

oxidação mais baixo é um factor importante [12, 13]. Igualmente, a capacidade do catalisador "molhar" e espalhar-se na superfície do carvão promove um maior contacto catalisador/carvão, aumentando a reactividade. [1, 2, 12-18].

Segundo Illán-Gomez *et al.* os metais alcalinos, alcalino-terrosos e de transição aumentam a quimissorção de NO e têm um papel importante no ciclo redox, promovendo a transferência de oxigénio da superfície do catalisador para a superfície do carvão, produzindo CO₂ e CO [6-8]. Este mecanismo é análogo ao que ocorre noutras reacções de gaseificação com carvão [12, 13].

Segundo Suuberg *et al.*, a temperaturas baixas, a quimissorção dissociativa de NO dá origem à formação de complexos C(O) e a decomposição destes complexos a temperaturas mais elevadas, conduz à formação de CO₂ e CO [11]. Recentemente Illán-Gomez *et al.* verificaram analisando os produtos de reacção, que a conversão de NO ocorre em três etapas distintas, consoante a temperatura [5-8]:

i) Para temperaturas inferiores a 300°C, N₂ e N₂O são os únicos produtos da reacção. Não se observam produtos que contenham oxigénio, com a excepção do N₂O. O oxigénio proveniente da redução de NO é retido na superfície do catalisador/carvão. Esta etapa parece envolver uma quimissorção dissociativa irreversível de NO, havendo retenção de oxigénio e dessorção de compostos contendo azoto.

ii) Para temperaturas superiores a 300°C, a concentração de N₂ continua a aumentar e observa-se o aparecimento de CO₂, ao mesmo tempo que a velocidade de redução de NO aumenta. Quanto mais activo é o sistema catalítico, mais baixa é a temperatura em que se inicia a formação de CO₂. Pode observar-se um excesso de CO₂ em comparação com a quantidade de N₂, podendo este facto estar relacionado com a retenção de oxigénio observada na primeira etapa.

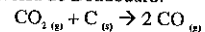
iii) Para temperaturas superiores a 500°C, a formação de N₂ torna-se constante e observando-se também produção de CO. A razão CO/CO₂ aumenta com a temperatura. Os grupos oxigenados presentes na superfície de carvão decompõem-se com o aumento da temperatura, podendo haver um excesso de CO em relação à quantidade de NO reduzida. Verifica-se ainda ausência de N₂O, havendo a quimissorção de NO nesta gama de temperaturas, apenas se forma N₂ (em contraste com o que se observa na primeira etapa em que a quimissorção dissociativa do NO origina como produtos da reacção N₂ e N₂O. Os centros activos que retêm e transferem o oxigénio para o carvão são diferentes, dependendo da natureza das espécies químicas envolvidas em cada caso [5-8].

Existem alguns estudos publicados para a reacção do N₂O com carvão [1, 4, 18, 19-22], todavia o seu número é ainda muito reduzido quando comparado com os estudos

efectuados com NO. Para a reacção não catalítica, vários autores observaram que a velocidade de decomposição de N₂O em carvão activado é superior à velocidade de decomposição de NO [1, 4, 18, 19, 22]. Rodriguez-Mirasol *et al.* [4, 19] verificaram que os produtos obtidos são N₂ e CO₂ (com uma estequiometria de 2:1). O N₂O parece promover a formação de complexos C(O) à superfície, mais ou menos estáveis, que se decompõem, originando CO₂ e centros livres [1, 4, 19-21].

Para a reacção catalítica, o mecanismo de decomposição do N₂O não é alterado pela presença de catalisador. O papel do catalisador parece ser diminuir a temperatura de decomposição, sem mudar a distribuição dos produtos gasosos [1, 20, 22, 23]. Este comportamento foi observado usando Ca e K suportados em carvão [19, 20, 22, 23]. O catalisador quimissorve dissociativamente o N₂O aumentando o número de complexos de oxigénio menos estáveis à superfície, que se decompõem dando origem a CO₂ e a centros livres. A presença do catalisador parece favorecer a produção desses complexos de oxigénio à superfície, aumentando assim a decomposição de N₂O [1, 4, 18-24].

A reacção de CO₂ com o carvão produz CO de acordo com a reacção inversa de Boudouard:



Têm-se usado catalisadores para a gaseificação a baixa temperatura (500°C-700°C), uma vez que a reacção com o CO₂ é extremamente lenta e endotérmica. Os metais de transição, bem como os metais alcalinos e alcalino-terrosos, são catalisadores bastante activos na gaseificação do carvão com CO₂ [1, 2, 5, 7, 12, 25].

Têm sido propostos alguns mecanismos para explicar os efeitos catalíticos observados. Para os metais de transição, estes mecanismos envolvem reacções de oxidação/redução do catalisador, tal como já foi referido para as reacções com NO e N₂O. No entanto, para explicar o efeito catalítico observado para os carbonatos de metais alcalino-terrosos na reacção C-CO₂ outros mecanismos têm sido propostos, os quais incluem ciclos carbonato-óxido, em que o carbonato reage com o carvão, formando-se CO₂, que por sua vez regenera o carbonato. [25, 26]. Como alternativa, o oxigénio pode ser transferido do carbonato para o carvão para formar um centro oxidado que se decompõe produzindo CO [25, 27]. Diversos estudos têm demonstrado que vários metais podem quimissorver CO₂ e catalisar a reacção de transferência de oxigénio [1, 25-29].

O objectivo deste trabalho é estudar o comportamento de misturas binárias contendo cobre, como catalisadores das reacções C-NO, C-N₂O e C-CO₂.

Experimental

Utilizou-se como suporte carvão activado comercial Charcoal Activated GR MERCK (com um tamanho de

partículas de 30 µm, 1% de cinzas e 10% de humidade). A caracterização deste carvão por adsorção de N₂ a 77K revelou uma área específica (Langmuir) de 1289 m²/g, um volume total de poros de 0.67 cm³/g e um volume de microporos de 0.22 cm³/g. Este carvão foi impregnado por *incipient wetness* com soluções aquosas de acetato de Ba, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e V (4% em peso de metal). Também se prepararam misturas bimetalicas de 4% Cu com 4% de cada um dos outros metais. Realizaram-se estudos cinéticos isotérmicos a várias temperaturas, usando um sistema termogravimétrico cuja composição dos sistemas gasosos estudados é de 0.5% de NO, N₂O ou CO₂ diluído em Ar.

Os estudos de conversão a temperatura programada foram realizados num reactor de leito fixo, tendo acoplado um GC/MS *on line*, equipado com uma coluna do tipo GS-Molesieve (30m x 0.541mm). As amostras foram aquecidas usando programação de temperatura (2°C/min) até 950°C, numa mistura de composição 0.5% NO, N₂O ou CO₂ diluído em He. Usou-se um caudal de 3.3 cm³/s e as amostras foram previamente pré-tratadas a 500°C, em He durante 30 minutos, de modo a haver decomposição do sal precursor.

As fases presentes em condições reacionais foram identificadas por difracção de raios X *in situ*. Usou-se um aparelho Rigaku D/max III C com uma fonte de radiação do tipo a Cu (Kα) (50 kV, 30 mA), equipado com uma célula especial de alta temperatura. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições que os ensaios cinéticos.

Resultados e Discussão

Realizaram-se ensaios termogravimétricos a várias temperaturas com as misturas bimetalicas: Cu+Ba; Cu+Co; Cu+Fe, Cu+Mg; Cu+Mn; Cu+Ni; Cu+Pb; Cu+V e os respectivos sistemas monometálicos. Verificou-se que todas as misturas exibem maior actividade catalítica do que os sistemas monometálicos respectivos, e que o efeito não é apenas aditivo, sugerindo a existencia de efeito sinérgico. No caso das misturas Cu+Ba e Cu+Mn, as velocidades de reacção aumentam entre 2 e 4 vezes, dependendo da temperatura e do gás usado.

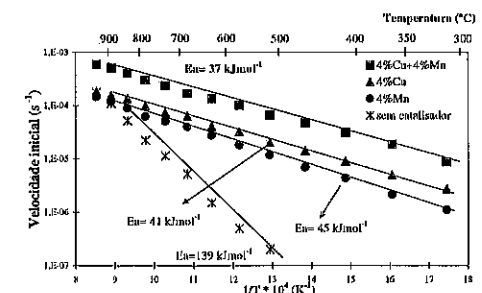


Figura 1 - Curvas de Arrhenius para a reacção com NO, para mistura binária de Cu+Mn.

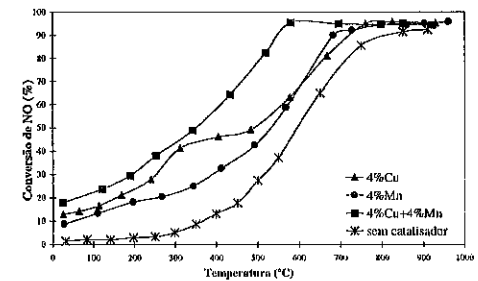


Figura 2 - Conversão de NO em função da temperatura programada, para as amostras de carvão sem catalisador e impregnadas com Cu, Mn e a mistura binária de Cu+Mn.

Para as outras misturas, estes efeitos sinérgicos foram menos acentuados.

A Figura 1 representa as curvas de Arrhenius para a reacção com NO para a mistura de Cu+Mn. A energia de activação das reacções catalíticas é bastante inferior à energia de activação da reacção não catalisada, sugerindo que a presença de catalisador altera o mecanismo da reacção. O aumento da actividade catalítica no caso das misturas bimetalicas, parece resultar de interacções cooperativas entre os componentes da mistura catalítica e os reagentes [1, 16].

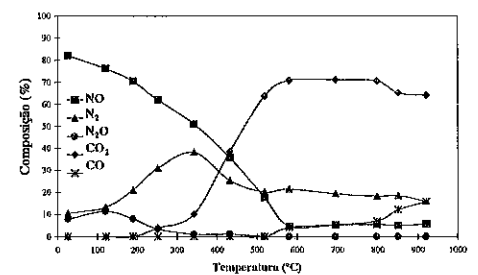


Figura 3 - Produtos de reacção obtidos na reacção de conversão de NO a temperatura programada, para mistura binária de Cu+Mn.

A Figura 2 representa os perfis de conversão a temperatura programada para a reacção com NO para a mesma mistura. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por termogravimetria. Comparando a conversão das misturas bimetalicas com os respectivos sistemas monometálicos, observa-se que esta, no caso das misturas, é superior numa gama de temperaturas entre 400 e 550°C.

A análise dos produtos de reacção (Figura 3) permitiu detectar a formação de N_2O , N_2 , CO , e CO_2 , juntamente com pequenas quantidades de NO não convertido. Entre 300°C e 500°C foram detectados apenas CO_2 , N_2O e N_2 . Para temperaturas superiores a 500°C, forma-se algum CO , mas em pequenas quantidades. À medida que a concentração de CO_2 aumenta, maior é a conversão de NO . Analisando os produtos de reacção no caso da reacção não catalítica com NO (Figura 4) observa-se um comportamento semelhante, mas neste caso a formação de CO_2 só é observada a temperaturas superiores a 500°C e por outro lado detectou-se maior quantidade de CO para temperaturas superiores a 550°C. Estes resultados sugerem que se dá a quimissorção dissociativa de NO e que o catalisador promove a formação de complexos $C(O)$. A decomposição destes complexos dá origem à formação de CO_2 e CO .

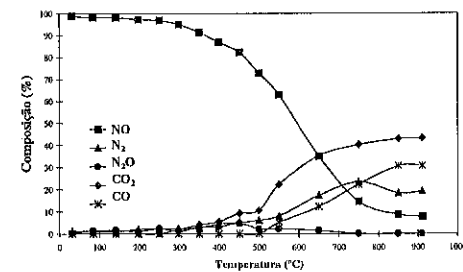


Figura 4 - Produtos de reacção obtidos na reacção de conversão de NO a temperatura programada, para a amostra de carvão sem catalisador.

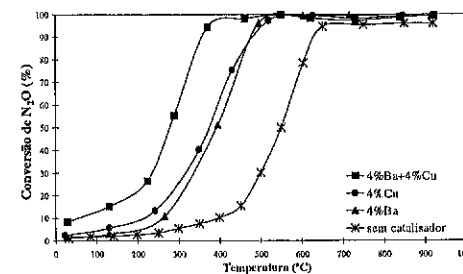
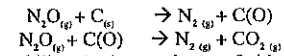


Figura 5 - Conversão de N_2O em função da temperatura programada, para as amostras de carvão sem catalisador e impregnadas com Cu , Ba e a mistura binária de $Cu+Ba$.

A Figura 5 mostra a conversão de N_2O para a mistura de $Cu+Ba$. Comparando com a reacção não catalítica, a adição de catalisadores diminuiu substancialmente a temperatura de decomposição, obtendo-se conversões

totais de N_2O . A Figura 6 mostra a evolução dos produtos de reacção para a mesma mistura. A conversão de N_2O é praticamente completa a 350°C. Os produtos da reacção são N_2 e CO_2 , conforme verificado na literatura [1, 4, 18-20]. Observa-se apenas a formação de N_2 numa gama de temperaturas entre 100-200°C. A partir de 200°C detecta-se a formação de CO_2 , sendo observada estabilização de N_2 e CO_2 a 380°C. A partir dessa temperatura, a estequiometria dos produtos é aproximadamente 2:1, estando de acordo com o seguinte mecanismo [1, 4, 18-20]:



Após a estabilização dos produtos referidos, partir de 750°C, detecta-se algum CO , tal como foi referido por Rodriguez-Mirasol *et al.* [4]. Este pode ser formado devido à reacção do CO com o carvão, de acordo com a reacção de inversa de Boudouard (atrás referida) que é favorável a alta temperatura [1, 12].

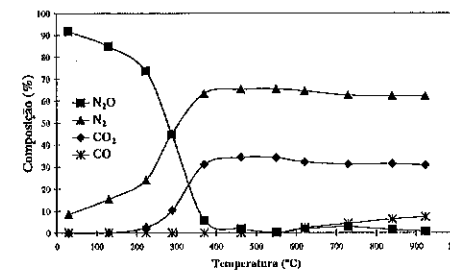


Figura 6 - Produtos de reacção obtidos na reacção de conversão de N_2O a temperatura programada, para mistura binária de $Cu+Ba$.

Não se verifica alteração significativa na distribuição dos produtos com a temperatura, independentemente dos catalisadores utilizados. Tais resultados sugerem que o papel do catalisador é diminuir a temperatura de decomposição, sem mudar no entanto, a distribuição dos produtos. O mesmo foi observado por Rodriguez-Mirasol *et al.* usando outros catalisadores suportados em carvão [19, 20, 22, 23]. A decomposição de N_2O nos centros activos dos catalisadores parece dever-se à descentralização de carga do catalisador para os electrões não-ligantes do N_2O , desestabilizando a ligação $N-O$ e provocando a quebra de ligação [1, 18, 23, 24]. Os catalisadores quimissorvem dissociativamente o N_2O e parecem favorecer a produção de complexos de oxigénio menos estáveis à superfície, dando origem a CO_2 e a centros activos livres, aumentando assim a decomposição de N_2O [1, 4, 18-24].

A Figura 7 revela que a presença de catalisador no carvão aumenta a conversão máxima de CO_2 , sendo esta atingida a temperaturas bastante inferiores (650°C-800°C) às da reacção não catalítica (900°C). A conversão de CO_2 é superior a baixas temperaturas (450°C-650°C) no caso das misturas. Este facto também foi observado nos ensaios isotérmicos termogravimétricos. Verificou-se ainda que a distribuição dos produtos de reacção obtidos para cada mistura, não tem alterações significativas relativamente aos sistemas monometálicos, estando de acordo com o mecanismo de Boudouard (apenas CO foi formado).

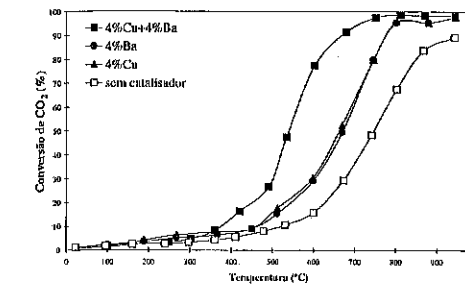


Figura 7 - Conversão de CO_2 em função da temperatura programada, para as amostras de carvão sem catalisador e impregnadas com Cu , Ba e a mistura binária de $Cu+Ba$.

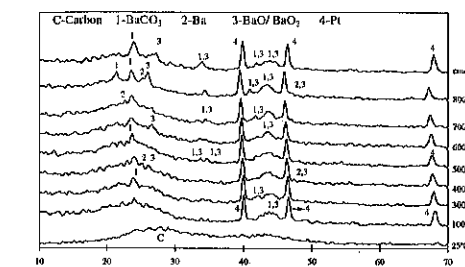


Figura 8 - Difractogramas de difracção de raios X *in situ*, em atmosfera de CO_2 , para a amostra impregnada com Ba , a várias temperaturas.

As fases activas também têm um papel importante na conversão dos gases [1, 5-8, 17, 18, 25]. A Figura 8 mostra a difracção de raios X *in situ* para a amostra com Ba em CO_2 . Os picos referentes à platina, devem-se à exposição do porta-amostras ao feixe de raios X , quando o carvão gasifica. Verifica-se que, à medida que a temperatura aumenta, os carbonatos são decompostos em óxidos, que por sua vez podem ser reduzidos pelo carvão a estados de oxidação inferiores. O efeito catalítico

observado para os carbonatos de metais alcalino-terrosos na reacção $C-CO_2$, pode ser interpretado de acordo com um ciclo-óxido carbonato, em que as partículas do carbonato reagem com o carvão formando óxidos, que por sua vez reagem com o CO_2 , havendo regeneração das espécies carbonadas [1, 25].

A Figuras 9 e 10 mostram os difractogramas de difracção de raios X para a amostra com Cu , obtida em N_2O , e a mistura binária de $Cu+Mn$, obtida em NO , a várias temperaturas. Verifica-se que, a 700°, os picos referentes ao CuO desaparecem. Estes re-aparecem após o arrefecimento da amostra. Comparando os difractogramas obtidos para os sistemas monometálicos e bimetalicos, não se verificou a existência de novas fases. Os picos mostram desvios para valores de 2θ mais baixos, à medida que a temperatura aumenta, revelando expansão da rede cristalina.

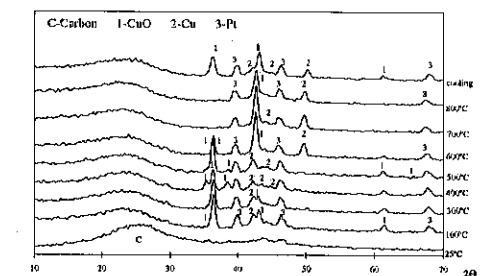


Figura 9 - Difractogramas de difracção de raios X *in situ*, em atmosfera de N_2O , para a amostra impregnada com Cu , a várias temperaturas.

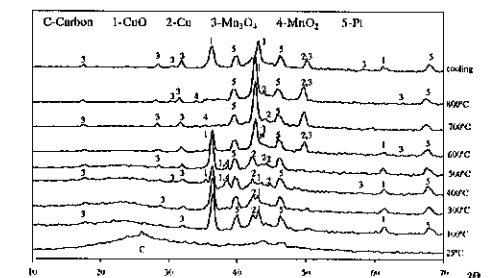


Figura 10 - Difractogramas de difracção de raios X *in situ*, em atmosfera de NO , para a mistura binária de $Cu+Mn$, a várias temperaturas.

Os resultados de difracção de Raios X obtidos *in situ*, mostraram que os sais precursores são decompostos e reduzidos a estados de oxidação mais baixos como $BaCO_3$, BaO/BaO_2 , Ba ; CuO , Cu ; Mn_2O_3 , MnO_2 . O efeito catalítico observado para a conversão pode ser explicado

através de um mecanismo redox, em que as partículas dos óxidos são reduzidas pelo carvão, formando-se óxidos de estado de oxidação inferiores. A redução do óxido parece ser um factor que influencia a actividade catalítica do metal. Illán-Gomez *et al.* mostraram que existe uma relação entre a facilidade da oxidação-redução do catalisador (para estados de oxidação mais baixos) e a energia do óxido ou a energia livre da formação deste [7]. Estes autores observaram que nos ensaios realizados a temperatura programada, após quimissorção prévia do NO, não se formavam, a temperaturas baixas, nem N₂ nem N₂O. O catalisador era inactivo devido a estar oxidado, não havendo conversão de NO. Apenas após a formação de CO₂, é que ocorre a conversão do NO, pois o CO₂ provém de grupos de oxigénio da superfície que se decompõem, deixando centros livres [7, 8].

Os resultados obtidos por difracção de raios X *in situ*, mostraram que após o pré-tratamento da amostra a 500°C em atmosfera inerte, os óxidos são reduzidos pelo carvão a estados de oxidação inferiores. Parece ser necessária a existência do catalisador na forma reduzida para haver conversão de NO, N₂O e CO₂. A fusão dos catalisadores e o facto destes "molharem" a superfície do carvão, parece promover a actividade catalítica, pois aumenta a interacção catalisador/carvão [1, 2, 12, 13, 17, 18, 25]. Desta forma, à medida que a dispersão aumenta, os processos cíclicos ocorrem em mais centros activos da superfície do carvão, aumentando a velocidade de gaseificação. Os catalisadores mais activos parecem actuar como aceitadores de oxigénio, transferindo-o para a superfície do carvão recuperando o estado reduzido, segundo o mecanismo atrás descrito. Um comportamento semelhante foi observado por vários autores em várias atmosferas [1, 5-10, 17, 18, 25].

Conclusões

Este estudo mostrou que os resultados obtidos por termogravimetria juntamente com a difracção de raios X *in situ* são importantes para interpretar o mecanismo da reacção. Para que o catalisador seja activo é necessário que este seja reduzido pelo carvão e oxidado pela fase gasosa. A capacidade do catalisador quimissorver os gases, passando por um processo redox de transferência de oxigénio para os centros activos do carvão, parece explicar a actividade catalítica.

Agradecimentos

Sónia Carabineiro agradece a Fundação para a Ciência e Tecnologia pela Bolsa de Doutoramento BD 1275/95.

Referências Bibliográficas

1. S.A.C. Carabineiro, Tese de Doutoramento, Universidade Nova de Lisboa, 2000.
2. R.T.K. Baker; C.R.F. Lund; J.J. Chludzinski Jr *J. Cat.* 1984, 87, 255.

3. T. Okuhara; K.J. Tanaka *Chem. Soc. Faraday Trans* 1986, 1, 2357.
4. J. Rodriguez-Mirasol; A.C. Ooms; J.R. Pels; F. Kapteijn; J.A. Moulijn *Combust. & Flame* 1994, 99, 499.
5. M.J. Illán-Gomez; A. Linares-Solano; L. Radovic, C. Salinas-Martinez de Lecea *Energy & Fuels* 1995; 9, 97.
6. M.J. Illán-Gomez; A. Linares-Solano; L. Radovic, C. Salinas-Martinez de Lecea *Energy & Fuels* 1995, 9, 540.
7. M.J. Illán-Gomez; A. Linares-Solano; L. Radovic; C. Salinas-Martinez de Lecea *Energy & Fuels* 1995, 9, 976.
8. M.J. Illán-Gomez; A. Linares-Solano; L. Radovic; C. Salinas-Martinez de Lecea *Energy & Fuels* 1995; 10, 158.
9. D. Mehandjiev; M. Khristova; E. Bekyarova *Carbon* 1996, 34, 757.
10. C. Marquez-Alvarez; I. Rodrigues-Ramos; A. Guerrero-Ruiz *Carbon* 1996, 34, 339.
11. I. Aarna; B.M. Suuberg *Fuel* 1997, 76, 475.
12. D.W. McKee in *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker Ed.; New York, 1981; Vol.16, 1-118.
13. D.W. McKee *Carbon* 1970, 8, 623.
14. I.F. Silva; L.S. Lobo *J. Cat.* 1990, 126, 489.
15. I.F. Silva; D.W. McKee; L.S. Lobo *J. Cat.* 1997, 170, 54.
16. I.F. Silva; C. Palma; M. Klimkiewicz; S. Eser *Carbon* 1998, 36, 861.
17. S.A. Carabineiro; F.B. Fernandes; A.M. Ramos; J. Vital; I.F. Silva *Cat. Today* 1999, 54, 559.
18. S.A. Carabineiro; F.B. Fernandes; A.M. Ramos; J. Vital; I.F. Silva *Cat. Today* 2000, 57, 305.
19. J. Rodriguez-Mirasol, J.R. Pels, F. Kapteijn, J.A. Moulijn in Proc. 22nd Bi. Conf. Carbon, San Diego, CA, 1995, 620.
20. Z.H. Zhu, G.Q. Lu *J. Cat.* 1999, 187, 262.
21. Z.H. Zhu, G.Q. Lu, Y. Zhuang, D. Shen *Energy & Fuels* 1999, 13, 763.
22. Z.H. Zhu, L.R. Radovic, G.Q. Lu *Carbon* 2000, 38, 451.
23. F. Kapteijn F, J. Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn *Appl. Cat. B: Env.* 1996, 9, 25.
24. A. Dandekar, M.A. Vannice *Appl. Cat. B: Env.* 1999, 22, 179.
25. S.A. Carabineiro, D.W. McKee, I.F. Fonseca *Carbon* 2000, 39, 451.
26. D.W. McKee *Fuel* 1980, 59, 308.
27. D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martinez de Lecea, J.P. Joly *Carbon* 1991, 29, 361.
28. R. Meijer, M. Weeda, F. Kapteijn, J. Moulijn *Carbon* 1991, 29, 929.
29. A. Perez-Florindo, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano *Carbon* 1993, 31, 493.



OXIDAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS PROMOVIDA POR CARVÃO ATIVADO: EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO COM H₂

Luiz C. A. Oliveira*, Cristina N. Silva, Rochel M. Lago

Departamento de Química, ICEx, UFMG, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brasil
*louis321@hotmail.com

Resumo-Abstract

Neste trabalho, reacções de decomposição de H₂O₂ e oxidação de compostos orgânicos em meio aquoso foram estudadas na presença de carvão ativado (CA). Foi observado que o carvão pré-tratado com H₂ a 300 (CA300), 500 (CA500), 700 (CA700) e 800 °C (CA800) apresenta um grande aumento na atividade para as reacções. Os carvões tratados com H₂ foram caracterizados por adsorção/dessorção de N₂, termogravimetria (TG), difratometria de raios-X (DRX), redução a temperatura programada (RTP), ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e titulação iodométrica. As análises de EPR mostraram a ausência de elétrons desemparelhados na estrutura do carbono. A titulação iodométrica e TG indica que o pré-tratamento com H₂ gera sítios redutores na estrutura do carvão que podem reduzir I₂ para I⁻ e O₂ para O²⁻, com concentrações de aproximadamente 0,33; 0,53; 0,59; 0,65 e 0,60 mmol sítios redutores/g de carvão ativado original e tratado a 300, 500, 700 e 800 °C, respectivamente. Estes sítios redutores podem ser responsáveis pela ativação de H₂O₂ gerando radicais HO[•] que induzirão a decomposição de H₂O₂ e oxidação de compostos orgânicos em água.

In this work, hydrogen peroxide reactions, *i.e.* H₂O₂ decomposition and oxidation of organics in aqueous medium, were studied in the presence of activated carbon. It was observed that the carbon pretreatment with H₂ at 300, 500, 700 and 800°C resulted in a remarkable increase in activity for both reactions. To investigate this effect, the carbons were characterized by BET, TG, XRD, TPR, EPR and iodometric titrations. EPR analyses showed the absence of unpaired electrons in the carbon structure. Iodometric titration and TG suggested that the pretreatment with H₂ generates reducing sites in the carbon structure which can reduce I₂ to I⁻ and O₂ to O²⁻, with concentrations of approximately 0.33, 0.53, 0.59, 0.65 and 0.60 mmol reduction sites/g for the original AC and the carbons treated at 300, 500, 700 and 800 °C, respectively. It is proposed that these reducing sites in the carbon structure can activate H₂O₂ to generate HO[•] radicals which can lead to the H₂O₂ decomposition or the oxidation of organics in water, in a competitive mechanism.

Introdução

O carvão ativado oferece uma atraente opção de baixo custo para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos em água. Devido à sua elevada área superficial e estrutura porosa, pode eficientemente adsorver gases e misturas dispersas ou dissolvidas em líquidos. Devido à saturação, o carvão adsorvente deve ser cuidadosamente guardado ou regenerado.

Nosso grupo tem investigado métodos de regeneração baseado na oxidação de contaminantes adsorvidos através do sistema fenton, uma mistura de H₂O₂ e Fe²⁺ (1). O carvão ativado decompõe H₂O₂ induzindo a oxidação de compostos orgânicos presentes no meio (2-5) ou pode

ainda servir como suporte para outras fases ativas com essa mesma finalidade (6).

Neste trabalho, foram estudadas reacções de decomposição de H₂O₂ e oxidação de compostos orgânicos, promovidos pelo carvão ativado. São discutidos o mecanismo de reacção e o forte efeito do pré-tratamento do carvão com H₂.

Experimental

O carvão ativado (Aldrich Darco G60, 100 mesh, American Norit) foi tratado em um forno com fluxo de H₂ (30 ml min⁻¹) nas temperaturas de 300, 500, 700 e 800 °C durante 1 hora. Este tratamento com H₂ serve para criar sítios redutores na superfície do carvão ativado. Os

Materiais foram caracterizados por adsorção/dessorção N₂ (Autosorb 1 Quantachrome), análise térmica com fluxo de ar (10 °C/min) Shimadzu TGA 50, FT-IR perkin Elmer, DRX (Rigaku Geigerflex with Ni filtered Cu-K α , $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) e redução a temperatura programada.

Os testes de decomposição de H₂O₂ (8,8 mol/l) foram feitos em um balão volumétrico contendo 30 mg de carvão ativado em 7 ml de solução aquosa de peróxido de hidrogênio. As decomposições do peróxido de hidrogênio foram feitas também na presença de outros compostos orgânicos, utilizando 5 ml de solução 0,05 g/l do corante têxtil vermelho drimarem, hidroquinona e fenol.

A oxidação do corante têxtil vermelho drimarem (10 ml concentração de 0,05 g/l) em presença de H₂O₂ com 60 mg de carvão ativado foi monitorada por medidas UV/Vis (Beckman DU 640). Para a titulação iodométrica 20 mg de carvão ativado foram misturados com 10 ml de I₂ e o excesso titulado com Na₂S₂O₃ (0,0013 mol/l).

Resultados e Discussão

1. Decomposição do Peróxido de Hidrogênio

A decomposição do peróxido de hidrogênio (Equação 1) foi investigada na presença de carvão ativado tratado em diferentes temperaturas com H₂. Os resultados são mostrados na Figura 1.

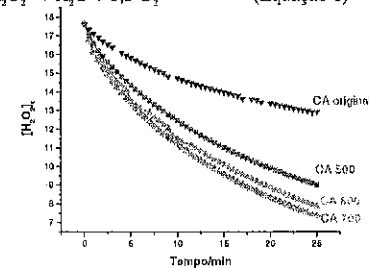
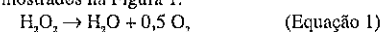


Figura 1. Decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de carvão ativado tratado com H₂ em diferentes temperaturas.

Pode-se observar que, quando o carvão ativado é tratado com H₂, a decomposição de H₂O₂ é fortemente favorecida. A análise cinética (Figura 2 e 3) sugere que a decomposição mostra uma dependência de 1ª ordem com a concentração de H₂O₂, com constantes de velocidade de 0,0154; 0,0294; 0,0370 e 0,0353 min⁻¹ para o carvão ativado sem tratamento e após tratamento com H₂ a 500, 700 e 800 °C, respectivamente. Pode ser observado na Figura 2 que a decomposição em função da constante de velocidade aumenta linearmente até 700 °C, mas decresce com o tratamento a 800 °C.

hidroquinona e o corante vermelho drimarem. Este resultado sugere a participação de radicais livres na reação que são formados como intermediários na decomposição de H₂O₂, mas na presença de outros compostos orgânicos, tais como, o fenol e a hidroquinona são consumidos inibindo a reação de decomposição do peróxido.

2. Oxidação do Corante Têxtil Vermelho Drimarem

Foi estudada a oxidação do corante têxtil vermelho drimarem por H₂O₂ na presença de carvão ativado tratado com H₂. Dois processos diferentes podem ocorrer durante os experimentos de oxidação: (i) a oxidação do contaminante em solução e (ii) adsorção seguida de oxidação do contaminante pré-concentrado na superfície do carvão (Figura 5).

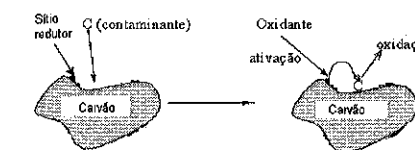


Figura 5. Oxidação do contaminante após sua adsorção pelo carvão ativado.

Os resultados para a degradação do corante vermelho drimarem são mostrados na Figura 6.

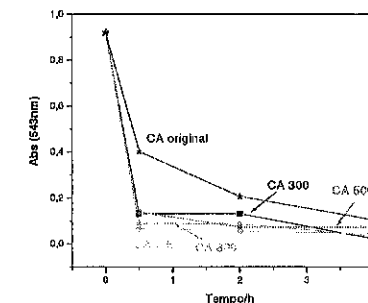


Figura 6. Degradação de Vermelho Drimarem pelo carvão original e tratado com H₂.

A Figura 6 mostra que a degradação do corante vermelho drimarem é acelerada após o carvão ser tratado com H₂. Os materiais CA 700 e CA 800 degradam praticamente todo o corante após 30 min de reação, ao passo que, o carvão sem o tratamento com H₂ apresenta efeito semelhante somente após 4 h de reação.

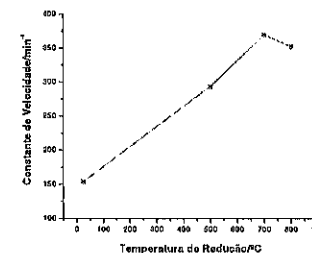


Figura 2. Velocidade de decomposição de peróxido H₂O₂ em função do carvão ativado tratado com H₂ em diferentes temperaturas.

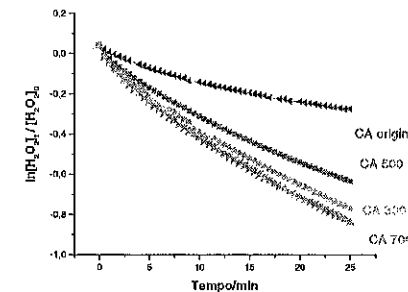


Figura 3. Cinética da decomposição de H₂O₂ na presença do carvão ativado tratado com H₂ em diferentes temperaturas.

A decomposição de H₂O₂ pelo CA 700 foi também estudada na presença de diferentes compostos orgânicos, tais como, fenol, hidroquinona e corante têxtil vermelho drimarem diluído (Figura 4).

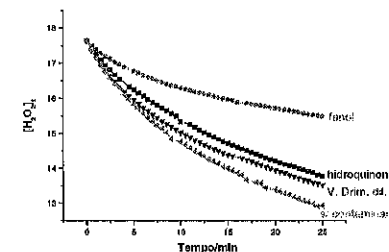


Figura 4. Decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de fenol, hidroquinona e corante têxtil vermelho drimarem.

Pode-se observar que a decomposição é fortemente inibida especialmente em presença de fenol, seguido pela

3. Propriedades texturais

A área específica BET, volume e área de microporos dos materiais são listados na Tabela 1. Pode-se observar que o tratamento térmico com H₂ não tem efeito significativo nas propriedades estruturais do carvão ativado. De fato, foi observado apenas uma pequena variação nos valores de área específica BET.

Tabela 1. Área específica BET, volume e área de microporos e do carvão original e tratado com H₂ a 300, 700 e 800 °C.

