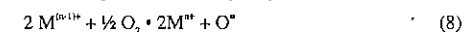
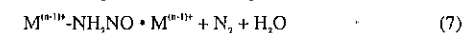
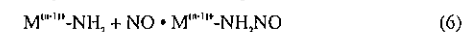
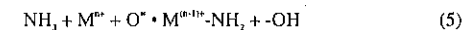




adsorvido sobre  $Ti^{4+}$ , como foi visto para o  $TiO_2$ -anatásio (3).

Os resultados expostos acima mostraram que o NO não adsorveu sobre  $Ti^{4+}$  na presença de amônia, e este comportamento confirma que a reação ocorreu entre a amônia coordenada à superfície e o NO da fase gasosa. Os experimentos também mostraram que a reação de RCS envolve principalmente a amônia coordenada a sítios ácidos de Lewis e não fons amônio ligados a centros de Brønsted.

Ramis *et al.* (3) apresentaram um mecanismo para a reação de RCS com base em estudos de adsorção de NO e  $NH_3$  sobre  $V_2O_5/TiO_2$ , que consiste das seguintes etapas:



A primeira etapa da reação é representada pela quebra de uma ligação N-H da amônia molecular coordenada a sítio ácido de Lewis, sendo ativada à espécie  $NH_2$ , resultando numa redução do catalisador (reação 5). Esta espécie de amônia ativada, ao reagir com o NO da fase gasosa, origina o intermediário nitrosamida (reação 6), que se decompõe em nitrogênio e água (reação 7). Os sítios reduzidos do catalisador são, então, regenerados pelo oxigênio da fase gasosa ou da estrutura do catalisador (reação 8). A etapa chave deste mecanismo envolve o acoplamento do radical amida [ $M^{(n-1)+} \cdot NH_2$ ] com o radical da molécula do NO. Este mecanismo, proposto para catalisadores de vanádio, foi o primeiro a considerar a ativação da amônia sobre sítios ácidos de Lewis, originando uma espécie amida,  $(HO-M-NH_2)^+$ , sendo M o metal de transição. É importante notar que a amônia coordenada está ligada tanto a centros de  $V^{5+}$  quanto de  $Ti^{4+}$ , mas a formação de espécies amida só foi observada sobre  $V_2O_5/TiO_2$ . Portanto, esta reação provavelmente ocorre somente nos sítios de vanádio.

Os experimentos de infravermelho mostraram que os catalisadores com tungstênio apresentaram espécies  $W^{6+}$  ativas na coordenação da amônia e, portanto, considerando o mecanismo proposto por Ramis *et al.* (3), propõe-se o aparecimento de uma espécie W-amida, na qual o  $W^{6+}$  poderia partilhar um elétron desemparelhado com o  $NH_2$ :  $W^{6+} \cdot NH_2 = W^{5+} \cdot NH_2$ .

Isto corresponderia a uma reação simultânea ácido-base e de oxidação-redução ( $W^{6+} \cdot W^{5+}$ ); sendo possível supor que o radical amida reaja facilmente com o NO para formar a espécie intermediária nitrosamida,  $NH_2NO$ .

### Conclusões

A amônia foi adsorvida na forma de duas espécies rentes, fortemente ligadas nas superfícies dos

catalisadores  $WO_3/\gamma-Al_2O_3$ ,  $WO_3/TiO_2$  e  $WO_3 \cdot 13,5\%TiO_2/\gamma-Al_2O_3$ . Foram elas: amônia adsorvida na forma molecular ( $NH_3$ ), numa interação do tipo Lewis, e amônia adsorvida como fons amônio ( $NH_3^+$ ) sobre sítios ácidos de Brønsted. Para estes catalisadores, notou-se que a amônia coordenada envolve espécies  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  e  $W^{6+}$  superficiais. Já os fons amônio são formados sobre espécies W-OH. As espécies de amônia molecular, coordenada a sítio de Lewis, são termicamente mais estáveis do que os fons amônio. Os sítios de Lewis parecem ser preferencialmente usados na reação de RCS para ativação da amônia, com formação de espécie amida  $NH_2$  como intermediário.

### Agradecimentos

Ao CNPq pela concessão de bolsa de doutorado.

### Referências Bibliográficas

1. M. Inomata; A. Miyamoto; Y. Murakami, *J. Catal.*, **1980**, *62*, 140.
2. N.-Y. Topsøe; H. Topsøe; J. Dumesic, *J. Catal.*, **1995**, *151*, 226.
3. G. Ramis; G. Busca; F. Bregani; P. Forzatti, *Appl. Catal.*, **1990**, *64*, 259 e 243.
4. L. Lietti; J. Svachula; P. Forzatti; G. Busca; G. Ramis; F. Bregani, *Catal. Today* **1993**, *17*, 131.
5. S. Egues; M. A. Baldanza; N. Resende; M. Schmal in *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, Salvador, **1999**, Vol. 2, 360.
6. G. McVicker; J. Ziemiak, *J. Catal.*, **1985**, *95*, 473.
7. W. Zhaobin; X. Qin; G. Xiexian; E. Sham; P. Grange; B. Delmon, *Appl. Catal.*, **1990**, *63*, 305.
8. N. Resende; M. Schmal; J.-G. Eon in *Proceedings of the International Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, Bélgica, **1995**, Vol. 1, 1059.
9. G. Bond; S. Flamerz; L. van Wijk, *Catal. Today* **1987**, *1*, 229.
10. A. Gutiérrez-Alejandre; P. Castillo; J. Ramírez; G. Ramis; G. Busca, *Appl. Catal. A*, **2001**, *216*, 181.
11. L. Rodriguez; J. Alcaraz; M. Hernandez; M. Dufaux; Y. Ben Taarit; M. Vrinat, *Appl. Catal. A*, **1999**, *189*, 53.
12. Amores; V. Escribano; G. Ramis; G. Busca, *Appl. Catal. B: Environmental*, **1997**, *13*, 45.
13. G. Ramis; L. Yi; G. Busca, *Catal. Today* **1996**, *28*, 373.
14. L. Lietti; J. Svachula; P. Forzatti; G. Busca; G. Ramis; F. Bregani, *Cat. Today*, **1993**, *17*, 131.
15. R. Silverstein; F. Webster, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6 ed., LTC, Rio de Janeiro, 2000.
16. F. Janssen; F. Kerkhof; H. Bosch; J. Ross, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 5921.



## DEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS NA PRESENÇA DE $TiO_2$ E DE $Ag/TiO_2$

Onélia A. Andreo dos Santos<sup>1</sup>, Éilda C. Barnabé<sup>1</sup>, Leda M.S. Colpini<sup>1</sup> e Samira L. Paula<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Avenida Colombo, 5790, Bloco D-90, Maringá-Paraná-Brasil, CEP: 87020-900, Fax (44) 263-3440. E-mail: onelia@deq.uem.br, samira@deq.uem.br

### Resumo-Abstract

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, fato que se deve à presença de corantes que não se fixam nas fibras durante o processo de tingimento, causando assim grandes problemas ambientais. Um processo alternativo para eliminar a contaminação do meio ambiente por corantes é a oxidação desses materiais por meio da fotocatalise, na presença de óxidos ( $TiO_2$ ) ou de sistemas metal-óxido ( $Ag/TiO_2$ ) semicondutores. Neste sentido, foram sintetizados catalisadores a base de prata suportados em dióxido de titânia, pelo método da impregnação, com composição mássica nominal de 2% e de 5% em peso. Os catalisadores preparados foram calcinados a 200°C e a 400°C. Todos os catalisadores foram caracterizados por redução a temperatura programada (RTP), área superficial específica (método B.E.T.) e determinação do volume e do diâmetro médio de poros. Os testes de descoloração mostram a eficiência do método da fotocatalise na degradação do corante estudado.

The effluents from textile industries are highly coloured, what is due to the presence of dyes that are not fixed on the fibers during the dyeing process, causing important environmental problems. An alternative process to eliminate the environment contamination by these dyes is to oxidize them through photocatalysis in the presence of semiconductor oxides ( $TiO_2$ ) or metal-oxides ( $Ag/TiO_2$ ). In this sense, silver-based catalysts supported in  $TiO_2$  were synthesized by impregnation, with nominal mass composition of 2% and 5% Ag. As prepared catalysts were calcined at 200°C and 400°C. All catalysts were characterized by temperature programmed reduction (TPR), specific surface area (B.E.T. method) and determination of pore volume and mean diameter. Discolouration tests proved the efficiency of the photocatalytic method in degrading the dye.

### Introdução

Nas últimas décadas, os problemas ambientais vêm se tornando cada vez mais críticos e frequentes. A contaminação de águas naturais tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Como resultado de uma crescente conscientização deste problema, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental (1-6).

As indústrias têxteis apresentam especial destaque por produzir uma grande quantidade de efluentes líquidos que podem causar sérios problemas de contaminação ambiental, por conter compostos coloridos devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento. Estes efluentes contendo corantes quando não são corretamente tratados podem causar sérias conseqüências para o meio ambiente. As tecnologias atuais para a eliminação de resíduos líquidos

são satisfatórias para a remoção de alguns poluentes. Contudo, estas acabam transferindo os poluentes da fase líquida para a fase sólida, produzindo um lodo altamente tóxico cuja disposição final em aterros sanitários é dispendiosa. Deste modo, novos processos de tratamento de efluentes, que garantam baixo nível de contaminantes, vem despertando grande interesse, dentre eles destaca-se os "Processos Oxidativos Avançados", denominados POA, baseados na formação de radicais hidroxilas ( $OH^*$ ), que são agentes altamente oxidantes. Estes radicais podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como a água e o  $CO_2$ . Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada principalmente nas últimas duas décadas.

A fotocatalise heterogênea é um dos processos que emprega um catalisador óxido ou sistema metal-óxido que quando iluminado com luz ultravioleta (luz UV) ou

solar gera radicais altamente reativos que participam efetivamente da reação e, podem mineralizar compostos orgânicos a formas não tóxicas. Com esta finalidade, neste trabalho, foram sintetizados catalisadores a base de prata suportados em dióxido de titânia, segundo o método da impregnação, com composição mássica nominal de 2% e de 5% em peso, com o objetivo de avaliar a influência do teor de prata na degradação do corante vermelho brilhante reativo.

Os catalisadores preparados, calcinados e não calcinados, foram caracterizados por redução a temperatura programada (RTP), área superficial específica (método B.E.T.) e determinação do volume e do diâmetro médio dos poros. Os testes de descoloração foram realizados em uma unidade de reação fotocatalítica, na presença de 500 mg de catalisador suspenso numa solução aquosa contendo o corante, que consistiam em verificar a capacidade de degradação do mesmo em um meio irradiado por luz ultravioleta em diferentes tempos de reação.

### Experimental

#### Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores de prata, com composição mássica nominal de 2% e de 5% em peso, suportados em  $TiO_2$  foram preparados segundo o método da impregnação úmida (7) e segundo a impregnação seca (8). Dióxido de titânia (Synth, 99,8% de pureza), sem nenhum tratamento prévio, foi usado como suporte. O sal metálico precursor empregado para preparar os catalisadores foi o nitrato de prata ( $AgNO_3$ , P.A. da Synth). Para preparar os catalisadores por impregnação úmida, 10 g do suporte, foram umedecidos com 9,5 mL de água deionizada quantidade suficiente para formar uma pasta, e a esta, com leve agitação, foi adicionada uma solução aquosa contendo a quantidade necessária do precursor metálico a ser impregnado, de modo a produzir um catalisador com a composição mássica nominal desejada. A mistura resultante foi mantida em rotaevaporador por 15 horas, na temperatura ambiente, tempo considerado suficiente para impregnar o suporte. O excesso de solvente foi eliminado por evaporação a vácuo, no rotaevaporador, com ligeiro aquecimento ( $\approx 60^\circ C$ ). O balão contendo o precursor do catalisador foi retirado da haste do rotaevaporador e transferido para uma estufa a  $120^\circ C$ , por 15 horas, para secagem em ar. Na impregnação seca, o dióxido de titânio foi umedecido com o  $AgNO_3$  dissolvido em 10 mL de água deionizada. A mistura resultante foi colocada em banho ("shaker"), com agitação constante por 15 horas, na temperatura ambiente, tempo considerado suficiente para impregnar o suporte e, após o catalisador foi seco em estufa a  $120^\circ C$  por 15 horas para secagem em ar.

Todos os catalisadores preparados foram calcinados à  $200^\circ C$  e a  $400^\circ C$  por 5 horas, obtendo o precursor óxido.

#### Medida de Área Superficial Específica (método B.E.T.), Volume ( $V_p$ ) e Diâmetro Médio de Poros ( $d_p$ ).

Análises da área superficial específica, volume e diâmetro médio de poros foram realizadas em um equipamento modelo Nova 1000 series da QUANTA CHROME. Na determinação da área superficial específica as amostras, calcinadas e não calcinadas, foram previamente tratadas a  $150^\circ C$ , sob vácuo, por 2 horas para eliminar a água adsorvida durante a manipulação da amostra e possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos.

#### Redução a Temperatura Programada (RTP)

Nos ensaios com redução a temperatura programada cerca de 65 mg do precursor óxido, foi introduzido em um reator de quartzo em forma de U, alimentado com uma mistura gasosa redutora ( $1,75\% H_2/98,25\% Ar$ ), a uma vazão de 30 mL/min. O aumento de temperatura foi programado para uma velocidade de aquecimento de  $10^\circ C/min$ , desde a temperatura ambiente até  $1000^\circ C$ . Ao longo da análise foram registrados simultaneamente o consumo de hidrogênio, por meio de medidas de condutividade térmica, e a temperatura da amostra.

As análises de redução a temperatura programada foram realizadas tanto para os catalisadores quanto para o suporte.

#### Testes Fotocatalíticos

Os testes de degradação foram realizados em uma unidade de reação fotocatalítica na presença de 500 mg de catalisador suspensos numa solução (100 mL) contendo o corante (vermelho brilhante reativo), na concentração inicial de 10 ppm e, na presença de irradiação ultravioleta, fornecida por uma lâmpada de 15 watts e 220 volts, do tipo germicida, em diferentes tempos de reação. A reação foi realizada na pressão atmosférica e a  $25^\circ C$ , mantida por um banho com temperatura controlada. A unidade de reação foi isolada do ambiente de modo que não ocorresse vazamento de luz ultravioleta, por ser prejudicial à saúde, além de isolar o sistema da iluminação ambiente. Antes da reação propriamente dita, preparou-se uma solução teste, com concentração de 10 ppm, para o corante a ser analisado e, em seguida determinou-se, através espectrofotômetro a sua absorbância máxima (537 nm), com o objetivo de se construir a curva de calibração característica de cada amostra de corante. A curva de calibração foi construída a partir da solução contendo o corante, cuja concentração variou em 2 ppm, com diluições da solução original de 10 ppm até concentração final de 0 ppm (branco), obtendo-se, assim, a curva de calibração, com a qual foi possível calcular a concentração final do corante no efluente do reator. Após os testes, as amostras foram retiradas da unidade de reação e, analisadas no espectrofotômetro, com o objetivo de determinar sua concentração final.

### Resultados e Discussão

#### Redução a Temperatura Programada

Os perfis de redução a temperatura programada obtidos para o catalisador de 5%  $Ag/TiO_2$  calcinado a  $400^\circ C$  e a  $200^\circ C$  por 5 horas, preparado por impregnação úmida e por impregnação seca, são apresentados nas Figuras 1 e 2, respectivamente. O catalisador de 5%  $Ag/TiO_2$ , preparado por impregnação úmida, calcinado a  $400^\circ C$  por 5 horas, apresenta um único pico de redução, largo e de baixa intensidade, com máximo de temperatura por volta de  $125^\circ C$  (Figura 1). O catalisador de 5%  $Ag/TiO_2$ , também preparado por impregnação úmida, calcinado a  $200^\circ C$  por 5 horas, apresenta um pico de redução mais intenso, com máximo de temperatura por volta de  $195^\circ C$  (Figura 1). O perfil de redução a temperatura programada obtido para o catalisador de 5%  $Ag/TiO_2$  preparado por impregnação seca, calcinado a  $400^\circ C$  por 5 horas, apresenta por sua vez um pico duplo de redução largo e de baixa intensidade, o primeiro com máximo de temperatura por volta de  $95^\circ C$  e, outro com máximo por volta de  $125^\circ C$  (Figura 2). Por outro lado, concordando com os resultados obtidos, o catalisador de 5%  $Ag/TiO_2$ , preparado por impregnação seca, calcinado a  $200^\circ C$  por 5 horas, apresenta um pico de redução mais intenso, com máximo de temperatura por volta de  $185^\circ C$  (Figura 2). O pico de redução observado em regiões de temperatura entre  $125-195^\circ C$  pode ser associado à redução de uma espécie oxidada de prata,  $Ag^{+1} \rightarrow Ag^0$ , que não apresenta interação com o suporte (9). A ocorrência de "ombros", picos mal resolvidos observados a baixa temperatura ( $95^\circ C$ ), podem ser atribuídos a uma fase de prata bem dispersa, ou à existência de diferentes tamanhos de partículas. Não foi observado pico de redução ou de consumo de hidrogênio devido à redução parcial da  $TiO_2$ , comportamento este diferente daquele relatado na literatura (7).

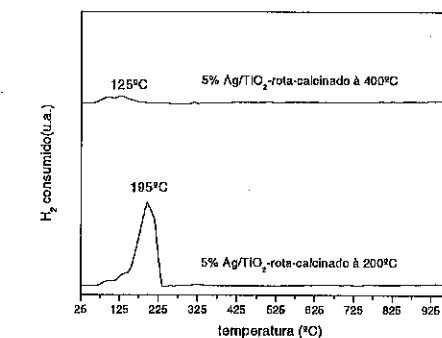


Figura 1. Perfis RTP dos catalisadores de 5%  $Ag/TiO_2$  preparados por impregnação úmida.

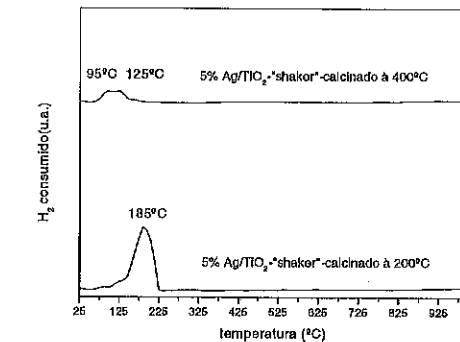


Figura 2. Perfis RTP dos catalisadores de 5%  $Ag/TiO_2$  preparados por impregnação seca.

Os perfis de redução a temperatura programada obtidos para os catalisadores de prata suportados em titânia calcinados a  $200^\circ C$  por 5 horas, preparados pelo método da impregnação úmida (rotaevaporador) e pelo método da impregnação seca ("shaker"), com carga nominal de 2% em peso de prata, são apresentados na Figura 3. Os catalisadores de 2%  $Ag/TiO_2$ , preparados por impregnação úmida e por impregnação seca, apresentam um único pico de redução, largo, com máximo de temperatura por volta de  $180^\circ C$  e  $165^\circ C$ , respectivamente, concordando com os resultados obtidos anteriormente.

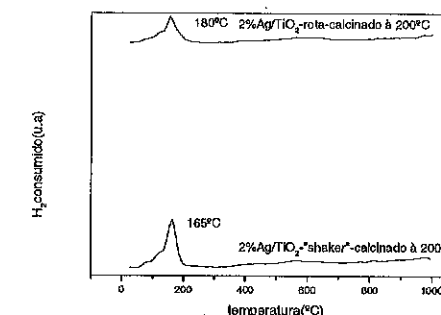


Figura 3. Perfis RTP dos catalisadores de 2%  $Ag/TiO_2$  preparados por impregnação úmida e por impregnação seca.

#### Medida de Área Superficial (área B.E.T.), Volume ( $V_p$ ) e Diâmetro Médio de Poros ( $d_p$ ).

Os valores área superficial específica, volume e diâmetro médio de poros para a  $TiO_2$  e para os catalisadores de 5% e de 2%  $Ag/TiO_2$ , preparados pelo método da impregnação úmida e pelo método da impregnação seca, calcinados a  $200^\circ C$  e a  $400^\circ C$  por 5 horas e também para aqueles somente secos, referidos como não calcinados, são mostrados nas Tabelas 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 1. Área B.E.T. da titânia e dos catalisadores metálicos, calcinados e não calcinados.

Catalisador	Área B.E.T. (m <sup>2</sup> /g)				
	2% <sup>a</sup>	5% <sup>a</sup>	2% <sup>b</sup>	5% <sup>b</sup>	TiO <sub>2</sub>
não calcinado	17	10	22	15	20
calcinado à 200°C	19	10	20	13	17
calcinado à 400°C	18	10	18	14	18

<sup>a</sup> catalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnação úmida;  
<sup>b</sup> catalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnação seca

Tabela 2. Volume de poros da titânia e dos catalisadores metálicos, calcinados e não calcinados.

Catalisador	Volume de Poros. (cm <sup>3</sup> /g)				
	2% <sup>a</sup>	5% <sup>a</sup>	2% <sup>b</sup>	5% <sup>b</sup>	TiO <sub>2</sub>
não calcinado	1,8.10 <sup>3</sup>	1,2.10 <sup>3</sup>	2,5.10 <sup>3</sup>	1,6.10 <sup>3</sup>	3,2.10 <sup>3</sup>
calcinado à 200°C	2,2.10 <sup>3</sup>	1,1.10 <sup>3</sup>	2,7.10 <sup>3</sup>	1,8.10 <sup>3</sup>	3,1.10 <sup>3</sup>
calcinado à 400°C	2,2.10 <sup>3</sup>	1,8.10 <sup>3</sup>	2,3.10 <sup>3</sup>	1,7.10 <sup>3</sup>	3,4.10 <sup>3</sup>

<sup>a</sup> catalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnação úmida;  
<sup>b</sup> catalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnação seca

Tabela 3. Diâmetro médio de poros da titânia e dos catalisadores metálicos, calcinados e não calcinados.

Catalisador	Diâmetro Médio de Poros. (Å)				
	2% <sup>a</sup>	5% <sup>a</sup>	2% <sup>b</sup>	5% <sup>b</sup>	TiO <sub>2</sub>
não calcinado	42	45	46	43	63
calcinado à 200°C	46	45	54	55	72
calcinado à 400°C	48	42	53	50	76

<sup>a</sup> catalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnação úmida;  
<sup>b</sup> catalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnação seca

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que a adição da prata na TiO<sub>2</sub> provocou uma redução nas áreas superficiais específicas, independente do método de preparação dos catalisadores e da carga metálica da prata, com exceção do 2% Ag/TiO<sub>2</sub> preparado por impregnação seca, o que leva a crer que a incorporação do metal nestes

suportes provocou um aumento no tamanho de partículas dos catalisadores. Contudo, a redução na área superficial específica para os catalisadores preparados pelo método da impregnação úmida foi maior do que aquela observada para os catalisadores preparados pelo método da impregnação seca. Por outro lado, a calcinação dos catalisadores também provoca uma redução na sua área superficial específica, mas a calcinação dos catalisadores a 200°C ou a 400°C, não exerce influência no valor obtido para sua área superficial específica, com exceção do 2% Ag/TiO<sub>2</sub>, preparado por impregnação úmida. Contudo, para este catalisador, o valor obtido para área superficial específica foi muito próximo daquele obtido para o seu respectivo suporte. Os valores obtidos para o volume e diâmetro médio de poros dos catalisadores calcinados e não calcinados apresenta uma tendência similar àquela observada para a área superficial específica, em que se observa que a adição da prata na titânia provoca uma redução no seu volume e no seu diâmetro médio de poros em todos os materiais estudados. Contudo, a temperatura de calcinação dos catalisadores, 200°C ou 400°C, exerce pouca ou nenhuma influência no valor obtido para o volume e diâmetro médio de poros dos catalisadores. Por outro lado, nos catalisadores com carga metálica nominal de 5% em peso de prata a redução do volume de poros foi maior do que aquela obtida para os catalisadores com carga metálica nominal de 2% em peso de prata, independente do método de preparação dos catalisadores.

#### Testes Fotocatalíticos

As Tabelas 4, 5 e 6 apresentam os resultados da degradação do corante vermelho brilhante reativo na presença de luz ultravioleta e dos catalisadores de 5% Ag/TiO<sub>2</sub>, não calcinado, calcinado à 200°C e calcinado à 400°C, preparados pelo método da impregnação úmida e pelo método da impregnação seca, em diferentes tempos de reação. Observa-se pelas tabelas que ocorre a degradação para todos os corantes estudados, com acentuada diminuição da sua concentração final, independente do tratamento térmico imposto ao catalisador. De acordo com a Tabela 4, o catalisador 5% Ag/TiO<sub>2</sub> não calcinado, preparado pelo método da impregnação úmida e pelo método da impregnação seca, apresentou um percentual de degradação, para o corante vermelho brilhante reativo, em torno de 98% e 99%, respectivamente, para duas horas de reação. Para o catalisador de 5% Ag/TiO<sub>2</sub> calcinado a 200°C o percentual de degradação foi de 99 (?) e 93%, respectivamente (Tabela 5) e, para catalisador 5% Ag/TiO<sub>2</sub> calcinado a 400°C o percentual de degradação foi de 97 e 93%, respectivamente (Tabela 6). Observa-se pelas tabelas que o método de preparação dos catalisadores, não calcinados, exerce pouca ou nenhuma influência na percentagem de degradação do corante, para de duas horas de reação. Contudo, quando os catalisadores sofrem tratamentos térmicos de calcinação observa-se uma redução na percentagem de degradação com o tipo de impregnação

realizada, sendo que a impregnação a seco foi a que apresentou os piores resultados.

Tabela 4. Degradação do corante na presença de 5% Ag/TiO<sub>2</sub> não calcinado.

Tempo de Reação (h)	Concentração (ppm)		Degradação (%)	
	5% <sup>a</sup>	5% <sup>b</sup>	5% <sup>a</sup>	5% <sup>b</sup>
0,25	0,61	0,19	94	98
0,50	0,42	0,18	96	98
1	0,24	0,15	98	99
2	0,18	0,13	98	99
12	0,02	-	100	-

<sup>a</sup> catalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnação úmida;  
<sup>b</sup> catalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnação seca

Tabela 5. Degradação do corante na presença de 5% Ag/TiO<sub>2</sub> calcinado 200°C.

Tempo de Reação (h)	Concentração (ppm)		Degradação (%)	
	5% <sup>a</sup>	5% <sup>b</sup>	5% <sup>a</sup>	5% <sup>b</sup>
0,25	0,82	3,33	92	67
0,50	0,48	1,58	95	84
1	0,32	0,86	97	92
2	0,08	0,67	99	93

<sup>a</sup> catalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnação úmida;  
<sup>b</sup> catalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnação seca

Tabela 6. Degradação do corante na presença de 5% Ag/TiO<sub>2</sub> calcinado 400°C.

Tempo de Reação (h)	Concentração (ppm)		Degradação (%)	
	5% <sup>a</sup>	5% <sup>b</sup>	5% <sup>a</sup>	5% <sup>b</sup>
0,25	0,95	3,35	91	67
0,50	0,72	1,68	93	83
1	0,50	0,89	95	91
2	0,32	0,69	97	93

<sup>a</sup> catalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnação úmida;  
<sup>b</sup> catalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnação seca.

