparado com as outras estratégias de pesquisa.

3.2 Propriedades Físicas, Químicas e Espectroscópicas do SO₂

A molécula de SO₂ apresenta geometria angular, com ângulo de ligação aproximadamente 119°, em que os átomos de oxigênio estão ligados equivalentemente ao átomo de S como mostra a Figura 6.

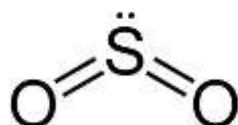


Figura 6. Estrutura da molécula do SO₂.

Esse tipo de estrutura molecular, simétrica não linear, pertence ao grupo de simetria C_{2v} com 3N-6 modos normais de vibração (N = números de átomos), o que resulta em 3 modos distintos de vibração, como podem ser observados na Figura 7²⁷.

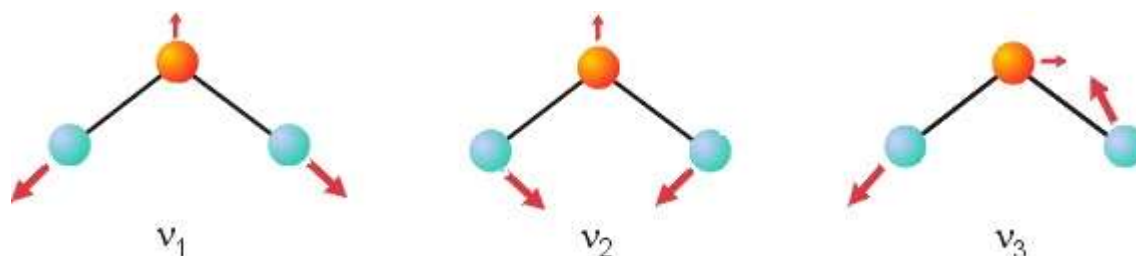


Figura 7. Modos normais de vibração da molécula de SO₂. Adaptado de ²⁷.

Essas vibrações são ativas tanto no infravermelho quanto na espectroscopia Raman. As frequências vibracionais para o SO₂ estão listadas na Tabela 5.

Tabela 5. Frequências vibracionais para o SO₂²⁷.

Estado	ν_1 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)	ν_3 (cm ⁻¹)
gás	1151	518	1362
Sólido (-180°C)	1147	1521	1330
Solução aquosa	1157	-	1332

Os estudos de infravermelho são fundamentais para a elucidação do fenômeno de adsorção de SO_2 em qualquer material. A literatura relata diversos trabalhos utilizando várias técnicas de infravermelho para avaliar os mecanismos de adsorção^{14,28,29,30,31} e de envenenamento de catalisadores por SO_2 ^{32,33,34,35,36}.

A relação entre o espectro de infravermelho e a simetria dos complexos dos sulfatos, formados após a adsorção do SO_2 , está bem estabelecida na literatura²⁷ permitindo associar a simetria molecular com o número e a posição das bandas que aparecem nos espectros de infravermelho para as espécies sulfatos.

Person e Löygren³⁷ demonstraram que em meio aquoso a interação entre sulfato e goetita apresenta um espectro de infravermelho com duas bandas caracterizadas como estiramento simétrico não degenerado, ν_1 , e estiramento assimétrico triplamente degenerado, ν_3 . Hug³⁸ e Peak e colaboradores³⁹ observaram em seus trabalhos que, como um ânion livre em solução, o sulfato tem simetria tetraédrica e, portanto, pertence ao grupo de simetria T_d . Para esta simetria espera-se que a banda ν_3 apareça aproximadamente em 1100 cm^{-1} e a banda ν_1 deve estar centrada em torno de 975 cm^{-1} . No entanto, por efeito de distorções eletrostáticas, quando o sulfato está ligado a um centro metálico a simetria é alterada e como resultado a banda ν_3 se divide em mais de um pico e pode deslocar-se de sua posição esperada para maiores ou menores número de onda.

Para o caso do sulfato estar ligado de forma monodentada a um centro metálico superficial, o complexo formado gera uma simetria pertencente ao grupo C_{3v} , resultando na divisão da banda ν_3 em dois picos, enquanto que a posição da banda ν_1 permanece inalterada.

Se o complexo formado na superfície for bidentado a simetria se altera novamente e a estrutura agora pertence ao grupo C_{2v} e a banda ν_3 agora divide-se em três bandas entre 1050 e 1250 cm^{-1} enquanto que a ν_1 desloca-se para número de onda maior.

Estes estudos contribuem significativamente para a elucidação das interações do SO_2 na superfície dos materiais. A Figura 8 exemplifica a relação entre a simetria dos complexos superficiais e os espectros de infravermelho esperados para cada espécie.

A interação do SO_2 com os materiais depois de adsorvido pode levar a formação também de sulfitos metálicos. A espécie SO_3^{2-} pertence ao grupo de simetria C_{3v} e, portanto, apresenta quatro modos de vibração que são ativos tanto no

Raman quanto no infravermelho ²⁷. A Figura 9 mostra os modos de vibração para a espécie sulfito e seus respectivos números de onda ²⁷.

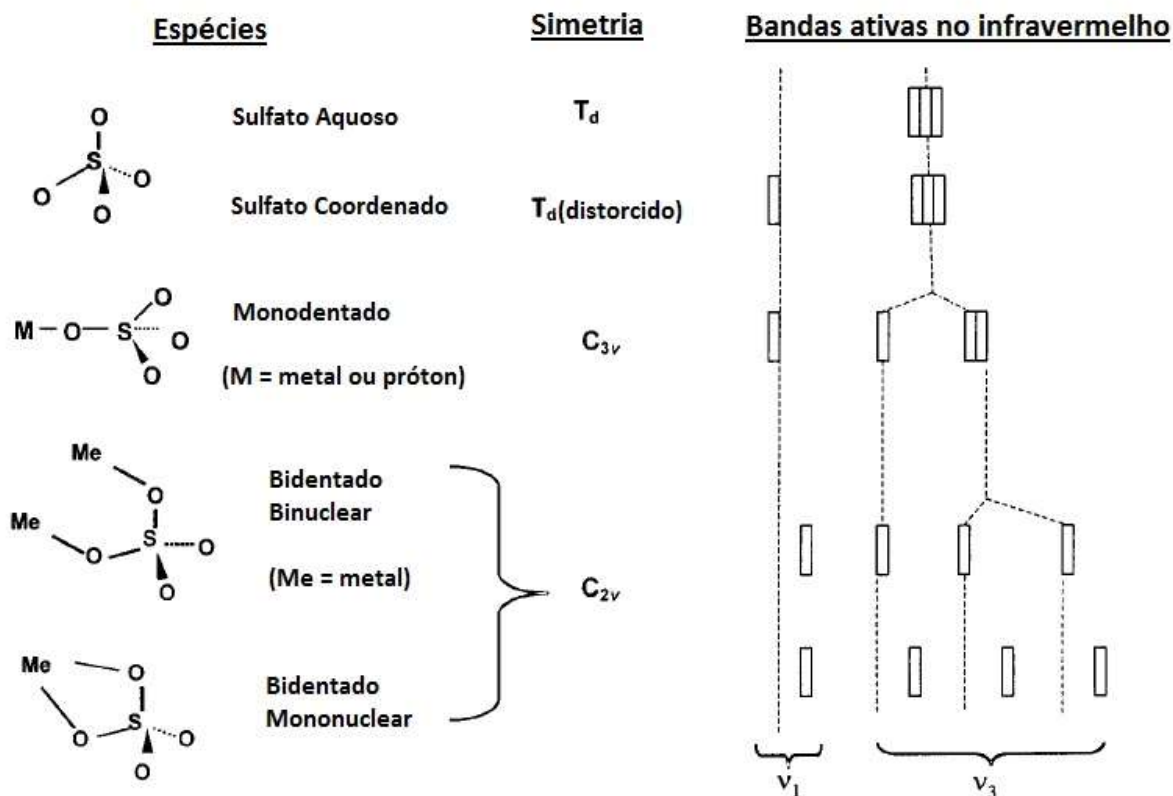


Figura 8. Relação entre simetria e espectro para adsorção de sulfatos. Adaptado de ³⁹.

As bandas de vibração ν_1 e ν_3 apresentam valores de frequências próximos e, conseqüentemente, as bandas de vibração característicos para estes modos de vibração usualmente aparecem como uma única banda forte e larga ²⁷.

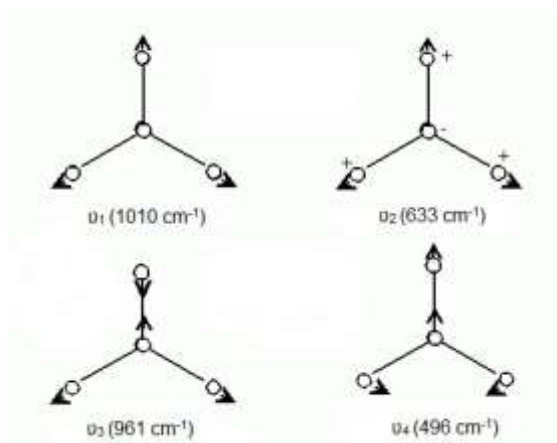


Figura 9. Modos normais de vibração de moléculas piramidais XY_3 . Adaptado de 40.

O SO_2 , por se tratar de um ácido de Lewis⁴¹, possui uma tendência em interagir mais fortemente com óxidos com características básicas, o que direciona a escolha dos materiais empregados nos processos DeSOx.

Lowell e colaboradores⁴² avaliaram dezenas de óxidos metálicos levando em consideração vários fatores, incluindo, principalmente, os dados termodinâmicos das reações de decomposição de sulfito e sulfato. Os resultados deste estudo indicaram que os óxidos de Al, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Ni, Sn, Th, Ti, V, U, Zn, e Zr são os mais promissores para a aplicação na remoção de SO_2 de correntes gasosas.

3.3 Interação do SO_2 com óxidos metálicos

A forma com que o SO_2 interage com o adsorvente é de extrema importância, principalmente, para propor o mecanismo de adsorção e, dessa maneira, identificar e/ou produzir o melhor material para aplicação em sistemas de remoção de SO_2 . Dessa forma, o entendimento de como e onde o dióxido de enxofre interage foi e ainda é objeto de estudo de muitos grupos de pesquisa^{32,33,37,40}.

Há inúmeros trabalhos na literatura^{32,33,37,40} que estudam grande variedade de compostos para a remoção de SOx em diversos gases, principalmente os gases de combustão. Nesse contexto, do ponto de vista industrial, o material ideal para ser aplicado em sistemas de remoção de SOx deve apresentar algumas características importantes, dentre elas, alta estabilidade térmica/física/química, capacidade para regeneração, índice de remoção em torno de 100% além de afinidade para reação com SOx.

Historicamente, os materiais mais aplicados na remoção de SOx são os óxidos básicos tais como CaCO_3 e CaO , discutidos anteriormente. No entanto, as limitações na aplicação destes compostos levaram a busca por materiais alternativos para a remoção de SOx e, nessa perspectiva, os óxidos de alumínio e ferro ganharam importância e diversos estudos foram realizados para estes materiais.

3.3.1 Óxidos de alumínio

A utilização de compostos de alumínio tem despertado interesse

principalmente pela alta estabilidade térmica e elevada área superficial apresentada pelos seus óxidos. Entretanto, o sulfato de alumínio formado requer alta temperatura para regenerar o óxido e, dessa forma, os óxidos de alumínio são empregados como suporte em que outros metais ou óxidos são incorporados para melhorar a eficiência na remoção de SO_x.

Em seus trabalhos, Karge e Dalla Lana ⁴³ avaliaram alumina impregnada com CuO expondo este material em atmosfera contendo SO₂ e observaram que os espectros de infravermelho da alumina mostravam bandas que foram atribuídas a SO₂ adsorvido fracamente e fortemente. Estudos com diversas moléculas sonda (H₂O, NH₃ e BF₄) mostraram que a adsorção de SO₂ em alumina ocorre tanto em sítios básicos como em sítios ácidos e que em sítios básicos a interação é forte.

Mitchell e colaboradores ²⁹ mostraram que essa interação do SO₂ acontece primeiramente pela quimissorção em sítios básicos formando sulfitos que posteriormente são convertidos a sulfatos na presença de oxigênio e em altas temperaturas.

Waqif e colaboradores ⁴⁴ observaram que o cobre atua como promotor na oxidação de SO₂ adsorvido na superfície formando SO₃ que reage imediatamente com o suporte formando as espécies sulfato. Em outro estudo, Yoo *et. al.* ⁴⁵ identificaram que a sulfatação promovida pelo cobre ocorre não só em função da quantidade de cobre presente no material, mas, também, pela temperatura de adsorção. Além disso, observaram que há três tipos de sulfatação (Figura 10): sulfatação superficial, ocorre em teores de Cu entre 2 e 11% em temperaturas que variam entre 250° e 350°C, e sulfatação *bulk* em dois níveis, menos profunda que ocorre com teores de Cu de até 4% em massa em temperaturas entre 350° e 600° e sulfatação *bulk* mais profunda em teores de Cu acima de 6% em temperaturas mais altas entre 450° e 600°C.

A utilização dos óxidos de alumínio para remoção de SO₂ gerou algumas patentes importantes. A Standard Oil Company detêm duas patentes ^{46,47} que aplica óxidos de alumínio com diversos metais ou óxidos metálicos na remoção de dióxido de enxofre presente em gases de combustão, principalmente, os gases oriundos de regeneradores de FCC. Os inventores relatam ainda que estes materiais são eficientes também na remoção de particulados e abatimento de NO_x.

A Texaco depositou uma patente ⁴⁸ para o controle de emissão de SO_x utilizando alumina dopada com potássio e tório. Neste trabalho é relatado que os

materiais, operando nas condições dos gases de saída do regenerador de FCC, aproximadamente 5000 ppm de SO_x e uma temperatura próxima de 700°C, obtiveram uma taxa de remoção de SO_x de cerca de 92% indicando que este material é eficiente no controle de emissão de SO_x em plantas de FCC.

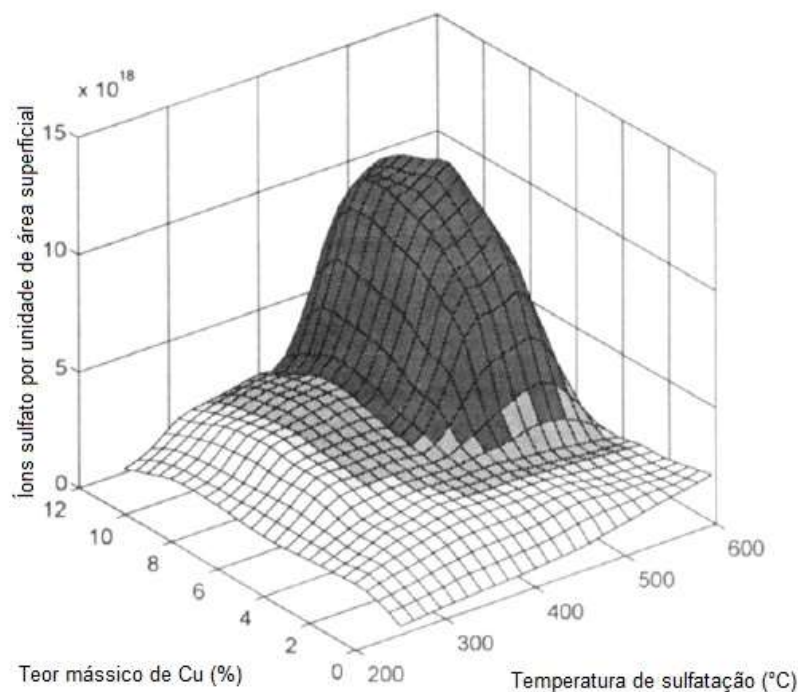


Figura 10. Efeito da temperatura e teor de cobre na sulfatação. Adaptado de 45.

Dathe e colaboradores²³ observaram que se o processo DeSO_x for conduzido em baixas temperaturas e concentrações baixas de SO₂, altas taxas de remoção poderão ser alcançadas. Observaram ainda que o vapor d'água contribui significativamente para a eficiência do processo e atribuíram essa observação ao fato de que a água favorece a formação de sulfatos *bulk*.

Uma possível rota para diminuição do teor de SO_x é a remoção *in situ* durante o processo de regeneração dos catalisadores de FCC. Entretanto, os materiais a serem empregados nestas condições devem apresentar vários requisitos, tais como: alta estabilidade térmica, facilidade para oxidar o SO₂ a SO₃, formação de sulfatos estáveis nas condições do regenerador, possibilidade de regeneração do material além de não influenciar negativamente no processo de craqueamento.

Nesse cenário, materiais com os aluminatos de magnésio foram bastante estudados^{49,50,51,52} e amplamente aplicados^{53,54,55} nos processos DeSO_x. Yoo e

colaboradores⁵⁰ avaliaram materiais baseados em óxidos de magnésio e alumínio para remoção de SO_x em regeneradores de FCC. Nas condições do teste o material com excesso de alumina apresentou menores valores de remoção de SO₂ comparado aos demais materiais, principalmente o aluminato de magnésio. Para Yoo, o espinélio de alumínio e magnésio proporciona uma estrutura (–O–Mg–O–Al–O–) de modo a que a molécula de SO₃ pode ser facilmente captada na forma de sulfato na superfície do espinélio.

Resultados semelhantes foram obtidos por Buchanan *et al.*⁵². Neste trabalho, vários materiais foram comparados focando principalmente a regeneração por H₂ demonstrado pelo esquema na Figura 11.

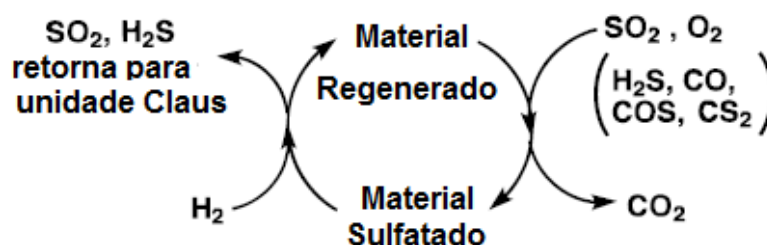
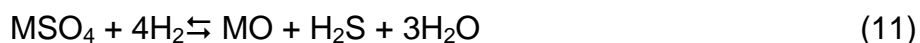


Figura 11. Processo de remoção de SO_x, esquema de adsorção e regeneração. Adaptado de 52.

O objetivo é que o material DeSO_x remova o SO_x nas condições oxidantes do regenerador de FCC e libere H₂S no *riser* (reator de craqueamento) que possui uma atmosfera altamente redutora. No entanto, não é descartada a formação de SO₂ no processo de regeneração, como mostram as equações 10 e 11:



A incorporação de promotores como CeO₂, vanádio, ferro e cromo nos aluminatos de magnésio mostrou que estes metais apresentaram redução significativa na formação de SO₂ no processo de regeneração (Equação 10)^{56,57}.

3.3.2 Carvão Ativado

Devido ao baixo custo e altos valores de área superficial, o carvão ativado tem sido bastante aplicado nos processos que envolvem DeSO_x ^{58,59,60}.

As propriedades texturais dos carvões ativados, tais como: tamanho de poro, volume de poro e área superficial, tem influência significativa na adsorção de SO_2 ⁶⁰. Para Martyniuke Wiqckowska⁶¹ os carvões com as melhores propriedades para remoção de SO_2 são obtidos em altas temperaturas de ativação, aproximadamente 700°C. Para estes materiais a adsorção máxima em temperatura ambiente foi de 130 mg/g e o acréscimo na temperatura de adsorção leva a uma diminuição na capacidade de remoção de SO_2 , independente do tipo de carvão e da temperatura de ativação.

A incorporação de metais como cobre, vanádio, ferro, potássio e cálcio em carvões resulta em aumento da capacidade de adsorção de dióxido de enxofre quando submetidos em temperaturas mais altas quando comparado ao carvão ativado puro. Segundo Alvarez-Merino⁶², a impregnação dos metais no carvão diminui a microporosidade dos carvões originais levando a diminuição da capacidade de adsorção de SO_2 . No entanto, os materiais impregnados levam à formação dos sulfatos metálicos em temperaturas mais altas, aumentando a capacidade de adsorção.

O processo de regeneração dos materiais sob fluxo de nitrogênio e alta temperatura, 600 °C, leva a diminuição da capacidade de remoção de SO_2 devido a deposição de enxofre fortemente adsorvido na superfície dos carvões^{62,63}.

Diversos trabalhos^{64,65,66} mostram que a impregnação de carvões ativados com óxidos metálicos, tais como: CuO , CeO_2 , Fe_2O_3 , V_2O_5 aumentam consideravelmente a quantidade de SO_2 adsorvida. Tseng *et. al.*⁶⁵ demonstraram que os materiais impregnados por esses óxidos apresentaram performance superior aos adsorventes tradicionais de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Apesar dos adsorventes preparados com carvão ativo apresentarem baixo custo e capacidades de remoção de SO_2 relativamente altas, estes materiais são significativamente afetados pela temperatura, diminuindo a quantidade de SO_2 adsorvida limitando a utilização. Além disso, estes materiais não podem ser aplicados em condições oxidantes, como os gases de saída de um regenerador de FCC, levando a formação de CO e CO_2 oriundos da combustão do carvão.

3.3.3 Óxidos de ferro

Os óxidos de ferro apresentam propriedades eletrônicas, magnéticas e espectroscópicas que são determinadas pelos elétrons 3d presentes nos íons Fe^{67,68,69}. Estas propriedades são importantes e levaram vários grupos de pesquisa a estudar os óxidos de ferro em diversas aplicações e, dentre elas, em processos DeSO_x.

Alguns autores observaram que os óxidos de ferro presentes em particulados apresentavam atividade em oxidar o SO₂ da atmosfera formando sulfatos^{34,70} e esta capacidade segue a seguinte ordem: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4$ ³⁴. Nas condições observadas, a presença de oxigênio influenciou consideravelmente a atividade a SO₂ bem como a morfologia superficial das partículas de óxido de ferro.

Resultados semelhantes foram observados por De Santis e Ferrari apud Rodriguez e Fernández-García¹⁴ em que os óxidos de ferro (III), principalmente Fe₂O₃, com dimensões nanométricas apresentam atividade a SO₂ superior quando comparado aos materiais *bulk*. Este fato está relacionado a heterogeneidade superficial dos cristais que apresentam vacâncias de oxigênio e defeitos de superfície. Este comportamento observado leva a formação de S e SO₃ superficiais, além do SO₂ adsorvido.

Zhao e colaboradores⁴⁹ também concluíram que os materiais de dimensões nanométricas apresentaram melhores resultados na remoção de SO₂. Os pesquisadores prepararam nanoesferas de MgFe₂O₄ com diâmetro entre 300 e 400 nm com alta área superficial pela rota hidrotérmica e compararam com materiais preparados pelo método da coprecipitação. Observaram por XPS e FTIR a presença de espécie sulfito e sulfato superficiais e que a oxidação de sulfito a sulfato ocorre simultaneamente à redução de Fe³⁺ a Fe²⁺.

Em seus estudos YOO *et al.*⁵⁷ avaliaram materiais baseados em aluminatos de magnésio em que o teor de ferro incorporado na estrutura do espinélio foi aumentado até que se formasse uma ferrita de alumínio e magnésio, MgAl_{2-x}Fe_xO₄ (0 ≤ x ≤ 2). Foi observado que o ferro promove uma estabilidade nos materiais após vários ciclos de teste.

Além disso, os pesquisadores observaram uma relação direta entre a quantidade de ferro no material e a capacidade de remoção de SO_x, como mostra a

Figura 12, em que a medida que aumenta o valor de X, ou seja, o teor de ferro no material, aumenta a atividade a SOx.

Em outro estudo, Podwórny *et al* ⁷¹ avaliou ferritas, cromitas e aluminatos de magnésio em atmosferas contendo SO₂ e O₂ em altas temperaturas e observou que os espinélios de ferro e magnésio apresentaram os melhores resultados para adsorção de SO₂.

O processo de interação do SO₂ em óxidos parece ocorrer em duas etapas, segundo Wang e colaboradores ⁷², a formação de sulfatos ocorre em duas etapas, primeiro o dióxido de enxofre interage com oxigênio da rede formando sulfitos superficiais que posteriormente reagem com oxigênio adsorvido em vacâncias, como pode ser observado no esquema mostrado na Figura 14.

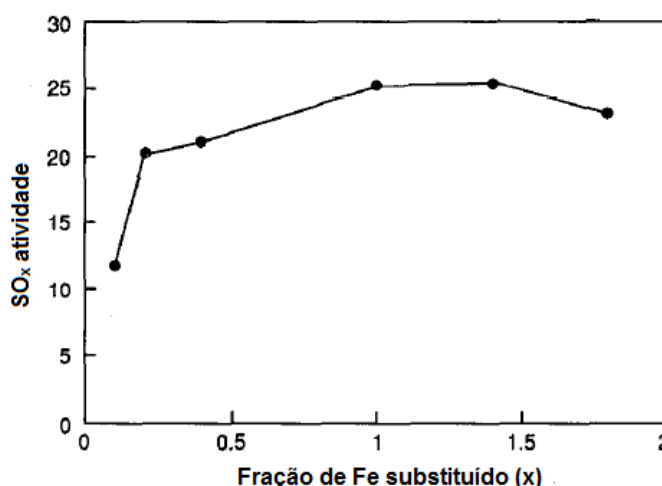


Figura 12. Efeito do teor de ferro na atividade a SOx. Adaptado de 57.

Para os autores, é necessário que os óxidos de ferro apresentem a vacância de oxigênio na rede para que haja a formação de sulfatos. Além disso, o processo de adsorção/oxidação de SO₂ envolve elétrons de condução. Para avaliar as valências químicas e os ambientes de coordenação durante os processos de adsorção de SO₂ foi utilizada a espectroscopia Mössbauer.

A amostra foi submetida a uma atmosfera contendo SO₂ e O₂ e posteriormente reduzida com H₂. Os espectros Mössbauer indicaram a presença de Fe³⁺ e Fe²⁺ em sítios tetraédricos e Fe^{2,5+} que é consequência da existência da fase espinélio, Fe₃O₄. No entanto, quando a amostra foi reduzida por H₂ sem adsorção prévia de SO₂, não foram encontradas as bandas relativas a fase Fe₃O₄. Indicando

portanto, que a fase Fe_3O_4 provavelmente é a espécie ativa durante a adsorção oxidativa de SO_2 .

3.4 Mecanismos de adsorção de SO_2

Poucos trabalhos têm sido publicados na literatura sobre a cinética e do mecanismo do processo de adsorção oxidativa de SO_2 . O mecanismo é ainda um ponto de muita controvérsia na literatura.

Em seus estudos WANG *et al*⁷² avaliaram a condutividade elétrica dos materiais durante as etapas de adsorção e de regeneração e observaram que com a elevação da pressão parcial de SO_2 e conseqüente aumento na adsorção, notaram um aumento da condutividade elétrica do material devido à ocorrência da seguinte reação:



Dessa forma, o SO_2 adsorve no oxigênio da rede liberando elétrons de condução para vacâncias de oxigênio, aumentando a condutividade elétrica. O esquema descrito pela equação 12 está mostrado na Figura 13. Estes resultados indicam que, na ausência de oxigênio, apenas espécies sulfito serão formadas.

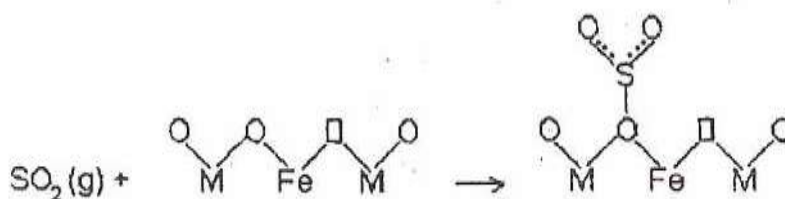


Figura 13. Esquema para adsorção de SO_2 . (\square) representa uma vacância de oxigênio; (M) representa Al^{3+} ou Mg^{2+} . Fonte 72.

Quando o oxigênio foi adsorvido pelo material, notou-se uma diminuição na condutividade elétrica. Indicando que os elétrons aprisionados nas vacâncias poderiam interagir com o oxigênio, segundo as equações 13 e 14:



Em que V_0'' e V_0' representam vacâncias com 2 e 1 elétrons aprisionados, respectivamente.

Os resultados de infravermelho *in situ* mostraram que na ausência de oxigênio foram observadas apenas as espécies SO_2 adsorvidas e SO_3 nos materiais avaliados. Quando a amostra era submetida a adsorção de SO_2 na presença de oxigênio, foram observadas bandas características de sulfatos. A Figura 14 representa o esquema de formação de sulfatos.

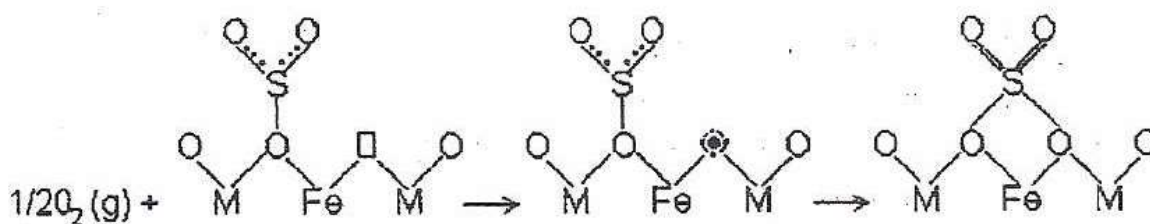


Figura 14. Esquema da reação de formação de sulfato (•) representa uma espécie adsorvida de oxigênio; (M) representa Al³⁺ ou Mg²⁺. Fonte 72.

Os estudos das espécies formadas na redução por H_2 por espectroscopia Mössbauer e infravermelho *in situ* indicaram que o hidrogênio atacaria primeiro a ligação S–O–Fe para capturar o oxigênio levando a formação de uma vacância de oxigênio e à redução das espécies de ferro e produzindo H_2S e água.

De acordo com os resultados, os autores então propuseram o detalhado na Figura 15.

Centi e Perathoner^{73,74} avaliaram em seus trabalhos a adsorção de SO_2 em materiais do tipo hidrotalcita dopados com cobre e magnésio em alta velocidade espacial e baixa concentração de SO_2 .

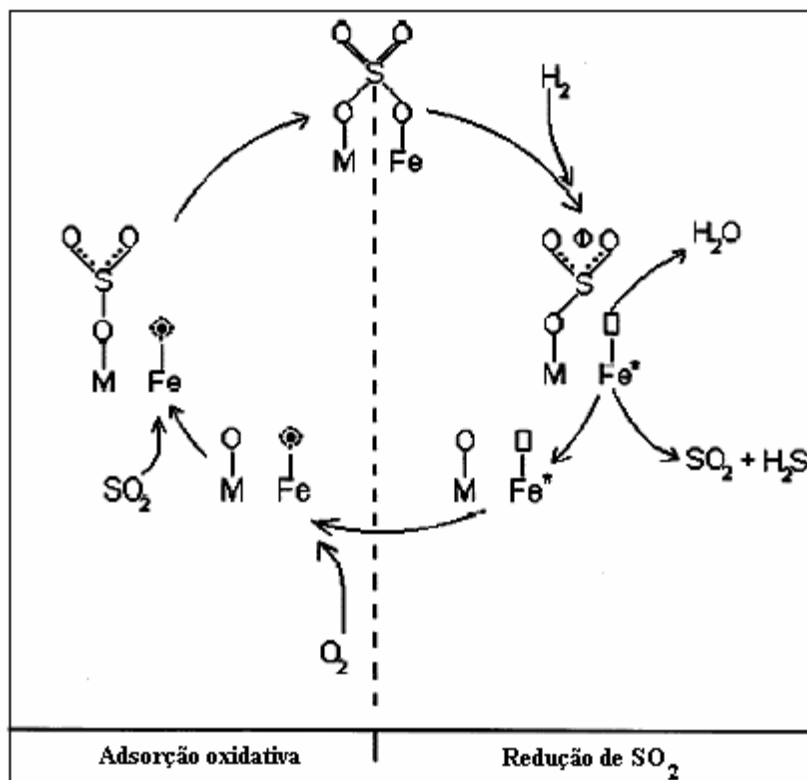


Figura 15. Mecanismo da adsorção oxidativa de SO₂ e decomposição redutiva. (⊙) representa uma espécie adsorvida de oxigênio; (M) representa Al³⁺ ou Mg²⁺; (Fe*) íon ferro reduzido e (□) vacância de oxigênio. Fonte 72.

Os autores observaram que existem etapas reversíveis e irreversíveis na adsorção oxidativa de SO₂. De acordo com os resultados de termogravimetria (Figura 16) foi observado duas regiões de adsorção de SO₂ indicadas por A e B, e imediatamente após interromper o fluxo de SO₂ ocorre dessorção, indicado por C. Portanto, segundo os autores, existe um equilíbrio reversível na quimissorção de SO₂. No entanto, a taxa de dessorção é consideravelmente inferior à taxa de adsorção, indicando que há uma segunda reação competitiva na superfície dos materiais, a reação de oxidação de SO₂ a SO₃.

As espécies oxidadas difundem-se para o interior do material de forma irreversível como mostrado no esquema da Figura 17.

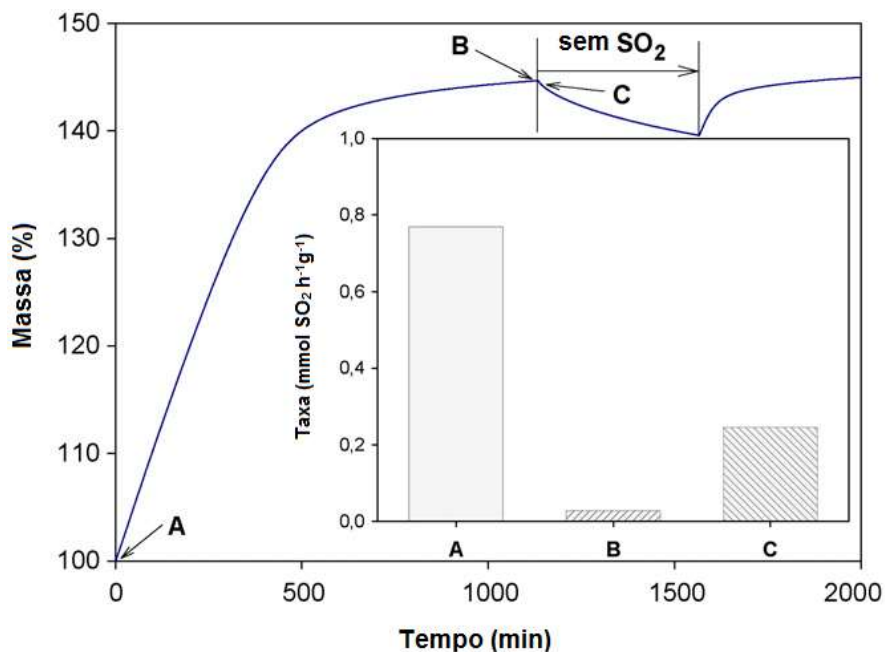


Figura 16. Avaliação termogravimétrica da adsorção de SO₂ nos materiais a 500°C. Na inserção, taxa de adsorção ou dessorção de SO₂ calculados para os pontos A, B ou C. Adaptado de 74.

Portanto, segundo os autores, o mecanismo envolvido na remoção do SO_x é muito complexo e pode ocorrer por duas rotas diferentes e simultâneas. A primeira envolve a quimissorção e oxidação reversíveis a SO₃, seguido da reação com os sítios superficiais de Brönsted, formando espécies sulfato. A segunda ocorre pela reação direta do SO₂ com os sítios superficiais de Brönsted levando a formação de espécies sulfito que posteriormente é oxidado a sulfato. O esquema da Figura 17 mostra as duas rotas reacionais concorrentes.