Amostras	Área Específica BET /m ² g ⁻¹	Área microporos /m ² g ⁻¹	Volume microporos /cm ³ g ⁻¹
CA Original	783	502	0,20
CA 300	820	517	0,21
CA 700	828	546	0,22
CA 800	811	520	0,21

4. Termogravimetria, DRX

As análises Termogravimétricas em ar são mostradas na Figura 7.

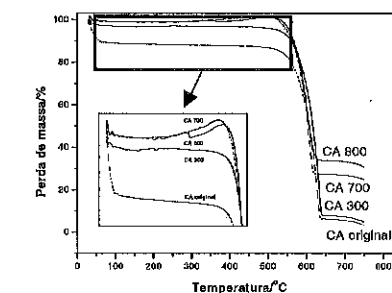


Figura 7. Análise Termogravimétrica em ar do carvão ativado original e tratado com H₂ a 300, 700 e 800 °C.

Pode-se observar para o carvão original, que a perda de massa ocorrida até 550°C não é significativa. Após 630 °C, uma perda de massa de 95 % é observada referente à oxidação total do carvão pelo oxigênio do ar. O carvão tratado a 300 °C apresentou resultado semelhante. Por outro lado, dois fatos importantes podem ser observados com os materiais tratados a 700 e 800 °C: (i) tem-se um ganho de massa de 3,2 e 2,2 %, respectivamente, em aproximadamente 360 °C que pode estar relacionado com a quimissorção de oxigênio na superfície do carvão e (ii) a perda de massa após 630 °C, devido à oxidação total decresce fortemente para 76 e 70 %. Estes resultados sugerem que o tratamento com H₂ resulta em um carvão

mais estável termicamente. Isto provavelmente está relacionado à organização da estrutura do carvão, produzindo uma estrutura grafitica/pirolítica altamente estável à oxidação em altas temperaturas. A formação deste fase mais ordenada pode ser observada pela análise de difratometria de raios-X (Figura 8), que mostra o aparecimento de uma reflexão em $2\theta=44$ e 45° .

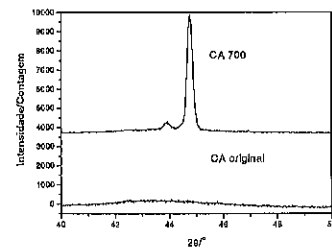


Figura 8. DRX do carvão ativado original e tratado com H_2 a $700^\circ C$.

As análises de EPR de todos os carvões estudados neste trabalho não mostraram nenhum sinal significativo, sugerindo a ausência de elétrons desemparelhados na estrutura do carvão.

5. Redução a Temperatura Programada (TPR)

Os perfis de redução do carvão ativado são mostrados nas análises TPR da Figura 9.

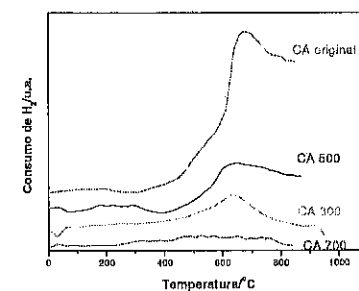


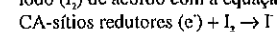
Figura 9. Perfis de redução TPR para os diversos carvões

A Figura 9 mostra que o carvão original apresenta um pico de consumo de H_2 centrado em $628^\circ C$, sugerindo uma hidrogenação do carvão ativado. Este pico é também observado nos carvões que foram pré-tratados com H_2 a 300 e $500^\circ C$, porém com menor intensidade. Os materiais CA 700 ou CA $800^\circ C$ não apresentam esta

banda de redução uma vez que foram pré-tratados com H_2 a altas temperaturas.

6. Iodometria: quantificação dos sítios redutores

Para quantificar os sítios redutores gerados na superfície do carvão após tratamento com H_2 foi usado titulação iodométrica. Os sítios redutores reagem com iodo (I_2) de acordo com a equação:



O efeito do tratamento com H_2 na concentração destes sítios redutores é mostrado na Figura 10.

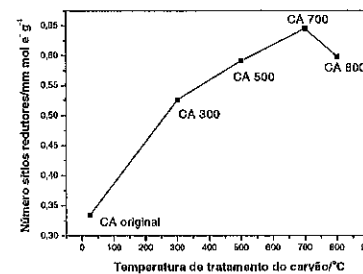


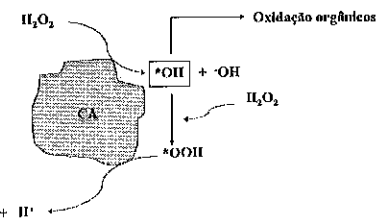
Figura 10. Determinação do número de sítios redutores obtidos por iodometria.

Pode-se observar na Figura 10 que a concentração de sítios redutores aumenta quando o carvão é tratado com H_2 a altas temperaturas. As concentrações dos sítios redutores determinados por titulação com I_2 são aproximadamente $0,33$; $0,53$; $0,59$; $0,65$ e $0,60$ mmol sítios redutores/g de carvão ativado original e tratado a 300 , 500 , 700 e $800^\circ C$, respectivamente.

7. Mecanismo de reação

As reações de decomposição de H_2O_2 e oxidação de compostos orgânicos, provavelmente ocorrem via radicais, sugerindo o efeito de inibição observado para a decomposição de H_2O_2 na presença de orgânicos como fenol, hidroquinona e Vermelho Drimarem. Um simples mecanismo competitivo proposto para as reações com H_2O_2 na superfície do carvão ativado é apresentado na Figura 11.

As reações iniciam pela atividade de H_2O_2 através do sítio redutor como a reação Fenton, para produzir radical OH^\bullet intermediário. Este radical pode seguir dois caminhos: (i) reagindo com outra molécula de H_2O_2 , levando à formação de O_2 e (ii) oxidação de uma molécula orgânica presente no meio aquoso.



Figur 11. Mecanismo competitivo para as reações com H_2O_2 na presença de carvão ativado.

Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o tratamento térmico com H_2 melhora fortemente a atividade do carvão ativado nas reações de decomposição de H_2O_2 e de oxidação de compostos orgânicos. Este efeito do tratamento com H_2 a alta temperatura não está, aparentemente, relacionado à mudança na estrutura física do carvão, mas provavelmente devido às modificações das propriedades químicas do carvão.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. L.C. Toledo; A.C. Bernardes; R. Augusti; R.M. Lago *Chemosphere* **2003**, 50, 1049.
2. N.H. Lince; I.G. Apikyan *Water Research* **2000**, 34, 4169.
3. S. Biniak; M. Walczyk; G.S. Szymanski *Fuel Processing Technology* **2002**, 79, 251.
4. E. Ahumada; H. Lizama; F. Orellana; C. Suarez; F. Reinoso *Carbon* **2002**, 40, 2827.
5. N.H. Lince; D.A. Hasan, B. Ustun *Water Science and Technology* **2002**, 46, 51.
6. F. Lucking; H. Koser; M. Jank; A. Ritter *Water Research* **1998**, 32, 2607.



A Atividade e Estabilidade Hidrotérmica do CuMCM-22 na Decomposição dos Óxidos de Nitrogênio em Comparação com o CuZSM-5. Influência do Grau de Troca Iônica.

Ângela Albuquerque¹, Boris I. Palella², Marcella Cadoni³, Alberto Frache³, Leonardo Marchese⁴, Raffaele Pirone³, Gennaro Russo³, Heloise O. Pastore^{1*}

¹Instituto de Química, Univ. Est. de Campinas, CP 6154, CEP13084-971, Campinas, SP, Brasil; lofv@iqm.unicamp.br

²Istituto di Ricerche sulla Combustione IRC-CNR, Napoli, Itália.

³Dipartimento di Scienze e Tecnologie Avanzate, Università Del Piemonte Orientale, Alessandria, Itália

Resumo-Abstract

Um estudo espectroscópico combinado com reações catalíticas foi realizado para examinar a atividade e estabilidade hidrotérmica dos zeólitos CuMCM-22 e CuZSM-5. O CuMCM-22 é ativo na decomposição de NO e de N₂O em condições reacionais anídras e na presença de água enquanto o CuZSM-5 desativa rapidamente no tratamento hidrotérmico e em reações na presença de água. O catalisador CuMCM-22 supertrocado é mais ativo na decomposição de NO em temperaturas superiores a 643K do que um outro trocado a menos de 100%. Esse material é especialmente ativo na decomposição de óxido nítrico já a 673 K produzindo somente N₂ e permanecendo com a mesma performance mesmo em presença de 1% de O₂.

A combined spectroscopic and catalytic study on the activity and hydrothermal stability of copper-exchanged MCM-22 and ZSM-5 zeolites is reported; CuMCM-22 is active in NO and N₂O decomposition also in the presence of water, whereas CuZSM-5 deactivate rapidly upon steaming. The overexchanged CuMCM-22 catalyst is more active in the NO decomposition at temperatures higher than 643K than the one exchanged at a lower degree. This material is specially active in the decomposition of nitrous oxide already at 673 K producing only N₂ and remaining at the same level of performance even in the presence of 1% O₂.

Introdução

A decomposição catalítica de NO em N₂ e O₂ é uma solução ideal para a diminuição dos óxidos de nitrogênio no meio ambiente porque não necessita de nenhum agente redutor. O zeólito CuZSM-5 era o material zeolítico que exibiu uma alta atividade na decomposição do NO [1,2] e na redução seletiva de óxidos de nitrogênio na presença de O₂ [3]. Entretanto, as aplicações do CuZSM-5 nos processos DeNOx eram limitadas pela sua baixa resistência à presença de água em condições de alta temperatura [2]. Assim, torna-se relevante encontrar sistemas catalíticos que apresentem boa atividade e resistência hidrotérmica superior àquela mostrada pelo CuZSM-5 [3]. Neste sentido, o zeólito MCM-22 parece ter aspectos físico-químicos e estruturais muito interessantes. Ele foi sintetizado pela primeira vez por pesquisadores da Mobil Oil [4] e tem uma estrutura peculiar com canais senoidais de 10 membros, similares

aos do ZSM-5, e supercavidades com acesso limitado por janelas de 10 membros [5]. Este zeólito mostra alta estabilidade hidrotérmica e uma resistência a desaluminização incomum [6,7]. Estudos de adsorção de CO e NO [8] revelaram o potencial destes catalisadores, entretanto os exemplos de estudos catalíticos com o uso de CuMCM-22 em reações DeNOx são ainda limitados [9].

Experimental

Síntese do zeólito MCM-22 e troca iônica com íons Cu^{II}

O zeólito MCM-22 foi preparado por cristalização hidrotérmica de um gel com a composição: 4.44 Na₂O : 30 SiO₂ : Al₂O₃ : 17.8 HMI : 889 H₂O, onde HMI = hexametilenoimina (Aldrich, 99%), at 423 K e 60 rpm (Parr 4843), por 7 dias [5]. NaOH (Cinética Química, P.A.), NaAlO₂ (Riedel-de-Häen, 54% Al₂O₃, 41% Na₂O) e

SiO₂ (Aerosil 200, Degussa) foram usados como fontes de sódio, alumínio e silício, respectivamente. O material obtido foi lavado com água destilada, seco e calcinado por aquecimento da temperatura ambiente até 773 K, a uma taxa de 1 K.min⁻¹ sob fluxo de argônio seco (50 mL.min⁻¹), e mantido nessa temperatura por 12h. A temperatura foi elevada novamente até 853 K, com a mesma taxa de aquecimento e foi mantida nessa mesma temperatura por 6h sob fluxo de oxigênio seco (50 mL.min⁻¹).

Os catalisadores CuMCM-22 foram preparados com dois níveis de troca 75% e 196%, e foram denominados respectivamente, Cu(75)MCM-22 e Cu(196)MCM-22. Esses níveis de troca correspondem a uma porcentagem de cobre de 2,36 e 5,62% em massa, respectivamente. Depois da troca iônica com solução de Cu(NO₃)₂.3H₂O, NH₄OH (Merck, 25%) foi adicionado até que o pH fosse ajustado em 7. Esse processo é especialmente importante para a obtenção de uma amostra supertrocada [10]. Após isso, as amostras foram calcinadas a 773K sob fluxo de oxigênio seco. O zeólito CuZSM-5 (Si/Al=25, Cu 1,10% em massa) foi preparado de acordo com o procedimento da literatura [9]. As amostras foram caracterizadas por ICP-AES (Perkin-Elmer 300-DV Spectrometer), XRD (URD-6 Diffractometer or Shimadzu XRD6000), BET (Micromeritics Flowsorb 2300). A cristalinidade das amostras trocadas foi calculada pela área sob os picos na região de 20 a 30° 2θ. Amostras em pastilhas foram tratadas a 823K por 4h sob vácuo (pressão residual menor que 10⁻³ mbar) antes das medidas de FTIR. A adsorção de CO foi feita a 300K. Os testes catalíticos foram realizados em fluxo usando um microreator de leito fixo de quartzo. NO, NO₂, N₂O e O₂ foram continuamente monitorados *on line* e a produção de N₂ foi analisada por cromatografia a gás. Os catalisadores foram tratados a 823K sob fluxo de hélio por 2 h antes dos testes catalíticos. Os efeitos produzidos por tratamentos hidrotérmicos no comportamento catalítico foram avaliados na reação de decomposição de N₂O após cada um dos seguintes ciclos de tratamento hidrotérmico/envelhecimento: a.) aquecimento da amostra de 573 a 823K na presença de 2,5% em volume de água no fluxo reacional, b.) aquecimento a 823K por uma noite sob fluxo de hélio úmido (2,5% em volume), c.) repetição do passo a.). O ciclo hidrotérmico total, passos de a.) a c.), foi repetido três vezes. Os sólidos assim preparados foram chamados *catalisadores envelhecidos*.

Resultados e Discussão

A Fig. 1 mostra o difratograma de raios-X das amostras de MCM-22 utilizadas neste trabalho. É possível perceber que a troca iônica com íons cobre não altera a estrutura cristalina do material nem diminui sua cristalinidade de modo contudente. Na realidade, a cristalinidade cai de 100% para 91% na amostra Cu(75)MCM-22 e para 99,6% na amostra supertrocada Cu(196)MCM-22.

Os dados de atividade dos catalisadores CuMCM-22 na decomposição do NO estão mostrados na Fig. 2. De

maneira similar ao que já foi obtido para os zeólitos CuZSM-5 [2], a conversão de NO a N₂ exibe uma dependência na forma de vulcão, com um máximo entre 623 e 673 K, aproximadamente 100 K mais baixa que o CuZSM-5. O principal produto de reação é o N₂, entretanto uma pequena produção de N₂O e NO₂ é observada abaixo de 673 K como resultado da reação de desproporcionamento.

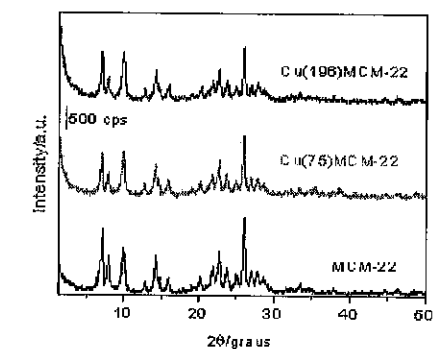
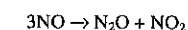


Figura 1. Difratogramas de raios-X das amostras utilizadas neste trabalho.

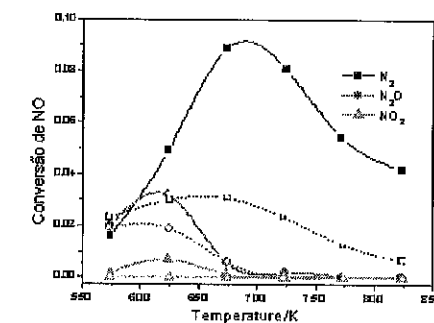


Figura 2. Conversão de NO em função da temperatura sobre Cu(75)MCM-22 (símbolos vazados) e Cu(196)MCM-22 (símbolos cheios). NO (5000 ppm) e He para balanço. Velocidade espacial 0.50 g.s.Ncm⁻³.

A Figura 3 mostra a influência do grau de troca iônica no zeólito CuMCM-22 sobre as freqüências de reação na decomposição do NO, em cada temperatura.

Até aproximadamente 643K o zeólito Cu(75)MCM-22 é mais eficiente na reação, entretanto acima dessa temperatura a maior quantidade de íons cobre nos sítios

de troca iônica tornam a reação mais efetiva em Cu(196)MCM-22.

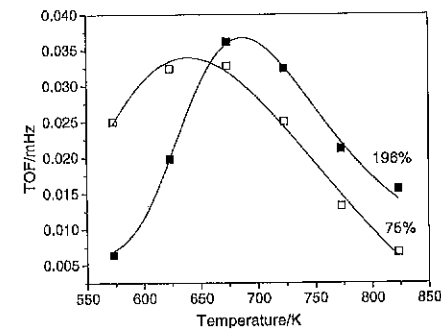


Figura 3. Efeito do nível de troca iônica na frequência de reação de decomposição do óxido nítrico, NO (5000 ppm) e He para balanço. Velocidade espacial 0.50 g.s.Ncm⁻³.

Na decomposição do óxido nítrico é possível observar que ambos catalisadores são bastante ativos mesmo na presença de uma quantidade significativa de oxigênio, como mostrado na Figura 4. O catalisador com maior teor de cobre atinge a conversão máxima em uma temperatura 100K menor que aquele com menor quantidade de cobre.

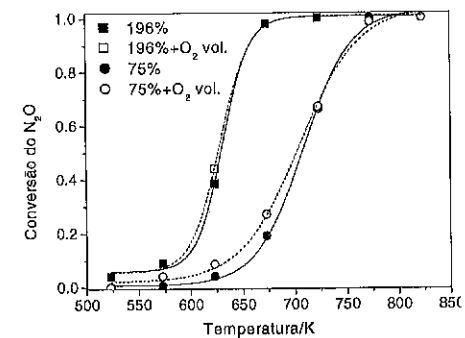


Figura 4. Comparação dos dados de atividade na decomposição do N₂O em função da temperatura sobre Cu(75)MCM-22 e Cu(196)MCM-22. N₂O (600 ppm), O₂ (1,0% em volume) compensação de He. Velocidade espacial 0,30 g.s.Ncm⁻³. Os símbolos vazados correspondem a atividade dos catalisadores em presença de O₂.

Os resultados mostrados levam à conclusão que possivelmente as espécies responsáveis pela reação de decomposição de N₂O e NO são diferentes e que sua natureza é dependente do grau de troca iônica no zeólito, como aventado anteriormente [7,12].

A Figura 5 mostra a conversão de N₂O para N₂ e O₂ medida em diferentes temperaturas na presença e ausência de água, em catalisadores frescos e envelhecidos.

O CuMCM-22 fresco é um catalisador muito ativo, ele exibe boas performances na faixa de temperaturas estudadas e alcança conversão completa a 773 K.

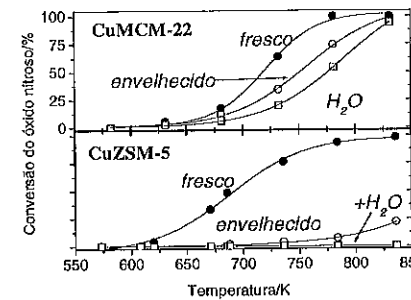


Figura 5. Conversão do N₂O em função da temperatura sobre CuZSM-5 e Cu(75)MCM-22. N₂O (600 ppm), H₂O (2,5% em volume somente para) compensação de He. Velocidade espacial 0,30 g.s.Ncm⁻³ para CuMCM-22 e 0,10 g.s.Ncm⁻³ para CuZSM-5. Os símbolos vazados correspondem a atividade dos catalisadores envelhecidos.

Embora exiba performances mais pobres do que o CuZSM-5 (parte inferior da Figura 5) em baixas temperaturas (< 723 K), o CuMCM-22 fresco mantém boa parte de sua atividade catalítica após os três ciclos de envelhecimento. Ainda, a atividade do CuMCM-22 envelhecido é pouco afetada pela presença de água na alimentação (parte superior da Figura 5).

Por outro lado, o CuZSM-5 perde quase que completamente sua atividade catalítica, após dois ciclos de envelhecimento e não exibe uma conversão apreciável na presença de água. A desativação de ambos catalisadores CuMCM-22 e CuZSM-5 em função do número de tratamentos de envelhecimento está mostrado na Figura 6.

A exposição contínua a vapor d'água resulta em uma desativação progressiva e irreversível do CuZSM-5, que não mostra nenhuma atividade apreciável depois do terceiro ciclo de envelhecimento em condições anidras ou úmidas. Ao contrário, a atividade do CuMCM-22 se estabiliza já depois do segundo ciclo de envelhecimento e permanece essencialmente constante mesmo depois de outros tratamentos hidrotérmicos.

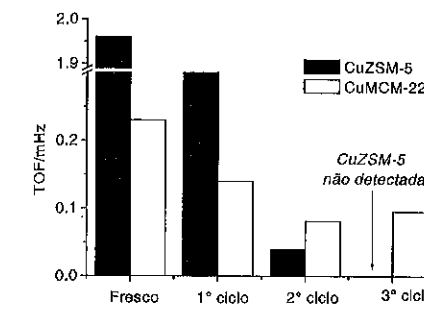


Figura 6. Desativação do CuZSM-5 e do CuMCM-22 em termos de frequência de reação (TOF) na decomposição de N₂O a 723 K. N₂O (600 ppm), balanço de He. Dados medidos após cada tratamento de envelhecimento.

A comparação do espectro do CO adsorvido na temperatura ambiente nos catalisadores CuZSM-5 e CuMCM-22 está mostrada na Figura 7.

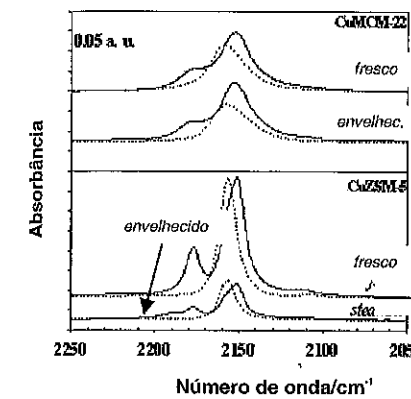


Figura 7. Comparação do espectro de FTIR do CO adsorvido a temperatura ambiente nas amostras frescas e envelhecidas de Cu(75)MCM-22 e CuZSM-5 (Cu 1,10% em massa). Linhas contínuas, p_{CO} = 30 Torr, linhas tracejadas evacuadas depois da adsorção de CO, na temperatura ambiente.

A intensidade de ambas bandas de dicarbonila (2179 e 2153 cm⁻¹) e de monocarbonila (2158 cm⁻¹) não é significativamente afetada pelos tratamentos hidrotérmicos no CuMCM-22 (Fig. 7, parte superior).

Ao contrário, a concentração de carbonilas é drasticamente reduzida como consequência do tratamento hidrotérmico no catalisador CuZSM-5 (Fig. 7, parte inferior). Uma nova banda se forma em aproximadamente 2190 cm⁻¹ atribuída ao CO coordenado a espécies de Al³⁺ extra-rede[11] no caso da amostra que sofreu tratamento

hidrotérmico. Isso mostra claramente que os processos de desaluminização na estrutura MFI ocorrem durante o tratamento hidrotérmico dessa amostra. Essas espécies não se formaram no CuMCM-22.

Conclusões

Em resumo, estes resultados ressaltam as propriedades catalíticas do CuMCM-22 na decomposição dos óxidos de nitrogênio na presença de água. Diferente do CuZSM-5, que é considerado até o momento o único catalisador efetivo na decomposição do NO, o CuMCM-22 mostra não somente atividade nessa reação, mas também uma resistência alta e incomum à desaluminização em tratamentos hidrotérmicos. Nessas condições, CuMCM-22 tem uma fase de fons Cu mais estável do que o CuZSM-5. Em temperaturas superiores a 643K, o catalisador superotrocado é mais ativo do que o catalisador em menor nível de troca, tanto na reação de decomposição do NO como na de N₂O (resultados não mostrados). Esta última reação ocorre mesmo em presença de O₂ e produz somente N₂.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo MURST/ASP e pela FAPESP.

Referências Bibliográficas

1. M. Iwamoto, H. Furukawa and S. Kagawa, *New Dev. in Zeol. Sci. Tec.* **1986**, 943.
2. H. Yahiro, M. Iwamoto, *Appl. Catal. A* **2001**, 222, 163.
3. V. I. Párvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Today* **1998**, 46, 233.
4. M.K. Rubin, P. Chu, US Patent 4954325, 1990.
5. M.E. Leonowitz, J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.K. Rubin, *Science* **1994**, 264, 1910.
6. Wu, P.; Komatsu, T.; Yashima, T. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, 22, 343.
7. R. P. L. Absil, E. Bowes, G. J. Green, D. O. Marler, D. S. Shihabi, R. F. Socha, US Patent 5085762, 1992.
8. A. Frache, M. Cadoni, C. Bisio, L. Marchese, A. J. S. Mascarenhas and H. O. Pastore, *Langmuir* **2002**, 18, 6875.
9. A. Corma, A. E. Palomares and V. Fornés, *Res. Chem. Intermed.* **1998**, 24-5, 613.
10. M. Iwamoto; H. Yahiro; Y. Torikai; T. Yoshoka; N. Mizuno. *Chem. Letters* **1990**, 1967.
11. B. Palella, M. Cadoni, A. Frache, H. O. Pastore, R. Pirone, G. Russo, S. Coluccia and L. Marchese, *J. Catal.*, in press.
12. A. J. S. Mascarenhas, H. M. C. Andrade, H. O. Pastore, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 135, 322.



Uso de SnO₂ disperso sobre alumina e zircônia como suporte de catalisadores para combustão do metano

Marco A. Fraga¹, Erlick S. de Souza¹, Andréa M. Duarte de Farias¹, Francisco J. Cadete Santos Aires², Lucia G. Appel^{1*}

¹Laboratório de Catálise, Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82/518, Centro, Rio de Janeiro, Brasil, appel@uol.com.br.

²Institut de Recherches sur la Catalyse (UPR5401 - CNRS), 2, Avenue Albert Einstein, 69626 - Villeurbanne cedex França.

Resumo-Abstract

O uso de SnO₂ sobre alumina e zircônia, como suporte para catalisadores para combustão do metano foi avaliado numa tentativa de aumentar sua área superficial. Os suportes preparados foram calcinados em duas temperaturas diferentes, 500 e 800 °C. Alterações provocadas na superfícies das amostras comerciais em função da deposição de SnO₂ foram acompanhadas por espectroscopia na região do infravermelho. Os sistemas foram ainda caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão. A utilização de elevadas temperaturas de calcinação na obtenção do SnO₂ mostrou-se decisiva no comportamento catalítico dos sistemas Pd/SnO₂. Essa condição, porém, não pode ser satisfeita quando SnO₂ é disperso sobre amostras comerciais devido à sinterização ou forte interação com o suporte, o que limita seu desempenho.

The use of SnO₂ on alumina and zirconia as a catalyst support for methane combustion was evaluated in an attempt to improve its specific area. The supports were calcined at two different temperatures, 500 and 800 °C. The modification of the commercial samples surface caused by SnO₂ deposition was examined by infrared spectroscopy. The powders were also characterized by transmission electronic microscopy. The use of high calcination temperatures showed to be vital to Pd/SnO₂ catalytic behavior. Such condition, however, can not be fulfilled when SnO₂ is dispersed on commercial samples due to its sintering or its strong interaction with the support, which hinders its performance.

Introdução

A existência de grandes reservas mundiais de gás natural tem incentivado o uso do metano como combustível em diferentes aplicações. Sua utilização em termelétricas para a produção de energia e como combustível alternativo para automóveis (GNV) podem ser citadas como importantes exemplos.

Energia elétrica pode ser produzida a partir do calor gerado durante a combustão do gás natural em turbinas a gás. A principal vantagem é que o metano produz menos CO₂ por unidade de energia gerada quando comparado com qualquer outro combustível fóssil (1,2). Por outro lado, as elevadas temperaturas atingidas durante a combustão levam à formação de óxidos de nitrogênio (NO_x), cujo efeito nocivo sobre a saúde humana é bastante conhecido. A utilização de combustores catalíticos nesse caso é uma alternativa interessante para reduzir as emissões e atender às exigências ambientais.

No que diz respeito aos veículos movidos a gás natural, usados intensivamente em alguns centros urbanos brasileiros, a emissão de metano residual na exaustão do motor é apontada como a principal desvantagem (3). A preocupação vem do reconhecimento deste gás como um agente causador do efeito estufa (2), cuja ação é ainda mais severa que a proveniente do CO₂. Mais uma vez, o uso de um catalisador adequado pode viabilizar a utilização desse combustível sem danos ao meio ambiente.

Em ambos os casos mencionados, o catalisador deve apresentar alta atividade em temperaturas baixas. Assim, asseguraria a ignição da mistura ar/combustível na entrada do combustor de uma turbina (temperatura da ordem de 300 - 400 °C na saída do compressor) e a oxidação do metano não queimado na exaustão do veículo, especialmente na partida do motor quando o sistema se encontra a baixa temperatura.

Catalisadores à base de paládio são apontados como os mais adequados para a combustão do metano e vários aspectos desses sistemas têm sido analisados por diversos autores (1-3). Fortes efeitos sobre a atividade catalítica são observados em função da natureza do suporte utilizado. Apesar dos sistemas suportados em Al₂O₃ serem os mais estudados e relatados na literatura, catalisadores suportados em ZrO₂ e, principalmente, SnO₂ destacam-se devido a sua alta atividade (4).

O bom desempenho alcançado com o uso de SnO₂ como suporte chama de fato a atenção pela baixa área superficial dos materiais geralmente usados, e por ser fortemente influenciado pela temperatura de calcinação (4,5). Alguns autores sugerem que essa dependência é função da interação entre o paládio e SnO₂ (5).

O objetivo deste trabalho é avaliar o uso de SnO₂ disperso sobre Al₂O₃ e ZrO₂ como suporte para a combustão do metano tendo em vista aumentar sua área superficial e, conseqüentemente, a atividade global desses sistemas.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

SnO₂ foi disperso sobre amostras comerciais de ZrO₂ (NorPro, 98 m²/g) e Al₂O₃ (Condea, 238 m²/g) pelo método de impregnação seca. Os teores de estanho usados foram de 6 e 8% em zircônia e alumina respectivamente (6). Os materiais foram secados por 12 h a 110 °C e então calcinados sob fluxo de ar a 50 mL/min por 5 h em duas diferentes temperaturas, 500 e 800 °C. Amostras de SnO₂ mássico foram preparadas por precipitação a partir de uma solução aquosa de SnCl₄ tendo NH₄OH como agente precipitante (7). Novamente, duas diferentes temperaturas de calcinação foram utilizadas.

Os catalisadores contendo 1% de paládio foram preparados também pelo método de impregnação seca a partir de uma solução aquosa de Pd(NO₃)₂. Todas as amostras foram calcinadas a 500 °C (10 °C/min) por 5 h sob fluxo de ar (50 mL/min).

As amostras foram nomeadas de acordo com sua composição, tanto da fase ativa quanto do suporte, e temperatura de calcinação. Assim, a amostra Pd/Sn/Zr-800 denomina um catalisador suportado em SnO₂ disperso sobre ZrO₂ e calcinado a 800 °C.

Caracterização dos Catalisadores

Os suportes comerciais foram caracterizados por difração de raios-X em um difratômetro Rigaku Denki utilizando radiação CuKα. As análises foram realizadas com uma velocidade de varredura de 0,04°/passo e 1 s/passos entre 15 e 80°.

A superfície dos suportes após a dispersão do SnO₂ foi avaliada pela observação das hidroxilas por espectroscopia na região do infravermelho. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas autosuportadas.

Antes da coleta do espectro, o material foi tratado a 500 °C sob alto vácuo por 1 h, seguido de fluxo de ar a 30 mL/min por 30 min e novamente sob alto vácuo por mais 30 min. Os espectros foram registrados a temperatura ambiente, com resolução de 4 cm⁻¹ em um espectrofotômetro Nicolet Magna 560.

As amostras foram também analisadas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM/EDX) em um microscópio JEOL JEM 2010 operando a 200 kV e com resolução por ponto de 0,196 nm. As análises de EDX foram feitas com um espectrômetro Pentafacet-Link Isis (Oxford Instruments) que permite a detecção de elementos com Z > 4. As amostras foram diluídas em etanol e homogeneizadas em ultra-som. Uma gota da solução foi depositada em uma grade de cobre recoberta por um filme de carbono amorfo com buracos.

Teste Catalítico

Os catalisadores (100 mg) foram testados com uma mistura rica em oxigênio (CH₄/O₂ = 4) a uma vazão de 100 mL/min. Inicialmente, o material foi submetido a secagem a 150 °C sob fluxo de N₂ por 30 min e posteriormente reduzido *in situ* a 300 °C por 2 h sob fluxo de H₂ puro a 30 mL/min. O desempenho dos catalisadores foi acompanhado em função da temperatura de reação. Entretanto, deve-se ressaltar que esses dados foram obtidos após expor o catalisador à mistura reacional a 500 °C por um período de cerca de 20 h, tempo necessário para que o sistema atingisse o estado estacionário.

Resultados e Discussão

Análises de difração de raios-X dos suportes comerciais mostraram que a zircônia inicial apresenta uma estrutura correspondente à fase monoclinica (m-ZrO₂) e a alumina à fase γ (γ-Al₂O₃).

A Figura 1 mostra os espectros de infravermelho na região entre 4000 - 3400 cm⁻¹ dos suportes usados. O espectro da zircônia (Zr) apresenta duas principais bandas de absorção em 3775 e 3663 cm⁻¹, típicas das vibrações das hidroxilas superficiais presentes na m-ZrO₂ (8).

A deposição de óxido de estanho sobre esse suporte provoca uma forte alteração na distribuição desses grupos superficiais quando a amostra é calcinada a 500 °C (Sn/Zr-500). Pode-se observar o desaparecimento da banda em número de onda mais elevado, correspondente às hidroxilas mais básicas, e o surgimento de uma banda bastante intensa em 3655 cm⁻¹ e outra de menor intensidade em 3561 cm⁻¹. Essa primeira banda de absorção registrada em 3655 cm⁻¹ pode ser associada à vibração ν_{OH} de grupos Sn-OH terminal como indicado na literatura (9,10).

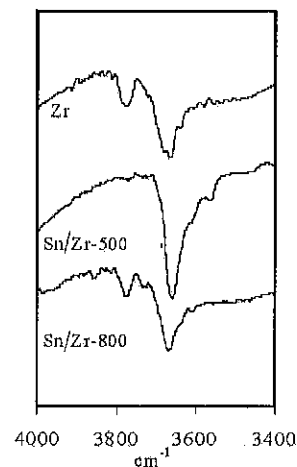


Figura I. Espectros de infravermelho na região de vibração ν_{OH} dos suportes obtidos sobre ZrO_2 .

Ao expor esse suporte a 800 °C (Sn/Zr-800) observa-se que o espectro na região de vibração ν_{OH} retoma as características da zircônia comercial. Comparando a intensidade das bandas desse suporte com as referentes à zircônia inicial, e normalizando esses dados pela massa de cada amostra, pode-se concluir que praticamente todas as hidroxilas superficiais estão novamente expostas. Essa alteração no espectro sugere uma sinterização do SnO_2 inicialmente disperso por efeito do tratamento térmico.

O mesmo comportamento é verificado para os suportes à base de alumina (Figura II). Com a deposição de SnO_2 ocorre uma modificação na distribuição das hidroxilas superficiais e pode-se identificar a ocorrência de grupos Sn-OH. Novamente, após tratamento térmico a 800 °C há, aparentemente, evidência de uma aglomeração do SnO_2 .

A Figura III apresenta as curvas de conversão de metano em função da temperatura de reação para os catalisadores preparados sobre os suportes calcinados a 500 °C. Em todos os casos, CO_2 e água foram os únicos produtos observados em toda a faixa de temperatura.