Por outro lado, a calcinação dos catalisadores, na faixa de temperatura estudada, provoca uma redução na percentagem de degradação do corante para todos os catalisadores utilizados, com exceção do catalisador de 5% Ag/TiO<sub>2</sub> calcinado a 200°C, preparado por impregnação úmida, que apresentou uma percentagem de degradação de 99%, para duas horas de reação. Contudo, muito provavelmente, pode ter ocorrido um erro de leitura dado aos valores obtidos para os outros períodos de reação (Tabela 5).

As Tabelas 7 e 8 apresentam os resultados da degradação do corante vermelho brilhante reativo na presença de luz ultravioleta e dos catalisadores de 2% Ag/TiO<sub>2</sub>, não calcinado e calcinado à 200°C, preparados pelo método da impregnação úmida e método da impregnação seca, em diferentes tempos de reação.

Tabela 7. Degradação do corante na presença de 2% Ag/TiO<sub>2</sub> não calcinado.

Tempo de Reação (h)	Concentração (ppm)		Degradação (%)	
	2% <sup>a</sup>	2% <sup>b</sup>	2% <sup>a</sup>	2% <sup>b</sup>
0,25	0,60	0,51	94	95
0,50	0,38	0,45	96	96
1	-	0,23	-	98
2	0,14	-	97	-

<sup>a</sup> catalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnação úmida;  
<sup>b</sup> catalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnação seca

Tabela 8. Degradação do corante na presença de 2% Ag/TiO<sub>2</sub> calcinado 200°C.

Tempo de Reação (h)	Concentração (ppm)		Degradação (%)	
	2% <sup>a</sup>	2% <sup>b</sup>	2% <sup>a</sup>	2% <sup>b</sup>
0,25	1,14	1,40	89	86
0,50	0,79	1,30	92	87
1	0,25	0,57	98	94
2	0,06	0,42	99	96

<sup>a</sup> catalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnação úmida;  
<sup>b</sup> catalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnação seca

De acordo com a Tabela 7, o catalisador de 2% Ag/TiO<sub>2</sub> não calcinado, preparado pelo método da impregnação úmida, apresentou um percentual de degradação, para o corante vermelho brilhante reativo, em torno de 99%, para duas horas de reação. Para o catalisador de 2% Ag/TiO<sub>2</sub> calcinado a 200°C por 5 horas,

preparado método da impregnação úmida e pelo método da impregnação seca, o percentual de degradação foi de 99 e 96%, respectivamente (Tabela 8). Observa-se pelas tabelas que o método de preparação dos catalisadores quando não calcinados e, com cargas metálicas de 2% em peso de prata, exerce pouca ou nenhuma influência na percentagem de degradação do corante estudado. Contudo, quando estes catalisadores sofrem tratamentos térmicos de calcinação observa-se uma redução na percentagem de degradação com o tipo de impregnação realizada, sendo que a impregnação a seco foi a que apresentou os piores resultados, concordando com os resultados obtidos para os catalisadores com carga metálica nominal de 5% em peso de prata.

#### Conclusões

A adição da prata na TiO<sub>2</sub> provocou uma redução nas áreas B.E.T., independente do método de preparação dos catalisadores, com exceção do 2% Ag/TiO<sub>2</sub>, preparado por impregnação seca. Por outro lado, a calcinação dos catalisadores também provoca uma redução na sua área superficial específica, mas a temperatura de calcinação dos catalisadores de 200°C ou de 400°C, não exerce influência no valor obtido para sua área superficial específica.

Os valores obtidos para o volume e diâmetro médio de poros dos catalisadores calcinados e não calcinados apresenta uma tendência similar àquela observada para a área superficial específica, em que se observa que a adição da prata na titânia provoca uma redução no seu volume e no seu diâmetro médio de poros em todos os materiais estudados.

Os perfis de redução à temperatura programada obtidos para os catalisadores de 2%Ag/TiO<sub>2</sub> e de 5%Ag/TiO<sub>2</sub> indicam que a prata se encontra na superfície do catalisador em uma única forma óxida, que se reduz numa etapa simples: Ag<sup>+1</sup> → Ag<sup>0</sup> (com máximos de temperatura na faixa de 125°C a 195°C). Os resultados RTP obtidos para o catalisador de 5%Ag/TiO<sub>2</sub>, calcinado a 400°C, mostram a ocorrência de "ombros", picos mal resolvidos, que podem ser atribuídos a uma fase de prata bem dispersa ou à existência de diferentes tamanhos de partículas.

A carga metálica da prata nos catalisadores não calcinados, nas condições estudadas, não exerce influência na degradação do corante vermelho brilhante reativo.

A calcinação dos catalisadores a 200°C por 5 horas provoca uma redução no percentual de degradação do corante estudado e, nestes catalisadores, quando a carga metálica da prata é aumentada de 2% para 5% observa-se uma redução ainda maior na percentagem de degradação do corante, indicando que o teor de metal no catalisador exerce influência na degradação do corante estudado.

Dentre os catalisadores estudados, o método de preparação exerce pouca ou nenhuma influência na percentagem de degradação do corante vermelho brilhante reativo, para de duas horas de reação. Contudo, quando os catalisadores sofrem tratamentos térmicos de calcinação observa-se uma redução na percentagem de degradação com o tipo de impregnação realizada, sendo que a impregnação a seco foi a que apresentou os piores resultados.

Dentre os catalisadores estudados, os catalisadores de Ag/TiO<sub>2</sub> não calcinados apresentaram os melhores resultados na degradação do corante (97%, em média), independente da carga metálica;

A degradação fotocatalítica de corantes, na presença de catalisadores metal/óxido, apresenta-se como um processo alternativo promissor para o tratamento de efluentes de indústrias têxteis.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Estadual de Maringá (UEM) e aos Departamentos de Engenharia Química (DEQ) e de Química (DQI) pelo apoio concedido.

#### Referências Bibliográficas

1. A. Cybulski; J.A. Moulijn, *Structured Catalysts and Reactors*, New York, 1998.
2. F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pellizetti, N. Serpone, *App. Catal. B: Env.*, **1998**, *15*, 147.
3. J. A. Birne; B. R. Eggis; N. M. D. Brown; B. McKinney and Rouse, M., *App. Catal. B: Env.*, **1998**, *17*, 25.
4. A. Fernández; G. Lossaletta; V. M. Jiménez; A. A. Justa; R. Gonzales-Elipe; J. M. Hermann; H. Tahireia; Y. Ai-Icho, *App. Catal. B: Env.*, **1995**, *7*, 49.
5. A. P. Rivera; K. Tanaka, T. Hisanaga, *App. Catal. B: Env.*, **1993**, *3*, 37.
6. D. F. Ollis; E. Pellizetti, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, **1991**, *25*-9, 1522.
7. O. A. A. Santos, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
8. G. M. Cruz, Curso de Catalise-Catalisadores e Processos Catalíticos, 1994.
9. P. Betancourt; A. Rives; R. Hubaut; C. E. Scott, e, J. Goldwasser, *Appl. Catal. A*, **1998**, *170*, 307.



## Cu SUPORTADO EM ZEÓLITAS DE DIFERENTES ESTRUTURAS PARA A REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO NO

Andréa M. de Oliveira<sup>1</sup>, Sibebe B. C. Pergher<sup>2</sup>, Nádia R. C. F. Machado<sup>3</sup>, Celso C. Moro<sup>4</sup> e Ione M. Balbich<sup>4</sup>.

1) Departamento de Engenharia Química - UFRGS - Rua Luiz Engler s/n - Centro - Porto Alegre - RS

2) Departamento de Química - URI - Campus Erechim, - Caixa Postal 743 Erechim - RS. email: pergher@uri.com.br

3) Departamento de Engenharia Química - UEM - Maringá - PR

4) Instituto de Química - UFRGS - Caixa Postal 126344 - Porto Alegre - RS

#### Resumo-Abstract

A decomposição direta do NO sobre catalisadores de Cu suportados nas zeólitas MCM-22 e Beta foi avaliada comparativamente, em relação às suas conversões, com o suporte zeolítico amplamente estudado ZSM-5. A preparação dos catalisadores foi realizada pelo método de troca iônica em meio básico. Os mesmos foram caracterizados através das técnicas de absorção atômica, dados de adsorção de nitrogênio (avaliação da área superficial), difração de raios X e redução à temperatura programada. Os testes de atividade catalítica foram conduzidos num reator de leito fixo a fluxo contínuo. Os produtos de reação foram analisados por espectroscopia no infravermelho (IV-TF) acoplado a uma célula de gás. Os testes catalíticos de atividade mostraram que os suportes zeolíticos MCM-22 e Beta conduziram a valores de conversão de NO comparáveis aos obtidos pelo suporte zeolítico ZSM-5, mencionado até hoje como o melhor para esta reação.

The direct decomposition on copper catalysts supported in the zeolites MCM-22 and Beta was comparatively appraised with relationship its conversion with the zeolite support thoroughly studied ZSM-5. The preparation of the catalysts was accomplished by the method of the ionic change with the basic media. The same ones were characterized through the techniques of atomic absorption, N<sub>2</sub> adsorption data (superficial area), X-ray diffraction and temperature programmed reduction. The catalytic activity tests were driven in a reactor of fixed bed with continuous flow. The products of the reaction were analyzed by Fourier transformed infrared using cell of gas. Starting from the tests of catalytic activity it was proven that the zeolites supports, MCM-22 and Beta, drive the conversion values of NO comparable to the ones of the zeolite support ZSM-5, mentioned as being the best, until today, for such reaction.

#### Introdução

A crescente preocupação com a qualidade do ar e com o meio ambiente levou, em diversos países no mundo, a adoção de regulamentações mais rigorosas para controlar a emissão dos gases de combustão provenientes de automóveis e de motores estacionários. Regulamentos ainda mais estritos serão introduzidos num futuro próximo. Os óxidos de nitrogênio, NO<sub>x</sub>, são um dos causadores da poluição do ar devido à formação de fumaça fotoquímica e da chuva ácida.<sup>(1)</sup>

O uso de catalisadores é uma das formas de diminuir a emissão destes gases devido à sua transformação em gases inertes.<sup>(1)</sup>

Os catalisadores usados atualmente para automóveis com motores à gasolina são os chamados catalisadores de três vias ("Three Way Catalysts", TWC)

que usam Pt/Rh. Os mesmos são bastante efetivos para os limites de emissões gasosas permitidos atualmente, porém requerem que a relação ar/combustível seja mantida próxima do ponto estequiométrico.<sup>(1)</sup>

Nos últimos anos vários sistemas catalíticos têm sido estudados para a reação de decomposição do NO, especialmente catalisadores baseados em metais preciosos (Pt, Au,...) e materiais zeolíticos modificados com metais de transição (Cu, Co, ...).<sup>(2)</sup>

Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo o estudo de diferentes suportes zeolíticos, ZSM-5, MCM-22 e Beta, na preparação de catalisadores de cobre, para a reação de decomposição dos óxidos de nitrogênio, NO<sub>x</sub>, através da avaliação da conversão do NO.

### Experimental

As zeólitas ZSM-5, MCM-22 e Beta utilizadas neste trabalho foram fornecidas pelo Instituto de Tecnologia Química de Valência - Espanha.

#### Preparação dos Catalisadores.

A ativação das zeólitas precursoras foi realizada a 500°C por 6 horas em forno convencional, com taxa de aquecimento de 2,5°C/min. Antes de chegar à temperatura desejada o material passou por dois patamares: o primeiro a 150°C por 1h e o segundo a 350°C por 1h e 30 min.

Os catalisadores foram preparados usando 5g de cada zeólita, realizando troca iônica com 200 mL de uma solução de nitrato de cobre 12 mmol/L sob agitação magnética durante 24 horas. Após esta etapa, elevou-se o pH da mistura reacional até 7,5 com solução de hidróxido de amônio 3 mol/L, deixando sob agitação por mais uma hora. Filtrou-se, e o material resultante foi seco sob vácuo à temperatura ambiente por 24 horas. Calcinou-se por 3 horas a 500°C usando taxa de aquecimento 10°C/min. Este procedimento é uma adaptação da metodologia descrita primeiramente por Iwamoto et al.<sup>13</sup>. Os materiais foram denominados como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Denominação dos catalisadores usados no estudo.

Zeólita	S/Al	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Catalisador
ZSM-5	26,5	53,0	CuZ50
MCM-22	15,0	30,0	CuM15
BETA	12,5	25,0	CuB25

#### Caracterização dos Catalisadores.

Os padrões de difração de raios-X (DRX) foram obtidos usando um difratômetro Siemens D 500, radiação Cu (K $\alpha$ ),  $\lambda = 1,5403 \text{ \AA}$ , corrente de 35 mA e  $2^\circ < 2\theta < 74^\circ$ .

As análises de absorção atômica foram realizadas usando um espectrômetro de chama marca VARIAN modelo AA55.

A área superficial e o volume de poros foram calculados a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K usando um adsorciômetro Quantachrome modelo Autosorb 1MP.

As análises de TPR foram realizadas, em equipamento construído no DEQ/UEM, nos catalisadores frescos através da elevação gradual da temperatura, em fluxo de 1.75% de H<sub>2</sub> em Ar até 610°C com programação de temperatura de 10°C/min.

### Atividade Catalítica

A avaliação da atividade catalítica foi realizada em pressão atmosférica usando a conversão de 500 ppm de NO/Ar em um reator de fluxo contínuo e constante. A detecção de reagentes e produtos foi feita num espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier acoplado a uma célula de gás. Os cálculos da conversão foram feitos segundo metodologia desenvolvida por Dallago<sup>14</sup>, empregando as regiões do infravermelho descritas na Tabela 2. Antes de cada experimento os catalisadores sofreram calcinação a 500°C em ar sintético por 3h e em seguida redução a 300°C em fluxo de 5% de H<sub>2</sub>/Ar. A massa de catalisador usada variou entre 100 e 150 mg e o fluxo usado foi de 100 mL/min.

Tabela 2: Regiões do Infravermelho usadas para a identificação de compostos no estudo de atividade catalítica.

Compostos	Intervalos (cm <sup>-1</sup> )
NO	1955 - 1790
NO <sub>2</sub>	1658 - 1565
N <sub>2</sub> O	2266 - 2159

### Resultados e Discussão

#### Caracterização dos Catalisadores

Com os resultados da análise química, apresentados na Tabela 3, é possível calcular o nível de troca de cada catalisador e considera-se que um íon de cobre divalente compensa a carga negativa de dois íons de alumínio<sup>15</sup>. Logo para uma troca de 100%, a relação molar Cu/Al é igual a 0,5.

Tabela 3: Análise química dos catalisadores

Catalisador	Teor de Cu (%)	Teor de Al (%)	Cu/Al
CuZ50	3,2	22,7	0,14
CuM15	2,7	19,4	0,14
CuB25	3,3	16,2	0,23

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas de raios X para as amostras preparadas e originais. Os catalisadores CuZ50, CuM15 e CuB25, todos após preparação e calcinação em forno convencional à 500°C por 3 horas, apresentaram padrão de difração de raios-X concordantes com a topologia da ZSM-5, MCM-22 e Beta.

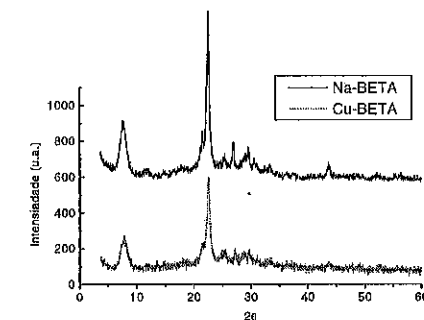
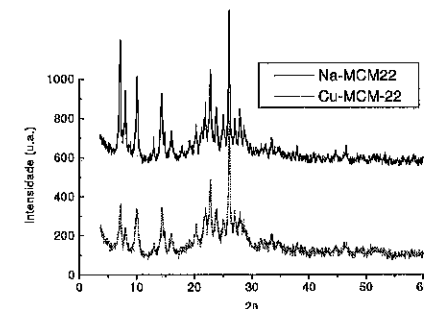
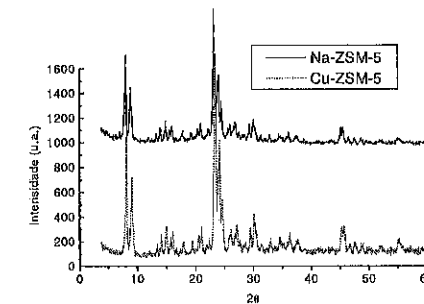


Figura 1: Difratograma de raios-X dos catalisadores preparados.

Observa-se que a troca do íon sódio pelo cobre não afetou de forma perceptível a integridade da estrutura zeolítica. Não houve formação de agregados de cobre na superfície das zeólitas e nas cavidades das mesmas, pois não foram detectados sinais relevantes na região  $2\theta$  igual  $36^\circ$  e  $39^\circ$ , referentes a CuO e Cu<sub>2</sub>O, havendo portanto uma boa distribuição de cobre no interior da estrutura zeolítica.

A área superficial BET e o volume de poros dos catalisadores determinados a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio à 77K apresentaram os valores mostrados na Tabela 4.

Os resultados exibem boa concordância com os apresentados na literatura<sup>17</sup> e com os valores obtidos para as zeólitas precursoras usadas.

Tabela 4: Valores de área superficial BET e volume de poros.

Catalisadores	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>TOTAL</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
CuZ50	330	0,50
CuM15	444	0,50
CuB25	540	0,50

Os perfis da redução a temperatura programada das amostras são apresentados na Figura 2. Da literatura obtemos que diversos experimentos de TPR de catalisadores de Cu suportado mostram que a redução do cobre ocorre em dois estágios, apresentando dois picos de redução. Segundo alguns autores<sup>18,19</sup>, primeiro pico corresponde a redução de Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>+</sup> e o segundo pico de Cu<sup>+</sup> a Cu<sup>0</sup>, entretanto, quando o cobre está bem disperso, como no caso de cobre suportado em zeólitas por troca iônica, a redução de Cu<sup>+</sup> a Cu metálico ocorre a temperaturas altas, geralmente acima de 327°C<sup>19,20</sup>. Através de experimento de TPR de catalisadores 3,1% Cu/Na-ZSM-5, Sárkány e col.<sup>11</sup>, afirmam que quando se obtém dois máximos de redução a temperaturas inferiores a 337°C, o primeiro se deve à redução de espécies (Cu-O-Cu)<sup>2+</sup>, enquanto que o segundo está ligado à redução de espécies Cu(OH)<sup>+</sup>.

Comparando estes resultados com os obtidos em nosso trabalho verificamos um pico a aproximadamente 277°C presente em todos os materiais que é assinalado com sendo referente a redução da espécie Cu(OH)<sup>+</sup>. Antes deste pico observamos um ombro a aproximadamente 255°C que poderíamos assinalar a redução das espécies (Cu-O-Cu)<sup>2+</sup>. Tanto na MCM-22 como na Beta observamos um pico a aproximadamente 400°C que poderíamos assinalar a redução de Cu<sup>+</sup> a Cu<sup>0</sup>.

A partir dos perfis de TPR (Figura 2) se obtém a porcentagem de redução das espécies, que estão

apresentadas na Tabela 5. Observa-se uma redução baixa de cobre em todos os catalisadores. Pela facilidade de redução das espécies  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{+}$ , provocada pela separação das cargas que ocorre em todos os catalisadores pelo baixo teor de cobre o devido a troca com metal com valência maior que 1,  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  e  $\text{H}^+$  devem ser os cátions de compensação. Dessa forma é mais provável que esteja ocorrendo uma redução de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{+}$ . O perfil de redução dos materiais não deve ser devido à redução em etapas ( $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{+}$  a  $\text{Cu}^0$ ) e sim devido ao cobre presente em regiões diferentes da zeólita, que provoca diversos picos de redução em algumas amostras.

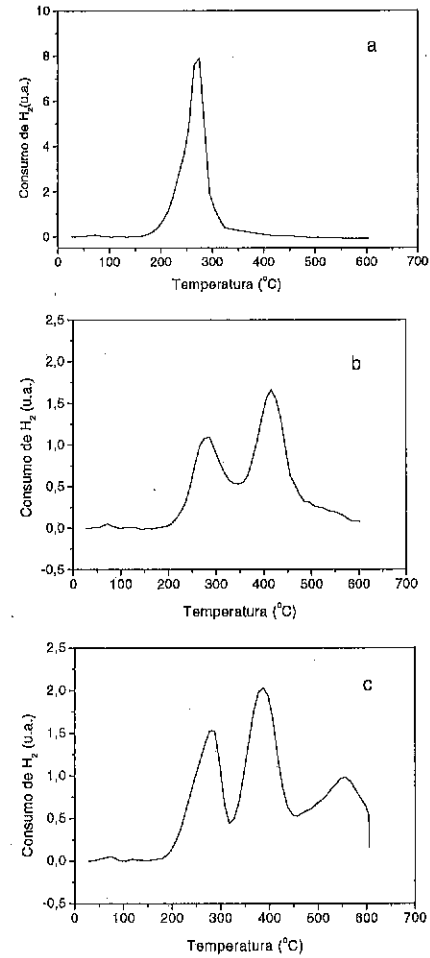


Figura 2: Perfis de TPR para: a) CuZ50, b) CuM15 e c) CuB25.

Tabela 5: Resultados da análise de TPR.

Catalisadores	% Cu	% redução ( $\text{Cu}^{2+}$ a $\text{Cu}^{+}$ )	% redução ( $\text{Cu}^{2+}$ a $\text{Cu}^0$ )
CuZ50	3,2	1,06	2,12
CuM15	2,7	1,00	2,00
CuB25	3,3	0,88	1,76

#### Atividade Catalítica

Os resultados da decomposição do NO a diferentes temperaturas (300 a 450°C) mostram, que para os suportes estudados neste trabalho, a melhor conversão é encontrada entre 400° e 450°C.

A conversão em função da temperatura foi estudada para os diferentes suportes zeolíticos e observou-se uma maior atividade para a zeólita Beta, seguida da MCM-22 e por último a zeólita ZSM-5, como apresentado na Figura 3.

Os catalisadores CuZ50, CuM15 e CuB25 apresentaram decréscimo nas atividades catalíticas para a conversão de NO em função do tempo bastante acentuadas, inicialmente de 40 e 80% e chegando ao final do tempo de aquisição com a 10 e 40%. Todos os testes foram realizados sempre com amostra nova, entretanto para o catalisador CuM15 foi avaliada sua resistência ao testes. Com uma mesma amostra foi realizados os diversos testes catalíticos nas diversas temperaturas. Como resultado, sua atividade foi praticamente a mesma da obtida com os testes empregando amostras novas.

Embora os catalisadores possuem teores similares de cobre, observou-se diferentes atividades. Atribuiu-se tal variação, a uma maior acessibilidade da zeólitas, Beta (12MR) > MCM-22 (12MR e 10MR) > ZSM-5 (10MR).

A seletividade dos catalisadores à formação de  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  foi indiretamente avaliada a partir da formação de  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{NO}_2$  devido à impossibilidade de detectar  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ , por infravermelho. A Figura 4 mostra os resultados obtidos para a amostra CuM15. Em temperaturas relativamente baixas (300° - 350°C) há grande formação de  $\text{N}_2\text{O}$ , fato este que foi evidenciado para todos os catalisadores analisados, sendo que o catalisador CuZ50 apresentou a maior formação de tal produto.

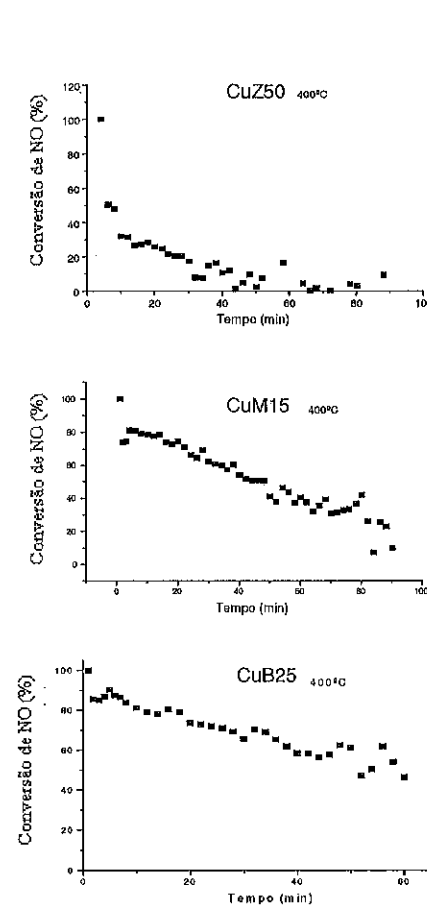


Figura 3: Conversão em função do tempo a 400°C para os diferentes suportes: CuZ50, CuM15 e CuB25.

#### Conclusões

As medidas de atividade mostraram que a melhor temperatura de trabalho estaria na faixa de 400°-450°C pois há menor formação de  $\text{N}_2\text{O}$  e de  $\text{NO}_2$ . Todos os catalisadores preparados apresentaram queda sensível na atividade após algumas minutos de uso. Nas condições deste estudo, o melhor catalisador pareceu ser o CuB25 na temperatura de 400°C. A acessibilidade das estruturas zeolíticas parecem jogar um papel importante sendo os materiais mais ativos os que possuem uma estrutura mais acessível.

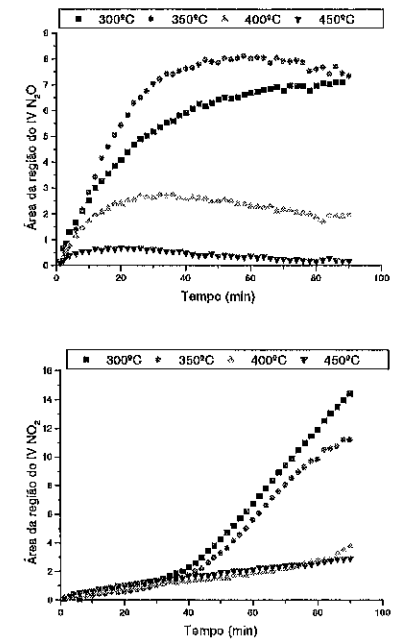


Figura 4 Indicativo de seletividade para a reação de decomposição do NO no catalisador CuM15.

#### Agradecimentos

Agradeço à CAPES e ao Dr Karim Spag pelas análises de adsorção de nitrogênio.

#### Referências Bibliográficas

- Oliveira, A.M. 2002 96p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -- Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Părvulescu, V.I., Grange, P., Delmon, B., Catalysis Today 46 (1998) 233.
- Iwamoto, M., Yahiro, H., Torikai, Y., Mizuno, N., Chemistry Letters (1990) 1967.
- Dallago, R.M. 2002 180p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Iwamoto, M., Yahiro, H., Tanda, K., Mizuno, N., Mine, Y., Kagawa, S., J. of Phys. Chem. 95 (1991) 3727.
- Iwamoto, H., Hamada, H., Catal. Today 10 (1991) 57.

7. Moretti, G., Dossi, C., Achille, F., Recchia, S., Psaro, R., Appl. Catal. B 20 (1999) 67.
8. Herman, R.G. e Lunsford, J.H., J. of Phys. Chem. 22-79 (1975) 2388.
9. Iwamoto, M., Maruyama, K., Yamazoe, N. e Selyama, T., J. Of Phys. Chem. 7-81 (1977), 622.
10. Mendes, F.M.T. 1995 Tede (Mestrado) - IQ/UFRJ - Rio de Janeiro.
11. Sárkány, J. D'itri, J.L., Sachtler, W.M.H., Cat. Letters 16 (1992), 241.
12. Tanabe, S., Matsumoto, H. Appl. Cat. 47 (1989), L9-L15.
13. Hurst, N.W., Gentry, S.J., Jans, A. Cat. Rev. - Sci. Eng. 24 (1982) 233.



## DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO O<sub>2</sub> EM PRESENÇA DE Fe<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (M=Co, Mn ou Ni)

Ana Lúcia Lopes (IC), Flávia dos Santos Coelho (IC), Maria Fernanda P. A. Gomes (IC), Fátima Leles (PQ), Luiz C. A. Oliveira (PG), Regina C. C. Costa (PG), José D. Fabris (PQ), Rochel M. Lago (PQ)

Departamento de Química, ICEx, UFMG, Campus - Pampulha, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brasil  
 rochel@dedalus.icc.ufmg.br

### Resumo-Abstract

Neste trabalho estudou-se a oxidação do corante azul de metileno com O<sub>2</sub> em meio aquoso na presença das magnetitas substituídas Fe<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (M=Mn, Co, Ni), na temperatura e pressão ambiente. Reações na presença da magnetita pura Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mostraram um efeito promotor significativo. Por outro lado, a dopagem com Co ou Mn causou um forte aumento na atividade de oxidação do azul de metileno, enquanto que a dopagem com Ni, não apresentou efeito significativo.

In this work the oxidation of methylene blue with O<sub>2</sub> in aqueous medium was studied in the presence of Fe<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (M=Mn, Co, Ni) magnetites, at room temperature. Reactions in presence of pure Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetite showed a significant promoter effect. On the other hand, the Co and Mn doping produced a remarkable increase on the activity for the methylene blue oxidation, whereas Ni containing oxides did not show any significant effect.

### Introdução

A oxidação catalítica tem sido muito estudada nos últimos anos para a destruição de contaminantes orgânicos em efluentes aquosos [1]. Este processo baseia-se na utilização do oxigênio molecular, puro ou ar, a altas pressões e temperaturas (150 - 300 °C e 2 - 100 MPa) [2]. Nestas condições o catalisador é capaz de ativar a molécula de oxigênio levando à formação de radicais que oxidarão o contaminante orgânico no meio aquoso. Os catalisadores mais utilizados são baseados em Cu, Mn, Co, Rh, Pt e Pd em fase homogênea [3].

Embora a oxidação catalítica mostre, em geral, alta eficiência, as condições mais agressivas de temperatura e pressão necessárias, demanda equipamentos especiais e alto custo operacional. Portanto sistemas de oxidação catalítica capaz de operar em condições mais brandas são de grande importância.

Estudos recentes mostraram que magnetitas substituídas do tipo Fe<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (M=metal) são muito

promissoras, no desenvolvimento de sistemas do tipo Fenton heterogêneo, para a oxidação de contaminantes orgânicos, em meio aquoso, utilizando a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [4, 5].

Neste trabalho, óxidos do tipo Fe<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (M = Co e Mn), foram utilizados para promover a oxidação de contaminantes orgânicos em meio aquoso, diretamente por oxigênio molecular, O<sub>2</sub> em temperatura e pressão ambiente.

### Experimental

As magnetitas foram preparadas através do método de co-precipitação proposto por Abreu Filho *et al.*, [6] baseado na síntese do precursor, hidróxido-acetato férrico convertido à magnetita por aquecimento à 430°C em atmosfera de N<sub>2</sub>. Para as magnetitas de Mn e Co utilizou-se o mesmo procedimento, com adição da solução do íon dopante.



As magnetitas utilizadas foram caracterizadas por análise de  $Fe^{2+}$  e Fe total, dicromometria, adsorção atômica (Carl Zeiss Jena AAS), medidas de magnetização de saturação, difração de raios-X (DRX; Rigaku Geigerflex) e espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente.

As reações de oxidação foram realizadas com o corante azul de metileno como molécula modelo, 5 ml concentração de  $0,05 \text{ g l}^{-1}$ , 15 mg dos diferentes óxidos de ferro e gás oxigênio borbulhando a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm. A descoloração foi monitorada através de espectrofotometria UV-vis.

### Resultados e Discussão

A caracterização dos materiais preparados por DRX e espectroscopia Mössbauer sugere a formação da fase cristalina da magnetita pura. Os valores de magnetização, os parâmetros de rede e os dados de análises químicas sugerem que o Co e Mn estão substituindo o  $Fe^{2+}$  no sítio octaédrico (Tabela 1). Isto pode ser visto nos espectros de Mössbauer da série  $Fe_{3-x}Co_xO_4$  pela redução da intensidade do sítio B com o aumento da concentração de cobalto (Figura 1) [7, 8].

Tabela 1. Magnetização e análises químicas das diferentes magnetitas.

Amostra ( $X_{100}$ )	$\sigma$ ( $\text{J kg}^{-1}\text{T}^{-1}$ )	$a_0$ (Å)	Fórmula
0.00	87	8.3960	$Fe_{2,11}^{2+}Fe_{0,89}^{3+}O_4$
Mn0.21	72	8.339	$Fe_{2,34}^{2+}Fe_{0,66}^{3+}Mn_{0,21}^{2+}O_4$
Mn0.26	60	8.419	$Fe_{2,14}^{2+}Fe_{0,86}^{3+}Mn_{0,26}^{2+}O_4$
Co0.19	67	8.392	$Fe_{2,99}^{2+}Fe_{0,01}^{3+}Co_{0,19}^{2+}O_4$
Co0.38	50	8.389	$Fe_{2,61}^{2+}Fe_{0,39}^{3+}Co_{0,38}^{2+}O_4$
Co0.75	40	8.395	$Fe_{2,03}^{2+}Fe_{0,97}^{3+}Co_{0,75}^{2+}O_4$
Ni0.28	70	8.376	$Fe_{2,03}^{2+}Fe_{0,97}^{3+}Ni_{0,28}^{2+}O_4$
Ni0.54	66	8.369	$Fe_{2,03}^{2+}Fe_{0,97}^{3+}Ni_{0,54}^{2+}O_4$

a- vacante

A oxidação da molécula modelo de azul de metileno com  $O_2$  pode ser vista na figura 2. Observa-se que somente o  $O_2$  é capaz de oxidar o corante azul de metileno, em 30 minutos de reação. Por outro lado, existe um aumento significativo da oxidação na presença

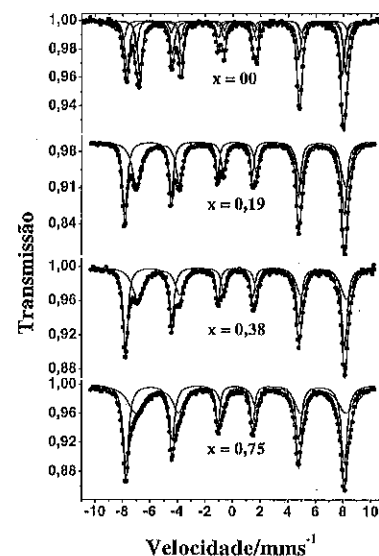


Figura 1: Espectro de Mössbauer do  $Fe_{3-x}Co_xO_4$ ,  $0 \leq x \leq 0,75$  na temperatura ambiente.

dos diferentes óxidos  $Fe_2O_3$  e  $Fe_3O_4$ . Quando comparada a oxidação do azul de metileno na presença de  $Fe_3O_4$  (que possui  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  na estrutura), com  $Fe_2O_3$  (que possui apenas  $Fe^{3+}$ ) observa-se uma melhor atividade na oxidação com o  $Fe_3O_4$ . Esse resultado sugere que a presença de  $Fe^{2+}$  na estrutura do óxido está favorecendo a reação.

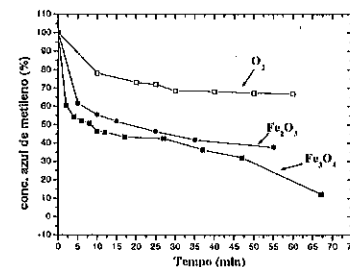


Figura 2: Decomposição do corante azul de metileno na presença de  $O_2$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_2O_3$ .

As Figuras 3 e 4 mostram a decomposição do corante azul de metileno na presença das magnetitas dopadas com Mn e Co. Observamos que na presença de  $Fe_3Mn_3O_4$  ocorre uma alta atividade na oxidação do azul de metileno, com a descoloração de 95 % em apenas 6 minutos (Figura 3).

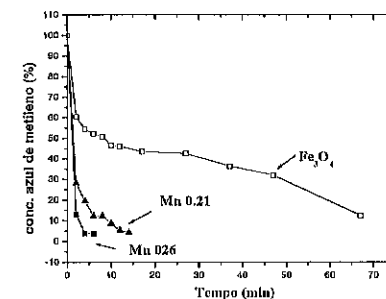


Figura 3: Oxidação do corante azul de metileno na presença das magnetitas dopadas com Mn.

Observa-se também que a presença de cobalto na estrutura da magnetita ocasiona um forte aumento na atividade do sistema (Figura 4). É interessante observar que para ambos, Mn e Co, o aumento nas concentrações dos dopantes ocasiona um aumento na atividade.

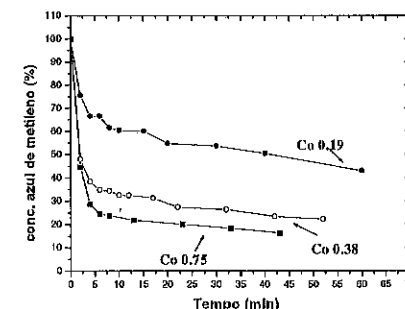


Figura 4: Oxidação do corante azul de metileno na presença das magnetitas dopadas com Co.

Por outro lado, testes realizados com as magnetitas dopadas com Ni não apresentaram uma mudança significativa na atividade quando comparada com o  $Fe_3O_4$  e  $Fe_2O_3$  (Figura 5).

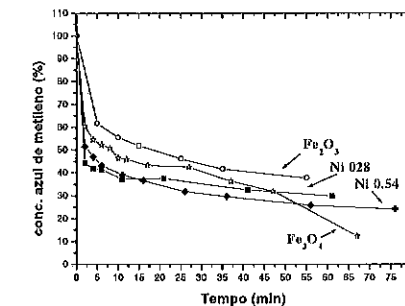


Figura 5: Oxidação do corante azul de metileno na presença das magnetitas dopadas com Ni.

Análise das fases aquosas por adsorção atômica após as reações mostraram concentrações de Fe, Co e Mn não significativas. Este resultado sugere que a reação não ocorre na fase homogênea.

Foram realizados também testes de reuso da magnetita  $Fe_{2,74}Mn_{0,26}O_4$ . Os resultados podem ser visto na Figura 6. Mostrando que o sistema desativa gradualmente.

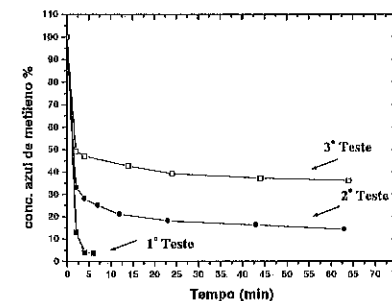
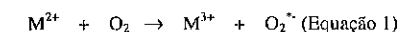


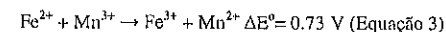
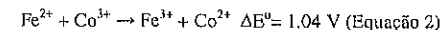
Figura 6: Teste de desativação da magnetita  $Fe_{2,74}Mn_{0,26}O_4$ .

Embora o mecanismo de reação não esteja ainda claro, uma proposta simples seria a ativação do  $O_2$  pela superfície da magnetita formando espécies mais reativas, tais como superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ) e peróxidos ( $O_2^{2-}$ ). Estas reações podem ocorrer em espécies superficiais reduzidas, tais como  $M^{2+}$  ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ ):



Estas espécies peróxido e superóxido poderiam então permanecer na superfície do óxido, formando um complexo, ou migrar para a solução aquosa. Em ambos os casos, podem ocorrer a oxidação do corante azul de metileno. O efeito promotor dos dopantes Co e Mn,

porém não está esclarecido. Tanto cobalto quanto manganês podem ativar  $O_2$  de acordo com a Equação 1 formando espécies  $Co^{3+}$  e  $Mn^{3+}$ . Trabalhos recentes em nosso grupo sugerem que as espécies oxidadas superficiais  $Co^{3+}_{sup}$  e  $Mn^{3+}_{sup}$  poderiam ser reduzidas por  $Fe^{2+}$  estrutural, regenerando  $Co^{2+}_{sup}$  e  $Mn^{2+}_{sup}$  que novamente podem ativar o  $O_2$ . Estes processos são termodinamicamente favoráveis (Equações 2 e 3).



A desativação gradativa das magnetitas para oxidar o azul de metileno está provavelmente relacionada com processo de oxidação da magnetita.

#### Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que a magnetita ( $Fe_3O_4$ ), especialmente as substituídas  $Fe_3-xMn_xO_4$  e  $Fe_{3-x}Co_xO_4$  são capazes de promover a oxidação do corante azul de metileno pelo oxigênio molecular em condições brandas de temperatura ambiente e pressão atmosférica.

A dopagem da magnetita com Co e especialmente Mn causou um forte aumento na atividade. Por outro lado, a presença de níquel não altera significativamente a atividade.

#### Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG e CAPES.

#### Referências Bibliográficas

1. Santos A., Yustos P., Quintanilla A., Rodriguez S., Garcia-Ochoa, F. *Applied Catalysis B-Environmental* **2002**, 39 (2) 97-113.
2. F. Luck, *Catal. Today*, **1996** 24, 195.
3. C. Leitenburg, D. Goi. A. Primavera, A. Trovarelli, G. Dolcetti. *Appl. Catal. B: Environmental*, **1996**, 11 L 29.
4. Costa, R. C. C., Leis F., Oliveira, L. C. A., Fabris, J. D., Ardisson, J. D., Rios, R.R. A., Silva, C. N., Lago, R. M. Remarkable Effect of Co and Mn on the Activity of  $Fe_3-xM_xO_4$  Promoted Oxidation of Organic Contaminants in Aqueous Medium with  $H_2O_2$ . Submetido *Appl. Catal.*



## NOVO SISTEMA FENTON HETEROGÊNEO BASEADO NO COMPÓSITO $Fe^0/Fe_3O_4$ UTILIZADO PARA OXIDAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS COM $H_2O_2$

Regina Céli de Carvalho Costa (PG), Flávio Alves Santos (IC), Luciana Aguiar Gama (IC), Luciana Aparecida da Silva (IC), José domingos Ardisson (PQ), Maria Irene Yoshida (PQ), Cornélio F. Carvalho (PQ), Rochel Montero Lago (PQ).

Departamento de Química, ICEx, UFMG, Campus - Pampulha, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brasil

E-mail: rochel@dedalus.lcc.ufmg.br

#### Resumo-Abstract

Neste trabalho foi desenvolvido um novo sistema Fenton heterogêneo baseado no composto  $Fe^0/Fe_3O_4$ . Estes compostos foram preparados através da redução controlada da magnetita,  $Fe_3O_4$ , com  $H_2$  em diferentes temperaturas. Os compostos obtidos foram testados para a oxidação do corante azul de metileno com  $H_2O_2$  e a decomposição do peróxido, mostrando alta atividade. Análise dos materiais por difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer sugerem que a relação das fases  $Fe^0$  e  $Fe_3O_4$  é fundamental para a atividade do sistema. Estudou-se também a utilização da Lama Vermelha, principal dejetado na indústria de alumínio, para a produção dos compostos  $Fe^0/Fe_3O_4$ , que mostrou excelentes resultados na degradação do azul de metileno com  $H_2O_2$ .

In this work a novel heterogeneous Fenton system based on the composites  $Fe^0/Fe_3O_4$  has been developed. These composites were prepared by the controlled reduction of magnetite  $Fe_3O_4$ , with  $H_2$  at different temperatures. The obtained composites showed high activity for the oxidation of the methylene blue dye with  $H_2O_2$  and for the peroxide decomposition. XRD and Mössbauer spectroscopic data suggest that the ratio  $Fe^0$  and  $Fe_3O_4$  determines the activity of the system. It has also been used the Red Mud, the main waste in the aluminium industry, for the preparation of the composites  $Fe^0/Fe_3O_4$ , which showed excellent results for the degradation of the methylene blue with  $H_2O_2$ .

#### Introdução

O sistema Fenton homogêneo clássico é uma mistura de  $Fe^{2+}$  em solução e  $H_2O_2$ , sendo um dos sistemas mais ativos para a oxidação de compostos orgânicos em água [1]. O alto potencial de oxidação do processo Fenton é atribuído à presença de radicais  $OH^*$  gerados *in situ* no meio. Entretanto, o processo Fenton apresenta algumas desvantagens, por não se tratar de um sistema catalítico necessita de quantidades estequiométricas de  $Fe^{2+}$ , a reação só ocorre em pH ácido (pH 3,0) necessitando de posterior neutralização do meio que gera grande quantidade de resíduos (lodo).

Assim, existe um grande interesse no estudo de novos sistemas ativos em pH próximo da neutralidade, que não gerem resíduos e possuam potencial catalítico.

Estudos recentes tem investigado o uso de diferentes óxidos de ferro substituindo o  $Fe^{2+}$  solúvel através de um novo sistema Fenton heterogêneo. Como exemplo temos a goetita, hidróxido de ferro e ferro suportado em sílica e alumina. Entretanto, todos esses sistemas apresentaram uma baixa atividade [2, 3, 4, 5].

O nosso objetivo foi desenvolver um sistema Fenton heterogêneo baseado no composto  $Fe_3O_4/Fe^0$  obtido a partir da magnetita. Foi estudada também a lama vermelha, um dos principais resíduos da indústria de

obtenção do alumínio a partir da bauxita, composta por hematita, goetita e aluminossilicatos para a decomposição do  $H_2O_2$  e oxidação do corante azul de metileno em meio aquoso.

A utilização da lama vermelha para a oxidação de contaminantes orgânicos em meio aquoso apresenta uma acentuada relevância por se tratar de um resíduo, produzido em grande quantidade pela indústria de alumínio, que poderá ser empregada para o tratamento de outros resíduos.

### Experimental

#### Preparo da Magnetita

A magnetita foi preparada através do método de co-precipitação, baseado na síntese do precursor, hidróxido-acetato férrico convertido à magnetita por aquecimento a  $430^\circ C$  em atmosfera de  $N_2$  [3].

#### Preparo do Compósito

A magnetita e a lama vermelha foram reduzidas em fluxo de  $H_2$  em temperaturas de 100, 200, 250, 300, 400 e  $500^\circ C$ .

As magnetitas utilizadas foram caracterizadas por medidas de magnetização de saturação, difração de raios-X (DRX; Rigaku Geigerflex) e espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente.

A velocidade de decomposição de água oxigenada foi obtida através da medida de volume de  $O_2$  para a reação  $H_2O_2$  ( $2,5 \text{ mol l}^{-1}$ ) e 30 mg da magnetita. Como contaminante orgânico em água foi utilizado o corante azul de metileno como molécula modelo. As medidas de decomposição do corante foram determinadas por espectrofotometria UV-vis.

#### Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização foram feitas em um magnetômetro portátil, com campo magnético fixo de 0,3 tesla produzido por um ímã permanente em configuração de "cilindro mágico", construído de uma liga polimerizada de Nd-Fe-B.

### Resultados e Discussão

#### Decomposição do $H_2O_2$

A decomposição do peróxido de hidrogênio  $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$

foi estudada na presença dos óxidos puros  $Fe_2O_3$  e  $Fe_3O_4$  (Figura 1). Observou-se que os óxidos possuem um efeito promotor para a decomposição do  $H_2O_2$ , porém com maior atividade do  $Fe_3O_4$  comparado à  $Fe_2O_3$ , o que

sugere que o  $Fe^{2+}$  na magnetita pode ter uma participação importante na reação.

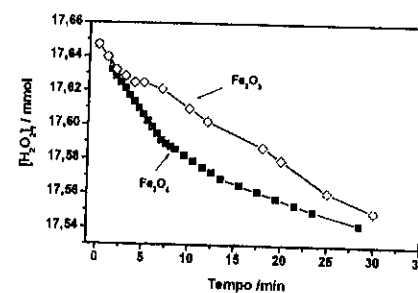


Figura 1. Decomposição da  $H_2O_2$  na presença de  $Fe_2O_3$  e  $Fe_3O_4$ .

A Figura 2 mostra os testes realizados com as diferentes amostras reduzidas com  $H_2$  na faixa de 250 a  $400^\circ C$  e também com o  $Fe^0$  puro e com a mistura mecânica  $Fe^0 + Fe_3O_4$ . Observa-se que as amostras de  $Fe^0$  puro,  $Fe_3O_4$  e a mistura mecânica  $Fe^0 + Fe_3O_4$  apresentam uma atividade extremamente baixa. A amostra reduzida a  $250^\circ C/H_2$  apresentou um aumento na atividade. Por outro lado o tratamento a  $400^\circ C/H_2$  produziu um sistema extremamente ativo para a decomposição do  $H_2O_2$ . É interessante notar que o tratamento a  $500^\circ C/H_2$  resulta em uma forte diminuição na atividade.

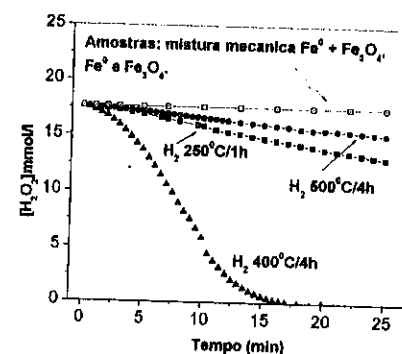


Figura 2. Decomposição da  $H_2O_2$  na presença do compósito  $Fe_2O_3/Fe^0$ .

Através de análise por espectroscopia de Mössbauer de das amostras reduzidas foi possível identificar duas fases presentes nas amostras reduzidas:  $Fe^0$  e  $Fe_3O_4$ . A redução a  $250^\circ C$  produziu a razão de áreas  $Fe^0/Fe_3O_4$  de 30/70, a  $400^\circ C$ , além da razão de 38/58 (com 1 hora de redução),

41/56 (2 h) e 89/11 (4h). A redução a  $500^\circ C$  mostrou apenas a presença de  $Fe^0$ .

Estes resultados sugerem que a atividade do sistema  $Fe^0/Fe_2O_3$  é fortemente dependente da sua composição. As fases puras  $Fe^0$  e  $Fe_2O_3$  são praticamente inativas. Por outro lado os compósitos  $Fe^0/Fe_2O_3$  são mais ativos. É interessante observar que a mistura mecânica  $Fe^0 + Fe_2O_3$  também foi completamente inativa, o que sugere que o contato com a interface entre as fases  $Fe^0$  e  $Fe_2O_3$  é muito importante para a reação. O sistema mais ativo,  $400^\circ C/H_2/4h$ , mostrou uma relação  $Fe^0/Fe_2O_3$  de 38:58, enquanto, os sistemas  $250^\circ C/H_2/1h$  e  $500^\circ C/H_2/4h$  mostram uma relação  $Fe^0/Fe_2O_3$  de 30:70 e 98:2, respectivamente.

Estes resultados sugerem que a preparação  $Fe^0/Fe_2O_3$  é importante para a atividade do sistema, e aparentemente relações próximas de 1:1 produzem os sistemas mais ativos.

#### Oxidação do corante azul de metileno

As oxidações em meio aquoso foram realizadas com  $H_2O_2$  utilizando o corante azul de metileno como molécula modelo de contaminante orgânico.

Os testes realizados na presença das amostras de magnetitas mostraram que as magnetitas reduzidas a  $250^\circ C$  apresenta uma alta atividade com quase 100 % para descoloração em apenas 10 min de reação. As amostras de  $Fe^0$  puro, magnetita pura e as magnetitas reduzidas a 400 e  $500^\circ C$  não apresentaram atividade para a descoloração do azul de metileno (Figura 3).

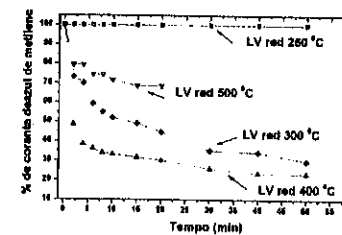


Figura 3. Decomposição do corante azul de metileno.

Esses resultados sugerem que, para decompor o  $H_2O_2$  a melhor relação  $Fe^0/Fe_3O_4$  é próxima de 1:1, enquanto que para oxidar o corante azul de metileno os compósitos contendo menor proporção de  $Fe^0$  e maior proporção de  $Fe_3O_4$  são mais ativos.

#### Testes com a lama vermelha

Na Figura 4 é mostrada a influência da temperatura de redução na velocidade de decomposição do  $H_2O_2$ . Observou-se que a lama vermelha reduzida a  $500^\circ C/H_2$  apresenta maior eficiência seguida da  $400^\circ C/H_2$  e  $300^\circ C/H_2$ .

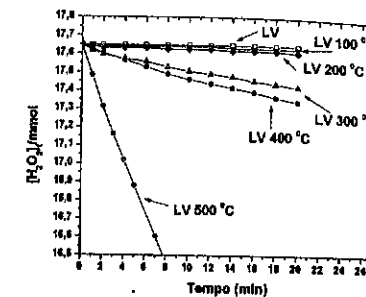


Figura 4. Decomposição do  $H_2O_2$  na presença da lama vermelha (LV) reduzida em diferentes temperaturas.

Na Figura 5 podemos observar que as amostras de lama vermelha que foram reduzidas nas temperaturas de 300 e  $400^\circ C$  apresentaram uma alta eficiência para degradar o corante azul de metileno. A amostra reduzida a  $500^\circ C$  foi capaz de reduzir apenas 30 % da cor enquanto que a reduzida a  $250^\circ C$  não apresentou atividade.

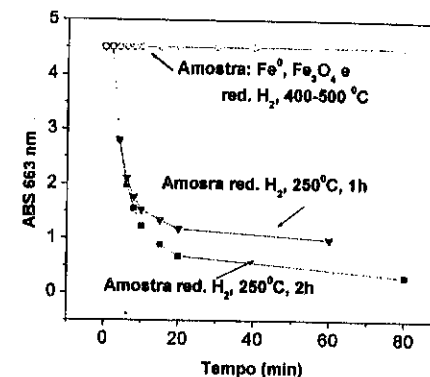


Figura 5. Decomposição do corante azul de metileno

#### Medidas de magnetização

Neste trabalho foi encontrado para as amostras de lama vermelha sem reduzir e reduzidas a 300 e a  $400^\circ C$  valores de 0, 7,8 e  $8,0 \text{ JT}^{-1}\text{kg}^{-1}$ , respectivamente. Este aumento na magnetização está relacionado com a formação das espécies magnéticas.

Através de análise de espectroscopia por Mössbauer foi possível identificar a presença do  $Fe^0$  apenas na amostra que foi reduzida a  $400^\circ C$ , amostras reduzidas de  $Fe^0$  e  $Fe_3O_4$ . A redução a  $300^\circ C$  produziu a razão de áreas  $Fe^0/Fe_3O_4$  de 0,38/59 e a  $400^\circ C$  razão de 30/27 com 1 hora de redução (Figura 6).