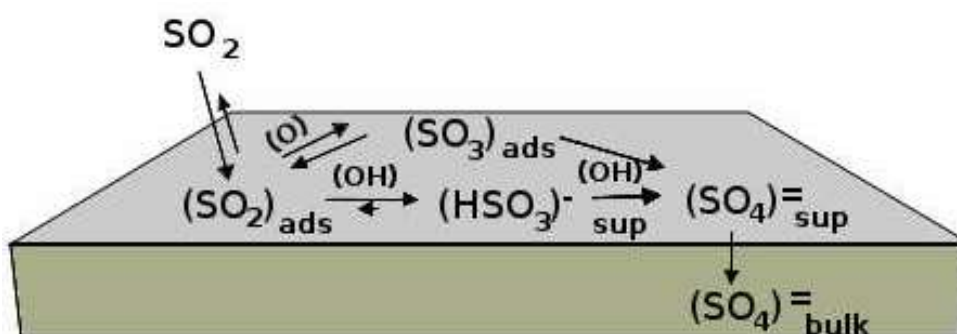


Figura 17. Esquema das reações possíveis durante a adsorção de SO₂. Fonte73.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Preparação dos Materiais

Os materiais foram preparados pelo método da combustão a fim de se obter um material de fórmula $(\text{Mg})/\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x-y}\text{Al}_y\text{O}_4$, em que os teores de Mg foram calculados subtraindo o teor de Cu e ou Al.

Dessa forma, as amostras foram preparadas utilizando o método da combustão, por se tratar de uma técnica simples e eficiente para a obtenção de materiais óxidos de dimensão nanométricas e de propriedades físicas e químicas desejáveis^{75,76}. A Tabela 7 mostra os catalisadores preparados e seus respectivos códigos.

Tabela 6. Composição nominal dos catalisadores preparados por combustão.

Código	Composição nominal
MF	MgFe_2O_4
MCF	$\text{Mg}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
MFA	$\text{MgFe}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_4$
MCFA	$\text{Mg}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_4$

Os nitratos (ACROS) de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), foram usados como fonte dos cátions e uréia foi usada como combustível. Os nitratos foram pesados para obter as composições desejadas, e triturados com uma quantidade estequiométrica de uréia (SYNTH) em uma cápsula de porcelana, até obter uma pasta de aparência homogênea que, posteriormente, foi colocada em uma mufla previamente aquecida a 400°C onde ocorreu a reação auto-propagante (combustão). Após a combustão, a mistura permaneceu na mufla por cerca de 30 minutos a uma temperatura de 500°C. O sólido obtido foi triturado e peneirado a 100 mesh.

Durante a preparação foi observado aumento na temperatura da mufla, que marcou até 600°C. Isso já era esperado já que para esse tipo de reação as temperaturas alcançadas ficam em torno de 900°C a 1000°C, dependendo do

combustível utilizado ^{75,77,78}. Entretanto, essas temperaturas não permanecem por muito tempo.

4.2 Caracterização dos Materiais

4.2.1 Análise Elementar por Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX)

Com a finalidade de verificar a composição real dos catalisadores, foi utilizada a técnica analítica de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDX). A técnica tem sido amplamente utilizada, principalmente, por não ser destrutiva e por permitir uma análise multielementar, além de ser um método de alta velocidade analítica.

Para esta análise, foi utilizado um espectrômetro de raios-X com dispersão de energia, marca Shimadzu, modelo EDX-720, com fonte de radiação de ródio.

Os materiais foram analisados quantitativamente utilizando curvas de calibração para cada elemento. Os padrões utilizados foram preparados por mistura física dos óxidos padrões de cada metal, previamente pesados em quantidades definidas para cada ponto da curva.

4.2.2 Estudo da Cristalinidade por DRX

A análise qualitativa das estruturas químicas presentes nos materiais foi realizada por difratometria de raios-X. Os difratogramas de raios-X permitem observar a cristalinidade dos materiais obtidos por combustão.

Os difratogramas dos catalisadores foram obtidos em um aparelho Shimadzu, modelo XRD-6000, que opera com uma radiação $\text{CuK}\alpha$ a uma tensão de 40kV, uma corrente de 30 mA e um monocromador de grafite, obtidos numa faixa de 5 a 80° (2 θ) numa velocidade de 2°. min^{-1} em escala de 10.000 cps.

O tamanho de cristalito foi calculado pelo alargamento da linha de difração de raios-X de acordo com a equação de Scherrer ⁷⁹:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (15)$$

em que,

D é o tamanho de cristalito;

λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (1,5418Å);

θ é o ângulo de Bragg;

β é a largura a meia altura.

4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada no estudo da estrutura primária dos materiais. As análises dos materiais preparados foram realizadas utilizando a técnica das pastilhas de KBr. As amostras foram submetidas a uma varredura na região de 4400 a 400 cm^{-1} num espectrômetro SPECTRUM BX, Perkin Elmer.

A técnica de FTIR também foi utilizada para a avaliação dos materiais pós-teste, com a finalidade de observar a formação de espécies sulfuradas mássicas nos materiais. As análises dos materiais avaliados na remoção de SO_2 foram realizadas utilizando a mesma técnica e equipamento descrito acima.

4.2.4 Redução termoprogramada (TPR)

A técnica de redução termoprogramada consiste na redução de um sólido por uma mistura gasosa, geralmente H_2 diluído em Ar ou He, à medida que a temperatura do sistema aumenta linearmente com o tempo⁸⁰. A posição do pico de máxima redução no perfil térmico é determinada pela natureza química e do ambiente dos componentes químicos, e a área reflete a concentração do componente reduzido no sólido.

Os experimentos de TPR foram realizados num equipamento ChemiSorb 2720, *Pulse Chemisorption System*, Micromeritics, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT), reator de quartzo e sistema de alimentação de gases.

O sistema de alimentação de gases era composto por:

- ar sintético super seco, 20% O_2/N_2 (Air Products);

- mistura redutora, 10,08% mol/mol H₂/Ar (White Martins);
- argônio (Ar), 5.0 analítico (White Martins).

O procedimento consistia de um pré-tratamento oxidativo inicial da amostra (cerca de 10 mg), foi aquecido sob fluxo de ar sintético (30 mL.min⁻¹) a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 350°C onde permaneceu por 1h. Em seguida a amostra era resfriada até temperatura ambiente, e submetida à mistura redutora a uma vazão de 25ml.min⁻¹ e aquecida até 900°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. O consumo de hidrogênio foi monitorado pelo sinal gerado no DCT, utilizando o software ChemisoftTPx.

4.2.5 Dessorção Termoprogramada de CO₂ (TPD-CO₂)

As propriedades básicas dos materiais foram avaliadas pela técnica de dessorção termoprogramada usando CO₂ como molécula sonda (TPD-CO₂). As análises de TPD-CO₂ foram conduzidas em um equipamento ChemiSorb 2720, *Pulse Chemisorption System*, Micromeritics, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT), reator de quartzo e sistema de alimentação de gases.

O sistema de alimentação de gases era composto por:

- ar sintético super seco, 20% O₂/N₂ (Air Products);
- dióxido de carbono, 1,000% mol/mol CO₂/He (White Martins);
- argônio (Ar), 5.0 analítico (White Martins).

O procedimento consistia de um pré-tratamento da amostra (cerca de 200 mg), a 200°C sob fluxo de He (30 mL.min⁻¹) por 1h, com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Em seguida a amostra era resfriada até temperatura ambiente, e submetida à atmosfera de CO₂ a uma vazão de 25ml.min⁻¹ e mantida nessas condições por 1h até a saturação.

Posteriormente o sistema foi purgado com He a uma vazão de 25mL.min⁻¹ e aquecida até 150°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, permanecendo por 1h nessa temperatura para eliminação das moléculas fisissorvidas. Após essa etapa, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente e iniciado o processo de dessorção com aquecimento até 1000°C a uma taxa de 10°C/min, a dessorção de CO₂ foi monitorada pelo sinal gerado no DCT, utilizando o software ChemisoftTPx.

4.2.6 Análise Textural (BET e BJH)

As áreas superficiais dos materiais foram determinadas pelo método de BET. As análises foram realizadas em um equipamento da Micromeritics ASAP 2020. Os catalisadores foram pré-tratados a 350°C, por 3h, sob vácuo (2 μm Hg), para realizar a limpeza das amostras. Em seguida os materiais foram analisados no equipamento. As isotermas foram obtidas pelo método desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda (método BJH) e classificadas de acordo a IUPAC ^{81,82,83}.

A determinação do tamanho médio de partícula dos materiais (diâmetro médio equivalente) foi feita através da Equação 36, que relaciona o tamanho médio de partícula com a densidade teórica e área superficial BET ⁸⁴:

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho_T \cdot S_{BET}} \quad (16)$$

em que,

D_{BET} é o diâmetro esférico equivalente (nm)

ρ_T é a densidade teórica (g.cm⁻³)

S_{BET} é a área superficial BET (m².g⁻¹)

Os parâmetros avaliados na técnica foram: área superficial específica, diâmetro e volume de poro, área e volume de microporos e diâmetro médio de partícula.

4.2.7 Análise morfológica por MEV

Durante a fase de produção ou análise de materiais, quase sempre se torna necessário analisar a sua morfologia. Esta análise morfológica é muito importante, pois permite:

- entender as correlações microestrutura - defeitos - propriedades;
- prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

Atualmente a técnica mais utilizada para esse tipo de análise é a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A técnica se baseia na irradiação de um fino feixe de

elétrons em uma área ou volume de amostra a ser analisada. O feixe de elétrons interage com a superfície da amostra e uma série de radiações são emitidas. Estas radiações são captadas e irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc) ⁸⁵.

As amostras analisadas foram previamente metalizadas com vapor de ouro por 12 min, operando numa corrente de 4 mA, a uma tensão de 1kV, num metalizador Shimadzu IC 50. As micrografias e o mapeamento com EDX foram obtidas em um equipamento Shimadzu SS-550 com uma aceleração de voltagem de 7 a 15kV.

4.2.8 Espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta/visível (DRS)

Para a determinação dos valores de energia de *band gap* (E_g), utilizou-se um espectrofotômetro de reflectância difusa da marca Thermo, modelo Evolution 600, de duplo feixe, no intervalo de 190 a 900 nm realizando a análise sobre as amostras na forma de pó e com $BaSO_4$ como referência utilizando o acessório para reflectância difusa Harrick Praying Mantis.

4.2.9 Avaliação na remoção de SO_2

Os materiais foram avaliados sobre a remoção de SO_2 utilizando a composição gasosa mostrada na Tabela 7:

Tabela 7. Composição em base seca da misturas gasosa empregada na avaliação da remoção de SO_2 .

Gás	Composição (%)
O_2	2
SO_2	0,2
He	balanço

O teste foi realizado em escala de bancada e é composto por:

1. Sistema de alimentação de gases:

- Hélio ultra puro;
- Mistura gasosa O₂/He (10%);
- Mistura gasosa SO₂/He (0,5%);
- Sistema de controle de vazão de gases, constituído de válvulas on/off, válvulas de ajuste fino (agulha), manômetros e medidores de fluxo (“bolhometro” e rotâmetro).

2. Sistema de aquecimento:

- Reator tubular em forma de “U”, confeccionado em borossilicato, com leito de vidro sinterizado;
- Forno elétrico com potência de 1500 W;
- Mantas de aquecimento para as linhas gasosas do teste;
- Controladores de temperatura TIC.

3. Sistema de análise dos efluentes reacionais:

- Espectrômetro de Massas Quadrupolo, Thermo, Modelo Prolab.

Antes de cada avaliação, os materiais foram submetidos a um processo para limpeza da superfície. O procedimento foi realizado utilizando He a uma vazão de 30mL.min⁻¹ a temperatura de teste por 1h. Após este procedimento, a mistura reacional (Tabela 7) foi introduzida no sistema.

As amostras eram previamente trituradas e peneiradas em uma peneira 200 *mesh*. A massa de material utilizada foi de 100 mg. A vazão total da mistura gasosa foi de 50mL.min⁻¹ que corresponde a uma velocidade espacial de 25.500 h⁻¹(GHSV), considerando-se uma densidade aparente média dos materiais de $\rho=1,1 \text{ g.cm}^{-3}$.

Os efluentes avaliados sucessivamente no quadrupolo em intervalos de 10 min, com o objetivo de avaliar a variação da concentração do SO₂ em função do tempo. Para cada avaliação dos materiais foram realizados brancos.

4.2.10 Espectroscopia por reflectância difusa na região do infravermelho *in situ* (DRIFTS *in situ*)

Os experimentos de DRIFTS *in situ* foram realizados em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 400, utilizando o acessório para reflectância difusa Harrick Praying Mantis com câmara de reação que possibilita a aquisição dos espectros sob atmosfera reativa e sob programação de temperatura.

Os espectros foram coletados na faixa de número de onda de 2000 a 900 cm^{-1} em atmosfera e temperatura controlada para simular as condições reais. As amostras foram previamente trituradas e submetidas a pré-tratamento sob atmosfera de N_2 a uma vazão de 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura de 300° C por 1 hora antes de cada análise.

Para os ensaios de adsorção com SO_2 e SO_2/O_2 a temperatura da câmara de reação foi diminuída até temperatura ambiente e os espectros foram coletados até 600°C com intervalos de 10min. Os ensaios com NO, CO e CO_2 foram realizados a 450°C e os espectros coletados nessa temperatura durante 90 min com intervalos de 10 min. Em todas as análises a vazão total utilizada foi de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e os espectros foram registados acumulando 80 varreduras com resolução de 2 cm^{-1} . A Tabela 8 mostra as composições gasosas utilizadas em cada um dos ensaios.

Tabela 8. Composição gasosa para os ensaios de DRIFTS *in situ*.

Atmosfera	SO_2 (ppm)	O_2 (%)	CO (%)	CO_2 (%)
SO_2	5000	-	-	-
SO_2/O_2	5000	2 %	-	-
$\text{SO}_2/\text{CO}/\text{CO}_2^a$	5000	-	9,45	84,55

^a balanço em hélio.

4.2.11 Espectroscopia de ressonância de spin eletrônico (EPR)

A espectroscopia de ressonância de spin eletrônico (*Electron Paramagnetic Resonance – EPR*) é uma técnica espectroscópica que detecta espécies contendo elétrons desemparelhados, ou seja, espécies paramagnéticas. Em geral, esta condição verifica-se quando a espécie é um radical livre, se é uma molécula orgânica, ou quando possui metais de transição.

Os espectros de EPR foram coletados em um espectrômetro Bruker EMX Plus utilizando amplitude de 0,8 G, potência de micro-ondas de 0,5 W e frequência de 100 kHz. As amostras secas foram pesadas (≈ 5 mg) e colocadas em tubos de quartzo e o conjunto inserido na câmara de ressonância. As medidas foram realizadas nas temperaturas de 100K, 150K, 200K, 250K e 300K.

4.2.12 Termogravimetria das amostras testadas (TG)

As amostras testadas foram submetidas a análise de termogravimetria em atmosfera oxidante. As curvas termogravimétricas foram coletadas em um equipamento Shimadzu, modelo TA-60. Foram pesados entre 5 a 10mg de amostra pós-teste num cadinho de platina. Em seguida, as amostras eram submetidas a uma atmosfera de $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ AR sintético e $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ N_2 e aquecidas até 1000°C a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise Química Elementar por Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

Os resultados da análise química elementar estão relacionados na Tabela 9. A composição das amostras identificadas pela técnica de EDX não foram totalmente coerentes com a composição nominal desejada.

Tabela 9. Análise das composições dos catalisadores por EDX.

Amostra	%Mg		%Al		%Fe		%Cu	
	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.
MF	11,17	12,15	0,43	-	62,70	55,85	-	-
MCF	4,29	5,53	0,33	-	52,25	50,86	14,59	14,47
MFA	11,66	13,10	6,59	7,27	50,76	45,14	-	-
MCFA	5,09	5,90	5,15	6,57	43,61	40,83	17,97	15,47

Perdas por transferência, assim como erros de pesagem são comuns quando se trabalha com compostos higroscópicos, como é o caso dos nitratos de ferro, cobre, alumínio, magnésio e zinco, uma vez que a hidratação dos materiais é inevitável, podendo-se colocar menos quantidade de amostra do que o necessário. Além disso, a técnica de análise elementar por EDX não apresenta boa sensibilidade para elementos mais leves.

Apesar da inexatidão da síntese, pode-se dizer, em geral, que os catalisadores sintetizados se aproximaram bastante do resultado esperado. Em MF e MCF o desvio relativo do ferro foi de apenas 2% e 1,5%, respectivamente, enquanto que o de magnésio foi de 19,05% e 20%, o que é consideravelmente elevado. Em MFA e MCFA o magnésio teve um desvio de 3% e 2%, o Ferro 3,33% (em ambas as amostras).

5.2 Difractometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raio-X das amostras contendo magnésio são apresentados na Figura 18. De acordo com a literatura ⁸⁶, a ferrita de magnésio é um espinélio normal, ou seja, os sítios tetraédricos são totalmente ocupados por íons Mg^{2+} e os sítios octaédricos por íons Fe^{3+} .

Observa-se que a amostra MF apresenta halo amorfo, porém possui picos em $2\theta = 36^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 63^\circ$ característicos da ferrita de magnésio (ICSD 9939), observa-se também a presença de picos em $2\theta = 33^\circ, 41^\circ$ e 49° , que indicam a presença de hematita (ICSD 173651) como fase segregada no material.

Na amostra MCF, nota-se que os picos em $2\theta = 30^\circ, 35^\circ, 43^\circ, 53^\circ, 57^\circ$ e 62° , característicos da ferrita de cobre e magnésio (ICSD 184956). Além disso, nota-se a presença de uma fase segregada de óxido de cobre, que apresenta picos em $2\theta = 35,6^\circ$ e $38,7^\circ$ (ICSD 67850), sendo que o primeiro parece estar sobreposto ao pico mais intenso da ferrita de magnésio. A presença destes picos indica que nem todo o cobre foi incorporado na estrutura do espinélio. O íon Cu^{2+} pode ocupar tanto sítios tetraédricos, quanto sítios octaédricos, mas, neste último caso, por efeito da distorção Jahn-Teller favorece a formação de fase segregada ^{87,88}.

A análise elementar (Tabela 9) sugere que há também óxidos de ferro segregados, já que todas as amostras apresentaram teor de ferro superior ao teor nominal, no entanto não se observa picos referentes à fase hematita (ICSD 173651), sugerindo que esta fase não foi formada ou está finamente dispersa na superfície das partículas deste material. No entanto, a formação de magnetita (Fe_3O_4 – ICSD 50567) não pode ser descartada, porque esta fase possui padrão de difração semelhante ao da ferrita de magnésio.

Embora apresente pouco cristalinidade, observa-se na amostra MCFA a presença de picos que correspondem àqueles esperados para a ferrita de magnésio com alumínio, $MgFe_{1,5}Al_{0,5}O_4$ (ICSD 172277), sugerindo que houve incorporação de alumínio da rede do espinélio. Contudo, não se observam picos referentes à fase óxido de ferro (ICSD 85080), sugerindo que os íons Cu^{2+} foram incorporados à rede do espinélio, ou ainda, que o CuO formado encontra-se finamente disperso na superfície.

Em nenhum dos materiais contendo alumínio foi observado a presença da

fase Al_2O_3 , sugerindo que os íons Al^{3+} substituíram isomorficamente os íons de Fe^{3+} na rede do espinélio, sem exceder o limite de solubilidade ²⁵.

Embora os materiais não apresentassem picos de difração característicos da fase hematita, a presença desta fase não pode ser descartada, pois, pode estar presente finamente dispersa na estrutura do espinélio. Além disso, a fase magnetita também pode estar presentes nos materiais já que apresenta padrão de difração semelhante às ferritas ou magnésio.

A Tabela 10 mostra os valores de diâmetro médio de cristalito calculados a partir da equação de Scherrer (Equação 10) ⁷⁹.

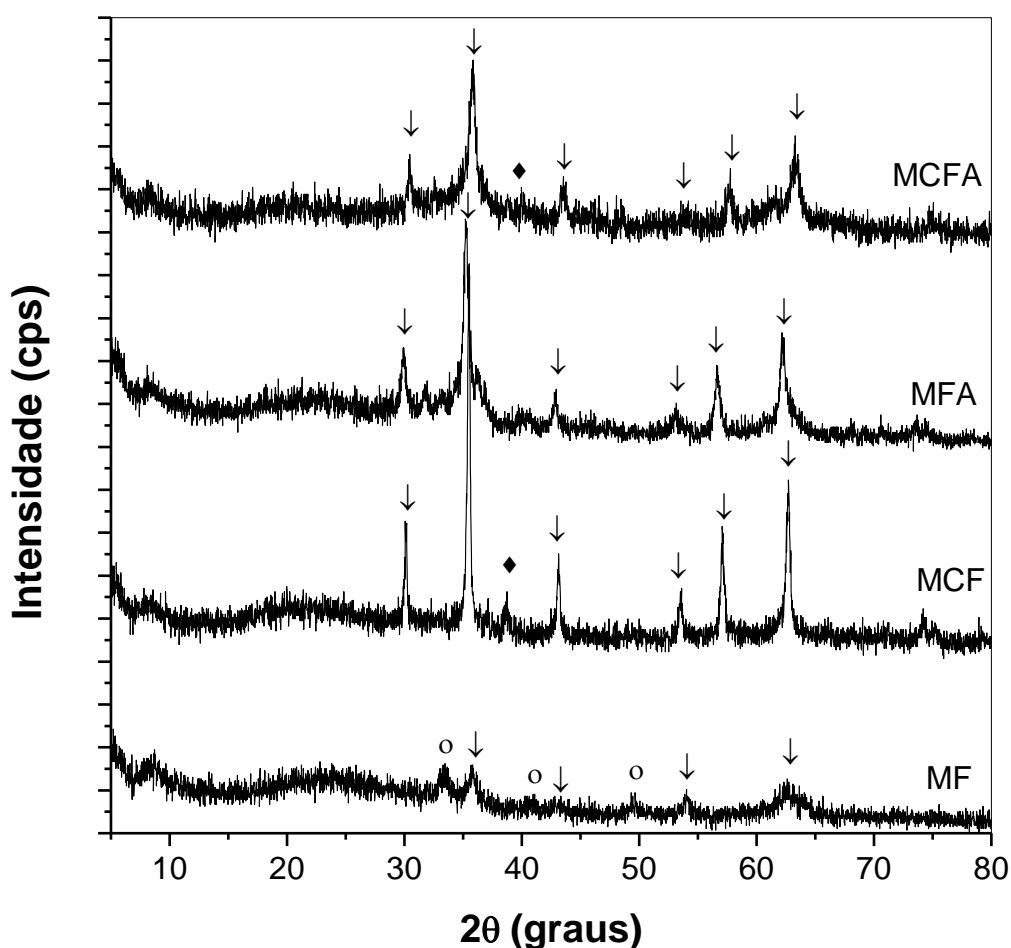


Figura 18. Difrátogramas de raios-X das amostras. Fases: ↓ espinélio, ○ hematita e ◆ CuO.

É possível notar que, para os materiais contendo magnésio, a incorporação de cobre ou alumínio na estrutura do espinélio provoca aumento no tamanho de cristalito, porém, quando Cu e Al estão presentes simultaneamente na estrutura da

ferrita de magnésio observa-se uma diminuição considerável no diâmetro de cristalito da amostra de aproximadamente 52%.

Tabela 10. Tamanho de cristalito dos materiais.

Material	Tamanho de cristalito (D) nm
MF	52,7
MCF	69,3
MFA	60,6
MCFA	24,7

5.3 Espectroscopia na Região no Infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho estão apresentados na Figura 19. Estudos anteriores mostraram que as bandas características de vibração da ligação $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ da magnetita aparecem em 570 e 375 cm^{-1} ^{189,90,91}. As bandas de altas frequências (ν_1) (570 cm^{-1}) e as bandas de baixas frequências (ν_2) (375 cm^{-1}) são atribuídas aos modos normais de vibração da ligação $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ situados nos sítios tetraédricos e octaédricos da magnetita, respectivamente^{92,93}. Esse comportamento é atribuído ao fato do comprimento de ligação ser mais curta do sítio tetraédrico e maior comprimento de ligação no sítio octaédrico⁸⁹.

Analisado os espectros da Figura 19, verifica-se que todos os materiais apresentam as duas bandas, ν_1 e ν_2 , características de espinélios de ferro. É possível observar ainda que algumas das amostras apresentam desdobramento das bandas de vibração, característicos de materiais de dimensões nanométricas, evidenciado pelos cálculos de tamanho de cristalito nas análises de DRX (Tabela 10). Essas divisões das bandas são atribuídas ao desdobramento dos níveis energéticos quantizados nas nanopartículas⁹⁰.

Embora o material MF seja considerado um espinélio normal⁸⁶, observa-se no espectro deste material um deslocamento significativo no valor de número de onda para a banda de vibração ν_2 (Tabela 11) enquanto que a banda de vibração ν_1 apresenta valor de número de onda semelhante aquele apresentado pela magnetita. Estas observações sugere que os íons Mg^+ estão presentes no sítio octaédrico do

espinélio indicando que há um certo grau de inversão para a ferrita de Mg preparada pelo método da combustão.

Tabela 11. Parâmetros obtidos por FTIR.

Amostras	Sítios	
	Tetraédricos - ν_1 (cm^{-1})	Octaédricos - ν_2 (cm^{-1})
Magnetita	570	375
MF	567	464
MCF	571	436
MFA	671	451
MCFA	594	444

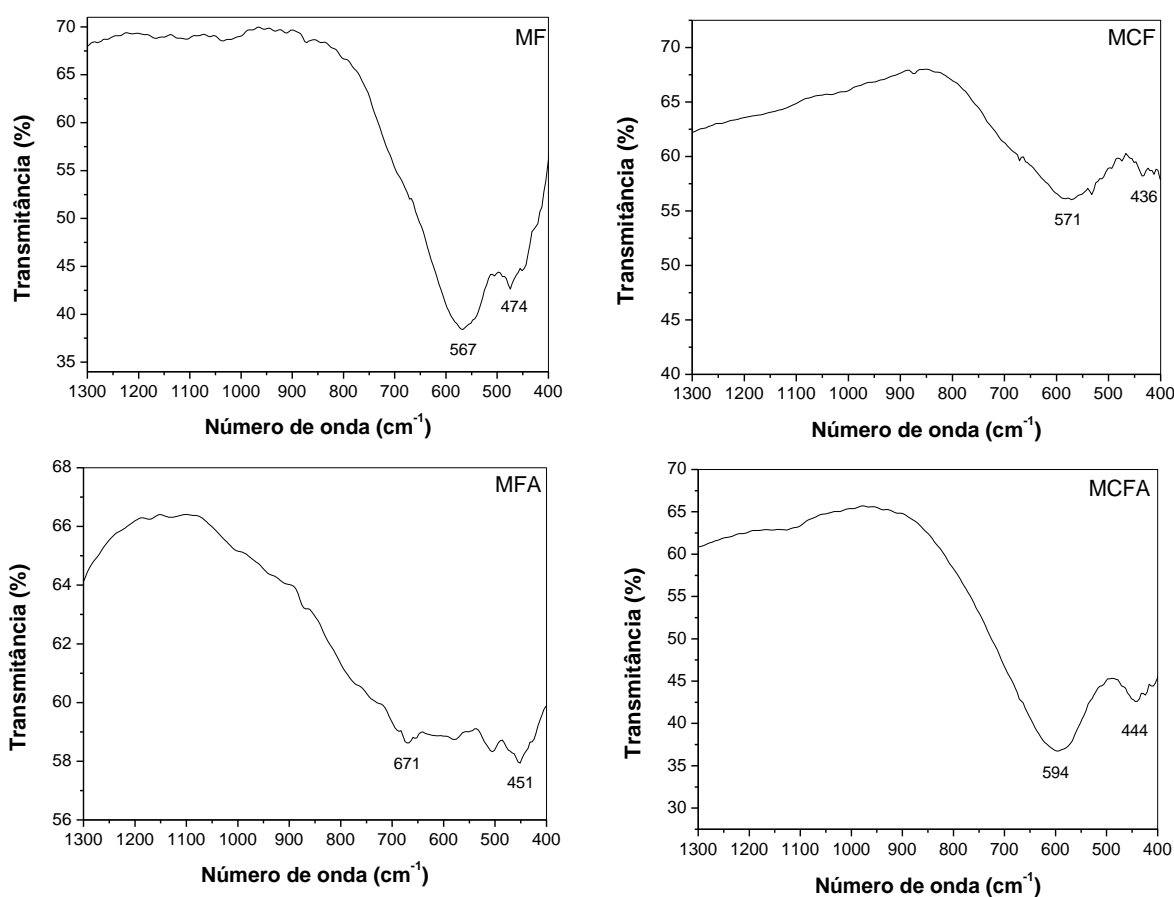


Figura 19. Espectros de infravermelho das amostras.

Para os materiais contendo alumínio, MFA e MCFA, observa-se deslocamento das duas bandas de vibração, ν_1 e ν_2 , comparadas com a banda de vibração do material MF. Estes resultados indicam que o alumínio provavelmente

está presente nos dois sítios do espinélio. Os resultados para o material MCFA indicam que, embora tendo cobre no espinélio, boa parte do alumínio está presente nos sítios octaédricos. Estes resultados estão de acordo com a literatura, que demonstram que há uma competição entre cobre e alumínio pelos sítios octaédricos^{89,95,94}.

A presença de cobre nos materiais MCF e MCFA desloca as bandas de vibração ν_2 para valores de número de onda menores (Tabela 11) quando comparado com o valor obtido para o material MF. Além disso, nota-se que a amostra MCF não apresenta deslocamento significativo da banda ν_1 . Essas observações sugerem que o cobre está presente nos sítios octaédricos, já que este metal tem preferência por estes tipos de sítios^{89,95}.

5.4 Espectroscopia de Ressonância de Spin Eletrônico (EPR)

O espectro de EPR característico da magnetita coletado a temperatura ambiente apresenta uma banda larga de absorção e, conseqüentemente, uma primeira derivada bem definida devido a presença das espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} que são ativas no EPR. A literatura relata^{96, 97, 98} que tanto Fe^{3+} quanto Fe^{2+} são sensíveis no EPR, no entanto, os íons Fe^{3+} apresentam sinais elevados no espectro enquanto que os íons Fe^{2+} só são perceptíveis em baixas temperaturas, aproximadamente 4K. Além disso, as espécies em sítios octaédricos e tetraédricos também devem gerar sinais diferentes, porém, os íons Fe^{3+} em sítios octaédricos são mais sensíveis ao EPR quando comparadas com essas espécies em ambiente tetraédrico e, portanto, são responsáveis pelo formato dos espectros das ferritas.

O formato do espectro também pode ser influenciado por vários fatores tais como: vacâncias de oxigênio na rede do espinélio, presença de outros metais na vizinhança do centro paramagnético que pode provocar distorções nos sítios e também pode ser outro centro paramagnético. A Figura 20 mostra um espectro característico de uma magnetita.

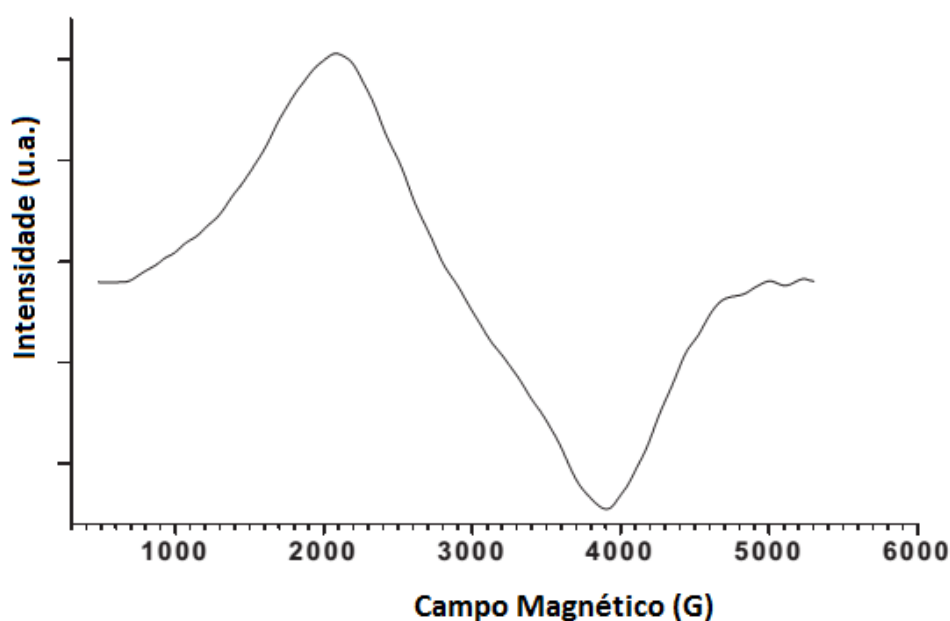


Figura 20. Espectro de EPR magnetita sólida nanoestruturada. Adaptado de⁹⁸.

Os valores do tensor g próximos de 2,00 indicam a presença de nanopartículas superparamagnéticas^{98, 99, 100} que provavelmente estão acopladas em pares do tipo $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ ¹⁰¹, enquanto que valores de g em torno de 4,3 geralmente são atribuídos à presença de ferro (III) em ambiente tetraédricos^{102,103}. Entretanto, a presença de $g \approx 4,3$ não pode ser utilizado exclusivamente para indicar a presença de Fe^{3+} em ambiente tetraédrico mas, é condição necessária para a presença de íons ferro coordenado tetraedricamente^{98,103}. Sinais do espectro com valores de g que compreendem de 2,00 a 2,16 são característicos de Fe^{3+} em ambientes octaédricos presentes em *clusters*¹⁰⁴.

A Figura 21 mostra os espectros da amostra MF coletados em várias temperaturas. É possível observar que todos os espectros apresentam formato semelhante característico de simetria isotrópica, o que indica um único valor do tensor g . No entanto, é possível notar que as curvas não apresentam simetria indicando a existência de dois sinais superpostos sugerindo a presença de dois centros paramagnéticos para essa amostra. Dessa forma, dois valores de g foram calculados e são mostrados na Tabela 1.

Os centros paramagnéticos com valor de g aproximadamente 2 são atribuídos a presença de partículas superparamagnéticas de dimensões nanométricas^{98,99}. Essa observação está de acordo com os resultados observados no difratograma de

raios-X (Figura 18) indicando que os materiais são nanoestruturados. O outro centro paramagnético observado ($2,14 < g < 2,26$) pode ser atribuído a íons Fe^{3+} presentes em *clusters* octaédricos¹⁰⁴.

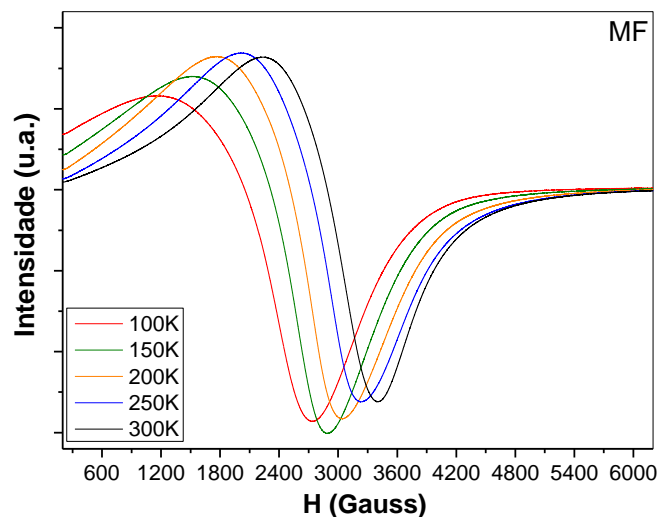


Figura 21. Espectros de EPR para a amostra MF coletados em várias temperaturas.

Para essa amostra (MF) não foi observado o sinal com valor de g em 4,3 característico de íons ferro tetraédrico sugerindo que os íons Mg^{2+} ocuparam todos os sítios tetraédricos e que os íons ferro estão situados somente em ambiente octaédrico confirmando que o espinélio é do tipo normal. Essa afirmação não pode ser confirmada apenas utilizando os resultados EPR coletados em temperatura ambiente, uma vez que esse sinal é de baixa intensidade. Dessa forma, foram coletados espectros em temperaturas mais baixas, variando de 100K até 300K, com o intuito de averiguar possíveis sinais não observáveis em temperaturas próximas da temperatura ambiente.

A literatura^{105,106} relata que ferritas de magnésio podem formar espinélios normal, inverso ou intermediário e o grau de inversão do magnésio é dependente da temperatura de preparação e do tempo em que o material é exposto a temperatura. Quanto mais elevada for a temperatura maior é o grau de inversão. Como o método de preparação submete as amostras a altas temperaturas, seria esperado que o espinélio apresentasse algum grau de inversão, entretanto, o tempo de exposição a alta temperatura é muito curto, o que favorece a formação do espinélio normal e foi

confirmado pelos espectros de EPR em baixa temperatura que também não revelaram a presença do sinal em 4,3.