Observa-se que a ignição ocorre em temperatura da ordem de 350 °C para a amostra Pd/Al, sendo a conversão total atingida a 550 °C. O comportamento desse sistema tem sido bastante descrito na literatura (11,12) e os resultados encontrados neste trabalho são bastante concordantes, podendo-se, então, tomá-lo como referência.

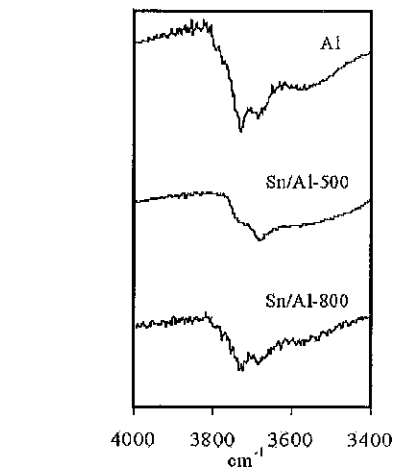


Figura II. Espectros de infravermelho na região de vibração ν_{OH} dos suportes obtidos sobre Al_2O_3 .

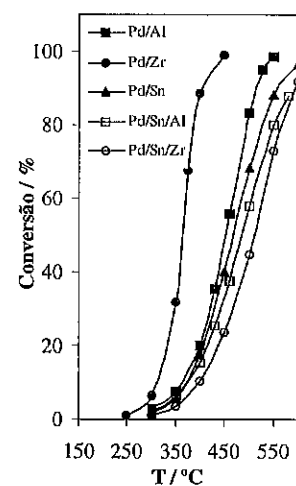


Figura III. Conversão do metano em função da temperatura sobre catalisadores calcinados a 500 °C.

O desempenho do catalisador preparado sobre SnO_2 mássico (Pd/Sn) parece equivalente ao sistema suportado em Al_2O_3 (Pd/Al), apesar de sua textura diferenciada ($S_{bet} = 40 \text{ m}^2/\text{g}$). O uso de *m*-ZrO, (Pd/Zr), por outro lado,

favorece fortemente a atividade destacando-se das demais amostras.

Em princípio, os sistemas preparados sobre SnO_2 disperso em alumina ou zircônia (Pd/Sn/Al e Pd/Sn/Zr) comportam-se de forma similar ao catalisador obtido sobre SnO_2 mássico (Pd/Sn). Nenhuma alteração significativa foi observada na atividade, o que evidencia as alterações superficiais dos suportes comerciais pelo SnO_2 como mostrado anteriormente por espectroscopia na região do infravermelho.

Sekizawa *et al.* (5) estudaram o sistema Pd/SnO, mais detalhadamente e observaram que a atividade do catalisador é fortemente influenciada pelo procedimento de preparação, principalmente o precursor de paládio e o tratamento térmico aplicado ao suporte. Temperaturas de calcinação elevadas, da ordem de 800 °C, favorecem a oxidação do metano, sendo seu efeito pouco significativo a partir desse patamar.

Neste trabalho, o comportamento do sistema Pd/Sn obtido a partir de SnO_2 mássico calcinado a 500 °C (Figura III) vem ao encontro dos resultados publicados por Sekizawa *et al.* (5) no que diz respeito à atividade catalítica. Assim, considerando a forte influência exercida pelo tratamento térmico do suporte, um outro conjunto de catalisadores preparados sobre amostras calcinadas a 800 °C foram também avaliados na combustão do metano (Figura IV).

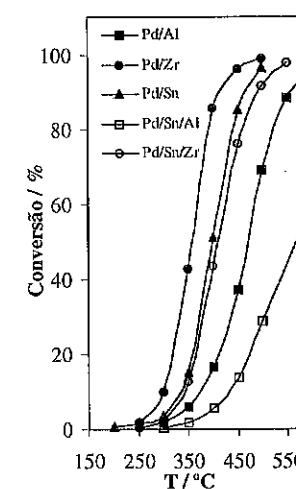


Figura IV. Conversão do metano em função da temperatura sobre catalisadores calcinados a 800 °C.

De fato, comparando as curvas do sistema Pd/Sn nas Figuras III e IV, verifica-se um aumento significativo na atividade catalítica, traduzido aqui pela redução da

temperatura na qual a conversão de metano é de 50% (T_{50}), indo de 468 para 400 °C quando a temperatura de calcinação aumenta de 500 para 800 °C. Deve-se ressaltar que esse material apresenta uma área superficial bastante baixa devido ao tratamento térmico aplicado ao suporte ($S_{bet} = 8 \text{ m}^2/\text{g}$), evidenciando sua baixa estabilidade térmica.

O mesmo comportamento não é observado com os sistemas que empregam os suportes comerciais convencionais (Pd/Al e Pd/Zr) quando também tratados a 800 °C antes da preparação do catalisador. A amostra Pd/Zr não sofre, na verdade, nenhuma perturbação, o que pode ser creditado à estabilidade desse suporte comercial na faixa de temperatura usada neste trabalho.

Seguindo a mesma tendência do sistema Pd/Sn, o catalisador Pd/Sn/Zr mostrou também um melhor desempenho se compararmos as Figuras III e IV. Esse resultado pode ser considerado como uma composição de sítios Pd/Zr e Pd/Sn tendo em vista a sinterização do SnO_2 como mostrado previamente.

Em contrapartida, no que diz respeito ao uso da alumina (Pd/Sn/Al), um comportamento distinto foi observado. A temperatura de calcinação mais elevada provocou uma forte queda na atividade do sistema como observado pela curva de conversão na Figura IV e pelo aumento de 85 °C no valor de T_{50} , indo de 485 para 570 °C.

Em um trabalho anterior (13), verificamos que a adição de estanho à alumina aumenta sua estabilidade térmica evitando a transição de fases e conseqüente perda de área superficial. Esse efeito estabilizador é geralmente relacionado à ocupação das vacâncias catiônicas intrínsecas das aluminas de transição e/ou ao recobrimento das hidroxilas superficiais inibindo a formação de vacâncias aniônicas no processo de desidroxilação (14). A estabilização térmica revela, portanto, um íntimo contato entre SnO_2 e Al_2O_3 . Com efeito, essa interação tem sido relatada na literatura através de ensaios de redutibilidade (15) e da análise de parâmetros hiperfinos (16).

Neste trabalho, os catalisadores Pd/Sn/Al ($T_{calc} = 500$ e 800 °C) foram avaliados por microscopia eletrônica de transmissão (HRTEM/EDX). No caso da amostra calcinada a 500 °C pôde-se observar que, na verdade, há zonas distintas identificadas como SnO_2 e Al_2O_3 (Figura V). A identificação da fase SnO_2 foi feita através da determinação das distâncias interplanares como mostrado no detalhe da Figura V.

Através de análises de EDX, foi possível também identificar em algumas poucas regiões com morfologia típica da alumina a existência de estanho.

O catalisador Pd/Sn/Al-800 (Figura VI), por sua vez, revelou-se muito parecido com o Pd/Al do ponto de vista morfológico. Não há zonas onde se distinguem bem as fases SnO_2 e Al_2O_3 , sendo a presença de estanho detectada somente por EDX.

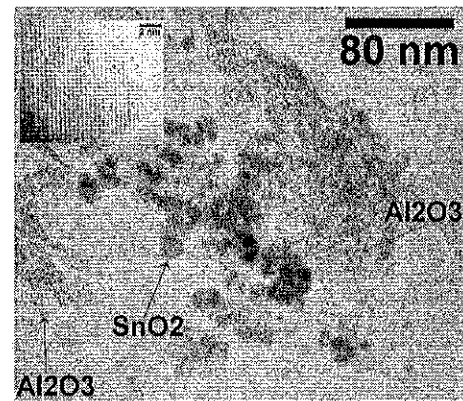


Figura V. Micrografia do catalisador Pd/Sn/Al calcinado a 500 °C. Detalhe: imagem em HRTEM de uma partícula de SnO₂ orientada na direção [0 0 1] com distâncias de 0.335 nm para os planos (1 1 0) e (-1 1 0) separados por ângulos de 90°.

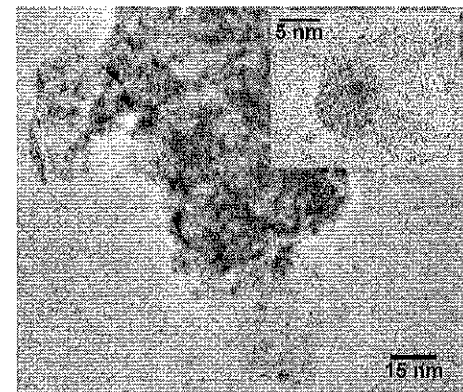


Figura VI. Micrografia do catalisador Pd/Sn/Al calcinado a 800 °C. Detalhe: imagem em HRTEM de uma partícula de Pd orientada na direção [0 1 -1] com distâncias de 0.225 nm para os planos (111) e de 0.195 nm para os planos (200) separados por ângulos de 54°.

A Figura VI apresenta também em detalhe, uma imagem em HRTEM de uma partícula de paládio. Comparando essa imagem com aquela apresentada na Figura VII referente à amostra Pd/Sn/Al-500, pode-se observar pelas distâncias interplanares que o mesmo tipo de partícula está presente em ambas as amostras, não

sendo influenciado pelo tratamento térmico aplicado ao suporte.

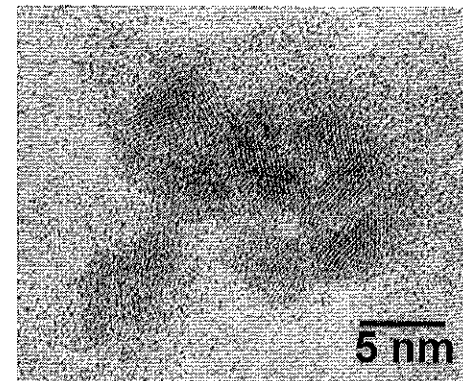


Figura VII. Imagem em HRTEM de um grupo de partículas de Pd da amostra Pd/Sn/Al-500. A direção observada é [0 1 -1] com distâncias de 0.225 nm para os planos (111) e de 0.195 nm para os planos (200) separados por ângulos de 54°.

Esses resultados obtidos por HRTEM permitem concluir que, na verdade, ocorre uma inclusão do estanho na alumina, que é favorecida à temperatura de calcinação elevada, e não simplesmente uma aglomeração da fase SnO₂, conforme previamente sugerido pelo monitoramento das hidroxilas feitas por espectroscopia na região do infravermelho. Essas observações são coerentes com o aumento da estabilidade térmica da alumina comercial relatado anteriormente (13) cujo efeito, provavelmente, é então proveniente da ocupação de suas vacâncias pelo estanho.

A ausência da fase SnO₂ sobre a alumina quando tratada a 800 °C pode explicar as diferenças no desempenho catalítico desse sistema. O comportamento apresentado na Figura IV deve ser então associado à natureza intrínseca desse novo suporte obtido, confirmando a relevância dos sítios Pd/Sn-800 para a combustão do metano.

Os resultados apresentados revelam que, de fato, o uso de temperatura de calcinação elevada durante a síntese do SnO₂ é vital no desempenho do catalisador. Essa exigência, contudo, parece não ser facilmente atendida ao dispersar essa fase sobre suportes comerciais de alta área específica. Por um lado, deve-se evitar suportes como a alumina que interage fortemente com o SnO₂ (13,15,16); por outro, a baixa temperatura de Tammann desse material (564 °C) propicia sua sinterização e, conseqüentemente, uma redução drástica de sítios ativos do tipo Pd/Sn no caso de suportes não interagentes.

Conclusões

A utilização de elevadas temperaturas de calcinação na obtenção do SnO₂ é decisiva no comportamento catalítico dos sistemas Pd/ SnO₂. Essa condição, porém, não pode ser satisfeita quando SnO₂ é disperso sobre amostras comerciais devido à sinterização ou forte interação com o suporte, limitando, assim, seu desempenho.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CTPETRO/FINEP.

Referências Bibliográficas

1. T.V. Choudhary, S. Banerjee, V.R. Choudhary *Appl. Catal. A* **2002**, *234*, 1.
2. G. Ceati *Appl. Catal. A* **2001**, *173*, 287.
3. P. Gélín, M. Primet *Appl. Catal. B* **2002**, *39*, 1.
4. Sekizawa, K., Widjaja, H., Maeda, S., Ozawa, Y., Eguchi, K., *Catal. Today* **2000**, *59*, 69.
5. Sekizawa, K., Widjaja, H., Maeda, S., Ozawa, Y., Eguchi, K., *Appl. Catal. A* **2000**, *200*, 211.
6. R. Srinivasan, L.A. Rice, B.H. Davis *J. Catal.* **1991**, *129*, 257.
7. F. Gonçalves, P.R.S. Medeiros, L.G. Appel *Appl. Catal. A* **2001**, *208*, 265.
8. G. Mestl, H. Knözinger in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Eds., Wiley-VCH, **1997**, Vol. 2, 539-574.
9. D. Roth, P. Gelin, E. Tena, M. Primet *Topics in Catalysis* **2001**, *16/17*, 77.
10. D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz *Catal. Today* **2001**, *70*, 137.
11. T.R. Baldwin, R. Burch *Appl. Catal.* **1990**, *66*, 337.
12. T.R. Baldwin, R. Burch *Appl. Catal.* **1990**, *66*, 359.
13. M.A. Fraga, F. Villain, L.G. Appel in *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise*, Bento Gonçalves, 2001, Vol. 1, 437.
14. P. Burtin, J.P. Brunelle, M.Pijolat, M. Soustelle, *Appl. Catal.* **1987**, *34*, 225.
15. R. Burch *J. Catal.* **1981**, *48*, 477.
16. E.A. Sales, J. Jove, M.J. Mendes, F. Bozon-Verduraz, *J. Catal.* **2000**, *195*, 88.



Fotodegradação natural e fotocatalise com TiO_2 e H_2O_2 de derivados de petróleo em águas superficiais.

Gislaine M. Bragagnolo, Leandro F. Mazzochim e Carmen L. B. Guedes* carmen@uel.br

Universidade Estadual de Londrina, CCE, Departamento de Química, CP 6001, Londrina - PR, CEP 86051-990

Resumo-Abstract

Experimentos simulando derramamento de petróleo em águas superficiais foram realizados com o objetivo de monitorar o intemperismo fotoquímico da fração aromática, polar e asfáltica do óleo bruto e seus derivados em sistemas aquáticos. Espectroscopia no infravermelho detecta a formação de produtos polares como fenóis, ácidos carboxílicos, etc. no filme do óleo bruto sob intemperismo. Espectroscopia de fluorescência foi utilizada para investigar o mecanismo de fotodegradação natural e fotocatalise com TiO_2 e H_2O_2 em águas superficiais contaminadas com produtos da degradação fotoquímica de petróleo. A catalise heterogênea ou homogênea na presença de luz solar acelera a degradação de derivados aromáticos do óleo na água.

Experiments simulating oil spills in superficial waters were conducted in order to monitor the photochemical weathering of the aromatic, polar and asphaltic fraction of crude oil and derivatives in aquatic systems. Spectroscopy in the infrared detects the formation of polar products such as phenols, carboxylic acid, etc. in the oil film exposed to weathering. Fluorescence spectroscopy was used to investigate the mechanism of natural photodegradation and photocatalysis with TiO_2 and H_2O_2 in superficial waters polluted with products of the photochemical degradation of petroleum. Heterogeneous or homogeneous catalysis with solar light accelerates the degradation of aromatic oil derivatives in the water.

Introdução

O petróleo quando é derramado acidentalmente ou devido a operações de rotina sofre a ação do meio ambiente. O intemperismo do óleo bruto em águas naturais inicia-se com processos físicos. A degradação biológica de petróleo é sempre lenta, devido à toxicidade do óleo ou pela falta de nutrientes na água. As transformações químicas acontecem principalmente devido a processos fotoquímicos (1).

O intemperismo fotoquímico de petróleo bruto ocorre principalmente através das reações de hidrocarbonetos poliaromáticos com oxigênio singlete, originando peróxidos que degradam gerando radicais livres, desencadeando a formação de fenóis, ácidos carboxílicos e outros. Ocorre também a formação de dímeros a partir de alguns hidrocarbonetos poliaromáticos (2). Produtos da fotooxidação do óleo são reativos em água, ocorrendo degradação através da transferência de elétrons e formação de radicais livres (3).

Os processos fotoquímicos modificam as propriedades físicas, a composição e a solubilidade do óleo bruto. O aumento de solubilidade do óleo em água afeta a toxicidade e a biodegradação, devido a formação dos

derivados polares de petróleo (4), além de permitir a fotodegradação em fase aquosa.

A tecnologia para remediação de áreas impactadas com petróleo e derivados deve caminhar simultaneamente com o desenvolvimento sustentável. Dentre as soluções apontadas para tal problema ambiental, destacam-se os processos oxidativos avançados (POA), os quais são baseados na geração de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) como oxidante. Tanto a catalise homogênea como a heterogênea, pertencem à classe dos POAs, e são tecnologias promissoras no tratamento de efluentes industriais e na descontaminação ambiental. O processo de fotocatalise heterogênea é baseado na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor (TiO_2), que promove a mineralização de poluentes, apresentando a vantagem de se fazer uso da energia solar como fonte natural de irradiação.

O objetivo deste trabalho é investigar a contribuição de processos catalíticos e fotocatalíticos, envolvendo peróxido de hidrogênio (H_2O_2), dióxido de titânio (TiO_2) e luz solar, durante a degradação dos derivados aromáticos provenientes do intemperismo de petróleo bruto sob luz solar em águas naturais.

Experimental

Petróleo sob luz solar.

Derrame de petróleo sobre água foi simulado em escala de laboratório. Filmes finos foram preparados com 5mL do óleo sobre 20mL de água destilada, em placas de Petri (vidro Pyrex) com 9cm de diâmetro interno; e irradiados ao Sol nos intervalos de 2, 5, 15, 20, 40, 60 e 100h de exposição no pátio do Departamento de Química da UEL, em dias de céu claro, das 9:00 às 15:00h. Para cada amostra irradiada foi preparada outra não irradiada (branco) cujo recipiente foi protegido com tinta preta e papel alumínio. Entre os intervalos de irradiação as amostras foram estocadas no escuro a aproximadamente 15°C.

Submetidas à extração, as amostras foram centrifugadas durante 6 minutos. As fases foram recolhidas e guardadas no escuro a aproximadamente 15°C enquanto aguardavam análise. Somente a fase aquosa foi filtrada em papel filtro.

As análises do óleo sob intemperismo foram realizadas através de espectroscopia na região do infravermelho (Shimadzu FTIR-8300) e espectroscopia de fluorescência (Shimadzu RF-5301PC).

Espectros de transmitância na região do infravermelho entre 400 e 4000 cm^{-1} foram obtidos a partir de filmes do óleo depositado entre placas de NaCl.

Espectros de fluorescência *synchronous* (sincronismo dos monocromadores de excitação e emissão) foram registrados de 300 a 800nm para petróleo diluído em CH_2Cl_2 1:1000 v/v. A excitação das amostras iniciou-se a partir de 280nm com intervalos de 20nm entre excitação e emissão. Foi utilizada célula triangular de quartzo durante as análises para minimizar o efeito filtro interno de pré-absorção.

H_2O_2 e TiO_2 na fotocatalise em água.

Foi adicionado H_2O_2 a $4,9 \times 10^{-3}$ M e TiO_2 a $2,5 \times 10^{-3}$ M (DEGUSSA), separadamente, em fase aquosa contendo produtos da fotodegradação de petróleo sob intemperismo durante 40h. As concentrações dos catalisadores foram otimizadas durante testes preliminares, ou seja, concentrações mínimas capazes de promover a degradação dos contaminantes.

As amostras de água contaminada (60mL cada), com e sem H_2O_2 e TiO_2 , foram irradiadas em cubas de vidro pyrex (diâmetro interno 6,5cm) durante 4h (entre 10:00 e 14:00h) no pátio do Departamento de Química da UEL. Aliquotas de 3mL foram recolhidas para análise em intervalos de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 minutos.

TiO_2 foi retirado do meio aquoso através de filtração. Espectros de fluorescência *synchronous* da fase aquosa foram registrados. As amostras foram excitadas a partir de 230nm e a emissão registrada de 250 a 650nm. Cubetas de quartzo foram utilizadas para análise.

Resultados e Discussão

A irradiação do filme de petróleo bruto sobre água, em condições naturais e exclusão de processos biológicos, leva à incorporação de oxigênio ao óleo irradiado. A análise por espectroscopia no infravermelho (figura 1) mostra o surgimento de grupos funcionais característicos de fenol, ácido carboxílico, éster, etc. A banda correspondente a vibração axial de OH encontra-se na faixa de 3400 a 3500 cm^{-1} e a banda em 1700 cm^{-1} representa a deformação axial de C=O (carbonila). Estes fotoprodutos do óleo tendem a migrar para a fase aquosa devido à polaridade.

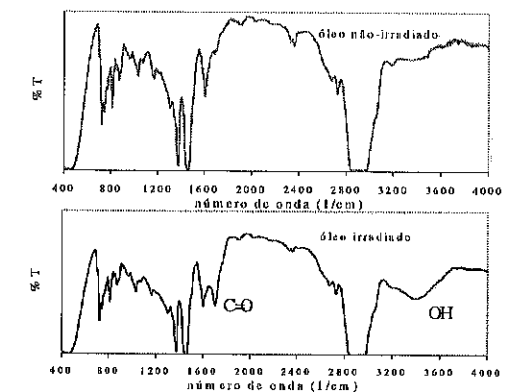


Figura 1. Espectros na região do infravermelho de petróleo bruto e petróleo sob intemperismo fotoquímico.

Na figura 2 aparecem os espectros de fluorescência do petróleo irradiado ao Sol. Pode-se notar a intensa redução de fluorescência na faixa de 300 a 600nm, correspondente a degradação fotoquímica da fração aromática, polar e asfáltica do óleo. Reações envolvendo hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) e oxigênio singlete, como também, reações de fotodimerização que ocorrem com HPAs presentes em petróleo, contribuem para diminuir a aromaticidade, reduzido assim, a fluorescência do óleo (4). As reações de HPAs com oxigênio singlete, gerando peróxidos, contribuem também, para o aumento de fluorescência em fase aquosa, devido a migração destes fotoprodutos para a água.

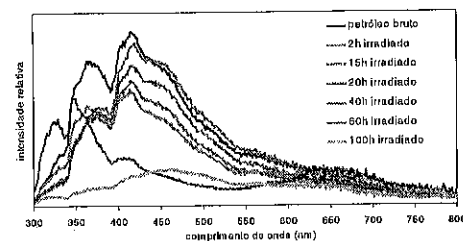


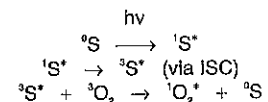
Figura 2. Espectros de fluorescência de amostras de petróleo sob intemperismo fotoquímico.

Na figura 3, o perfil dos espectros de fluorescência em fase aquosa são completamente diferentes daquele observado nos espectros da figura 4, indicando que a ação do agente oxidante, além de acelerar o processo de fotodegradação natural, atua preferencialmente sobre espécies que fluorescem a cerca de 350nm. O mecanismo descrito por Nicodem et al, em 2001, sugere transferência de elétrons e formação de radicais livres durante a fotodegradação natural dos derivados de petróleo em águas naturais. Nas reações aqui monitoradas, representadas na figura 5, registra-se cinética de primeira ordem com constante de velocidade aproximadamente $2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para a fotodegradação natural dos derivados de petróleo em fase aquosa, enquanto observa-se a ação oxidante de H_2O_2 , alterando a velocidade e o mecanismo da reação. Dentre os intermediários da fotocatalise homogênea, provavelmente, destaca-se o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). A ação do peróxido sob luz solar, monitorada durante 3 horas, utilizando-se a área integrada dos espectros, reduz em 61% os derivados aromáticos presentes na fase aquosa, enquanto o efeito isolado da luz solar reduziu apenas 37%. Não ocorreu oxidação na presença do peróxido de hidrogênio e ausência de luz solar, provavelmente devido a ação dos estabilizadores adicionados aos peróxidos comerciais.

Monitorando através dos espectros de fluorescência, a fotocatalise heterogênea com TiO_2 e luz solar (figura 6) reduziu a fração fluorescente em 54,6% após 3 horas, enquanto a fluorescência da amostra irradiada durante 3 horas sem TiO_2 (figura 7) reduziu apenas 30%. Observou-se redução intensa na fluorescência em fase aquosa contendo dióxido de titânio em suspensão. Em ambas as reações, a fluorescência foi monitorada a 350nm durante 4 horas, como pode ser observado na figura 8. De acordo com os mecanismos envolvidos na degradação de derivados de petróleo em água, os espectros revelam certa semelhança nos dois casos. O TiO_2 atua no sentido de acelerar a reação, provavelmente gerando outros intermediários, e ainda, contribuindo para o aumento na concentração de espécies reativas geradas pela ação da luz solar.

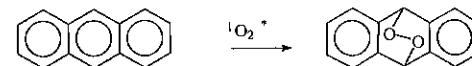
A literatura cita que o oxigênio singlete pode ser gerado tanto em reações fotossensibilizadas (2) por hidrocarbonetos poliaromáticos, quanto em fotocatalise heterogênea com TiO_2 (5), ambos os processos ocorrendo em fase aquosa.

Formação de oxigênio singlete pelo mecanismo da fotossensibilização.

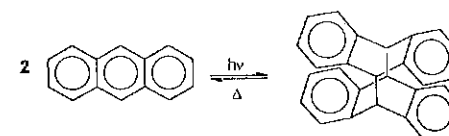


S = sensibilizadores como porfirinas e certos PAHs encontrados em petróleo.
ISC = cruzamento entre sistemas.

Esquema de reação do oxigênio singlete com HPAs de petróleo.



Esquema da reação de dimerização dos HPAs de petróleo.



Mecanismo de fotocatalise heterogênea com TiO_2 .

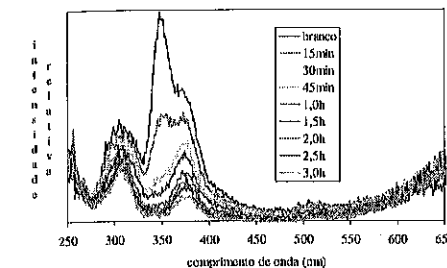
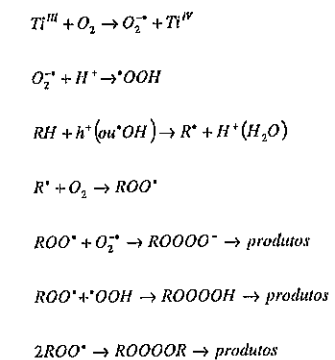


Figura 3. Espectros de fluorescência de HPAs em amostras de água contaminada irradiada ao Sol na presença de H_2O_2 .

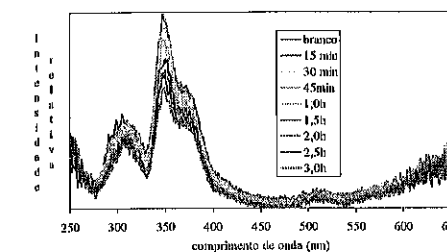


Figura 4. Espectros de fluorescência de HPAs em amostras de água contaminada irradiada ao Sol na ausência de H_2O_2 .

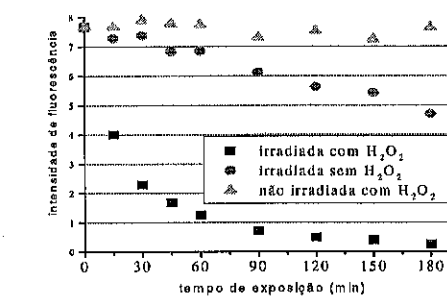


Figura 5. Degradação catalítica com H_2O_2 de HPAs em fase aquosa sob luz solar (fluorescência a 350nm).

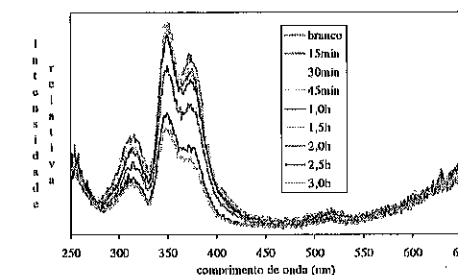


Figura 6. Espectros de fluorescência de HPAs em amostras de água contaminada irradiada ao Sol na presença de TiO_2 .

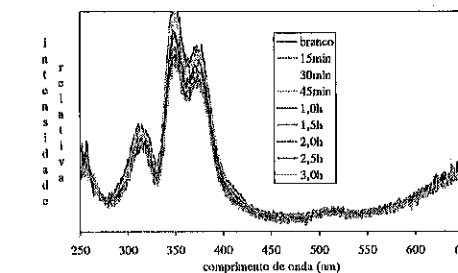


Figura 7. Espectros de fluorescência de HPAs em amostras de água contaminada irradiada ao Sol na ausência de TiO_2 .

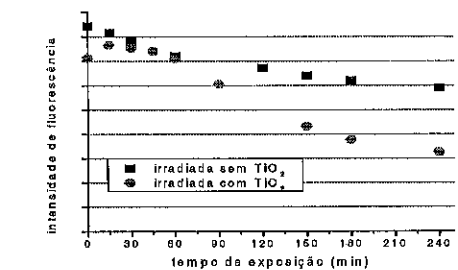


Figura 8. Degradação catalítica com TiO_2 de HPAs em fase aquosa sob luz solar (fluorescência a 350nm).

Conclusões

A intensa redução da fluorescência de petróleo, durante irradiação ao Sol, deve-se a degradação fotoquímica de aromáticos e derivados. O óleo bruto incorpora oxigênio decorrente do intemperismo e surgem compostos polares em fase aquosa. O uso de TiO_2 na fotocatalise heterogênea em água contaminada com HPAs derivados de petróleo, reduz a fluorescência de forma mais eficiente do que a ação natural da luz solar. Adição de H_2O_2 à água, contendo derivados fluorescentes do óleo bruto, acelera e altera a cinética de degradação natural dos fotoprodutos do óleo bruto em fase aquosa.

Agradecimentos

PETROBRAS, DEGUSSA, CNPq e CPG-UEL.

Referências Bibliográficas

1. D. E. Nicodem; M. C. Z. Fernandes; C. L. B. Guedes; R. J. Correa *Biogeochemistry* **1997**, *39*, 121.
2. C. L. B. Guedes, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998.
3. D. E. Nicodem; C. L. B. Guedes; M. C. Z. Fernandes; R. J. Correa; D. Severino; M. Coutinho; J. Silva *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* **2001**, *26*, 219.
4. D. E. Nicodem; C. L. B. Guedes; R. J. Correa *Marine Chemistry* **1998**, *63*, 93.
5. R. L. Ziolli; W. F. Jardim *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2002**, *147*, 205.



Oxidação Total do Butil Carbitol em Catalisadores de Paládio Suportado em Diferentes Óxidos

Lilian do Socorro Ferreira Felo¹, Fábio Bellot Noronha² e Carla Eponina Hori¹

¹Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, Av. João Naves de Ávila 2160, Campus Santa Mônica - Bloco 1K - Uberlândia - MG, CEP: 38400-902, e-mail: lilianfeio@alunos.ufu.br, cehori@ufu.br

²Laboratório de Catálise, Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82, sala 518, Centro, Rio de Janeiro - RJ, CEP: 20081-310, e-mail: fabiobel@int.gov.br

Resumo-Abstract

Neste estudo, catalisadores de paládio suportados em CeO_2 , ZrO_2 , $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, Nb_2O_5 , TiO_2 e Al_2O_3 foram avaliados na reação de oxidação total do butil carbitol. Os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia de reflectância difusa e redução à temperatura programada e os resultados indicam a presença de PdO mássico na maioria dos catalisadores. Esta espécie de óxido de paládio caracteriza catalisadores com baixas dispersões metálicas, o que pôde ser confirmado pelas análises de quimissorção de CO. Os catalisadores suportados em óxido de cério e óxido misto de cério-zircônio mostraram maior eficiência para a eliminação do butil carbitol. Este resultado foi atribuído à alta redutibilidade destes suportes que possibilita a doação de oxigênio da rede cristalina, facilitando assim a reação.

In this study, the catalytic performance of palladium catalysts supported on CeO_2 , ZrO_2 , $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, Nb_2O_5 , TiO_2 e Al_2O_3 were evaluated for the total oxidation of butyl carbitol. The catalysts were characterized by diffuse reflectance spectroscopy and temperature programmed reduction and the results indicate the presence of bulk PdO in the majority in the samples. The presence of this species of palladium oxide was also confirmed by CO chemisorption, since most of the samples presented low dispersion. The catalysts supported on ceria and ceria-zirconia mixed oxides showed the best efficiency for the total oxidation of butyl carbitol. This result was attributed to the high reducibility of these supports that facilitates the donation of lattice oxygen and, consequently, the reaction.

Introdução

Os compostos orgânicos voláteis (VOCs do inglês - volatile organic compounds) são conhecidos como uma das maiores classes de poluentes atmosféricos. Estes compostos são originados de diferentes processos industriais e incluem uma variedade de compostos halogenados, compostos oxigenados (cetonas, ésteres, aldeídos) e hidrocarbonetos.

Os compostos oxigenados são bastante utilizados na fabricação de tintas, especialmente de diluentes que conferem à tinta a viscosidade desejada. Dentre estes solventes, destaca-se o butil carbitol (dietileno glicol mono butil éter), muito usado nas formulações de tintas automotivas [1]. Pesquisas têm demonstrado o efeito nocivo que os VOCs causam à saúde humana e ao meio ambiente de modo geral [2,3]. Portanto, torna-se cada vez maior a necessidade de identificação das fontes

poluidoras e um controle das emissões atmosféricas. Na Europa e nos Estados Unidos, que possuem leis rigorosas referentes às emissões de poluentes, os efluentes industriais contendo VOCs são tratados por diversas tecnologias. Para efluentes com baixas concentrações de poluentes, a incineração térmica e a incineração catalítica têm se mostrado bastante eficientes. A oxidação catalítica oferece algumas vantagens em comparação à oxidação térmica. O uso de catalisadores permite que o sistema opere a temperaturas mais baixas, reduzindo o custo com combustível, tornando o processo mais atrativo economicamente [4, 5]. Por outro lado, um sistema de incineração catalítica requer um estudo detalhado a fim de desenvolver catalisadores estáveis e eficientes para destruição dos VOCs de uma determinada corrente gasosa [3].

Os catalisadores mais utilizados na oxidação catalítica de VOCs são à base de metais nobres (Pd, Pt) por

apresentarem alta atividade e estabilidade para reações de oxidação completa [3]. Devido ao seu custo ser mais baixo do que os demais metais nobres, o paládio vem sendo bastante utilizado no desenvolvimento de catalisadores para destruição de VOCs. Outro componente bastante importante é o suporte, pois, além de propiciar a dispersão da fase ativa, ele também pode proporcionar um mecanismo alternativo para a reação.

Na ausência de estudos na literatura que reportem a oxidação catalítica do butil carbitol, o presente trabalho teve como objetivo estudar o desempenho de catalisadores de Pd suportado em CeO_2 , ZrO_2 , $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, Nb_2O_5 , TiO_2 e Al_2O_3 na oxidação total deste solvente orgânico.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

O CeO_2 e o ZrO_2 foram obtidos a partir da calcinação do $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Aldrich) e do $\text{Zr}(\text{OH})_4$ (MEL), respectivamente, a 773K, por 1 hora, à taxa de 5K/min. O óxido misto $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ foi obtido pela co-precipitação de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Aldrich), em solução de 2 M e $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich), na presença de excesso de NH_4OH (Merck), sendo o precipitado submetido a lavagem e calcinação sob ar a 773K, por 1 hora. O Al_2O_3 (Degussa) e TiO_2 (Degussa) foram calcinados em fluxo de ar a 773K, por 1h, à taxa de 5K/min. O Nb_2O_5 foi obtido a partir da calcinação do ácido níobico (CBMM) em ar, a 773K, por 1h.