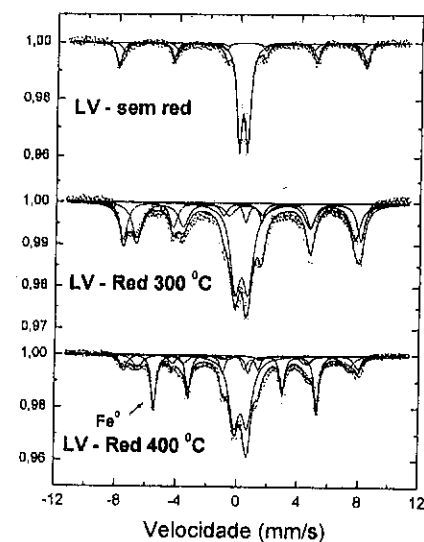


Figura 6. Mossbauer da lama vermelha sem reduzir, reduzida por 1 h a 300 e 400°C.

Difratogramas de raios X das amostras de lama vermelha confirmam a presença das duas fases  $Fe^0$  e  $Fe_3O_4$  na amostra que foi reduzida a 400 °C. Entretanto a amostra reduzida a 500 °C mostrou o desaparecimento da  $Fe_3O_4$ , assim como também apontou a presença de  $Fe^0$  (Figura 7).

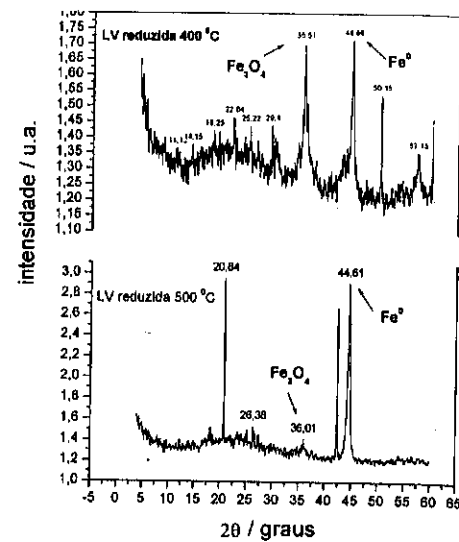
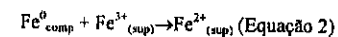
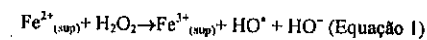


Figura 7. Difratogramas de raios X das amostras de LV 400 e 500 °C.

Estes resultados sugerem que o composto  $Fe^0/Fe_3O_4$  é responsável pela atividade observada. Para explicar estes resultados são sugeridos os seguintes processos:



Nestes processos, o  $Fe^{2+}$ , oxidado pela reação de Fenton, é regenerado pelo  $Fe^0$  do composto através de um processo interno de transferência de elétrons. Medidas Mössbauer CEMS mostraram que o  $Fe^0_{sup}$  é oxidado durante a reação.

#### Conclusões

A presença do composto mostrou ser de grande importância para o aumento da atividade do sistema para decomposição do  $H_2O_2$  e destruição do corante azul de metileno em um sistema Fenton heterogêneo.

Os resultados obtidos mostram que é possível o desenvolvimento de um sistema Fenton heterogêneo a partir, do dejetos industrial da lama vermelha, para o tratamento de contaminantes orgânicos em meio aquoso.

#### Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG

#### Referências Bibliográficas

- 1- Doppler G.; Trautwein A. X.; Ziethen H. M., *Applied Catalysis* 40 (1988) 119.
- 2- A. Kormmuller, S. Karche, M. Jekel, *water Sci. Technol* 46 (2002), 24.
- 3- "The Effect of Mn Substitution on the Catalytic Properties of Ferrites", L.C. Oliveira, Rachel V.A. Rios, W.N. Mussel, J.D. Fabris e R. M. Lago, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 (2000) 2165.
- 4- Goldstein S., Meyerstein D., 1999. Comments on the "Fenton-like" reaction. *Acc. Chem. Res.* 32(7), 547-550.
- 5- Fisher L.M., 1991. The Chemical Manufacturers Association Hazardous Waste Database AICHE 2<sup>nd</sup> Topical Pollution



## ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS EM SUSPENSÃO AQUOSA.

Veronice Slusarski Santana\*, Nádia Regina Camargo Fernandes Machado

Departamento de Engenharia Química - Universidade Estadual de Maringá - CEP: 87030-900 - Maringá - PR - Brasil  
 Telefone: (0-xx-44) 261-4323 - Fax: (0-xx-44) 263-3440 E-mail: veronices@deq.uem.br

### Resumo-Abstract

**RESUMO** - Estudou-se a degradação fotocatalítica, sob luz visível e UV-próximo, de corantes têxteis, Acid Black 94, Acid Yellow 42 e Direct Red 79, empregando os fotocatalisadores:  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ , separadamente e em combinação por mistura mecânica (1:1) e impregnação (5% $Nb_2O_5/TiO_2$ ). Os resultados mostraram que houve degradação com irradiação no visível e UV-próximo, indicando que há principalmente fotossensibilização dos catalisadores estudados. A análise de DRS comprovou que ambos os semicondutores estudados têm máximo de absorção na região limite do visível, 400nm. Observou-se que para o Acid Yellow 42, o catalisador  $Nb_2O_5$  apresentou maior descoloração, enquanto que para o Acid Black 94 e para o Direct Red 79 foi o catalisador mistura mecânica ( $Nb_2O_5-TiO_2$ ) que apresentou melhor resultado. Determinou-se a cinética de degradação dos corantes, testando o modelo simplificado de Langmuir-Hinshelwood (pseudo-primeira ordem) e uma cinética de ordem zero, e verificou-se que a cinética da reação muda de acordo com a interação corante-catalisador-luz.

**ABSTRACT** - The photocatalytic degradation was studied, under visible light and near UV-light, of the textile dyes, Acid Black 94, Acid Yellow 42 and Direct Red 79, using the photocatalysts:  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ , separately and in combination through mechanical mixture (1:1) and impregnation (5% $Nb_2O_5/TiO_2$ ). The results showed that there was degradation with visible irradiation, indicating that there is mainly photosensitization on the studied catalysts. The DRS results proved that both studied semiconductors have absorption maximum in the visible limit, 400nm. It was observed that for Acid Yellow 42, the catalyst  $Nb_2O_5$  presented larger decolorization, while for Acid Black 94 and for Direct Red 79 was the catalyst mechanical mixture ( $Nb_2O_5-TiO_2$ ), which was more efficient. It was determined the degradation kinetics of the dyes, testing the simplified Langmuir-Hinshelwood model (pseudo first-order) and a zero-order kinetics, and it was verified that the reaction kinetics changes depending on the dye-catalyst-light interaction.

### Introdução

Atualmente, a contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna, pois com o aumento da população urbana e o desenvolvimento industrial, novos compostos foram sintetizados e são continuamente introduzidos no meio ambiente. A maioria destes compostos é xenobiótico ou recalcitrante: de difícil degradação. Assim, a degradação destes contaminantes é um campo atrativo de pesquisa na engenharia química.

A distribuição mundial de água revela que há somente 2,6% de água doce no planeta e dela apenas 0,6% estão disponíveis em lagos, rios, subterrâneos e atmosfera. A indústria têxtil consome 15% dessa água, variando de 120-380 litros por metro de tecido processado, devolvendo-a, depois dos processos, altamente poluída.

Logo, os processos têxteis são grandes consumidores de água e de corantes e geradores de grande quantidade de efluentes complexos (1).

Assim, novos processos de oxidação vêm ganhando espaço, os chamados "Processos de Oxidação Avançada" (POAs), que estão baseados na formação de radicais hidroxila ( $OH\cdot$ ), agente altamente oxidante. Esses radicais podem reagir com uma grande variedade de compostos promovendo sua total mineralização a  $CO_2$  e  $H_2O$ . Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada principalmente nas últimas duas décadas (2, 3, 4).

Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, herbicidas, álcoois e corantes na presença de um

semicondutor, na maioria das vezes o  $TiO_2$ , irradiado com luz visível ou ultravioleta (5, 6, 7).

As principais vantagens da "Oxidação Fotocatalítica" (PCO) são (8):

- Reação razoavelmente rápida à temperatura e pressão ambiente;
- Possibilidade de conversão de grande quantidade de poluentes orgânicos a  $CO_2$  e  $H_2O$ ;
- Nenhum composto químico tóxico é produzido ou utilizado no tratamento;
- Baixo custo.

A desvantagem da PCO é que uma quantidade significativa de produtos oriundos da oxidação parcial pode se formar sob certas condições e em alguns casos, estes produtos são menos reativos e mais tóxicos que os iniciais.

No presente trabalho é estudada a degradação de três corantes têxteis em presença de luz visível e UV-próximo. A eficiência de quatro catalisadores,  $TiO_2$  e  $Nb_2O_5$  puros e combinados por mistura mecânica ( $Nb_2O_5-TiO_2$ ) e por impregnação (5% $Nb_2O_5/TiO_2$ ) é testada, sendo a descoloração acompanhada por espectrofotometria UV-VIS. A cinética de degradação dos corantes é avaliada segundo dois modelos, Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem e cinética de ordem zero.

### Experimental

#### Materials

Foi utilizado  $TiO_2$  comercial (Quimbrasil), o qual passou por um tratamento de lavagem, filtragem a vácuo, secagem, peletização (faixa utilizada: 0,210 a 0,297mm) e calcinação a 300°C/6h e a 400°C/4h. Utilizou-se o  $Nb_2O_5$  comercial (CBMM) que passou por um tratamento idêntico. Na preparação do catalisador por mistura mecânica ( $Nb_2O_5-TiO_2$ ) tomou-se o  $TiO_2$  e o  $Nb_2O_5$  após a secagem, na proporção 1:1, e realizou-se apenas uma mistura manual destes materiais, sendo o material resultante peletizado e calcinado nas mesmas condições do  $TiO_2$ . Na preparação do catalisador por impregnação ( $Nb_2O_5/TiO_2$ ) realizou-se a impregnação de 5% de  $Nb_2O_5$  em  $TiO_2$ . O  $Nb_2O_5$ , após a secagem, foi dissolvido em ácido oxálico 0,5mol/L sob intensa agitação a 66°C, sendo então adicionado ao  $TiO_2$  já tratado termicamente. O solvente foi evaporado a 80°C/24h em banho termostático com agitação. O material foi seco em estufa a 100°C/24h, peletizado e calcinado nas mesmas condições do  $TiO_2$ .

Os corantes utilizados na preparação dos efluentes sintéticos foram o Acid Black 94 ( $C_{12}H_{10}N_4Na_2O_{11}S_2$ ), Acid Yellow 42 ( $C_{17}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$ ) e Direct Red 79 ( $C_{17}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$ ), que foram fornecidos pela União Química Paulista S.A. Estes corantes são classificados quanto à sua estrutura química como corantes azo.

O fotoreator era composto de um bquer de vidro (Pyrex) de 2L resfriado por água através de uma camisa

externa, agitação magnética, borbulhamento de ar, coletor de amostras e um bquer de vidro (Pyrex) de 1L colocado internamente para separar a fonte de luz da solução. Foi utilizada lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão 250W (com proteção externa de vidro) emitindo luz visível e UV-próximo como fonte de energia luminosa.

#### Procedimento

Adicionou-se 1L de solução sintética (10ppm) no bquer de 2L juntamente com 0,5g de catalisador, colocando em funcionamento a bomba de ar numa vazão de 50cm<sup>3</sup>/min; agitação magnética; sistema de refrigeração e a lâmpada. Alíquotas de 10mL foram retiradas em intervalos regulares de 60min durante 360min, centrifugadas por 25min a 6500rpm, filtradas e analisadas por espectrofotometria UV-VIS (Shimadzu UV-VIS 1203) para monitorar a descoloração.

#### Caracterização

Para a medida da área superficial específica das amostras, volume total de poros e diâmetro médio de poros foi utilizado o equipamento Quanta Chrome NOVA-1000 Ver. 6.10 que utiliza o método B.E.T. estático e isoterma de equilíbrio de adsorção física de  $N_2$ .

A reação modelo utilizada para determinação da acidez e basicidade dos catalisadores foi a da desidrogenação/desidratação do isopropanol. Os produtos dessa reação são acetona e hidrogênio, formados através da desidrogenação, e propano e água, provenientes da desidratação. Os sítios básicos são responsáveis pela reação de desidrogenação, enquanto os sítios ácidos catalisam a reação de desidratação.

A reação foi realizada a 350°C em um módulo construído no Laboratório de Catálise do DEQ/UEM, constituindo-se de um reator de leito fixo, composto de quatro camadas: (1) 0,4cm de lã de vidro, (2) 0,05g de sílica, (3) 0,10g de catalisador e (4) 0,05g de sílica, forno de aquecimento, programador de temperatura e condensador. Os produtos condensados e reagentes não-reagidos da reação foram analisados por cromatografia gasosa em um Cromatógrafo a Gás Varian equipado com detector de condutividade térmica e com uma coluna carbowax (10% carbowax 20m s/ chromo W-HP 80/100) do Laboratório de Catálise DEQ/UEM.

As amostras dos catalisadores para análise por espectroscopia de reflectância difusa (DRS) foram preparadas sendo o catalisador diluído em  $MgO$ , na proporção 1:10, por meio de uma mistura mecânica dos pós, de modo a se ter visualmente homogeneidade no pó resultante. As amostras foram analisadas na faixa de comprimento de onda entre 200-800nm em um espectrofotômetro VARIAN - Cary 5 com varredura na faixa do infravermelho próximo (NIR), visível (VIS) e ultravioleta (UV), com acessório de reflectância difusa HARRICK de geometria Praying - Mantis.

## Resultados e Discussão

### Caracterização dos Catalisadores.

Pela análise textural dos catalisadores (Tabela 1), nota-se que a área superficial do  $TiO_2$  é 4 vezes menor que a do  $Nb_2O_5$ , tendo como consequência direta a inexistência de microporos no  $TiO_2$ . Esses valores são alterados substancialmente com a combinação desses catalisadores tanto por mistura mecânica quanto por impregnação, passando a área de microporos a ser maior que a área externa, o que modifica o processo de adsorção.

Foi também determinada a acidez/basicidade dos catalisadores pela reação de decomposição de isopropanol (Tabela 2). Verificou-se que  $TiO_2$  e  $Nb_2O_5$  apresentam valores de acidez específica média muito próximos, entretanto  $Nb_2O_5$  possui um caráter ácido superior ao do  $TiO_2$ , podendo ser confirmado pela produção relativa de acetona e de propeno, pois valores muito menores que um ( $\ll 1$ ) para a relação acetona/propeno é sinal de um forte caráter ácido. A combinação destes dois óxidos provocou variações sensíveis tanto na produção de propeno como na produção de acetona, levando a uma redução acentuada da acidez em relação ao  $Nb_2O_5$ , ficando próximos aos valores do  $TiO_2$ , mesmo no catalisador  $Nb_2O_5-TiO_2$  que

possui uma grande proporção de  $Nb_2O_5$ , indicando que há uma sinergia entre os óxidos. O catalisador  $Nb_2O_5/TiO_2$  é o menos ácido.

Realizou-se a análise de espectroscopia de reflectância difusa (DRS) para os quatro catalisadores entre 200 e 800nm (figura 1) e observou-se que tanto o  $TiO_2$  quanto o  $Nb_2O_5$  apresentam dois máximos em 221 e 354, e 221 e 311nm, respectivamente. No catalisador mistura mecânica, a interação entre o  $TiO_2$  e  $Nb_2O_5$  provoca um deslocamento nos picos de máxima absorvância para 225 e 353nm, bem como a formação de um novo máximo em 272nm, evidenciando novamente uma sinergia entre os óxidos e a formação de uma nova fase, produto da interação entre os óxidos. Como no catalisador por impregnação há apenas 5% de  $Nb_2O_5$ , não é observada a formação desse pico extra, entretanto há um deslocamento nos dois picos de máxima absorvância para 224 e 365nm. Através destes valores, pode-se observar que os catalisadores absorvem máxima luz na região limite do visível (400nm), razão pela qual estes são principalmente fotossensibilizados, mesmo neste caso onde a lâmpada emite radiação visível e UV-próximo e o béquer Pyrex é transparente a comprimentos de onda maiores que 300nm.

Tabela 1. Área superficial específica e volume de poros.

Catalisador	Área superficial específica ( $m^2/g$ )	Volume total de poros ( $cm^3/g$ )	Diâmetro médio de poros ( $\text{Å}$ )	Área superficial externa ( $m^2/g$ )	Área superficial de microporos ( $m^2/g$ )	Volume de microporos ( $cm^3/g$ )
$TiO_2$	11	0,029	111,5	12	0	0
$Nb_2O_5$	48	0,076	63,3	33	15	0,016
$Nb_2O_5-TiO_2$	38	0,046	48,3	15	23	0,015
$Nb_2O_5/TiO_2$	20	0,019	39,7	6	14	0,009

Tabela 2. Acidez/basicidade por decomposição de isopropanol.

Catalisador	Acidez específica média ( $mmol$ propeno/ $h.m^2$ )	Basicidade específica média ( $\mu mol$ acetona/ $h.m^2$ )	Razão acetona/propeno produzidos	Conversão inicial (%)
$TiO_2$	25	271	0,01084	52
$Nb_2O_5$	28	21	0,00075	99
$Nb_2O_5-TiO_2$	13	155	0,01192	56
$Nb_2O_5/TiO_2$	11	345	0,03136	34

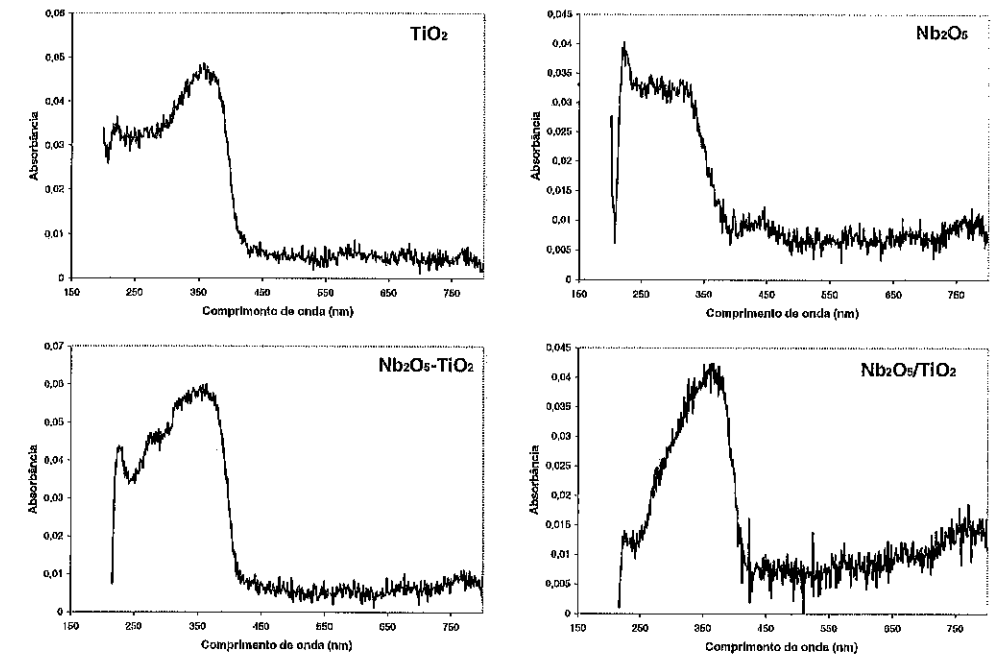


Figura 1. Espectro de DRS para os quatro fotocatalisadores.

### Degradação dos Efluentes Sintéticos sob Luz Visível.

Realizando-se uma varredura com soluções de 10ppm dos três corantes observou-se que o Acid Black 94 apresenta seu pico de absorvância máxima em 570nm, o Acid Yellow 42 em 410nm e o Direct Red 79 em 510nm.

As soluções de corantes sofreram degradação fotocatalítica durante 360min, em presença de ar e 0,5g de catalisador, sendo analisada a eficiência dos quatro catalisadores. Deve-se ressaltar que em nenhum teste foi alcançado o equilíbrio.

Observou-se que para o Acid Black 94, os catalisadores mistura mecânica e impregnação apresentaram as maiores reduções de cor, 81% e 56%, respectivamente. Já o  $Nb_2O_5$  não se apresentou eficiente na remoção de cor (1%), enquanto que o  $TiO_2$  apresentou uma descoloração de 41%. O comportamento ao longo do tempo de reação pode ser observado na figura 2, onde nota-se que o catalisador  $Nb_2O_5-TiO_2$  apresentou maior atividade ao longo de tempo, enquanto que o  $Nb_2O_5/TiO_2$  se destacou apenas na última hora de teste.

Para o Acid Yellow 42, o  $Nb_2O_5$  reduziu a cor em 32%, sendo o mais eficiente, seguido do  $Nb_2O_5/TiO_2$  (25%) e  $Nb_2O_5-TiO_2$  (24%) que apresentaram valores muito próximos. O  $TiO_2$  se apresentou pouco eficiente na

descoloração deste corante, proporcionou uma remoção de cor de 18%. A interação entre os óxidos no catalisador preparado por mistura mecânica parece anular a atividade do  $Nb_2O_5$  frente à degradação deste corante. O comportamento ao longo do tempo de reação pode ser observado na figura 3, sendo que os quatro catalisadores apresentaram resultados semelhantes durante todo o experimento.

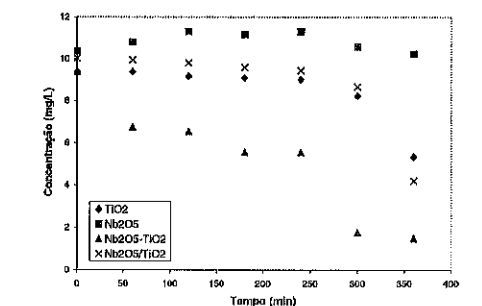


Figura 2. Descoloração fotocatalítica do Acid Black 94.

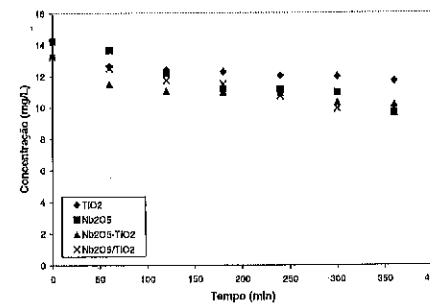


Figura 3. Descoloração fotocatalítica do Acid Yellow 42.

Para o Direct Red 79, o  $Nb_2O_5-TiO_2$  apresentou uma considerável descoloração (51%) em relação aos demais catalisadores ( $TiO_2$  - 23%,  $Nb_2O_5$  - 13% e  $Nb_2O_5/TiO_2$  - 15%). Neste caso é a interação dos óxido que favorece a degradação. O comportamento ao longo do tempo de reação pode ser observado na figura 4. O gráfico mostra que o catalisador  $Nb_2O_5-TiO_2$  é sempre o mais ativo durante todo o tempo de análise.

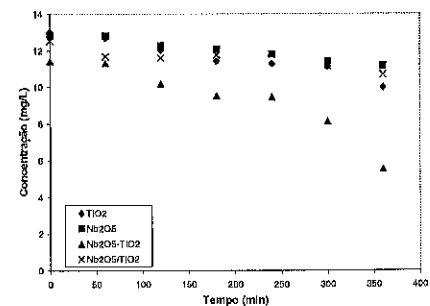


Figura 4. Descoloração fotocatalítica do Direct Red 79.

Analisando-se estes resultados, pode-se concluir que a eficiência fotocatalítica está relacionada com a interação corante-catalisador. Para o Acid Yellow 42, o catalisador mais eficiente é o  $Nb_2O_5$ , utilizado separadamente. Já para o Acid Black 94 e o Direct Red 79, a interação entre os óxidos no catalisador  $Nb_2O_5-TiO_2$  lhe proporciona uma maior atividade, atribuída à nova fase evidenciada na análise de DRS.

#### Determinação da Cinética de Degradação dos Efluentes Sintéticos.

Segundo a literatura (9, 10, 11), a degradação fotocatalítica, sob irradiação UV, de poluentes orgânicos segue a cinética modelada pela equação de Langmuir-Hinshelwood (L-H):

$$-r = -dC/dt = k \cdot K \cdot C / (1 + K \cdot C) \quad (1)$$

sendo  $k$  a constante de velocidade da reação e  $K$  a constante de adsorção.

Como a concentração inicial do efluente é normalmente baixa, o segundo termo do denominador pode ser desprezado em relação ao primeiro, e a taxa de reação passa a ser de pseudo-primeira ordem:

$$-r = -dC/dt = k \cdot K \cdot C = k_p \cdot C \quad (2)$$

sendo que  $k_p$  é a constante de velocidade aparente da reação de pseudo-primeira ordem.

Como no presente trabalho utilizou-se irradiação visível e UV-próximo nos testes de degradação fotocatalítica, foram propostos dois modelos para ajuste cinético:

- 1) Cinética tipo Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem (L-H):  $\ln(C_0/C) = k_p \cdot t$
- 2) Cinética de reação de ordem zero:  $C = C_0 - k_p \cdot t$

A partir dos dados de concentração obtidos nos testes de descoloração dos três corantes, verificou-se que a cinética da reação de degradação varia de acordo com a interação corante-catalisador-luz.

Uma mudança na cinética também foi observada na literatura (4), onde a degradação do Acid Orange 7 seguiu cinética de primeira ordem em pH 6 e cinética de ordem zero em pH 12, utilizando como catalisador o  $TiO_2$  em ambos os casos.

As várias combinações entre corante e catalisador que seguem cinética de pseudo-primeira ordem são apresentadas na tabela 4 e as que seguem cinética de ordem zero, na tabela 5.

Tabela 4. Combinações entre corante e catalisador e valores da constante aparente da taxa de reação de pseudo-primeira ordem.

Corante	Catalisador	$k_p$ ( $min^{-1}$ )
Acid Black 94	$Nb_2O_5-TiO_2$	0,0038
Acid Yellow 42	$TiO_2$	0,0013

Pode-se observar que a maioria das combinações segue cinética de ordem zero, diferindo dos resultados apresentados na literatura, onde a reação de

fotodegradação de corantes segue cinética tipo Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem (9, 12).

Não foi possível determinar a cinética de degradação do Acid Black 94 utilizando  $TiO_2$ , a do Acid Yellow 42 utilizando  $Nb_2O_5-TiO_2$ , e a do Direct Red 79 utilizando  $Nb_2O_5/TiO_2$ , pelo fato dos resultados não se enquadrarem em nenhuma das hipóteses estabelecidas.

Tabela 5. Combinações entre corante e catalisador e valores da constante da taxa de reação de ordem zero.

Corante	Catalisador	$k$ ( $mg/L \cdot min$ )
Acid Black 94	$Nb_2O_5$	0,0088
Acid Black 94	$Nb_2O_5/TiO_2$	0,0194
Acid Yellow 42	$Nb_2O_5$	0,0118
Acid Yellow 42	$Nb_2O_5/TiO_2$	0,0096
Direct Red 79	$TiO_2$	0,0077
Direct Red 79	$Nb_2O_5$	0,0088
Direct Red 79	$Nb_2O_5-TiO_2$	0,0128

A taxa de reação de primeira ordem é influenciada pela concentração do corante e sua capacidade de adsorção na superfície do catalisador, pois para uma cinética tipo L-H, a etapa principal é a adsorção das moléculas de corante na superfície do catalisador, enquanto que a de ordem zero é influenciada pela intensidade luminosa e pelo interação catalisador-luz.

Em reações fotocatalíticas,  $k$  é quase independente da temperatura devido ao processo de fotoativação e apenas depende do fluxo radiante e do espectro da lâmpada (10).