Os espectros de EPR da amostra MCF (Figura 22) indicam simetria do tipo rômbrica que vai ficando cada vez mais evidente com a diminuição da temperatura. Esse tipo de simetria já era esperado para compostos contendo cobre e é provocado pelo efeito JahnTeller ¹⁰⁷. O espectro apresenta os dois primeiros sinais sobrepostos em todas as temperaturas, o que impossibilita os cálculos das componentes g_x , g_y e g_z do tensor g .

Tabela 12. Valores do tensor g para as amostras em função da temperatura.

Amostra	Simetria	Temperatura (K)	g
MF	Isotrópico	100	2,14
			1,99
		150	2,17
			1,99
		200	2,17
			1,99
		250	2,20
			1,99
		300	2,26
			2,00
MFA	Isotrópico	100	2,06
			2,38
		150	4,30
			2,00
		200	2,38
			4,31
		250	2,01
			2,31
		300	4,36
			2,18
MCFA	Isotrópico	2,15	
		100	2,30
		150	2,28
		200	2,18

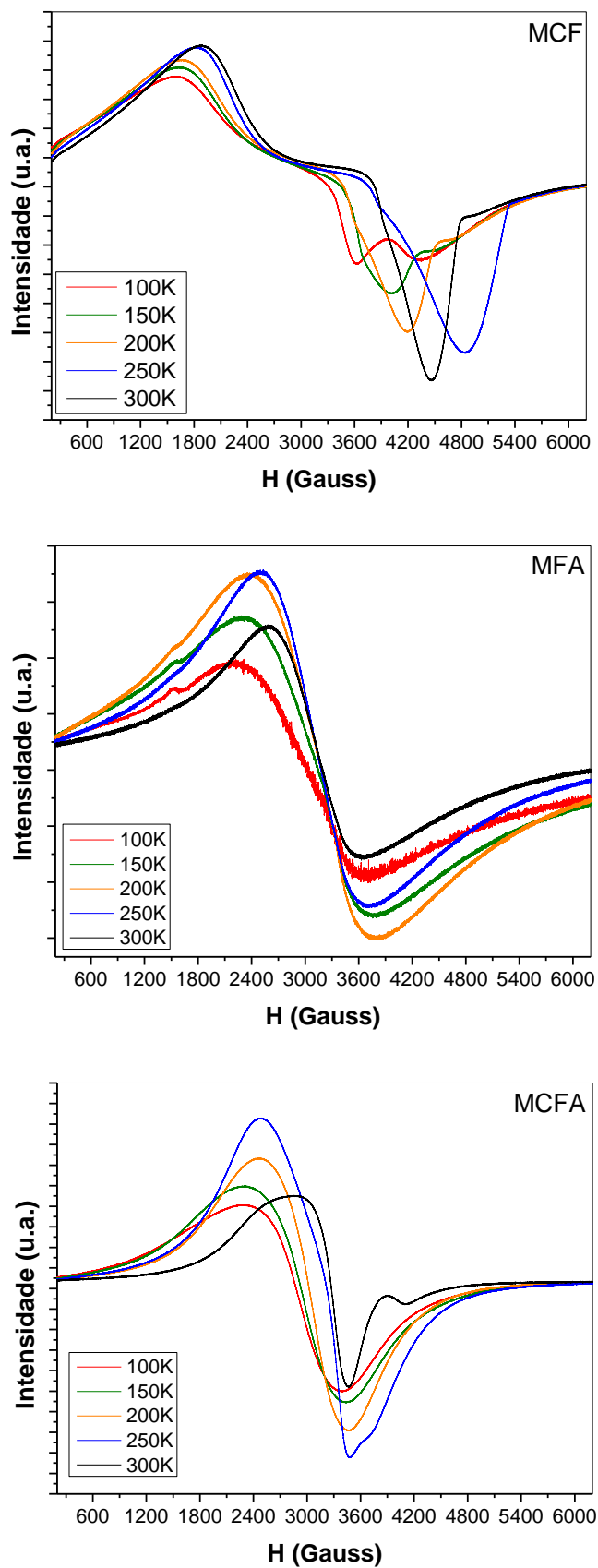


Figura 22. Espectros de EPR para as amostras novas.

A presença do alumínio no material MFA parece não afetar a simetria apresentada pela amostra MF. Os espectros deste material (Figura 22) indicam simetria isotrópica, semelhante à amostra MF, como já mencionado. Entretanto, é possível observar que a 300K e 250K apenas um centro paramagnético é observado, apresentando valores de $g = 2,15$ e $g = 2,18$, respectivamente.

A medida em que temperatura varia para valores inferiores observa-se a presença de três centros paramagnéticos. Uma apresenta valor de g variando entre 2,31 a 2,38 para as temperaturas de 200K a 100K que são atribuídos a Fe^{3+} octaédricos em *clusters*. Outro centro com valor de g aproximadamente 2,00 que são atribuídos a presença de nanopartículas superparamagnéticas com acoplamento de íons ferro vizinhos.

O outro centro paramagnético observado para essa amostra apresenta g com valor de 4,3 que é característico de íons ferro III em ambiente tetraédrico. Isso sugere que os íons alumínio estão presentes nos sítios octaédricos e forçam os íons Fe^{3+} para ambientes tetraédricos.

Os espectros do material MCFA mostram que há duas simetrias em temperaturas diferentes. Os espectros coletados em 300K e 250K apresentaram simetria rômbrica e, por razões semelhantes aquelas encontradas para o material MCF, não foi possível calcular os valores de g nestas temperaturas. Contudo, quanto a amostra foi submetida a temperaturas entre 200K e 100K, houve uma mudança na simetria de rômbrico para isotrópico apresentando um único centro paramagnético. Os valores de g para estas temperaturas indicaram a presença de centros paramagnéticos característicos de Fe^{3+} octaédricos em *clusters*.

5.5 Redução Termoprogramada (TPR)

O comportamento redox das ferritas dopadas com diferentes cátions pode variar consideravelmente com o tipo de cada metal presente na estrutura do espinélio¹⁰⁸, dificultando as interpretações dos perfis de redução termoprogramada. Além disso, o tamanho de partícula e as condições de análise, como por exemplo, a taxa de aquecimento ou a concentração de H_2 na corrente gasosa, também podem influenciar o comportamento dos espinélios de ferro nas análises de TPR^{109,110}.

Para minimizar os erros de interpretação foram preparados os óxidos de ferro

e dos metais utilizados como dopantes nas ferritas, e avaliados os perfis de TPR.

A Figura 23 mostra o perfil de TPR para a hematita preparada nas mesmas condições dos demais materiais.

É possível observar 3 regiões distintas de redução de ferro, a primeira, entre 350° e 450°C, pode ser atribuída à redução de hematita a magnetita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$). A segunda região apresenta máximo em torno de 600°C e é atribuída à redução de magnetita a wurtzita ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$), e a última região com máximo em 850°C é referente à redução de FeO à Fe^0 .

A primeira região de redução apresenta dois picos que podem ser atribuídos à redução de hematita em diferentes tamanhos de partícula.

Estes resultados estão em concordância com o que foi observado na literatura ^{108,111}, em que a redução da hematita é apresentada de diversas formas, incluindo a redução direta a ferro metálico e a redução em diversas etapas envolvendo a formação de magnetita, wurtzita e Fe^0 ^{112,113}.

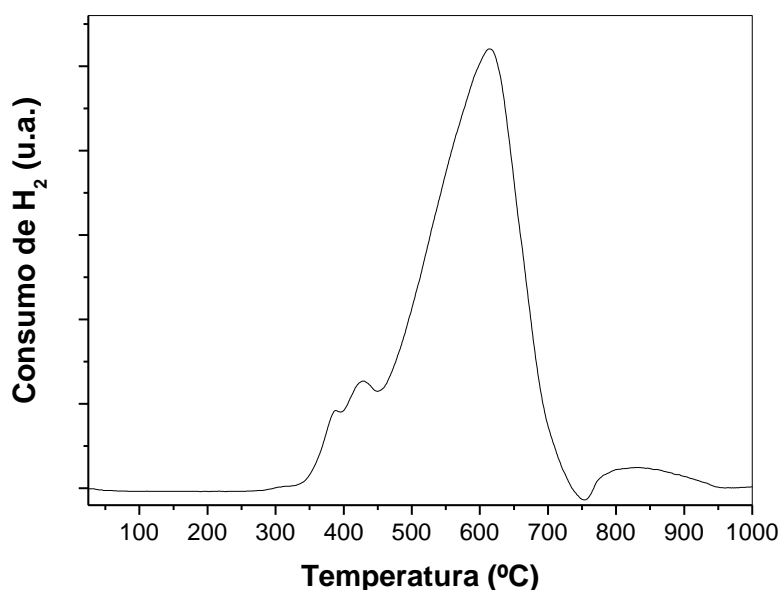


Figura 23. Perfil de redução termoprogramada para o Fe_2O_3 .

Os perfis de TPR das ferritas dopadas com Cu, Mg e Al estão dispostos na Figura 24. O material MF apresenta duas regiões de redução de óxidos de ferro, a primeira com máximo em torno de 441°C, atribuída à redução de hematita à magnetita. O segundo pico de redução apresenta temperatura no máximo de 620°C

e pode ser atribuído à redução direta de magnetita à ferro metálico. Este pico mostra um pequeno deslocamento de 20°C quando comparado à redução de hematita usada como referência (Figura 23).

O material MCF apresenta cinco regiões de redução bem definidas. Os picos de redução com máximos em 200° e 229°C podem ser atribuídos à redução de CuO à Cu⁰, finamente disperso na superfície, e CuO *bulk*, respectivamente ^{114,115,116}. O pico em torno de 290°C pode ser atribuído à redução de Cu presente na estrutura do espinélio¹¹⁷. As duas regiões com máximos em 352° e 658°C são atribuídas às reduções de hematita à magnetita e de magnetita à ferro metálico, respectivamente. É possível notar, para este material, que a presença de cobre provocou um deslocamento do pico de redução de hematita para temperatura inferior e o deslocamento do pico de redução de magnetita para temperatura superior, quando comparados com o material de referência (Figura 23).

O material MFA, apresenta dois picos de redução em 491°C e 518°C que foram atribuídos a redução de hematita para magnetita e magnetita para ferro metálico, respectivamente. Para esta amostra MFA, a presença do alumínio na composição desloca o pico de redução da magnetita para temperaturas inferiores e desloca o pico de redução da hematita para valores maiores, quando comparado ao perfil de redução do material MF.

O perfil de TPR do material MCFA apresenta os picos de redução de CuO à Cu⁰ em 221°C e a redução de cobre presente na estrutura do espinélio em 278°C. Esse material ainda apresenta dois picos de redução com máximo em 332°C e 655°C que podem ser atribuídos à redução de hematita a magnetita e magnetita à ferro metálico, respectivamente. A presença simultânea de cobre a alumínio neste material provoca o deslocamento para temperaturas inferiores tanto a região da redução de hematita quanto a região de redução da magnetita quando comparados aos valores de redução apresentados pelo material de referência e também os valores apresentados no perfil de TPR do material MF. A Tabela 13 mostra a influência da presença destes elementos (Al, Cu e Mg) na temperatura de redução da hematita e magnetita. De um modo geral, é possível observar que as temperaturas de redução de Fe₂O₃ e de Fe₃O₄ são fortemente influenciadas pela presença do cobre e alumínio, porém, sofre pouca alteração quando o magnésio está presente na formulação.

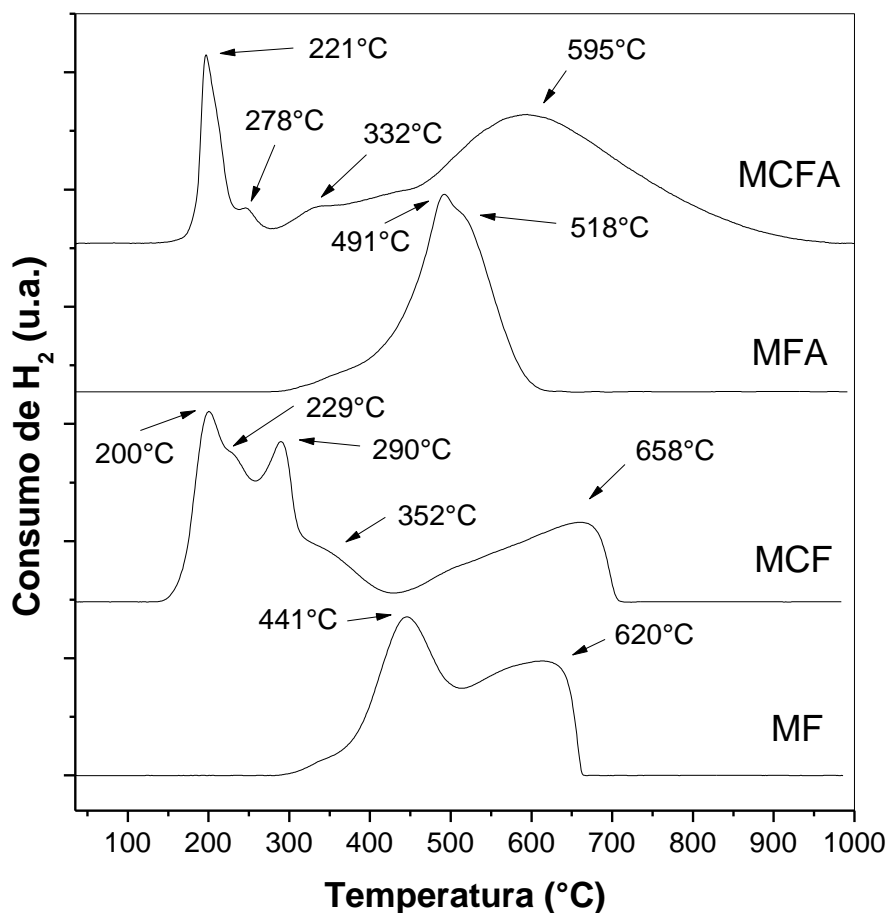


Figura 24. Perfis de TPR dos materiais.

Tabela 13. Temperaturas de redução de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 .

Amostra	Fe_2O_3	Fe_3O_4
Fe_2O_3 (referência)	350° - 450°C	600°C
MF	441°C	620°C
MCF	352°C	658°C
MFA	491°C	518°C
MCFA	332°C	595°C

5.6 Dessorção Termoprogramada de CO_2 (TPD- CO_2)

Como o SO_2 é considerado uma molécula de caráter ácido a adsorção será significativamente influenciada por adsorventes com caráter básico. Dessa forma, os estudos de dessorção termoprogramada de CO_2 foram realizados com o intuito de

avaliar as propriedades ácido/base dos materiais.

Os perfis de TPD-CO₂ são mostrados na Figura 25. Os resultados mostram vários picos deconvoluídos de dessorção indicando que o CO₂ está interagindo de diferentes formas com os materiais, sugerindo a presença sítios com força básica diferentes.

Embora os perfis deconvoluídos de TPD-CO₂ sugiram a presença de diferentes sítios básicos nas amostras, alguns trabalhos na literatura^{118,119} mostraram que esta técnica não é confiável para a determinação da força ácida/básica dos materiais.

Parâmetros como difusão da molécula sonda, vazão dos gases de arraste, cinética de dessorção, taxa de aquecimento além da dessorção em partículas de tamanhos diferentes, afetam significativamente o calor de adsorção e, portanto, alteram as formas e posições dos picos de dessorção, dificultando ou levando a interpretações erradas da força ácida e/ou básica dos materiais. Dessa forma, as curvas dos perfis de TPD-CO₂ dos materiais foram integradas para determinar a quantidade total dos sítios básicos das amostras e não a quantidade por tipo de sítio.

A Tabela 14 mostra a quantidade total de sítios básicos para todos os materiais.

Tabela 14. Sítios básicos totais dos materiais.

Amostra	Densidade de sítios básicos ($\mu\text{mol/g}$)
MF	104,0
MCF	37,8
MFA	506,4
MCFA	47,4

Analisando os dados da Tabela 14 é possível observar que a incorporação do Cu na estrutura do espinélio parece influenciar negativamente na quantidade dos sítios básicos, apresentando uma redução de 50 e 60% para os materiais MCF e MCFA, respectivamente, quando comparado ao material MF.

Em contrapartida, a presença do alumínio promove a formação de sítios básicos no material, o que provavelmente favorecerá a remoção do SO₂.

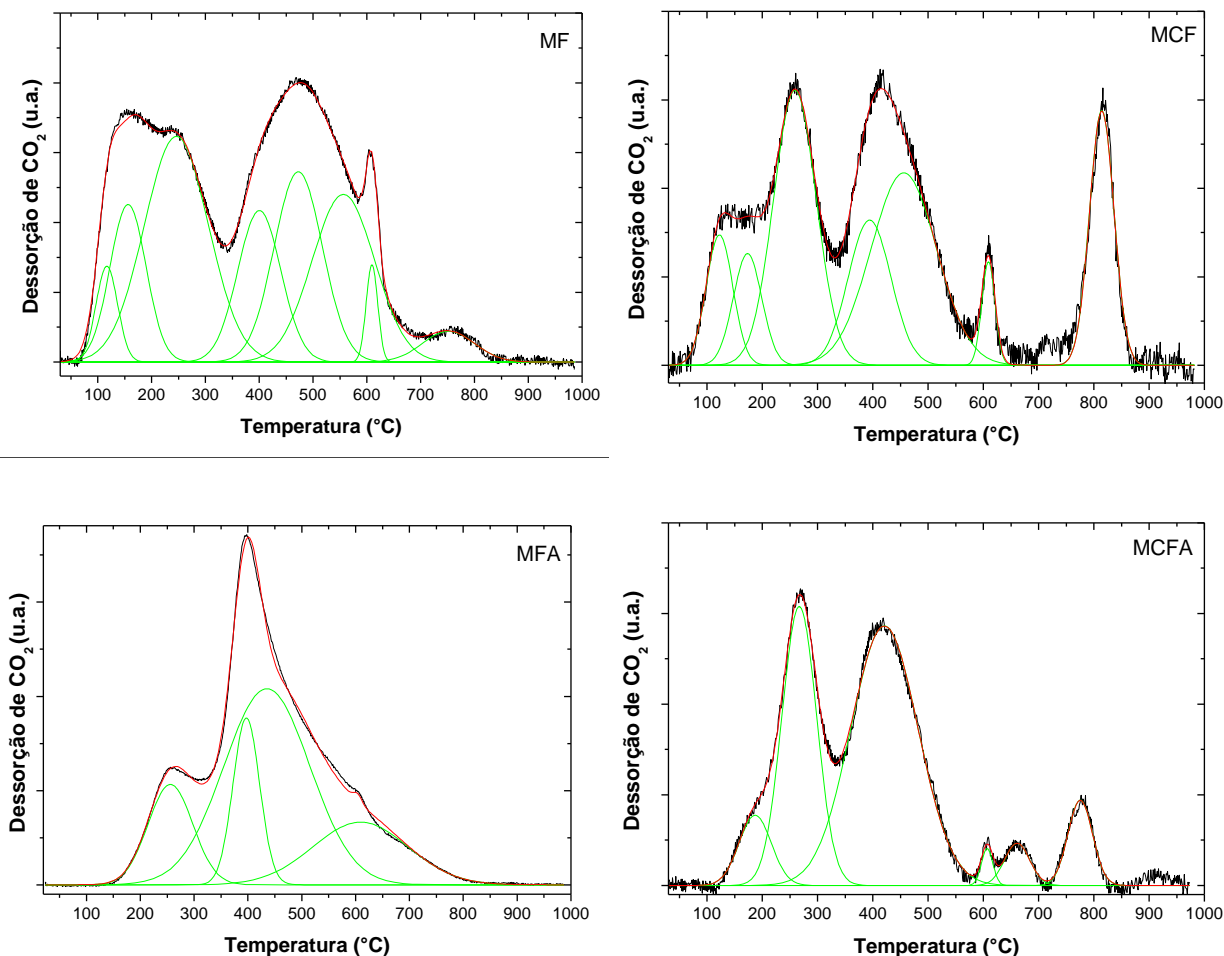


Figura 25. Perfis de dessorção termoprogramada de CO₂.

5.7 Análise Textural por Fisissorção de N₂ (BETe BJH)

As isotermas de adsorção de N₂ para os materiais são mostradas na Figura 27. É possível observar que a amostra MF apresenta isoterma com forma característica de isotermas do tipo III que são relacionadas a interações adsorvente/adsorbato muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos^{84,120}. No entanto, o valor do parâmetro C (Tabela 15) para essa amostra apresentou valor bastante alto indicando a presença do ponto de inflexão B, sugerindo que esta isoterma é do tipo II característica de sólidos essencialmente macroporosos.

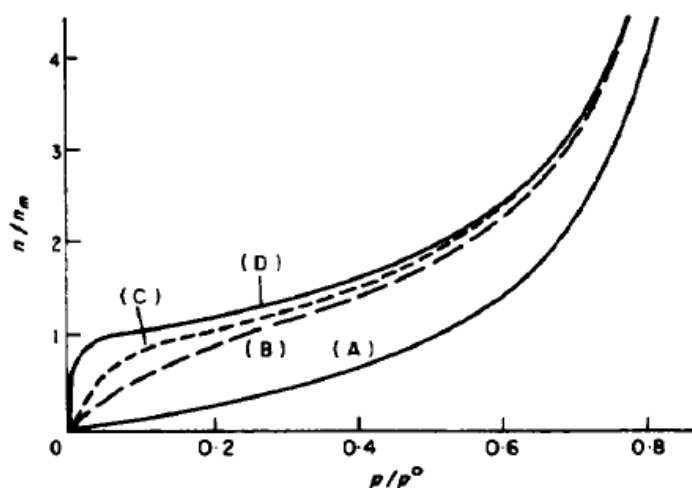


Figura 26. Curvas de n/n_m vs p/p^0 , calculada da equação de BET para diferentes valores de C: (A) C = 1; (B) C = 11; (C) C = 100 e (D) C = 10.000¹²¹.

A avaliação dos valores do parâmetro C é de extrema importância para a determinação do tipo de isoterma. A literatura^{121,122,123,124} relata que quanto maior o valor de C mais evidente é o ponto de inflexão B da isoterma (Figura 26). Além disso, Greg e Sing¹²¹ demonstram que as isotermas do tipo III devem possuir valores do parâmetro C entre 0 e 2. A Figura 26 mostra a variação do ponto de inflexão B com o aumento do parâmetro C.

Este material apresenta ainda um *loop* de histerese do tipo H3 o qual está associado a agregados não rígidos de partículas originando poros em fenda⁸⁴. Este tipo de histerese não exibe qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas, evidenciando que a estrutura dos poros não é definida^{125,126}. Estes resultados indicam que a amostra MF apresenta superfície muito heterogênea química e morfologicamente que está evidenciado no resultado de distribuição de poro bastante larga, mostrado na Figura 28.

A presença de cobre na amostra MCF sugere uma transição da isoterma do tipo II para isoterma do tipo IV, característicos de materiais predominantemente mesoporosos^{84,121}. No entanto, a semelhança apresentada pela isoterma do material MCF com a do material MF indica que a isoterma é do tipo II, mesmo a amostra MCF apresentando valor do parâmetro C alto (Tabela 15). Além disso, a região de altas pressões relativas não apresenta um platô de fácil detecção, que é característica de curvas de adsorção do tipo IV, o que contribui para que essa isoterma seja definida do tipo II.

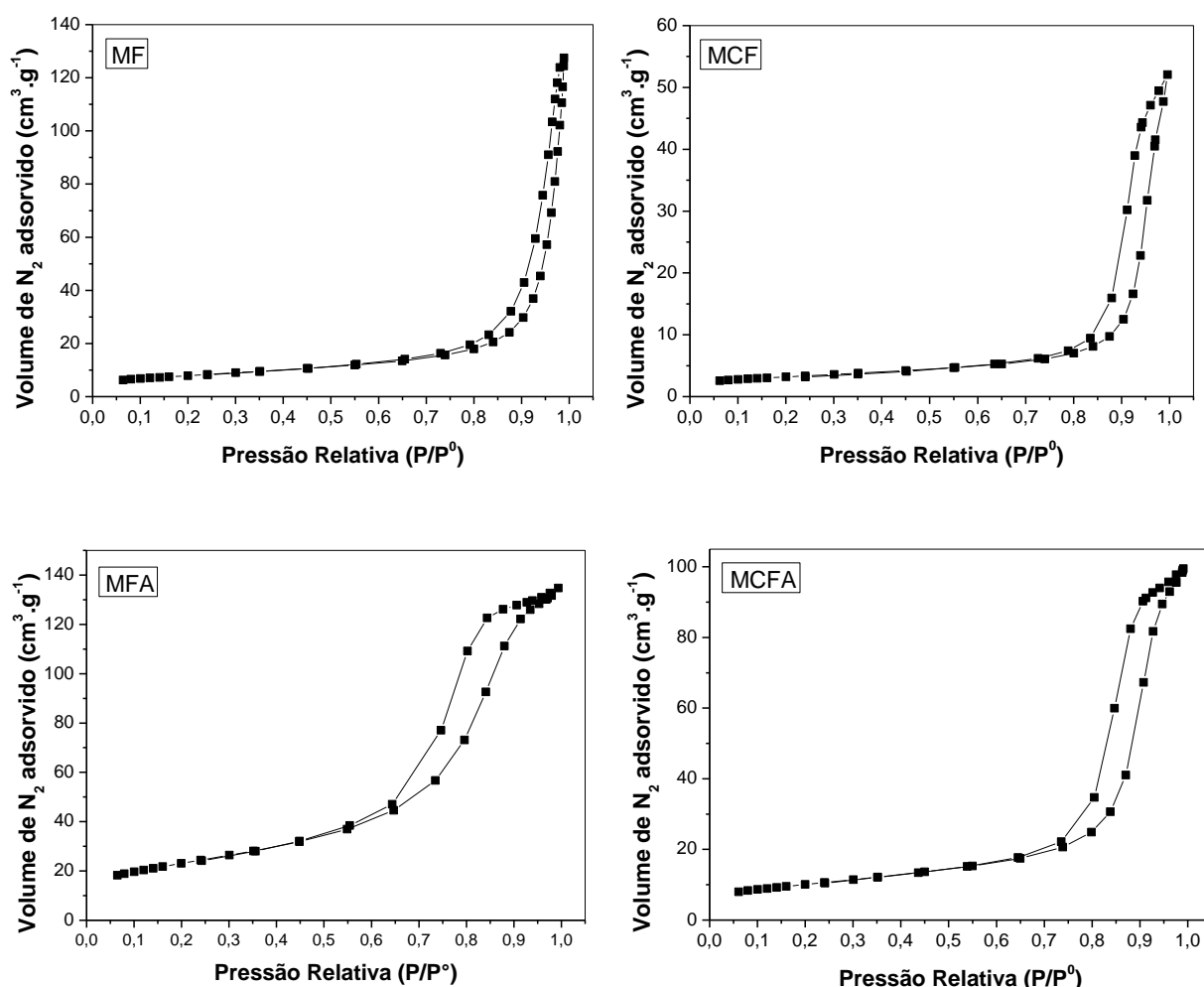


Figura 27. Isothermas de adsorção de N₂ das amostras.

Para esse material observa-se um *loop* de histerese do tipo H1 que está associado a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente, resultando numa distribuição relativamente estreita dos poros para esse material (Figura 28)^{84,121}.

Os materiais MFA e MCFA apresentaram isothermas também do tipo IV e *loop* de histerese H1. A incorporação do alumínio na estrutura do espinélio favorece o ordenamento das partículas e, conseqüentemente, a homogeneidade na distribuição de poros melhorando significativamente as propriedades texturais (Tabela 15). Isto pode ser confirmado analisando os gráficos de distribuição de poros mostrado na Figura 28, onde pode-se observar uma estreita variação do tamanho de mesoporo para esses materiais quando comparado com o material MF.

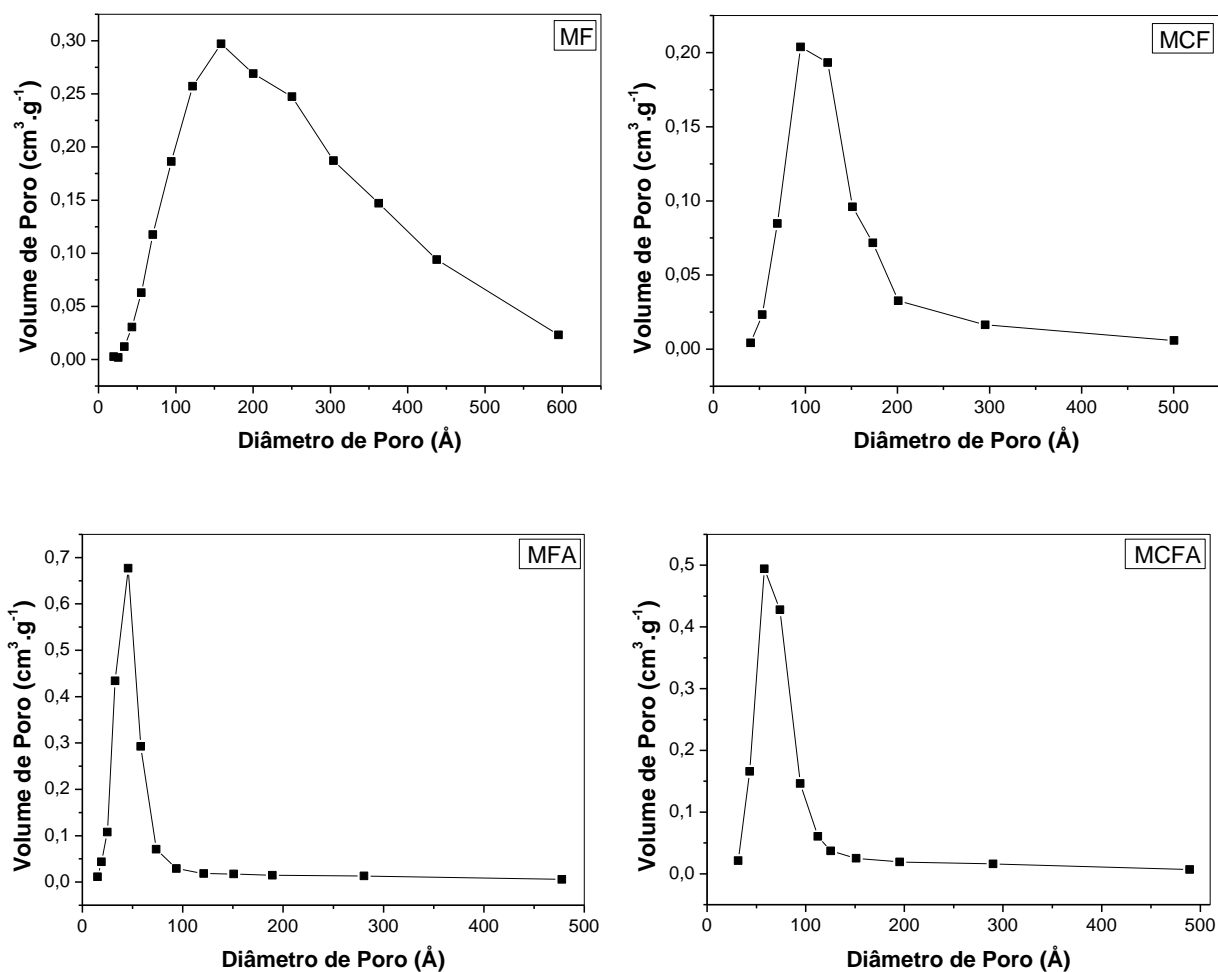


Figura 28. Distribuição de poros dos materiais.

De acordo com a Tabela 15, observou-se que a adição de Al provoca o aumento da área superficial específica e valores de diâmetro médio de poros (d_p) menores.

Tabela 15. Propriedades texturais dos materiais.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	d_p^a (nm)	Parâmetro C (BET)	D_{BET} (nm)	D_{BET}/D_{DRX}
MF	28,2	13,5	141,2	471	8,9
MCF	11,3	10,7	205,6	1064	15,4
MFA	83,1	4,1	117,0	172	2,8
MCFA	35,9	6,5	147,6	363	14,7

^aDiâmetro de poros determinado pelo método BJH

É possível observar ainda que o cobre favorece a formação de aglomerados com maiores números de partículas, o que justifica o menor valor de área superficial específica. Em contrapartida, o alumínio favorece a formação de aglomerados significativamente menores que, provavelmente, pode ter contribuído para o melhor ordenamento das partículas apresentando a maior área superficial.

5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica dos catalisadores foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as micrografias coletadas estão apresentadas nas Figura 29 e Figura 30.

A Figura 29 mostra as imagens de MEV para o material MF. Pode-se observar que este material apresenta pequenos aglomerados de partículas, de dimensões e formas variadas, que formam partículas cada vez maiores. Essas aglomerações geram um material esponjoso, com cavidades muito grandes resultando numa área superficial pequena, como pode ser observado na Tabela 15.

A tendência à aglomeração das partículas era esperado já que a superfície dos materiais é constituída por partículas de dimensões nanométricas, que estão sujeitas a formação de aglomerados moles¹²⁷. Essas aglomerações ocorrem devido à superfícies formadas por partículas pequenas que resultam em uma maior concentração de cargas superficiais, portanto, há uma tendência destas partículas a se aglomerarem para diminuir a energia livre superficial.

Essas observações corroboram com os resultados obtidos na análise textural que indica que este material é essencialmente macroporoso, com superfície altamente heterogênea o que resulta em distribuição de poro larga mostrada na Figura 28.

A presença de alumínio na estrutura dos materiais modifica a morfologia levando a aglomerados de partículas mais uniformes em comparação ao material MF. Esta uniformidade de partículas está evidenciada pela distribuição estreita de poros (Figura 28) e ocasiona a formação de aglomerados constituídos por um número menor de partículas, que resulta em menores valores da razão D_{BET}/D (Tabela 15). Dessa forma, os materiais MFA e MCFA apresentam as melhores propriedades texturais.

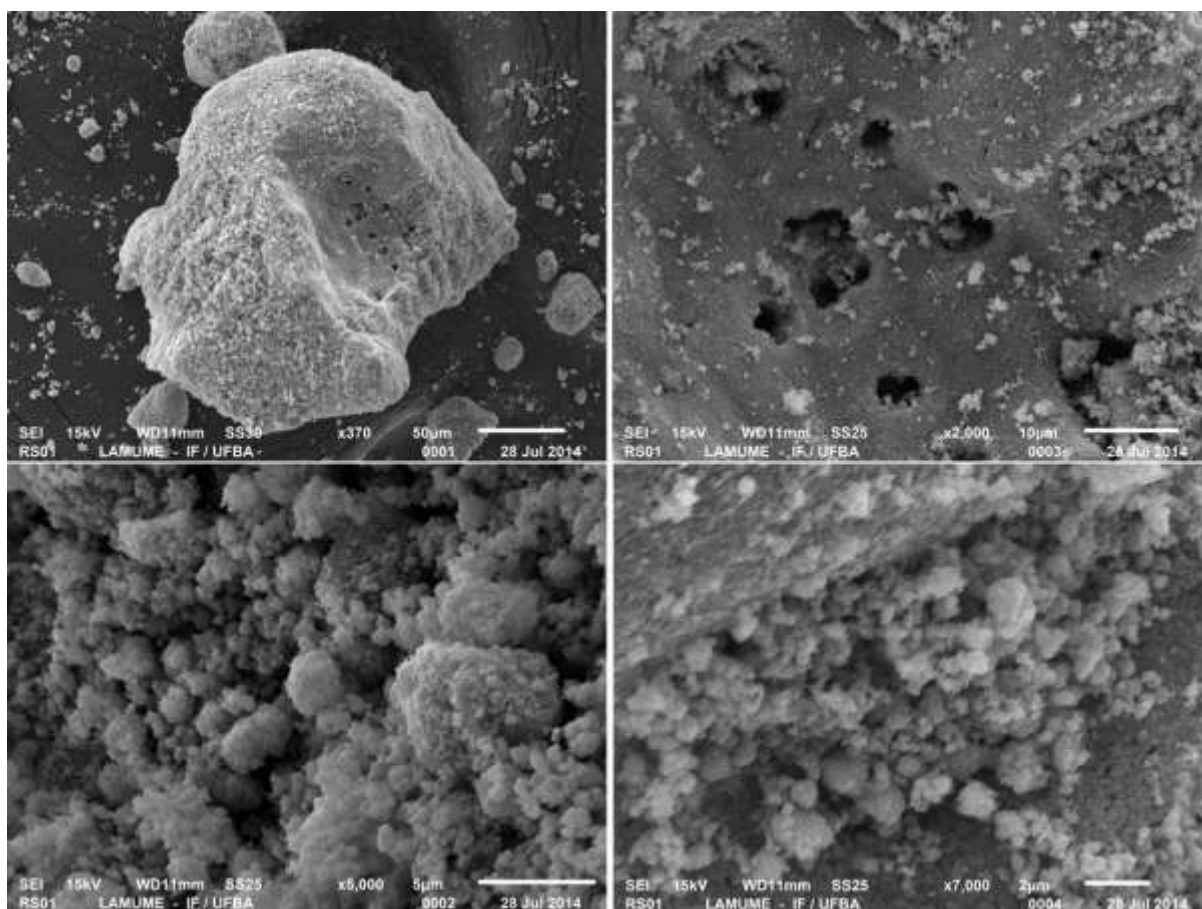


Figura 29. Micrografias do material MF em diversas magnificações.