Os precursores foram preparados a partir da impregnação seca dos suportes com uma solução aquosa de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (Merck). Após a impregnação, as amostras foram secas em estufa a 373K, durante 24 horas, e calcinadas sob fluxo de ar de 50 mL/min a 773K, por 1 hora, à taxa de 5K/min. Os catalisadores preparados contêm cerca de 1% (em peso) de Pd.

Caracterização

Difração de raios-X (DRX)

As análises de DRX, nos suportes previamente calcinados, foram realizadas em um equipamento RIGAKU modelo Miniflex, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,540 Å). Os difratogramas foram obtidos entre $2\theta = 25$ e 26° , com um passo de $0,04^\circ/\text{s}$ e um tempo de contagem de 1s/ passo.

Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

As análises de espectroscopia por reflectância difusa na região do UV-vis (DRS) foram realizadas na faixa de 200-900 nm, em um aparelho Cary 500, equipado com um acessório de reflectância difusa (Harrick). Os suportes

foram utilizados como referências nas análises dos respectivos precursores.

Redução a Temperatura Programada (TPR)

Os experimentos de TPR foram feitos em uma unidade acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, modelo PRISMA-QMS 200). Os catalisadores foram reduzidos pela passagem de uma mistura contendo 4,9% de H_2 em He ou 2% de H_2 em Ar, a uma taxa de 10 K/min., até 773K.

Quimissorção de CO

As amostras foram previamente secas sob fluxo de He a 823 K, na vazão de 30 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min. Em seguida, as amostras foram reduzidas com H_2 puro a 573 K, por 1h, na vazão de 50mL/min, com uma taxa de 10K/min. O leito catalítico foi resfriado até a temperatura ambiente sob fluxo do He e submetido a pulsos de CO até a saturação. Os experimentos foram realizados na mesma unidade onde foram realizadas as medidas de TPR.

Teste Catalítico

A oxidação do butil carbitol foi realizada em um micro reator de vidro, a pressão atmosférica. A mistura reacional contendo 1000 ppm de butil carbitol em ar (AGA) foi obtida pela passagem de ar através de um saturador mantido a temperatura de 339 K. Em cada teste foi utilizada uma massa de 30 mg de catalisador de forma a obter uma velocidade espacial de 30000 h^{-1} . Após redução com H_2 puro a 773K (10K/min), por 1h, a mistura reacional era, então, introduzida no reator a partir de 573K, obtendo-se pontos até conversão completa. A análise da mistura efluente foi feita, em linha, em um cromatógrafo de condutividade térmica (CG-35), equipado com uma coluna Porapak R com 3 m de comprimento. Não foram observados produtos de oxidação parcial.

Resultados e Discussão

Caracterização

A Figura 1 apresenta os resultados de DRX dos suportes CeO_2 , ZrO_2 e $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$. Observa-se, no difratograma A correspondente ao óxido de zircônio, a presença de duas fases cristalinas: tetragonal (JCPDS - 14-534) e monoclinica (JCPDS - 13-307). Por sua vez, o difratograma C obtido para a amostra de óxido de cério apresenta picos característicos de uma estrutura cúbica (JCPDS - 4-0593) [6-10].

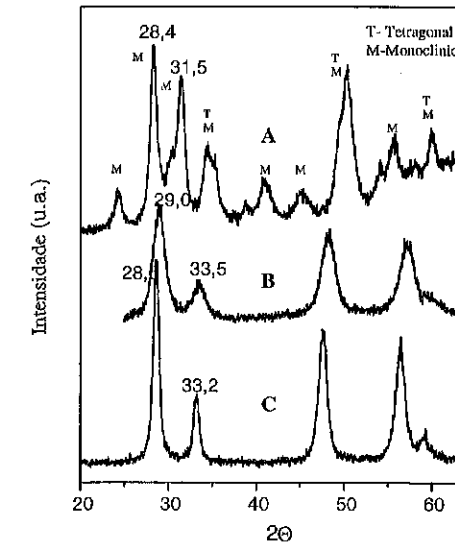


Figura 1 Resultados das análises de difração de raios X dos suportes: A) ZrO_2 , B) $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, C) CeO_2 .

No óxido misto, a adição de 25% de Zr provoca um deslocamento das linhas do CeO_2 de $2\theta = 28,6^\circ$ e $33,2^\circ$ para $2\theta = 29,0^\circ$ e $33,5^\circ$, respectivamente, como pode ser visto no difratograma B. De acordo com trabalhos anteriormente publicados [9,10], este deslocamento é causado pela diminuição do parâmetro de rede do óxido de cério ocasionado pela adição de zircônio. O fato da adição de zircônio ao óxido de cério não ter causado o aparecimento de linhas características de nenhuma das fases de óxido de zircônio e de que os picos característicos da fase cúbica do óxido de cério foram deslocados para posições de 2θ mais altas são evidências da formação de uma solução sólida de Ce-Zr com estrutura cúbica.

Na Figura 2 estão apresentados os espectros de DRS das amostras de Pd/ ZrO_2 , Pd/ TiO_2 , Pd/ Nb_2O_5 , Pd/ CeO_2 , Pd/ $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ e Pd/ Al_2O_3 . Todas as amostras apresentam bandas em torno de 470 nm, que são atribuídas à transição d-d do metal [11, 12]. As bandas localizadas a 400 nm, verificadas nos espectros dos catalisadores Pd/ TiO_2 e Pd/ Al_2O_3 , também são atribuídas à transição d-d do Pd^{2+} [11, 12]. Além das bandas de transição d-d, o Pd/ Al_2O_3 e Pd/ ZrO_2 apresentam bandas em torno de 380 nm que são atribuídas à transferência de água na esfera de coordenação do paládio [$\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$] [11]. No Pd/ ZrO_2 , verifica-se uma banda isolada em 247 nm que pode ser decorrente da transferência de carga do oxigênio do suporte para os orbitais d do paládio [13].

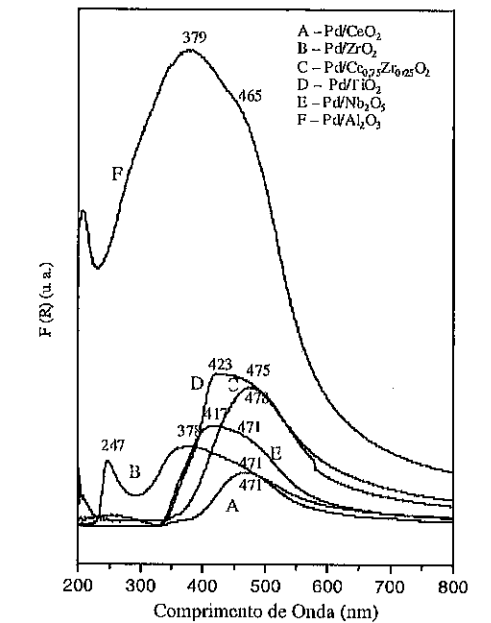


Figura 2. Espectros de DRS das amostras de Pd suportados, calcinadas a 773 K, por 1h.

A Figura 3 apresenta os perfis de TPR dos catalisadores de Pd suportado em $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, CeO_2 e ZrO_2 . Verifica-se que todos os catalisadores apresentam um consumo de hidrogênio a temperatura ambiente.

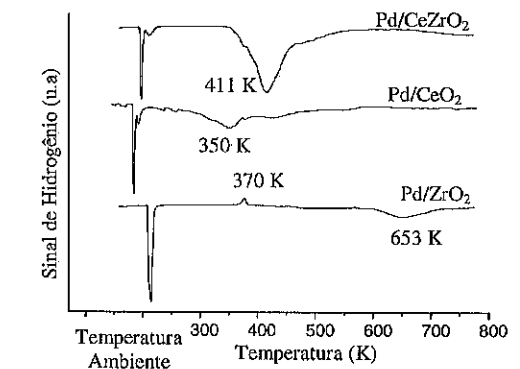


Figura 3. Perfis de TPR de catalisadores Pd/ $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, Pd/ CeO_2 e Pd/ ZrO_2 , calcinados a 773K, por 1h (mistura gasosa de 4,98% H_2/He).

A literatura atribui este consumo à redução do PdO mássico, que ocorre juntamente com a absorção e adsorção de hidrogênio na superfície metálica do paládio. [14-16]. Os resultados estão de acordo com os dados de DRS, que identificaram a presença de grandes tamanhos de partículas de PdO nestes catalisadores.

Os picos a temperaturas mais altas podem ser atribuídos à redução do PdO que estaria com maior interação com o suporte, juntamente com a redução do suporte [17]. No caso do Pd/ZrO₂, o aparecimento de um pico positivo a 370K é atribuído à decomposição de hidrogênio fracamente adsorvido na superfície do paládio e da decomposição do hidreto de paládio formado a temperatura ambiente [14, 18]. Como o óxido de zircônio é um óxido pouco redutível, o consumo de hidrogênio em torno de 650K verificado para a amostra Pd/ZrO₂ provavelmente não é devido à redução do ZrO₂. Neste caso, o consumo de hidrogênio estaria relacionado com a redução do PdO com maior interação com o suporte [16], que teria uma redução mais difícil.

Os perfis de redução dos catalisadores de Pd suportado em Nb₂O₅, Al₂O₃, e TiO₂, estão apresentados na Figura 4.

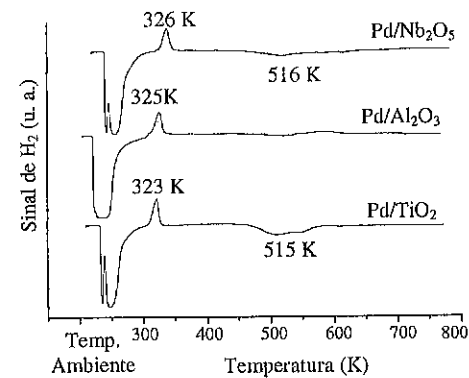


Figura 4. Perfis de TPR de catalisadores Pd/Nb₂O₅, Pd/Al₂O₃, e Pd/TiO₂, calcinados a 773K, por 1h (2% H₂/Ar).

Assim como os perfis dos catalisadores apresentados na Figura 3, todos os perfis de redução dos catalisadores da Figura 4 também apresentam grandes picos de consumo de hidrogênio a temperatura ambiente, que são atribuídos à redução do PdO mássico e à absorção e adsorção de hidrogênio na superfície metálica do paládio. [14,15,16]. Este resultado confirma as conclusões obtidas através das análises de DRS. Os espectros de DRS destes catalisadores apresentaram bandas de transição d-d em torno de 400 e 470 nm, revelando a existência de grandes partículas de PdO mássico nestas amostras. Os picos

positivos em torno de 320K são geralmente atribuídos à decomposição do hidreto de paládio [14-16]. O deslocamento dos picos de decomposição de hidreto para temperaturas mais baixas nestes catalisadores, em relação ao observado no Pd/ZrO₂, é, provavelmente, decorrente das diferentes concentrações de hidrogênio utilizadas nas medidas experimentais. Segundo Reyes [19], para evitar a formação de hidreto à temperatura ambiente deve-se trabalhar em condições de alta temperatura e baixa concentração de hidrogênio. Assim, acredita-se que a menor concentração do agente redutor utilizado nos catalisadores suportados em Nb₂O₅, Al₂O₃, e TiO₂ acarretou em uma menor formação de hidreto, que foi mais facilmente decomposto durante o aquecimento.

Observa-se que o aumento de temperatura causou um pequeno consumo de hidrogênio a temperaturas de 516 K, na amostra Pd/Nb₂O₅ e 515 K para o Pd/TiO₂. Estes consumos de hidrogênio a temperaturas mais elevadas têm sido atribuídos, na literatura, à redução parcial de Nb₂O₅ e TiO₂ [14, 16].

Teste Catalítico

As curvas de conversão do butil carbitol em função da temperatura de reação estão representadas na Figura 5.

A seguinte ordem de atividade foi observada nas temperaturas mais altas: Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ > Pd/CeO₂ > Pd/TiO₂ > Pd/Nb₂O₅ > Pd/Al₂O₃ > Pd/ZrO₂. O catalisador mais ativo (Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂) atingiu 95% de conversão a uma temperatura de 488K, obtendo uma redução de temperatura de 86K em relação ao catalisador menos ativo (Pd/ZrO₂), o qual atingiu 95% de conversão a 574 K. Uma vez que a quantidade de metal adicionada no suporte é praticamente a mesma em todos os catalisadores, a diferença no desempenho catalítico dos catalisadores deve estar relacionada com a natureza do suporte.

O uso de diferentes suportes pode influenciar a atividade catalítica de duas formas. No primeiro caso, o suporte estaria determinando a dispersão das partículas metálicas. De acordo com a literatura [18, 20], o efeito do tamanho de partículas na oxidação de hidrocarbonetos está diretamente relacionado com as espécies de PdO presentes e com a força da ligação Pd-O. Geralmente, dois tipos de óxidos de paládio têm sido identificados: PdO mássico e PdO com forte interação com o suporte. A primeira espécie está presente em catalisadores com baixas dispersões, enquanto, que a segunda é característica de catalisadores bem dispersos, com uma forte interação com o suporte. Estas diferentes espécies de óxido de paládio apresentam propriedades de adsorção e dessorção do oxigênio diferentes. Segundo Fujimoto [18], as partículas de PdO_x menores (ou as que possuem um maior contato com o suporte) teriam uma ligação Pd-O mais forte do que as partículas maiores. Esta ligação Pd-O mais forte causaria um decréscimo na estabilidade e na

densidade das vacâncias de oxigênio necessárias em uma das etapas da reação. Assim sendo, os catalisadores com menor dispersão apresentam maior atividade intrínseca.

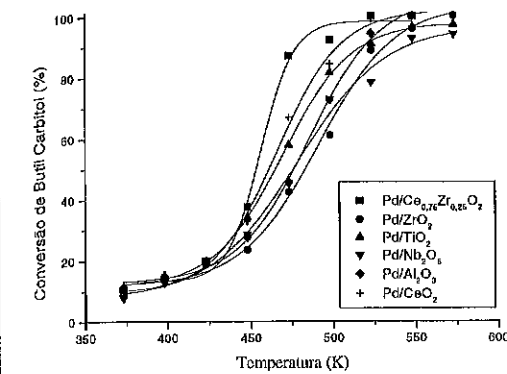


Figura 5. Curva de light-off dos catalisadores de Pd suportado. (vel. esp. = 30.000h⁻¹, conc. butil carbitol = 1000 ppmv).

Uma outra forma de haver efeito do suporte na atividade catalítica é através de uma atuação química. De acordo com a literatura, os suportes redutíveis podem favorecer as reações de oxidação total proporcionando um mecanismo alternativo para a reação [5, 6, 7]. Neste caso, o suporte poderia atuar como um doador de oxigênio através da criação de vacâncias de oxigênio na rede cristalina (mecanismo de Max van Krevelen). A maior atividade catalítica observada para a amostra Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ pode estar relacionada a este mecanismo, visto que existem vários trabalhos na literatura reportando que a adição de zircônio na rede cristalina do óxido de cério gera defeitos na rede cristalina do CeO₂ favorecendo a criação das vacâncias de oxigênio, aumentando a mobilidade de oxigênio. O aumento da mobilidade de oxigênio está intrinsecamente relacionado com a facilidade de redução do óxido de cério [5, 6, 7]. De fato, neste trabalho verificou-se um grande consumo de H₂ durante as análises de TPR, mostrando que o catalisador Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ é bastante redutível, o que seria uma possível explicação para a sua melhor performance durante os testes catalíticos.

No intuito de compreender melhor o efeito do uso de diferentes suportes na atividade catalítica, foram realizadas medidas de dispersão metálica obtidas por quimissorção de CO. Os resultados estão apresentados na Tabela 1, juntamente com os resultados taxa de reação e de atividade intrínseca (TOF). Os valores de atividade intrínseca foram calculados com as conversões obtidas na

temperatura de 448 K. Nesta temperatura, as conversões ficaram na faixa entre 12 e 15%.

Tabela 1. Resultados de medidas de Dispersão metálica, Taxa de Reação e Atividade Intrínseca (TOF)

Catalisador	Dispersão (%)	Taxa x 10 ⁶ g/mol gcat. * min	TOF x 10 ⁵ (s ⁻¹)
Pd/CeO ₂	22	2,67	2,25
Pd/ZrO ₂	21	2,75	2,32
Pd/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	21	2,79	2,25
Pd/Al ₂ O ₃	11	3,01	7,63
Pd/TiO ₂	9	3,02	7,87
Pd/Nb ₂ O ₅	7	2,58	5,09

Em termos de dispersão metálica, observa-se que existem dois grupos de catalisadores que apresentam valores de dispersões semelhantes entre si, porém todos apresentam dispersões baixas. No grupo dos catalisadores Pd/CeO₂, Pd/ZrO₂ e Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, os valores de dispersão metálica apresentam-se em torno de 21%. Já os catalisadores Pd/Al₂O₃, Pd/TiO₂ e Pd/Nb₂O₅ apresentam valores de dispersão mais baixos, em torno de 9%. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por Pinto et al. [16], que obtiveram valores de dispersão semelhantes usando quimissorção de H₂. Além disto, a baixa dispersão verificada para as amostras Pd/Al₂O₃, Pd/TiO₂ e Pd/Nb₂O₅ é qualitativamente coerente com os resultados de TPR, onde se observou um consumo de hidrogênio considerável à temperatura ambiente para estas amostras.

Através da análise dos resultados de dispersão metálica juntamente com os dados de atividade catalítica, pode-se verificar um efeito químico do suporte nos catalisadores Pd/CeO₂, Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ e Pd/ZrO₂ quando a reação é realizada a temperaturas e conversões mais altas. Embora estes catalisadores possuam praticamente a mesma dispersão, os catalisadores preparados sobre suportes redutíveis (Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ e CeO₂) apresentam maior atividade catalítica do que a amostra suportada em ZrO₂. Provavelmente, os óxidos redutíveis estão participando da reação atuando como doadores de oxigênio e promovendo a reação de oxidação total do butil carbitol.

Com relação a taxa de reação, não se verifica uma diferença significativa entre os catalisadores. A atividade intrínseca calculada para os catalisadores Pd/CeO₂, Pd/ZrO₂ e Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (dispersões em torno de 20%) foi de aproximadamente 2x10⁵ (s⁻¹). Já nos catalisadores

Pd/Al₂O₃, Pd/TiO₂ e Pd/Nb₂O₅, que apresentam dispersões em torno de 10 %, observou-se maiores valores de TOF (entre 5 x 10⁵ s⁻¹ e 8x10⁵ s⁻¹). Nota-se que existe uma correlação entre o tamanho de partículas e a atividade intrínseca da reação de oxidação total do butil carbitol em catalisadores de paládio suportados, ou seja, o aumento da dispersão levou a uma diminuição do TOF. Portanto, pode-se dizer que, apesar de se observar um efeito químico do suporte para a atividade em conversões mais altas, o efeito predominante nesta série de catalisadores é o efeito da dispersão do metal.

Conclusões

Os resultados de DRS e TPR revelam a predominância PdO mássico, que caracterizam catalisadores com baixa de dispersões metálicas e a existência de PdO que estaria com maior interação com o suporte, presentes em catalisadores mais dispersos. Foi verificada a influência da dispersão metálica na atividade catalítica. O aumento da dispersão provoca uma redução no valor de TOF. Este efeito de dispersão foi predominante na série de catalisadores utilizada neste trabalho. No entanto, também foi observado o efeito químico do suporte nas temperaturas de reação mais altas, o que justificou o melhor desempenho dos catalisadores Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ e Pd/CeO₂ em relação ao Pd/ZrO₂, de igual dispersão.

Agradecimentos

Lilian Feio agradece ao CNPq pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

1. W.B. Gibson; P.R. Keller; G.J. Harvey. *J. Exposure Analyses and Environmental Epidemiology*. **1991**, 3, 369.
2. J.R. Beach.; J. Raven; C. Ingram; M. Bailey; D. Johns; E.H. Walters; M. Abraham. *European Respiratory Journal*, **1997**, 10, is. 3, 563.
3. J.N. Armor. *Applied Catalysis B: Environm.* **1992**, 1, 221
4. P. Papaefthimiou; T. Ioannides; X.E. Verykios. *Applied Thermal Engineering*. **1998**, 18, 1005
5. L.M. Freidel; A.C. Frost; K.L. Herbert; F.J. Meyer; J.C. Summers. *Catalysis Today*, **1993**, 17, 367.
6. A. Trovarelli. *Catal. Review. Science Engineering*, **1996**, 38 (4), 439
7. C. Leitenburg.; A. Trovarelli; J. Llorca; F. Cavani; G. Bini. *Appl. Catal. A: General*. **1996**, 139, 161.
8. F. Zamar; A. Trovarelli; C. Leitenburg; G. Dolcetti. *Journal Chemical Society, Chem. Comm.*, **1995**, 965.
9. E.R. Oliveira; L.V. Mattos; F.B. Noronha; F.B. Passos. in *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul, Bento Gonçalves, 2001, Vol. 1, 529.*

10. C. E. Hori., K. Y. S. Ng, A. Brenner, H. Permana, K. More, K. M. Rahmoeller e D. N. Bellon, *Applied Catalysis B: Environ.*, **1998**, 16, 105.
11. A. Rakai; D. Tessier; F. Bonzon-Verduraz. *New Journal of Chemistry*. **1992**, 16, 869.
12. D. Lomot; W. Juszczyk; J. Pielaszek; Z. Kaskur; T.N. Bakuleva; Z. Karpinsk. *New Journal of Chemistry*, **1995**, 19, 263.
13. W. Zou; R.D. Gonzalez. *Catalysis Today*. **1992**, 12, 73
14. U.S. Ozkan; M.W. Kumthekar; G. Karakas. *Catalysis Today*. **1998**, 40, 3.
15. F.B. Noronha, F.B.; D.A.G. Aranda; A.P. Ordine; M. Schmal. *Catalysis Today*, **2000**, 57, 275
16. M.F.C. Pinto; C.A. Perez.; F.B. Noronha; L.E.P. Borges in *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul, Bento Gonçalves, RS, Brasil, 2000, vol.1, 210.*
17. M-F. Luo; X-M. Zheng. *Applied Catalysis. A*, **1999**, 189, 15.
18. K.I. Fujimoto; F.H. Ribeiro, M. Avalos-Borja; E. Iglesia. *Journal of Catalysis*, **1998**, 179, 431.
19. P. Reyes in *Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, São Carlos, 2001, 2, 44-63.*
20. Y.H. Chin; D.E. Resasco. in *Catalysis (Ed. J. J. Spivey). The Royal Society of Chemistry, 1999, 14.*



ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO GRAXO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Wagner L.S. Faria¹, Luciano M. Carvalho¹, Nehemias Monteiro Júnior¹, Eduardo de C. Vieira¹, Alex M. Constantino¹, Cristiano M. Silva¹, Donato A.G. Aranda^{1(*)}

[1] Escola de Química, UFRJ, Cx. Postal 68542 CEP :21945970

email: donato@eq.ufrj.br

Resumo-Abstract

Biodiesel foi obtido pela esterificação metílica de ácido graxo, resíduo de baixo valor agregado da fabricação do óleo de palma, utilizando como catalisador zeólita HY SAR=80, em meio heterogêneo a 140°C. Num primeiro momento foi utilizada uma aproximação para um modelo cinético homogêneo, de ordem genérica *n* para o ácido graxo e *m* para o álcool metílico, que permitisse um adequado ajuste dos dados experimentais. A correlação entre os dados experimentais aos modelos propostos foi avaliada pelo parâmetro estatístico R² (quadrado do coeficiente de correlação). Foi obtida uma conversão do ácido graxo a biodiesel de 85 % após duas horas. No ajuste do modelo cinético, os melhores resultados obtidos levaram a valores de *n* = 5 e *m* = 0, sendo o valor de R² = 0,994.

Biodiesel was produced by methylic esterification from fatty acid, low value residue from edible oil production, using zeolite HY SAR=80 as catalyst, in heterogeneous media, at temperature of 140°C. A homogeneous model with generic order *n* to fatty acid and *m* to alcohol was supposed to describe kinetic behavior of reactants. The statistic coefficient R² (square of correlation coefficient) was used in order to evaluate the fit between experimental data and proposed models. The fatty acid conversion to biodiesel was 85,5 % after two hours. In the kinetic model fit the best results achieved found values of *n* = 5 and *m* = 0 with R² = 0,994.

Introdução

Os compostos comumente classificados como biodiesel são ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que podem ser utilizados como combustíveis em motores ciclo diesel sem que sejam requeridas alterações mecânicas significativas.

Diversos óleos vegetais têm sido largamente estudados, incluindo pesquisas com óleo de soja, colza, girassol, coco, dentre outros (1-3).

O uso do biodiesel puro ou em misturas com o diesel fóssil acarreta significativas reduções na emissão de poluentes quando comparados com o diesel puro no que diz respeito a emissões de hidrocarbonetos não queimados, CO, particulados, SO_x, PAH (hidrocarbonetos poli-aromáticos) e PAH nitrados. Outra vantagem associada é o fato de que o biodiesel é obtido a partir de biomassa (ácidos graxos) o que provoca uma significativa redução de emissão de gases do efeito estufa. Além disso, sob um aspecto mecânico, o biodiesel apresenta

propriedades de lubrificação superiores ao diesel fóssil, aliado ao fato de que os índices de cetana normalmente obtidos para o biodiesel estão em valores próximos a 50, significativamente superiores ao mínimo requerido pela legislação brasileira que é de 42, para o diesel metropolitano. Em relação aos aspectos econômicos e sociais, existem

O biodiesel é produzido majoritariamente pela transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais por catálise básica homogênea, onde são obtidos biodiesel e glicerol. O processo é extremamente simples, e permite a utilização de baixas temperaturas e catalisadores baratos, com conversões próximas a 100 %. Entretanto, este processo tem como inconvenientes: i) fato de que a etapa de separação do glicerol é extremamente demorada e dispendiosa ii) Os óleos e gorduras utilizados devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres (inferior a 1%), o que limita a sua utilização a óleos refinados, que são mais caros iii) O custo associado aos óleos vegetais e

gorduras utilizados é relativamente alto e constitui cerca de 80 % do custo total de produção do biodiesel (2).

Uma outra rota para a produção de biodiesel, é a catálise ácida homogênea, que pode utilizar tanto óleos vegetais como ácidos graxos, em reações de transesterificação ou esterificação, respectivamente. A maioria destes processos utiliza ácidos fortes, como o sulfúrico, e permitem a utilização de óleos não refinados e até de borras ácidas provenientes do processo de refinação (compostas majoritariamente por ácidos graxos livres). Como essas matérias-primas, principalmente as borras, apresentam preço significativamente inferior ao dos óleos refinados, a sua utilização seria de grande interesse econômico. Porém as taxas de reação e a conversão total são inferiores que os obtidos por catalise básica. Além disso, é necessária uma etapa de neutralização do catalisador, que é dispendiosa e demorada.

No presente trabalho foi estudada a viabilidade de utilização de um sistema que emprega catalisadores ácidos heterogêneos para esterificação metilica de ácidos graxos. O objetivo é conciliar uma maior facilidade de separação posterior do catalisador, a possibilidade de utilização de matérias-primas oleosas de elevada acidez com altas taxas de reação. Buscou-se também aproximar a expressão de taxa para um modelo cinético homogêneo, de ordem genérica n para o ácido graxo e m para o álcool metílico de forma a permitir uma posterior modelagem matemática do processo.

Como matéria-prima, foi utilizada uma borra ácida proveniente de óleos vegetais, possuindo a seguinte composição em relação a ácidos graxos: 42,8 % palmítico; 40,5 % oleico; 10,1 % linoleico; 4,5 % esteárico; 1 % mirístico; 0,2 % linolênico e 0,1 % láurico. Os catalisadores ácidos heterogêneos utilizados foram: zeólita HY CBV 760, zircônia sulfatada e zircônia dopada com tungstênio.

Procedimento Experimental:

Os reagentes foram introduzidos na seguinte proporção: 15 gramas de ácido graxo, 15 mL de metanol (VETEC), 1 grama de catalisador. Como catalisadores foram testados:

- zeólita do tipo CBV 760 HY (SAR=80), fornecido pela Zeolyst.
- zircônia sulfatada (teor de enxofre de 3%), com área superficial de 50 m²/g, pré-calcinada a 600 °C e
- zircônia dopada com tungstênio (teor de tungstênio de 5%), com área superficial de 70 m²/g, pré-calcinada a 600 °C, ambas as zircônias fornecidas pela MEL Products.

O estudo cinético foi realizado utilizando os catalisadores que apresentaram maior rendimento, no

caso, a zeólita HY CBV 760. As condições operacionais e reacionais são descritas na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1: Apresenta as características do catalisador Zeólita HY CBV 760 e as condições reacionais utilizadas nos experimentos.

Catalisador	Zeólita HY (SAR=80)
Massa de Catalisador (g)	1,0
Diâmetro do Pellet (mm)	1,5
Área Superficial (m ² /g)	720
Temperatura (°C)	140
Pressão (psi)	175
Massa de borra ácida (g)	15
Volume de metanol (mL)	10

*Razão Molar SiO₂/Al₂O₃

Inicialmente, deixou-se o catalisador em uma estufa para secar durante 1 hora. Logo após, adicionou-se os reagentes acima em um reator de laboratório e assim ajustou-se a temperatura para 140 °C. Foram realizados experimentos com tempos de reações de 0,25, 0,5, 1,0, 2,0 horas. Após o término do tempo estabelecido em uma das dadas condições acima, resfriou-se rapidamente o reator com banhos de água gelada a fim de interromper o processo reacional.

Os produtos obtidos em cada ensaio foram determinados analiticamente por cromatografia gasosa usando uma coluna capilar empacotada com polietileno glicol como fase estacionária Carbowax 20M. Foi utilizado heptadecanoato de metila como padrão interno, para determinar o conteúdo de ésteres, conforme descrito pela norma européia pr EN 14103.

Resultados e Discussão

De acordo com a literatura (9,10,11) zircônias sulfatadas ou impregnadas com tungstênio podem apresentar sítios ácidos ou superácidos eventualmente mais fortes que as zeólitas trocadas com H⁺.

Todavia, nas condições em que a reação foi realizada o rendimento final sobre os catalisadores a base de zircônia foi muito baixo. Ambas as reações com zircônias produziram baixas conversões (sempre abaixo de 30% após duas horas). Os resultados obtidos nos ensaios experimentais com a zeólita encontram-se plotados na Figura 1.

Uma possível explicação é que os sítios da zircônia estariam sofrendo rápida desativação, comprometendo sua utilização.

Na seqüência deste trabalho serão estudadas outras com condições operacionais com vistas a otimizar o processo.

A reação ocorrida foi uma esterificação, ou seja, a reação de um ácido com álcool, no caso o metanol, gerando o éster (biodiesel) e água, na presença do catalisador. Devido ao fato da reação ser reversível, metanol é adicionado em excesso para deslocar a reação no sentido de formação dos produtos.

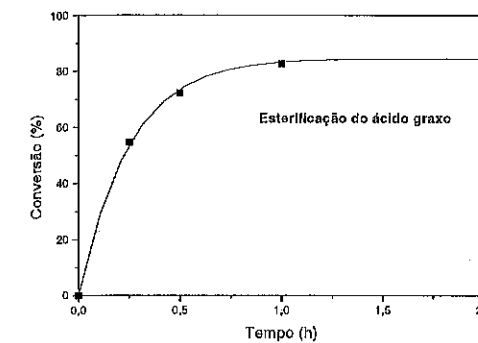
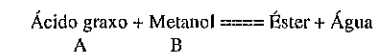


Figura 1. Gráfico de conversão em função do tempo para o ensaio utilizando-se a zeólita HY.

De acordo com o que já foi visto em estudos anteriores (2,5-6), a cinética da reação varia para cada tipo de óleo utilizado. No presente trabalho, foi feita uma tentativa preliminar de descrever o modelo cinético associado ao sistema que apresentou melhor desempenho (zeólita HY) por uma aproximação através de equações desenvolvidas com base em modelos homogêneos (7).

A taxa da reação foi desenvolvida de acordo com o modelo a seguir:



$$(-r_A) = kC_A^n C_B^m$$

$$(-r_A) = kC_{A0}^{n+m} (1 - X_A)^n (M - X_A)^m$$

$$dX_A / dt = kC_{A0}^{n+m} (1 - X_A)^n (M - X_A)^m$$

0

Foi feito um ajuste analítico da expressão em relação aos pontos obtidos experimentalmente. Foram testados valores diversos para n e m , ou seja, valores arbitrados para ordem da reação em relação ao composto A e B, respectivamente. O parâmetro M se refere a relação de concentração entre B e A, que neste caso é 5,52. A

correlação entre os dados experimentais e os modelos propostos foi avaliada pelo parâmetro estatístico R² (quadrado do coeficiente de correlação).

O lado esquerdo da equação em relação ao tempo deve resultar em um ajuste linear caso o modelo proposto tenha uma boa aproximação dos dados experimentais.

A Tabela 2 apresenta os valores utilizados para n e m e os coeficientes R² resultantes do ajuste.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 2, a ordem global da reação que melhor se ajusta aos dados experimentais, ou seja, aquela com R² mais próximo a 1, é: $n=5$ e $m=0$.

O fator m se mostra muito inexpressivo em relação ao fator n , fato este que já era de se esperar uma vez que o reagente metanol se encontra em excesso.

Vale dizer que, do ponto de vista físico-químico, ordens reacionais globais superiores a 3, não são factíveis como indicadores do mecanismo reacional. Além disso, o modelo cinético adotado despreza os fenômenos de adsorção e dessorção, assim como a transferência de massa nos poros do catalisador.

Entretanto, a expressão de taxa obtida é um modelo empírico que permite um bom ajuste matemático dos pontos experimentais, podendo ser utilizado, para fins de modelagem do processo e design de reatores, como uma boa aproximação de modelos heterogêneos, bem mais complexos, que descreveriam mais adequadamente os fenômenos envolvidos físico-quimicamente.

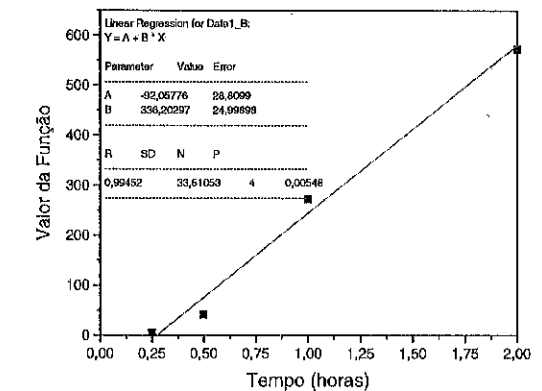


Figura 2. Ajuste linear relacionando o valor da integral calculada com o tempo.

Tabela 2: Apresenta os valores de R² para os vários valores de n e m (ordens reacionais para o metanol e ácido graxo, respectivamente) utilizados.

n	m	R ²
0,5	0,5	0,863
1	0	0,9277
1	1	0,9309
2	0	0,9741
1,5	0,5	0,9552
1,8	0,2	0,9643
2	0,5	0,9749
3	0,5	0,98
4	0	0,987
5	0,5	0,994
5	0	0,994
5	1	0,994

Conclusões

Nas condições reacionais utilizadas foi possível converter 85 % de ácido graxo a biodiesel, o que é extremamente relevante, pois representa a possibilidade de agregar valor a um resíduo de baixo custo. Além disso, o processo ainda não foi plenamente otimizado o que significa que conversões maiores podem ser obtidas.

O processo heterogêneo permite uma melhor separação dos produtos se comparado ao processo homogêneo tradicional. O que é uma evidente vantagem do ponto de vista industrial. A zeólita HY com SAR=80 apresentou melhores resultados que as zircônias.

A aproximação de um modelo homogêneo de quinta ordem para o ácido graxo e ordem zero para o álcool permitiu um ajuste satisfatório dos dados experimentais.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPERJ pelas bolsas concedidas.