Pode-se observar que o valor numérico de  $k$  é maior que o de  $k_p$ , e que para um dado catalisador (por exemplo o  $Nb_2O_5$ ), independente do corante,  $k$  apresenta valores próximos, indicando que a interação entre catalisador-luz apresenta maior influência que a interação corante-catalisador.

#### Conclusões

Os catalisadores utilizados neste trabalho apresentaram capacidade de descoloração de corantes têxteis sob irradiação visível e UV-próximo. Verificou-se que a combinação entre o  $TiO_2$  e  $Nb_2O_5$  nos catalisadores preparados por mistura mecânica e por impregnação

gerou um efeito sinérgico que foi evidenciado nas caracterizações realizadas o que provocou eficiência fotocatalítica diferenciada.

Dependendo do corante a ser degradado, o  $Nb_2O_5$  pode apresentar elevada eficiência na remoção da cor, como foi no caso do Acid Yellow 42, e torna-se uma opção atrativa como fotocatalisador, uma vez que o Brasil possui 90% das reservas mundiais de nióbio.

Para os corantes Acid Black 94 e Direct Red 79, o catalisador preparado por mistura mecânica ( $Nb_2O_5-TiO_2$ ) é o mais indicado por apresentar elevada atividade fotocatalítica, devido à formação de uma nova fase, produto da interação entre os óxidos, sendo uma outra opção de fotocatalisador.

Observou-se uma dependência em relação à interação corante-catalisador-luz ao se determinar a cinética de degradação dos efluentes sintéticos, sendo que a maioria das combinações corante-catalisador segue cinética de ordem zero, diferindo da maioria dos resultados apresentados pela literatura, mostrando maior influência da interação catalisador-luz em relação à interação corante-catalisador.

#### Referências Bibliográficas

1. U. Rott, R. Minke. *Wat. Sci. Tech.*, 1999, vol.40, n.1, p.137-144.
2. C. A. K. Gouvêa, F. Wypych, S. G. Moraes, N. Durán, N. Nagata, P. Peralta-Zamora. *Chemosphere*, 2000, 40, p. 433-440.
3. C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2000, 130, p. 35-47.
4. F. Kiriakidou, D. I. Kondarides, X. E. Verykios. *Catal. Today*, 1999, 54, p. 119-130.
5. A. Mills, S. L. Hunte. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, 108, p. 1-35.
6. J.-M. Herrmann. *Catal. Today*, 1999, 53, p. 115-129.
7. R. F. P. Nogueira, W. F. Jardim. *Química Nova*, 1998, v. 21, n. 1, p. 69-72.
8. D. S. Muggli, J. L. Falconer. *J. Catal.*, 1998, 175, p. 213-219.
9. F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone. *Applied Catal. B: Environ.*, 1998, 15, p. 147-156.
10. J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-ichou, G. Lassaletta, A. R. González-Elipe, A. Fernández. *Applied Catal. B: Environ.*, 1997, 13, p. 219-228.
11. B.-N. Lee, W.-D. Liaw, J.-C. Lou. *Environ. Engin. Sci.*, 1999, v. 16, n. 3, p.165-175.
12. G. Liu, T. Wu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone. *Environ. Sci. Tech.*, 1999, v. 33, n. 12, p. 2081-2087.



## Mecanismo de Redução do NO por Etanol e por Acetaldeído em Catalisadores Pd-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Leonardo F. de Mello<sup>1</sup>, Fábio B. Noronha<sup>2</sup> e Martin Schmal<sup>1\*</sup>.

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

2- Laboratório de Catálise, Instituto Nacional de Tecnologia.

### Resumo-Abstract

A redução do NO por etanol e por acetaldeído foi estudada em catalisadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi mais ativo para a redução do NO por etanol, enquanto que para a redução do NO por acetaldeído o catalisador de Pd-Mo mostrou maior atividade, sendo que a seletividade para a formação de N<sub>2</sub> foi a mesma, independente do catalisador ou da reação. Através dos resultados de análises de Infravermelho (IV) e Dessorção a Temperatura Programada (TPD) de etanol e acetaldeído adsorvidos, assim como análises de Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR) foi proposto um mecanismo para as reações estudadas.

The NO reduction with ethanol and acetaldehyde was studied on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was more active for the NO reduction by ethanol, while the Pd-Mo catalyst showed better activity for the NO reduction by acetaldehyde. On the other hand, the selectivity for N<sub>2</sub> formation was the same, regardless of the catalyst used or the reaction studied. With the results of Infrared (IR) and Temperature Programmed Desorption (TPD) analysis of adsorbed ethanol and acetaldehyde as well as Temperature Programmed Surface Reaction (TPSR) measurements, a reaction mechanism was proposed for both systems.

### Introdução

Os problemas de poluição ambiental causados pela emissão de poluentes provenientes de veículos automotores originaram um grande número de pesquisas em catálise ambiental e mais especificamente em catálise automotiva (1). A maioria dos trabalhos teve como objetivo estudar as reações de redução do NO com diversos hidrocarbonetos e para isso vários sistemas catalíticos foram investigados (2). Ultimamente tem sido comum a utilização de compostos orgânicos oxigenados, como o MTBE (metil tert-butil éter) e álcool (metanol ou etanol), tanto na gasolina quanto no diesel (1). O uso destes aditivos diminui a emissão de poluentes convencionais, porém aumentam a emissão de aldeídos e álcoois.

Apesar disto, poucos trabalhos tiveram a preocupação de estudar a influência de compostos oxigenados nas reações de redução do NO. Além disto, há uma necessidade crescente em se estudar os fundamentos de tais sistemas reacionais, as propriedades de adsorção e desorção das moléculas envolvidas, assim como os possíveis mecanismos de reação e intermediários

envolvidos. Neste sentido, alguns artigos têm investigado as propriedades de adsorção e desorção de compostos orgânicos oxigenados (3-5), assim como a redução do NO por etanol (6, 7).

Em estudos anteriores, os catalisadores Pd-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraram bons resultados para a reação de redução do NO pelo CO (8, 9), sendo que a presença de Mo promoveu a maior atividade e seletividade para formação de N<sub>2</sub>.

O objetivo deste trabalho é o de estudar a reação do NO + etanol em tais catalisadores na tentativa de propor um mecanismo para essa reação. Para isso, foram estudadas as propriedades de adsorção do etanol e acetaldeído nos catalisadores Pd-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bem como a reação com NO. Foram utilizadas técnicas de Dessorção a Temperatura Programada (TPD), Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR), Infravermelho (IV) e testes catalíticos das reações NO+etanol e NO+acetaldeído.

### Experimental

#### Preparo dos Catalisadores.

A alumina (Engelhard AL-3916P) foi pré-calcinada a 823 K, por 16h. O catalisador de Mo suportado em alumina foi preparado pela impregnação da alumina com uma solução de heptamolibdato de amônio e posterior calcinação a 773K, por 2h. Em seguida, foi feita a impregnação da alumina ou do precursor de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com uma solução (10%v/v de ácido nítrico) contendo nitrato de paládio e uma nova calcinação, a 773K, por 2h. Foram preparados os seguintes catalisadores: 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1%Pd-8%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 8%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Caracterização.

As medidas de TPD foram realizadas em uma unidade acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA). Após a secagem sob hélio, a 823K, por 30 min, os catalisadores foram reduzidos sob hidrogênio puro, a 773K, por 1h. A adsorção de etanol ou de acetaldeído foi realizada na temperatura ambiente por fluxo contínuo das misturas etanol/He ou acetaldeído/He. As misturas de etanol/hélio e acetaldeído/He foram conseguidas passando-se hélio por um saturador contendo etanol à temperatura ambiente ou acetaldeído à 278 K. Após a adsorção, as análises de TPD foram realizadas através do aquecimento do catalisador a uma taxa de 20K/min até 823K, utilizando hélio como gás de arraste. Os produtos foram monitorados continuamente através do programa Quadstar (Balzers) em função da temperatura.

As análises de TPSR foram feitas de modo semelhante às de TPD, compreendendo as mesmas etapas de secagem, redução e adsorção (etanol ou acetaldeído). No entanto, o aquecimento das amostras (20 K/min até 823 K) foi feito sob fluxo contínuo de mistura 1%NO/He.

Para as análises de IV, a adsorção de etanol ou acetaldeído foi monitorada usando-se um espectrômetro Perkin Elmer 2000. As amostras (pellets de 25 mg) foram previamente reduzidas durante 1h a 773 K com H<sub>2</sub>. Após vácuo a 773 K e resfriamento a temperatura ambiente, o etanol ou acetaldeído foi adsorvido e os espectros foram feitos sob vácuo a temperaturas entre 298 e 773 K.

#### Testes Catalíticos.

Os testes catalíticos de redução de NO por etanol ou acetaldeído foram realizadas em um reator de vidro acoplado a um cromatógrafo com coluna cromosorb 102 e criogenia. Antes dos testes, os catalisadores sofreram um pré-tratamento em hélio, a 823K, por 30 min., com posterior redução sob hidrogênio puro, a 773K, por 1h.. As misturas reacionais utilizadas foram: 0,2% etanol + 0,3% NO ou 0,4% acetaldeído + 0,7% NO, além de He como diluente. A temperatura do reator foi variada entre 553 e 593 K. A vazão total utilizada foi de 250 cm<sup>3</sup>/min e a massa de catalisador de 140 mg.

### Resultados e Discussão

#### Adsorção de Etanol e Acetaldeído

Os resultados de IV após adsorção do etanol na alumina (não mostrado) apresentaram, a temperatura ambiente, bandas características de espécies tóxi (1075, 1120, 1168, 1389 e 1447 cm<sup>-1</sup>) e bandas em 1463 e 1585 cm<sup>-1</sup>, associadas a espécies acetato (10). Ao aquecer a superfície até 573 K, a intensidade das bandas relacionadas às espécies tóxi diminuiu enquanto que as de espécies acetato não se modificaram. O espectro de IV de etanol em Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 1) foi bastante semelhante ao da alumina sendo que a principal diferença foi o aumento de intensidade nas bandas relativas às espécies acetato (1466 e 1581 cm<sup>-1</sup>) ao aquecer a amostra, indicando que a presença de Pd parece favorecer a formação de tais espécies.

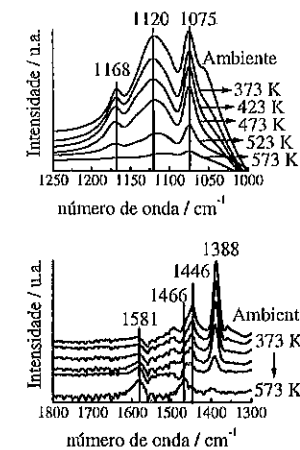


Figura 1. IV de etanol em Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O perfil de TPD de etanol em alumina (não mostrado) revelou apenas a desorção de etanol a 395 e 500 K, além de grande formação de etileno a 550 K. A desidratação de etanol à etileno é uma reação característica da alumina devido à presença de fortes sítios ácidos (11). O perfil de TPD de etanol no catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 2a) mostrou a desorção de etanol apenas a 400 K e uma menor formação de etileno a 550 K. No entanto, as principais diferenças em relação ao suporte foram a formação simultânea de H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> a 495 K (produtos da decomposição do etanol), a formação de acetaldeído a 530 K e a formação de CO, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> acima de 723 K. Estas observações, em conjunto com os resultados de IV, sugerem que parte das espécies tóxi inicialmente adsorvidas na alumina desorve como etanol e parte reage no suporte (formação de etileno) e nos sítios de Pd, onde sofrem decomposição ou desidrogenação à acetaldeído. Estes resultados estão de acordo com o que foi observado por Cordi e Falconer (3) ao realizarem análises de TPD



de etanol em Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e eles sugeriram que parte do etanol adsorvido no suporte migra para reagir nos sítios de Pd. Cordi e Falconer observaram também a formação de CO, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> a alta temperatura e eles sugeriram que isto seria devido à decomposição de uma espécie carbonácea mais estável formada durante a decomposição do etanol a baixas temperaturas. De fato as medidas do IV mostraram a formação de espécies acetato que permaneceram adsorvidas a temperaturas mais elevadas. Estas espécies acetato são formadas na mesma faixa de temperatura em que há formação de acetaldeído durante o TPD de etanol (entre 523 e 573 K), indicando que o acetaldeído provavelmente é o precursor da formação de tais espécies.

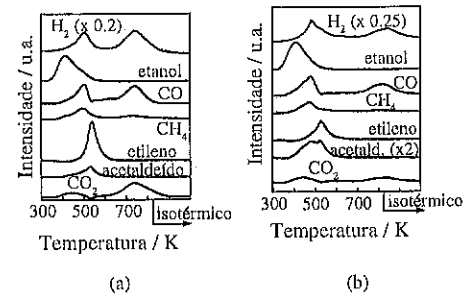


Figura 2. TPD de etanol em (a) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (b) Pd8Mo.

As análises de IV de acetaldeído, tanto na alumina (não mostrado) quanto no catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 3) foram bastante semelhantes à temperatura ambiente, evidenciando bandas relativas a espécies etóxi (entre 1100 e 1400 cm<sup>-1</sup>) e uma banda relacionada ao grupo carbonila do acetaldeído adsorvido (1704 cm<sup>-1</sup>) (5). A principal diferença entre os dois espectros foi a presença de uma forte banda em 1552 cm<sup>-1</sup> na amostra de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A natureza desta banda não está muito bem definida, podendo estar associada a alguma espécie acetato formada mesmo à temperatura ambiente. Um aspecto importante, no entanto, foi em relação ao aquecimento das amostras (alumina e Pd/alumina) já que em ambos os casos houve a diminuição de intensidade das bandas observadas a temperatura ambiente e o surgimento de bandas intensas e bem definidas em 1463 e 1582 cm<sup>-1</sup>, relacionadas à espécies acetato na alumina. Neste caso, até mesmo na ausência de Pd tais espécies foram formadas, sugerindo que, de fato, o acetaldeído é um precursor na formação das espécies acetato. Observa-se, ainda, que a intensidade das referidas bandas passa por um máximo em torno de 673 K. Por outro lado, os resultados de TPD de acetaldeído para alumina (não mostrado) e Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 4a) mostraram apenas a dessorção do acetaldeído em torno de 365 K, uma

pequena formação de etanol em 400 K (provavelmente originado a partir das espécies etóxi) e formação de H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> acima de 700 K (consideravelmente maior na presença de Pd). De acordo com o que foi discutido acima, esta formação de H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> a alta temperatura é proveniente da decomposição das espécies acetato, o que coincide com o máximo de intensidade observado na análise de IV e confirma a natureza da mesma formação durante o TPD de etanol.

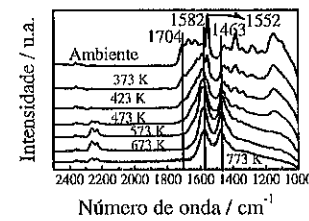


Figura 3. IV de acetaldeído em Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

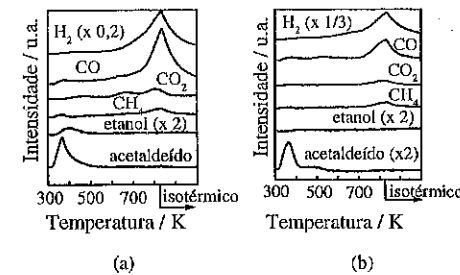


Figura 4. TPD de acetaldeído em (a) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (b) Pd8Mo.

As análises de IV de etanol para os catalisadores 8Mo (não mostrado) e Pd8Mo (Figura 5) foram bastante semelhantes. Em ambos os casos, as bandas relativas às espécies etóxi na alumina (à temperatura ambiente) foram menos intensas devido ao recobrimento do suporte pelo óxido de molibdênio (9). Novas bandas em 1044 e 1093 cm<sup>-1</sup> surgiram e são possivelmente relacionadas às espécies etóxi no óxido de molibdênio parcialmente reduzido (MoO<sub>x</sub>), sendo que ao aquecer a superfície, a intensidade de tais bandas diminuiu. Nas duas amostras, o aquecimento proporcionou o aparecimento das bandas associadas às espécies acetato na alumina (1475 e 1586 cm<sup>-1</sup>) e também de novas bandas na região 1562-1566 e 1654-1662 cm<sup>-1</sup>. A natureza destas novas bandas não está clara, mas possivelmente estão associadas à formação de espécies acetato no MoO<sub>x</sub>. De fato, os resultados de IV de acetaldeído nos catalisadores contendo Mo (Figura 6 para

o Pd8Mo) mostraram o aparecimento de uma banda em torno de 1651 cm<sup>-1</sup> com o aquecimento da superfície, sugerindo, de fato, a formação de espécies acetato no óxido de molibdênio parcialmente reduzido. A identificação da banda na região de 1564 cm<sup>-1</sup> foi prejudicada pela forte intensidade das bandas de acetato em alumina. Uma diferença notável entre o espectro de IV de acetaldeído para a amostra Pd8Mo em relação às outras amostras foi o aparecimento, já à temperatura ambiente, das espécies acetato no suporte (1474 e 1574 cm<sup>-1</sup>). Isto não foi observado em nenhuma das outras amostras e sugere que não apenas a presença do Pd, mas principalmente a presença de Pd associado à MoO<sub>x</sub> fortemente favorecem a formação destas espécies a partir da adsorção do acetaldeído.

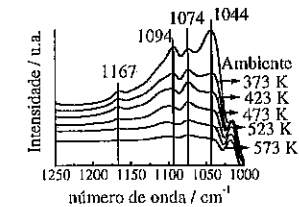


Figura 5. IV de etanol em Pd8Mo.

Os perfis de TPD de etanol em 8Mo (não mostrado) e Pd8Mo (Figura 2b) foram relativamente diferentes. Enquanto no catalisador 8Mo houve dessorção de etanol a 386 e 475 K, no Pd8Mo isso ocorreu apenas a 405 K, sendo que para este catalisador houve formação simultânea de H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> a 475 K (decomposição do etanol nos sítios de Pd). Em ambos os casos, houve formação de acetaldeído em dois picos (455 e 532 K para 8Mo e 479 e 522 K para Pd8Mo), o que indica que ocorre a desidrogenação oxidativa do etanol no MoO<sub>x</sub>. É importante notar que o primeiro pico de formação de acetaldeído nestes catalisadores está provavelmente relacionado à desidrogenação das espécies etóxi adsorvidas diretamente ao MoO<sub>x</sub>, já que tal formação não foi observada no catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Já o segundo pico de formação de acetaldeído coincide com o observado durante o TPD de etanol em Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mesma temperatura) e está associado à desidrogenação das

espécies etóxi adsorvidas no suporte, que migram aos sítios ativos (Pd e/ou MoO<sub>x</sub>) para reagir. Mais uma vez, foi observada a formação de H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> acima de 700 K devido à decomposição das espécies acetato originadas a partir da formação de acetaldeído.

Os perfis de TPD de acetaldeído para 8Mo (não mostrado) e Pd8Mo (Figura 4b) foram praticamente idênticos e mostram a dessorção de acetaldeído em 370 e 480 K assim como a decomposição de espécies acetato acima de 700 K.

#### Reações do NO com Etanol e Acetaldeído

O resultado de TPSR de etanol+NO em 8Mo (não mostrado) foi bastante semelhante ao perfil de TPD de etanol para o mesmo catalisador, mostrando a formação de etileno em 540 K, acetaldeído em 465 e 535 K e dessorção de etanol em 400 e 490 K. O consumo de NO ocorreu apenas acima de 600 K, com formação simultânea de N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O. Estes resultados sugerem que a presença de NO não teve influência nas propriedades de adsorção do etanol no óxido de molibdênio parcialmente reduzido, assim como não houve reação entre o NO e qualquer espécie carbonácea. Ou seja, a decomposição do NO no MoO<sub>x</sub> (acima de 600 K) foi o único evento contribuindo para o consumo de NO. Isto está de acordo com o que foi observado em um trabalho anterior (9) em que análises de TPD de NO em 8Mo mostraram a decomposição apenas acima de 600 K (com formação de N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O).

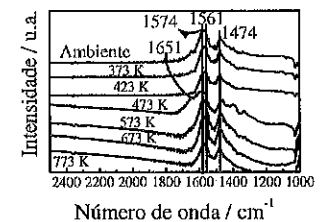
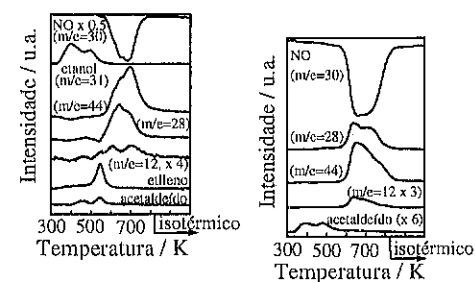


Figura 6. IV de acetaldeído em Pd8Mo.

Os perfis de TPSR de etanol+NO para Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd8Mo (Figura 7a, para Pd8Mo) mostraram algumas características semelhantes. Para o Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observou-se, além da formação de etileno a 545 K, a dessorção de etanol em 390 e 500 K. Ao comparar este resultado com o perfil de TPD de etanol (Figura 2a), observamos que o segundo pico de dessorção de etanol (presente no TPSR), não foi detectado durante o TPD. Uma outra diferença entre os dois perfis foi a ausência da formação simultânea de H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> à 495 K durante o TPSR. Como discutido acima, tal formação foi atribuída à decomposição das espécies etóxi nos sítios de Pd e por algum motivo, durante o TPSR tais espécies não reagem

no Pd, ao contrário, desorvem como etanol (a 500 K). Acredita-se que, na presença de NO, as moléculas de NO se adsorvem fortemente nos sítios de Pd, removendo e/ou não permitindo a adsorção e reação do etanol nas partículas metálicas. Isto é semelhante ao que foi reportado por McCabe e Mitchell (11), que observaram uma drástica diminuição na atividade de oxidação do etanol em Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na presença de NO. Já o consumo de NO durante o TPSR foi verificado em dois picos bem definidos (590 e 690 K) junto com o aumento de intensidade nos sinais m/e = 44, 28 e 12. Como o fragmento m/e = 44 pode ser de CO, e/ou N<sub>2</sub>O e o m/e = 28 pode ser de CO e/ou N<sub>2</sub>, utilizou-se o fragmento secundário do CO m/e = 12 para identificar a reação do NO com espécies carbonáceas adsorvidas. No entanto, os resultados de IV do etanol mostraram que nesta faixa de temperatura, apenas as espécies acetato estão presentes na superfície, indicando que são estas as espécies que reagem com o NO acima de 550 K.

A principal diferença entre a análise de TPSR de etanol+NO do Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd8Mo foi no perfil de consumo de NO, já que para o catalisador contendo Mo verificou-se o consumo em 690 K e ombros a 640 e 612 K, que foram seguidos pelo aumento de intensidade nos sinais m/e = 44 e 28. Já o sinal m/e = 12 foi verificado apenas em torno de 605 e 695 K, indicando que o consumo de NO em 640 K foi devido à decomposição no



MoO<sub>3</sub> e não à reação com espécies acetato.

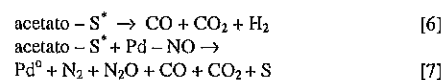
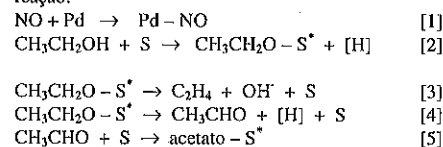
Figura 7. TPSR de (a) NO+etanol em Pd8Mo e (b) NO+acetaldeído em Pd8Mo.

O resultado de TPSR de acetaldeído+NO para 8Mo (não mostrado) foi bastante semelhante ao perfil de TPD de acetaldeído, com a desorção em torno de 370 e 490 K e uma pequena formação de etanol em torno de 400 K, mostrando, novamente, que a presença de NO não altera significativamente as propriedades de adsorção do acetaldeído no MoO<sub>3</sub>. O consumo de NO ocorreu apenas acima de 600 K, no entanto, foi seguida de um aumento na intensidade dos sinais m/e = 44, 28 (mais intenso) e 12

(muito fraco), indicando que houve uma pequena contribuição por parte da reação do NO com espécies acetato.

Para os catalisadores contendo Pd, os perfis de TPSR foram bastante semelhante (Figura 7b, para o Pd8Mo), mostrando uma pequena desorção de acetaldeído em torno de 380 e 490 K, além do consumo de NO acima de 570 K, se estendendo por uma ampla faixa de temperatura. Novamente o consumo de NO foi seguido pelo aumento em intensidade dos sinais m/e = 44, 28 e 12, indicando a reação do NO com as espécies acetato superficiais.

Os resultados dos testes catalíticos podem ser vistos na tabela 1. O catalisador 8Mo não mostrou atividade para a conversão do NO em nenhuma das reações estudadas, mas foi ativo para a decomposição tanto do etanol (formando acetaldeído, CO e CO<sub>2</sub>) quanto do acetaldeído (formando CO e CO<sub>2</sub>). Para a reação do NO + etanol, o catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se mostrou mais ativo para a conversão de NO, o que sugere que a adição do molibidênio diminuiu a atividade na amostra Pd8Mo. Em trabalhos anteriores foi mostrado que a presença de óxido de molibidênio pode encobrir parcialmente as partículas metálicas (12), o que indica que a principal etapa da reação deve ocorrer nos sítios de Pd. Um outro resultado interessante foi que a seletividade para a formação de N<sub>2</sub> foi a mesma, independente da presença de Mo, o que sugere que o mecanismo de formação de N<sub>2</sub> seja o mesmo em ambos. As análises de TPSR para este sistema mostraram que o NO se adsorve preferencialmente nas partículas de Pd, enquanto que o etanol se adsorve na superfície da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e/ou MoO<sub>3</sub>. Além disto, as análises de IV, TPD de etanol e TPSR indicaram que o NO provavelmente reage com espécies acetato, que são originadas a partir do acetaldeído. Com base nestas observações, foi proposto o seguinte mecanismo de reação:



onde S = sítio vazio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou MoO<sub>3</sub>), S\* = sítio ocupado.

Enquanto o NO adsorve no Pd (etapa 1), o etanol adsorve em um sítio vazio como espécie etóxi, de acordo com a etapa 2. Entretanto, na temperatura da reação, tais espécies etóxi podem ser convertidas em etileno na alumina (etapa 3) ou acetaldeído (etapa 4), que é o precursor da formação de espécies acetato, conforme a etapa 5. As espécies acetato podem então se decompor (etapa 6) ou reagir com o NO na interface metal/óxido

(etapa 7). É importante observar que apesar do catalisador 8Mo ter sido ativo para formação de acetaldeído, este produto não foi observado para a reação do NO + etanol nas amostras de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd8Mo, indicando que o acetaldeído pode ser uma espécie de intermediário e que sua formação (desidrogenação do etanol - etapa 4) de ser a etapa limitante. Isto coincide com alguns trabalhos da literatura ao estudarem a oxidação do etanol em catalisadores de metais suportados (5, 13, 14).

Para a reação do NO + acetaldeído, verificou-se que o padrão de atividade foi o contrário, ou seja, o catalisador Pd8Mo se mostrou mais ativo que o Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entretanto, foi mostrado, através das análises de IV, TPD e TPSR que na temperatura de reação a adsorção de acetaldeído origina espécies acetato e que estas espécies reagem com o NO. Acredita-se, portanto, que o mecanismo de reação do NO + acetaldeído seja bastante semelhante ao do NO + etanol. Um resultado que reforça esta idéia é o da

Tabela 1. Valores de conversões e seletividades para as reações do NO com etanol e com acetaldeído.