A incorporação de cobre na estrutura do espinélio age de forma inversa em relação a razão D_{BET}/D . Isto implica que neste material os aglomerados são constituídos por um número maior de partículas e resulta em um material menos poroso e, conseqüentemente, apresenta menor área superficial (Tabela 15).

A determinação da composição dos elementos foi realizada utilizando a espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS - *Energy Dispersive x-ray Spectrometer*). A abundância atômica de cobre ferro, alumínio e magnésio presentes na camada externa de cerca 20nm de profundidade está apresentada na Tabela 16.

A composição química dos catalisadores foi também analisada por EDX e estão apresentados na Tabela 9. Esses valores correspondem aos teores dos elementos investigados presentes em camadas de cerca de 1 μm e podem ser interpretados como os teores globais (*bulk*) dos elementos na amostra.

Tabela 16. Comparação entre os teores mássicos das espécies na superfície dos materiais e *bulk*.

Materiais	Fe (%)	Mg (%)	Cu (%)	Al (%)
MF	61,32	6,51	-	-
MCF	42,50	2,83	19,01	-
MFA	41,35	8,00	-	4,02
MCFA	33,12	5,74	32,90	4,34

Por outro lado, composição química de superfície é usualmente determinada por XPS, que corresponde aos teores dos elementos em profundidade de cerca de 50 Å. Dessa forma, não se pode considerar a análise feita por EDS como uma análise da composição de superfície de um material. Apesar disso, comparando-se os teores determinados nas camadas respectivamente analisadas por EDS (20 nm) e EDX (1 µm), é possível inferir sobre a homogeneidade na distribuição dos elementos dos materiais, particularmente sobre a segregação de fases nas bordas das partículas.

Comparando os valores apresentados nas Tabela 9 e Tabela 16, observa-se que o teor de ferro determinado por EDX e por EDS para o material MF não apresenta variação significativa. No entanto, o teor de Mg determinado por EDS para esse material é cerca de 40% menor do que o teor determinado por EDX. Isso pode ser explicado pela presença de carbono observada na análise por EDS (Figura 31), não detectado por EDX.

O carbono está presente na superfície dos materiais na forma de carbonato oriundo da adsorção de CO₂ da atmosfera, evidenciado nas análises de DRIFT *in situ* (Figura 37).

O teor de cobre determinado por EDS nos materiais MCF e MCFA são superiores ao teor determinado por EDX. Isso acontece devido à formação de óxido de cobre finamente disperso na superfície desses materiais. Essas observações estão de acordo com o observado nas análises DRX (Figura 18) e de TPR (Figura 24) para esses materiais.

A formação e óxido de cobre e a presença de carbonato na superfície dos materiais contribuíram para a diminuição dos teores superficiais de alumínio, magnésio e ferro nos materiais MFA e MCFA.

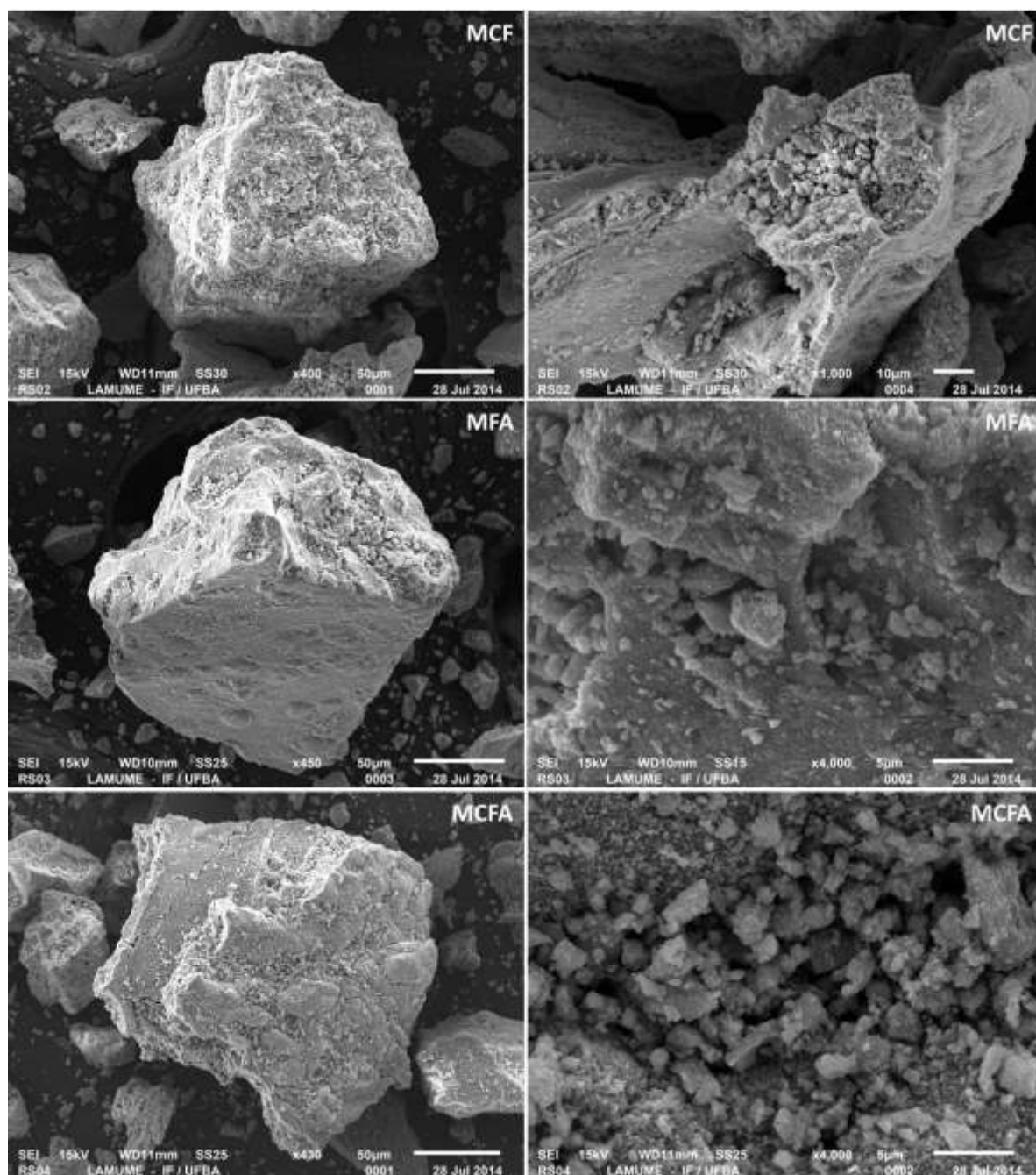


Figura 30. Micrografias dos materiais MCF, MFA e MCFA.

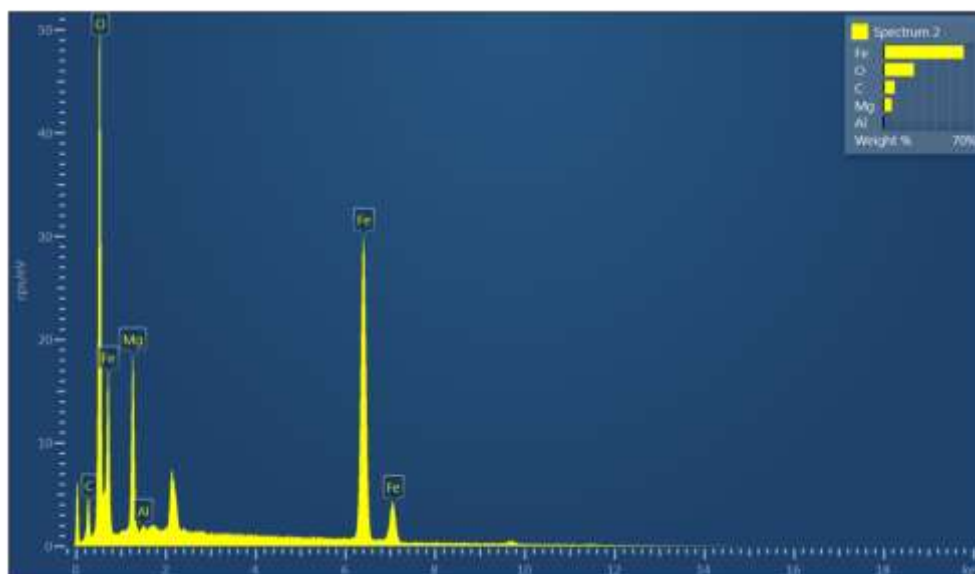


Figura 31. Espectro de EDS para a amostra MF.

5.9 Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta-Visível (DRS-UV/Vis)

As bandas de absorção características de óxidos de ferro exibidas nos espectros de ultravioleta e infravermelho próximo são originárias de transições eletrônicas dos íons Fe^{3+} , e são classificadas como transições do campo ligante (d-d) e transições de transferência de carga metal ligante ¹²⁸. As transições d-d para Fe^{3+} de alto spin são duplamente proibidas pelas regras de spin e Laporte, entretanto, essas transições podem tornar-se permitidas nos casos em que ocorra acoplamento magnético de spins eletrônicos em espécies Fe^{3+} vizinhas ¹²⁸. Essas transições resultam em bandas na região do visível. As bandas de transferência de carga metal ligante ocorrem em energias maiores que as transições d-d e, portanto, as bandas de absorção destas transições ocorrerão na região próxima do ultravioleta.

O espectro de reflectância difusa na região do UV/Vis para a amostra MF é mostrado na Figura 32. Para este material é possível observar quatro bandas de absorção centradas em 380 nm, 470 nm, 550 nm e 640 nm, que estão de acordo com a literatura ^{129,130}.

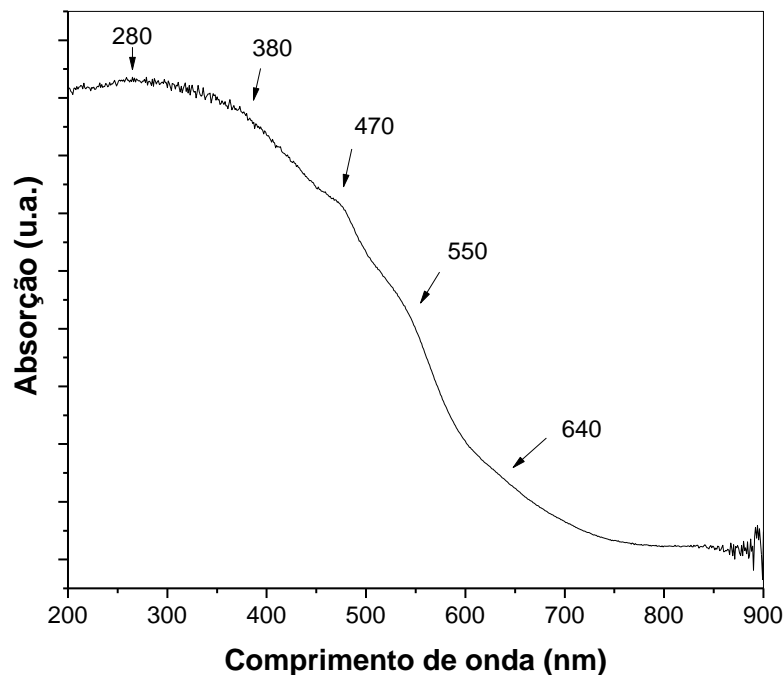


Figura 32. Espectros de DRS para o material MF.

Segundo Willey *et al*¹²⁹ e Sherman e Waite¹³¹, a banda de absorção na região de 640 nm pode ser atribuída a transição de campo ligante, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$, para íons Fe^{3+} coordenado octaédricamente, presente tanto na fase espinélio quanto na fase hematita.

As bandas em torno de 550 nm e 470 nm são referentes às transições de transferência de carga metal-metal características de íons ferro em sítios tetraédricos e octaédricos. A banda em 380 nm é referente a transição de carga metal ligante, $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$.

Para esse material é possível ainda observar uma banda em torno de 280 nm pode ser atribuída a banda de transição de carga característica de transferência de par de elétrons livres do átomo de oxigênio para os orbitais livres dos íons ferro em octaedros isolados^{132,133}.

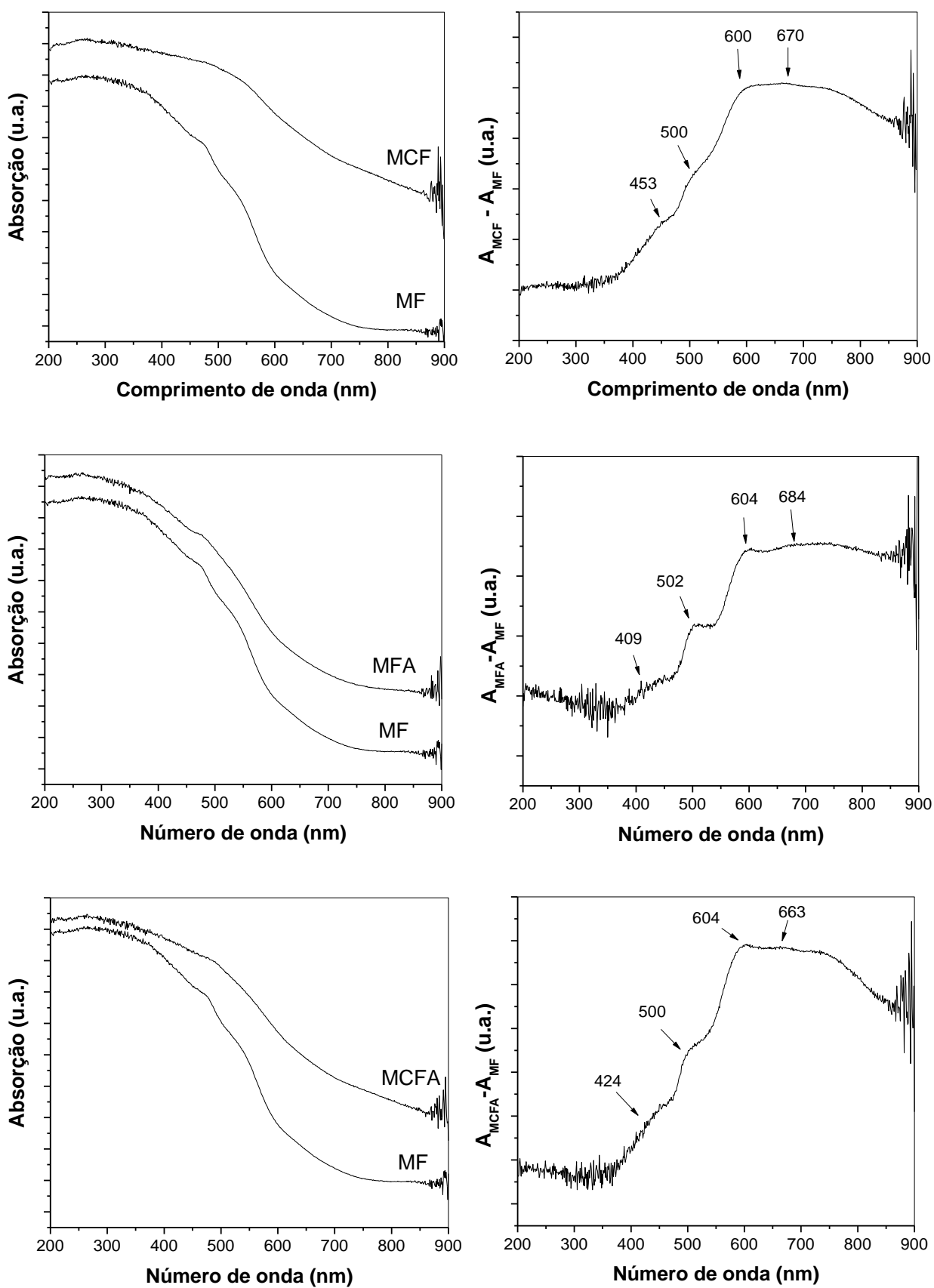


Figura 33. Comparação entre os espectros de DRS dos materiais MFA, MCF, MCFA e MF.

Há trabalhos na literatura ^{134,135,136,137} que relatam que as bandas até 300 nm são características de íons de ferro III em octaedros ou tetraedros isolados e bandas entre 300 e 400nm podem ser atribuídas íons Fe^{3+} em *clusters* oligoméricos e bandas acima de 400nm indicam a presença de agregados maiores. Estes dados podem indicar, portanto, a dispersão dos metais na matriz observando as intensidades das bandas apresentadas pelos íons de ferro. A amostra MF apresenta alta intensidade para as bandas em 280 nm e 380 nm o que indica uma boa dispersão dos íons Fe e Mg.

Os espectros dos demais materiais são mostrados na Figura 33 e comparados com o espectro da amostra MF. Para uma melhor análise do efeito da presença de cobre e alumínio, foi realizada a subtração dos espectros dos materiais MCF, MFA e MCFA com o espectro da amostra MF.

Nos espectros das três amostras MCF, MFA e MCFA observa-se a presença das 5 bandas presentes no espectro do material MF e uma em valores altos de número de onda. Os valores das bandas dos espectros de cada material estão resumidos na Tabela 17.

A presença de cobre e alumínio nos materiais provoca um deslocamento das bandas de absorção para valores mais elevados. Este comportamento era esperado, já que as bandas ativas no UV/Vis são fortemente influenciadas pelo desdobramento do campo cristalino¹³¹ que será perturbado pela presença de metais vizinhos aos íons ferro. Além disso, o efeito Jahn-Teller causado pelo cobre na estrutura do espinélio também contribui para o deslocamento das bandas de absorção ¹³¹.

Tabela 17. Resumo das bandas obtidas nos espectros de DRS das amostras.

Bandas	MF	MCF	MFA	MCFA
Transf. de carga	280	280	280	280
Trans. de carga metal - ligante	380	453	409	424
Trans. d-d	470	500	502	500
Trans. d-d	550	600	604	604
Trans. d-d	640	670	684	663

As intensidades das bandas também indicam que há agregados maiores de ferro, pois as bandas com comprimento de onda acima de 400nm são mais intensas

quando comparadas às bandas apresentadas pelo material MF. Este efeito é mais evidente nos espectros dos materiais contendo cobre, principalmente no material MCF. Estes resultados estão de acordo com os cálculos de diâmetro de cristalito e partícula (Tabela 15) que mostram que os materiais com cobre apresentam partículas maiores que os demais materiais.

5.10 Teste DeSOx

A Figura 34 mostra os resultados para os testes de remoção de SO₂ em diferentes temperaturas. Os resultados dos testes realizados a 450°C mostram que o material MF desativa com apenas 5 minutos de exposição a SO₂ e mantém taxa de remoção variando entre 20 e 30% até saturação total em 280 minutos de reação.

A presença de cobre e alumínio nos materiais provoca uma melhora significativa nos resultados de remoção de SO₂. O material contendo apenas cobre (MCF) apresenta diminuição rápida na taxa de remoção de SO₂ com 20 minutos de teste e estabiliza em torno de 25% durante todo o teste indicando que não houve saturação total como observado no material MF.

Para a amostra contendo alumínio (MFA), nota-se que o tempo de remoção total de SO₂ aumenta consideravelmente, e este material só apresenta diminuição da taxa de remoção de SO₂ a partir de 80 minutos com saturação total após 240 minutos de avaliação.

Quando cobre e alumínio estão presentes simultaneamente no material MCFA é possível notar que o tempo de remoção máxima de SO₂ é intermediário aos tempos observados para os materiais contendo cobre (MCF) ou alumínio (MFA). Para esse material observa-se ainda que o material também não apresenta saturação total e a taxa de remoção estabiliza entre 30 e 40%.

A medida que aumenta a temperatura de reação, de 450°C para 500°C, observa-se que o tempo de remoção máxima do material MF aumenta consideravelmente de 10 para 90 minutos, enquanto que o tempo de saturação diminuiu de 280 para 260 minutos.

Os materiais MFA, MCF e MCFA apresentam perfis de remoção de SO₂ semelhantes nas duas temperaturas, 450° e 500°C. É importante frisar que, também para a temperatura de reação de 500°C, as amostras contendo cobre não

apresentaram saturação total durante o teste. Além disso, para estas amostras, o patamar de taxa de remoção de SO_2 estabilizou em valores superiores aqueles observados nos resultados obtidos a 450°C . O material MCF apresenta patamar na região de 30 a 40% enquanto que o material MCFA estabiliza a taxa de remoção de SO_2 na faixa entre 45 a 55%.

Os resultados dos testes de remoção de SO_2 a 550°C mostraram que perfis semelhantes para os materiais MF e MFA com remoção acima de 95% durante quase 150 minutos e, para esta temperatura, estes materiais não apresentaram saturação durante os 400 minutos de teste. Além disso, estes materiais mostraram um patamar de taxa de remoção de SO_2 em torno de 50%.

Os materiais contendo cobre (MCF e MCFA) também apresentaram perfis semelhantes, contudo, o patamar apresentado pelo material MCFA é superior com taxa de remoção que varia entre 55 e 65%.

Estes resultados estão em concordância com a literatura^{44,45} que indica que o cobre presente nos materiais atua como promotor na oxidação de SO_2 a SO_3 com imediata sulfatação em três estágios diferentes, incluindo a sulfatação *bulk*. Estas observações explicam porque os materiais contendo cobre não saturam completamente nestas condições operacionais

É importante frisar que, durante todo o experimento, não foi observado picos com massa referente a presença de SO_3 nos gases de saída o que indica que todo SO_2 removido foi adsorvido pelos materiais.

Os valores da capacidade de adsorção de SO_2 foram calculados integrando as curvas de remoção de cada material mostradas na Figura 34. A Tabela 18 mostra os valores de capacidade de adsorção e tempo de saturação.

Os dados da Tabela 18 mostram que a capacidade de adsorção de SO_2 de todos os materiais aumenta significativamente com o aumento da temperatura, com exceção para o material MFA que não apresentou mudança significativa nos valores de capacidade de adsorção entre as temperaturas de 450 e 500°C . Observa-se ainda que o material MCFA apresenta os melhores valores de remoção de SO_2 em todas as temperaturas analisadas.

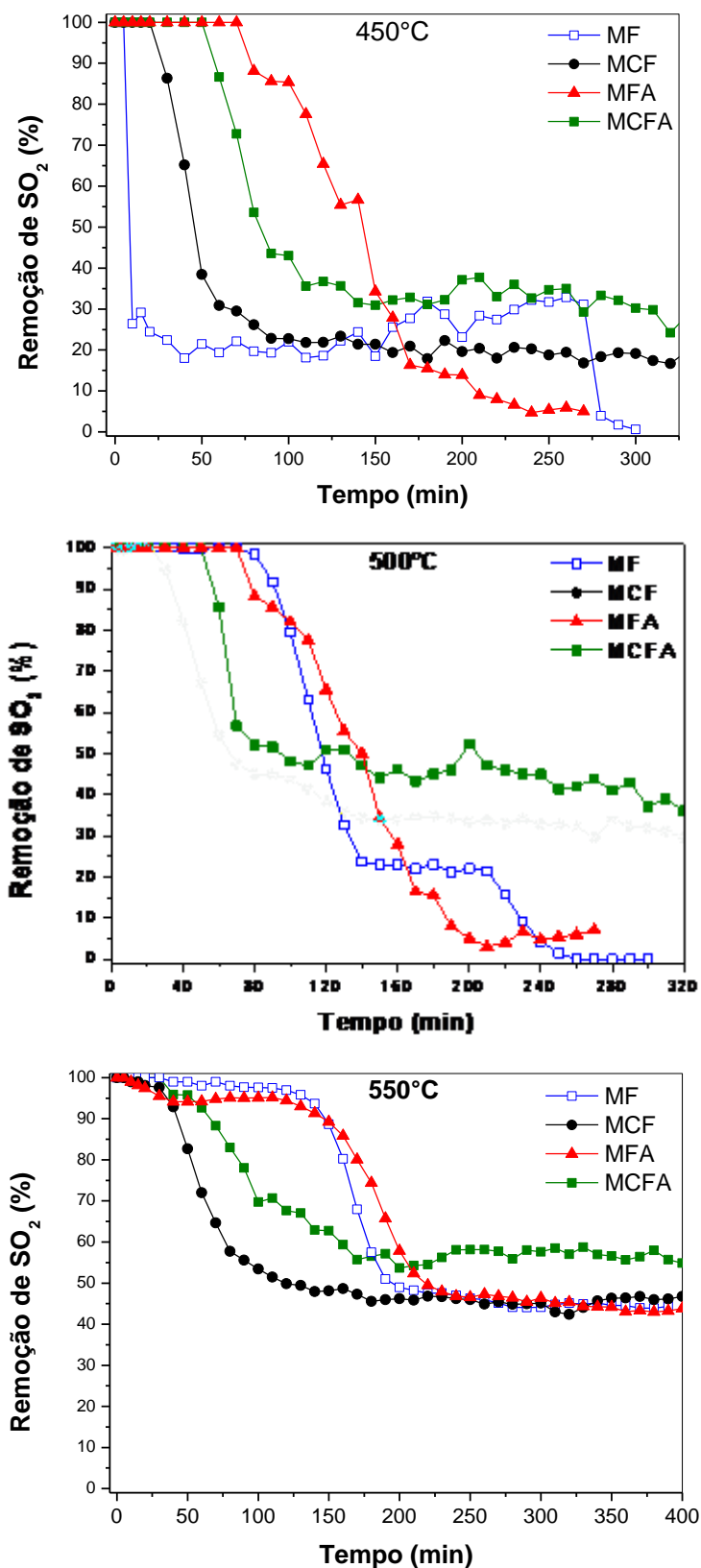


Figura 34. Resultados de remoção de SO₂ em função do tempo para a série de materiais contendo Mg. Condições reacionais: vazão: 50 mL.min⁻¹, 2000ppm SO₂, 2% O₂, He balanço, 200 mg de amostra.

Embora o tempo de remoção total de SO₂ dos materiais contendo cobre tenha sido inferior, principalmente, se comparado ao desempenho da amostra MFA, estes materiais não saturaram completamente nas condições aplicadas nos testes. Isto mostra que a capacidade de adsorção destes materiais é ainda superior aos valores mostrados na Tabela 18. Os materiais MF e MFA apresentam tempos de saturação semelhantes a 450° e 500°C, no entanto, quando a temperatura do teste é aumentada para 550°C estes materiais também não apresentam saturação total nas condições de análise.

É possível ainda observar que o material contendo cobre e alumínio simultaneamente (MCFA) apresenta maior quantidade de SO₂ removida durante todo o processo. O comportamento deste material provavelmente está relacionado com os efeitos eletrônicos e texturais que o cobre e o alumínio provocam, simultaneamente, na estrutura do espinélio.

Tabela 18. Capacidade de adsorção e tempo de saturação das amostras.

Amostra	Quantidade adsorvida de SO ₂ (mg.g ⁻¹ de material)			Tempo de saturação (min)		
	450°C	500°C	550°C	450°C	500°C	550°C
MF	49	91	177	280	260	-
MCF	78	97	180	-	-	-
MFA	95	93	205	240	230	-
MCFA	122	130	229	-	-	-

Estes resultados sugerem que as propriedades ácido-base e texturais dos materiais são mais significativas quando os materiais são avaliados em baixas temperaturas. Em contrapartida, a medida que a temperatura aumenta, os efeitos eletrônicos provocados pela presença do cobre nos materiais contribui significativamente para a capacidade de adsorção de SO₂.

A Tabela 19 resume os valores de área superficial, número total de sítios básicos e relaciona com as quantidades de SO₂ removido nas três temperaturas avaliadas.

Tabela 19. Comparação entre as propriedades texturais e ácido-base e quantidade de SO₂ removida.

Materiais	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Quantidade de sítios (μmol)	Quantidade adsorvida de SO ₂ (mg.g ⁻¹)		
			450°C	500°C	550°C
MF	28,2	104	49	91	177
MCF	11,3	37	78	97	180
MFA	83,1	506	95	93	205
MCFA	35,9	47	122	130	229

Apesar do material MFA apresentar as melhores propriedades texturais e o maior número de sítios básicos indicando que seria o material mais promissor, foi possível notar que não houve uma correlação direta entre estas propriedades e a quantidade de SO₂ removida. E isto é mais evidente quando os materiais são submetidos ao teste em temperaturas mais elevadas.

Entretanto, quando se analisa o tempo de remoção total de SO₂, essas propriedades mostraram-se mais relevantes, principalmente a quantidade de sítios básicos, aumentando significativamente o tempo de remoção total de SO₂ para os materiais MF e MFA que apresentaram os melhores valores de propriedades texturais e ácido/base.

5.11 Difratomia de Raios-X das amostras testadas

As amostras avaliadas no sistema DeSOx foram submetidas a difratometria de raios-X para verificar as mudanças estruturais. A Figura 35 mostra os difratogramas das amostras após os testes DeSOx.

O difratograma dos materiais apresentam as mesmas fases hematita, espinélio e óxido de cobre observadas nos difratogramas das amostras não testadas (Figura 18). No entanto, os resultados indicam que a fase predominante é a hematita (Fe₂O₃) que pode ter sido formada pela oxidação da fase espinélio durante os testes DeSOx. Não foi observado picos de difração característicos das fases óxido de alumínio e óxido de magnésio, sugerindo que os metais Mg e Al podem ainda estar presentes na rede do espinélio ou que os óxidos estejam finamente dispersos no material não sendo possível a detecção pelo DRX.

É possível notar a presença de picos de difração bastante significativos entre

10 e 30° indicando a formação de novas fases após os testes. Os difratogramas foram avaliados no software Xpert Highscore Plus® (PANalytical Software) que indicou a presença das fases $MgFe_2O_4$ e Fe_2O_3 , previamente identificadas, além das fases $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (PDF 00 013 0092), maghemita γ - Fe_2O_3 (PDF 00 013 0458) e $Fe_2(SO_4)_3$ (PDF 00 014 0253) que foram formadas durante os testes DeSOx.

A presença da fase de sulfato de ferro ($Fe_2(SO_4)_3$) confirma que a adsorção de SO_2 nos materiais leva a formação preferencial de sulfatos, contudo, não se pode descartar a formação de sulfitos na amostra, que podem estar presentes em pequena quantidade ou finamente disperso no material, o que dificulta a identificação por DRX.

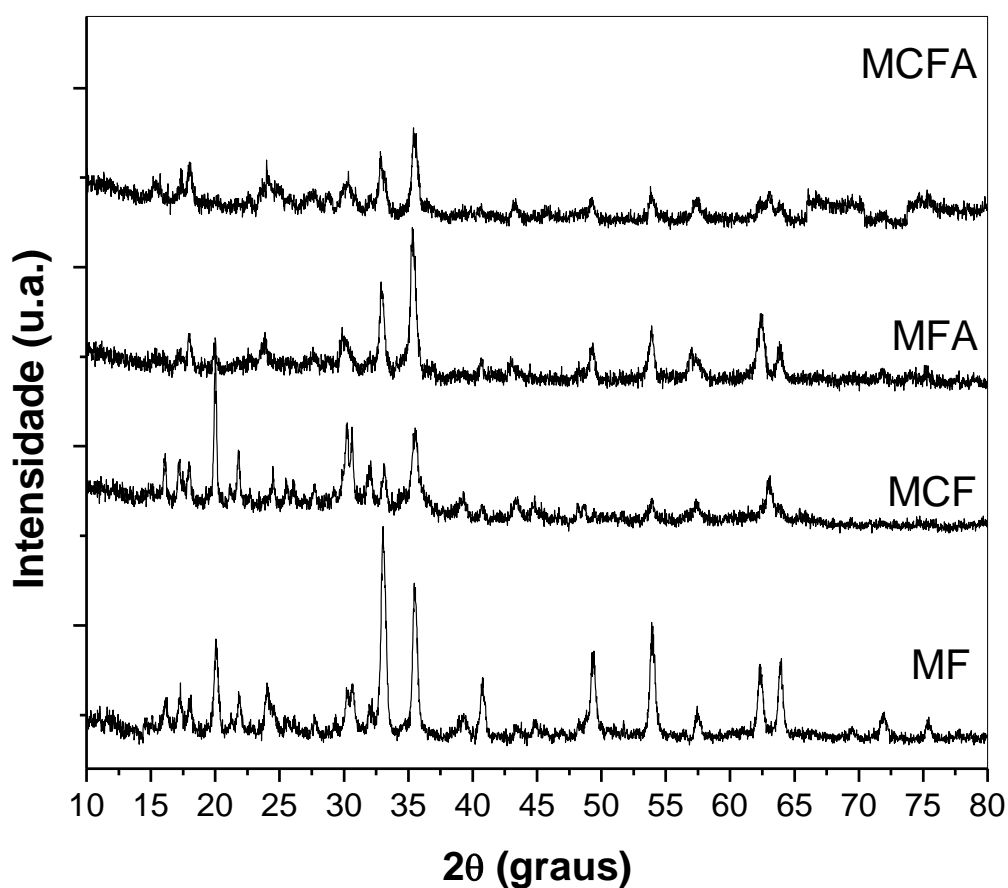


Figura 35. Difratogramas das amostras testadas.

5.12 Infravermelho das amostras pós-teste

Após os testes de remoção de SO_2 (Figura 34) as amostras foram submetidas a análise de FTIR. Os espectros de infravermelho são mostrados na Figura 36.

Todos os espectros mostrados na Figura 36 apresentam as bandas ν_1 e ν_2 , características de espinélios, já discutidos nos resultados de infravermelho das amostras pré-teste (Figura 19) e uma banda em torno de 1640cm^{-1} característica de deformação angular da água, ν_2 ²⁷.

Observa-se também, na região entre 1180 e 1000 cm^{-1} , a presença de três bandas para os materiais MF, MCF e MFA. Estas bandas podem ser atribuídas as bandas de vibração ν_3 triplamente degeneradas características de SO_4^{2-} ²⁷. Além disso, a presença da banda em 983 cm^{-1} atribuída a banda de vibração ν_1 também sugere a formação de sulfato nos materiais²⁷. Estas bandas são características de grupos sulfatos bidentados mononuclear (Figura 8), já que para o íon sulfato livre o grupo de simetria T_d sugere apenas duas banda de vibração: ν_3 e ν_1 . No entanto, a presença da banda em 1180 cm^{-1} sugere também a formação de grupos sulfatos bidentados binucleares, indicando que é possível que estas duas fases são formadas e coexistam nos materiais. Quando os íons sulfatos estão complexados bidentados em um ou dois centros metálicos as orientações espaciais das ligações do sulfato são distorcidas e a simetria muda para C_{2v} fazendo com que a banda de vibração ν_3 se divida em três bandas^{27,38,39}.