Referências Bibliográficas

1. F. Ma; Milford A. Hanna; *Bioresource Technology* 1999, 70, 1-15.
2. M. Bender; *Bioresource Technology*, 1999, 70, 81-87
3. M.S. Graboski; R.L. McCormick; *Prog. Energy Combust. Sci.* 1998, 24, 125-164.
4. P.R. Muniyappa; S.C. Brammer; H.Noureddini; *Bioresource Technology* 1996, 56, 19-24.
5. W. Korbitz *Renewable Energy* 1999, 16, 1078-1083.
6. D. Kusdiana; S. Saka *Fuel* 2001, 80, 693-698.
7. R. Goddard; J.Bosley; B. Al-Duri *Journal of Supercritical Fluids* 2000, 18, 121-130.
8. M. Schmal em *Cinética Homogênea Aplicada e Cálculo de Reatores*, Ed.; Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982; 97-103.
9. S. Patel; N. Purohit; A. Patel *Journal of molecular catalysis A-CHEM*, 2003; 192 (1-2): 195-202.
10. L. S. Li; Y. Yoshinaga; T. Okuhara; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, 4, 6129-6136.
11. C. L. Bianchi; V. Ragaini; C. Pirola et al.; *Applied Catalysis B-Environmental*, 2003, 40 (2), 93-99.



Produção de biodiesel etílico utilizando misturas de óleo de fritura e óleo de soja por catálise básica.

Nehemias M. Júnior¹, Priscila H. G. Souza¹, Raquel E. Pereira¹, Luciano M. Carvalho¹, Wagner L. S. Farla¹, Aline S. Sales¹, Elba P. S. Bon², Donato A. G. Aranda¹ (*)

[1] Escola de Química, UFRJ, Cx. Postal 68542 CEP:21945970

email:donato@eq.ufrj.br

[2] INSTITUTO DE QUÍMICA - UFRJ

Resumo-Abstract

Biodiesel foi obtido pela transesterificação etílica de misturas de óleo de soja refinado e óleo de fritura, utilizando hidróxido de potássio como catalisador a temperatura ambiente (298 K), em meio homogêneo. Foi estudada a influência da concentração de catalisador, acidez inicial da mistura e da relação molar etanol/óleo sobre os parâmetros cinéticos e a conversão. Para ajuste dos parâmetros cinéticos foi utilizado um modelo de segunda ordem em relação ao óleo e de ordem zero em relação ao álcool. Os resultados mostram que a conversão a éster etílico é extremamente sensível a razão molar etanol / óleo, que é possível obter conversões superiores a 96,5 %, mesmo em misturas de até 20 % do óleo de fritura de alta acidez. O modelo adotado permitiu um bom ajuste dos parâmetros cinéticos, e a adição de quantidades controladas de óleo de fritura favorece o aumento de velocidade, desde que sejam utilizadas altas razões etanol/óleo.

Biodiesel was produced by ethylic transesterification from blends of soybean refined oil and used frying oil by using potassium hydroxide as catalyst, at room temperature (298 K), in homogenous media. The influence of catalyst concentration, oil blend, initial acid value as well as the ethanol /oil molar ratio over conversion and kinetic parameters were studied. In order to fit kinetics parameters, a second order and zero order model was supposed to describe the kinetic behavior of oil and alcohol, respectively. As result, the ethyl ester conversion was found to be strongly influenced by ethanol / oil molar ratio. In several experiments was possible to obtain conversion over 96,5 % even using blend about 20 % of high acid frying oil. The model adopted achieve a good fit to kinetics parameters. Moreover, the controlled addition of used oil combined with high ethanol /oil molar ratios could increase the reaction rate .

Introdução

A queima de combustíveis fósseis provoca emissões de dióxido e monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio (NOx) e compostos sulfurados. Esses gases estão largamente associados a problemas como efeito estufa e chuva ácida. Particularmente, o diesel, cujo consumo anual no Brasil é da ordem de 30 bilhões de litros/ano, possui teores elevados de enxofre. A redução de enxofre no produto final é classicamente efetuada via processos de hidrotreatamento térmico (HDT/HDS). Uma alternativa dentro do âmbito dos combustíveis fósseis é o processo Fischer-Tropsch que parte do gás natural para geração de gás de síntese via reforma. Numa segunda etapa, o gás de

síntese é transformado num diesel sintético de baixíssimo teor de enxofre.

Por outro lado, é crescente a pesquisa na área de combustíveis alternativos, que inclui o biodiesel (1-3). Compostos classificados como biodiesel, substitutos do diesel de petróleo, são obtidas pela esterificação metílica ou etílica de óleos vegetais e gorduras animais, e possuem conteúdo de enxofre mais de vinte vezes inferior às especificações do diesel de petróleo atualmente comercializado (4, 5). Além disso, são produzidos a partir de fontes de carbono renováveis e não fósseis que não contribuem para o efeito estufa. Estudos da National Soydieisel Development Board (EUA) indicam que para uma proporção de mistura de 20 % de biodiesel no diesel

(B20) acarreta uma redução de 12 % nas emissões de CO, 12 %, de matéria particulada e 20 % de hidrocarbonetos. Quanto à biodegradabilidade, a mistura é degradada duas vezes mais rapidamente que o diesel puro (6). Em relação à performance dos motores, o biodiesel pode ser adicionado ao diesel para melhorar propriedades como lubrificidade e número de cetano. Segundo a National Biodiesel Board (EUA) (7) mesmo em proporções inferiores a 1 % (v/v) a adição do biodiesel acarreta um aumento de até 65 % da lubrificidade. O biodiesel também pode ser utilizado como base na formulação de misturas tensoativas para adicionar álcool etílico ao diesel (e-diesel) (7).

Numerosos estudos apontam que o preço do produto é extremamente sensível ao preço da matéria-prima (4). O Ministério da Ciência & Tecnologia, em conjunto com a ANP, pretende viabilizar a produção e utilização do biodiesel como aditivo ao diesel no contexto brasileiro, e homologar a utilização de uma mistura de 5 % de biodiesel no diesel metropolitano até 2004. Para que isso seja possível é necessário ter não apenas as condições de processo apropriadas, mas selecionar adequadamente as matérias-primas a serem utilizadas, em termos de custos e fornecimento.

Dentre as peculiaridades do programa brasileiro de biodiesel destaca-se a intenção que uma fração razoável do biodiesel produzido seja por transesterificação etílica. Devido a grande disponibilidade de etanol no país e por ser este advindo de biomassa, não contribuindo, portanto, para o efeito estufa e permitindo um maior ajuste às recomendações do Protocolo de Kyoto (ao contrário do metanol que é obtido majoritariamente por via petroquímica, por conversão de matérias-primas fósseis).

Enquanto existem numerosos estudos sobre a transesterificação metílica de triglicérides (1, 3, 4, 6, 8-9), há relativamente poucos dados da produção de biodiesel etílico por transesterificação (3).

Neste trabalho, são utilizadas misturas de óleo de soja com óleo de fritura usado para a produção de biodiesel. Foi realizado um estudo exploratório com a realização de ensaios em 27 diferentes condições de transesterificação utilizando KOH como catalisador e etanol, utilizando como parâmetros a massa de catalisador, a relação molar entre o álcool e o óleo e acidez do meio reacional. Posteriormente, foi feita a seleção das condições que apresentaram maiores conversões e melhor separação dos produtos para o levantamento de curvas e estimação dos parâmetros cinéticos.

Experimental

Planejamento experimental

Para a produção de biodiesel foram utilizados como matéria-prima álcool etílico absoluto (VETEC), hidróxido de potássio em escamas, óleo de soja de fritura (matéria-prima de baixo custo) e óleo de soja refinado. Os

óleos utilizados foram caracterizados em termos de densidade, acidez e viscosidade, conforme apresentado na Tabela 1. Evitou-se ao máximo a contaminação com água tanto para os reagentes quanto para a vidraria utilizada buscando prevenir reações indesejáveis de saponificação.

Tabela 1. Caracterização das matérias primas utilizadas para a produção de biodiesel.

Matérias-Primas	Acidez (%)	Densidade (Kg / m ³)	Viscosidade (Pa.s, 20°C)
Óleo de soja	0,3	901	0,070
Óleo de fritura usado (soja)	4,0	905	0,082

A conversão das matérias-primas a biodiesel foi avaliada em relação aos seguintes parâmetros: a) proporção de óleo de fritura em relação ao óleo de soja, obtendo-se misturas com variados graus de acidez; b) a relação molar entre o óleo e o álcool foi ajustada a partir do volume de etanol utilizado em cada condição reacional; c) também foi avaliada a influência da concentração do catalisador básico (KOH), expressa em termos de massa de catalisador por massa de óleo, conforme apresentado na matriz de experimentos da tabela 2:

Tabela 2. Matriz de Experimentos.

Matérias-primas	% catalisador (p/p) ^[1]	Volume de Etanol (mL)	Relação Molar (etanol / óleo)	Acidez (%)
Óleo de soja	1,5, 2,0 ou 3,0	10, 20 ou 30	2,75, 5,5, ou 8,25	0,4
80 % óleo de soja	1,5, 2,0 ou 3,0	10, 20 ou 30	2,75, 5,5, ou 8,25;	1,2
20 % óleo de fritura				
60 % óleo de soja	1,5, 2,0 ou 3,0	10, 20 ou 30	2,75, 5,5, ou 8,25	1,8
40 % óleo de fritura (p/p)				

[1] calculada em relação à massa inicial do óleo.

Procedimento experimental:

a) **Determinação de acidez:** A acidez das amostras de óleo foi determinada por titulação contra uma solução de KOH, segundo prescrito pela norma americana ASTM D 664.

b) **Reação:** Para os ensaios de transesterificação, a 50 g das misturas oleaginosas foram adicionados quantidades variáveis de catalisador e etanol. Previamente, o hidróxido de potássio foi dissolvido no álcool. O processo foi efetuado em reator agitado e fechado com 250 mL de capacidade, a temperatura ambiente (298 K), por 80 minutos.

c) **Determinação de viscosidade:** Foi determinada utilizando um viscosímetro digital rotativo modelo Q-360M21, marca Quimis, segundo prescrito pelo manual do aparelho.

d) **Separação e Purificação dos produtos:** Foi efetuada com duas lavagens sucessivas com água destilada e posterior centrifugação. Em seguida, a fase orgânica foi separada e aquecida até completa evaporação do resíduo de etanol e água.

e) **Determinação de Conversão:** Por cromatografia gasosa, usando uma coluna capilar empacotada com polietileno glicol como fase estacionária Carbowax 20M. Foi utilizado heptadecanoato de metila como padrão interno, para determinar o conteúdo de ésteres, conforme descrito pela norma europeia pr EN 14103.

f) **Cinéticas:** Em frascos individuais, foram realizados experimentos de transesterificação, nas mesmas condições descritas para o item b, salvo que os tempos foram de 1, 3, 10, 30 e 60 minutos. Com intuito de interromper a reação foi adicionada quantidade suficiente de H₂SO₄ para neutralizar o catalisador. Os produtos foram separados conforme o item d, e a conversão determinada conforme o item e.

Resultados e Discussão

Em cerca de 60% dos ensaios realizados nas 27 condições reacionais utilizadas foram obtidas conversões superiores a 70%, sendo que em seis delas o rendimento foi superior a 95%. As condições reacionais que permitiram a obtenção dos melhores resultados em termos de conversão dos reagentes a biodiesel (X_a) são apresentadas na Tabela 3. As misturas foram identificadas utilizando a sigla BDN.

A partir dos dados da tabela, pode ser verificado que um fator importante para a completa conversão das matérias-primas a biodiesel é a alta razão molar etanol/óleo. Sendo cinco dos sete melhores resultados obtidos para a razão 8,25. Por outro lado, é interessante observar que as amostras BDN 21 e BDN 23, onde foram obtidas altas conversões utilizando-se menores razões etanol/óleo (5,5), foi utilizada a quantidade mínima de catalisador.

Em relação à influência da acidez, é sabido que óleos de elevada acidez favorecem a reação paralela de saponificação, quando utilizada a catálise básica homogênea, sendo recomendada a utilização de óleos com acidez inferior a 2,0 %. A utilização de um óleo com acidez de 4,0% corresponde a um óleo de fritura bastante degradado. Desta forma, a diluição de óleo de fritura em

óleo de soja viabiliza a produção do biodiesel de alta qualidade sendo obtida uma conversão de cerca de 99,5 % para um óleo com 1,2% de acidez, quando utilizada a razão molar etanol/óleo máxima e a mínima quantidade de catalisador (BDN 7). Já as amostras com maior teor de óleo de fritura (40%) apresentaram resultados desfavoráveis nas condições empregadas.

Tabela 3. Melhores condições reacionais para a transesterificação em termos de conversão a biodiesel (X_a).

Mistura	Ident.	Acidez (%)	Vol. Etanol (mL)	Relação (etanol / óleo)	Cat. (% p/p)	X _a (%)
20 % óleo de fritura	BDN 7	1,2	30	8,25	1,5	99,6
80 % óleo de soja						
20 % óleo de fritura	BDN 23	1,2	20	5,5	1,5	97,0
80 % óleo de soja						
Óleo de soja	BDN 21	0,4	20	5,5	1,5	97,5
Óleo de soja	BDN 18	0,4	30	8,25	2,0	99,0
Óleo de soja	BDN 19	0,4	30	8,25	1,5	97,7
Óleo de soja	BDN 30	0,4	30	8,25	3,0	99,8

A influência da quantidade de catalisador não foi tão grande quanto à observada em relação à razão molar etanol/óleo e acidez. Para a produção de biodiesel por catálise básica homogênea sabe-se que quantidades excessivas do catalisador, geralmente bases fortes, acabam por favorecer a reação de saponificação, principalmente quando combinadas a baixas razões molares etanol / óleo.

Estudos cinéticos anteriores utilizando metanol (1, 3, 4, 6, 8-9) ao invés de etanol para a produção de biodiesel, apontam: i) para um mecanismo de reação de segunda ordem para a concentração de óleo, ii) com variações significativas na taxa de reação dependendo da fonte oleaginoso utilizada como matéria-prima, iii) sendo geralmente a ordem de reação para a concentração do

álcool como sendo de ordem zero ou próximo a zero. A influência de um maior volume proporcional de álcool no meio reacional, (que corresponde a uma maior razão molar álcool/óleo), geralmente é associada mais ao efeito repressivo sobre a reação paralela de saponificação do que um efeito sobre a reação de transesterificação em si.

Para uma reação homogênea e a volume constante de etanol / triglicerídeo, Sendo C_a a concentração molar de óleo, C_b a concentração molar de etanol, α e β as ordens de reação referentes ao óleo e etanol, M a razão molar inicial dos reagentes, com a razão estequiométrica (b/a) de 3 e X_a a conversão do óleo, a expressão cinética da taxa pode ser escrita da seguinte maneira:

$$-r_a = k * C_a^\alpha * C_b^\beta$$

$$\frac{\partial X_a}{\partial t} = k * C_{a0}^\alpha * (1 - X_a)^\alpha * (M - 3 * X_a)^\beta$$

Equação 1: expressão de taxa para uma reação bimolecular homogênea a volume constante.

Admitindo como inicialmente válidas as considerações i, ii e iii, obteríamos pelo desenvolvimento da expressão de taxa, considerando $\beta \cong 0$, uma expressão da seguinte forma:

$$-r_a = k C_a^2$$

$$\frac{X_a}{1 - X_a} = k * C_{a0} * t$$

Equação 2: Desenvolvimento e integração da expressão de taxa para uma reação de segunda ordem, homogênea a volume constante.

Para verificar o ajuste dos dados experimentais ao modelo proposto, os resultados obtidos de conversão versus tempo foram utilizados para a elaboração da Figura 1 abaixo:

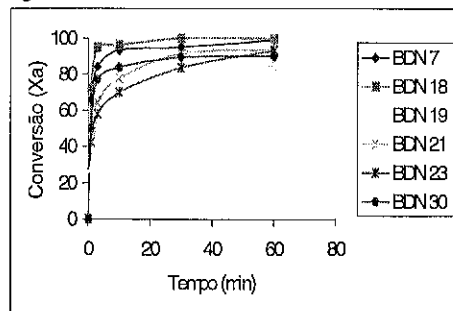


Figura 1. Conversão em relação ao tempo para as condições reacionais selecionadas.

Pode ser observada considerável semelhança entre as curvas cinéticas. Para a determinação e análise dos parâmetros cinéticos foi utilizado o modelo de segunda ordem descrito acima. O ajuste dos dados experimentais ao modelo foi avaliado pelo parâmetro estatístico R^2 (quadrado do coeficiente de correlação). Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros cinéticos calculados e o coeficiente R^2 , para as condições reacionais apresentadas na Figura 1. Na Figura 2 é apresentado um exemplo do ajuste linear utilizado para a determinação dos parâmetros aplicados a BDN 21.

Tabela 4. Parâmetros cinéticos e estatísticos obtidos a partir dos dados experimentais.

Misturas	Acidez	Cat. (% p/p)	Razão etanol/óleo	C_{a0} (mol/L)	k (mol/min * L)	R^2
BDN 7	1,2	1,5	8,25	0,713	1,831	0,9997
BDN 18	0,4	2,0	8,25	0,7096	3,651	0,996
BDN 19	0,4	1,5	8,25	0,8015	0,114	0,9837
BDN 21	0,4	1,5	5,5	0,7096	0,318	0,9936
BDN 23	1,2	1,5	5,5	0,8057	0,292	0,9947
BDN 30	0,4	3	8,25	0,7096	0,416	0,9839

O ajuste para um modelo de segunda ordem para o óleo foi satisfatório, embora para as condições reacionais referentes a BDN 19 e 30, o coeficiente R^2 na ordem de 0,98 é apenas regular. Os dados também apontam que a constante de velocidade k não é determinada por um único fator preponderante, mas por uma combinação complexa de vários parâmetros.

Para os dados referentes a BDN 18, pode-se ressaltar que a combinação de uma baixa acidez, máxima relação molar etanol/óleo e quantidade intermediária de catalisador, permitiram obter uma constante cinética de cerca de uma ordem de grandeza superior as obtidas nas outras condições reacionais (excetuando-se BDN 7). Isto é um dado extremamente relevante para o aproveitamento em escala do processo visto que a redução do tempo de residência nos reatores agitados representa uma significativa redução de custos com energia e do processo como um todo.

É de interesse também a combinação entre os experimentos BDN 7 e BDN 19. Ambos apresentam os mesmos parâmetros reacionais, variando-se apenas a acidez, que é maior na condição BDN 7 pela adição de

óleo de fritura na proporção de 20 % na mistura, sendo a taxa reacional para BDN 7 cerca de uma ordem de grandeza superior a de BDN 19. Isso é um indicativo, de que em condições adequadas, a adição de óleo de fritura, que sempre é associado à reação indesejável de saponificação, pode ter um efeito benéfico sobre os parâmetros cinéticos da reação de transesterificação. No óleo de fritura estão presentes íons metálicos, precursores de radicais livres e compostos de alto poder catalítico como peróxidos e hidroperóxidos. Esses compostos podem estar favorecendo a reação de transesterificação. Isto será investigado na seqüência deste trabalho. O mesmo efeito não é observado entre BDN 21 e BDN 23, onde também o único fator que varia é a acidez, mas a razão etanol/óleo é menor. Nesse caso, provavelmente ocorre uma sobreposição entre o efeito positivo do óleo de fritura (iniciadores da reação) e o efeito negativo (acidez elevada gerando alguma saponificação).

Outro dado interessante, é que o bom ajuste observado dos dados experimentais da transesterificação etílica ao modelo cinético de segunda ordem para óleo e ordem zero para o álcool, é um indício de que o mecanismo reacional é semelhante ao observado para a transesterificação metílica. Em todo caso, a continuidade deste trabalho será um estudo mais aprofundado do mecanismo reacional envolvido nesta reação.

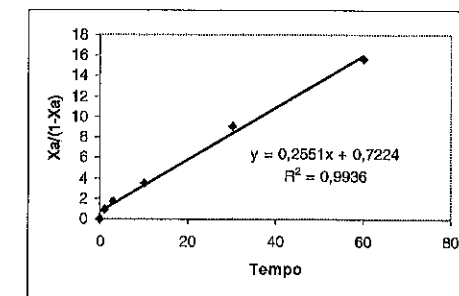


Figura 2. Determinação de parâmetros cinéticos e estatísticos a partir da linearização da equação de taxa.

Conclusões

A adição controlada de óleo de fritura ao óleo de soja não prejudica a especificação final do biodiesel etílico em termos de teor de ésteres. A especificação europeia (prEN 14214) exige teor acima de 96,5%.

Em termos de taxa de reação, a adição de quantidades controladas de óleo de fritura favorece o aumento de velocidade, desde que sejam utilizadas altas razões etanol/óleo.

A utilização modelo de segunda ordem em relação ao óleo e ordem zero em relação ao álcool, a semelhança do que é proposto pela literatura para a transesterificação

metílica, permitiu um bom ajuste dos dados experimentais. Esse resultado é um indício de que o mecanismo reacional envolvido na transesterificação etílica é análogo ao da transesterificação metílica.

Agradecimentos

A Agência Nacional do Petróleo e ao CNPq pelas bolsas concedidas e pelo apoio indispensável para a realização do projeto. Também a Petrobrás e FINEP pelos recursos financeiros disponibilizados.

Referências Bibliográficas

1. G. Antolín; F. V. Tinaut; Y. Briceño; V. Castaño; C. Pérez; A. I. Ramírez; *Bioresource Technology*, 2002, Vol. 82, 2, 111-114.
2. M. Bender; *Bioresource Technology*, 1999, 70, 81-87
3. H. Fukuda; A. Kondo; H. Noda; *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2001, Vol. 92 No 5, 405-416
4. R. González Gomez; R. Howard-Hildige; J. J. Leahy; B. Rice; *Fuel*, 2002, 81, 33-39
5. W. Korbitz; *Renewable Energy*, 1999, 16, 1078-1083.
6. D. Kusdiana; S. Saka; *Fuel*, 2001, 80, 693-698
7. National Biodiesel Board <www.biodiesel.org>
8. A. V. Tomasevic; S. S. Siler-Marinkovic; *Fuel Processing Technology*, 2002, 1588, in press
9. G. Vicente; A. Coteron; M. Martinez; J. Aracil; *Industrial crops and products*, 1998, 29-35



Catalisadores de Co e Ag/Co suportados em alumina para a decomposição de NO

Marina Simionato¹, Marcelo S. Batista¹, Elisabete M. Assaf^{1*}

Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos. Av. Trabalhador São-carlense, 400, São Carlos-SP, Brasil, CEP: 13560-970. e-mail: eassaf@iqsc.usp.br

Resumo-Abstract

O efeito da adição de prata como promotor em catalisadores de óxido de cobalto suportado em alumina foi investigado para a reação de decomposição do NO. Catalisadores de Co/Al₂O₃ e Ag/Co/Al₂O₃ foram preparados por impregnação com excesso de solvente e caracterizados por espectrofotometria de emissão atômica por plasma induzido, espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX), fisissorção de nitrogênio e redução à temperatura programada com H₂ (RTP-H₂). Os resultados de DRX e espectroscopia Raman indicaram a existência da fase Co₃O₄ e os picos obtidos nas curvas de RTP-H₂ foram atribuídos à redução de Co₃O₄ e das espécies Co³⁺ e Co²⁺ interagindo com a alumina. As reações de decomposição de NO mostraram que os sítios Co⁰ são altamente seletivos à formação de N₂ e O₂. A adição de prata como promotor nos catalisadores Co/Al₂O₃ aumenta significativamente a conversão de NO em N₂, e foi observado que existe uma razão molar Ag/Co ótima em torno de 0,04.

The effect of the addition of the silver as promoter on alumina-supported cobalt oxide catalysts was investigated to NO decomposition reactions. Co/Al₂O₃ e Ag/Co/Al₂O₃ catalysts were prepared by impregnation method and characterized by inductively coupled plasma spectrometry, Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption and temperature programmed reduction (H₂-TPR). XRD and Raman spectroscopy results indicated the presence of Co₃O₄ and the peaks obtained from TPR-H₂ were attributed to the reduction of Co₃O₄ and Co³⁺ e Co²⁺ species interacting with alumina. NO decomposition reactions showed that the Co⁰ sites active are highly selective to the formation of N₂ and O₂. The addition of silver as promoter on Co/Al₂O₃ catalysts increased significantly the conversion of NO to N₂ and was observed that exist a optimal Ag/Co ratio around 0,04.

Introdução

Os óxidos de nitrogênio (NOx) são poluentes que contribuem para a formação da chuva ácida, causam a formação de ozônio na troposfera por oxidação fotoquímica e afetam o sistema respiratório humano (1). Assim, há necessidade de aperfeiçoar a tecnologia para o abatimento de NOx de origem estacionária e automotiva. A decomposição direta é um dos caminhos mais atrativos para a solução deste problema, devido ao fato desta reação não requerer a adição de agentes redutores.

Diversos sistemas catalíticos têm sido estudados para a reação de decomposição, como os catalisadores de metais nobres, os óxidos metálicos, os baseados em zeólitas (2) e as perovskitas (3). Em particular, o catalisador Cu/ZSM-5 é o mais pesquisado para esta reação e utilizado como referência no estudo de novos materiais. No entanto, este catalisador apresenta algumas desvantagens como a

inibição por oxigênio e, principalmente, a desativação em presença de vapor de água e compostos de enxofre (4). Segundo Pârvulescu et al. (5), que apresentam resultados da decomposição do NO sobre vários metais de transição, o cobalto é considerado o mais ativo para esta reação. Entretanto, o principal obstáculo para a reação de decomposição de NO é a adsorção de átomos de oxigênio produzidos pela dissociação do NO sobre os sítios do catalisador, o que leva a um auto-envenenamento durante a decomposição e, consequentemente, a um decaimento na atividade do catalisador (6).

Hamada et al. (7) verificaram que a adição de pequenas quantidades de prata ao Co₃O₄ mássico reduz a inibição da reação causada pelo oxigênio. Então, catalisadores Ag/Co/Al₂O₃ poderiam aumentar a área superficial destes metais.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar o teor de cobalto e prata sobre alumina na reação de decomposição do NO.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores Co/Al₂O₃ foram preparados pelo método de impregnação com excesso de solvente, utilizando solução aquosa de Co(NO₃)₂·6H₂O e γ-Al₂O₃ como suporte. O excesso de água foi removido em um rotaevaporador, o sólido foi seco a 60 °C por 24 h e calcinado em atmosfera oxidante a 650 °C por 3 h. A adição de prata sobre os catalisadores Co/Al₂O₃ foi realizada pelo mesmo método, utilizando solução de AgNO₃. Após a preparação, o sólido foi seco a 60 °C por 24 h e calcinado em atmosfera oxidante a 650 °C por 3 h.

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores Co/Al₂O₃ e Ag/Co/Al₂O₃ calcinados foram caracterizados por espectrofotometria de emissão atômica por plasma induzido (ICP), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e redução à temperatura programada com H₂ (RTP-H₂).

Os teores dos metais nos catalisadores foram determinados através de ICP em um espectrofotômetro Perkin Elmer.

Por DRX, as amostras foram analisadas em um equipamento Rigaku, utilizando radiação Kα do cobre, percorrendo 2 °/min, de 3° a 80° (2θ).

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Jobin-Yvon, operado com potência de 73 μW, utilizando uma projeção contínua de um laser de Ar⁺ (5145 Å) sobre a amostra exposta ao ar, na temperatura ambiente, um policromador triplo acoplado a um microscópio e uma câmara CCD para a detecção.

A área superficial dos catalisadores foi determinada por fisissorção de N₂ a 77 K, utilizando a equação de B.E.T em um equipamento Quantachrome Nova 2.0.

Nas análises de RTP-H₂, foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 25 °C até 1000 °C e o gás redutor foi uma mistura de 5% H₂/N₂. O consumo de H₂ foi medido em um detector de condutividade térmica.

Ensaios Catalíticos

Os catalisadores Co/Al₂O₃ e Ag/Co/Al₂O₃ foram avaliados na reação de decomposição do NO em uma temperatura de 500°C. Estes testes catalíticos foram realizados em um reator de quartzo com leito fixo, utilizando 150 mg de catalisador. Antes da reação, os catalisadores foram ativados a 750°C sob fluxo de H₂ durante 45 minutos. Em seguida, os catalisadores foram resfriados sob fluxo de He até a temperatura da reação. Durante a reação, o reator foi alimentado com 30

mL/min. de uma mistura contendo 0,96% de NO em He. O efluente do reator foi separado a 30°C, utilizando duas colunas empacotadas em série, uma coluna Porapak N (2mx1/8") e uma peneira molecular 13 X (3mx1/8"), e hélio como gás de arraste. Os produtos foram analisados em um cromatógrafo com detector de condutividade térmica. A conversão do NO foi calculada através da formação de N₂ de acordo com a equação: % X_{NO} = 2 [N₂] x 100 / [NO]₀, onde [N₂] = moles de N₂ formado e [NO]₀ = moles de NO alimentados ao reator.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

A Tabela 1 mostra os resultados de análise química e área superficial dos catalisadores Co/Al₂O₃ e Ag/Co/Al₂O₃. Nesta tabela, observa-se que, a área superficial diminui em função do aumento do teor de cobalto nas amostras, enquanto que, os teores baixos de prata adicionados aos catalisadores Co/Al₂O₃, praticamente não alteram os valores das áreas.

Tabela 1. Composição química e área superficial dos catalisadores

Amostra	Teor mássico de metal ^a (%)		S _{BET} (m ² /g)
	Ag	Co	
Co(5)	-	5,1	164
Ag(0,5)/Co(5)	0,3	5,0	158
Ag(1,0)/Co(5)	1,1	4,8	158
Co(9)	-	8,9	145
Ag(0,5)/Co(9)	0,5	8,7	141
Ag(1,0)/Co(9)	1,1	8,6	142

^a obtido por ICP

Na Figura 1 são apresentados os resultados de DRX dos catalisadores Co/Al₂O₃ e Ag/Co/Al₂O₃. Nesta figura pode-se observar que os difratogramas apresentam picos de maior intensidade em 2θ = 36,8°; 65,5°; 31,6°, 59,5° e 19,2°. Como os ângulos de difração do Co₃O₄ e do CoAl₂O₄ são muito próximos (8), através desta técnica não é possível afirmar qual destas espécies foi formada.

Nos difratogramas não foi observada a presença de picos correspondente a Ag₂O (2θ = 38,6°, 50,4°, 66,7°). Segundo Luo et al. (9), os picos referentes a Ag₂O apenas são observados em catalisadores Ag/Al₂O₃ com teores de prata superiores a 15%.

Na Figura 1, devido aos baixos teores de prata não foram observados, também, picos relacionados à presença de AgCoO₂ (2θ = 37,6°; 65,3°; 41,4° e 29,2°). Esta espécie poderia ser formada pela interação Ag-Co.

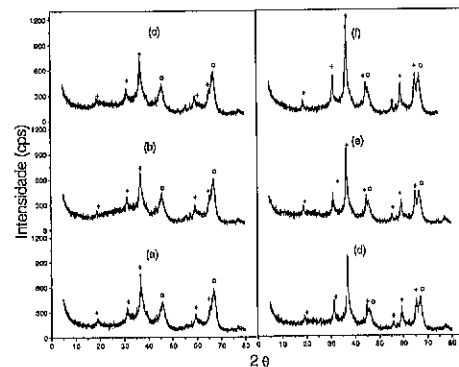


Figura 1. Difratoogramas dos catalisadores. (a) Co(5), (b) Ag(0,5)/Co(5), (c) Ag(1)/Co(5), (d) Co(9), (e) Ag(0,5)/Co(9), (f) Ag(1)/Co(9), + Co_3O_4 , o Al_2O_3 .

Na Figura 2 podem ser observados os espectros Raman dos catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ag}/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Nestes espectros são observadas bandas em 670, 507, 470 e 182 cm^{-1} , as quais coincidem com as bandas do Co_3O_4 . Nos espectros Raman dos catalisadores estudados não foram observadas bandas em 753 cm^{-1} e 412 cm^{-1} , que caracterizam a presença do CoAl_2O_4 (10).

Assim, associando os resultados de DRX com as análises de Espectroscopia Raman, podemos confirmar a presença de Co_3O_4 .

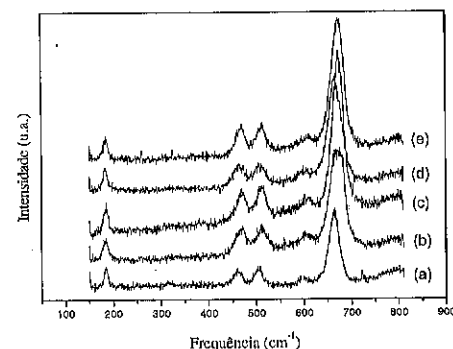


Figura 2. Espectros Raman dos catalisadores. (a) Co_3O_4 , (b) Co(5), (c) Ag(1)/Co(5), (d) Co(9), (e) Ag(1)/Co(9).

Os perfis de RTP- H_2 dos catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ag}/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ são mostrados na Figura 3. Nesta figura observa-se que os catalisadores apresentam picos de redução em 460 °C, 630 °C e 770 °C. Segundo Arnoldy e Moulijn (11), o pico em 460 °C é atribuído à redução cristalinidade de Co_3O_4 ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \cdot \text{Co}^0$) e os picos em 630 °C e 770 °C, correspondem à redução de espécies Co^{3+}

(Co_3O_4) e Co^{2+} que interagem com o suporte, respectivamente.

A redução do Ag_2O ocorre a 120 °C, no entanto, devido ao baixo teor deste metal, na Figura 3, o pico correspondente a esta redução praticamente desaparece. Nos catalisadores $\text{Ag}/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, foi observado que a prata favorece a redução dos óxidos de cobalto. Segundo Luo et al. (9), o óxido de prata reduzido dissocia moléculas de H_2 , facilitando a redução das espécies de cobalto.

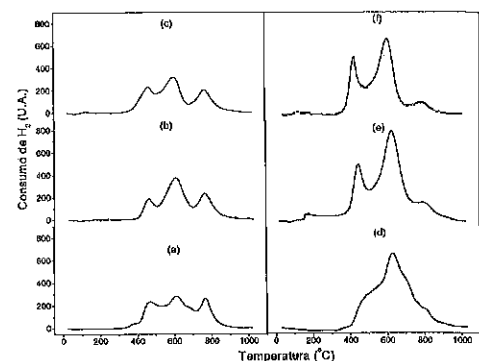


Figura 3. Perfis de RTP- H_2 dos catalisadores. (a) Co(5), (b) Ag(0,5)/Co(5), (c) Ag(1)/Co(5), (d) Co(9), (e) Ag(0,5)/Co(9), (f) Ag(1)/Co(9).

Ensaio Catalítico

Foi observado que a espécie Co_3O_4 ($\text{CoO} \times \text{Co}_2\text{O}_3$), presente no catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ não ativado, não apresentou atividade para a reação de decomposição do NO, sendo o Co^0 considerado o sítio ativo para tal reação. Estes resultados não estão mostrados neste trabalho.

Nas Figuras 4 e 5 são apresentados os resultados da decomposição de NO em N_2 sobre catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ag}/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Durante as reações, não foi observada a formação de N_2O , mostrando que os sítios Co^0 são altamente seletivos à formação de N_2 e O_2 . Pode-se observar que no início da reação, o catalisador $\text{Co}(5)/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou atividade ligeiramente superior a do catalisador $\text{Co}(9)/\text{Al}_2\text{O}_3$. Embora o catalisador $\text{Co}(9)/\text{Al}_2\text{O}_3$ possua um maior teor de cobalto, ele apresenta, também, um maior tamanho de partículas de cobalto na superfície da alumina, comparada com as partículas presentes no catalisador $\text{Co}(5)/\text{Al}_2\text{O}_3$. O tamanho das partículas de Co_3O_4 , calculado através da equação de Scherrer (12) foi de 45 Å e 114 Å para $\text{Co}(5)/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}(9)/\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. Como a reação de decomposição ocorre na superfície da partícula de cobalto, no catalisador $\text{Co}(9)/\text{Al}_2\text{O}_3$, as maiores partículas apresentam uma área superficial menor do que a área das partículas presentes no catalisador $\text{Co}(5)/\text{Al}_2\text{O}_3$, e consequentemente, menor atividade.