Catal.	Temp. (K)	Reação											
		NO + etanol					NO + acetaldeído						
		Conv. NO (%)	Selet. para N <sub>2</sub> (%)	Conv. de etanol (%)	Seletiv. para espécies de carbono (%)			Conv. NO (%)	Selet. para N <sub>2</sub> (%)	Conv. de acet. (%)	Seletiv. para espécies de carbono (%)		
			CO	CO <sub>2</sub>	acet. etil.				CO	CO <sub>2</sub>			
Pd	553	20	72	78	5	33	0	62	-	-	-	-	-
	573	29	62	79	13	45	0	42	11,5	67	21	50	50
	593	49	66	85	11	44	0	45	35,5	69	28	29	71
Pd8Mo	553	8	61	66	44	50	0	6	-	-	-	-	-
	573	34,5	67	74	38	47	0	15	25	68	43	40	60
	593	46	68	75	35	40	0	25	53	67	64	37	63

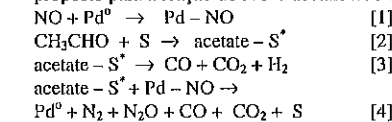
#### Conclusões

A redução do NO por etanol e por acetaldeído foi estudada em catalisadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As análises de IV, TPD e TPSR mostraram que o NO se adsorve preferencialmente no sítio metálico, enquanto o etanol ou acetaldeído se adsorvem no óxido. A reação provavelmente ocorre entre o NO e espécies acetato, originadas a partir do acetaldeído. No caso da reação com etanol, as espécies acetato são formadas a partir da desidrogenação do etanol à acetaldeído, sendo esta a etapa limitante. Um mecanismo reacional foi proposto para os dois sistemas.

#### Referências Bibliográficas

- J.N. Armor *Applied Catalysis B: Environmental* 1992, 1, 221.
- V.I. Părvulescu; P. Grange; B. Delmon, *Catalysis Today* 1998, 46, 233.
- E.M. Cordi; J.L. Falconer *J. Catal.* 1996, 162, 104.

seletividade para a formação de N<sub>2</sub>, que foi a mesma para as duas amostras e para as duas reações. O mecanismo proposto para a reação do NO + acetaldeído seria:



onde S = sítio vazio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou MoO<sub>3</sub>), S\* = sítio ocupado.

Neste caso, a etapa limitante de desidrogenação do etanol não existe, já que o próprio acetaldeído é o precursor das espécies acetato. Além disto, as análises de IV mostraram que a presença simultânea de Pd e Mo favorecem fortemente a formação destas espécies a partir do acetaldeído. Por estes motivos explica-se o fato do catalisador Pd8Mo ter sido mais ativo que o Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reação do NO + acetaldeído e menos ativo para a reação do NO + etanol.

- H. Idriss; C. Diagne; J.P. Hindermann; A. Kiennemann; M.A. Barteau *J. Catal.* 1995, 155, 219.
- M. Nagal; R.D. Gonzalez *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1985, 24, 525.
- Y. Ukisu; T. Miyadera; A. Abe; K. Yoshida *Catal. Letters*, 1996, 37, 265.
- T. Miyadera *Applied Catal. B: Environmental* 1993, 2, 199.
- M. Schmal; M.A.S. Baldanza; M.A. Vannice *J. Catal.* 1999, 185, 138.
- F.B. Noronha; M.A.S. Baldanza; M. Schmal *J. Catal.* 1999, 188, 270.
- R.G. Greenler *J. Chem. Soc.* 1962, 82, 2488.
- R.W. McCabe; P.J. Mitchell *Ind. Eng. Chem. Prod. Cat. Dev.* 1984, 23, 196.
- M.A.S. Baldanza; L.F. de Mello; A. Vannice; F.B. Noronha; M. Schmal *Journal of Catalysis*, 2000, 192, 64.
- W. Zhang; A. Desikan; S.T. Oyama *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 14478.
- Y. Iwasawa; Y. Nakano; S. Ogasawara *J. Chem. Soc. Far. Trans.* 1978, 74, 2986.



## Redução do NO utilizando hidrocarbonetos ou etanol sobre a zeólita Cu/ZSM-5

Marcelo S. Batista<sup>1</sup> e Ernesto A. Urquieta-González

<sup>2</sup>Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Caixa Postal 676, São Carlos - SP, Brasil, CEP: 13565-905, Fax: (16) 260-8266, e-mail: urquieta@power.ufscar.br.

### Resumo-Abstract

Catalisadores Cu/ZSM-5 (Si/Al=11) foram preparados por troca iônica em solução aquosa, caracterizados por DRX, EAA, RTP-H2, DRIFTS com CO adsorvido, e avaliados na redução de NO com metano, propano, isobutano ou etanol. Os resultados de RTP-H2 e DRIFTS mostraram a presença de dois tipos de cátions Cu<sup>+2</sup>, Cu<sub>a</sub><sup>+2</sup> e Cu<sub>p</sub><sup>+2</sup>, ambos compensando a carga negativa da estrutura da zeólita. Essas espécies foram as responsáveis pela atividade catalítica nas reações de redução do NO a N<sub>2</sub> com propano ou isobutano e pela oxidação desses hidrocarbonetos. No entanto, esses cátions de cobre não foram ativos para a redução de NO na presença de metano, o qual foi consumido preferencialmente por combustão. Na redução de NO a N<sub>2</sub> com etanol sobre a Cu/ZSM-5 houve também a formação de óxido nítrico (N<sub>2</sub>O) e acetaldeído.

Cu/ZSM-5 catalysts (Si/Al=11) were prepared by ion exchange in an aqueous solution and characterized by XRD, AAS, H<sub>2</sub>-TPR and DRIFTS of adsorbed CO. The prepared samples were tested in the reduction of NO with methane, propane, isobutane and ethanol. The H<sub>2</sub>-TPR and DRIFTS data showed the presence of two types of Cu<sup>+2</sup> cations, Cu<sub>a</sub><sup>+2</sup> and Cu<sub>p</sub><sup>+2</sup>, both compensating the negative charge of the zeolite framework. These species were the responsible for the catalytic activity in the reduction of NO to N<sub>2</sub> with propane and isobutane and for the respective hydrocarbon oxidation. However, these copper cations were not active for the reduction of NO in the presence of methane, which was preferentially consumed by combustion. In the reduction of NO to N<sub>2</sub> with ethanol on Cu/ZSM-5 also occurred the formation of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) and acetaldehyde.

### Introdução

Os veículos automotores são os principais responsáveis pelas emissões de poluentes gasosos (CO, HC, NOx). A emissão desses poluentes pode ser minimizada a níveis permissíveis através da utilização de catalisadores. Nesse sentido, metais de transição, ocupando posições de intercâmbio em zeólitas ZSM-5, apresentam níveis atraentes de atividade na redução do NO à N<sub>2</sub> com hidrocarbonetos em condições oxidantes (1). O catalisador mais estudado tem sido a zeólita ZSM-5 intercambiada com cobre (Cu/ZSM-5) e como agente redutor mais utilizado o propano (2). No entanto, devido a que na atualidade tem-se no Brasil maior disponibilidade de metano e etanol, resulta de interesse o estudo da aplicação desses compostos. No caso do

metano, o seu uso pode ser incentivado no tratamento de gases de exaustão em fontes estacionárias e no caso do etanol o estudo torna-se interessante devido à expectativa de sua adição ao diesel.

A redução de NO com etanol em fontes estacionárias apresentaria ainda as vantagens de baixo custo, maior facilidade no transporte e no manuseio e baixa toxicidade, comparada com a amônia (agente redutor correntemente utilizado no tratamento de NO em gases de exaustão em unidades geradoras de energia de grande porte).

No contexto exposto, este trabalho teve como objetivos identificar e quantificar as espécies de cobre presentes em catalisadores Cu/ZSM-5 e, avaliar a sua atividade na

<sup>1</sup> Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Av. Trabalhador São-Carlense 400, São Carlos-SP, Brasil, CEP: 13560-970, CP 780, e-mail: mbatista@iqsc.usp.br

reação de redução do NO à N<sub>2</sub> utilizando como agente redutor propano, isobutano, metano ou etanol.

### Experimental

Os catalisadores Cu/ZSM-5 foram preparados através de troca iônica numa solução 0,03 mol/L de acetato de cobre II (99% Aldrich), utilizando uma zeólita Na/ZSM-5 com relação Si/Al=11, denominada NaZ(11). As trocas iônicas foram realizadas sob agitação à temperatura ambiente. O tempo e o número de trocas iônicas foram variados de forma a obter diferentes teores de cobre no sólido. No final de cada etapa, o material era filtrado, lavado com água destilada e secado em estufa a 110°C. As amostras foram identificadas como Cu(X)Z(Y), onde X representa o teor de cobre em % m/m e Y a relação Si/Al da zeólita. Foi preparada, também, uma amostra por mistura física de CuO com a NaZ(11), que se denominou CuO/NaZ(11).

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectrofotometria de absorção atômica (EAA: Intralab 1475), redução à temperatura programada com H<sub>2</sub> (RTP-H<sub>2</sub>) e espectroscopia no Infravermelho por reflectância difusa com CO adsorvido (DRIFTS).

Na análise por DRX, as amostras foram analisadas em um equipamento Rigaku-Miniflex, operado com radiação CuK $\alpha$  entre 3 e 40° (2 $\theta$ ) e velocidade do goniômetro de 2° (2 $\theta$ /min.).

Nas análises de RTP-H<sub>2</sub> foram utilizados 150 mg de amostra, fluxo de 30 mL/min (5% H<sub>2</sub> (V/V) em N<sub>2</sub>) e taxa de aquecimento de 10°C/min.

As análises DRIFTS foram realizadas para se avaliar a adsorção de CO sobre íons Cu<sup>+</sup> em catalisadores Cu/ZSM-5 e, identificar as espécies de cobre durante a RTP-H<sub>2</sub>. Foi utilizado um espectrômetro Nicolet 750 com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> acumulando 128 varreduras. As amostras foram pré-tratadas termicamente "in situ" a 450°C durante 1 h sob fluxo de O<sub>2</sub> (2% O<sub>2</sub> (V/V) em N<sub>2</sub>) e, posteriormente, resfriadas a 25°C. Antes da adsorção de CO, os cátions Cu<sup>+2</sup> foram reduzidos a Cu<sup>+1</sup> com fluxo de H<sub>2</sub> a 220°C. Na redução foi utilizada uma mistura de 25% de H<sub>2</sub> em nitrogênio (v/v). Essa mistura, embora com maior concentração de H<sub>2</sub> que a usada na RTP, não alterou o perfil de RTP-H<sub>2</sub> do catalisador. O monóxido de carbono (99,997%) foi adsorvido a 25°C, inicialmente através de pulsos de CO até atingir a saturação, onde a intensidade dos picos, não se modificou com a alimentação contínua de CO, P<sub>co</sub>=28 Torr. Após a saturação, o excesso de CO era totalmente purgado sob fluxo de nitrogênio a 25°C. A decomposição da banda em 2157 cm<sup>-1</sup> foi realizada através do programa Origin 5.0 Peak Fitting usando o modelo de curva Voigt e uma largura de pico a meia altura constante.

Os catalisadores Cu(X)Z(11) foram avaliados através da reação de redução do NO a N<sub>2</sub> com diferentes hidrocarbonetos (HC). Antes do início da reação, o catalisador era ativado na temperatura de 520°C sob fluxo

de ar por um período de uma hora, seguida de resfriamento até a temperatura ambiente.

Na reação foi usada uma mistura oxidante contendo 0,30% NO, 0,51% CH<sub>4</sub> (ou: 0,31% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; 0,23% iso-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>; 1% CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), 1,7-3,6% O<sub>2</sub>, com balanço em He (V/V). A composição da mistura de reagentes foi baseada na composição de exaustão de veículos automotivos (3) e a temperatura de reação variada entre 100 e 500°C. Para a velocidade espacial, considerando-se o fluxo gasoso total, adotou-se um valor de GHSV=42.000 h<sup>-1</sup>.

Para se evitar a formação de pontos quentes, a massa de catalisador utilizada (50 mg), secada previamente em estufa, foi misturada com 150 mg de  $\alpha$ -quartzo. Nos testes com etanol, este foi adicionado à alimentação através da passagem da mistura gasosa contendo NO e O<sub>2</sub> por um sistema saturador imerso em um banho com temperatura controlada.

Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa em linha, usando uma coluna capilar (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl, 30 m x 0,32 mm) e duas colunas empacotadas, uma Hayesep D (3m x 1/8") e outra Chromosorb 102 (5 m x 1/8").

A atividade global na oxidação do hidrocarboneto foi expressa em termos da sua conversão total e na redução do NO calculada através da formação de N<sub>2</sub> de acordo com: % X<sub>no</sub> = 2 [N<sub>2</sub>] x 100/[NO]<sub>0</sub>, onde [N<sub>2</sub>] = moles de N<sub>2</sub> formado e [NO]<sub>0</sub> = moles de NO alimentados ao reator.

### Resultados e Discussão

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras Cu(4,8)Z(11) ativada, CuO/NaZ(11) e CuO.

Como se pode verificar da Figura 1, no difratograma da amostra Cu(4,8)Z(11) ativada, típico da estrutura MFI, não se observam picos correspondentes a CuO, o que pode indicar a sua ausência ou a sua presença em baixa concentração e, portanto, não detectável por DRX. Assim, a maioria dos átomos de cobre presentes nesse catalisador, devem estar fazendo parte de espécies catiônicas que compensam a carga negativa da estrutura zeolítica.

Na Tabela 1 se apresenta o número de tratamentos de troca iônica, o tempo utilizado em cada tratamento, a cristalinidade e o teor de cobre nos catalisadores preparados. Verifica-se que os catalisadores, em relação a zeólita precursora, a NaZ(Y), não apresentaram na prática perda de cristalinidade, sendo a diferença observada atribuída ao erro da própria determinação.

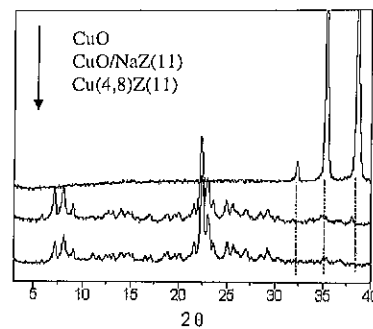


Figura 1 - Difratoograma das amostras Cu(4,8)Z(11), CuO/NaZ(11) e CuO.

Tabela 1 - Cristalinidade e teor de cobre nos catalisadores Cu/ZSM-5.

Amostra	% CDRX	trocax/tempo (h)	% Cu (m/m)
NaZ(11)	100	--	--
Cu(0,7)Z(11)	--	1/2	0,7
Cu(1,2)Z(11)	96	1/6	1,2
Cu(4,8)Z(11)	98	3/24	4,8

Na Tabela 1 pode-se observar, também, um aumento do teor de cobre no sólido com o aumento do tempo e do número de trocas iônicas realizadas. Após a troca iônica, as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  e  $(\text{CuOH})^+$ , esta última formada pela hidrólise dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$  em solução, podem estar presentes no sólido balanceando a carga negativa da estrutura zeolítica.

Os perfis de RTP- $\text{H}_2$  dos catalisadores Cu/ZSM-5 são apresentados na Figura 2. Na análise por RTP- $\text{H}_2$  da amostra NaZ(11) não se observaram picos de redução, indicando que o consumo de hidrogênio obtido nas amostras contendo cobre, é devido exclusivamente, à redução desse metal. O consumo total de hidrogênio mostrou uma relação molar  $\text{H}_2/\text{Cu}$  próximo de um, que corresponde a redução total dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Considerando-se resultados reportados por WICHTERLOVÁ et al. (4), os perfis de RTP- $\text{H}_2$  da Figura 2 sugerem a presença de duas espécies de cobre, denominadas  $\text{Cu}_\alpha$  e  $\text{Cu}_\beta$ , as quais diferem na sua densidade de carga positiva e portanto nas propriedades redox desses cátions. Desta forma, o pico de redução em torno de 210°C, o qual está associado à redução de íons  $\text{Cu}_\alpha^{2+}$  e  $\text{Cu}_\beta^{2+}$  para  $\text{Cu}^+$ . Enquanto que os picos em torno de 380 e 580 °C correspondem à redução de  $\text{Cu}_\alpha^+$  e  $\text{Cu}_\beta^+$  a  $\text{Cu}^0$ , respectivamente.

A redução parcial das espécies de cobre presentes em catalisadores Cu/ZSM-5 foi confirmada por análise DRIFTS. Na Figura 3a são apresentados os espectros da amostra Cu(4,8)Z(11), a qual foi previamente reduzida

com  $\text{H}_2$  a 220°C. Após a adsorção de CO e posterior purga com  $\text{N}_2$ , verifica-se no espectro da amostra Cu(4,8)Z(11) uma banda em 2157  $\text{cm}^{-1}$ , a qual é típica de CO adsorvido linearmente sobre sítios  $\text{Cu}^+$  (5,6).

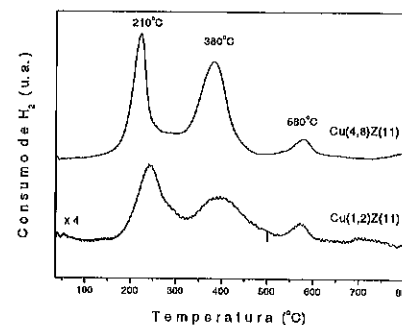


Figura 2 - Perfis de RTP- $\text{H}_2$  de amostras Cu/ZSM-5.

Na Figura 3b se apresenta a decomposição da banda em 2157  $\text{cm}^{-1}$  do espectro DRIFTS da Figura 3a. Como se observa, essa banda é formada pela superposição das bandas em 2157  $\text{cm}^{-1}$  (de maior intensidade) e 2145  $\text{cm}^{-1}$  (de menor intensidade). Levando-se em consideração o resultado da análise por RTP- $\text{H}_2$  dessa amostra, a presença dessas bandas pode ser atribuída às espécies  $\text{Cu}_\alpha^+$  e  $\text{Cu}_\beta^+$ . A proporção relativa de cada uma dessas espécies foi obtida tomando-se como base a intensidade das curvas decompostas (23 %  $\text{Cu}_\alpha^+$  e 77 %  $\text{Cu}_\beta^+$ ).

A espécie  $\text{Cu}_\alpha^+$ -CO possui uma densidade maior de elétrons nos orbitais d do que a densidade de elétrons nesses orbitais da espécie  $\text{Cu}_\beta^+$ -CO, o que resulta num aumento da ocupação do orbital  $2\pi^*$  e num enfraquecimento da ligação C=O, que pode ser observada no espectro no infravermelho de CO adsorvido pelo deslocamento da banda de absorção para menores frequências (banda em 2145  $\text{cm}^{-1}$ ) (7).

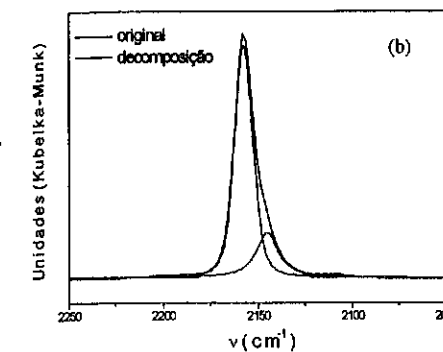
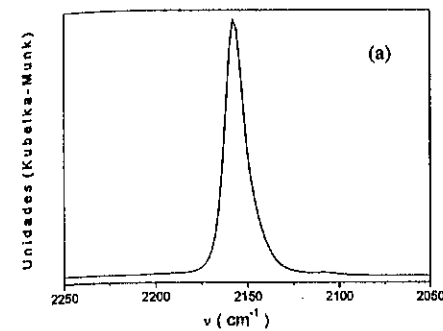


Figura 3 - Espectro no IV de CO: (a) adsorvido sobre Cu(4,8)Z(11) com prévia redução a 220°C seguido de purga com  $\text{N}_2$ ; (b) decomposição da banda observada em (a).

A presença e a distribuição das espécies  $\text{Cu}_\alpha$  e  $\text{Cu}_\beta$  são coincidentes com os resultados obtidos por RTP- $\text{H}_2$  (Figura 2), onde 78 % dos átomos de Cu correspondem a  $\text{Cu}_\beta$  (pico em 380°C) e 22 % correspondem a  $\text{Cu}_\alpha$  (pico em 580°C).

A Figura 4 mostra a redução do NO a  $\text{N}_2$  e a oxidação do propano sobre os catalisadores Cu/ZSM-5 especificados na Tabela 1.

Como se pode observar, a redução do NO inicia-se simultaneamente com a oxidação do propano e, em ambas as reações, verifica-se um aumento da conversão com o aumento do conteúdo de cobre no catalisador, assim a ordem de atividade foi:

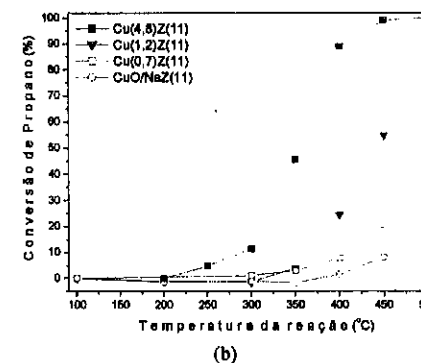
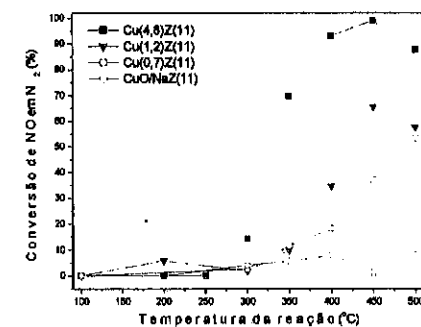
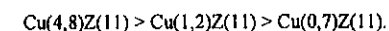


Figura 4 - Conversão sobre catalisadores Cu/ZSM-5: (a) NO a  $\text{N}_2$  e (b) propano.

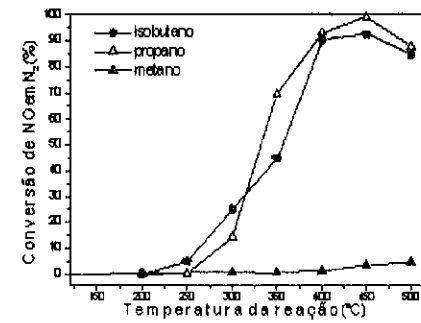
A baixa atividade observada para a amostra CuO/NaZ(11), preparada por mistura física de CuO com a NaZSM-5, indica que o composto CuO não apresenta, praticamente, atividade na redução do NO e nem na oxidação do propano. Assim, e de acordo com os resultados de RTP- $\text{H}_2$  e DRIFTS, que mostraram que o cobre se encontra como espécies  $\text{Cu}^{2+}$  compensando a carga negativa da estrutura da zeólita, conclui-se que essas espécies são as responsáveis pela atividade catalítica.

Na redução de NO na presença de propano, os catalisadores Cu/ZSM-5, independente do conteúdo de cobre, foram bastante seletivos à formação de  $\text{N}_2$ , apresentando, também, seletividades à  $\text{CO}_2$  superiores a 50% (Tabela 2). A seletividade à  $\text{CO}_2$  aumentou com o aumento do teor de cobre e, também, com o aumento da conversão do propano. Na Tabela 2 verifica-se também, que na redução do NO com propano sobre os catalisadores contendo menor teor de cobre (0,7 e 1,2 %), ocorreu a formação de formaldeído.

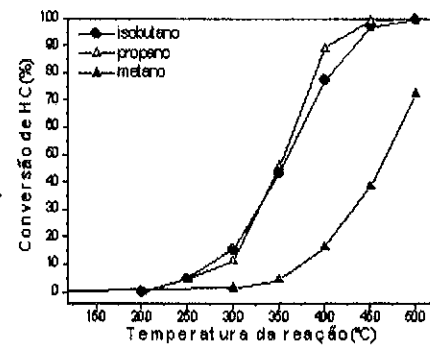
Tabela 2 - Seletividade aos produtos da redução do NO com propano

Amostra	Seletividade a 500 °C (%)		
	CO <sub>2</sub>	CO	Formaldeído
Cu(4,8)Z(11)	100	0	0
Cu(1,2)Z(11)	82	0	18
Cu(0,7)Z(11)	58	0	42

A Figura 5 apresenta a redução de NO a N<sub>2</sub> sobre o catalisador Cu(4,8)Z(11), utilizando isobutano, propano ou metano como agentes redutor. Observa-se dessa Figura, que a redução do NO sobre os catalisadores Cu/ZSM-5 estudados, não ocorre na presença de metano, sendo esse hidrocarboneto consumido preferencialmente por combustão (8). No entanto, na presença de isobutano ou propano, a conversão de NO, assim como a própria conversão desses hidrocarbonetos, atinge valores de quase 100 % em temperaturas próximas aos 450 °C, com alta seletividade a N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 5 - Conversão sobre o catalisador Cu(4,8)Z(11): (a) NO a N<sub>2</sub> e (b) hidrocarboneto.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados de conversão e seletividade na redução do NO com etanol e

propano em condições próximas a iso-conversão sobre o catalisador Cu(4,8)Z(11). Observa-se desses dados, que a redução de NO com etanol apresenta baixa seletividade a N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> e alta seletividade a acetaldeído, confirmando o caráter desidrogenante do cobre na reação de desidrogenação do etanol. A desidratação do etanol poderá também estar ocorrendo paralelamente, mas em menor proporção, devido à presença de sítios ácidos relacionados a grupos Si-OH terminais da estrutura da zeólita (9). Com o aumento da temperatura, verificou-se uma diminuição da seletividade a acetaldeído e um ligeiro aumento da seletividade a CO e a CO<sub>2</sub>. Verifica-se também da Tabela 3, que ao se utilizar etanol como agente redutor, o catalisador Cu(4,8)Z(11) conduz à formação de quantidades significativas de N<sub>2</sub>O.

Tabela 3 - Seletividade a produtos na redução do NO com etanol ou propano sobre o catalisador Cu(4,8)Z(11).

Redutor	X <sub>NO</sub> (%)	Seletividade (%)				
		CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> CHO	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O
etanol	78	6	0	94	27	73
propano	70	79	21	0	100	0

X<sub>NO</sub> = conversão de NO estimada pela formação de N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O.

A formação de acetaldeído e N<sub>2</sub>O durante a redução do NO com etanol foi observada, também, por Miyadera (10) e Mello et al. (11). Na redução de NO contida numa mistura com etanol (0,2%) e O<sub>2</sub> (3 %), esses últimos autores obtiveram sobre um catalisador Pd-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 300°C, uma conversão de NO de 75% e seletividade a N<sub>2</sub> de 35%. No entanto, a oxidação do etanol a CO<sub>2</sub> é favorecida na presença de paládio e, portanto, Mello et al. (11) não observaram a presença de acetaldeído.

Miyadera (10) observou que um catalisador contendo 4,5% de Cu sobre TiO<sub>2</sub> reduz NO em N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O a 350 °C e na presença de NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN ou HCN, ocorrendo simultaneamente a transformação desses reagentes nitrogenados em N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub>. Baseado nos resultados de Miyadera (10), pode-se sugerir que o mecanismo de redução do NO com etanol sobre a Cu/ZSM-5, passa pela formação de acetaldeído, o qual pode conduzir à formação de espécies CH<sub>3</sub>CN (reação do CH<sub>3</sub>CHO + NO<sub>x</sub>), adsorvidas sobre os sítios de cobre, as quais reduzem o NO a N<sub>2</sub> e a N<sub>2</sub>O.