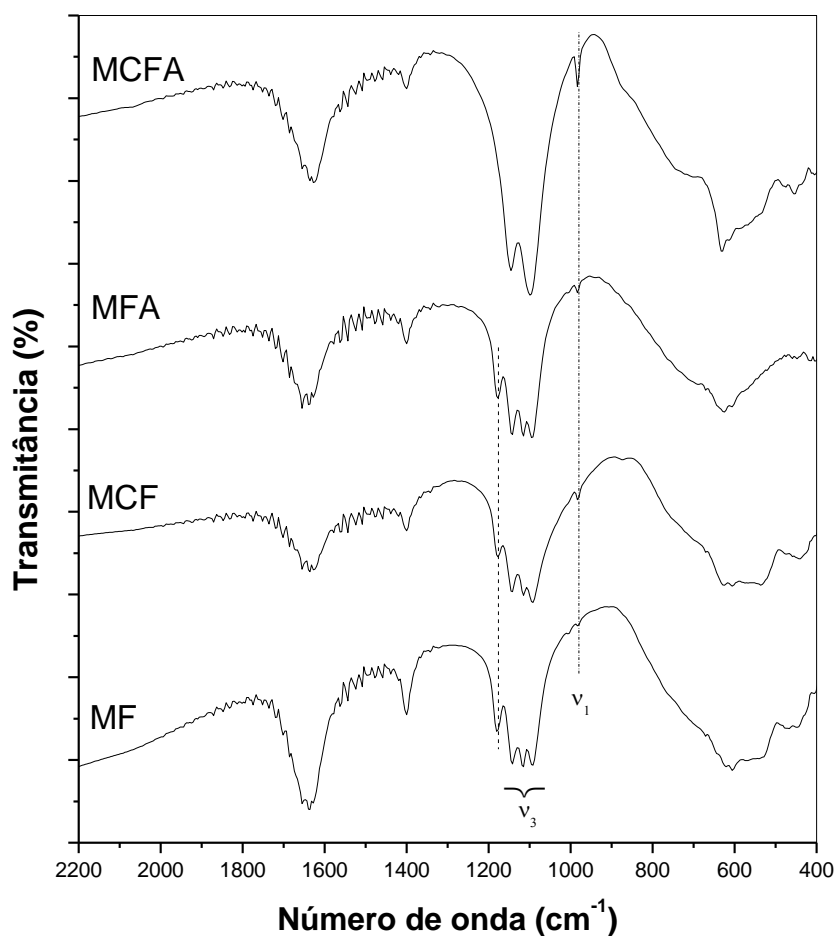


Figura 36. Espectros de infravermelho das amostras pós-teste de remoção de SO_2 .

A amostra MCFA apresenta a banda ν_1 em 983 cm^{-1} e observa-se a presença de duas bandas na região entre 1300 e 1000 cm^{-1} indicando que a banda ν_3 se dividiu em duas. Isto sugere que o grupo sulfato apresente simetria C_{3V} que é característico de SO_4^{2-} monodentado.

Estes resultados estão de acordo com a literatura^{28,72,138} que confirmam que o SO_2 adsorvido reage na superfície dos materiais formando os sulfatos correspondentes.

Em todos os espectros mostrados na Figura 36, observa-se a presença da banda centrada em 1410 cm^{-1} que pode ser atribuída a banda de vibração característica de estiramento simétrico de grupo carboxilato⁴⁹. Estes grupos ainda apresentam outra banda de vibração característica de estiramento assimétrico que são centradas em torno de 1600 cm^{-1} , que provavelmente está sobreposta a banda de deformação angular da água.

A presença de carboxilas nos materiais foi atribuída à adsorção de CO_2 presente na atmosfera que reage na superfície dos materiais. Isto confirma a presença de carbono observado nas análises de EDS (Tabela 16).

As bandas características da espécie sulfito (SO_3^{-2})²⁷ centradas em 1010 cm^{-1} (ν_1) e 961 cm^{-1} (ν_3) podem estar sobrepostas com a banda ν_1 característica de sulfato, e as bandas ν_2 (633 cm^{-1}) e ν_4 (496 cm^{-1}) estão posicionadas na região das bandas características do espinélio o que dificulta a identificação destas bandas. No entanto, é possível observar um ombro na região entre 700 cm^{-1} e 600 cm^{-1} que pode ser atribuído a presença de sulfito, confirmando a presença dessa espécie nos materiais.

Além disso, Jiang *et al*³³ e Zhao *et al*⁴⁹ atribuíram uma banda centrada em 1400 cm^{-1} a presença de SO_3 quimissorvido. Esta banda, portanto, pode estar sobreposta à banda atribuída a carboxila e dificultando a sua observação.

5.13 DRIFTS In Situ

Os estudos de DRIFT *in situ* foram realizados com o intuito de avaliar a adsorção de SO_2 nos materiais com e sem O_2 .

5.13.1 Adsorção de SO_2 na ausência de oxigênio

Os espectros de DRIFT *in situ* são mostrados na Figura 37. Para estes estudos, os materiais foram submetidos à exposição de uma atmosfera contendo 5000 ppm de SO_2 em He em várias temperaturas.

Analisando o espectro do material MF observa-se a presença de várias bandas de absorção. Em 1630 cm^{-1} foi observado uma banda atribuída a banda de deformação angular de água. A intensidade desta banda aumenta com o aumento da temperatura até 400°C e diminui entre 400°C e 600°C . Este comportamento pode ser explicado pelo fato das moléculas de água adsorvidas migrarem para a superfície da amostra pelo efeito da temperatura, aumentando a concentração de água na região de leitura do infravermelho e, conseqüentemente, aumentando a intensidade da banda analisada. A medida que o material vai dessorvendo da

amostra por efeito da temperatura a intensidade da banda diminui.

Esse comportamento também foi observado para as bandas centradas em 1524 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} que foram atribuídas as vibrações características de carbonatos^{33,139,140,141}. A presença de carbonatos sugere que o CO_2 presente na atmosfera foi adsorvido pela amostra.

As três bandas que aparecem entre 1200 e 1100 são atribuídas as bandas ν_3 triplamente degeneradas características de SO_4^{2-} ²⁷ previamente discutidas nas análises de FTIR pós-teste mostradas na Figura 36. Estas bandas aumentam a intensidade com o aumento da temperatura, indicando que há uma maior remoção de SO_2 em altas temperaturas. Em torno de 1090 cm^{-1} e em 996 cm^{-1} foram observadas as bandas de vibração ν_1 característico de sulfatos²⁷. As análises dos espectros de FTIR das amostras pós-teste indicaram que apenas a amostra MCFA apresentou grupos sulfatos monodentados. Entretanto, a banda em 1090 cm^{-1} indica a presença deste grupo também na amostra MF, pois a banda ν_1 apresenta número de onda maior para grupos monodentados do que grupos bidentados.

Alguns estudos^{14,34,70} relatam que a ausência ou deficiência de oxigênio na corrente gasosa favorece a formação de sulfitos nos processos DeSOx. Os resultados de DRIFTS-*in situ* não indicaram a formação destes compostos durante os ensaios. Contudo, a formação de espécies SO_3^{2-} não pode ser totalmente descartada, pois as bandas ν_1 e ν_3 aparecem bem próximas e possuem valores de número de onda muito próximos das bandas ν_1 dos grupos sulfatos. Dessa forma, essas bandas (ν_1 e ν_3) características de sulfito poderiam estar sobrepostas as bandas ν_1 de sulfatos dificultando a sua avaliação. Além disso, as bandas ν_2 e ν_4 dos sulfitos também podem estar mascaradas na região de alto ruído da técnica, entretanto, a banda ν_2 , centrada em 633 cm^{-1} , foi observada nos espectros de FTIR das amostras testadas, o que indica a formação de sulfitos nos materiais, mesmo que não fosse observado nos ensaios de DRIFTS^{27,40}.

Os espectros de DRIFTS do material MCF mostram que há pouca água adsorvida no material e que esta é removida em temperaturas moderadas. Não foi observados também a presença de bandas referentes à carbonato indicando que o CO_2 provavelmente não foi adsorvido pelo material. Este resultado está de acordo com o que foi observado nas análises de TPD- CO_2 (Figura 25) que mostra que a amostra MCF apresentou a menor quantidade de sítios básicos e isto não favorece a adsorção de CO_2 , já que esta é uma molécula ácida.

Ainda para este material, é possível observar a presença de várias bandas entre 1250 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} que podem ser atribuídas a banda ν_3 de sulfatos mono e bidentados, além das bandas ν_1 também atribuídas aos grupos sulfatos monodentados e bidentados. É possível notar também que as intensidades das bandas características dos grupos sulfatos aumentam significativamente a partir de 500°C .

A amostra MFA, que contém alumínio, apresentou comportamento semelhante ao do material MF. É possível ver as bandas características de água e CO_2 adsorvidos além das bandas ν_1 e ν_3 dos grupos sulfatos mono e bidentados. Entretanto, para essa amostra observa-se que as bandas características de sulfatos começam a aparecer a partir de 100°C e as intensidades aumentam significativamente a partir de 400°C . Esse material apresentou ainda uma banda centrada em 1344 cm^{-1} presente nos espectros coletados em todas as temperaturas. Essa banda foi atribuída às espécies sulfatos superficiais^{27,33,139,142,143}.

A análise dos espectros de DRIFTS da amostra contendo cobre e alumínio simultaneamente (MCFA) indica que não há a formação de carbonatos, provavelmente pela presença de cobre na estrutura do material. Além disso, a banda referente à presença de água adsorvida apresenta baixa intensidade e esta banda desaparece totalmente em 200°C revelando que a água foi removida nessa temperatura. Este comportamento também foi observado para a amostra MCF que não apresentou bandas referentes à carbonatos e à água em temperaturas superiores a 200°C .

Ainda para esse material, observa-se dois conjuntos bem definidos de bandas entre 1260 cm^{-1} e 1170 cm^{-1} , e, entre 1150 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} , que podem ser atribuídas às bandas ν_3 de grupos sulfatos bidentados e monodentados, respectivamente. As duas bandas em 1018 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} são referentes às bandas ν_1 de sulfatos monodentados e bidentados, respectivamente.

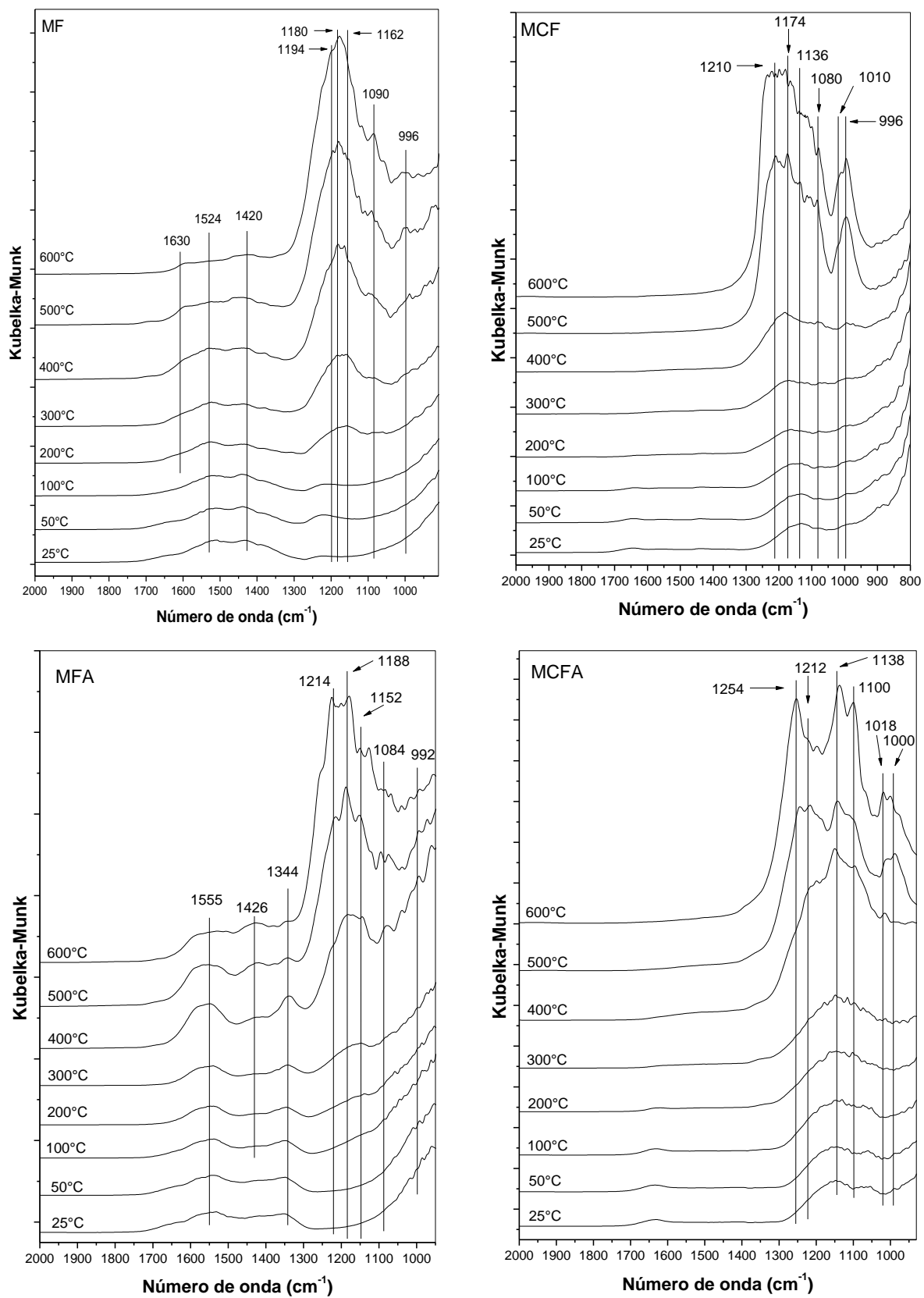


Figura 37. DRIFTS in situ dos materiais, atmosfera SO₂/He 5000ppm, vazão total 50mL.min⁻¹.

Estes dados confrontam o que foi observado no espectro de FTIR pós teste desta amostra (Figura 36) que indicava a formação de grupos sulfatos monodentados apenas. Isto se deve, provavelmente, devido a técnica utilizada para a coleta dos espectros de FTIR ser realizada pelo método da pastilha de KBr, em que faz-se a leitura do material sem distinguir a superfície do *bulk*. Para o caso dos ensaios de DRIFTS *in situ*, avalia-se a superfície dos materiais. Deste modo, os resultados sugerem que quando o SO₂ é adsorvido na superfície do material é possível formar tanto grupos mono quanto bidentados, no entanto, quando os grupos migram para o interior da amostra, provavelmente ocorre a formação majoritária de grupos monodentados.

A Figura 38 mostra os espectros de DRIFTS coletados em função do tempo. Para cada temperatura foram coletados os espectros em intervalos de tempo de 10 min. Observa-se que para todas as amostras as intensidades das bandas referentes aos grupos sulfatos aumentam com o aumento da temperatura principalmente a partir de 400°C. Em valores inferiores a esta temperatura o aumento na intensidade das bandas de sulfatos não são tão significativos sugerindo que em maiores temperaturas ocorrerá uma maior remoção de SO₂.

É possível também observar que a intensidade das bandas de sulfato não aumentam com o tempo para uma mesma temperatura, com exceção do material MCF em que observa-se aumentos significativos das intensidades das bandas de sulfatos nas temperaturas de 400°C e 500°C. Isto sugere que a taxa de adsorção de SO₂ permanece constante para a mesma temperatura, sem alterar a quantidade de óxido de enxofre presente na superfície. Entretanto, a taxa de migração para o interior da amostra (*bulk*) provavelmente aumenta com a temperatura já que foi observado nos testes altas taxas de remoção sem saturar os materiais, principalmente nas temperaturas de 500° e 550°C (Figura 34).

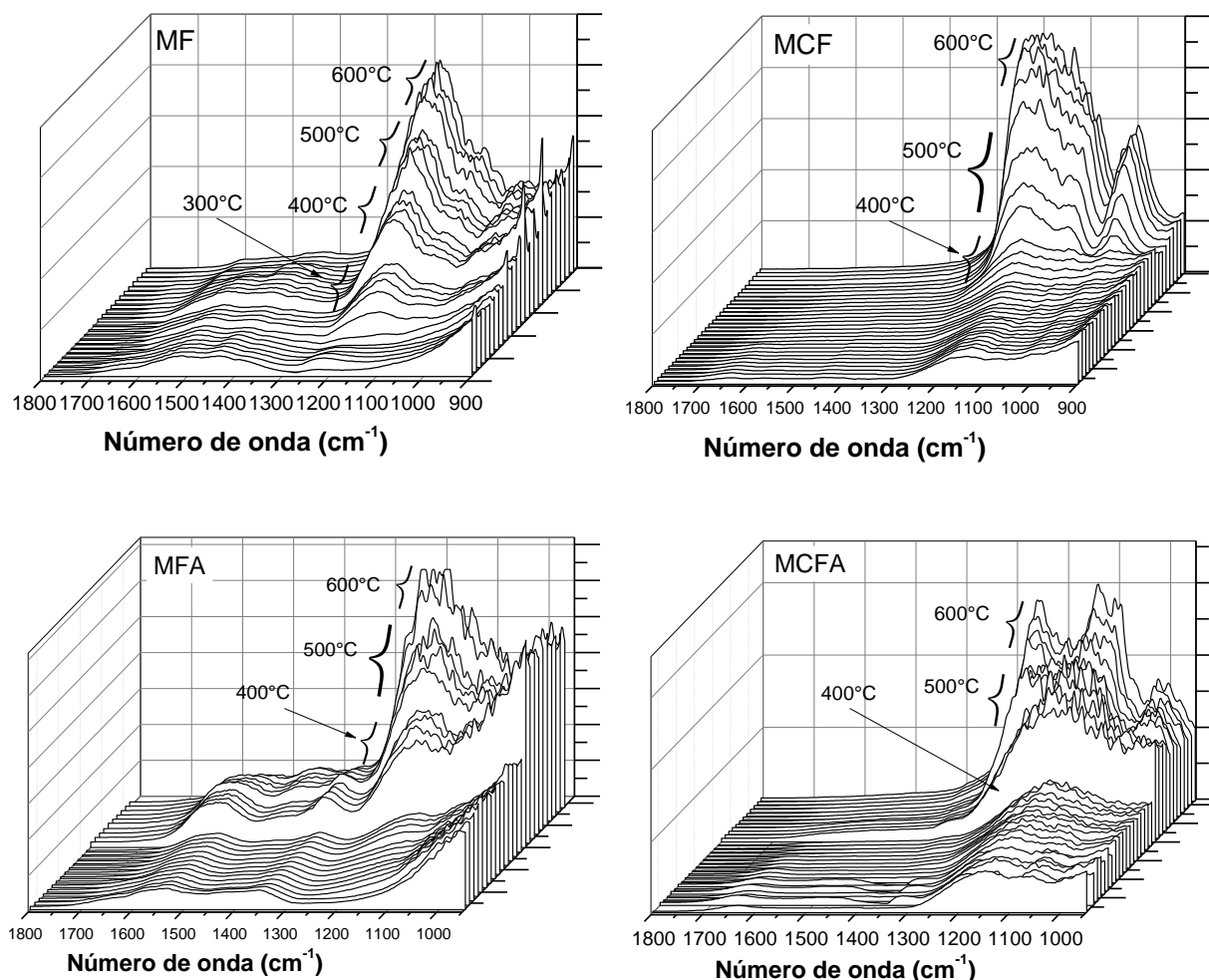


Figura 38. Espectros de DRIFTS-*in situ* alinhados por tempo e temperatura.

5.13.2 Efeito da presença de O₂ na adsorção de SO₂

O efeito da presença de O₂ na mistura gasosa sobre a interação de SO₂ com as ferritas também foi avaliado. A Figura 39 mostra os espectros de DRIFT *in situ*. Para estes estudos, os materiais foram submetidos às condições semelhantes ao estudo anterior com uma atmosfera contendo 5000 ppm de SO₂ e 2% de O₂ em He a uma vazão total de 50 mL.min⁻¹ variando a temperatura de 25°C até 600°C.

Os espectros dos materiais também apresentaram a banda de deformação angular característica de água (~1650 cm⁻¹), entretanto, a banda desaparece a partir de 200°C, temperatura inferior aquelas observadas nos espectros coletados na ausência de oxigênio. Observa-se também as bandas características de carbonato, em 1512 cm⁻¹ e 1428 cm⁻¹, no entanto, as intensidades destas bandas são inferiores às apresentadas nos ensaios sem oxigênio (Figura 37) sugerindo que a

presença de O_2 parece favorecer a decomposição dos carbonatos formados pela adsorção de CO_2 .

Para todos os materiais foram observadas as bandas ν_3 triplamente degeneradas características de SO_4^{2-} com pequeno deslocamento para maiores números de onda para estas bandas. As bandas ν_1 também foram observadas e apresentaram maior deslocamento do que as bandas ν_3 .

Assim como nos testes sem oxigênio não foram detectadas bandas características de sulfitos, entretanto, não é totalmente descartada a formação destes materiais durante a adsorção de SO_2 por razões previamente discutidas. Estes resultados comprovam que ocorre a formação de sulfatos mono e bidentados superficiais.

Nota-se também que todos os materiais apresentaram adsorção significativa em baixas temperaturas, na faixa entre $25^\circ C$ e $300^\circ C$, comparados aos resultados obtidos na ausência de oxigênio. E isto é mais evidente ainda para o material MFA em que observa-se bandas de sulfato com altas intensidades em temperaturas mais baixas.

A Figura 40 mostra os espectros de DRIFTS coletados no experimento de adsorção de SO_2 na presença de oxigênio, organizados em função do tempo em intervalos de 10 min.

É possível observar que, nos experimentos de adsorção de SO_2 com (Figura 38) e sem oxigênio, as intensidades das bandas ν_1 e ν_3 características de sulfatos aumentam significativamente com o aumento da temperatura, porém, nos dois experimentos, essas intensidades não apresentam aumento significativo com o aumento do tempo para uma mesma temperatura, sugerindo que a taxa de adsorção de SO_2 permanece constante para a mesma temperatura, sem alterar a quantidade de óxido de enxofre superficial e a taxa de migração para o interior da amostra (*bulk*) provavelmente aumenta com o tempo.

Ainda para estes materiais, é possível notar que as bandas de sulfatos adsorvidos em baixas temperaturas são mais intensas que as bandas apresentadas nos ensaios sem oxigênio, sugerindo que uma atmosfera mais oxidante favorece a remoção de SO_2 em todas as temperaturas. Estas observações são mais evidentes na amostra MFA.

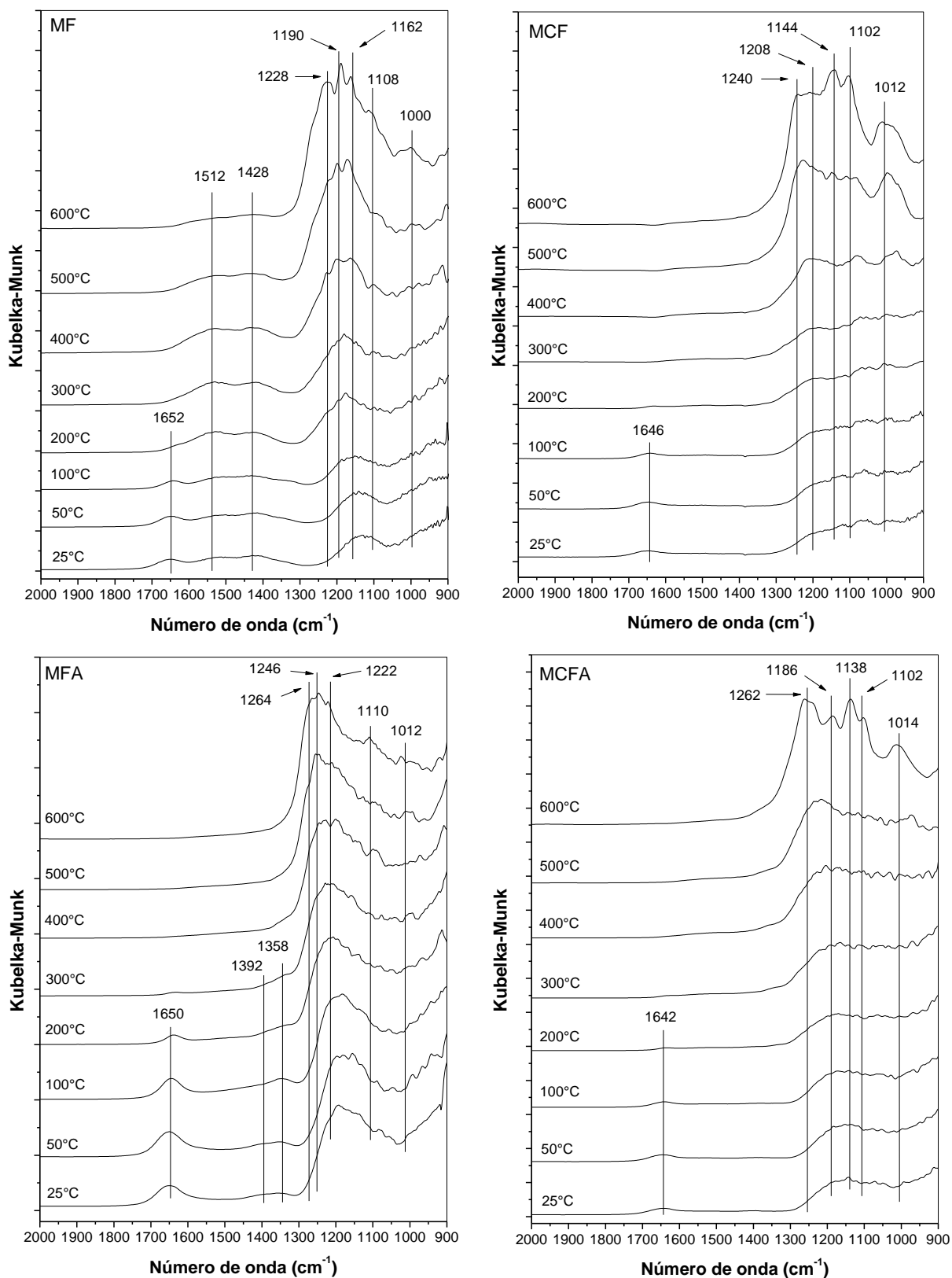


Figura 39. DRIFTS in situ dos materiais, atmosfera O_2 2%, SO_2 5000ppm, He balanço, vazão total $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

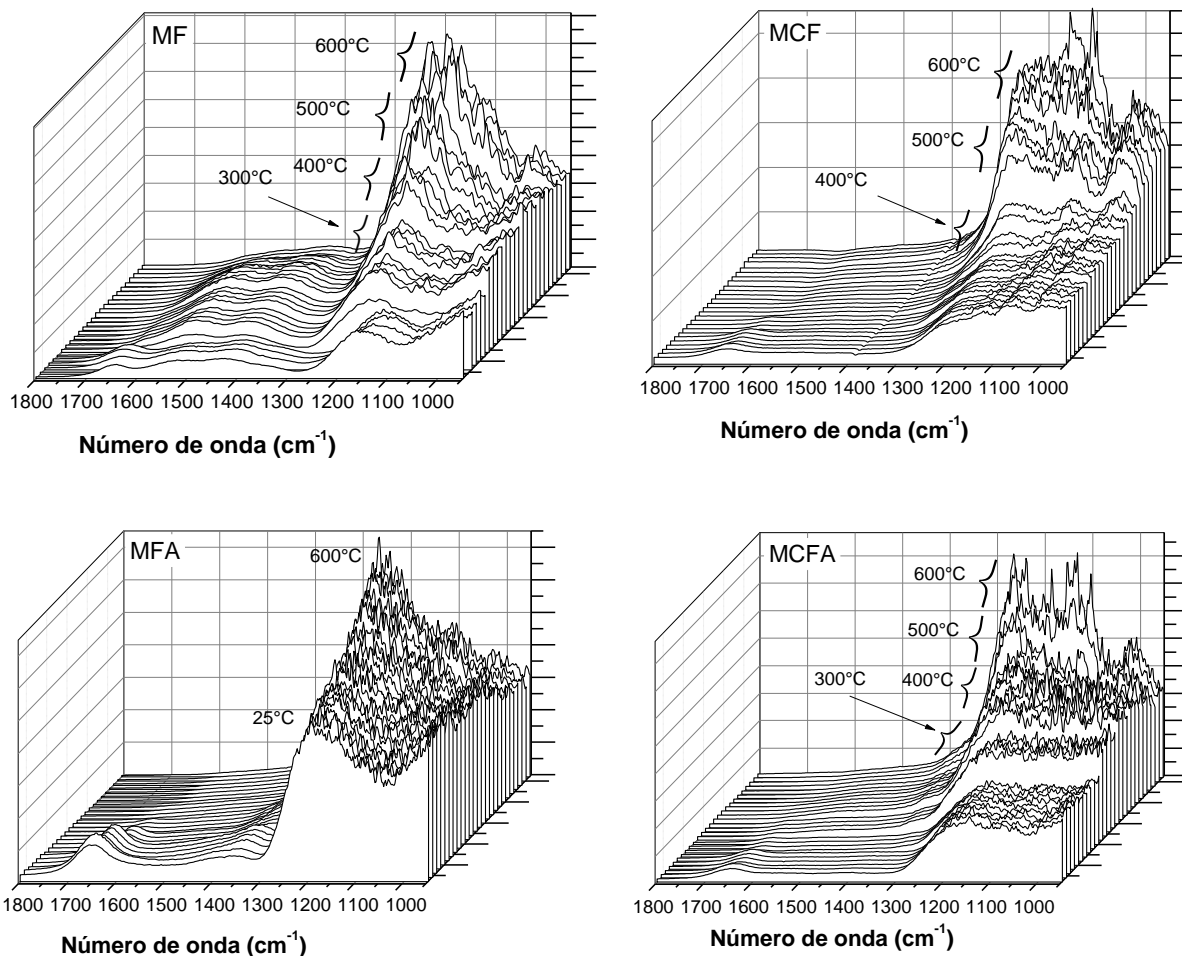


Figura 40. Espectros de DRIFTS-*in situ* alinhados por tempo e temperatura para os ensaios com oxigênio.

5.13.3 Efeito da presença de CO e CO₂ na adsorção de SO₂

Os ensaios de adsorção de SO₂ também foram realizados na presença de CO e CO₂, com o propósito de avaliar o comportamento DeSO_x das amostras quando o SO₂ estiver competindo com outra molécula pelos sítios básicos simulando efluentes do regenerador ou gases de combustão. A Figura X mostra os ensaios de DRIFTS *in situ* utilizando a seguinte composição gasosa: 0,5% SO₂, 4,5% He, 9,5% CO e balanço em CO₂.

É possível notar a presença de bandas de adsorção centradas em torno de 1600 cm⁻¹ característico de deformação angular da água apresentando comportamento previamente discutido nos estudos de DRIFTS *in situ* com e sem oxigênio.

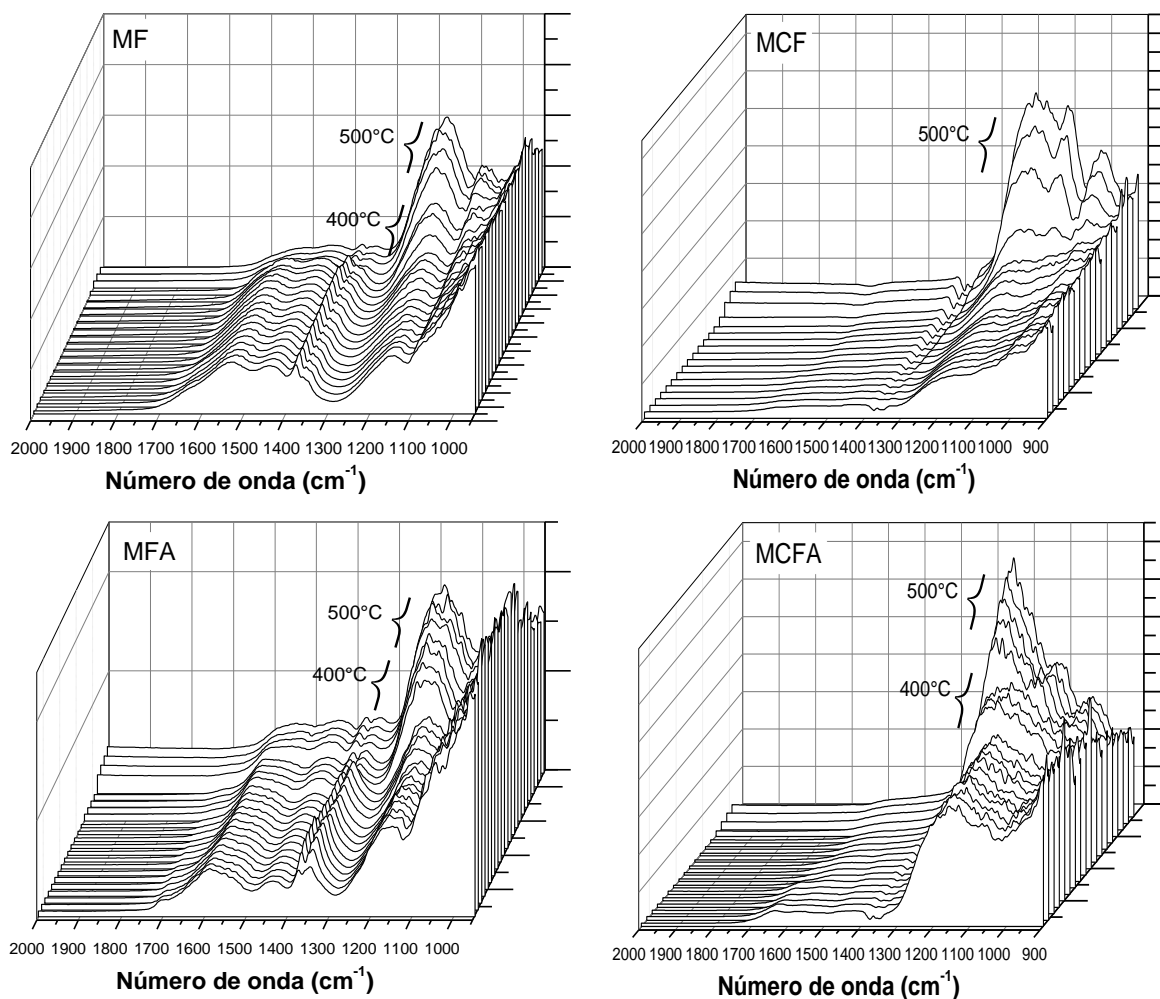


Figura 41. Espectros de DRIFTS-in situ alinhados por tempo e temperatura para os ensaios com CO e CO₂.

Observa-se também para todas as amostras a presença das bandas características de carbonatos centradas em torno de 1520 cm⁻¹ e 1420 cm⁻¹, o que era esperado já que a atmosfera é altamente concentrada em CO₂. Para os testes sem o dióxido de carbono, essas bandas eram menos intensas e diminuíam com o aumento da temperatura, entretanto, nos ensaios com CO₂ as bandas apresentam maiores intensidades, quando comparadas com os testes anteriores, e o aumento da temperatura diminui suavemente essas bandas, indicando que a dessorção de CO₂ diminui pelo efeito da alta concentração deste.

Como a atmosfera reacional apresentou alta concentração de CO₂ (85,5%) era de se esperar nenhuma adsorção de SO₂ ou uma drástica redução nas intensidades das bandas de sulfato indicando baixa adsorção. No entanto, observa-

se que as bandas ν_3 e ν_1 de sulfatos também estão presentes sugerindo, portanto, que os materiais continuam ativos na remoção do óxido de enxofre, apresentando comportamento semelhante observado nos testes sem a presença dos óxidos de carbono (Figura 40 e Figura 41), em que, as intensidades das bandas de sulfato aumentam com o aumento da temperatura. Esses resultados são extremamente importantes, pois, observa-se que os materiais continuam ativos mesmo em condições extremas, com altíssimas concentrações de CO_2 , por exemplo.

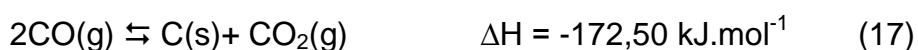
As intensidades das bandas características de sulfato mostram-se inferiores quando comparadas às mesmas bandas presentes nos espectros coletados nos ensaios com e sem oxigênio (Figura 40 e Figura 41). Isto sugere que houve uma diminuição na quantidade de SO_2 adsorvida, entretanto, não é possível afirmar se realmente houve diminuição na quantidade de SO_2 removida, pois, como CO e CO_2 estão presentes em altas concentrações, a intensidade da radiação de infravermelho diminui por absorção dessas substâncias no caminho óptico e, conseqüentemente, ocorrerá uma diminuição das intensidades das bandas nos espectros coletados nessas condições.

Todas as amostras apresentaram elevação da linha de base nos espectros em temperaturas a partir de 500°C , com diminuição das intensidades das bandas observadas. Esse efeito foi mais efetivo quando as amostras foram submetidas a 600°C quando não foi possível realizar a coleta dos espectros, indicando que houve uma desativação dos materiais.

Após os testes, foi observado que a coloração dos materiais apresentou alteração, como pode ser visto na Figura 42. A mudança na cor dos materiais sugere a formação de outra fase durante os testes que pode ser formação de magnetita ou deposição de coque.