Nas Figuras 4 e 5 pode ser observado, também, que os catalisadores $\text{Ag}/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentaram níveis de conversão de NO em N_2 maiores que os dos catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Essa maior atividade pode ser devida a interação Ag-Co formando sítios mais ativos que os sítios de Co^0 . A interação da prata com o cobalto pode modificar a densidade eletrônica do cobalto, facilitando a adsorção do NO.

Hamada et al. (6) trabalharam com catalisadores $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ e, também, verificaram que os sítios Ag-Co são os mais ativos para a decomposição do NO. No entanto, estes catalisadores, $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$, foram menos ativos (convertem 0,6 mL de NO/min/gcat) do que os catalisadores $\text{Ag}/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ usados em nosso trabalho (convertem 10 mL de NO/min/gcat). Este resultado sugere que a dispersão do cobalto é um fator importante na decomposição do NO.

Através da Figura 4, nota-se que os catalisadores $\text{Ag}(1,0)/\text{Co}(5)/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ag}(0,5)/\text{Co}(5)/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentaram níveis de conversão próximos, apesar de razões molares Ag/Co diferentes. No entanto, na Figura 5, observa-se que para os catalisadores com 9% de cobalto a adição da prata não conduz aos mesmos resultados apresentados para o catalisador com 5% Co.

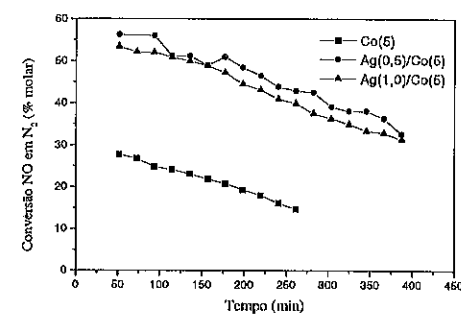


Figura 4. Conversão de NO em N_2 em função do tempo de reação.

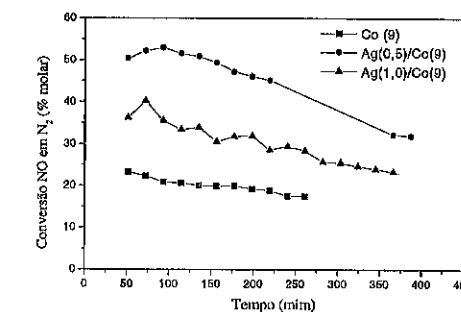


Figura 5. Conversão de NO em N_2 em função do tempo de reação.

Os resultados apresentados podem inferir que existe uma relação molar Ag-Co que pode levar a uma conversão máxima de NO.

Na Figura 6 pode-se verificar que a melhor relação Ag/Co está em torno de 0,04. Este resultado concorda com os apresentados por Hamada et al. (6), os quais observaram que a melhor conversão de NO para N_2 foi obtida em um catalisador $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ com relação molar 0,05.

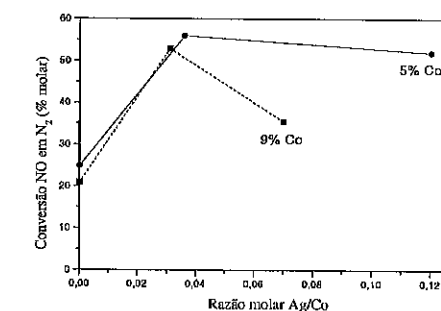


Figura 6. Efeito da razão Ag/Co na atividade catalítica.

A queda da atividade catalítica, observada para todas as amostras ocorre devido à oxidação dos sítios ativos Co^0 e Co-Ag pelos átomos de oxigênio, produzidos na reação. Esta interpretação é suportada pelo fato do catalisador não reduzido não apresentar atividade.

Embora a decomposição de NO deveria apresentar produtos com razão equimolar de N_2 e O_2 , a quantidade de O_2 detectada foi sempre menor que a obtida para N_2 . Isto leva a hipótese de estar sendo formado o composto NO_2 , através da reação entre o NO não decomposto e o O_2 produzido (reação 1), que é favorecida pelas baixas temperaturas.



Conclusões

As técnicas de DRX e espectroscopia Raman indicaram a presença de Co_3O_4 ($\text{CoO} \times \text{Co}_2\text{O}_3$) e redução à temperatura programada apresentou picos de redução de Co_3O_4 e de espécies Co^{3+} e Co^{2+} interagindo com a alumina, formando aluminatos não estequiométricos. Os resultados das reações indicam que a decomposição de NO a 500 °C, ocorre sobre o Co^0 e a adsorção do O_2 produzido na decomposição nos sítios ativos leva a uma diminuição da atividade dos catalisadores. A adição de prata como promotor aumenta significativamente a atividade catalítica do catalisador, sendo que a interação Ag-Co pode levar a formação de sítios mais ativos para a reação, devido à modificação na densidade eletrônica do

cobalto. Os catalisadores $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ag/Co/Al}_2\text{O}_3$, são seletivos à formação de N_2 e O_2 .

Agradecimentos

Os autores agradecem ao DEQ-UFSCar e ao Grupo de Física Aplicada da UNICAMP pelo auxílio na caracterização dos catalisadores, e ao CNPq e a Fapesp, pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Y. Yokoi, H. Uchida *Catal. Today* **1998**, *42*, 167.
2. M. Yamoto, H. Hamada *Catal. Today* **1991**, *10*, 57.
3. C. Tofan, D. Klvana, J. Kirchnerova *Appl. Catal. A* **2002**, *226*, 225.
4. S. Naito, M. Ywahashi, I. Kawakami, T. Miyao *Catal. Today* **2002**, *73*, 355.
5. V. I. Părvulescu, P. Grange, B. Dclmon, *Catal. Today* **1998**, *46*, 233.
6. A. M. Pisanu, C. E. Gigola *Appl. Catal. B* **1999**, *20*, 179.
7. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito *Chem. Letters*, **1990**, 1069.
8. JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standars, International Center of Diffraction Data, Pensilvânia USA, 1994 (CD-ROM).
9. M-f Luo, X-x Yuan, X-m Zheng *Appl. Catal. A* **1998**, *175*, 121.
10. B. Jongsomjit, J. G. Goodwin Jr. *Catal. Today* **2002**, *77*, 191.
11. P. Arnoldy; J. A. Moulijn *J. Catal.* **1985**, *93*, 38.
12. A. R. West *Solid State Chemistry and Its Applications*, **1985**. Ed. John Wiley & Sons Ltd.



Combustão Catalítica do Metano a Partir de Catalisadores Tipo $\text{Co}^{\gamma}\text{-Al}_2\text{O}_3$ Preparados Pelo Método Sol-Gel

Flávia E. Trigueiro¹, Carlos Eduardo G. de Carvalho¹, Cláudio M. Ferrelra², Wilma de A. Gonzalez³, Jean-Claude Volta³, Paulo Gustavo P. de Oliveira³

¹IME - Instituto Militar de Engenharia - Pça. General Tibúrcio, 80, Praia Vermelha, CEP22290-270 (frig@terra.com.br)

²INT - Instituto Nacional de Tecnologia - LACAT - Av. Venezuela, 82, Pça Mauá, CEP 20081-310, Rio de Janeiro

³IRC - Institut de Recherches sur la Catalyse - 2 Av. Albert Einstein 69626, Villeurbanne, Cédex, France

Resumo-Abstract

Neste trabalho, uma série de catalisadores do tipo $\text{Co}^{\gamma}\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparados pelo método sol-gel, foram testados frente à reação de combustão total do metano e caracterizados a partir de técnicas como difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-VIS/DRS), espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), quimissorção de N_2 (BET) e ressonância magnética nuclear de ^{27}Al (RMN de ^{27}Al). Verificou-se que a atividade catalítica depende intimamente do teor de Co nos catalisadores, tendendo a ser maior para teores mais elevados. Tal fato pode estar relacionado à natureza da fase de Co presente nos catalisadores, a qual varia com o teor de Co. Na amostra contendo cerca de 2,4%, em peso, de Co, a fase predominante é o espinélio CoAl_2O_4 , resultante da forte interação entre o Co e alumina, proporcionada pelo método sol-gel. Com o aumento do teor de Co, verificou-se a formação de Co_3O_4 , responsável pelo aumento da atividade catalítica.

In this work, a series of catalysts of the type $\text{Co}^{\gamma}\text{-Al}_2\text{O}_3$, prepared by sol-gel method, were tested on the reaction of methane total combustion, and characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-VIS/DRS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), N_2 adsorption (BET), and nuclear magnetic resonance of ^{27}Al (NMR ^{27}Al). Results indicated that the catalytic activity closely depends on Co content of the catalysts, which tends to be higher as Co loading increases. This may be related to the nature of Co phase present on catalysts, which varies with Co content. In the sample containing almost 2.4%, in weight, of Co, the cubic spinel structure of CoAl_2O_4 is the predominant phase, as a result of the strong interaction between Co and alumina provided by sol-gel method. As the Co content increases, the Co_3O_4 phase appears, which is responsible for catalytic activity increase.

Introdução

A combustão catalítica do gás natural, cujo principal componente é o metano, vem sendo considerada como uma alternativa à produção de energia. Tal fato deve-se, essencialmente, à possibilidade de obtenção de energia sem a emissão de altos níveis de gases poluentes derivados da combustão, tais como CO_2 e NO_x .

Entretanto, como o processo de combustão requer altas temperaturas, a busca por um catalisador que alie elevadas atividade e estabilidade térmica é um grande desafio. Os catalisadores de metais nobres têm se mostrado os mais ativos; porém, apresentam desvantagens como alto custo e baixa estabilidade térmica [1,2]. Outras alternativas são os hexaaluminatos, os quais são menos ativos a baixas temperaturas [3] e as perovskitas [4,5], que apresentam baixa área específica. Sabe-se que o Co_3O_4 é ativo frente à reação de oxidação

total do metano [6]. No entanto, um processo de sinterização é iniciado a partir de temperaturas na faixa de 530°C , diminuindo sua atividade catalítica. A literatura tem buscado suportes adequados como uma forma de se promover uma maior estabilidade térmica à fase de cobalto. Neste ponto, o método sol-gel pode ser empregado como uma ferramenta potencial, uma vez que permite o desenvolvimento de sólidos homogêneos, com elevada pureza, alta área específica, distribuição de tamanho de poros bem definida e maior estabilidade térmica. Neste trabalho, uma série de catalisadores tipo $\text{Co}^{\gamma}\text{-Al}_2\text{O}_3$, contendo diferentes teores de Co, foi preparada empregando-se o método sol-gel. As propriedades texturais, estruturais e catalíticas dos catalisadores foram estudadas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de ^{27}Al (RMN),

quimissorção de N_2 (BET), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).

Experimental

Preparo dos Catalisadores

Os catalisadores à base de alumina foram preparados pelo método sol-gel, a partir de isopropóxido de alumínio (AIP; Aldrich). A hidrólise do AIP foi conduzida em meio aquoso, a uma razão molar água/AIP = 100, a 90°C, por 30 min. Em seguida, adicionou-se HNO_3 5 M (Merck, PA) até que um sol límpido e transparente foi obtido (pH \approx 1,0). O sol é, então, mantido a 90°C, por 2,5 h. Após esse período, adicionou-se NH_4OH (Vetec, PA) até a formação de um gel transparente. O gel foi envelhecido por 2 h, a 90°C, e por 7 dias, à temperatura ambiente. O gel envelhecido foi seco, em mufla, a 110°C (24 h) e, posteriormente, calcinado a 550°C, por 2 horas, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. No caso dos catalisadores contendo cobalto, adicionou-se o sal $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ após a formação do sol.

O padrão Co_3O_4 foi preparado mediante a calcinação de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a 500°C, por 6 horas, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

Caracterização Físico-Química

Os teores de Co nos catalisadores foram determinados por gravimetria.

A área específica BET dos catalisadores foi determinada em um analisador ASAP 2010, da Micromeritics.

As fases cristalinas presentes nos catalisadores foram identificadas por difração de raios X (DRX), em difratômetro Bruker AXS D5005, equipado com monocromador secundário curvo de grafite perolizado, detector de estado sólido NaI, goniômetro em velocidade de 0,02 graus/s e contagens de 1,0 s por passo. Os difratogramas obtidos foram interpretados digitalmente por comparação com padrões contidos no ICDD - 1996, em software Bruker AXS Diffracplus.

Os espectros na região do infravermelho (IV) foram obtidos em equipamento da Perkin Elmer, modelo 1710, com transformada de Fourier. As amostras foram misturadas a KBr ultrapuro em uma razão de 1:30.

As análises de espectroscopia por reflectância difusa (DRS) na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) foram realizadas em um equipamento Cary500, versão 8.01, na faixa de 200-800 nm, empregando-se sulfato de bário como referência.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al (RMN de ^{27}Al) foram obtidos no espectrômetro Bruker DSX400, com rotação no ângulo mágico (velocidade de rotação de 10 kHz e sonda tripla de 4 mm), utilizando-se uma sequência a um só pulso.

Os espectros de XPS foram obtidos no espectrômetro ESCALAB 200R-VG Scientific, com uma fonte de

raios-X Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) com uma fenda de 1 mm e energia de 50 eV. As amostras foram depositadas sob irídio para análise. O efeito de cargas foi corrigido em relação à Al2p (74,0 eV).

Avaliação Catalítica

Os catalisadores foram testados frente à reação de combustão total do metano. Para tal, uma mistura de catalisador e SiC, em uma razão mássica 1:9 (200 mg de catalisador), foi acondicionada em um reator de quartzo em forma de U, operando sob pressão atmosférica. O reator foi alimentado com uma mistura gasosa contendo 2,5% de CH_4 e 10% de O_2 balanceado com N_2 . O experimento foi realizado variando-se a temperatura de 300 a 600°C, mantendo-se uma vazão constante de 100,0 mL/min. Os reagentes e os produtos foram analisados através de um cromatógrafo conectado à linha, modelo Agilent 6890A, equipado com um detector TCD e duas colunas conectadas em série (Porapak e penicila molecular). No caso do catalisador de óxido de cobalto puro, a diluição em SiC foi de 2:8, mantendo-se as demais condições.

Resultados e Discussão

Propriedades Texturais

Na Tabela I são mostrados os dados referentes à composição química, área específica e tamanho de poros dos catalisadores estudados.

Tabela I. Composição química e propriedades texturais dos catalisadores.

Catalisador	% Co (p/p)	Área BET (m^2/g)	Diâmetro médio de poros (Å)	Cor do sólido (após calcinação)
$\gamma-Al_2O_3$	—	259	51	branco
CoAl2	2,44	257	60	azul
CoAl4	4,51	191	52	preto
CoAl9	9,24	213	55	Preto
Co_3O_4	—	5	—	Preto

CoAl2, CoAl4 e CoAl9 referem-se às amostras tipo $Co/\gamma-Al_2O_3$, contendo cerca de 2,44, 4,51 e 9,24% (em peso) de Co, respectivamente.

Nota-se que a alumina preparada por sol-gel possui uma área específica elevada de 259 m^2/g . Com a adição de cobalto à alumina, ocorre uma diminuição do valor da área, variando de 257 a 191 m^2/g , dependendo do teor. No entanto, uma correlação direta entre o teor de Co adicionado e a área específica não pode ser estabelecida. De fato, cada catalisador foi obtido a partir de uma preparação isolada, ao contrário do que ocorre frequentemente com catalisadores preparados por

impregnação, os quais são obtidos partindo-se de uma única fonte de alumina. Observa-se, também, que a área específica do Co_3O_4 é bastante inferior.

Propriedades Estruturais

- Difração de Raios X

A Figura 1 mostra os difratogramas dos catalisadores de $Co/\gamma-Al_2O_3$ (CoAl2, CoAl4 e CoAl9), do padrão de óxido de cobalto (Co) e da alumina pura (Al). No caso da amostra padrão de óxido de cobalto, a análise por DRX revelou um material cristalino, correspondente à fase Co_3O_4 , com estrutura do tipo espinélio. Já a amostra de alumina apresentou um difratograma característico de um material parcialmente amorfo, correspondente à fase γ -alumina.

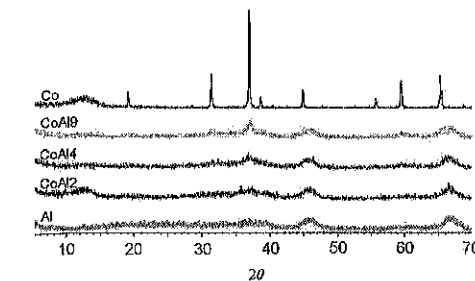


Figura 1. Difratogramas dos catalisadores: Al ($\gamma-Al_2O_3$); CoAl2; CoAl4; CoAl9, Co (Co_3O_4).

Com a adição de Co à alumina, verifica-se a intensificação do sinal em $2\theta = 37^\circ$ relativo ao plano (311) de Co_3O_4 , que tende a ser maior à medida que o teor de Co aumenta (Figura 1 - CoAl2, CoAl4, CoAl9). Nas amostras CoAl4 e CoAl9, nota-se, ainda, o aparecimento de outros sinais em $2\theta = 19^\circ, 32^\circ$ e 59° , aproximadamente. Tal fato pode ser um indicativo da formação de Co_3O_4 , e/ou $CoAl_2O_4$, que se torna mais expressiva com o aumento do teor de Co na alumina. Entretanto, a distinção entre as duas fases é difícil de ser feita unicamente a partir técnica de difração de raios-X, uma vez que ambas as fases possuem estrutura espinélica e, conseqüentemente, difratogramas muito parecidos [7]. Não foi observado nenhum sinal relativo à fase de CoO (óxido de cobalto II).

- Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho (IV) das amostras de $Co/\gamma-Al_2O_3$, da alumina pura e do óxido de cobalto são mostrados na Figura 2. O espectro da amostra de óxido de cobalto apresenta um duplete intenso em, aproximadamente, 665 e 574 cm^{-1} , associado às vibrações típicas das ligações Co-O do espinélio Co_3O_4 [8]. No caso da alumina pura, verifica-se a presença de bandas na região de 3465, 1635, 769 e 593 cm^{-1} . A banda larga em

3465 cm^{-1} é atribuída à vibração dos grupos hidroxila da alumina e/ou de moléculas de água fisissorvida no KBr. As bandas em 769 e 593 cm^{-1} são associadas às vibrações das ligações tipo Al-O. O espectro da amostra CoAl2 possui aspecto bastante similar ao da alumina pura, não apresentando nenhuma banda relativa a vibrações de ligações tipo Co-O ou Co-Al. Entretanto, com o aumento do teor de Co (amostra CoAl4), além das bandas relativas à vibração dos grupos hidroxila da alumina, verifica-se uma leve tendência da banda larga na região de 570-600 cm^{-1} tornar-se mais pontiaguda, centrando-se em 574 cm^{-1} , aproximadamente. Na amostra CoAl9, onde o teor de Co é ainda maior, a presença de cobalto é melhor observada, notando-se o aparecimento efetivo de um duplete em 574 e 666 cm^{-1} , aproximadamente. Tal fato é uma clara indicação da presença da fase espinélica de Co_3O_4 nas amostras com teores mais elevados de Co.

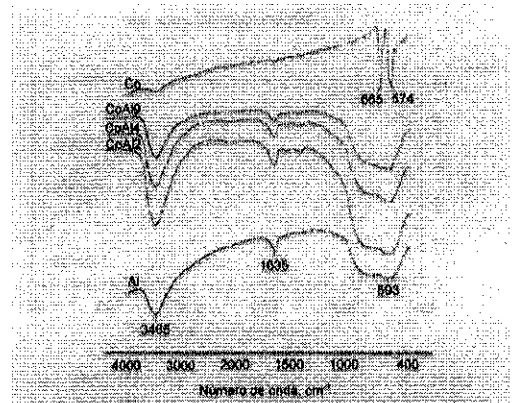


Figura 2. Espectros na região do infravermelho dos catalisadores: Co (Co_3O_4); Al ($\gamma-Al_2O_3$); CoAl9; CoAl4; CoAl2.

Em nenhum dos espectros das amostras $Co/\gamma-Al_2O_3$, foi possível identificar a presença da fase espinélica $CoAl_2O_4$, que, segundo a literatura [9], apresentaria um duplete característico em 675 e 567 cm^{-1} . A banda que aparece em torno de 1385 cm^{-1} nos espectros de todas as amostras de $Co/\gamma-Al_2O_3$, indica resquícios de NO_2 remanescentes da etapa de preparo dos catalisadores contendo cobalto.

- Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

As análises espectroscópicas na região do ultravioleta-visível (UV-VIS), por reflectância difusa, indicam a formação de diferentes espécies de Co, em ambientes tetraédrico e octaédrico (Figura 3). Estes ambientes podem estar associados a diferentes graus de policondensação ou, até mesmo, a espécies tetraédricas isoladas. O espectro da amostra óxido de cobalto puro (Figura 3 - Co) apresenta bandas em torno de 380 e 710 nm, frequentemente associadas à estrutura do tipo

espinélio do Co_3O_4 [10], o que está de acordo com os resultados das análises por DRX e IV.

No caso das amostras de $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, as análises espectroscópicas na região do UV-VIS indicam a presença de espécies de Co em ambientes tetraédrico e octaédrico, dependendo do teor do metal na alumina.

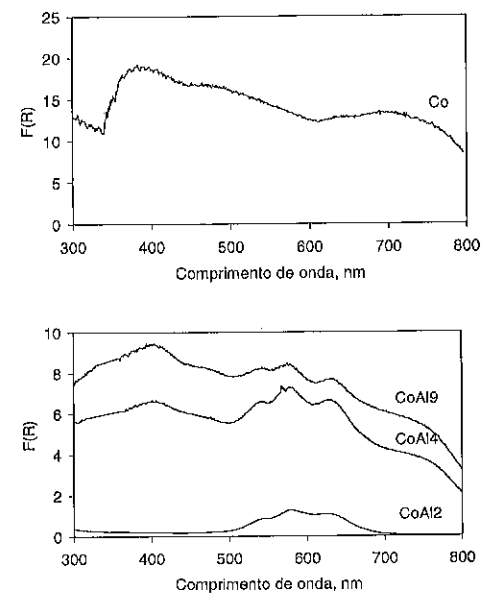


Figura 3. Espectros na região do UV-VIS (DRS) dos catalisadores estudados: Co (Co_3O_4); CoAl2; CoAl4; CoAl9.

No espectro da amostra CoAl2, observa-se a presença de bandas em torno de 542, 578 e 624 nm, atribuídas a íons de Co(II) em ambiente tetraédrico, como os encontrados em compostos do tipo CoAl_2O_4 [10]. Com o aumento do teor de Co para a faixa de 4,5% (Figura 3 - CoAl4), verifica-se o surgimento de uma nova banda de absorção, em torno de 380 nm, indicativo da presença de Co_3O_4 . No entanto, as bandas em 542, 578 e 624 nm também estão presentes, o que mostra que a estrutura espinélica de CoAl_2O_4 ainda permanece.

Combinando os resultados das análises na região do UV-VIS e de DRX, verifica-se que o pico da difração de raios-X que aparece em torno de 37° na amostra CoAl2 (Figura 1), refere-se, mais provavelmente, à presença de CoAl_2O_4 e não de Co_3O_4 . Uma outra indicação da formação de CoAl_2O_4 seria a coloração azul observada na amostra CoAl2 após a calcinação, característica de íons Co(II) em ambiente tetraédrico [11]. Já as amostras com teor mais elevado de Co (CoAl4 e CoAl9) apresentam

uma coloração escura após a calcinação, provavelmente devido à presença de Co_3O_4 .

- Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al

Estudos por espectroscopia de RMN de ^{27}Al indicam a presença de duas coordenações para o Al tanto no $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura quanto nas amostras contendo distintos teores de Co, conforme pode ser visto na Figura 4. Na amostra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, verifica-se a presença de duas bandas na região em torno de 4,5 ppm e 64,0 ppm, as quais são associadas a espécies de Al em coordenações octaédrica (AlOh) e tetraédrica (AlTd), respectivamente [12].

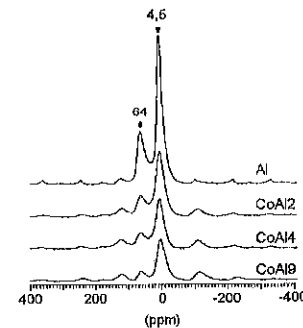


Figura 4. Espectros de RMN de ^{27}Al dos catalisadores $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CoAl2, CoAl4, CoAl9) e da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Al).

Com a adição de Co, observa-se uma diminuição das intensidades dos sinais de RMN de ^{27}Al em relação à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura, independentemente do teor adicionado (Tabela 2). Nas amostras CoAl2 e CoAl4, nota-se que a diminuição da intensidade dos sinais do Al em coordenações tetraédrica e octaédrica ocorre de maneira homogênea, ou seja, mantendo-se uma razão AlOh/AlTd praticamente constante, porém superior à da alumina pura. Entretanto, à medida que o teor de Co aumenta ainda mais (amostra CoAl9), nota-se claramente uma diminuição mais expressiva da intensidade do sinal de AlTd, verificando-se uma razão AlOh/AlTd ainda maior. Tal fato pode ser uma indicação de que os átomos de Co estariam substituindo os átomos de Al em coordenação tetraédrica na rede, o que parece ocorrer em maior grau na amostra CoAl9. Dessa forma, observa-se um aumento progressivo de átomos de Al em coordenação octaédrica em detrimento do número de átomos de Al em coordenação tetraédrica.

A diminuição do número de átomos de Al em ambiente tetraédrico com a introdução do Co pode ser um indicio da formação de CoAl_2O_4 nas amostras de $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. De fato, a formação da fase espinélio de CoAl_2O_4 é facilitada pelo próprio método de preparo dos catalisadores em questão (sol-gel), uma vez que os íons

Co(II) foram misturados diretamente ao sol de alumina, estando, portanto, presentes no meio reacional durante a etapa de gelificação, ou seja, durante a etapa de construção da rede de alumina. Assim, a formação de ligações tipo Al-O-Co durante a gelificação é favorecida, proporcionando a formação de CoAl_2O_4 . Naturalmente, uma parcela de íons Co(II), adicionados sob a forma de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, reage diretamente com o Al para formar a fase CoAl_2O_4 . A parte não-reagida é transformada em óxido de cobalto após a calcinação a 550°C , como ocorre nos catalisadores com teores mais elevados de Co.

Tabela 2. Intensidade dos sinais nos espectros de RMN do ^{27}Al

Amostra	% Co (p/p)	Intensidade dos sinais de RMN do ^{27}Al		
		AlOh (4,5 ppm)	AlTd (64,0 ppm)	AlOh/AlTd
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0	48,3	17,2	2,81
CoAl2	2,44	21,2	6,8	3,12
CoAl4	4,51	16,5	5,2	3,17
CoAl9	9,24	13,5	3,1	4,35

AlOh = Al em coordenação octaédrica; AlTd = Al em coordenação tetraédrica; AlOh/AlTd = razão Al octaédrico/Al tetraédrico.

- Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

A Figura 5 mostra os espectros de XPS do Co2p (energia entre 775 e 810 eV) das amostras tipo $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os respectivos valores de energia de ligação dos picos Co2p3/2 (781-782 eV) bem como os dados referenciais da literatura são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores da energia de ligação do cobalto Co2p3/2.

Amostra	Energia de ligação Co2p3/2
CoAl2	781,6
CoAl4	781,4
CoAl9	781,1
Referências*	
CoAl_2O_4 (Co^{2+})	781,4
Co_3O_4 (Co^{2+} - Co^{3+})	779,9

* XPS Handbook Perkin-Elmer Corporation-Copyright 1992.

Analisando-se a Figura 5, nota-se a presença de picos Co2p1/2 (797-798 eV), Co2p3/2 (781-782 eV) e seu satélite (787-788 eV). À medida que o teor de Co aumenta nas amostras $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, há um decréscimo dos valores de energia de ligação. Simultaneamente, os sinais do pico satélite 2p3/2 diminuem. Tal fato é uma indicação do aumento da contribuição do Co^{2+} (tipo Co_3O_4) em relação à do Co^{3+} (tipo CoAl_2O_4), o que está de acordo com os resultados das análises de UV-VIS, IV e RMN de ^{27}Al .

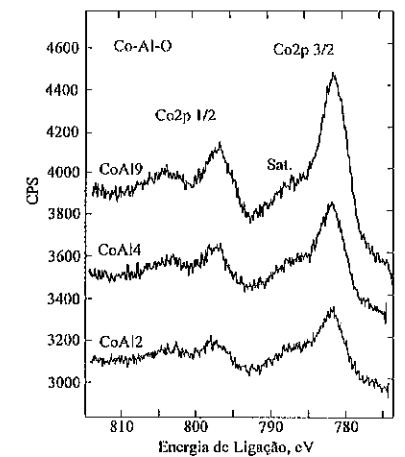


Figura 5. Espectros de XPS do Co2p dos catalisadores $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CoAl2, CoAl4, CoAl9).

- Combustão Total do Metano

Testes preliminares realizados, em laboratório, com o Co_3O_4 preparado mostraram que o mesmo apresentou conversão de 75% frente à oxidação total do metano, a 500°C . Entretanto, este óxido se mostrou instável nesta faixa de temperatura (Figura 6), observando-se uma diminuição da conversão com o tempo (por 12 horas).

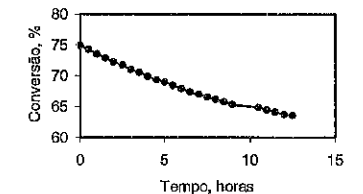


Figura 6. Teste de estabilidade do óxido de cobalto à 500°C .

A adição de Co à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, independentemente do teor, dá origem a catalisadores cuja atividade é inferior à do óxido de cobalto puro, mesmo com o aumento significativo da área superficial específica (Figura 7). Na realidade, o teor da fase ativa de cobalto parece ser o fator que mais influencia a atividade catalítica. Analisando-se a Figura 7, verifica-se que a adição de Co à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, independentemente do teor, gera uma diminuição significativa da temperatura de *light-off* (ignição da mistura CH_4/ar) da combustão catalítica do metano na alumina pura ($> 600^\circ\text{C}$). Enquanto a 550°C a conversão do metano atinge valores em torno de 9, 12 e 14% para as amostras CoAl4, CoAl2 e CoAl9, respectivamente, somente cerca de 2% de metano são convertidos no sistema catalítico de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura.

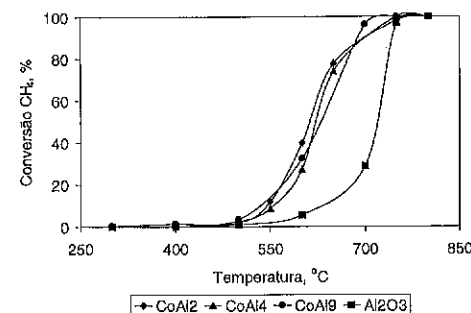


Figura 7. Combustão total do metano para os catalisadores $\text{Co}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CoAl2, CoAl4, CoAl9) e para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Uma comparação entre as atividades catalíticas específicas ($\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$) dos diferentes catalisadores pode ser melhor visualizada na Figura 8, considerando-se pontos onde a conversão do metano foi inferior a 10% (2% para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5% para as amostras CoAl2 e CoAl4, 9% para a CoAl9), a 530°C .

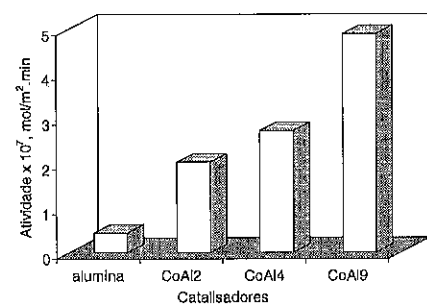


Figura 8. Atividade específica dos catalisadores $\text{Co}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CoAl2, CoAl4, CoAl9) e da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura frente à combustão total do metano, à temperatura reacional de 530°C .

Verifica-se que a amostra CoAl9 é a mais ativa frente à combustão total do metano, seguida das amostras CoAl4 e CoAl2. Tal fato parece estar relacionado às espécies cataliticamente ativas presentes nas respectivas amostras, as quais dependem intimamente do teor de Co e, também, do grau de interação entre o metal e a alumina. Conforme foi anteriormente discutido, a amostra CoAl9 contém íons Co(II) provavelmente na forma estrutural CoAl_2O_4 e, também, a fase espinélica Co_3O_4 . Já a amostra CoAl2 é constituída somente de íons Co(II) em forte interação com a alumina, possivelmente na estrutura CoAl_2O_4 , reconhecidamente menos ativa do que a fase Co_3O_4 . Esses resultados estão de acordo com a literatura, que coloca a fase Co_3O_4 como a mais ativa frente à combustão do metano dentre as demais fases de Co, tais como CoO ou CoAl_2O_4 .

Apesar da amostra CoAl4 ter uma composição de fases similar à da amostra CoAl9, ou seja, CoAl_2O_4 e Co_3O_4 , a atividade catalítica observada é inferior. Nesse caso, a grande diferença de atividade catalítica parece estar associada ao teor de Co das amostras, que é menor na CoAl4. Conseqüentemente, uma menor quantidade da fase Co_3O_4 é formada.

Conclusões

Os catalisadores tipo $\text{Co}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados pelo método sol-gel mostraram-se menos ativos frente à combustão do metano quando comparados ao óxido de cobalto puro, o qual possui como principal desvantagem o fato de desativar com o tempo. A atividade do sistema $\text{Co}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, entretanto, tende a crescer com o aumento do teor de Co nesses catalisadores, o que está intimamente relacionado à natureza da fase ativa de Co nas amostras. Naquelas com baixo teor de Co, a fase ativa é o CoAl_2O_4 derivado da forte interação entre a alumina e os íons Co(II) favorecida pelo método sol-gel. Com o aumento do teor de Co, há a formação de Co_3O_4 , responsável pelo aumento da atividade catalítica, não se alcançando, porém, os níveis iniciais do Co_3O_4 puro. Outros sistemas devem ser estudados com o objetivo de manter a alta conversão do Co_3O_4 puro, garantindo sua estabilidade.

Agradecimentos

Ao IME, à CAPES, ao INT, ao CETEM e ao IRC.

Referências Bibliográficas

1. P. Euzen; J. Le Gal; B. Rebours; G. Martin *Catal. Today* **1999**, *47*, 19.
2. P. Forzatti; G. Groppi *Catal. Today* **1999**, *54*, 165.
3. P. Artizzu-Duart; J. M. Millet; N. Guilhaume; E. Garbowski; M. Primet *Catal. Today* **2000**, *59*, 163.
4. P. Ciambelli; S. Cimino; L. Lisi; M. Faticanti; G. Minelli; L. Pettiti; P. Porta *Appl. Catal. B* **2001**, *33*, 193.
5. I. Rossetti; L. Forni *Appl. Catal. B* **2001**, *33*, 345.
6. M. F. M. Zwinkels; S. G. Järås; P. G. Menon; T. A. Griffin *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1993**, *35*(3), 319.
7. B. Jongsomjit; J. Panpranot; J. G. Goodwin Jr. *J. of Catal.* **2001**, *204*, 98.
8. G. Busca; R. Guidetti; V. Lorenzelli *J. of Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, *86*, 989.
9. G. Busca; V. Lorenzelli; V. Bolis *Mater., Chem. Phys.* **1992**, *31*, 221.
10. J. Y. Yan; M. C. Kung; W. M. H. Sachtler; H. H. Kung *J. of Catal.*, **1997**, *172*, 178.
11. E. Gianotti; L. Marchese; G. Martra; S. Coluccia *Catal. Today*, **1999**, *54*, 547.
12. J. A. Wang; X. Bokhimi; A. Morales; O. Novaro; T. López; R. Gómez *J. of Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 299.