#### Conclusões

Com base nos dados de RTP-H<sub>2</sub> e DRIFTS de CO adsorvido foi possível identificar e quantificar nos catalisadores Cu/ZSM-5 preparados neste trabalho, a presença de dois tipos de cátions Cu<sup>2+</sup> compensando a carga negativa da zeólita, Cu<sup>2+</sup> (22 %) e Cu<sup>+</sup> (78 %).

Na redução de NO com propano, o óxido de cobre (CuO) não apresenta atividade catalítica, verificando-se que na presença de propano ou isobutano somente as espécies catiônicas Cu<sup>2+</sup>, são ativas para essa reação. No entanto, essas espécies não foram ativas na presença de

metano, sendo esse hidrocarboneto consumido preferencialmente por combustão.

Os resultados da redução de NO com etanol mostraram que a Cu/ZSM-5 é bastante ativa na transformação desses compostos, no entanto ocorre alta seletividade a acetaldeído e a óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), produtos esses não desejados no controle da emissão de NO à atmosfera.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro (processo 461444/00-3) e à FAPESP pela bolsa de doutorado a Marcelo S. Batista (processo 1998/02495-5).

#### Referências Bibliográficas

1. M. Iwamoto; H. Hamada. *Catal. Today* 1991, 10, 57.
2. J. N. Armor. *Catal. Today* 1997, 38, 163.
3. P. Degobert, *Automobiles and Pollution*, Society of Automobile Engineers (SAE), 1995.
4. B. Wichterlová; J. Dedecek; Z. Sobalik; A. Vondrová; K. Klier. *J. Catal.* 1997, 169, 194.
5. K. Hadjiivanov; H. Knözinger. *J. Catal.* 2000, 191, 480.
6. M. S. Batista; E. A. Urquieta-González. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2001, 135, 27P12.
7. P. V. Menacherry; G. L. Haller. *J. Catal.* 1998, 177, 175.
8. F. Witzel; G. A. Sill; W. K. Hall. *J. Catal.* 1994, 149, 229.
9. F. E. Trigueiro; F. M. Z. Zotin; V. L. D. L. Camorim; E. F. S.-Aguar, in *Anais 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise do Mercosul*, Bento Gonçalves, 2001, V. 2, 922.
10. T. Miyadera, *Appl. Catal. B: Environmental* 1998, 16, 155.
11. L. F. Mello; P. Delichere; M. Brun; F. B. Noronha; M. Schmal, in *Anais 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise do Mercosul*, Bento Gonçalves, 2001, Vol. 1, 216.



## Catalisadores Cr-, Mo- e Co-ZSM-5 – Avaliação na Redução Catalítica Seletiva do NO com Propano e Metano

Marcelo S. Batista<sup>1</sup>, Leandro Martins<sup>2</sup> e Ernesto A. Urquieta-González<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Rod. Washington Luís Km 235, São Carlos-SP, Brasil, CEP: 13565-905, Fax: (16) 260-8266, e-mail: urquieta@power.ufscar.br.<sup>1</sup>

### Resumo-Abstract

Catalisadores contendo espécies catiônicas de Co, Mo ou Cr intercambiadas na zeólita ZSM-5 foram preparados por troca iônica em solução aquosa ou no estado sólido. DRX, BAA, RPE e RTP-H<sub>2</sub> foram utilizadas na caracterização dos catalisadores. Os dados de EPR dos catalisadores de Cr e Mo mostraram a presença de espécies catiônicas desses metais compensando a carga negativa da estrutura da zeólita e os dados de RTP-H<sub>2</sub> do catalisador contendo Co, a presença de Co<sup>+2</sup> compensando carga e também de óxidos desse metal dispersos sobre a superfície da zeólita. A redução do NO a N<sub>2</sub> com propano mostrou que esses catalisadores foram pouco ativos, sendo que na oxidação desse hidrocarboneto, somente o catalisador Cr/ZSM-5 apresentou atividade comparável à de catalisadores Cu- e Fe-ZSM-5. Na redução do NO a N<sub>2</sub> com metano sobre os catalisadores estudados, verificou-se que essa reação ocorre significativamente sobre o catalisador Co-ZSM-5, onde um número maior de moléculas de NO é reduzido a N<sub>2</sub> por molécula de hidrocarboneto.

Catalysts having Co, Mo and Cr species exchanged in ZSM-5 zeolites were prepared by ion exchange in an aqueous solution or in the solid state. XRD, AAS, EPR and H<sub>2</sub>-TPR were used to sample characterization. The EPR of Co- and Mo-catalysts showed the presence of Mo and Cr cationic species, which are compensating the negative charge of the zeolite framework and the H<sub>2</sub>-TPR data of the Co-catalyst, the presence of Co<sup>+2</sup> cations compensating the zeolite charge and also cobalt oxides disperse on the zeolite surface. In the reduction of NO with propane these catalysts were little active and in the hydrocarbon oxidation only the Cr-catalyst showed comparable activity with Cu- and Fe-ZSM-5 catalysts. In the reduction of NO with methane on the studied catalysts, it was verified that these reaction occurred significantly on Co-ZSM-5 where a higher number of molecules of NO are reduced to N<sub>2</sub> per molecule of hydrocarbon.

### Introdução

Os catalisadores automotivos TWC (conhecidos como catalisadores de três vias), realizam simultaneamente a oxidação do CO e de hidrocarbonetos (HC) a CO<sub>2</sub>, assim como também, a redução dos NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub>. Eles são operados numa condição próxima à estequiométrica e em uma estreita faixa da razão ar/combustível. No entanto, os gases liberados em motores a diesel apresentam maior teor de oxigênio e menor temperatura (300-400°C). Os catalisadores (Pt e/ou Pd sobre γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) utilizados nesse tipo de veículo, oxidam os HC, mas não reduzem os NO<sub>x</sub>

como o fazem aqueles para motores a gasolina (1). Nesse sentido, atenção especial tem sido dada ao processo de redução catalítica seletiva de NO a N<sub>2</sub> na presença de hidrocarbonetos e em condições oxidantes (RCS-HC), o qual poderá ser a solução para o tratamento dos NO<sub>x</sub> em gases de exaustão em motores a diesel ou em outros processos de combustão (2).

No processo RCS-HC, vem sendo fortemente proposto o uso de catalisadores à base de zeólitas trocadas com metais de transição. O catalisador mais estudado tem sido a Cu-ZSM-5, mas apesar da alta atividade na RCS-HC, esse catalisador desativa rapidamente em atmosfera

<sup>1</sup> Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Av. Trabalhador São-Carlense 400, São Carlos-SP, Brasil, CEP: 13560-970, CP 780, e-mail: mbatista@iqsc.usp.br

contendo vapor de água e/ou óxido de enxofre. Porém, ao contrário do catalisador Cu-ZSM-5, os catalisadores Co-ZSM-5 (3) e Fe-ZSM-5 (4) têm apresentado maior estabilidade em condições hidrotérmicas. No entanto, outros catalisadores metal-ZSM-5 precisam ser avaliados. Neste sentido, metais como Cr e Mo vêm sendo utilizados como elementos ativos em reações de óxido-redução. Em particular, catalisadores Cr-ZSM-5 têm apresentado bons resultados na conversão de compostos orgânicos voláteis na presença de vapor de água (5) e catalisadores à base de óxido de molibdênio suportado em alumina são utilizados em veículos movidos a álcool para redução dos óxidos de nitrogênio (6). Logo, o estudo desses metais pode levar à obtenção de importantes informações na linha de catalisadores em questão.

Nos estudos do processo RCS-HC, o propano e o metano têm sido os hidrocarbonetos mais utilizados, devido ao primeiro ser representativo dos gases de exaustão em veículos automotivos e o segundo pela sua abundância. Em processos industriais, a redução de NO usando hidrocarbonetos apresentaria vantagens de baixo custo e baixa toxicidade, comparado com o uso da amônia (processo mais utilizado em escala industrial).

No contexto descrito, neste trabalho se compara o desempenho de catalisadores Co, Cr e Mo-ZSM-5 com o de catalisadores Cu ou Fe-ZSM-5 na RCS de NO a N<sub>2</sub> em condições oxidantes e utilizando propano ou metano como agente redutor.

### Experimental

Os catalisadores Cu-ZSM-5, Co-ZSM-5 e Fe-ZSM-5 foram preparados através de troca iônica em solução aquosa e sob agitação, utilizando uma zeólita Na/ZSM-5 com relação Si/Al=11 (NaZ(11)) e soluções (0,01-0,03 mol/L) de acetato de cobre II (99% Aldrich), acetato de cobalto (99% Aldrich) ou cloreto ferroso (99% Merck), respectivamente. As trocas iônicas em solução de acetato de cobre ou cloreto ferroso foram realizadas à temperatura ambiente e a com acetato de cobalto a 80°C. Ao final de cada troca, o material era filtrado, lavado com água destilada e secado em estufa a 110°C. Devido à dificuldade de preparação dos catalisadores Cr-ZSM-5 e Mo-ZSM-5 em solução aquosa, estes foram preparados no estado sólido. Neste método, uma zeólita H-ZSM-5 (Si/Al=13) foi misturada fisicamente com MoCl<sub>5</sub> (99% Merck) ou CrO<sub>3</sub> (99% Reagen) e tratada a 520°C sob fluxo de N<sub>2</sub> por 2 h e posteriormente em ar durante 4h. Após esse tratamento, o sólido foi esfriado sob fluxo de ar e lavado com água desionizada com a finalidade de remover resíduos de ácido clorídrico e/ou sal.

As amostras foram identificadas como M(X)Z(Y), onde M representa o cátion intercambiado na ZSM-5, X o teor de metal em % m/m e Y a relação Si/Al da zeólita. Foi preparada, também, uma amostra por mistura física de Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com a NaZ(11), que denominou-se Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2,0)/NaZ(11).

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectrofotometria de absorção atômica (BAA: Intralab 1475), ressonância paramagnética de elétrons (RPE) e redução à temperatura programada com H<sub>2</sub> (RTP-H<sub>2</sub>). Por DRX, as amostras foram analisadas entre 5 e 80° (2θ) em um equipamento Rigaku-Miniflex, operado com radiação CuKα e velocidade do goniômetro de 2° (2θ/min.). As medidas por RPE foram realizadas num espectrômetro Bruker ESR-300E, a amostra foi colocada em um tubo de quartzo e a análise realizada à temperatura do nitrogênio líquido. Nas análises por RTP-H<sub>2</sub> foram utilizados 150 mg de amostra, fluxo de 30 mL/min (5 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) e taxa de aquecimento de 10°C/min.

Os catalisadores Metal/ZSM-5 foram avaliados através da reação de redução do NO a N<sub>2</sub> entre 100 e 500°C, utilizando propano ou metano. Antes do início da reação, o catalisador era ativado a 520°C sob fluxo de ar por um período de uma hora, seguido de resfriamento até a temperatura ambiente. Foi usada uma mistura contendo excesso de oxigênio com composição, baseada na exaustão de veículos automotivos (3), de: 0,3% NO, 0,3% CH<sub>4</sub> ou 0,3% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, e 1,8% O<sub>2</sub> com balanço em He (v/v). Para a velocidade espacial, considerando-se o fluxo gasoso total, adotou-se um valor de GHSV=42.000 h<sup>-1</sup>. Foi utilizada uma massa de catalisador de 50 mg (base seca), a que foi misturada com 150 mg de α-quartzo para se evitar a formação de pontos quentes. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa em linha, usando uma coluna capilar (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl, 30 m x 0,32 mm) e duas colunas empacotadas, uma Hayesep D (3m x 1/8") e outra Chromosorb 102 (5 m x 1/8").

A atividade global na oxidação do propano foi expressa em termos da sua conversão total e na redução do NO calculada através da formação de N<sub>2</sub> de acordo com: %X<sub>NO</sub> = 2 [N<sub>2</sub>] x 100/[NO]<sub>0</sub>, onde [N<sub>2</sub>] = moles de N<sub>2</sub> formado e [NO]<sub>0</sub> = moles de NO alimentados ao reator.

### Resultados e Discussão

Na Tabela 1 se apresenta o teor de metal incorporado no sólido e as condições de preparação dos catalisadores M(X)Z(Y), obtidos por troca iônica em solução aquosa ou no estado sólido.

Tabela 1 – Características dos catalisadores M(X)Z(Y).

Amostra	Troca iônica	Trocas/tempo (h)	% metal (m/m)
Cu(4,8)Z(11)	solução	3 / 24	4,8
Co(2,2)Z(11)	solução	1 / 48	2,2
Co(4,8)Z(11)	solução	3 / 48	4,8
Fe(5,2)Z(11)	solução	3 / 24	5,2
Cr(2,2)Z(13)	estado sólido	1 / 6	2,2
Mo(4,3)Z(13)	estado sólido	1 / 6	4,3

Conforme reportado em trabalho anterior (7), após a troca iônica, o catalisador Cu(4,8)Z(11) apresenta os

átomos de cobre como  $\text{Cu}^{+2}$  balanceando a carga negativa da estrutura zeolítica (7) e o catalisador  $\text{Fe}(5,2)\text{Z}(11)$  apresenta cerca de 25% dos seus átomos de ferro fazendo parte de espécies catiônicas compensando carga e 75% na forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  depositada sobre a superfície da zeólita (7,8).

A Figura 1 mostra o difratograma de raios-X dos catalisadores  $\text{Mo}(4,3)\text{Z}(13)$  e  $\text{Cr}(2,2)\text{Z}(13)$ . Nestes difratogramas não se observa a presença de picos de difração correspondentes aos compostos  $\text{MoO}_3$  em  $\text{Mo}(4,3)\text{Z}(13)$  ou  $\text{CrO}_3$  em  $\text{Cr}(2,2)\text{Z}(13)$ . O trióxido de molibdênio apresenta picos intensos em  $2\theta$  igual a  $11,5^\circ$ ,  $22,5^\circ$  (coincidente com pico na ZSM-5),  $25^\circ$ ,  $26,5^\circ$  e  $38^\circ$ . Enquanto que, o óxido de cromo VI ( $\text{CrO}_3$ ) apresenta picos característicos em  $2\theta$  igual a  $20,5^\circ$  (coincidente com pico na ZSM-5) e  $25,5^\circ$ . Estes óxidos, caso formados, provavelmente foram removidos no processo de lavagem do sólido, após a troca iônica no estado sólido.

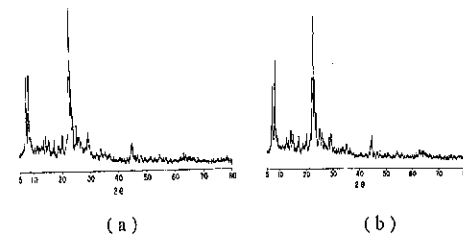


Figura 1 - Difratograma de raios-X das amostras (a)  $\text{Mo}(4,3)\text{Z}(13)$  e (b)  $\text{Cr}(2,2)\text{Z}(13)$ .

Na Figura 2 são apresentados os espectros de RPE dos catalisadores  $\text{Cr}(2,2)\text{Z}(13)$  e  $\text{Mo}(4,3)\text{Z}(13)$ . Apesar dos sinais principais em ambos os espectros serem finos e considerando-se ainda a ausência de qualquer sinal no EPR da amostra precursora (HZ13), sugere-se que eles correspondam a espécies paramagnéticas contendo  $\text{Cr}^{+5}$  (9) (Figura 2a) e  $\text{Mo}^{+5}$  (10) (Figura 2b). A simetria do espectro na Figura 2a sugere ainda que todo o cromo apresenta o mesmo ambiente químico, ou seja, cromo ligado a átomos de oxigênio (possivelmente como  $\text{CrO}_2^+$ ) (9,10). Segundo Karge e Bayer (10), a espécie formada na troca iônica no estado sólido com molibdênio seria  $\text{MoCl}_4^+$ . Essas espécies catiônicas estariam compensando a carga negativa da zeólita ZSM-5.

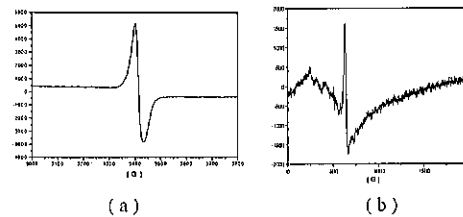


Figura 2 - Espectros RPE das amostras: (a)  $\text{Cr}(2,2)\text{Z}(13)$  ( $g = 1,9792$ ); (b)  $\text{Mo}(4,3)\text{Z}(13)$  ( $g = 1,935$  G).

Na Figura 2b observam-se, também, outros sinais de menor intensidade entre 0 e 600 G, os que indicam a presença de outras espécies de molibdênio. No caso do catalisador  $\text{Cr-ZSM-5}$ , o espectro obtido não descarta a existência de outras espécies de Cr possuindo outros estados de oxidação.

Na Figura 3 se apresentam os perfis de redução das amostras  $\text{Co}(4,8)\text{Z}(11)$  ativada e  $\text{Co}_2\text{O}_3(2,0)/\text{NaZ}(11)$ . Como se observa, a amostra  $\text{Co}(4,8)\text{Z}(11)$  apresenta dois picos de redução, um com temperatura de máximo em torno de  $320^\circ\text{C}$  e o outro com temperatura de máximo por volta de  $750^\circ\text{C}$ . O pico em  $320^\circ\text{C}$  é atribuído a redução de óxido de cobalto finamente disperso nos canais da zeólita ( $\text{Co}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) a  $\text{Co}^0$  (11). A origem desse óxido está relacionada à precipitação de hidróxido de cobalto durante o processo de troca iônica e/ou à oxidação do  $\text{Co}^{+2}$  durante a ativação. Observe que, a temperatura de redução deste pico é menor que a temperatura de redução do  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (provavelmente na forma de "clusters") presente na amostra  $\text{Co}_2\text{O}_3(2,0)/\text{NaZ}(11)$  preparada por mistura física. O pico principal em  $750^\circ\text{C}$  correspondente a redução de  $\text{Co}^{+2}$ , compensando carga na zeólita, a  $\text{Co}^0$ . Essa espécie catiônica de cobalto é apontada como a responsável pela atividade catalítica na redução do NO com HC (12).

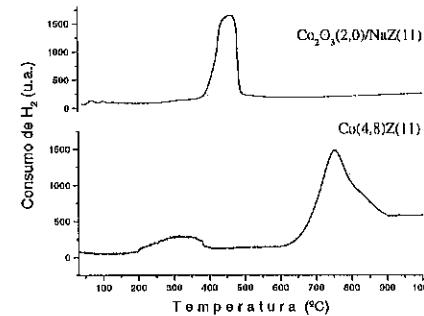


Figura 3 - Perfis de redução das amostras  $\text{Co}(4,8)\text{Z}(11)$  e  $\text{Co}_2\text{O}_3(2,0)/\text{NaZ}(11)$ .

A Figura 4 mostra a conversão de NO a  $\text{N}_2$  e a oxidação do propano sobre os catalisadores  $\text{Cu-ZSM-5}$ ,  $\text{Fe-ZSM-5}$ ,  $\text{Cr-ZSM-5}$ ,  $\text{Co-ZSM-5}$  e  $\text{Mo-ZSM-5}$  especificados na Tabela 1. Como se pode observar, os catalisadores  $\text{Mo}(4,3)\text{Z}(13)$  e  $\text{Co}(2,2)\text{Z}(11)$ , praticamente, não apresentaram atividade em ambas as reações. Na conversão do NO a  $\text{N}_2$  (Figura 4a) a ordem de atividade foi  $\text{Cu}(4,8)\text{Z}(11) > \text{Fe}(5,2)\text{Z}(11) > \text{Cr}(2,2)\text{Z}(13) > \text{Co}(2,2)\text{Z}(11) \sim \text{Mo}(4,3)\text{Z}(13)$ , enquanto que na reação de oxidação do propano (Figura 4b), a ordem de atividade foi  $\text{Cu}(4,8)\text{Z}(11) \sim \text{Cr}(2,2)\text{Z}(13) > \text{Fe}(5,2)\text{Z}(11) > \text{Co}(2,2)\text{Z}(11) > \text{Mo}(4,3)\text{Z}(13)$ . Esses resultados mostram que os catalisadores  $\text{Cu/ZSM-5}$  e  $\text{Fe/ZSM-5}$  são os mais seletivos para a redução do NO a  $\text{N}_2$ . Embora o catalisador  $\text{Cr/ZSM-5}$  não tenha apresentado um bom

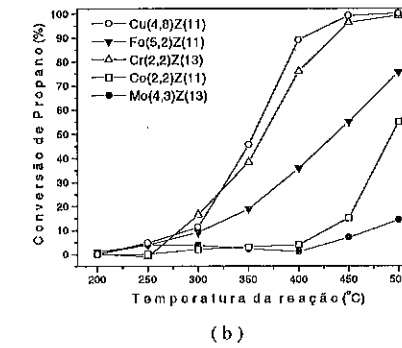
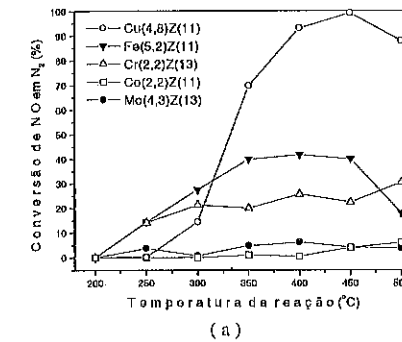


Figura 4 - Conversão sobre catalisadores metal-ZSM-5: (a) NO a  $\text{N}_2$  e (b) propano.

desempenho para a redução do NO, esse catalisador mostrou um potencial semelhante ao do  $\text{Cu-ZSM-5}$  na oxidação do propano. Vale salientar que, ao contrário do catalisador  $\text{Cu-ZSM-5}$ , o catalisador  $\text{Fe-ZSM-5}$  apresenta resistência a condições hidrotérmicas e a presença de compostos de enxofre (4).

Os catalisadores  $\text{Cu-ZSM-5}$ ,  $\text{Fe-ZSM-5}$  e  $\text{Cr-ZSM-5}$  apresentaram seletividades à  $\text{CO}_2$  superiores a 50% (Tabela 2). Note que na RCS de NO com propano,  $\text{Fe}(5,2)\text{Z}(11)$  e  $\text{Cr}(2,2)\text{Z}(13)$  produzem produtos parcialmente oxidados (CO, formaldeído e acetona).

Tabela 2 - Seletividade aos produtos da redução do NO com propano

Amostra	(% Seletividade a $500^\circ\text{C}$ )		
	$\text{CO}_2$	CO	Aldeído+Acetona
$\text{Cu}(4,8)\text{Z}(11)$	100	0	0
$\text{Fe}(5,2)\text{Z}(11)$	63	19	18
$\text{Cr}(2,2)\text{Z}(13)$	74	18	8

Na Figura 5 se apresenta a conversão de NO e a oxidação do metano sobre os catalisadores  $\text{Cu}$ -,  $\text{Fe}$ -,  $\text{Cr}$ -

$\text{Co}$ - e  $\text{Mo-ZSM-5}$  especificados na Tabela 1. Nota-se que, com exceção do cobalto, esses catalisadores, praticamente, não apresentam atividade na redução do NO com metano. Os catalisadores  $\text{Cu}(4,8)\text{Z}(11)$  e  $\text{Fe}(5,2)\text{Z}(11)$  apresentaram as maiores conversões na oxidação do metano, entretanto, não conseguiram reduzir o NO. Esses resultados mostram que o metano não é seletivo para a redução do NO sobre  $\text{Cu-ZSM-5}$  e  $\text{Fe-ZSM-5}$ , sendo predominantemente consumido na reação paralela de combustão. Porém, se destacando em relação aos demais catalisadores, o catalisador  $\text{Co-ZSM-5}$  consegue a  $500^\circ\text{C}$  e na presença de metano reduzir em 60% o NO a  $\text{N}_2$ . Este comportamento pode ser explicado pela formação de diferentes intermediários ( $\text{NO}_x$ ), sobre os catalisadores. Adelman et al. (12) encontraram que sobre a  $\text{Cu-ZSM-5}$  são preferencialmente formados os intermediários nitro,  $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_2]^{2+}$ , e/ou nitrato,  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]^{2-}$ ; enquanto que no catalisador  $\text{Co-ZSM-5}$ , a formação do intermediário nitrito,  $[\text{Co}(\text{ONO})_2]^{2+}$ , é predominante. Este último complexo pode ser reduzido na presença de  $\text{CH}_4$  conduzindo à formação de  $\text{N}_2$  e de diferentes produtos oriundos da oxidação do metano.

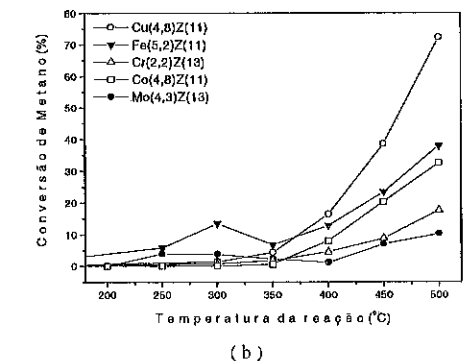
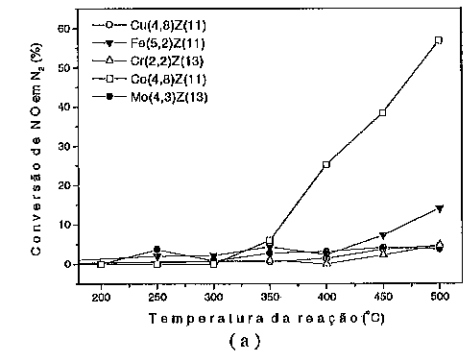


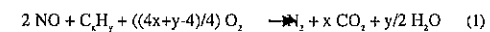
Figura 5 - Conversão sobre catalisadores metal-ZSM-5: (a) NO a  $\text{N}_2$  e (b) metano.

Tabela 3 - Fator de efetividade ( $E_f = [NO/HC]_{\text{convertido}}$ ) dos catalisadores Cu-ZSM-5, Co-ZSM-5 e Fe-ZSM-5.

Catalisadores	Propano			Metano		
	400°C	450°C	500°C	400°C	450°C	500°C
Cu(4,8)Z(11)	1,04	1,00	0,88	0,09	0,09	0,06
Fe(5,2)Z(11)	1,16	0,72	0,24	0,18	0,31	0,37
Co(4,8)Z(11)	--	--	--	--	1,89	1,75

Por outro lado, os complexos nitro e/ou nitrato, são quimicamente reduzidos a  $N_2$  na presença de propano, permanecendo inertes na presença de metano.