A magnetita pode ter sido formada pela redução dos íons ferro por CO que está presente em concentração relativamente elevada na corrente gasosa. Além disso, é possível a formação de ferro II com conseqüente formação de magnetita por efeito da sulfatação, como será demonstrado na proposta do mecanismo.

O coqueamento dos materiais provavelmente ocorreu devido a reação de Boudouard ^{144,145,146}, ou reação de desproporcionamento de CO, descrita na equação 17:



A literatura ¹⁴⁵ relata que a reação de desproporcionamento de CO pode ocorrer na ausência de oxigênio e se o monóxido de carbono for adsorvido em sítios vizinhos, formando o dióxido de carbono e coque, que é depositado na superfície do material.

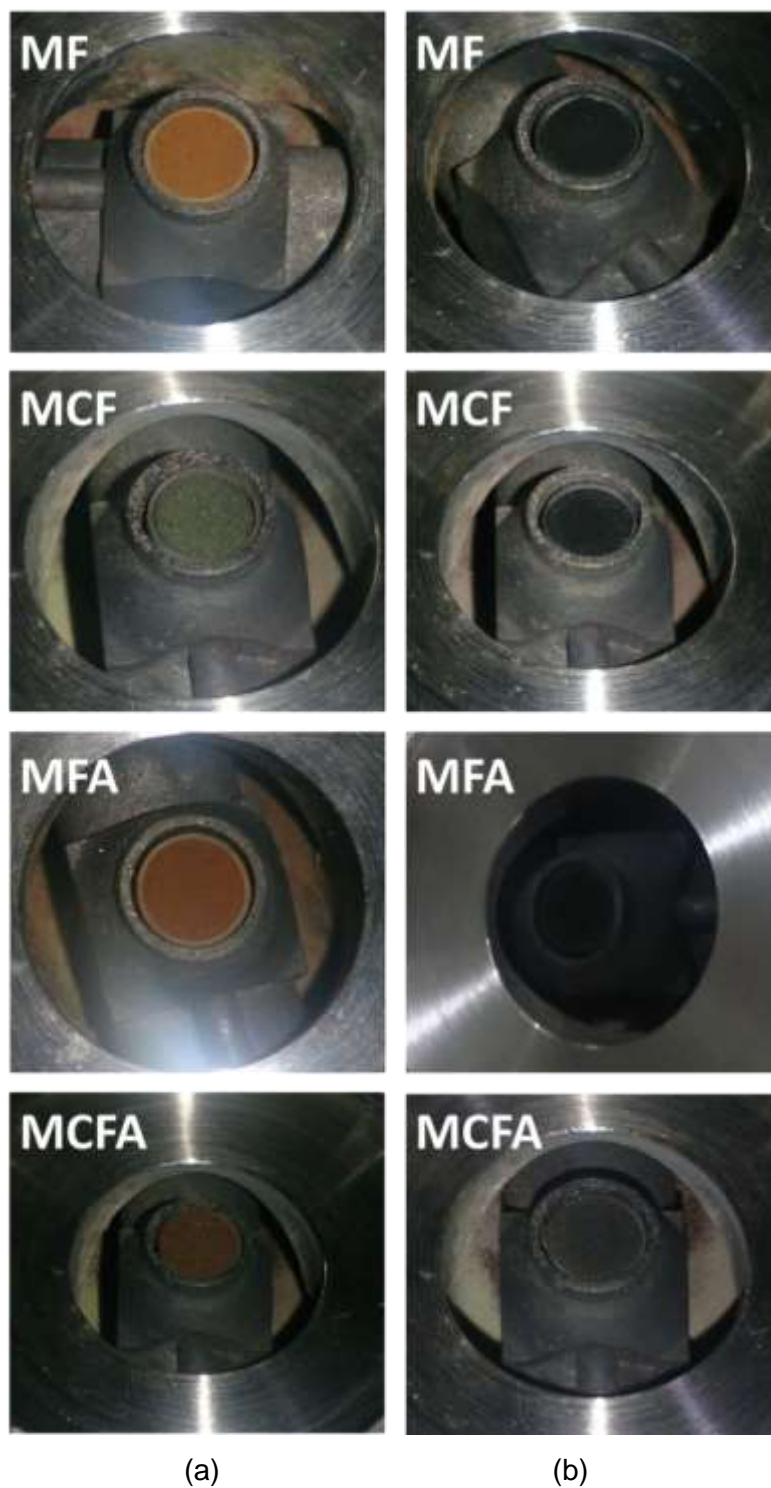


Figura 42. Imagem dos materiais antes (a) e após (b) os ensaios com CO, CO₂ e SO₂.

5.14 Análise Térmica dos materiais pós-teste

Para avaliar a formação de coque nos materiais foram realizados ensaios de termogravimetria com oxigênio para as amostras avaliadas nos ensaios de DRIFTS *in situ* com corrente gasosa contendo CO, CO₂ e SO₂. A Figura 43 mostra as curvas de perda de massa (TG) e DTA das amostras.

É possível observar que todos os materiais apresentaram um evento de perda de massa endotérmico em baixa temperatura, até 200°C, que pode ser atribuído a perda de água adsorvida pelos materiais. Entre 200°C e 450°C, nota-se outro evento exotérmico com ganho de massa em todos os materiais. Esse evento sugere a oxidação de uma fase, como a magnetita por exemplo, que pode ter sido formada pela redução com CO ou pela redução por sulfatação, já que os materiais foram expostos à corrente gasosa sem oxigênio.

Os materiais MF e MFA apresentam um evento altamente exotérmico em 350°C com perda de massa indicando a combustão de materiais carbonáceos que provavelmente foram formados através da reação de Boudouard. É importante mencionar que o material MFA apresentou 3 regiões de perda de massa com subsequente ganho de massa, todos eventos exotérmicos. Esse comportamento pode ser explicado pela combustão de materiais carbonáceos com diferentes estabilidades térmicas, gerando as regiões de perda de massa. A combustão desses materiais carbonáceos expõe materiais oxidáveis, como a magnetita, por exemplo, que vai gerar as regiões de ganho de massa.

As amostras MCF e MCFA, ambas contendo cobre na estrutura, não apresentaram regiões exotérmicas de perda de massa sugerindo que para esses materiais não foi formado fases carbonáceas, indicando que o cobre desfavorece a formação destas fases. No entanto, foram os materiais que mais apresentaram ganho de massa durante a oxidação da fase magnetita.

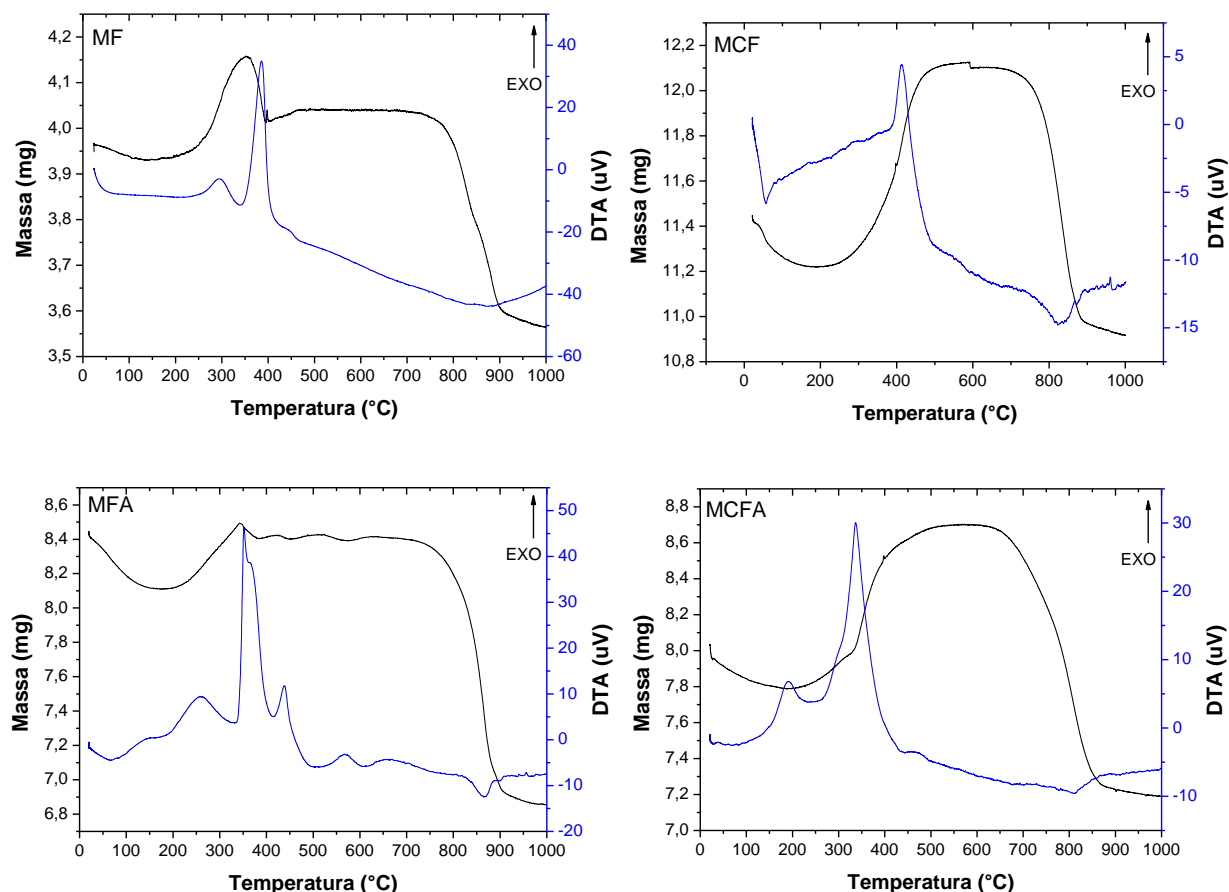
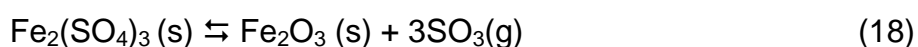
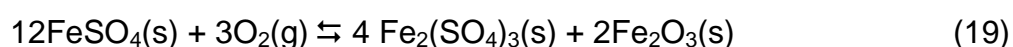


Figura 43. TG/DTA das amostras pós-testes com CO, CO₂ e SO₂.

Os gráficos de TG e DTA ainda mostraram uma região endotérmica com perda de massa significativa entre 750°C e 900°C que foi atribuído a decomposição de Fe₂(SO₄)₃ segundo a equação abaixo^{147, 148}:



A decomposição do sulfato de ferro na presença de oxigênio ocorre entre 680°C a 900°C em evento endotérmico¹⁴⁷. O Fe₂(SO₄)₃ é um produto da reação de FeSO₄ e O₂ que ocorre entre 400°C e 600°C em um evento exotérmico, segundo a seguinte reação¹⁴⁷:



Como não foi observado nenhum evento nessa região de temperatura (400°C a 600°C), então a fase sulfato formada foi Fe₂(SO₄)₃ o que confirma o que foi

observado nos difratogramas das amostras pós-teste dos materiais (Figura 35).

Uma ressalva a essas observações deve ser feita para o perfil de termogravimetria do material MFA em que ocorre eventos na região entre 400°C e 600°C. Nesse caso, os eventos são de perda e ganho de massa exotérmicos que podem ter a contribuição tanto da queima de carbonáceos seguida de oxidação de Fe^{2+} , quanto da oxidação de sulfato de ferro mostrado na Equação 20, que também é um evento de ganho de massa exotérmico.

5.15 Mecanismo Proposto

Para Wang *et al*⁷² a adsorção de SO_2 deve acontecer em um átomo de oxigênio ligado diretamente a um íon ferro vizinho a uma vacância de oxigênio na rede (Equações 12 a 14) e na ausência de oxigênio não ocorre a formação de sulfatos. Contudo, os resultados das análises DRIFTS *in situ* revelam que a adsorção oxidativa de SO_2 nas ferritas levam a formação de sulfatos mono e bidentados, independente da presença de oxigênio na corrente gasosa e os dados de FTIR (Figura 36) após o teste mostraram que também houve a formação de sulfitos.

Não foi possível observar vacâncias de íons oxigênio na rede nem aumento da condutividade dos materiais, portanto, sugere-se que para ocorrer a adsorção de SO_2 com formação de sulfatos é necessário que alguma espécie esteja sofrendo redução e posterior oxidação. A espécie sulfato formada nos testes foi $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, confirmado pelo difratograma da amostra pós-teste. Dessa forma, o SO_2 deve adsorver em sítios de Fe^{3+} que devem ser vizinhos de espécies que podem sofrer redução. Alumínio e magnésio estão descartados, pois, não sofrem redução nas condições de teste, e a redução do cobre resultaria na formação de outra fase segregada, tais como, Cu_2O e cobre metálico, que não foram detectadas nos difratogramas.

Dessa forma, a adsorção de SO_2 deve acontecer exclusivamente em sítios de ferro que são vizinhos a outros íons ferro. A presença dessas espécies foi confirmada nos espectros de EPR (Figura 21 e Figura 22) que mostraram a presença de centros superparamagnéticos nanoestruturados com acoplamento $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$.

O mecanismo proposto para a adsorção oxidativa de SO_2 passa pela adsorção em um sítio de oxigênio ligado a um íon Fe^{3+} , acoplado a outro íon ferro, formando sulfito que rapidamente reage com outro oxigênio da rede levando à formação de sulfato e à redução do íon ferro vizinho de Fe^{3+} para Fe^{2+} . Em seguida o oxigênio da corrente gasosa reage com o Fe^{2+} retornando para o estado inicial enquanto que o sulfato formado segrega formando outra fase.

A presença de Fe^{2+} não foi observada nos espectros de EPR pois, como discutido anteriormente, é necessário que a amostra seja submetida a temperatura do hélio líquido, e as análises foram conduzidas até 100K. Entretanto, a formação da fase magnetita foi sugerida a partir das análises de termogravimetria, mostradas na Figura 43, e, portanto, foi considerada na formulação do mecanismo proposto. Contudo, uma averiguação mais detalhada deve ser realizada para confirmar a presença de Fe^{2+} nos materiais. A Figura 44 resume o esquema para o mecanismo de adsorção.

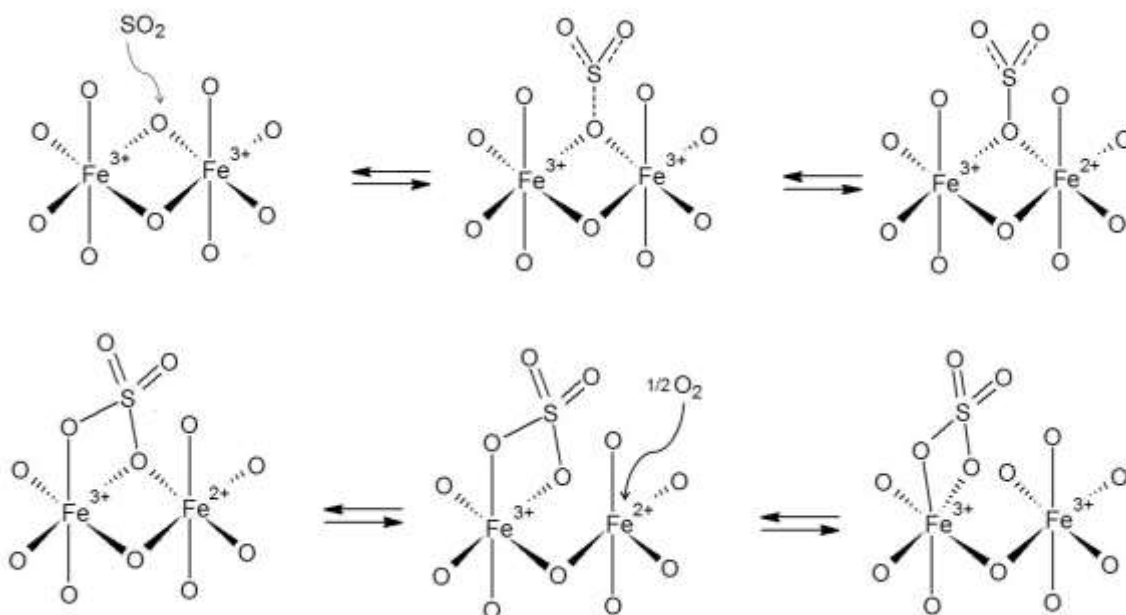


Figura 44. Esquema para o mecanismo de adsorção de SO_2 .

6 CONCLUSÕES

As ferritas de magnésio dopadas com cobre e/ou alumínio preparadas pelo método da combustão mostraram-se ativas do processo DeSOx operando em altas temperaturas e alta velocidade espacial.

Os testes DeSOx mostraram que os materiais desativam em temperaturas mais baixas, entretanto, a 550°C nenhum dos materiais saturou durante o tempo de análise. Não foi possível observar uma correlação direta entre as propriedades texturais e ácido/base dos materiais e a quantidade de SO₂ removida durante os testes.

A presença de alumínio na estrutura dos materiais aumenta a densidade de sítios básicos que tem influencia nos resultados de adsorção principalmente nos primeiros minutos, apresentando 100% de remoção independente da temperatura.

Os estudos de reflectância difusa na região do infravermelho in situ mostraram que a adsorção de SO₂ forma essencialmente sulfatos nos materiais, mesmo na ausência de oxigênio, entretanto, os espectros de FTIR dos materiais pós-teste evidenciaram a presença de bandas características de sulfitos sugerindo a formação desses compostos também.

Além disso, estes ensaios mostraram que os materiais continuam ativos mesmo em atmosfera contendo CO e alta concentração de CO₂. Contudo, a presença de CO e CO₂ leva a formação de coque na superfície dos materiais a 500°C, com coqueamento completo a 600°C, impedindo a remoção de SO₂ nesta temperatura, e produz também magnetita, ambos evidenciado nas análises de termogravimetria dos materiais pós-teste.

A atividade dos materiais em atmosfera altamente concentrada com CO₂ indica que estes são materiais promissores para o abatimento de SO₂ em correntes gasosas de combustão, incluindo os gases efluentes dos regeneradores de FCC.

Os difratogramas de raios-X das amostras testadas apresentaram picos de difração das fases espinélio, hematita e óxido de cobre, observados também nas amostras novas, com destaque para a hematita que apresentou picos de difração bastante intensos. Os difratogramas mostraram também a formação de novas fases como maghemita e Fe₂(SO₄)₃ como a única fase sulfatada.

Os perfis de termogravimetria com O₂ realizados nas amostras após os

ensaios de DRIFT *in situ* com CO e CO₂ confirmaram a formação de coque e uma região de oxidação com de ganho de massa, sugerindo a formação de Fe²⁺ de magnetita, que poderia estar mascarada nos resultados de DRX, já que apresenta perfil semelhante ao espinélio e maghemita.

A presença de Fe²⁺ é de fundamental importância para explicar a formação de sulfatos nos materiais testados na ausência de oxigênio e, conseqüentemente, foi proposto que a espécie Fe³⁺-O-Fe³⁺, identificada nos espectros de EPR, seria o sítio de adsorção de SO₂ com formação de sulfato pela redução do íon ferro vizinho formando Fe²⁺ que seria novamente oxidado na presença de oxigênio.

Os materiais preparados e testados neste trabalho são promissores para o abatimento de SO₂ em correntes gasosas em altas velocidades espaciais, altas temperaturas e na presença de outros gases de combustão como o CO₂, inclusive em altas concentrações. Dessa forma, Os materiais podem ser aplicados tanto em purificação de correntes gasosas para processos sensíveis a presença de SO₂, como por exemplo, nas reações de shift, quanto em controle de emissões atmosféricas, como os gases oriundos de regeneradores de FCC ou de qualquer tipo de combustão.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar dos resultados serem conclusivos para indicar a aplicação dos materiais na remoção de SO₂ em correntes gasosas, ainda são necessários estudos para entender melhor o mecanismo, otimizar a formulação dos materiais visando maximizar a remoção de SO₂.

Dessa forma, seria necessário realizar:

- Análise de espectroscopia Mossbauer em baixas temperaturas para averiguar a formação de Fe²⁺ e possíveis fases não observadas pelas técnicas utilizadas;
- Realizar testes de longa duração até desativação total para avaliar a capacidade máxima de adsorção;
- Realizar testes de regeneração e averiguar quantos ciclos pode ser reutilizados;
- Refinar os difratogramas pelo método Rietveld para identificar e quantificar as fases formadas na preparação dos materiais e após os testes.
- Investigar a influência de outros compostos que possivelmente possam estar presentes nas correntes gasosas, tais como: NO, NO₂, H₂O, H₂.
- Aplicar os materiais em testes em escala piloto;
- Realizar estudos dos materiais pós-teste por EPR em temperaturas variadas.

REFERÊNCIAS

1. STERN, A.C.; BOUBEL, R.W.; TURNER, D.B.; FOX, D.L. **Fundamentals of Air Pollution**, 2ª Ed. Academic Press, 1984, Orlando, FL.
2. STEVENSON D. S.; JOHNSON, C. E.; COLLINS, W. J.; DERWENT, R. G. **The Atmospheric Sulphur Cycle and the role of Volcanic SO₂**. Disponível em: <http://www.geos.ed.ac.uk/~dstevens/Presentations/Papers/stevenson_gssp03.pdf> Acessado em 30 de janeiro de 2014.
3. CARVALHO JÚNIOR, J. A.; LACAVA, P. T. **Emissões em Processos de Combustão**. São Paulo: UNESP, 2003.
4. PINKERTON, J.E. Emissions of SO₂ and NO_x from pulp and paper mills. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 43, p. 1404-1407, 1993.
5. WARD, P. L. Sulfur dioxide initiates global climate change in four ways. **Thin Solid Films**. v. 517, p. 3188 - 3203, 2009.
6. SINGH, A. AGRAWAL, M. Acid rain and its ecological consequences. **Journal of Environmental Biology**, v. 29, p. 15-24, 2008.
7. U.S.A. U.S. Environmental Protection Agency, Air Quality Planning and Standards, Washington, DC, 1997. Disponível em: <<http://www.epa.gov/airquality/>>.
8. BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>>.
9. CANADA. Environmental Canada. Disponível em: <<http://www.ec.gc.ca/default.asp?lang=En&>>.
10. U.S.A. U.S. Environmental Protection Agency, Acid Rain Division, Washington, DC, 1997. Disponível em: <<http://www.epa.gov/acidrain/overview.html>>.

-
11. BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº 382**, de 26 de dezembro de 2006. In: Resoluções, 2006. Disponível em: <http://www.mma.gov.br> Acesso em 18 fev. 2013.
12. GATES, B. C.; SCHUIT, G. C. A. Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v.19, p. 417 - 438, 1973.
13. GATES, B. C. **Catalytic Chemistry**, Singapore: John Wiley & Sons, 1992.
14. RODRÍGUEZ, J. A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. **Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials**, Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.
15. ZARENEZHAD, B. An investigation on the most important influencing parameters regarding the selection of the proper catalysts for Claus SRU converters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 15, p. 143-147, 2009.
16. MEYERS, R. A.; LEGG, D.; GISLASON, J. **Handbook of Petroleum Refining Processes**, 3ª Ed., Toronto: McGraw-Hill, 2004.
17. AFONSO, J. C.; PEREIRA, K. S. Análise de compostos sulfurados em efluentes gasosos de refinaria de petróleo. *Química Nova*, v. 33, p. 957-963, 2010.
18. PERUCH, Maria da Glória Buglione. **Mecanismo da redução de SO₂ utilizando carvão vegetal ativado e grafite**. 2002. Tese (doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina.
19. SRIVASTAVA, R. K. Controlling SO₂ emissions: a review of technologies. Washington, D.C. EPA/600/R-00/093, 2000, U. S. Environmental Protection Agency.
20. SRIVASTAVA, R.K.; JOZEWICZ, W. Flue Gas Desulfurization: The State of the Art. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 51, p. 1676-1688,

2001.

21. RODRIGUEZ, J. A.; WANG, X.; LIU, G.; HANSON, J. C.; HRBEK, J.; PEDEN, C. H. F.; IGLESIAS-JUEZ, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. Physical and chemical properties of $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ nanoparticles and $Ce_{1-x}Zr_xO_2(1\ 1\ 1)$ surfaces: synchrotron-based studies. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 228 p. 11-19, 2005.

22. SCHREIER, E.; ECKELT, R.; RICHTER, M.; FRICKE R. Sulphur trap materials based on mesoporous Al_2O_3 . *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 65,p. 249-260, 2006.

23. DATHE, H.; JENTYS, A.; HAIDER, P.; SCHREIER, E.; FRICKE, R.; LERCHER, J.A. On the trapping of SO_x on $CaO-Al_2O_3$ -based novel high capacity sorbents, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 8,p. 1601-1613, 2006.

24. KUMAR, A.; SMITH, M. A.; KAMASAMUDRAM, K.; CURRIER, N. W.; YEZERETS, A. Chemical DeSOx: A low temperature desulfation method for zeolite-based SCR catalysts. In: International Conference on Environmental Catalysis, 8th, 2014, Asheville, NC. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.icec2014.us/pdf/EC-O-21.pdf>>. Acesso em: 28 agosto 2014.

25. REBOUÇAS, E. F. A. **Estudos preliminares para o desenvolvimento de catalisadores de shift para o aproveitamento do efluente do regenerador de FCC.** 2008. 125 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

26. THOMSON REUTERS. ISI Web of Knowledge. Base de dados referenciais de artigos de periódicos (Web of Science). Disponível em: <http://apps.webofknowledge.com/UA_GeneralSearch_input.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&SID=2BwKQRpBdlxgWBVGat1&preferencesSaved=>> Acesso em: 21out 2013.

-
27. NAKAMOTO, K. **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 2^a Ed. New York: John Wiley, 1970.
28. WAQIF, W.; SAUR, O.; LAVALLEY, J. C.; WANG, Y.; MORROW, B. A. Evaluation of Magnesium Aluminate Spinel as a Sulfur Dioxide Transfer Catalyst. **Applied Catalysis**, v. 71, p. 319-331, 1991.
29. MITCHELL, M.B.; SHEINKER, V. N.; WHITE, M. G. Adsorption and Reaction of Sulfur Dioxide on Alumina and Sodium-Impregnated Alumina. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 7550-7557, 1996.
30. WU, Q.; GAO, H.; HE, H. Conformational Analysis of Sulfate Species on Ag/Al₂O₃ by Means of Theoretical and Experimental Vibration Spectra. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 8320-8324, 2006.
31. SAUR, O.; BENSITEL, M.; MOHAMMED SAAD, A. B.; LAVALLEY, J.C.; TRIPP, C. P.; MORROW, B. A. The Structure and Stability of Sulfated Alumina and Titania. **Journal of Catalysis**, v. 9, p. 104-110, 1986.
32. ABDULHAMIDA, H.; FRIDELL, E.; DAWODYA, J.; SKOGLUNDHA, M. In situ FTIR study of SO₂ interaction with Pt/BaCO₃/Al₂O₃/NO_x storage catalysts under lean and rich conditions. **Journal of Catalysis**, v. 241, p. 200-210, 2006.
33. JIANG, B. Q.; WU, Z. B.; LIU, Y.; LEE, S. C.; HO, W. K. DRIFT Study of the SO₂ Effect on Low-Temperature SCR Reaction over Fe-Mn/TiO₂. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 4961-4965, 2010.
34. FU, H.; WANG, X.; WU, H.; YIN, Y.; CHEN, J. Heterogeneous Uptake and Oxidation of SO₂ on Iron Oxides. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 6077-6085, 2007.
35. XIE, G.; LIU, Z.; ZHU, Z.; LIU, Q.; GE, J.; HUANG, Z. Simultaneous removal of

SO₂ and NO_x from flue gas using a CuO/Al₂O₃ catalyst sorbent II. Promotion of SCR activity by SO₂ at high temperatures. *Journal of Catalysis*, v. 224 p. 42-49, 2004.

36. WANG, J.; HE, H.; XIE, S.; YU, Y. Novel Ag-Pd/Al₂O₃-SiO₂ for lean NO_x reduction by C₃H₆ with high tolerance of SO₂. *Catalysis Communications*, v. 6, p.195-200, 2005.

37. PERSSON, P.; LÖVGREN, L. Potentiometric and spectroscopic studies of sulfate complexation at the goethite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, p. 2789-2799, 1996.

38. HUG, S. J. In Situ Fourier Transform Infrared Measurements of Sulfate Adsorption on Hematite in Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 188, p. 415-422, 1997.

39. PEAK, D.; FORD, R. G.; SPARKS, D. L. An in Situ ATR-FTIR Investigation of Sulfate Bonding Mechanisms on Goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 218, p. 289-299, 1999.

40. BINBREK, O.S.; BRANDON, J.K.; ANDERSON, A. Infrared and Raman Spectra of Crystalline Boron Trifluoride. Augustana College, Sioux Falls, SD. Disponível em: <<http://ed.augie.edu/~tmmconv/bf3wpd.html>>. Acesso em: 22 de novembro de 2013.

41. SHRIVER, D.W.; ATKINS, P.W. *Química Inorgânica*, 3ª Ed. Bookman, 2003.

42. LOWELL, P.S.; SCHWITZGEBEL, K.; PARSONS, T.B.; SLADEK, K.J. Selection of metal oxides for removing SO₂ from flue gas. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 10, p. 384-390, 1971.

43. KARGE, H. G.; DALLA LANA I. G. Infrared Studies of SO₂ Adsorption on a Claus Catalyst by Selective Poisoning of Sites. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 88,

p. 1538-1543, 1984.

44. WAQIF, M.; SAUR, O.; LAVALLEY, J.C.; PERATHONER, S.; CENTI, G. Nature and Mechanism of Formation of Sulfate Species on Copper/Alumina Sorbent-Catalysts for SO₂ Removal. *Journal of Physical Chemistry*, v. 95, p.4051-4058, 1991.

45. YOO, K.S.; KIM, S.D.; PARK, S.B. Sulfation of Al₂O₃ in flue gas desulfurization by CuO/γ-Al₂O₃ sorbent, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 33, p.1786-1791, 1994.

46. STANDARD OIL COMPANY (Chicago, Ill), TOLPIN, T. W.; PARK, H.; KRETCHNER, R. A.; HILLS, C. *Nitrogen oxide, sulfur oxide and particulate removal system*, U.S. Patent, n° 4617175, 13 de Agosto de 1984, 14 de outubro de 1986.

47. STANDARD OIL COMPANY (Chicago, Ill), HIRSCHBERG, E. H.; FOREST, P.; HORECKY, C. J. *Sulfur oxide and particulate removal system*, U.S. Patent, n° 4622210, 13 de Agosto de 1984, 11 de novembro de 1986.

48. TEXACO INC (White Plains, N. Y.), DAI, P. E.; HOLST, E. H. *Control of SOx Emission*, U.S. Patent, n° 5021228, 23 de outubro de 1989, 4 de junho de 1991.

49. ZHAO, L.; LI, X.; ZHAO, Q.; QU, Z.; YUAN, D.; LIU, S.; HU, X.; CHEN, G. Synthesis, characterization and adsorptive performance of MgFe₂O₄ nanospheres for SO₂ removal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 184, p. 704-709, 2010.

50. YOO, J. S.; BHATTACHARYYA, A. A.; RADLOWSKI, C. A. De-SOx Catalyst: An XRD Study of Magnesium Aluminate Spinel and Its Solid Solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 30, p. 1444-1448, 1991.

51. WANG, J.; LI, C. SO₂ adsorption and thermal stability and reducibility of sulfates

formed on the magnesium-aluminate spinel sulfur-transfer catalyst. ***Applied Surface Science***, v. 161, p. 406-416, 2000.

52. BUCHANAN, J. S.; STERN, D. L.; NARIMAN, K. E.; TEITMAN, G. J.; SODOMIN, J. F.; JOHNSON, D. L. Regenerable Solid Sorbents for Claus Tailgas Cleanup: A Treatment Process for the Catalytic Removal of SO₂ and H₂S. ***Industrial and Engineering Chemistry Research***, v. 35, p. 2495-2499, 1996.

53. MOBIL OIL CORPORATION (Fairfax, VA), AVIDAN, A. A.; BHORE N. A.; BUCHANAN, J. S.; JOHNSON, D. L.; NARKMAN, K. E.; STER, D. L. ***SOx Sorbent Regeneration***, U.S. Patent, n° 5728358, 30 de setembro de 1996, 17 de março de 1998.

54. DEGUSSA AG (Hanau, DE), STREHLAU, W.; GÖBEL, U.; DOMESLE, R.; LOX, E.; KREUZER, T. ***Storage Material for Sulfur Oxides***, U.S. Patent, n° 6338831B1, 26 de março de 1999, 15 de janeiro de 2002.

55. TRICAT INDUSTRIES INC. (Baltimore, MD.), McCAULEY, J. R. ***SOx Reducing Additive for FCC Systems***, U. S. Patent, n° 5990030, 13 de junho de 1997, 23 de novembro de 1999.

56. BHATTACHARYYA, A. A.; WOLTERMANN, G. M.; YOO, J. S.; KARCH, J. A.; CORMIER, W. E. Catalytic SO_x Abatement: The Role of Magnesium Aluminate Spinel in the Removal of SO_x from Fluid Catalytic Cracking (FCC) Flue Gas. ***Industrial and Engineering Chemistry Research***, v. 27, p. 1356-1360, 1988.

57. YOO, J. S.; BHATTACHARYYA, A. A.; RADLOWSKI, C. A.; KARCH, J. A. Advanced De-SO_x catalyst: Mixed solid solution spinels with cerium oxide. ***Applied Catalysis B: Environmental***, v. 1, p. 169-189, 1992.

58. LIZZIO, A. A.; DEBARR, J. A. Effect of surface area and chemisorbed oxygen on the SO₂ adsorption capacity of activated char. ***Fuel***, v. 75, p. 1512-1522, 1996.

-
59. DALEY, M. A.; MANGUN, C. L.; De BARR, J. A.; RIHA, S.; LIZZIO, A. A.; DONNALS, G. L.; ECONOMY, J. Adsorption of SO₂ onto oxidized and heat-treated activated carbon fibers (ACFS). **Carbon**, v. 35, p. 411-417, 1997.
60. KARATEPE, N.; ORBAK, I.; YAVUZ, R.; ÖZYUGURAN, A. Sulfur dioxide adsorption by activated carbons having different textural and chemical properties. **Fuel**, v. 87, p. 3207-3215, 2008.
61. MATTYNIUK, H.; WIQCKOWSKA, J. The effect of coal rank and carbonization temperature on SO₂ adsorption properties of coal chars. **Fuel**, v. 76, p. 563-565, 1997.
62. ALVAREZ-MERINO, M. A.; CARRASCO-MARK, F.; MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of SO₂ from flowing air by alkaline-oxide-containing activated carbons. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 13, p. 229-240, 1997.
63. GUO, J.; LUA, A.C. Adsorption of sulfur dioxide onto activated carbons prepared from oil-palm shells impregnated with potassium hydroxide. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 75, p. 971-976, 2000.
64. WEY, M. Y.; FU, C. H.; TSENG, H. H.; CHEN, K.H. Catalytic oxidization of SO₂ from incineration flue gas over bimetallic Cu–Ce catalysts supported on pre-oxidized activated carbon. **Fuel**, v. 82, p. 2285-2290, 2003.
65. TSENG, H.H.; WEY, M. Y.; LIANG, Y. S.; CHEN, K. H. Catalytic removal of SO₂, NO and HCl from incineration flue gas over activated carbon-supported metal oxides. **Carbon**, v. 41, p. 1079-1085, 2003.
66. TSENG, H. H.; WEY, M. Y. Study of SO₂ adsorption and thermal regeneration over activated carbon-supported copper oxide catalysts. **Carbon**, v. 42, p. 2269-2278, 2004.