Catalisadores monolíticos para o tratamento de efluentes líquidos contaminados

Luiz C. A. Oliveira¹, Pedro Avila², Cristina Silva¹, José D. Fabris¹ e Rochel M. Lago¹

¹Departamento de Química, ICEX, UFMG, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brasil

²Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC Campus de Cantoblanco 28049 Madrid-Espanha.

louis321@hotmail.com

Resumo-Abstract

Monolitos têm sido extensivamente investigados como suportes catalíticos em aplicações ambientais e industriais nos últimos anos. O tratamento de efluentes com elevado fluxo exigem necessariamente a utilização de suportes monolíticos. Neste trabalho, uma nova aplicação para suportes monolíticos é estudada, isto é, sua utilização para a degradação de contaminantes em meio aquoso. Foram preparados os compostos ativos $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ com 10, 20 e 30 % de Fe em massa suportados nas paredes dos monolitos. Os monolitos foram caracterizados por adsorção/dessorção de N_2 e as fases de ferro foram determinadas por difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia Mössbauer. Os sistemas foram estudados para a degradação do corante têxtil Vermelho Drimaren em meio aquoso com H_2O_2 .

Monolithic catalysts have been widely studied as support in environmental and industrial applications in the last years. The treatment of high flow contaminated effluents requires the utilization of monolithic catalysts to avoid low pressure drop. In this work, a novel utilization of monolithic supports is proposed, i.e., the degradation of in aqueous medium. Monolith with the composite $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ at 10, 20 and 30 wt% of Fe were prepared. The monolith were characterized by N_2 adsorption/desorption, X-ray diffractometer and Mössbauer spectroscopy. The obtained materials were tested for the degradation of the textile dye Drimaren Red with H_2O_2 in aqueous medium.

Introdução

Estruturas monolíticas foram desenvolvidas nas décadas de 60 e 70 visando a eliminação da poluição automotiva devido às suas propriedades favoráveis para o tratamento de grandes volumes de gases com baixa perda de pressão. Além disso, os suportes monolíticos apresentam elevada área superficial geométrica e resistência térmica (1). Estas propriedades tornam os monolitos interessantes estruturas para catalisar heterogeneamente reações em fase gasosa.

Monolitos têm sido extensivamente utilizados em reatores para o controle de emissão estacionária e automotiva para a redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio (2). Além disso, suportes monolíticos estão sendo cada vez mais desenvolvidos e testados em

diversas aplicações, tais como, processos Químicos em indústria de refino, combustão catalítica e eliminação de ozônio (3-5).

É importante ressaltar que as diversas aplicações envolvendo monolitos, que estão descritas na literatura, referem-se à sua utilização em reações em fase gasosa, embora seja também reportada sua utilização em algumas reações em fase líquida (6, 7). Porém, nenhuma utilização de catalisadores monolíticos para o tratamento de efluentes aquosos contaminados foi encontrada na literatura.

Recentemente, nosso grupo desenvolveu um sistema do tipo Fenton heterogêneo baseado no composto $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Este sistema é capaz de ativar H_2O_2 , gerando radicais $^{\bullet}\text{OH}$ que oxidam contaminantes orgânicos presentes no efluente aquoso.

Este trabalho descreve os resultados preliminares da utilização do sistema Fe²⁺/Fe₂O₃ suportado em monolito para a oxidação de compostos orgânicos em meio aquoso com H₂O₂.

Experimental

Os monolitos utilizados como suportes foram preparados à base de argila:TiO₂ (1:1) nos laboratórios do Instituto de Catálise e Petroquímica (ICP-Madri). Os catalisadores foram preparados por impregnação do suporte com Fe(NO₃)₃·9H₂O para se obter materiais contendo 10, 20 e 30 % em massa de Fe. Em seguida, os materiais impregnados, secos e calcinados em ar por 4 h foram tratados sob fluxo de H₂ (30 ml min⁻¹) nas temperaturas 200, 300 e 400 °C por 1 h.

Os catalisadores monolíticos foram caracterizados por adsorção/dessorção de N₂ em um Quantachrome AUTOSORB 1, as áreas e volumes de microporos foram avaliadas através do método *t-plot*. As fases de Fe presentes antes e após o tratamento térmico com H₂ foram identificadas por DRX (Rigaku Geigerflex, radiação CuKα (λ=1,54056 Å) com 40 kV e 35 mA) e espectroscopia Mössbauer (⁵⁷Co/Rh a temperatura ambiente e calibração com α-Fe).

Testes de decomposição de H₂O₂ (8,8 mol/l) foram avaliados utilizando 7 ml de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio e um monolito de aproximadamente 500 mg. A oxidação do corante têxtil Vermelho Drimarem (10 ml de uma solução 0,05 g/l) com H₂O₂ foi realizada em um sistema estático e monitorada por um espectrofotômetro UV/Vis Beckman DU 640.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra as fotos dos catalisadores monolíticos durante as etapas de preparação. A Figura 1a mostra o monolito, de 1 cm de espessura, sem impregnação. Os monolitos após impregnação com 30 % em massa de Fe e este mesmo monolito após tratamento com H₂ a 400 °C por 1 h são os das Figuras b e c, respectivamente.

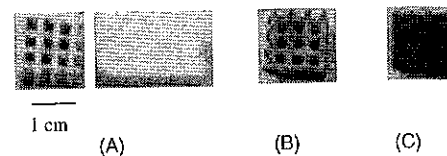


Figura 1. Foto dos diferentes estágios de preparação dos monolitos. (A-monolito original sem impregnação; B-monolito após impregnação com Fe; C-monolito após impregnação e tratamento térmico com H₂).

Caracterização

Adsorção/dessorção de N₂

A Tabela 1 mostra os dados da análise de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores monolíticos.

Tabela 1. Dados de análise de adsorção de N₂ (A = monolito original, B = monolito impregnado com 30 % em massa de Fe, C = amostra impregnada com 30 % de Fe e tratada com H₂ por 1 h a 400 °C e D = amostra impregnada com 10 % de Fe e tratada com H₂ por 1 h a 400 °C).

Amostra	Área específica BET/m ² g ⁻¹
A	62
B	76
C	70
D	73

A Tabela 1 mostra que a incorporação da fase ativa nos suportes monolíticos não afeta significativamente a área específica BET dos materiais. Observa-se apenas um ligeiro aumento na área específica após a impregnação do monolito original (A) com 30 % em massa de Fe (B), variando de 62 para 76 m² g⁻¹, respectivamente.

Difratometria de raios-X (DRX)

A Figura 2 apresenta as análises DRX das amostras antes e após a impregnação com Fe.

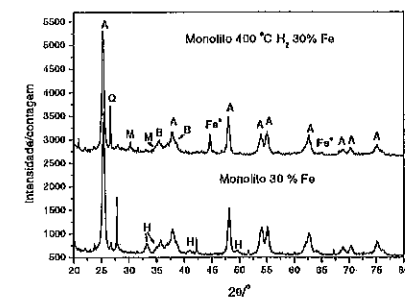


Figure 2. DRX dos monolitos impregnado e tratado com H₂ a 400 °C (A=anatásio, B=bentonita, M=magnetita, Fe=ferro metálico, Q=quartzo e H=hematita).

O DRX mostra a formação da fase hematita após a impregnação do monolito com Fe. Após o tratamento com H₂, porém, são formadas as fases magnetita e ferro metálico, mostrados na Figura 2. As demais reflexões referentes ao anatásio, bentonita e quartzo (impureza) são do material utilizado para a preparação do monolito.

Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer feitos a partir das paredes externas dos monolitos B e C da Figura 1 são mostrados na Figura 3.

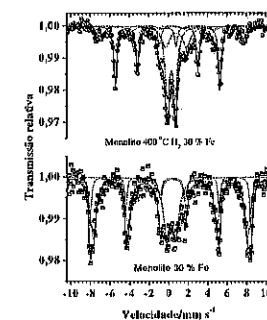


Figura 3. Espectro Mössbauer das paredes do monolito após impregnação com 30 % em massa de Fe e após redução com H₂ a 400 °C por 1h.

Os parâmetros Mössbauer indicam a presença da fase hematita (α-Fe₂O₃) no monolito após a impregnação com

30 % em massa de Fe. Os valores de campo hiperfino (B_h = 51,1 tesla), deslocamento isomérico (δ = 0,31 mm s⁻¹) e desdobramento quadrupolar (Δ, ε = 0,21 mm s⁻¹) são típicos de hematita. Porém, o tratamento térmico com H₂ causou a redução desta espécie para as fases magnetita (Fe₃O₄) e ferro metálico, conforme mostra os dados do ajuste Mössbauer para a amostra tratada. A fase magnetita apresentou os parâmetros, B_h^{int} = 45,0 e B_h^{ext} = 47,0 tesla; δ^{int} = 0,65 e δ^{ext} = 0,35 mm s⁻¹. O ferro metálico foi identificado pelo valor de B_h = 33,2 tesla. Além disso, o duplete central, presente em ambas as amostras, com δ = 0,36 mm s⁻¹ e Δ = 0,92 mm s⁻¹ referem-se Fe³⁺ presente na argila precursora do monolito.

Testes catalíticos

Para os testes de atividade catalítica dos catalisadores monolíticos, via sistema Fenton heterogêneo, foi estudado inicialmente a cinética de decomposição de H₂O₂. A Figura 4 mostra um esquema da decomposição da água oxigenada nos canais do monolito, formando o radical *OH que atuará na oxidação do contaminante.

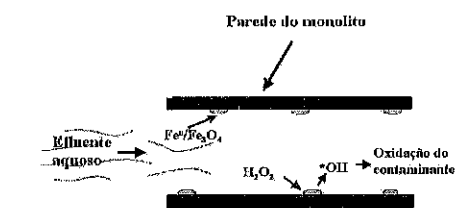


Figura 4. Esquema do processo de formação do radical *OH nos canais do monolito.

A Figura 5 mostra os testes de decomposição de H₂O₂. O catalisador mais ativo na decomposição de H₂O₂ foi aquele impregnado com 20 % de Fe em massa e tratado sob fluxo de H₂ a 400 °C durante 1 h. Isto se deve provavelmente às fases de Fe presentes nessa amostra formadas após o tratamento térmico. O tratamento térmico sob fluxo de H₂ a 400 °C por 1 h causou a redução de hematita, formada com a impregnação, formando as fases magnetita e ferro metálico, conforme indicaram as análises por DRX e espectroscopia Mössbauer. Costa *et al* (8) mostraram que a presença dessas duas fases proporciona um efeito sinérgico para a decomposição de H₂O₂ e degradação de compostos orgânicos.

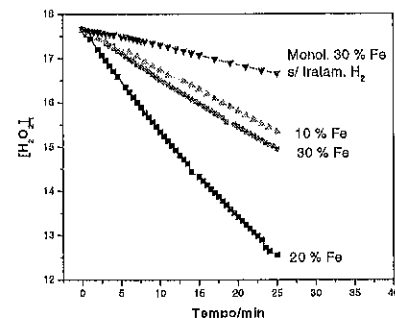


Figura 5. Decomposição de H_2O_2 .

Os catalisadores monolíticos foram testados na degradação do corante têxtil vermelho Drimaren, conforme mostrado na Figura 6. O catalisador mais ativo na degradação do corante foi aquele contendo 20 % de Fe em massa e tratado com H_2 a 400 °C. O aumento na degradação do contaminante também está relacionado com a formação do composto Fe^0/Fe_3O_4 na superfície do suporte monolítico.

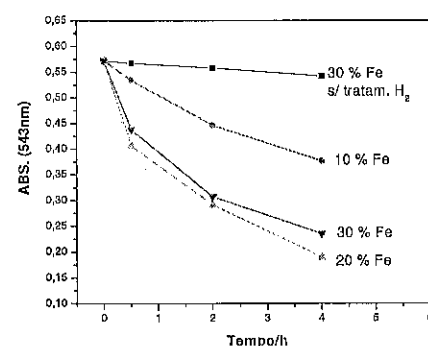
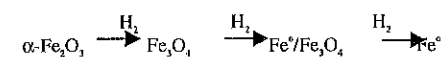


Figura 6. Degradação do corante vermelho drimaren.

Os catalisadores tratados com H_2 em temperaturas abaixo de 400 °C (200 e 300 °C) apresentaram menor eficiência na degradação do corante. Dados de DRX e espectroscopia Mössbauer para estes catalisadores mostraram a presença de hematita e hematita/magnetita para os catalisadores tratados com H_2 a 200 e 300 °C, respectivamente.

As atividades dos monolitos para a decomposição de H_2O_2 e degradação do composto orgânico estão relacionadas com a fase de ferro presente após a impregnação e tratamento com H_2 . O processo de redução da hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) formada na impregnação, dependendo do tempo e da temperatura de tratamento,

pode formar Fe_3O_4 , o composto Fe^0/Fe_3O_4 ou ainda Fe^0 metálico puro, de acordo com o esquema abaixo:



Trabalhos prévios em nosso grupo (8) mostraram que a fase desejada dese ser aquela formada pelo composto Fe^0/Fe_3O_4 , pois apresenta maior atividade no sistema Fenton heterogêneo comparado às fases $\alpha-Fe_2O_3$, Fe_3O_4 ou Fe^0 .

Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que após a impregnação com óxido de ferro (20 % em massa) e tratamento térmico em H_2 (400 °C por 1 h) com a formação das fases ativas Fe_3O_4/Fe^0 , torna os catalisadores com elevada atividade para a degradação do corante reativo Vermelho Drimaren. Os resultados são comparáveis aos obtidos por outros materiais como óxidos de ferro ou carvão ativado normalmente utilizados para ativação de H_2O_2 na degradação de compostos orgânicos. Porém, é importante ressaltar que o processo deve ser otimizado visando o tratamento em fluxo de efluentes contaminados, uma vez que, o tempo necessário para a degradação do contaminante deve ser menor que o apresentado neste trabalho (Figura 6).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FAPEMIG e CYTED (Espanha) pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- Gulati ST. *Ceramic catalyst supports for gasoline fuel*. In: Cybulski A, Moulijn JA, Ed., Chemical industries (structured catalysts and reactors), New York: Marcel Dekker, 1998, vol. 71, 15-58.
- J.L. Williams *Catalysis Today* 2001, 69, 3.
- R.M. Heck, S. Gulati; R.J. Farrauto *Chem. Eng. J.* 2001, 82, 149.
- I.M. Lachman; J.L. Williams *Catal. Today* 1992, 14, 317
- F.M. Dautzemberg; M. Mukherjee *Chem. Eng. Sci.* 2001, 56, 25.
- M. Ottens; Leene G; A.A. Beenackers *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 259.
- A.A. Klinghoffer, R.L. Cerro M.A. Abraham *Ind. Eng. Chem. Res* 1998, 37, 1203.
- R.C. Costa; J.D. Ardisson; R.A. Rios; L.C.A. Oliveira; C.N. Silva; R.M. Lago *Catal. Comm.* 2003, submetido.



Influência do Sal Precursor e da Água na Oxidação Total do Benzeno em Catalisadores Pd/Al₂O₃

Maria de Fátima C. Pinto¹, Fábio B. Noronha² e Luiz E. P. Borges¹

1- Departamento de Engenharia Química, Instituto Militar de Engenharia. Email: d5pizar@epq.ime.br.

2- Laboratório de Catálise, Instituto Nacional de Tecnologia. Email: fabiob@int.gov.

Resumo-Abstract

A influência do sal precursor e da presença de água na atividade de catalisadores Pd/Al₂O₃ na oxidação total de benzeno foi estudada. Catalisadores preparados a partir de um sal precursor clorado exibiram atividade inferior aos correspondentes livres de cloro. Os catalisadores foram calcinados a diferentes temperaturas (873, 1073 e 1273K). Análises de DRS mostraram a existência de diferentes espécies de óxido de paládio, que se relacionaram com o precursor utilizado e a temperatura de calcinação. A espécie oxiclóreto de paládio (PdCl₂O₂) foi característica dos catalisadores clorados, juntamente com a espécie óxido de paládio mássico (PdO), cuja banda absorção aumenta na medida em que a temperatura de calcinação aumenta, devido à substituição parcial dos íons cloro por átomos de oxigênio na esfera de coordenação do Pd²⁺. Já os catalisadores livres de cloro exibiram apenas a espécie PdO. Assim, esta seria a espécie de óxido de paládio mais ativa na oxidação total do benzeno. O efeito inibidor da água foi observado pela redução na atividade e no deslocamento das curvas de conversão.

The influence of the precursor salt and the water presence in the activity of Pd/Al₂O₃ catalysts in the total oxidation of benzene was studied. Catalysts prepared from a chloride salt precursor had shown inferior activity compared to the free chlorine correspondents. The catalysts had been calcinated at different temperatures (873, 1073 and 1273K). DRS analyses revealed the presence of different palladium oxide species that are related with the used precursor and the temperature of calcination. The palladium oxychloride species (PdCl₂O₂) were characteristic of the chlorinated catalysts, together with the bulk palladium oxide (PdO), whose absorbance band increases when the temperature of calcination increases, due to partial substitution of chloride ions by oxygen atoms in the Pd²⁺ coordination sphere. While the free chlorine catalysts had shown only the PdO species, being the more active palladium oxide species in the total oxidation of the benzene. The presence of water inhibits the reaction moving the conversion curves towards higher temperatures.

Introdução

Os compostos orgânicos voláteis (VOCs) constituem um dos grupos de compostos que mais contribuem para a poluição ambiental, estando presentes em efluentes de indústrias químicas e petroquímicas. O benzeno é um dos principais VOCs nestes rejeitos industriais, de forma que se faz necessário o controle das suas emissões (1). A oxidação catalítica vem se tornando uma opção atrativa de tratamento. Catalisadores a base de metais nobres suportados são preferencialmente utilizados, devido à elevada atividade frente às condições operacionais extremas: baixas concentrações de benzeno e grandes volumes de gases (2).

Vários aspectos podem influenciar a oxidação total de VOCs. Alguns dos mais importantes são o efeito do vapor d'água e do sal precursor do metal nobre a ser

utilizado no preparo do catalisador. Na literatura (3-5) observa-se que a água, por ser produto da oxidação total de VOCs ou estar presente na alimentação, age como inibidor desta reação. Em relação aos precursores, os sais que contêm cloro são muito utilizados no preparo de catalisadores de paládio suportados em óxidos pelo seu menor custo. Entretanto, dependendo da temperatura de calcinação utilizada, a presença de cloro residual pode alterar as propriedades catalíticas, atuando também como inibidor (6-10).

O objetivo deste trabalho é estudar a influência do sal precursor e da água na oxidação total do benzeno em catalisadores Pd/Al₂O₃.

Experimental

Preparo de Catalisadores.

Os catalisadores de paládio suportados em alumina foram preparados utilizando-se dois sais precursores: cloreto de paládio (PdCl_2 , Aldrich) o acetilacetonato de paládio ($\text{Pd}(\text{AcAc})_2$, Aldrich). Os catalisadores a base de cloreto tiveram como suporte a alumina (Engelhard AL-3916P), que foi previamente calcinada a 823K, por 16h. O método de preparo foi a impregnação seca do suporte com uma solução ácida contendo o sal precursor.

Já a alumina (Bohemita) utilizada como suporte nos catalisadores a base de acetilacetonato foi inicialmente calcinada a 823K, por 3h. Os catalisadores foram preparados a partir da impregnação úmida do suporte com uma solução do sal precursor em benzeno, seguida de secagem em rotavapor a 300K. Todos os catalisadores, após a etapa de impregnação, foram secos a 373K, por 16h. Após a secagem, os catalisadores a base de cloreto foram calcinados a 773, 873, 1073 e 1273K, por 2h, enquanto que os catalisadores a base de acetilacetonato foram calcinados a 873, 1073 e 1273 K, também por 2h. Foram preparados catalisadores contendo em torno de 1% em peso de Pd.

Caracterização de Catalisadores

Na absorção atômica foi utilizado um espectrofotômetro PERKIN ELMER, modelo AAS 1100B. O método de análise utilizado foi a curva de calibração. Já para a técnica de fluorescência de raio-X foi utilizado um equipamento da marca RIGAKU, modelo RIX3100 com tubo de Ródio. A amostra foi preparada na forma de pastilhas auto-suportadas.

As análises de espectroscopia por reflectância difusa (DRS) foram realizadas na faixa de 200-900 nm, em um aparelho Cary 5E da marca Varian, equipado com um acessório de reflectância difusa (Harrick). Os suportes foram utilizados como referências nas análises dos respectivos precursores.

As medidas de quimissorção de H_2 foram realizadas em um aparelho ASAP 2000C (Micromeritics). Antes da redução, os catalisadores eram secos a 423K, por 30 min. e, em seguida, foram reduzidos a 773K (5K/min), sob fluxo de hidrogênio puro (30 cm^3/min). Após a redução, era realizado vácuo na temperatura de redução por 1h, e resfriamento até a temperatura de adsorção. A adsorção irreversível era determinada através do método da dupla isoterma para hidrogênio (a 423K) segundo Benson et al. (11).

A oxidação do benzeno foi realizada em um micro reator de vidro, a pressão atmosférica. Foi utilizada uma mistura contendo 482 ppm de benzeno em ar (AGA) e uma velocidade espacial de 30000h^{-1} . Para o teste catalítico realizado na presença de água, a mistura benzeno em ar foi passada por um saturador com água à temperatura ambiente, obtendo-se uma concentração de

vapor d'água em torno de 23000 ppm. Após redução com H_2 puro a 773 K (10 K/min), por 1h, a mistura reacional era, então, introduzida no reator a partir de 300 K, obtendo-se pontos até conversão completa. A análise da mistura efluente foi feita em linha em um cromatógrafo de ionização de chama (CG 37), equipado com uma coluna Carbowax 20M sobre Chromosorb W.

Resultados e Discussão

Os teores metálicos dos catalisadores preparados com cloreto foram determinados por absorção atômica, enquanto aqueles que usaram o precursor de acetilacetonato tiveram seus valores obtidos a partir de fluorescência de raios-X (Tabela 1).

Tabela 1. Teores metálicos dos catalisadores preparados com precursores diferentes (AcAc e Cl) e calcinados a diferentes temperaturas.

Catalisadores	Temperatura de calcinação (K)	Teor Pd (%)	
		AcAc*	Cl*
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3-773$	773	-	0,80
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3-873$	873	1,091	0,81
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3-1073$	1073	1,108	0,82
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3-1273$	1273	1,121	0,80

*Porcentagem em peso determinada por fluorescência de raios-X.

*Porcentagem em peso determinada por absorção atômica.

Os espectros de DRS dos precursores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, preparados a partir de cloreto são apresentados na Figura 1. Estes catalisadores apresentaram bandas em três regiões distintas: 243/260, 280 e 400 nm. A banda em torno de 243/260 nm é atribuída a transferência de carga do oxigênio do suporte para os orbitais d do paládio (12). A banda em 280 nm é devido a transferência de carga do ligante cloreto para os orbitais d do paládio. Os catalisadores calcinados a 773, 873 e 1073K mostraram uma banda relativa à transição d-d permitida do paládio a 405 nm. Já, no catalisador calcinado a 1273K, observa-se uma banda larga entre 397-500 nm que também é atribuída à transição d-d do paládio (13-14).

Os espectros de DRS dos precursores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, preparados a partir de acetilacetonato são apresentados na Figura 2. Estes catalisadores apresentaram bandas em 214, 400 e 400-470 nm. A banda em torno de 214 nm é atribuída a transferência de carga do oxigênio da alumina para os orbitais d do paládio (12). O catalisador calcinado a 873K mostrou uma banda relativa à transição d-d permitida do paládio a 401 nm (13-14). O aumento da temperatura de calcinação levou a uma diminuição da

intensidade da banda em 214 nm nos catalisadores calcinados a 1073 e 1273K. A banda larga exibida entre 400-470 nm é atribuída à transição d-d do paládio (11, 12). O alargamento desta banda ocorreu com o aumento da temperatura de calcinação.

Rakai et al. (13) também observaram o mesmo comportamento em catalisadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, calcinados a diferentes temperaturas. O aumento da temperatura de calcinação reduziu a absorvância da banda de transferência de carga em 280 nm e deslocou a banda de 475 para 450 nm. De acordo com os autores, estes resultados indicam que os íons cloreto foram parcialmente removidos da esfera de coordenação do Pd^{2+} após calcinação a alta temperatura. Os íons Pd^{2+} estariam ligados aos átomos de oxigênio superficiais da alumina ou formariam pequenas partículas de PdO. Neste mesmo trabalho, em catalisadores preparados a partir de acetilacetonato de paládio a banda em torno de 450 nm foi relacionada a espécie PdO mássico. Desta forma, a banda de 280 nm foi relacionada à partículas pequenas de PdO e a banda na região de 400 nm foi atribuída à partículas maiores (PdO mássico) (13).

Lomot et al. (14) também chegaram a mesma conclusão estudando sistemas Pd/SiO_2 , calcinados a diferentes temperaturas.

Noronha et al. (15) utilizaram a técnica de DRS na caracterização de catalisadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. O espectro de DRS da amostra $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, apresentou 3 bandas em 287, 325 e 458 nm que foram atribuídas à transferência de carga metal-ligante, ao complexo $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ e a transição d-d, respectivamente. Por outro lado, o espectro do precursor $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ mostrou apenas uma banda em torno de 407 nm. A adição do Nb_2O_5 modificou significativamente o espectro do precursor $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. O aumento do teor de Nb_2O_5 diminuiu a intensidade da banda em 280 nm. De acordo com os autores, a banda em torno de 280 nm corresponderia a presença de espécies PdO_2Cl_2 , enquanto que o precursor $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresentaria apenas partículas de PdO relativas a banda em 407 nm.

Portanto, o catalisador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3-773$ preparado com PdCl_2 seria constituído, principalmente, de espécies PdO_2Cl_2 (oxicloreto de paládio). O aumento da temperatura de calcinação estaria levando a uma substituição parcial dos íons cloreto por átomos de oxigênio na esfera de coordenação do Pd^{2+} . Logo, o catalisador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3-1073$ e 1273K conteriam PdO como a principal espécie. Enquanto, os catalisadores preparados com $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$ teriam o PdO como sua única espécie de óxido de paládio.

A Tabela 2 apresenta a dispersão calculada a partir das medidas de quimissorção de H_2 . O aumento da temperatura de calcinação levou a uma diminuição da dispersão.

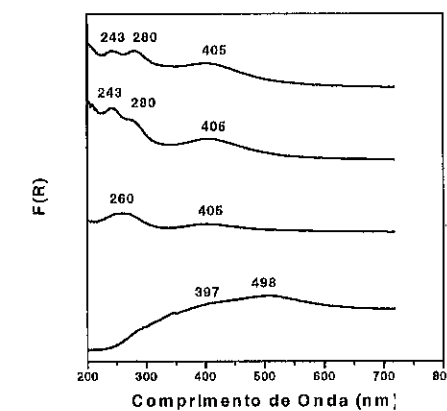


Figura 1. Espectros de DRS dos precursores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, preparados a partir de cloreto, calcinados a diferentes temperaturas (a) 773K; (b) 873K; (c) 1073K; (d) 1273K.

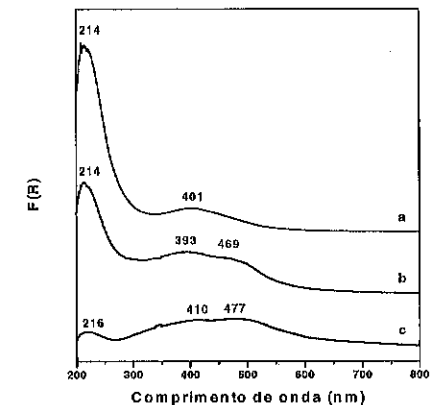


Figura 2. Espectros de DRS dos precursores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, preparados a partir de acetilacetonato, calcinados a diferentes temperaturas (a) 873K; (b) 1073K; (c) 1273K.

Tabela 2. Dispersão, taxa da reação e TOF da oxidação total do benzeno sob catalisadores Pd/Al₂O₃ preparados com precursores diferentes.

Catalisadores	Dispersão (%)	Taxa x 10 ³ (gmol/g _v /min)	TOF x 10 ⁴ (s ⁻¹) ^a
Pd/Al ₂ O ₃ - 773 ^b	40	2,18	1,0
Pd/Al ₂ O ₃ - 873 ^c	33	3,96	2,1
Pd/Al ₂ O ₃ - 1073 ^a	22	10,4	8,4
Pd/Al ₂ O ₃ - 1273 ^a	5	22,7	67,3
Pd/Al ₂ O ₃ - 873 ^b	46	9,1	3,5
Pd/Al ₂ O ₃ - 1073 ^b	17	21,7	23,5
Pd/Al ₂ O ₃ - 1273 ^b	2	20,5	267

^a Catalisador preparado a partir de PdCl₂.
^b Catalisador preparado a partir de Pd(AcAc)₂.
^c Cálculo de TOF a 449K.

As Figuras 3 e 4 mostram as curvas de conversão do benzeno em função da temperatura de reação das duas séries de catalisadores. Os valores de conversão para os catalisadores livres de cloro se mostraram sempre maiores em relação ao catalisador correspondente preparado com precursor cloro. Independente do precursor utilizado, observa-se um deslocamento nas curvas de conversão para temperaturas menores, com o aumento da temperatura de calcinação.

As taxas de reação e as taxas intrínsecas (TOF) calculadas em baixas conversões, a 449K, são apresentadas na Tabela 2. Os catalisadores preparados com acetilacetato de paládio foram mais ativos que os correspondentes preparados com cloro de paládio. Para as duas séries, o catalisador calcinado a 1273K foi o mais ativo. Para esta temperatura de calcinação, o catalisador livre de cloro apresentou uma atividade intrínseca 4 vezes maior que o catalisador clorado.

Outros trabalhos na literatura constataram o efeito da dispersão na atividade da oxidação do benzeno (17-18). Papaefthimiou et al. (17) correlacionaram a atividade intrínseca com a dispersão na oxidação total do benzeno sobre catalisadores Pd/Al₂O₃. Os autores observaram que os catalisadores com menores dispersões (<10%) apresentaram atividades 40 vezes maior do que os catalisadores com dispersões mais elevadas. Entretanto, neste mesmo trabalho, para os catalisadores Pd/Al₂O₃, a dependência se deu de forma menos significativa.

A Figura 5 compara os resultados de TOF da oxidação total do benzeno sobre catalisadores Pd/Al₂O₃ preparados neste trabalho e no trabalho de Pinto et al. (16) cujo precursor foi Pd(NO₃)₂.

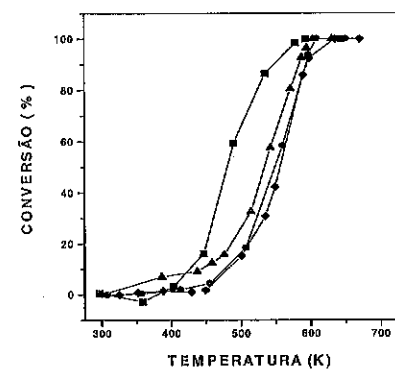


Figura 3. Curvas de conversão do benzeno versus temperatura de reação nos catalisadores Pd/Al₂O₃ preparados a partir de cloro e calcinados a temperaturas diferentes: (▲) 773K, (●) 873K, (■) 1073K, (■) 1273K.

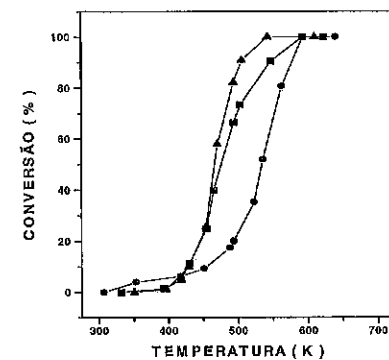


Figura 4. Curvas de conversão do benzeno versus temperatura de reação nos catalisadores Pd/Al₂O₃ preparados a partir de acetilacetato e calcinados a temperaturas diferentes: (●) 873K, (▲) 1073K, (■) 1273K.

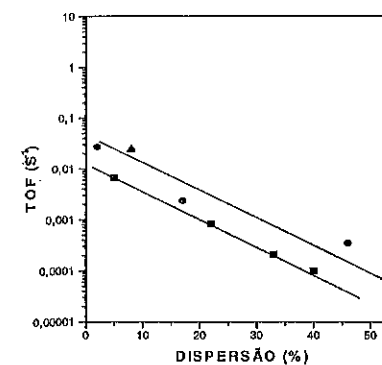


Figura 5. Variação de TOF com a dispersão em catalisadores Pd/Al₂O₃ preparados a partir de diversos precursores clorados e livres de cloro: (▲) Pd(NO₃)₂, (■) PdCl₂, (●) Pd(AcAc)₂.

Os catalisadores livres de cloro se mostraram mais ativos do que os catalisadores com cloro, com dispersões semelhantes. Dentro da série de catalisadores livres de cloro, observou-se também uma forte dependência entre a dispersão (tamanho de partícula) e a atividade intrínseca (TOF). O catalisador mais ativo é o de menor dispersão (D=2%) e de maior temperatura de calcinação (T_{calc}=1273K), portanto. Comparando-se o TOF deste catalisador com aquele calcinado a 873K (D=46%), o catalisador com menor dispersão foi cerca de 76 vezes mais ativo.

O efeito do cloro residual na atividade de catalisadores Pd/Al₂O₃ na oxidação do benzeno

Na oxidação do metano, Simone et al. (6) associaram a diminuição da atividade catalítica causada pelo íon cloro a dois fatores: (a) o bloqueio dos sítios ativos de PdO pelos íons cloro; (b) formação de complexos superficiais do tipo PdCl₂O, pela interação química entre o íon cloro e a espécie PdO, ou ainda pela interação com o suporte, mesmo após os tratamentos de ativação (10).

Entretanto, o efeito inibidor do cloro pode ser reversível, caso o catalisador sofra um tratamento adequado que possibilite sua eliminação. Análises de XPS mostraram uma diminuição na razão Cl/Al com o aumento da atividade dos catalisadores Pd/Al₂O₃ na oxidação do metano preparados a partir de PdCl₂ (6). O envelhecimento do catalisador (65 h, a 873K) provocou uma queda na dispersão, resultando numa diminuição na

T_{50%} (temperatura cuja conversão é de 30%) de 100K (6). Pieck et al. (8) estudaram a influência de tratamentos com vapor d'água em diversas temperaturas (873, 973 e 1073K) que simulavam o envelhecimento de catalisadores Pd/Al₂O₃ preparados com precursor PdCl₂. A eliminação de cloro pela corrente de vapor produziu um desbloqueio dos sítios ativos e posterior transformação dos complexos superficiais do tipo PdCl₂O, nas espécies PdO, mais ativas. O aumento da atividade pode ser observado com a redução na temperatura de T_{50%} (light-off) em 80K.

Nos resultados de DRS das amostras preparadas a partir de PdCl₂ (Figura 1), com o aumento da temperatura de calcinação, a banda atribuída à espécie PdCl₂O₂ (280 nm) teve sua absorvância reduzida até o desaparecimento, enquanto que a banda de PdO (400 nm) aumentou de intensidade. O aumento da atividade com a temperatura de calcinação indicaria então que a espécie PdO seria a mais ativa.

Os resultados da atividade dos catalisadores (Tabela 2) indicam que os catalisadores livres de cloro sempre foram mais ativos do que aqueles preparados com cloro. Os catalisadores livres de cloro calcinados a 873, 1073 e 1273K foram de 1,5 a 4 vezes mais ativos que os catalisadores clorados correspondentes.

Assim, a atividade na oxidação total do benzeno estaria ligada às espécies de PdO presentes na superfície do catalisador.