-
67. CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. ***The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and uses***, 2nd ed. WILEY-VCH, Weinheim, 2003.
68. SILVER, J. ***Chemistry of iron***. London: Blackie Academic & Professional, 1996.
69. SUGIMOTO, M. The Past, Present, and Future of Ferrites. ***Journal of the American Ceramic Society***, v. 82, p. 269-80, 1999.
70. USHER, C. R.; AL-HOSNEY, H.; CARLOS-CUELLAR, S.; GRASSIAN, V. H. A laboratory study of the heterogeneous uptake and oxidation of sulfur dioxide on mineral dust particles. ***Journal of Geophysical Research: Atmospheres***, v. 107, 4713, 2002.
71. PODWÓRNY, J.; PIOTROWSKI, J.; WOJSA, J. Investigations into the kinetics and mechanism of gas–solid state processes in MgO–MgR₂O₄ (R: Al, Cr, Fe) spinels–SO₂–O₂ system. ***Ceramics International***, v. 34, p. 1587-1593, 2008.
72. WANG, J.; ZHU, Z.; LI, C. Pathway of the cycle between the oxidative adsorption of SO₂ and the reductive decomposition of sulfate on the MgAl_{2-x}Fe_xO₄ catalyst. ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***, v. 139, p. 31-41, 1999.
73. CENTI, G.; PERATHONER, S. Behaviour of SO_x-traps derived from ternary Cu/Mg/Al hydrotalcite materials. ***Catalysis Today***, v. 127, pp. 219-229, 2007.
74. CENTI, G.; PERATHONER, S. Performances of SO_x traps derived from Cu/Al hydrotalcite for the protection of NO_x traps from the deactivation by sulphur. ***Applied Catalysis B: Environmental***, v. 70, p. 172-178, 2007.
75. SELVAN, R. K.; AUGUSTIN, C. O.; BERCHMANS, L. J.; SARASWATHI, R. Combustion synthesis of CuFe₂O₄. ***Materials Research Bulletin***, v. 38, p. 41-54,

2003.

76. GINGASU, D.; MÎNDRU, I.; PATRON, L.; CARP, O.; MATEI, D.; NEAGOE, C.; BALINT, I. Copper ferrite obtained by two “soft chemistry” routes. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 425, p. 357-361, 2006.

77. COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; M. KAUFMAN, Effect of heating conditions during combustion synthesis on the characteristics of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanopowders. ***Journal of Material Science***, v. 37, p. 3569-3572, 2002.

78. COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion synthesis: Effect of urea on the reaction and characteristics of Ni-Zn ferrite powders. ***Journal of Materials Synthesis and Processing***, v. 9, p. 347-352, 2001.

79. KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. New York: John Wiley, 1974.

80. JONES A.; Mc NICOL, B. **Temperature-Programed Reduction for Solid Materials Characterization**, Marcel Dekker Inc., New York. 4.

81. GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**, 2nd Ed. Academic Press, 1982.

82. CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise Heterogênea**, 1ª Ed. Editora da Universidade de São Paulo, 1985, São Paulo.

83. WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA, 1997.

84. FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

-
85. GEORGE MASON UNIVERSITY, Scanning Electron Microscope: Theory. Disponível em: <<http://www.gmu.edu/departments/SRIF/tutorial/sem/sem.htm>>. Acesso em: 21 jan 2008.
86. NAKAGOMI, Fábio. Efeitos da Distribuição da População de Cobalto e Magnésio nas Propriedades Estruturais e Magnéticas de Nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ e $\text{Mg}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$. 2008. Tese (mestrado em Física), Universidade de Brasília.
87. SRIVASTAVA, C. M., SRINIVASAN, T. T. Effect of Jahn-Teller distortion on the lattice vibration frequencies of nickel ferrite. *Journal of Applied Physics*, v. 53, p. 8148-8150, 1982.
88. KENFACK, F.; LANGBEIN, H. Spinel ferrites of the quaternary system Cu-Ni-Fe-O: Synthesis and characterization. *Journal of Material Science*, v. 41, p. 3683-3693, 2006.
89. PRADEEP, A.; CHANDRASEKARAN, G. FTIR study of Ni, Cu and Zn substituted nano-particles of MgFe_2O_4 . *Materials Letters*, v. 60, p. 371-374, 2006.
90. MA, M.; ZHANG, Y.; YU, W.; SHEN, H.; ZHANG, H.; GU, N. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 212, p. 219-226, 2003.
91. YAMAURA, M.; CAMILO, R. L.; SAMPAIO, L. C.; MACÊDO, M. A.; NAKAMURAD, M.; TOMAD, H. E. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 279, p. 210-217, 2004.
92. GABAL, M.A.; ATA-ALLAH, S.S. Concerning the cation distribution in MnFe_2O_4 synthesized through the thermal decomposition of oxalates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 65, p. 995-1003, 2004.

-
93. GILLOT, B.; NIVOIX, V.; KESTER, E.; NUSILLARD, O.; VILLETTE, C.; TAILHADES, P.; ROUSSET, A. Reactivity toward oxygen and cation distribution in copper-manganese ferrite spinels fine powders. *Materials Chemistry and Physics*, v. 48, p. 111-118, 1997.
94. O'NEILL, H.; NAVROTSKY, A. Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies and cation distribution. *American Mineralogist*, v. 68, p.181-194, 1983.
95. TRIVEDI, B. S.; JANI, N. N.; JOSH, H. H.; KULKARNI, R. G. Cation distribution of the system $\text{CuAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ by X-rays and Mössbauer studies. *Journal of Materials Science*, v. 35, p. 5523-5526, 2000.
96. SINGH, J. P.; SRIVASTAVA, R. C.; AGRAWAL, H. M.; KUSHWAHA, R. P. S. EPR study of nanostructured zinc ferrite. *International Journal of Nanoscience*, v. 7, p. 21-27, 2008.
97. SASTRY, M. D.; NAGAR, Y. C.; BHUSHAN, B.; MISHRA, K. P.; BALARAM, V.; SINGHVI, A. K. An unusual radiation dose dependent EPR line at $g_{\text{eff}} = 2.54$ in feldspars: possible evidence of $\text{Fe}^{3+}\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}\text{O}^-$ and exchange coupled $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}-n\text{O}^-$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, 2008.
98. RAHMAN, O.; MOHAPATRA, S. C.; AHMAD, S. Fe_3O_4 inverse spinel super paramagnetic nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, v. 132, p. 196-202, 2012.
99. BAYRAKDAR, H.; YALÇIN, O.; CENGİZ, U.; ÖZÜM, S.; ANIGI, E.; TOPEL, O. Comparison effects and electron spin resonance studies of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_4$ spinel type ferrite nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 132, p. 160-164, 2014.

-
100. GAMARRA, L. F.; PONTUSCHKA, W. M.; AMARO JR, E.; COSTA-FILHO, A. J.; BRITO, G. E. S.; VIEIRA, E. D.; CARNEIRO, S. M.; ESCRIBA, D. M.; FALLEIROS, A. M. F.; SALVADOR, V. L. Kinetics of elimination and distribution in blood and live of biocompatible ferro fluids based on Fe_3O_4 nanoparticles: An EPR and XRF study. ***Materials Science and Engineering C***, v. 28, p. 519-525, 2008.
101. ZHANG, X.; GUO, H.; CHI, N.; WANG, S. C.; YANG, N.; AKINS, D. L. Self-ligned magnetic dipole moments of Fe_2O_3 formed within sol-gel matrix. ***Materials Chemistry and Physics***, v. 98, p. 207-211, 2006.
102. ZI, G.; DAKE, T.; RUIPING, Z. Hydrothermal crystallization of zeolite Y from $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system. ***Zeolites***, v. 8, p. 445-538, 1988.
103. JOSHI, P. N.; AWATE, S. V.; SHIRALKAR, V. P. Partial Isomorphous Substitution of Fe^{3+} in the LTL Framework. ***Journal of Physical Chemistry***, v. 97, p. 9749-9753, 1993.
104. PECCHI, G.; REYES, P.; LÓPEZ, T.; GÓMEZ, R.; MORENO, A.; FIERRO, J. L. G.; MARTÍNEZ-ARIAS, A. Catalytic Combustion of Methane on Fe-TiO₂ Catalysts Prepared by Sol-Gel Method. ***Journal of Sol-Gel Science and Technology***, v. 27, p. 205-214, 2003.
105. PRADHAN, S. K.; SAIN, S.; DUTTA, H. Microstructure Characterization of Nanocrystalline Magnesium Ferrite Annealed at Elevated Temperatures by Rietveld Method. ***Ceramics***, v. 2011, p 1-8, 2011.
106. DERAZ, N. M.; ABD-ELKADER, O. H. Effects of Magnesia Content on Spinel Magnesium Ferrite Formation. ***International Journal of Electrochemical Science***, v. 8, p. 632-8644, 2013.
107. BERNEY, R.; COWAN, D. ESR Of Fe^{3+} -Rhombic, Fe^{2+} -Vo and Fe^+ -Vo Complexes in SrTiO_3 . ***Solid State Communications***, v. 26, p. 579-582, 1978.

-
108. KHAN, A.; SMIRNIOTIS, P. G. Relationship between temperature-programmed reduction profile and activity of modified ferrite-based catalysts for WGS reaction. ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***, v. 280, p. 43-51, 2008.
109. WIMMERS, O. J.; ARNOLDY, P.; MOULIJN, J. A. Determination of the Reduction Mechanism by Temperature-Programmed Reduction: Application to Small Fe₂O₃ Particles. ***Journal of Physical Chemistry***, v. 90, p. 1331-1337, 1986.
110. JUNG H.; THOMSON, W. J. Reduction/Oxidation of a High Loading Iron Oxide Catalyst. ***Journal of Catalysis***, v. 128, p. 218-230, 1991.
111. FELICE, L.; COURSON C.; NIZNANSKY, D.; FOSCOLO, P. U.; KIENNEMANN, A. Biomass Gasification with Catalytic Tar Reforming: A Model Study into Activity Enhancement of Calcium- and Magnesium-Oxide- Based Catalytic Materials by Incorporation of Iron. ***Energy Fuels***, v. 24, p. 4034-4045, 2010.
112. STOBBE, D. E.; VAN BUREN, F. R.; STOBBE-KREEMERS, A. W.; VAN DILLEN, A. J.; GEUS, J. W. Iron Oxide Dehydrogenation Catalysts supported on Magnesium. ***Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions***, v. 87, p. 1631-1637, 1991.
113. MESSI, C.; CARNITI, P.; GERVASINI, A. KINETICS OF REDUCTION OF SUPPORTED NANOPARTICLES OF IRON OXIDE. ***Journal of Thermal Analysis and Calorimetry***, v. 91, p. 93-100, 2008.
114. ARAÚJO, G. C.; RANGEL, M. C. Na environmental friendly dopant for the high temperature shift catalysts. ***Catalysis Today***, v. 62, p. 201-207, 2000.
115. LUO, M.; FANG, P.; HE, M.; XIE, Y. In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation. ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***, v. 239, p. 243-248, 2005.

-
116. VIJAYARAJ, M.; GOPINATH, C. S. On the “Active spacer and stabilizer” role of Zn in $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ in the selective mono-N-methylation of aniline: XPS and catalysis study. *Journal of Catalysis*, v. 241, p. 83, 2006.
117. MANOVA, E.; TSONCHEVA, T.; PANEVA, D.; POPOVA, M.; VELINOV, N.; KUNEV, B.; TENCHEV, K.; MITOV, I. Nanosized copper ferrite materials: Mechanochemical synthesis and characterization. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 184, p. 1153-1158, 2011.
118. GORTE, R. J. Design Parameters for Temperature Programmed Desorption from Porous Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 75, p. 164-174, 1982.
119. DEROUANE, E. G.; CHANG, C. D. Confinement effects in the adsorption of simple bases by zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 35–36, p. 425-433, 2000.
120. ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**, 1^a ed, VCH-Weinheim, 1997.
121. GREG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**, 2^a ed. Londres, Academic Press INC., 1982.
122. ROQUEIROL, F.; ROQUEIROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**, Londres, Academic Press INC., 1999.
123. WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**, Norcross, Micromeritics Instruments Corp., 1997.
124. SALVADOR, F.; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, C.; SÁNCHEZ-MONTERO, M. J.; SALVADOR, A. A review of the application of the BET equation to experimental data:

the C parameter. **Studies in Surface Science and Catalysis**, V. 144, p. 379-386, 2002.

125. ARAÚJO, P. H. L. **Potencial de utilização de carvão ativado como suporte catalítico para a decomposição de óxido nitroso**. Dissertação em Química. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia. 2006.

126. AMGARTEN, D. R. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso**. Dissertação em Química. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2006.

127. LANGE, F.F. Sinterability of Agglomerated Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, p. 83-89, 1984.

128. TORRENT, J.; BARRÓN, V. Diffuse Reflectance Spectroscopy of Iron Oxides. In: SOMASUNDARAN, P. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**. New York: Taylor and Francis Group. 2002. p. 1438-1446.

129. WILLEY, R.J.; OLIVER, S. A.; OLIVERI, G.; BUSCA, G. Chemistry and structure of mixed magnesium ferric oxide aerogels. **Journal of Materials Research**, v. 8, p. 1418-1427, 1993.

130. HAART, L.G.J.; BLASSE, G. Photoelectrochemical Properties of Ferrites with the Spinel Structure. **Solid State Ionics**, v. 16, p. 137-140, 1985.

131. SHERMAN, D. M.; WAITE, T. D. Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, v. 70, p. 1262-1269, 1985.

132. JITIANU, A.; CRISAN, M.; MEGHEA, A.; RAU, I.; ZAHARESCU, M. Influence of the silica based matrix on the formation of iron oxide nanoparticles in the Fe₂O₃-SiO₂

system, obtained by sol-gel method. *Journal of Materials Chemistry*, v. 12, p. 1401-1407, 2002.

133. KAWABATA, T.; FUJISAKI, N.; SHISHIDO, T.; NOMURAC, K.; SANO, T.; TAKEHIRA, K. Improved Fe/Mg-Al hydrotalcite catalyst for Baeyer–Villiger oxidation of ketones with molecular oxygen and benzaldehyde. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 253, p. 279-289, 2006.

134. PÉREZ-RAMÍREZA, J.; KAPTEIJN, F.; BRÜCKNER, A. Active site structure sensitivity in N₂O conversion over FeMFI zeolites. *Journal of Catalysis*, v. 218, p. 234-238, 2003.

135. KUMA, M. S.; SCHWIDDER, M.; GRÜNERT, W.; BRÜCKNER, A. On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO_x catalysts: new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach. *Journal of Catalysis*, v. 227, p. 384-397, 2004.

136. BORDIGA, S.; BUZZONI, R.; GEOBALDO, F.; LAMBERTI, C.; GIAMELLO, E.; ZECCHINA, A.; LEOFANTI, G.; PETRINI, G.; TOZZOLA, G.; VLAIC, G. Structure and Reactivity of Framework and Extra framework Iron in Fe-Silicalite as Investigated by Spectroscopic and Physicochemical Methods. *Journal of Catalysis*, v. 158, p. 486-501, 1996.

137. SCHWIDDER, M.; KUMA, M. S.; KLEMENTIEV, K.; POHL, M. M.; BRÜCKNER, A.; GRÜNERT, W.; Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content. *Journal of Catalysis*, v. 231, p. 314-330, 2005.

138. CHENG, W. P.; ZHAO, J. Z.; YANG, J. G. MgAlFeCu mixed oxides for SO₂ removal capacity: Influence of the copper and aluminum incorporation method. *Catalysis Communications*, v. 23, p. 1-4, 2012.

-
139. DATHE, H.; HAIDER, P.; JENTYS, A.; LERCHER, J. A. SO_x Storage Materials under Lean-Rich Cycling Conditions. Part I: Identification of Transient Species. *Journal of Physical Chemical B*, v. 110, p. 10729-10737, 2006.
140. ROHRA, F. PETERA, S.D.; LOXA, E.; KÖGELA, M.; SASSIB, A.; JUSTEB, L.; RIGAUDEAUB, C.; BELOTB, G.; GÉLINC, P.; PRIMETC, M. On the mechanism of sulphur poisoning and regeneration of a commercial gasoline NO_x-storage catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 56, p. 201-212, 2005.
141. MILLER, F. A.; WILKINS, C. H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. *Analytical Chemistry*, v. 24, p. 1253-1294, 1952.
142. SHU, Y.; AIKEBAIER, T.; QUAN, X.; CHEN, S.; YU, H. Selective catalytic reaction of NO_x with NH₃ over Ce-Fe/TiO₂-loaded wire-mesh honeycomb: Resistance to SO₂ poisoning. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 150-151, p. 630-635, 2014.
143. YAMAGUCHI, T. Recent Progress in Solid Superacid. *Applied Catalysis*, v. 61, p. 1-25, 1990.
144. TWIGG, M. V. Catalyst Handbook. England: Wolfe Publishing Ltd, 1989, p. 283-338.
145. RIBEIRO, N. F. P.; MENDES, F. M. T.; PEREZ, C. A. C.; SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. Selective CO oxidation with nano gold particles-based catalysts over Al₂O₃ and ZrO₂. *Applied Catalysis A: General*, v. 347, p. 62-71, 2008.
146. VASCONCELOS, N. Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia. 2006. 94 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense, Niteroi, 2006
147. FÖLDEVÁRI, M.; Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use

in geological practice. Budapest: Innova-Print Kft., 2011.

148. STERN, K. H.; WEISE, E. L. High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts. Part 1: Sulfates. NSRDS – NBS, 1996.

APÊNDICE A – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PADRÃO DAS POSSÍVEIS FASES PRESENTES NAS AMOSTRAS

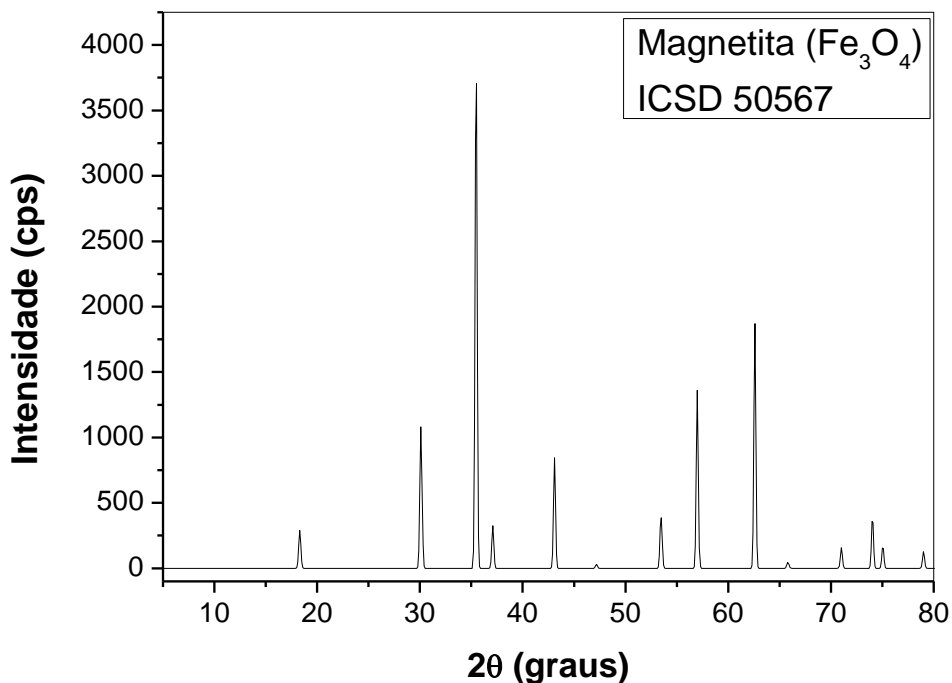


Figura A1. Difrátograma padrão da magnetita (Fe₃O₄) ICSD 50567.

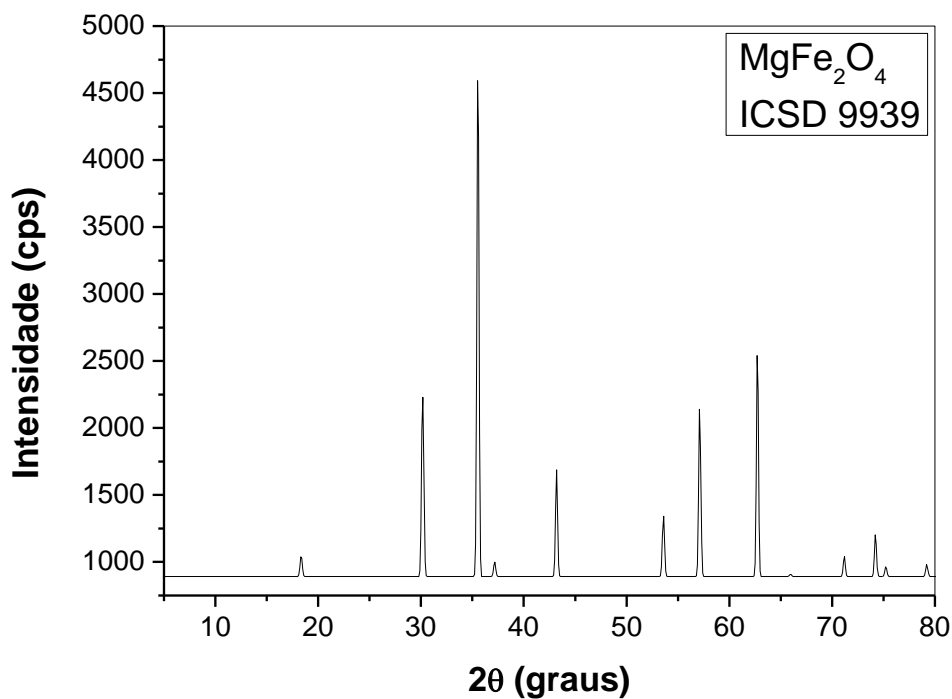


Figura A2. Difrátograma padrão da ferrita de magnésio (MgFe₂O₄) ICSD 173651.

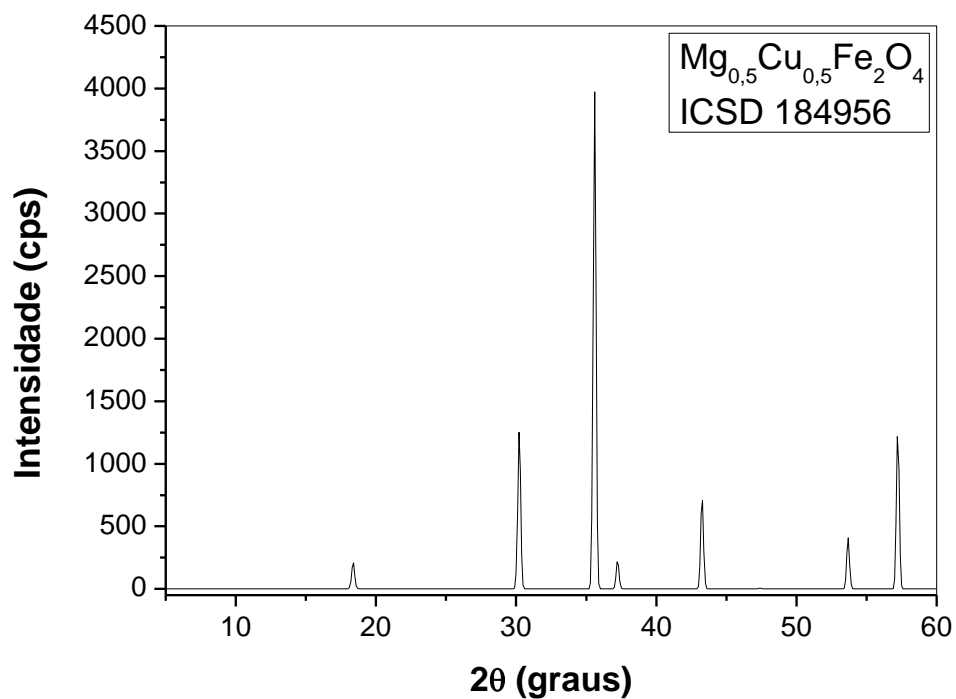


Figura A3. Difratoograma padrão da ferrita de cobre e magnésio ($\text{Mg}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) ICSD 173651.

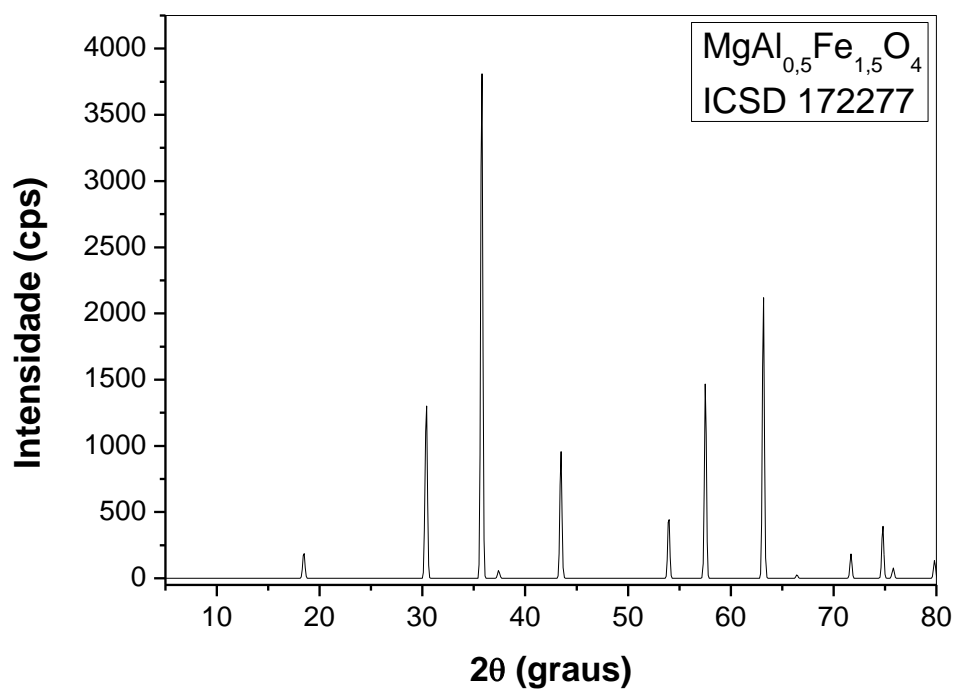


Figura A4. Difratoograma padrão da ferrita de alumínio e magnésio ($\text{MgAl}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_3$) ICSD 172277.

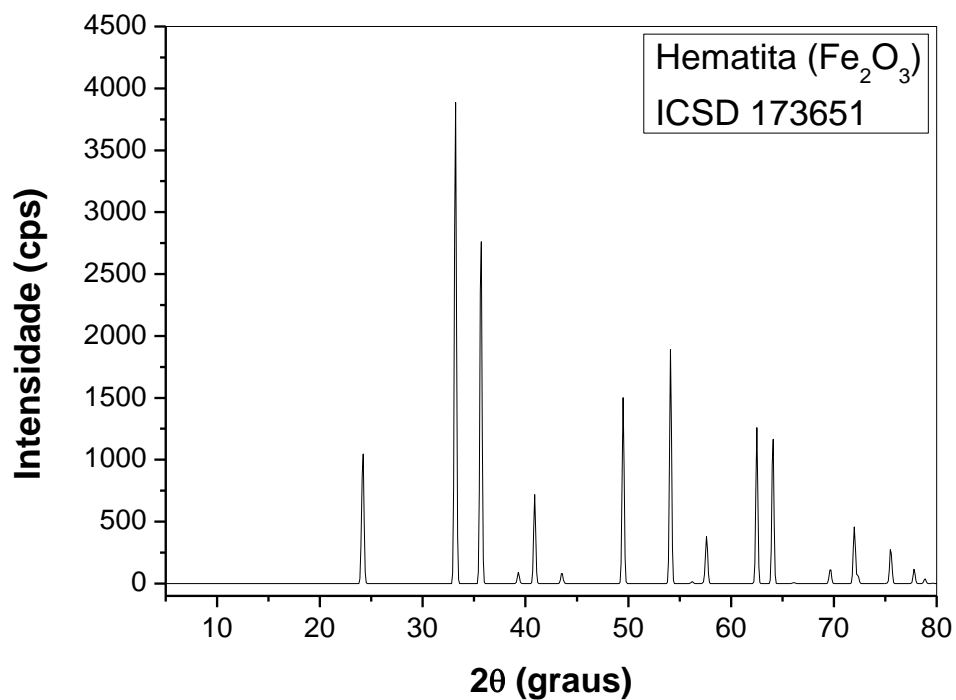


Figura A5. Difratoograma padrão da hematita (Fe₂O₃) ICSD 173651.

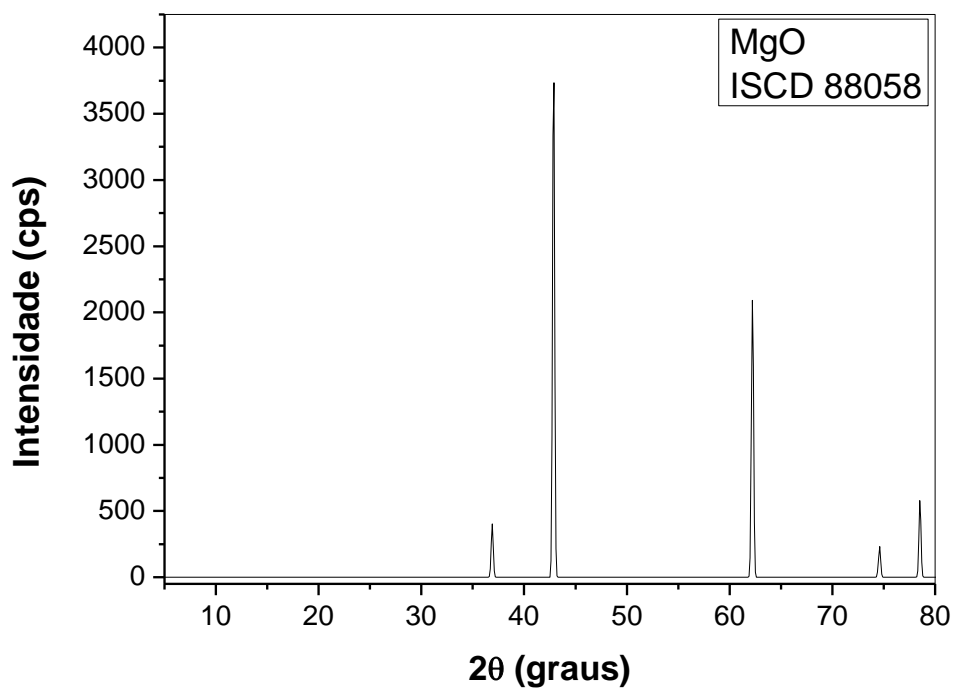


Figura A6. Difratoograma padrão do óxido de magnésio (MgO) ICSD 88058.

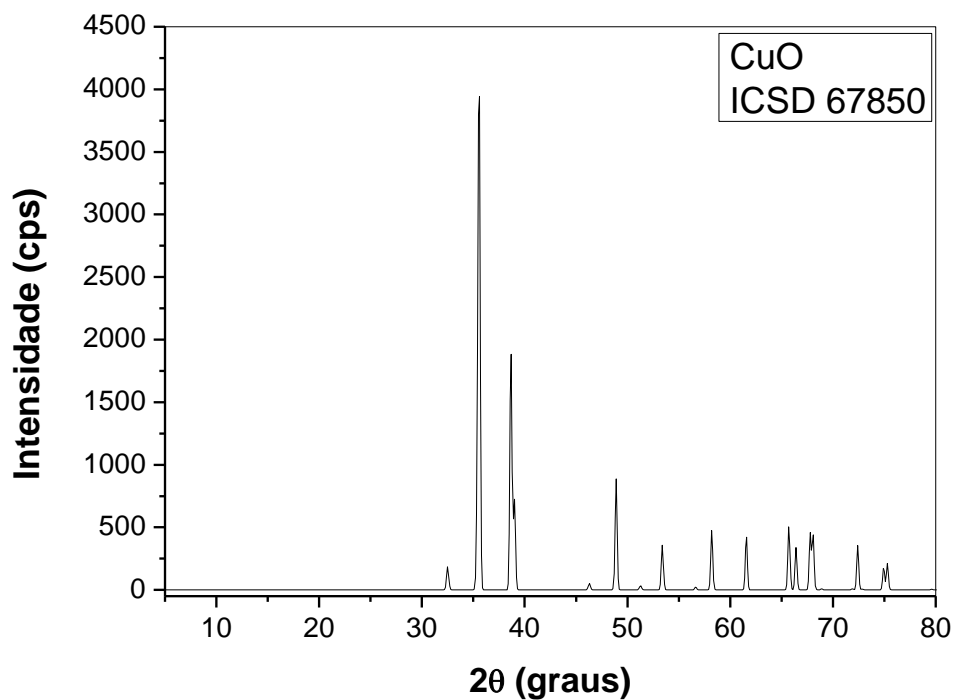


Figura A7. Difratograma padrão do óxido de cobre (CuO) ICSD 67850.

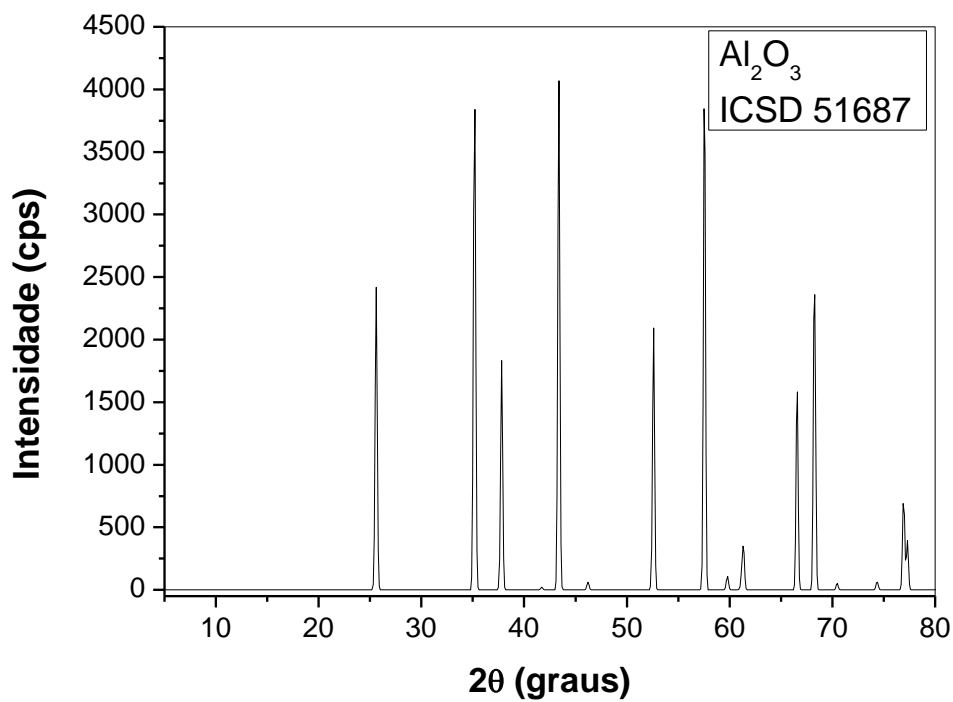


Figura A8. Difratograma padrão do óxido de alumínio (Al₂O₃) ICSD 51687.

APÊNDICE B – Resultados do mapeamento das micrografias

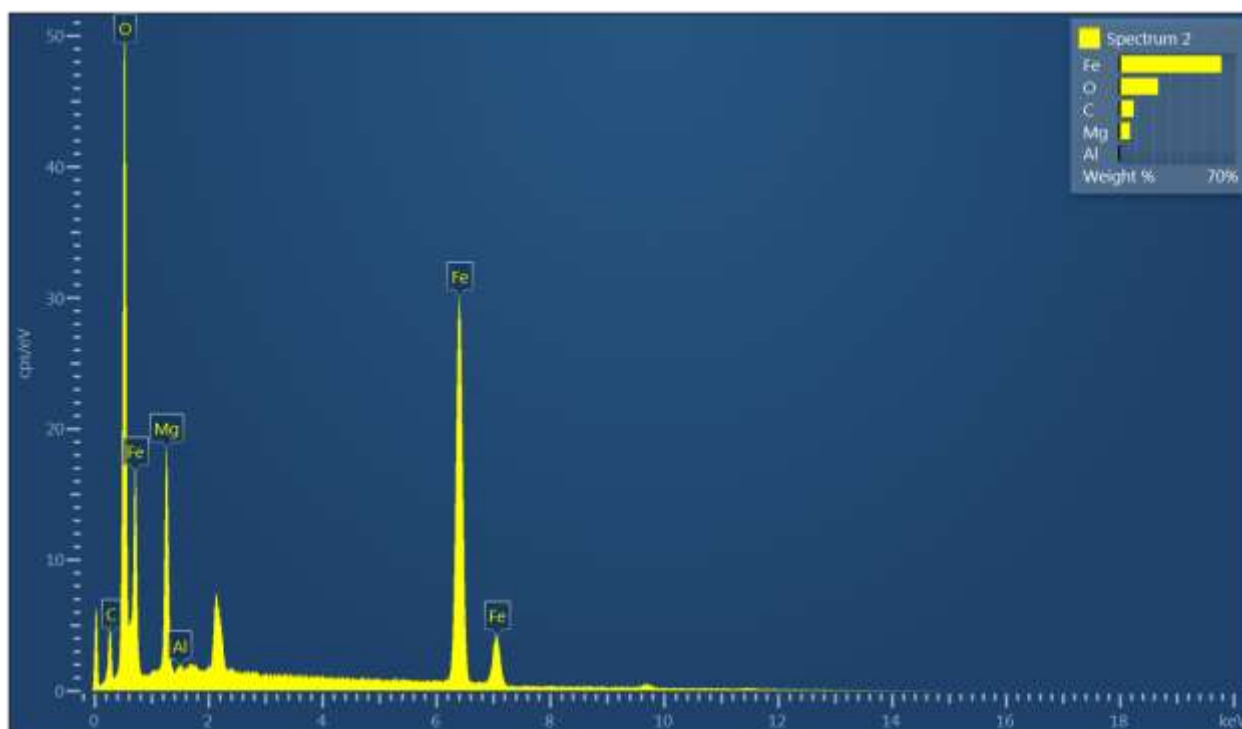


Figura B1. Amostra MF.

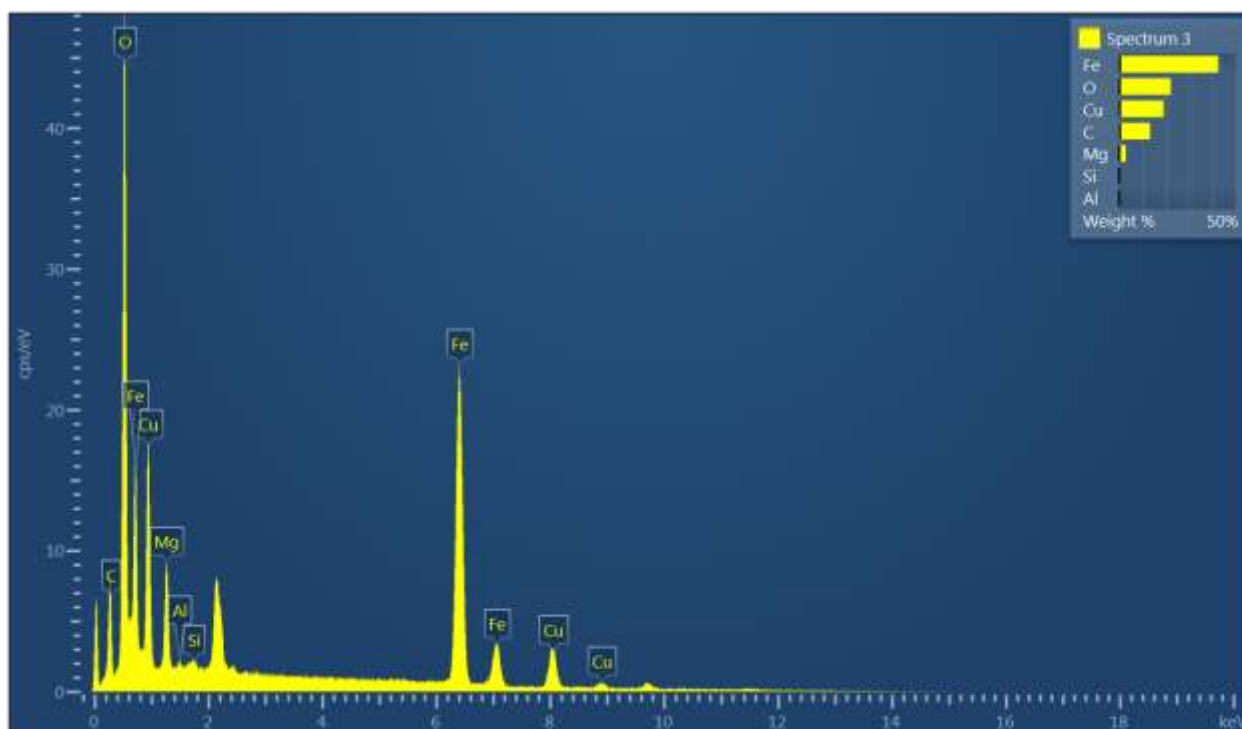


Figura B2. Amostra MCF.

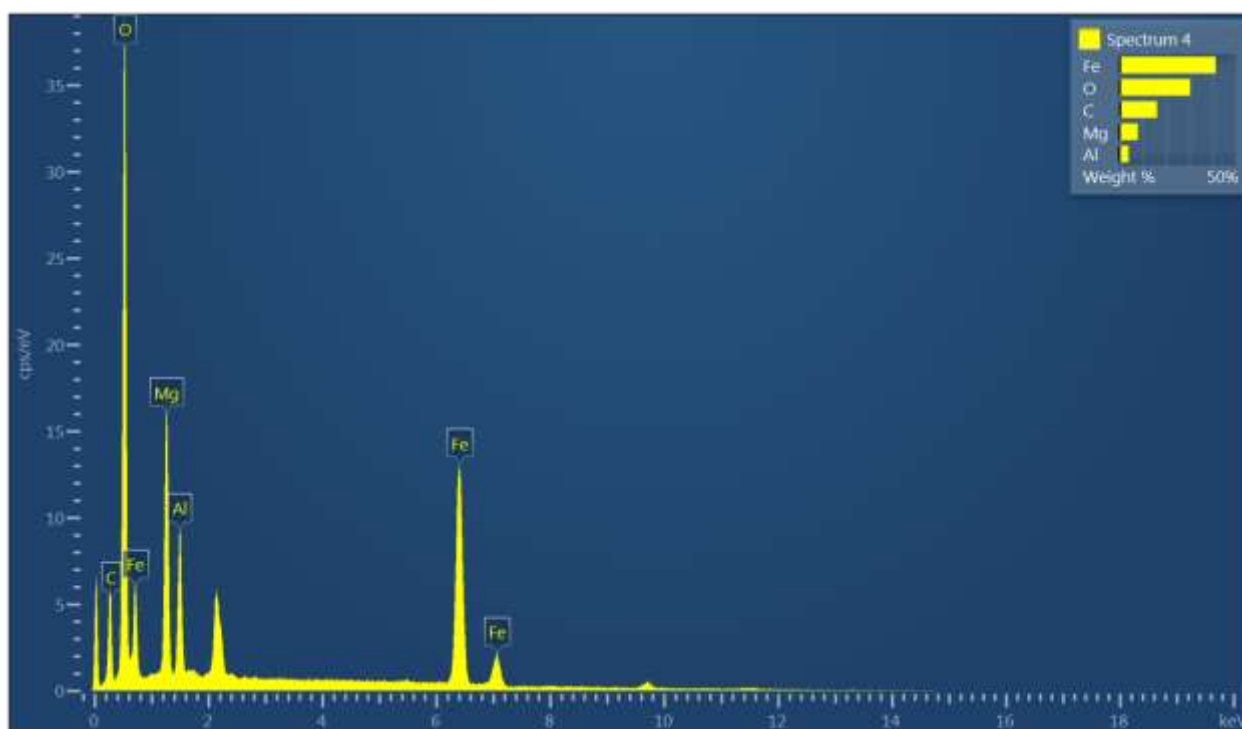


Figura B1. Amostra MFA.

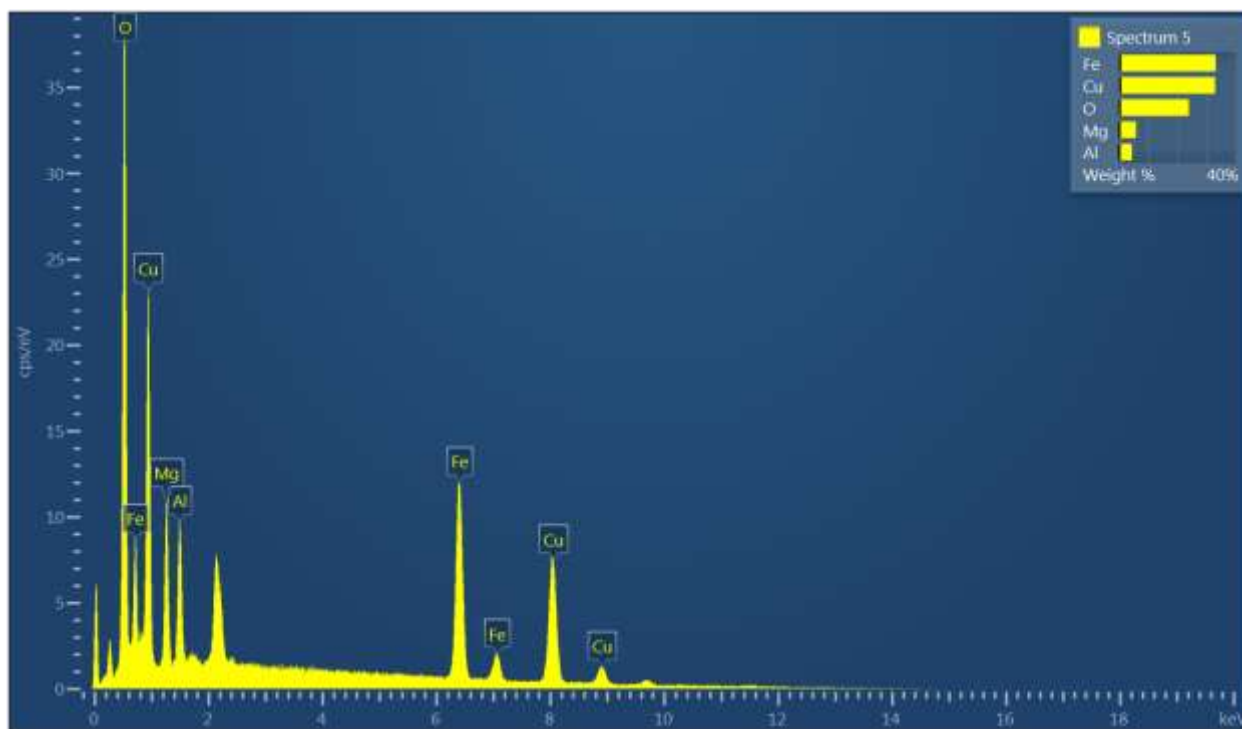


Figura B2. Amostra MCFA.

ANEXO A – PRINCÍPIOS DE EPR

A Ressonância Paramagnética de Elétron (*Electron Paramagnetic Resonance* - EPR), também conhecida por Ressonância de Spin Eletrônico (*Electron Spin Resonance* - ESR), é uma técnica espectroscópica amplamente utilizada para avaliar os centros paramagnéticos de muitos óxidos, frequentemente encontrados em catalisadores.

Os centros paramagnéticos observáveis nos espectros de EPR incluem, além dos óxidos, radicais orgânicos e inorgânicos, cátions metálicos e complexos e *clusters* metálicos suportados ou não. Cada centro paramagnético irá gerar um sinal característico e bem definido de EPR que varia significativamente com as propriedades magnéticas, a estabilidade e reatividade destes materiais.

A técnica espectroscópica de EPR é baseada no processo de absorção de ressonância da radiação de microondas por íons paramagnéticos ou moléculas com, pelo menos, um spin do elétron não emparelhado e na presença de um campo magnético estático (efeito Zeeman)¹.

Efeito Zeeman

Um elétron possui, devido aos seus dois movimentos fundamentais, momento angular orbital e momento de spin, \vec{S} . Devido o elétron ser uma partícula carregada, o movimento angular deste gera um campo magnético, caracterizado pelo momento magnético, $\vec{\mu}$ (Figura B1).

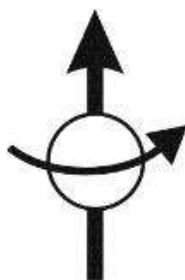


Figura B1. Spin eletrônico e momento magnético².

Se esse elétron é submetido a um campo magnético externo, será

orientado em direções discretas, correspondendo a dois níveis de energia (Figura 2). O desdobramento dos níveis energéticos por efeito de um campo magnético externo é conhecido como efeito Zeeman.

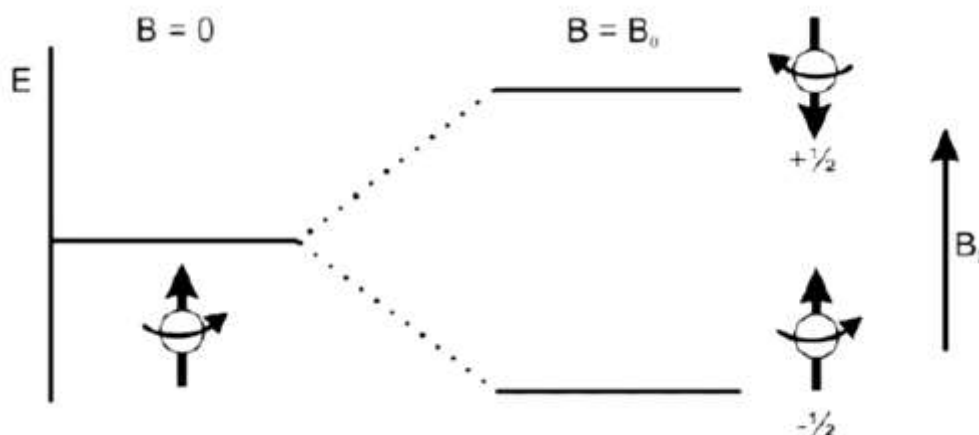


Figura B2. Desdobramento dos níveis de energia por efeito de campo magnético externo 2.

O número de desdobramentos é definido pelo número quântico de spin, **S**. Assumindo uma única direção, z, a expressão que define **S** ficará:

$$S_z = M_s h / 2\pi \quad (1)$$

em que, h é a constante de Planck e o termo M_s pode assumir $2S + 1$ valores. Se os valores possível para M_s diferem uma unidade, então somente dois valores para M_s são permitidos $+1/2$ e $-1/2$ para um único elétron desemparelhado.

As energias de cada estado ($\pm 1/2$) são definidas pelo produto do momento magnético, μ , e o campo externo, B_0 . Para um elétron, μ é dado por:

$$\mu = -g\beta S \quad (2)$$

em que, β é o momento magnético intrínseco do elétron ou magnéton de Bohr e o g_e é o fator-g de desdobramento espectroscópico e é atribuído pelas contribuições dos movimentos orbital e de spin ao momento angular total. O

valor do fator-g para um elétron livre é $g_e = 2,002319304386$. O fator $g\beta$ também é conhecido como razão magnetogírica ³.

Dessa forma, a energia de cada estado pode ser descrita da seguinte maneira:

$$E = -\mu B_0 \quad (3)$$

substituindo (2) em (3),

$$E = -g_e \beta \mathbf{S} B_0 \quad (4)$$

Os autovalores de energia dado pela expressão (4) são múltiplos dos autovalores de \mathbf{S} :

$$E = \pm \frac{1}{2} g_e \beta B_0 \quad (5)$$

O estado de mais baixa energia corresponde a situação em que o momento magnético de spin está paralelo ao campo magnético e o estado de mais alta energia corresponde a situação em que o momento magnético de spin está antiparalelo ao campo magnético (Figura B3).

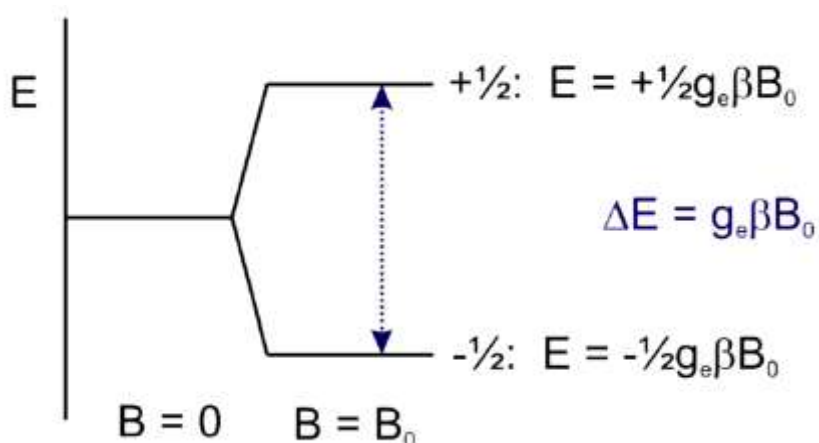


Figura B3. Indução dos estados energéticos de spin em função do campo magnético externo, B_0 . Adaptado de 2.

O elétron pode mudar a orientação por absorção de radiação

eletromagnética, desde que a energia possua valor exatamente igual a diferença de energia entre os estados (ΔE), e esta condição de ressonância é definida por:

$$\Delta E = h\nu = g_e \beta B_0 \quad (5)$$

Acoplamento Spin-órbita

A discussão realizada até o momento leva em consideração o elétron livre, sem o efeito de força externa de qualquer natureza. No entanto, quando o elétron está presente na estrutura de um átomo o movimento orbital gera um campo magnético que interage com o spin alterando o parâmetro g .

A energia entre os estados pode ser descrita da seguinte maneira:

$$\Delta E = h\nu = g\beta B_0 \quad (6)$$

A magnitude da contribuição do acoplamento spin-órbita depende do tamanho do núcleo contendo o elétron não emparelhado. Portanto, os radicais livres orgânicos, com apenas átomos de H, O, C e N, apresentarão pequena contribuição de acoplamento spin-órbita, produzindo valores do fator- g muito próximos de g_e , enquanto os fatores g de elementos muito maiores, como os metais, pode ser significativamente diferente do g_e .

Como o fator- g é resultado da relação dos movimentos de spin e orbital, a equação (6) pode ser reescrita aplicando uma componente δB resultante de um segundo campo magnético oriundo do acoplamento spin-órbita:

$$h\nu = g_e \beta (B_e + \delta B) \quad (7)$$

Como B é uma grandeza espectrométrica se seu valor é conhecido a equação (7) pode ser:

$$h\nu = (g_e + \delta g)\beta B \quad (8)$$

Dessa forma, o fator- g ($g_e + \delta g$) indica as informações químicas sobre a

natureza da interação entre o elétron e o átomo.

O fator-g

Como demonstrado anteriormente, o fator-g tem importância significativa na espectroscopia EPR e é extremamente necessário saber o valor de g. Em um espectrômetro de EPR, uma amostra paramagnética é submetida a um grande campo magnético uniforme, que divide os níveis de energia do estado fundamental por um valor ΔE demonstrado na equação (6).

O valor da constante β é conhecido e a magnitude do B_0 pode ser medida, portanto, para calcular g determina-se o valor de ΔE . Isto é feito através da irradiação da amostra com micro-ondas com uma frequência fixa e varredura do campo magnético. A Figura B4 mostra o processo de absorção de micro-ondas em um experimento de EPR. A banda de absorção é muito larga, portanto, o resultado dos espectros de EPR comumente são expressos pela derivada da absorção.

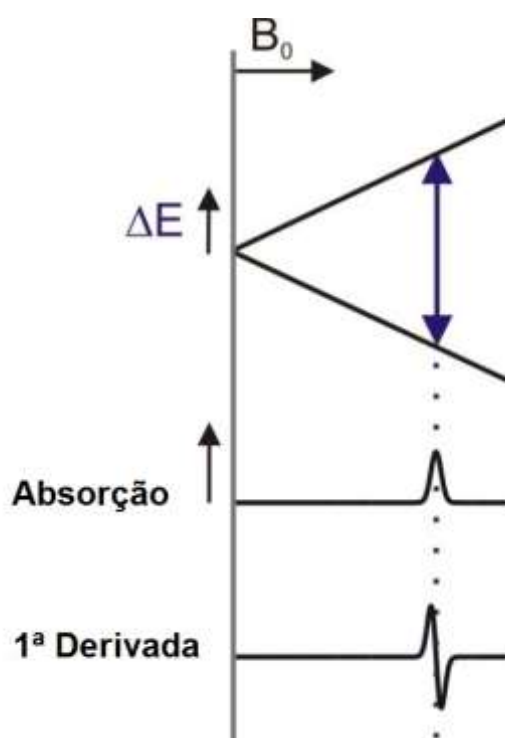


Figura B4. Processo de absorção de micro-ondas em um experimento de EPR.

Adaptado de 2.

O valor de g pode então ser calculado pela expressão usando ν (GHz) e B (Gauss):

$$g = \frac{h\nu}{\beta B} \quad (9)$$

substituindo as constantes h ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s) e β ($9,274 \cdot 10^{-28}$ J.G⁻¹) na equação (9),

$$g = 0,7145 \frac{\nu \text{ (MHz)}}{B \text{ (Gauss)}} \quad (10)$$

Duas observações são importantes na espectroscopia de EPR: os dois estados de spin têm a mesma energia na ausência de um campo magnético e as energias dos estados de spin divergem de forma linear quando o campo magnético aumenta. As consequências dessas observações mostram que sem um campo magnético não há desdobramento dos estados de spin, portanto, nenhuma diferença de energia para medir, e a diferença de energia medida depende linearmente do campo magnético.

Interações hiperfinas e spin Hamiltoniano (H_s)

O hamiltoniano de spin (H_s) pode ser derivado pelo Hamiltoniano de todo o sistema por separando as contribuições energéticas que envolvem o spin de todas as outras contribuições⁴. Ele contém todas as interações do spin do elétron com o externo campo magnético e momentos magnéticos internos, ou seja, outras rotações na vizinhança do spin do elétron.

O spin Hamiltoniano para o átomo livre pode ser descrito da seguinte maneira:

$$H = H_{EZ} + H_{ZFS} + H_{HF} + H_{NZ} + H_{NQ} + H_{NN} \quad (11)$$

Os termos da equação (11) descrevem o efeito Zeeman do elétron, H_{EZ} , o desdobramento de campo zero (*zero-field splitting*), H_{ZFS} , o acoplamento hiperfino entre o spin do elétron e o spin nuclear, H_{HF} , o efeito Zeeman do

núcleo, H_{NZ} , as interações quadrupolares para o spin nuclear com $I > 1/2$, H_{NQ} , e as interações spin-spin entre pares de spin nuclear, H_{NN} . Os diferentes termos do operador Hamiltoniano estão ordenados em função da sua contribuição energética.

Para a espectroscopia de EPR, os termos H_{EZ} , H_{ZFS} e H_{HF} descritos na equação (11) são os mais importantes, enquanto que os demais termos são mais importantes na espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).

O termo H_{EZ} descreve o efeito Zeeman do elétron e, portanto, pode ser reescrito da seguinte maneira:

$$H_{EZ} = \beta \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \quad (12)$$

que é o termo dominante do Hamiltoniano de spin. Como \mathbf{S} e \mathbf{B}_0 são explicitamente dependentes da orientação, \mathbf{g} assume a forma geral de um tensor com os componentes:

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (13)$$

O fator de desdobramento espectroscópico, ou fator-g, relaciona-se ao tensor \mathbf{g} pela média do traço da matriz do tensor \mathbf{g} :

$$g = 1/3 (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) \quad (14)$$

Os desvios do fator-g comparado com o valor de g_e para o elétron livre é causado pelo acoplamento spin-órbita, discutido anteriormente.

Em sistemas em que $\mathbf{S} > 1/2$ e simetria não cúbica, os acoplamentos dipolo-dipolo entre os spins individuais dos elétrons removem a degenerescência energética do estado fundamental. Esse fenômeno é chamado desdobramento de campo zero (*zero-field splitting*) e ocasiona uma separação entre os níveis Zeeman, mesmo na ausência de um campo magnético externo. O Hamiltoniano para o desdobramento de campo zero pode ser descrito como:

$$H_{ZFS} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (15)$$

A equação (15) descreve o desdobramento em função de um tensor \mathbf{D} chamado de acoplamento spin-spin. Em tese, somente espécies com $S = \frac{1}{2}$ são estudadas em detalhe, portanto, a contribuição de H_{ZFS} para o Hamiltoniano de spin pode ser negligenciada⁵.

Para espécies paramagnéticas que contenham um núcleo magnético, com spin $I \neq 0$, os elétrons desemparelhados dessa espécie irão ser influenciados pelo campo magnético gerado pelo núcleo atômico. Esse acoplamento dos spins do elétron e do núcleo dá origem a estrutura hiperfina do espectro de EPR⁵.

A interação hiperfina é uma das mais importantes fontes de informação da espectroscopia de EPR. Ela fornece informações diretas sobre a vizinhança do elétron e sua contribuição para o Hamiltoniano pode ser dada por:

$$H_{HF} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad (16)$$

em que \mathbf{A} é o tensor de acoplamento da estrutura hiperfina e \mathbf{I} é o spin nuclear.

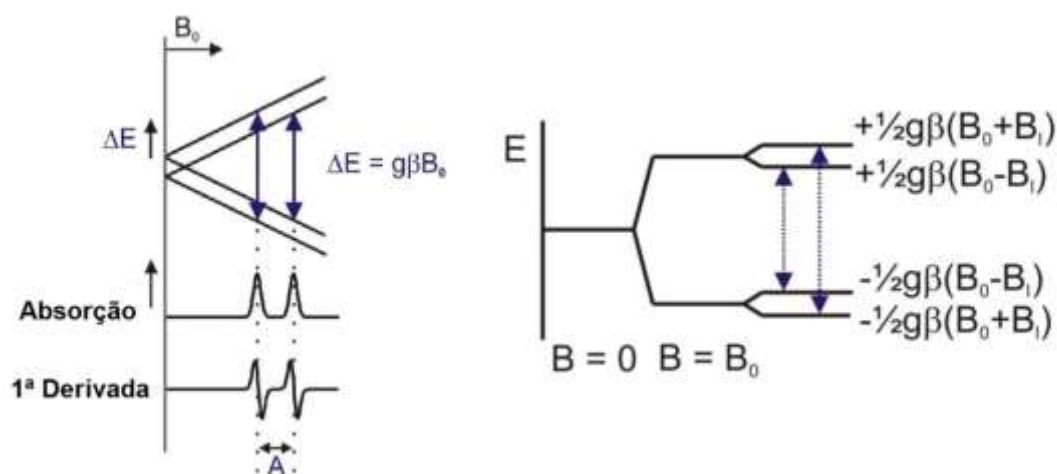


Figura B5. Espectro de EPR para um único elétron interagindo com o campo magnético do núcleo (B_1) de spin $I=1/2$. Adaptado de 2.

A Figura B5 ilustra o efeito do acoplamento da estrutura hiperfina. O

campo magnético local do núcleo adiciona ou subtrai o campo B_0 aplicado. Como resultado, os níveis de energia do estado fundamental e estado excitado são divididos em dois. Dessa forma, são detectadas duas linhas no espectro de EPR ao invés de apenas uma. Nem todas as transições são permitidas por causa de regras de seleção.

Anisotropia

O sinal do espectro e EPR apresentam largura de linhas muito grande e é comum coletá-los na forma de derivadas, principalmente a primeira derivada. Muitas interações em ressonância magnética são anisotrópicas ou possuem componentes anisotrópicos. Em amostras desordenadas, ou seja, não cristalinas, os centros paramagnéticos estão distribuídos aleatoriamente em relação ao campo magnético. Portanto, para uma determinada frequência de micro-ondas os spins satisfazem a condição de ressonância em diferentes valores de campo magnético levando a formação de diferentes formatos de espectros.

Para cada centro paramagnético, existe um sistema de eixo único, chamado o sistema de eixo principal. Os fatores-g medidos ao longo desses eixos são chamados de fatores-g principais e são denominados g_x , g_y e g_z .

A Figura B6, mostra o exemplo de uma molécula em que o metal paramagnético é coordenado por dois ligantes iguais na direção z e quatro ligantes diferentes, mas iguais em ambas as direções x e y. Como resultado, o fator-g resultante será diferente para as situações em que o campo B_0 é paralelo a um dos eixos z, x ou y, gerando espectros diferentes.

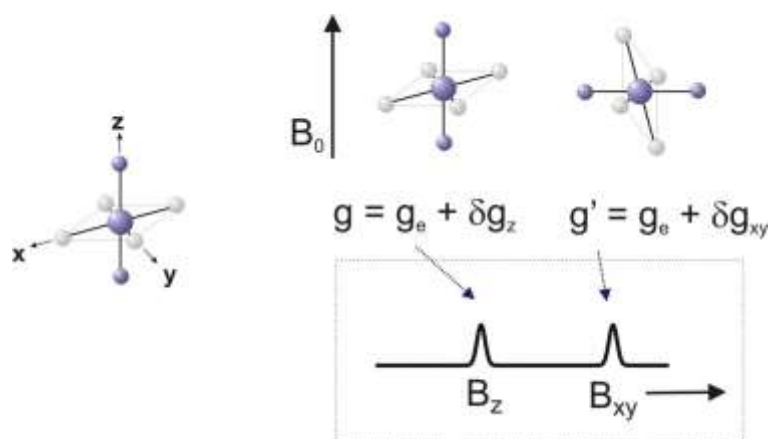


Figura B6. Dependência do valor g em função da orientação das moléculas no campo magnético².

Os espectros de EPR podem ser idealizados nos três casos mais comuns de anisotropia (Figura B7):

- simetria isotrópica, em que $g_x = g_y = g_z = g$;
- simetria axial, em que $g_x = g_y \neq g_z$, para esse tipo de simetria são observados dois valores de g : g_{\parallel} e g_{\perp} . Ou seja, $g_z = g_{\parallel}$ e $g_x = g_y = g_{\perp}$ ⁶.
- simetria rômbrica, todos os fatores g diferem entre si, $g_x \neq g_y \neq g_z$, e, dessa forma, é possível calcular três valores de g : g_1 , g_2 e g_3 ⁶.

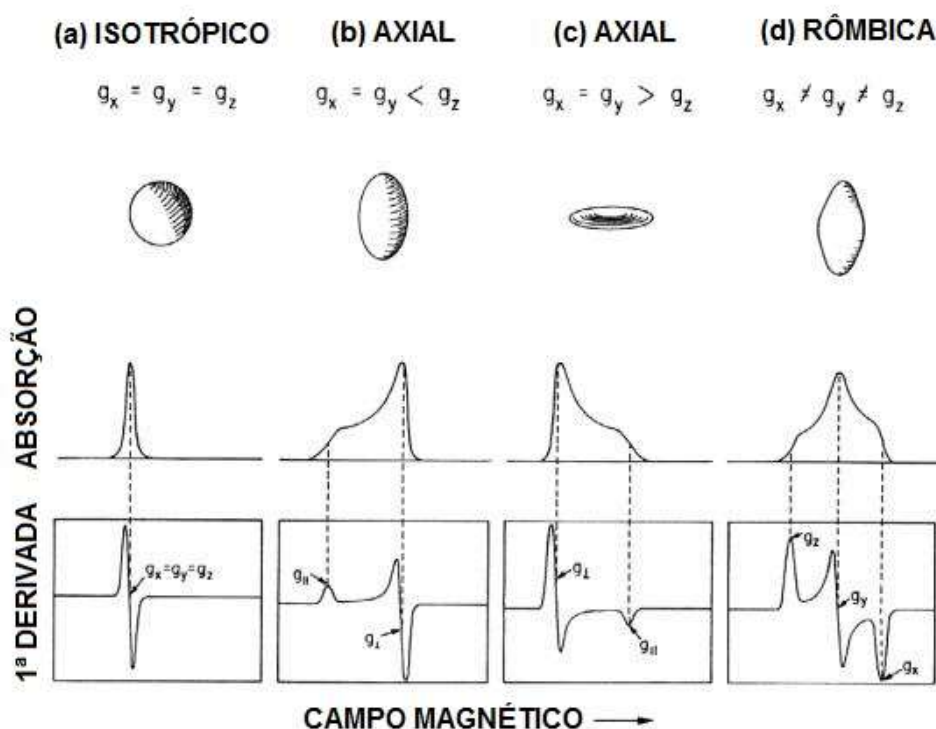


Figura B7. Espectros de EPR simulados para as simetrias (a) isotrópica, (b) e (c) axial e (d) rômbrica, considerando a anisotropia de g apenas. Adaptado de 2.

Os casos em que os centros paramagnéticos apresentam, além da anisotropia, interação hiperfina os espectros coletados são mais complexos. Nesses casos, além do tensor g , deve-se levar em consideração também o tensor A . Quando $I \neq 0$ cada valor de b desdobra-se em $(2I + 1)$ linhas, como pode ser observado na Figura B8.

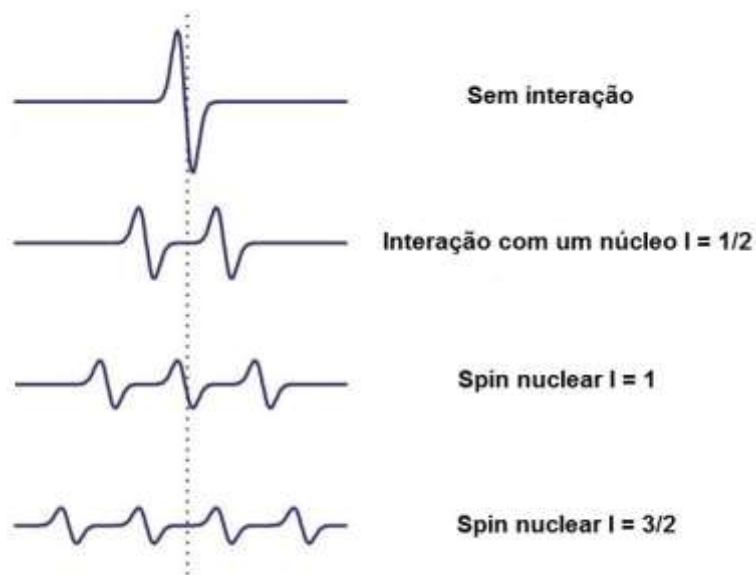


Figura B8. Efeito da presença de interação hiperfina com spin nuclear no espectro simulado de uma espécie iatrópica. Adaptado de 2.

As interações hiperfinas ou super-hiperfinas são importantes e contribuem significativamente para a elucidação da estrutura dos materiais analisados, no entanto, a interpretação está sujeita a limitações. Para resolver estas limitações são utilizadas técnicas derivadas da espectroscopia paramagnética convencional, estas técnicas são classificadas em ENDOR e ESEEM 2,5⁷:

- ENDOR (*Electron Nuclear Double Resonance*): essa técnica é amplamente utilizada para avaliar as estruturas de moléculas paramagnéticas bem como obter informações sobre as distâncias e orientações dos átomos na vizinhança dos centros paramagnéticos. A técnica ENDOR utiliza duas frequências: uma fixa na região de microondas, para saturar as transições eletrônicas Zeeman e monitorar a intensidade do sinal de EPR, e outra de alta intensidade da região de radiofrequência que é variada a fim de excitar as transições nucleares e induzir os acoplamentos hiperfino com os núcleos vizinhos, medindo os sinais das interações hiperfina com muito maior precisão e sensibilidade do que a de espectroscopia de EPR convencional.

- ESEEM (*Electron Spin Echo Envelope Modulation*): a técnica de

ESEEM consiste em observar o decaimento (eco) do spin eletrônico num sistema paramagnético quanto este é submetido a pulsos de radiação micro-ondas em intervalos de tempo bem definidos. Essa técnica é uma ferramenta importante para averiguar a distribuição radial de spins nucleares magnéticas no ambiente em que o elétron gira produzindo o eco.

Referências Bibliográficas

1. ABRAGAM, A.; BLEANEY, B. **Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions**, 1ª ed., Dover Publications Inc., New York, 1986.
2. DUIN, E. Electron Paramagnetic Resonance Theory. Apostila do Curso de Verão, Auburn, Alabama, EUA. Auburn University.
3. MURPHY, D. M. EPR (Electron Paramagnetic Resonance) Spectroscopy of Polycrystalline Oxide Systems. In: _____. **Metal Oxide Catalysis**. Glasgow, United Kingdom: Wiley-VCH, 2009, cap 1, p. 1-50.
4. ABRAGAM, A.; PRYCE, M. H. L. Theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in crystals. **The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 205, p. 135-153, 1951.
5. JUNK, M. J.N. **Assessing the Functional Structure of Molecular Transporters by EPR Spectroscopy**, 1ª ed., Springer Berlin Heidelberg; Berlin, 2012.
6. SALMON, C. E. G.; SOUSA NETO, D.; TABAK, M.; COSTA FILHO, A. J. Simulação de espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) através do programa NLSL. **Química Nova**, v. 30, p. 1240-1248, 2007.
7. GEMPERLE, C.; SCHWEIGER, A. Pulsed electron-nuclear double resonance methodology. **Chemical Reviews**, v. 91, p. 1481-1505, 1991.