A influência da água na atividade de catalisadores Pd/Al₂O₃ na oxidação do benzeno

Burch et al. (5) observaram que os produtos da oxidação total de metano, CO, e H₂O, podem inibir a reação. Entretanto, o efeito inibidor da H₂O se mostrou muito mais significativo. Os sítios ativos de PdO seriam bloqueados pela H₂O e a liberação do sítio ativo envolveria a desidroxilação da superfície catalítica.

Papaefthimiou et al. (3) estudaram o efeito da adição de vapor d'água na oxidação de benzeno sobre Pd/TiO₂. A redução de cerca de 30% no valor de TOF e o aumento do valor da temperatura de light-off (T_{50%}) de 15K, demonstram o efeito inibidor da água.

A Figura 6 apresenta as curvas de conversão do benzeno em função da temperatura de reação na presença de água para os catalisadores livres de cloro. Todas as curvas foram deslocadas para temperaturas mais elevadas. As taxas intrínsecas (TOF) calculadas em baixas conversões, a 449K, são apresentadas na Tabela 3. Observa-se uma redução na atividade e o consequente aumento na temperatura de light-off (T_{50%}) em torno de 20K. Para todos os catalisadores, a presença da água levou a uma diminuição de cerca de 50% no valor do TOF para a oxidação total do benzeno.

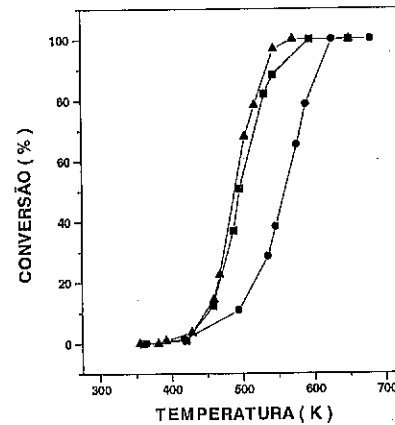


Figura 6. Curvas de conversão do benzeno versus temperatura de reação, na presença de água, nos catalisadores Pd/Al₂O₃ preparados a partir de acetilacetato e calcinados a temperaturas diferentes: (●) 873K, (▲) 1073K, (■) 1273K.

Tabela 3. Efeito da água na atividade intrínseca (TOF) e na temperatura de *light-off* (T_{50%}) dos catalisadores Pd/Al₂O₃ preparados a partir do precursor acetilacetato de paládio

T _{calc.} (K)	T _{50%} (K)		TOF x 10 ³ (s ⁻¹)		ΔT (K)
	BZ	BZ + H ₂ O	BZ	BZ + H ₂ O	
873	534	559	3,5	1,8	25
1073	467	490	23,5	11,4	23
1273	477	496	267	121	19

*Cálculo de TOF a 449K.

Conclusões

A maior atividade intrínseca (TOF) apresentada pelos catalisadores livres de cloro na oxidação total do benzeno, pode ser atribuída às espécies PdO identificadas pelas análises de DRS. A espécie PdO mássico se mostrou a mais ativa, enquanto que a espécie PdCl₂O₂, presente nos catalisadores clorados, seria a menos ativa. O gradativo aumento na temperatura de calcinação provocou a remoção dos íons cloreto da esfera de coordenação do Pd²⁺, diminuindo, portanto, a quantidade

desta espécie e formando mais PdO mássico, com um conseqüente aumento na atividade. O efeito inibidor da água foi observado pela redução na atividade e no deslocamento das curvas de *light-off* em concordância com a literatura (3).

Agradecimentos

Os autores agradecem a João Luiz de Sá Melo (INT) e Ricardo Aderne (NUCAT) pelas análises de DRS, Leila Meirat (NUCAT) pelas medidas de quimissorção de hidrogênio, Daniele da Silva (NUCAT) pelas análises de absorção atômica e fluorescência de raios-X. Maria de Fátima C. Pinto agradece a CAPES pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

- J.N. Armor, *Appl.Catal.* 1991, 78, 141.
- R.M. Heck; R.J. Farrauto, *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1995, p147.
- P. Papaefthimiou; T. Ioannides; X.E. Verykios, *Appl.Catal. B: Environmental*. 1998, 15, 75.
- P. Papaefthimiou; T. Ioannides; X.E. Verykios, *Appl.Thermal Engineering*. 1998, 18, 1005.
- R. Burch; D.J. Crittle; M.J. Hayes, *Catal. Today* 1999, 47, 229.
- D. O. Simone; T. Knelly; N. L. Brungard; R. J. Farrauto, *Appl.Catal.* 1991, 70, 87.
- N. W. Cant; D. E. Angove; M. J. Patterson, *Catal. Today*. 1998, 44, 93.
- C. L. Pieck; C. R. Vera; E. M. Peirotti; J. C. Yori, *Appl.Catal. A: General*. 2002, 226, 281.
- R. F. Hicks; H. Qi; M. L. Young; R. G. Lee, *J. Catal.* 1990, 122, 295.
- P. Gélin; M. Primet, *Appl.Catal. B: Environmental*. 2002, 39, 1.
- J.E. Benson; H.S. Hwang;; M. Boudart, *J.Catal.* 1973, 30, 46.
- W. Zou; R.D. Gonzalez, *Catal.Letters*. 1992, 12, 73.
- A. Rakai; D. Tessier; F. Bozon-Verduraz, *New J.Chem.* 1992, 16, 869.
- D. Lomot; W. Juszczak; J. Pielaszek; Z. Kaszkur; T. N. Bakuleva; Z. Karpinski, *New J.Chem.* 1995, 19, 263.
- F.B. Noronha; D.A.G. Aranda; A.P. Ordine; M. Schmal; *Catal.Today* 2000, 57, 169.
- M. F. C. Pinto, F. B. Noronha, L. P. Borges in in Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise do Mercosul, Bento Gonçalves, 2001, Vol. 1, 210.
- P. Papaefthimiou; T. Ioannides; X. Verykios; *Appl. Catal. B.Environmenta.* 1997, 13, 175.
- T. F. Garetto; C. R. Apestegua, *Appl. Catal. B: Environmental*. 2001, 32, 83.



Hidrólise Catalítica de Dejetos de PET: Obtenção de Etilenoglicol para a Produção de Insumos Químicos

Gilmara L. Ferreira, Ronaldo M. Pereira, Flávia C. C. Moura, Maria Helena Araujo, Rochel M. Lago.

Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais,

Belo Horizonte, MG 31270-901

* mharaujo@dedalus.lcc.ufmg.br

Resumo-Abstract

O PET é um poliéster termoplástico com alta resistência mecânica e química, sendo o recipiente ideal para indústrias de bebida em todo o mundo. A demanda mundial de PET é de cerca de 5 milhões de toneladas/ano, sendo mais de 70% das embalagens PET não reaproveitadas e descartadas no meio ambiente. Neste trabalho investigou-se a hidrólise catalítica de dejetos de PET, visando a recuperação do etilenoglicol para a sua transformação em insumos químicos de maior valor agregado. A hidrólise catalítica dos dejetos de PET foi realizada na presença de H₂SO₄, HNO₃, KOH e NaOH sob refluxo, variando-se a concentração e tempo de hidrólise. A hidrólise ácida e básica do PET produziu ácido tereftálico e etilenoglicol em alto rendimento. As reações realizadas na presença de H₂SO₄ em concentrações elevadas, levam à conversão de etilenoglicol em produtos secundários, provavelmente através de reações de desidratação.

PET, a thermoplastic polyester with high mechanical and chemical resistance, is the ideal material to produce bottles for the beverage industry all over the world. The worldwide PET demand is approximately 5 millions tons/year, where more than 70% of these PET bottles are not recycled and discarded irregularly in the environment. In this work it was investigated the catalytic hydrolysis of PET wastes aiming the production of ethyleneglycol for its transformation into chemicals of importance for the industry. The catalytic hydrolysis was carried out in the presence of H₂SO₄, HNO₃, KOH and NaOH under reflux varying the catalyst concentration and reaction time. The catalytic PET hydrolysis produced terephthalic acid and ethyleneglycol in high yields. The reactions carried out in the presence of H₂SO₄ led to the formation of secondary products, likely via dehydration reactions.

Introdução

O PET (polietileno tereftalato), um poliéster termoplástico, é um produto de condensação, caracterizado pelos grupos carboxilatos distribuídos ao longo da cadeia polimérica. O polietileno tereftalato foi o primeiro polímero desta classe comercializado, introduzido como fibra têxtil e logo sendo transformado em filmes (1,2). O PET é o melhor e mais resistente plástico para a fabricação de garrafas e embalagens para refrigerantes, águas, sucos, óleos comestíveis, etc. Como proporciona alta resistência mecânica e química, impermeabilidade a gases e é bem mais leve que as embalagens tradicionais, o PET mostrou ser o recipiente ideal para indústrias de bebida em todo o mundo, reduzindo custos de transporte e produção.

A demanda mundial de PET é de cerca de 5 milhões de toneladas por ano, sendo que no ano 2000, o Brasil

consumiu 325 mil toneladas de plástico PET. Deste total, cerca de 81% da resina foram destinados à produção de garrafas de refrigerantes, 10% na fabricação de garrafas para água mineral e 5% no envasamento de óleos comestíveis e 4% em outras aplicações. No mundo, a situação é diferente, pois apenas 45% do polímero consumido é utilizado na fabricação de embalagens para refrigerantes, 22% para garrafas de água, 6% para embalagens de óleo e 27% em outras aplicações.

Os índices de reciclagem de PET no Brasil são comparáveis aos observados nos EUA. Atualmente, o maior mercado para o PET reciclado é a produção de fibras para a fabricação de cordas (multifilamento), fios de costura (monofilamento) e cerdas de vassouras e escovas. Outra parte é destinada à moldagem de autopeças, manequins plásticos, garrafas de detergentes

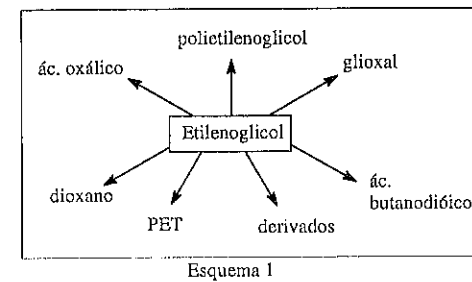
mantas não tecidas, carpetes e enchimentos de travesseiros (3).

Desta forma, mais de 70% das embalagens PET não são reaproveitadas, sendo dispostas no meio ambiente das mais variadas formas, inadequadas ou não. Nestas condições o PET leva mais de 100 anos para se decompor naturalmente.

Das diversas formas de reciclagem, as que envolvem processos químicos têm sido alvo de diferentes estudos (4-7). Entre as técnicas de reciclagem química pode ser destacada a hidrólise.

Estudos da hidrólise de PET em presença de soluções ácidas e básicas mostram que este pode ser completamente despolimerizado obtendo-se ácido tereftálico e etilenoglicol.

Os poucos trabalhos de hidrólise publicados, dão ênfase à obtenção do ácido tereftálico e suas aplicações. Neste trabalho estudou-se a obtenção do etilenoglicol a partir de dejetos de PET e suas potenciais transformações catalíticas em substâncias de maior valor agregado. O etilenoglicol pode ser transformado por diferentes reações catalíticas produzindo substâncias de interesse comercial. Alguns exemplos podem ser vistos no Esquema 1



Aproximadamente 40% do etilenoglicol produzido nos EUA e na Europa são usados como anticongelantes em veículos motores. Outros 35% da produção total são consumidos na manufatura de fibras e filme de poliéster. Os 25% restantes são usados em várias aplicações, como em aeronaves, como agente desidratante para gás natural, em óleos motores aditivados, e como aditivo na formulação de tintas, pesticidas, vernizes, adesivos e muitos outros produtos. Resinas poliésteres baseadas em etilenoglicol, anidrido maleico e ftálico, e monômeros tipo vinil são usados para a laminação de fibras de vidro, amianto, tecido e papel. O etilenoglicol pode também ser transesterificado com dietilcarbonato produzindo etilenocarbonato. Reage com aldeídos e cetonas em meio ácido formando 1,3- dioxolano. Etilenoglicol pode ser simultaneamente desidrogenado e desidratado cataliticamente na fase gasosa para produzir 2-hidroximetil-1,3-dioxolano.

O etilenoglicol não é facilmente desidratado a acetaldeído. No entanto, 1,4- dioxano é facilmente obtido pela desidratação intermolecular a dietilnoglícol seguido da ciclização intramolecular.

O derivado do etilenoglicol de maior importância comercial, vem da sua oxidação: o glioxal. É reativo com celulose, amido, e outros carboidratos e hidrocolóides gerando amplas utilidades na manufatura de papel. Pode também ter grande aplicação na indústria têxtil, particularmente no aperfeiçoamento do algodão, rayon e outros tecidos. O glioxal e muitos de seus derivados têm atividade biológica e são usados na medicina¹⁰.

Experimental

Materiais utilizados

Os dejetos de PET utilizados nas reações de hidrólise foram obtidos de garrafas incolores que foram lavadas, secas e picadas. As hidrólises em meio aquoso foram realizadas sob refluxo em um sistema de vidro, utilizando-se catalisadores ácidos ou básicos. Como catalisadores ácidos foram testadas soluções de HNO₃ e H₂SO₄ e como bases, soluções de NaOH e KOH. Foram variados as concentrações das soluções e o tempo de tratamento.

Hidrólise

As reações de hidrólise foram realizadas sob aquecimento em um balão de vidro acoplado a um condensador de refluxo. O balão foi imerso em banho de óleo mantido aproximadamente a 130°C. A massa de PET usado em cada reação foi de 1 g. As reações de hidrólise foram realizadas em diferentes tempos: 5, 15, 30 e 120 min.

O PET não hidrolisado foi então lavado extensivamente com uma solução de NaOH 10%, para extrair o ácido tereftálico, e depois com água destilada até pH neutro. A secagem deste material foi feita em estufa por aproximadamente 24 horas a 90°C. Os rendimentos das reações de hidrólise foram calculados pela massa restante de PET após a hidrólise/lavagem/secagem. Foram realizadas também análises do etilenoglicol no meio reacional através de análises por cromatografia a gás em um equipamento Shimadzu 17A, equipado com uma coluna capilar Carbowax 20M e um detector por ionização em chama. As análises foram feitas utilizando cicloexanol como padrão interno.

Resultados e Discussão

Reações de Hidrólise

As reações de hidrólise em meio ácido foram realizadas com dois ácidos fortes o HNO₃ e o H₂SO₄.

A Figura 1a mostra a eficiência da hidrólise na presença de H₂SO₄ em diferentes concentrações.

Observa-se que em concentrações elevadas, 15 e 18 mol/l, 100% do PET é hidrolisado imediatamente. Em concentrações inferiores, 13 mol/l, 90% do PET é hidrolisado em 2 horas de reação. Por outro lado, na concentração 9 mol/l somente 30% do PET é hidrolisado após 2 h, enquanto na concentração de 1 mol/l não foi observado reação. Para o HNO₃, a 15 mol/l a hidrólise total do PET ocorre gradativamente, chegando a 100% somente após 4h de reação.

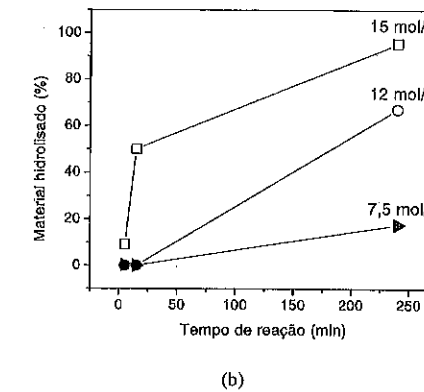
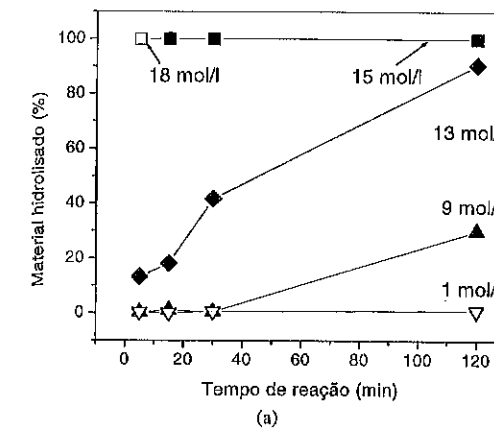


Figura 1- Hidrólise de PET com H₂SO₄ (a) e HNO₃ (b).

Nas reações em presença das bases KOH e NaOH, resultados semelhantes foram obtidos, com hidrólise total em soluções 10 mol/l após 2h de reação, como pode ser observado na Figura 2a e 2b.

Produtos da Hidrólise e Suas Separações

As hidrólises conduzidas em meio ácido geram o etilenoglicol, solúvel no meio aquoso, e o ácido tereftálico, insolúvel no meio. Após um processo simples de filtração, extensiva lavagem com água destilada e secagem, o ácido tereftálico pode ser obtido com alta pureza, como já foi relatado em trabalhos anteriores (2, 3).

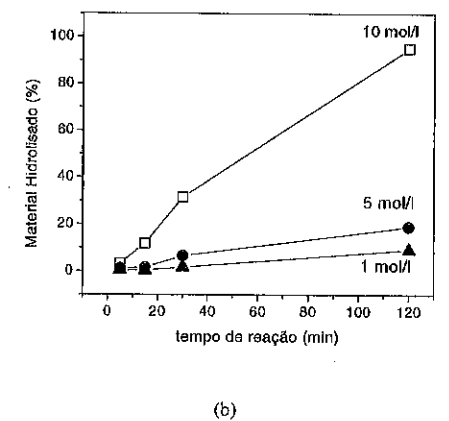
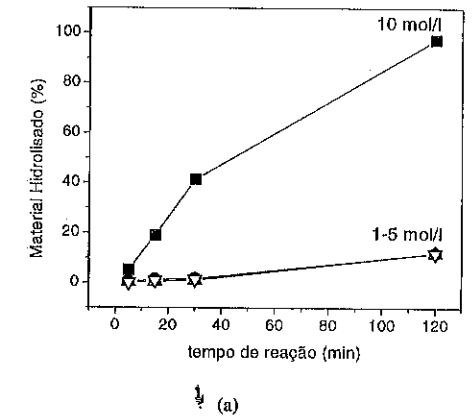


Figura 2- Hidrólise de PET com KOH (a) e NaOH (b).

As reações realizadas com H_2SO_4 15 e 18 mol/l, sugerem que o etilenoglicol sofre transformação durante a hidrólise do PET. Embora a caracterização destes produtos ainda não tenha sido realizada, provavelmente sejam compostos formados por reações de desidratação promovidas pelo H_2SO_4 . Por outro lado, as reações realizadas na presença do HNO_3 não resultaram na formação de subprodutos, como observado pela análise por cromatografia a gás.

Nas hidrólises realizadas em meio básico, o ácido tereftálico formado reage com as bases levando à formação do tereftalato, que é completamente solúvel em água. Neste processo, a recuperação do ácido tereftálico deve ser realizada através de uma acidificação do meio, o que representa uma etapa adicional no processo.

O etilenoglicol formado durante a hidrólise é completamente solúvel no meio aquoso. Devido ao seu alto ponto de ebulição, 248°C, o etilenoglicol pode oferecer a possibilidade de separação através de um processo de destilação fracionada. Neste processo, a água é removida restando o etilenoglicol. Nos processos de hidrólise realizados na presença dos catalisadores ácidos e básicos não voláteis, KOH, NaOH e H_2SO_4 , esta separação pode ser comprometida. Portanto, os ácidos voláteis ou catalisadores ácidos heterogêneos podem ser mais interessantes para a hidrólise, visto que podem ser separados posteriormente por destilação ou por filtração, permitindo a recuperação do etilenoglicol com maior facilidade.

Conclusão

Dejetos de PET podem ser completamente hidrolisados na presença de catalisadores ácidos ou básicos, gerando ácido tereftálico e etilenoglicol. As hidrólises dependem diretamente das concentrações dos catalisadores ácidos ou básicos. As hidrólises conduzidas em meio ácido oferecem a vantagem de produzir o ácido tereftálico na forma sólida, que pode ser separado do meio mais facilmente. Outra etapa importante é a separação do etilenoglicol. Esta etapa deve ser facilitada pela utilização de ácidos voláteis ou catalisadores ácidos heterogêneos. O etilenoglicol obtido pode ser convertido para diferentes insumos de importância industrial através de rotas catalíticas conhecidas.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq, PRPq-UFMG.

Referências Bibliográficas

1. Otmer, K. (ed), Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Vol 13, New York, 1981.

2. J. R. Whinfield, J.T. Dickinson, UK Patent No. 578079, 1946.
3. www.abrapet.com.br
4. K. László, A. Szűcs, Carbon, 39, 2001, 1945-1953.
5. A. M. Kenwright, S. K. Peaco, R. W. Richards, A. Bunn, W. A. MacDonald, Polymer, 40, 1999, 2035-2040.
6. G. Botelho, A. Queirós, S. Liberal, P. Gijssman, Polym. Degrad. Stab., 74, 2001, 39-48.
7. T. Masuda, Y. Miwa, A. Tamagawa, S. R. Mukai, K. Hashimoto, Y. Ikeda, Polym. Degrad. Stab., 58, 1997, 315-320.



Reatividade de catalisadores de WO_3-TiO_2/Al_2O_3 na reação de RCS do NO por NH_3 por espectroscopia no infravermelho

Silvia Egues¹, Martin Schmal¹, Neuman Solange de Resende¹

¹-NUCAT/PEQ/COPPE - UFRJ, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, Brasil. Caixa Postal 68502 - CEP 21945-970. E-mail: neuman@peq.coppe.ufrj.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho, estudaram-se as características estruturais e físico-químicas de catalisadores WO_3/Al_2O_3 , $WO_3-13,5\%TiO_2/Al_2O_3$ e WO_3/TiO_2 e sua reatividade na reação de redução catalítica seletiva do NO com NH_3 . Os catalisadores foram preparados variando-se as concentrações de titânio em peso, mantendo-se a concentração de tungstênio em torno de 7% em peso. Os resultados de DRX indicaram fases de tungstênio e titânio bem dispersas nos suportes, formando fases amorfas ou nanocristais. As propriedades ácidas superficiais dos catalisadores foram comparativamente avaliadas por medidas de infravermelho de amônia adsorvida. Observou-se por infravermelho que a amônia foi adsorvida nas superfícies dos catalisadores na forma molecular, NH_3 , numa interação do tipo Lewis, e na forma de íons amônio, NH_4^+ , sobre sítios ácidos de Brønsted.

In this work, the structural and physico-chemistry properties of WO_3/Al_2O_3 , $WO_3-13,5\%TiO_2/Al_2O_3$ and WO_3/TiO_2 catalysts and their reactivity in the SCR of NO and NH_3 were investigated by FTIR. The catalysts were prepared with different titanium content, while keeping the tungsten at approximately 7% w/w. The DRX results suggested the presence of well-dispersed tungsten and titania phases on the support forming amorphous phases or nanocrystals. The surface acid properties were evaluated by infrared of adsorbed ammonia. The results have showed the presence of different surface ammonia species with different thermal stabilities. Ammonia adsorbed in two different forms on the catalysts surface: molecular form (NH_3) in a Lewis interaction, and as ammonium ions (NH_4^+) on Brønsted acid sites.

Introdução

Na discussão quanto aos tipos de sítios que promovem a reação de redução catalítica seletiva (RCS) do NO por NH_3 , aceita-se que o catalisador para esta reação precisa ter características ácidas e de oxidação, entretanto, ainda não há consenso quanto à importância relativa das espécies superficiais envolvidas.

A relevância dos sítios ácidos na reação de RCS com amônia foi pioneiramente apontada por Inomata *et al.* (1), que propuseram para o catalisador V_2O_5 , uma forte adsorção da amônia (NH_3) sobre sítio $V-OH$ (ácido de Brønsted) adjacente à espécie superficial $V^{5+}=O$ (ácido de Lewis). Baseando-se em estudos de infravermelho *in situ*, Topsøe *et al.* (2), propuseram que os sítios ácidos de Brønsted são os principais sítios ativos em catalisadores de vanádio-titânia. Por sua vez, Ramis *et al.* (3), em estudos de coadsorção de NO, NO_2 e NH_3 por infravermelho indicaram que a reação de RCS envolvia ciclos catalíticos que consistiam de reações ácido-base e de oxidação. Além disso, as espécies de amônia

estavam coordenadas a sítios ácidos de Lewis e não aos íons NH_4^+ ligados aos centros ácidos de Brønsted. A importância da propriedade de oxidação do catalisador, como fator principal da atividade nesta reação, foi primeiramente proposta por Lietti *et al.* (4). Os catalisadores $2\%V_2O_5/TiO_2$ e $6\%WO_3/TiO_2$ foram estudados por infravermelho e foi observado que o catalisador de tungstênio possuía sítios ácidos de Lewis e de Brønsted mais fortes que os de vanádio. Entretanto, os experimentos de TPSR indicaram que o catalisador $2\%V_2O_5/TiO_2$ foi mais ativo do que o $6\%WO_3/TiO_2$, e isso foi atribuído à maior capacidade de oxidação da vanádia superficial na reação de RCS. Além disso, foi sugerido que a reação envolvia principalmente amônia coordenada a sítios ácidos de Lewis, muito embora a participação de espécies protonadas (NH_4^+) não tenha sido excluída, devido à possibilidade de conversão de uma espécie na outra. Conclui-se portanto ser de fundamental importância conhecer as propriedades superficiais, principalmente a natureza dos sítios catalíticos, para

melhor entender o mecanismo de atividade de catalisadores para a reação de RCS.

Neste trabalho, com o objetivo de estudar a reatividade e os tipos de sítios atuantes na adsorção de NO e de NH₃, em catalisadores de tungstênio suportado em óxidos de titânio e alumina, fez-se uso da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, além de outras técnicas de caracterização.

Experimental

O suporte TiO₂/Al₂O₃ foi preparado pelo método de impregnação seca, usando-se γ -alumina calcinada a 600°C. O precursor usado foi o isopropóxido de titânio (Ti(OC₂H₅)₄) da Aldrich. O dióxido de titânio (anatásio) puro foi obtido por hidrólise lenta do isopropóxido com uma solução de 10% de água em álcool isopropílico (5). Na preparação dos catalisadores de tungstênio foi utilizado como precursor o paratungstano de amônia ((NH₄)₁₀H₂W₁₂O₄₀) em impregnação úmida, para a obtenção de teores próximos a 7% em peso de WO₃. Todas as amostras foram secadas a 120°C por 17 horas, seguindo-se calcinação sob fluxo de ar a 500°C por 5 h.

As medidas de área específica e de distribuição de volume de poros foram determinadas por adsorção física de N₂ a 77 K pelo método BET num equipamento ASAP 2000 da Micromeritics. As análises de difração de raios-X foram conduzidas em um difratômetro Philips PW 1830/25 no intervalo de 2° < 2 θ < 80°.

Adsorção de NH₃

A caracterização dos tipos de sítios, presentes na superfície dos catalisadores de tungstênio, foi feita por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier após adsorção de NH₃, sendo as medidas de infravermelho obtidas em equipamento Perkin Elmer 2000 FTIR. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas auto-suportadas, com massa em torno de 25 mg. O procedimento para o estudo da amônia adsorvida incluiu pré-tratamento a 450°C sob vácuo (10⁻⁵ mmHg) por 1 hora e resfriamento até temperatura ambiente. Seguiu-se quimissorção de 50 Torr de amônia a temperatura ambiente por 15 minutos; purga com fluxo de hélio (50 ml/min) por 30 minutos e leitura do espectro. Após, foi feita dessorção a 100°C; purga com fluxo de

hélio (50 ml/min) por 30 minutos; resfriamento até temperatura ambiente e leitura do espectro. Esta última etapa foi repetida a 200 e a 300°C. Todas as medidas foram feitas através de 50 varreduras, com resolução de 2 cm⁻¹, na faixa de número de onda de 4000 a 1000 cm⁻¹.

Adsorção conjunta de NO e NH₃

Os experimentos foram realizados utilizando, para purga, vácuo (para amostra WT) ou fluxo de He (para amostra W13TA). As etapas do procedimento para o estudo da adsorção de NH₃ e NO foram as seguintes: pré-tratamento a 450°C sob vácuo (10⁻⁵ mmHg) por 1 hora; resfriamento até temperatura ambiente. Então, foi feita a quimissorção de 3,8 Torr de NH₃ e 7,6 Torr de NO a temperatura ambiente por 15 minutos; purga por 30 minutos e leitura do espectro. Seguiu-se a dessorção a 100°C; purga por 30 minutos; resfriamento até temperatura ambiente e leitura do espectro. Esta última etapa foi repetida a 200, 300 e a 400°C.

Resultados e Discussão

A tabela 1 apresenta a superfície específica (S_{esp}), o volume de poros (V_p), o teor de WO₃ superficial e o teor de TiO₂ nos suportes. Observa-se que a amostra W13TA apresentou redução da área específica, 174 m²/g, e do volume de poros, 0,334 cm³/g, em relação ao catalisador suportado em γ -alumina (189 m²/g e 0,416 cm³/g). Isto ocorreu, provavelmente, devido ao bloqueio de alguns poros da alumina pelo TiO₂ depositado (6,7,8). Entretanto, a área do catalisador W13TA ainda é maior do que aquele suportado na titânia pura, 101 m²/g.

Os difratogramas das amostras são vistos na figura 1. Os catalisadores com suportes puros, WT e WAl₂O₃, apresentaram difratogramas com picos correspondentes às fases do anatásio e da γ -alumina, respectivamente. Para o catalisador com suporte misto, W13TA, o difratograma revelou picos relativos à fase da γ -alumina e um pico incipiente (2 θ =25°) relativo ao anatásio, indicando a presença de cristais de TiO₂-anatásio na superfície. Não foram observadas linhas de difração relativas a qualquer fase de tungstênio. Este resultado não surpreende devido ao baixo teor (6,6-8,2% em peso) de tungstênio presente nas amostras, abaixo da monocamada teórica (9) de 10,8 μ mol W/m².

Tabela 1. Propriedades texturais dos catalisadores WO₃/ γ -Al₂O₃, WO₃/TiO₂-anatásio e WO₃-13,5%TiO₂/ γ -Al₂O₃.

Catalisador	Amostra	S _{esp} m ² /g	V _p cm ³ /g	Teor de WO ₃ ^(a)		
				% em peso	% em peso	μ mol W/m ²
7%WO ₃ /Al ₂ O ₃	WA	189	0,416	-	8,2	1,9
7%WO ₃ -13,5%TiO ₂ /Al ₂ O ₃	W13TA	174	0,334	13,5	7,2	1,8
7%WO ₃ /TiO ₂	WT	101	0,223	100	6,6	2,8

(a) medida de absorção atômica

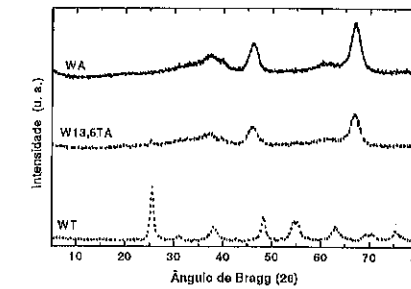


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos catalisadores WO₃/ γ -Al₂O₃, WO₃/TiO₂ e WO₃-13,5%TiO₂/ γ -Al₂O₃.

Estes resultados sugerem, portanto, que o tungstênio e a titânia estão bem dispersos nos suportes formando fases amorfas ou nanocristais.

Infravermelho de NH₃ adsorvida

Os espectros de infravermelho, em diferentes temperaturas, obtidos para a amostra WA são mostrados na figura 2. Vêem-se bandas devido à amônia coordenada, sobre sítios ácidos de Lewis, e protonada, sobre sítios ácidos de Brønsted. A amônia adsorvida sobre os sítios ácidos de Lewis originou bandas em 1250 e 1632 cm⁻¹ relativas a deformações, simétrica e assimétrica, do NH₃. A banda a 1250 cm⁻¹, numa frequência um pouco mais alta do que a encontrada para a γ -alumina pura, 1240 cm⁻¹, que apresenta forte acidez de Lewis dos cátions Al³⁺ superficiais (10), sugere que as espécies presentes na superfície do catalisador WA também apresentam sítios ácidos de Lewis fortes.

A acidez de Brønsted pode ser revelada pela adsorção da amônia quando se formam íons amônio, que absorvem próximo a 1425 cm⁻¹, deformação assimétrica do NH₄⁺. A literatura não reporta a presença de sítios ácidos de Brønsted sobre γ -alumina ou titânia-anatásio (2,10,11); porém, quando o óxido de tungstênio está presente, formam-se íons amônio e suas bandas são intensas. A figura 2 mostra bandas em 1456 cm⁻¹ e 1682 cm⁻¹, características das deformações assimétrica e simétrica do NH₄⁺. Sendo assim, pode-se supor que os sítios ácidos de Brønsted estão associados a grupos WOH presentes na superfície do catalisador WA.

O aumento da temperatura causou redução das bandas relativas aos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, porém as bandas de Brønsted diminuem ainda mais rapidamente, mostrando uma menor estabilidade térmica destes sítios em relação aos sítios de Lewis. Na literatura, atribui-se maior estabilidade térmica à espécie molecular, ligada a sítio de Lewis, que aos íons amônio (2,3,4).

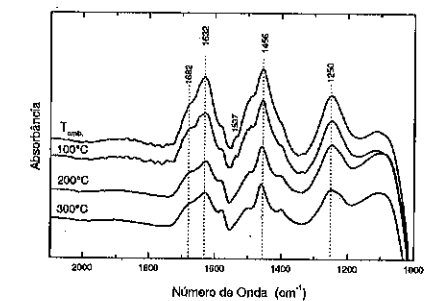


Figura 2. Espectros de infravermelho da adsorção de NH₃ (50 Torr) sobre WO₃/ γ -Al₂O₃ após dessorção a 25, 100, 200 e 300°C, seguida de purga com He, na região 2100-1000 cm⁻¹.

A figura 3 mostra os espectros das espécies adsorvidas após contato da amônia com a superfície do catalisador WO₃/TiO₂. As bandas a 1185 e 1604 cm⁻¹ são atribuídas, respectivamente, às deformações angulares simétrica e assimétrica do NH₃, coordenado a sítios ácidos de Lewis (3,12,13). A titânia pura (anatásio) possui apenas acidez do tipo Lewis, identificada por infravermelho como íons Ti⁴⁺ em 1600 cm⁻¹ (2,3). Além disso, aqui também foi considerada a presença de sítios de Lewis W⁶⁺.

Antes da adsorção da amônia, pode-se observar uma banda fraca a 1007 cm⁻¹ (detalhe da figura 3) atribuída ao modo de deformação fundamental da ligação W=O superficial (10,14). Após a adsorção da amônia, esta vibração W=O fundamental aparece como uma banda negativa, e essa perturbação pode ser interpretada como grupos W=O ativos na coordenação da amônia. Comportamento similar foi observado em outros catalisadores óxidos, como V₂O₅/WO₃/TiO₂ (13), WO₃/TiO₂ e WO₃/ZrO₂ (10). Dessa forma, pode-se supor que os sítios ácidos de Lewis do catalisador WT estão associados tanto ao titânio quanto ao tungstênio.

A detecção de bandas devidas a íons amônio, a 1648 e 1453 cm⁻¹, deformações simétrica e assimétrica, aponta a presença de sítios ácidos de Brønsted na superfície deste catalisador (4). Como estas bandas não foram observadas em estudos de adsorção de amônia em TiO₂-anatásio puro, é provável que estejam relacionadas a sítios ácidos de Brønsted presentes no óxido de tungstênio, WOH (2,3,10,11). O aumento da temperatura causou um decréscimo na intensidade das bandas atribuídas a íons amônio (1648 e 1453 cm⁻¹), enquanto que para as bandas de amônia coordenada (1604 e 1185 cm⁻¹) ocorreu um discreto aumento de intensidade entre 100-200°C. Na literatura, este comportamento é explicado considerando que a amônia dessorve facilmente dos sítios de Brønsted e pode readsorver em sítios ácidos de Lewis livres (3).