Na Tabela 3 são apresentados os fatores de efetividade, em função da temperatura, para a redução do NO com propano e metano sobre os catalisadores Cu-ZSM-5, Co-ZSM-5 e Fe-ZSM-5. Nessa Tabela o fator de efetividade ( $E_f$ ) foi definido como o número de moléculas de NO reduzidas a  $N_2$  por molécula de propano ou metano consumida. Na redução do NO com propano ou metano (representada pela equação 1), teoricamente duas moléculas de NO são reduzidas para cada molécula de hidrocarboneto consumida, obtendo-se um valor teórico para  $E_f$  igual a 2. Como se pode observar na Tabela 3, em geral, os catalisadores Cu-ZSM-5, Co-ZSM-5 e Fe-ZSM-5 apresentaram valores de  $E_f$  menores do que 2, ou seja, a conversão do hidrocarboneto foi maior que a necessária para reduzir o NO, confirmando a idéia que parte do propano e do metano é consumida na reação paralela de oxidação. Como era de se esperar, nota-se para os catalisadores mostrados na Tabela 3 que, em geral, o fator de efetividade decresce com o aumento da temperatura. O maior valor desse fator apresentado pelo catalisador Co-ZSM-5 mostra o seu potencial adicional no sentido de que ao se consumir uma menor quantidade de hidrocarboneto, uma menor quantidade de  $CO_2$  é liberada na atmosfera.



#### Conclusões

A análise por RTP- $H_2$  indicou a presença de espécies  $Co^{+2}$  e  $Co_2O_3$  (ou  $Co_3O_4$ ) nos catalisadores Co-ZSM-5. Para os catalisadores Mo-ZSM-5 e Cr-ZSM-5, a análise por RPE sugeriu a presença das espécies  $MoCl_4^+$  e  $CrO_2^+$  compensando carga na estrutura da zeólita ZSM-5. Todos esses catalisadores foram menos ativos na redução do NO a  $N_2$  com propano que catalisadores Cu-ZSM-5 e Fe-ZSM-5, estes últimos apresentando seletividade a  $CO_2$  na oxidação desse hidrocarboneto superior a 50%. Entretanto, na oxidação do propano, o catalisador Cr-ZSM-5, mostrou um potencial semelhante ao apresentado pelo Cu-ZSM-5.

Na redução de NO a  $N_2$  com metano os catalisadores Cu-, Fe-, Mo- e Cr-ZSM-5, não apresentaram atividade na presença desse hidrocarboneto, o qual é consumido preferencialmente por combustão. No entanto, o catalisador Co-ZSM-5 na presença de metano, consegue reduzir significativamente NO em  $N_2$ , com a vantagem adicional de reduzir um número maior de moléculas de NO por molécula de hidrocarboneto. Esses resultados mostram o papel promissor que esse tipo de catalisador poderá ter na minimização das emissões desse contaminante e, conseqüentemente, na quantidade de  $CO_2$  liberado na atmosfera.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro (processo 461444/00-3) e à FAPESP pela bolsa de iniciação científica a Leandro Martins (processo 2000/06176-3) e pela bolsa de doutorado a Marcelo S. Batista (processo 1998/02495-5).

#### Referências Bibliográficas

1. J. P. A. Neeft; M. Makkee; J. A. Moulijn *Fuel Processing Technology* 1996, 47, 1.
2. M. D. Amiridis; T. Zhang; R. J. Farrauto, *Appl. Catal. B: Environmental* 1996, 10, 203.
3. Y. Li; P. J. Battavio; J. N. Armor *J. Catal.* 1993, 142, 561.
4. X. Feng; W. K. Hall *J. Catal.* 1997, 166, 368.
5. P. S. Chintawar; H. L. Greene, *Appl. Catal. B: Environmental* 1997, 14, 37.
6. Newtechnos Catalisadores Automotivos Ltda. *Jornal Informativo: Tirando a Ameaça do Ar*, 1994, 1,3.
7. E. A. Urquieta-González; L. Martins; R. P. S. Peguin; M. S. Batista *Materials Research* 2002, 5(3), 321.
8. M. S. Batista; E. A. Urquieta-González. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2001, 135, 14P28.
9. H. Yamashita; K. Yoshizawa; M. Ariyuki; S. Higashimoto; M. Anpo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001, 135, 28P07.
10. H. G. Karge; H. K. Beyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, 69, 43.
11. R. S. Cruz; A. J. S. Mascarenhas; H. M. C. Andrade *Appl. Catal. B: Environmental* 1998, 18, 223.
12. B. J. Adelman; T. Beutel; G. D. Lei; M. N. Sachtler *J. Catal.* 1996, 158, 327.



## Redução de NO a $N_2$ com propano sobre catalisadores Fe/ZSM-5

Marcelo S. Batista<sup>1</sup> e Ernesto A. Urquieta-González<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Caixa Postal 676, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brasil, CEP: 13565-905, Fax: (16) 260-8266, e-mail: urquieta@power.ufscar.br.<sup>1</sup>

#### Resumo-Abstract

Catalisadores Fe/ZSM-5, preparados por troca iônica em solução aquosa ou no estado sólido, foram avaliados na redução de NO a  $N_2$  com propano entre 100 e 500 °C. As amostras foram caracterizadas por DRX, RPE, RTP- $H_2$  e espectroscopia Mössbauer (E/Möss). Os dados de RPE e E/Möss permitiram a identificação de espécies mononucleares  $Fe^{+3}$  e  $(Fe=O)^+$  e partículas de  $Fe_2O_3$  depositadas na superfície da ZSM-5. Por RPE foi observado, também, um sinal correspondente ao oxocation  $(HO-Fe-O-Fe-OH)^{+2}$ . Na redução do NO a  $N_2$  com propano, a atividade do catalisador foi dependente da quantidade de espécies de ferro catiônicas localizadas em sítios de intercâmbio na zeólita. A presença de água na alimentação não influenciou a redução do NO a  $N_2$ , no entanto, a oxidação do propano apresentou uma queda significativa, a qual foi atribuída à hidrólise das espécies de ferro catiônicas.

Fe/ZSM-5 catalysts were prepared by ion exchange in an aqueous solution or in the solid state and tested in the reduction of NO to  $N_2$  between 100 to 500 °C. The samples were characterized by XRD, EPR,  $H_2$ -TPR and Mössbauer spectroscopy (E/Möss). EPR and E/Möss data allowed the identification of  $Fe^{+3}$  and  $(Fe=O)^+$  mononuclear species and particles of  $Fe_2O_3$  deposited in the surface of the zeolite. The RPE spectrum also showed a signal corresponding to the oxocation  $(HO-Fe-O-Fe-OH)^{+2}$ . In the reduction of NO to  $N_2$  with propane, the activity of the catalysts was a function of the cationic Fe species content, corresponding to those located in exchangeable sites in the zeolite. The presence of water in the feed not influenced the reduction of NO to  $N_2$ , however the oxidation of propane presented a pronounced diminution, which was attributed to the hydrolysis of the cationic Fe species.

#### Introdução

O processo de redução catalítica seletiva de NO a  $N_2$  usando hidrocarbonetos (RCS-HC) e condições oxidantes, vem sendo proposto para o controle das emissões desse poluente em indústrias e veículos a diesel. No processo RCS-HC, catalisadores Cu/ZSM-5 e Fe/ZSM-5 têm mostrado altos níveis de conversão, no entanto, somente o catalisador à base de Fe tem apresentado estabilidade em condições hidrotérmicas (1). Na preparação clássica de catalisadores Fe/ZSM-5 por troca iônica em solução aquosa, tem sido proposto o complexo,  $[HO-Fe-O-Fe-OH]^{+2}$ , como sítio catiônico

compensador de carga na zeólita (2). Já na troca iônica no estado sólido, tem sido sugeridas as espécies  $FeCl_2^+$  ou  $FeO^+$  (3). Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi a identificação e quantificação das espécies de ferro presentes em catalisadores Fe/ZSM-5 preparados via troca iônica em solução aquosa ou no estado sólido e a verificação da relação dessas espécies com a atividade na redução de NO a  $N_2$  com propano, em condições oxidantes.

<sup>1</sup> Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Av. Trabalhador São-Carlense 400, São Carlos-SP, Brasil, CEP: 13560-970, CP 780, e-mail: mbatista@iqsc.usp.br



### Experimental

Na troca iônica em solução aquosa, os catalisadores Fe/ZSM-5 foram preparados a partir de uma zeólita NaZSM-5 (Si/Al=11), usando uma solução de FeCl<sub>3</sub> (0,033 mol/L e pH=5,5) e atmosfera de N<sub>2</sub>. Após a troca iônica, as amostras foram ativadas sob fluxo de ar a 520°C por 1 h. Na troca iônica no estado sólido, uma zeólita H/ZSM-5 (Si/Al=13), foi misturada com FeCl<sub>3</sub>, tratada a 520°C sob fluxo de N<sub>2</sub> por 2 h e posteriormente em ar durante 4 h, lavada com água desionizada e secada em estufa a 110°C. As amostras foram identificadas como Fe(X)Z(Y), onde X representa o teor de ferro em % m/m e Y a relação Si/Al da zeólita. Para a amostra obtida no estado sólido, foram adicionadas as letras TS. Foi preparada ainda, uma amostra por mistura física de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com a zeólita precursora NaZ(11), a que foi denominada Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1,6)/NaZ(11).

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectrofotometria de absorção atômica (EAA: Intralab 1475), espectroscopia por ressonância paramagnética de elétrons (RPE), redução à temperatura programada com H<sub>2</sub> (RTP-H<sub>2</sub>) e espectroscopia Mössbauer (E/Möss). Por DRX, as amostras foram analisadas em um equipamento Rigaku-Miniflex, operado com radiação CuKα entre 3 e 40° (2θ) e velocidade do goniômetro de 2° (2θ/min.). Na análise por RPE (IQSC/USP), num Espectrômetro Bruker ESR-300E, a amostra foi colocada em um tubo de quartzo e as medidas realizadas à temperatura do nitrogênio líquido. As medidas por E/Möss (CBPF/RJ) foram realizadas por transmissão a -269°C, usando uma fonte de 25 mCi <sup>57</sup>Co/Rh. A velocidade zero foi definida a partir do espectro de ferro metálico e durante o experimento a fonte e o absorvedor foram mantidos na mesma temperatura. No tratamento de dados E/Möss, foi utilizado o programa Normos 95 (os parâmetros hiperfinos obtidos encontram-se na referência 8). Nas análises de RTP-H<sub>2</sub> foram utilizados 150 mg de amostra, fluxo de 30 mL/min (5 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> v/v) e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A redução de NO a N<sub>2</sub> com propano foi realizada entre 100 e 500 °C, utilizando-se uma velocidade espacial, considerando-se o fluxo gasoso total (GHSV), de 42.000 h<sup>-1</sup>. Antes do início da reação, os catalisadores eram ativados a 520 °C sob fluxo de ar por um período de uma hora, com posterior resfriamento até a temperatura ambiente. A alimentação ao reator era composta por uma mistura gasosa, contendo excesso de oxigênio, na proporção de 0,30 % NO, 0,30 % C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e 1,8 % O<sub>2</sub>, com balanço em He v/v. Foi utilizada uma massa de 50 mg de catalisador (secada previamente em estufa) e misturada com 150 mg de α-quartzo. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa em linha, usando uma coluna capilar (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl, 30 m x 0,32 mm) e duas colunas empacotadas, uma Hayesep D (3m x 1/8") e outra Chromosorb 102 (5 m x 1/8").

A conversão de propano foi calculada como: % X<sub>CH<sub>3</sub></sub> = [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>] x 100/[C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]<sub>0</sub> e a conversão de NO calculada através da formação de N<sub>2</sub> de acordo com a equação: %X<sub>NO</sub> = 2 [N<sub>2</sub>] x 100/[NO]<sub>0</sub>, onde [N<sub>2</sub>] = moles de N<sub>2</sub> formado e [NO]<sub>0</sub> = moles de NO alimentados ao reator.

### Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentados a relação molar Fe/Al e o teor de Fe (% m/m) nos catalisadores Fe/ZSM-5, dados esses obtidos por espectrofotometria de absorção atômica.

Tabela 1 - Relação atômica Fe/Al e teor de Fe nos catalisadores Fe/ZSM-5 preparados.

Amostra	Trocas / tempo (h)	Fe/Al	% Fe (m/m)
Fe(1,1)Z(11)	2 / 6	0,15	1,1
Fe(5,2)Z(11)	3 / 24	0,72	5,2
Fe(2,8)Z(13)TS	1 / 6	0,37	2,8
Fe(6,0)Z(13)TS	1 / 6	0,80	6,0

TS = troca no estado sólido.

Na preparação de catalisadores Fe/ZSM-5 a partir de sais de Fe(II) e ausência de oxigênio, espécies Fe<sup>2+</sup> são predominantes em solução aquosa. No entanto, na presença de oxigênio, o ferro (II) se oxida a Fe(III), podendo formar, dependendo do método de preparação, espécies catiônicas do tipo FeO<sup>+</sup>, [HO-Fe-O-Fe-OH]<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> e Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> (4,5). Paralelo à troca iônica, pode ocorrer a precipitação do ferro na forma de goetita (α-Fe(OH)<sub>3</sub>), espécie essa que poderá depositar-se na superfície da zeólita (2,6). Assim, o teor global de ferro na amostra, obtido por análise química, deverá incluir o Fe desse composto precipitado e, também, o Fe fazendo parte de espécies catiônicas que compensam a carga negativa da estrutura da zeólita.

Durante a ativação dos catalisadores, as espécies α-FeOOH precipitadas podem transformar-se em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (equação 1), a qual apresenta um difratograma com picos característicos em 2θ igual a 33,15° e 35,65° (Figura 1).



Na Figura 1 são apresentados os difratogramas das amostras NaZ(11) e Fe(5,2)Z(11) antes e depois da ativação, e do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Observa-se que os difratogramas das zeólitas são típicos da estrutura MFI e mostram um decréscimo na intensidade dos picos com o aumento do teor de ferro, o qual é atribuído ao maior coeficiente de absorção de raios X de compostos de ferro em relação ao sódio (para radiação CuKα esse coeficiente apresenta um valor de 30,9 para Na e de 324 para Fe) (7). Nos difratogramas dos catalisadores Fe/ZSM-5 não se observa

a presença de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), cuja identificação pode estar dificultada mesmo na amostra contendo 6,0 % de Fe (Tabela 1), devido à baixa intensidade dos seus picos no espectro.

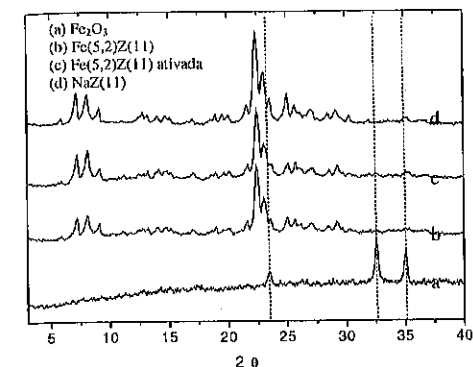


Figura 1 - Difratogramas de raios-X das amostras: NaZ(11), Fe(5,2)Z(11) como preparada, Fe(5,2)Z(11) ativada e da hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Nos perfis de RTP-H<sub>2</sub> da Figura 2 não se verifica qualquer perfil típico para os catalisadores preparados em solução ou no estado sólido, observando-se, de forma geral, picos de redução em torno de 390°C e entre 450-700°C, coincidentes com os picos de redução da amostra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZ(11), usada como referência. No entanto, observa-se que nas amostras preparadas no estado sólido tem-se uma menor redução de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, fato mais claramente observado na amostra com maior conteúdo de ferro. Na Figura 2 observa-se, também, que as amostras Fe(1,1)Z(11) e Fe(5,2)Z(11), apesar de ambas terem sido preparadas em solução aquosa, apresentam diferentes perfis de redução. Resultados similares foram publicados por Chen e Sachtler (2) e Lobree et al. (5), os que prepararam catalisadores Fe/ZSM-5 em solução aquosa, com teores de ferro de 0,5 a 2,9 % m/m, verificando que o perfil de redução muda com a variação do teor de ferro na amostra.

Na redução do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (amostra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZ(11)), o primeiro pico em torno de 390°C corresponde a redução do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (mistura de Fe(II) e Fe(III)) e os outros picos entre 450-700°C são atribuídos à redução do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sup>0</sup>, podendo ocorrer via FeO (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → FeO → Fe<sup>0</sup>). Nessa amostra, a relação consumo de H<sub>2</sub>/Fe foi de 1,5, que é consistente com a redução do Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>0</sup>. No entanto, nos catalisadores Fe/ZSM-5 essa relação foi menor que 1,5, indicando que a 390°C, paralelo à redução do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ocorre uma redução parcial do Fe<sup>3+</sup> localizado em sítios de intercâmbio, o qual, segundo Chen e Sachtler (2) e Lobree et al. (5), se

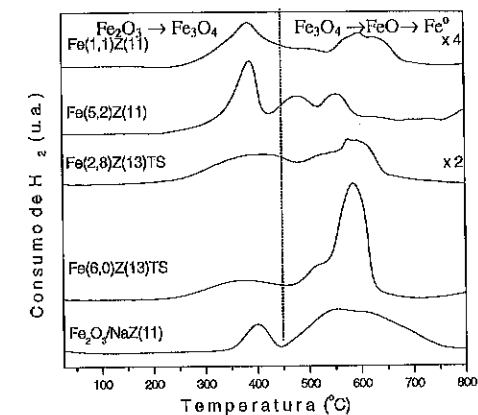


Figura 2 - Perfis de RTP-H<sub>2</sub> dos catalisadores Fe/ZSM-5.

reduz de +3 para +2, com a redução do Fe(II) a Fe<sup>0</sup> ocorrendo em temperaturas superiores a 1000°C (6), provavelmente acompanhado da destruição da estrutura zeolítica.

Baseado na redução parcial das espécies de ferro compensando carga na zeólita, foi possível calcular, por diferença da redução total (relação H<sub>2</sub>/Fe=1,5), a porcentagem de ferro catiônico. De acordo com os resultados da Tabela 2, os catalisadores preparados em solução aquosa apresentam uma relação entre Fe catiônico (Fe<sup>3+</sup>) e ferro total (Fe<sub>tot</sub>) muito próxima. Em contraste, nos catalisadores preparados no estado sólido, essa relação diminuiu com o aumento do teor de ferro. Entretanto, os teores de ferro obtidos por ambos os métodos de preparação foram inferiores ao intercâmbio máximo esperado em função da relação Si/Al da zeólita (~ 2,5 % m/m). O resultados obtidos por RTP-H<sub>2</sub> são bastante condizentes com aqueles obtidos através da análise por E/Möss (Tabela 2).

Na Figura 3 são apresentados os espectros RPE obtidos a 25°C e -160°C, das amostras Fe/ZSM-5 ativadas, preparadas em solução aquosa (Figuras 3a e 3b) e no estado sólido (Figuras 3c e 3d). Nas análises realizadas a -160°C, o sinal de "g" em torno de 4,2 aparece em todos os catalisadores, sendo mais intenso para as amostras com maior teor de ferro (Figuras 3b e 3d). A 25 °C a intensidade do sinal diminui, não sendo observado na amostra Fe(2,8)Z(13)TS (Figura 3c). Segundo El-Malki, Santen e Sachtler (9), esse sinal é característico de íons Fe<sup>3+</sup> mononucleares em coordenação tetraédrica e os sinais de "g" entre 5 e 7, observados em todas as amostras medidas a -160°C, são atribuídos a íons (Fe=O)<sup>+</sup> mononucleares em coordenação tetraédrica distorcida.

Tabela 2 - Distribuição das espécies ferro nos catalisadores Fe/ZSM-5, quantificadas por RTP-H<sub>2</sub>, E/Möss e análise química (Fe<sub>tot</sub>).

Amostras	% (m/m) espécies Fe(III) catiônicas compensando carga			% (m/m) Fe (III) em hematita	
	E/Möss	RTP-H <sub>2</sub>	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sub>tot</sub>	E/Möss	RTP-H <sub>2</sub>
Fe(1,1)Z(11)	---	0,3	0,27	---	0,8
Fe(5,2)Z(11)	1,3	1,6	0,30	3,9	3,6
Fe(2,8)Z(13)TS	1,4	1,7	0,60	1,4	1,1
Fe(6,0)Z(13)TS	---	2,1	0,35	---	3,9

\* Os espectros Mössbauer assim como os parâmetros hiperfinos obtidos encontram-se na referência (8).

Segundo Lee e Rhee (4), essas espécies de ferro estão localizadas em sítios de compensação de carga na zeólita ZSM-5 e são os sítios ativos para a redução do NO com hidrocarbonetos. O sinal de "g" em 2,4, observado apenas na amostra Fe(5,2)Z(11) preparada em solução, devido a se encontrar na região do espectro característica de espécies contendo mais do que um átomo de ferro, pode ser atribuído à presença do complexo binuclear [HO-Fe-O-Fe-OH]<sup>2+</sup>, também, em sítios de compensação de carga na ZSM-5. O sinal de "g" entre 2 e 2,2, observado em todas as amostras e em ambas as temperaturas utilizadas, são atribuídos à presença de partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, depositadas sobre a superfície dos cristais da ZSM-5.

Nos catalisadores analisados por RPE não foram observados sinais de "g" correspondentes ao composto Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o qual possui Fe(II) e Fe(III). Os valores de "g" esperados para esse composto são menores que 2,0. A presença de Fe<sup>3+</sup>, em todos os catalisadores Fe/ZSM-5 preparados, pode ser justificada pela oxidação do ferro Fe<sup>2+</sup> durante o processo de troca iônica e durante o tratamento térmico com fluxo de ar, na etapa de ativação. No caso das amostras preparadas por troca iônica no estado sólido, a oxidação do Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>, deve ocorrer durante o processo de calcinação, sob fluxo de ar, da

mistura física FeCl<sub>3</sub> com a zeólita HZ(13). Nestes catalisadores a espécie FeCl<sub>2</sub><sup>+</sup> não foi observada por Mössbauer nem por RPE, pois durante a lavagem com água essa espécie se transforma em (Fe=O)<sup>+</sup>.

Na Figura 4 se apresenta a conversão do NO na presença de propano e a oxidação desse hidrocarboneto sobre os catalisadores Fe/ZSM-5 preparados. Em ambas as reações, as amostras NaZ(11) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaZ(11) (não apresentada), mostraram baixa conversão, evidenciando que somente as espécies de ferro em sítios de compensação de carga: Fe<sup>3+</sup>, (Fe=O)<sup>+</sup> e (HO-Fe-O-Fe-OH)<sup>2+</sup>, identificadas por Mössbauer (8) e RPE, são as responsáveis pela atividade catalítica. Condizente com essa observação verifica-se que o catalisador preparado em solução aquosa, amostra Fe(5,2)Z(11) e aquele preparado no estado sólido, amostra Fe(2,8)Z(13)TS, os quais contem um teor similar de espécies catiônicas (Tabela 2), apresentam nas diferentes temperaturas, tanto na redução do NO como na oxidação do propano, níveis de conversão próximos. A menor conversão da amostra Fe(1,1)Z(11) em relação à Fe(5,2)Z(11), ambas preparadas em solução aquosa, pode ser atribuída ao seu menor conteúdo de espécies Fe catiônicas (Tabela 2).

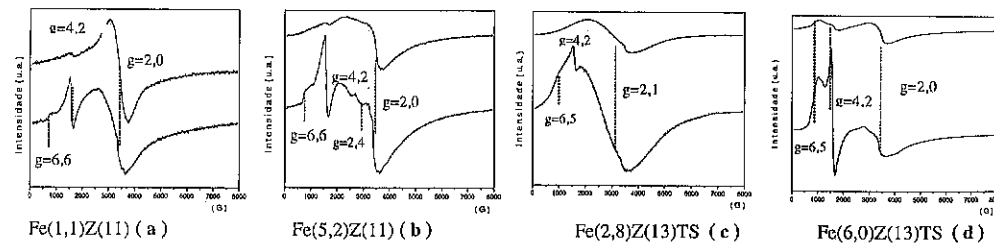
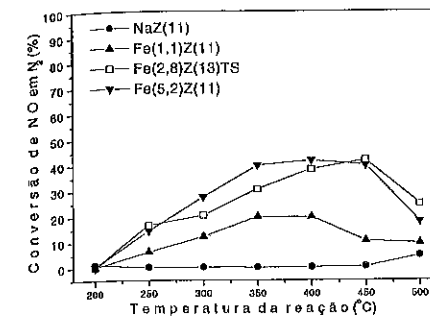
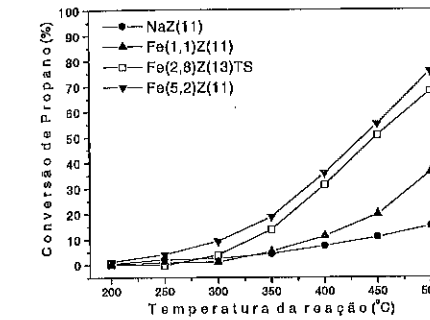


Figura 3 - Espectros RPE de catalisadores Fe/ZSM-5 ativados medidos a 25 °C (espectro superior) e -160 °C (espectro inferior).



(a)



(b)

Figura 4 - Conversão sobre catalisadores Fe/ZSM-5: (a) NO a N<sub>2</sub> e (b) propano.

Na redução do NO a N<sub>2</sub> (Figura 4a), verifica-se um máximo de conversão em temperaturas entre 350 e 450 °C, e, então, decrescendo com o aumento da temperatura. Segundo Seyedeyn-Azad e Zhang (10), esse decréscimo na redução de NO em altas temperaturas (> 400 °C) é devido ao favorecimento da reação paralela de combustão do hidrocarboneto (Figura 4b). Note que de 450 para 500 °C, a conversão do NO a N<sub>2</sub> decresce cerca de 15%, enquanto que a oxidação do propano aumenta em torno de 20%.

Semelhante ao comportamento observado por Feng e Hall (6), no estudo do efeito da água na redução do NO com isobutano sobre catalisadores Fe/ZSM-5, os resultados da redução do NO a N<sub>2</sub> com propano sobre o catalisador Fe(5,2)Z(11), na presença e na ausência de água (Figura 5), mostram que a conversão do NO não foi alterada pela presença desse composto. No entanto, a conversão do propano se reduziu em cerca de 15%. Essa

queda de atividade pode ser atribuída à hidrólise das espécies de ferro catiônicas (equações 2 e 3) que, ao contrário do que ocorre com os catalisadores Cu/ZSM-5, diminuem a conversão do hidrocarboneto, mas não alteram a conversão do NO a N<sub>2</sub>.

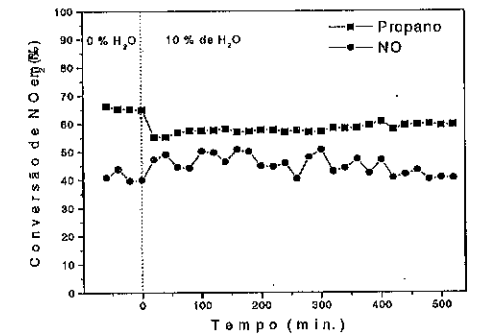
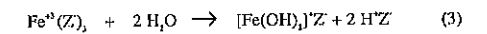
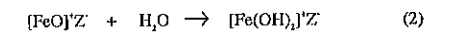


Figura 5 - Conversão de NO e propano a 400°C sobre o catalisador Fe(5,2)Z(11) (GHSV= 10000 h<sup>-1</sup>).

### Conclusões

Os resultados de RPE, RTP-H<sub>2</sub> e E/Möss mostraram que em todos os catalisadores Fe/ZSM-5 preparados e ativados termicamente, o ferro se encontra no estado de oxidação +3. Segundo resultados de RPE, esse ferro (III) pode estar presente na forma de Fe<sup>3+</sup>, (Fe=O)<sup>+</sup>, (HO-Fe-O-Fe-OH)<sup>2+</sup> ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As análises de E/Möss (8) e RTP-H<sub>2</sub> confirmaram que as espécies de ferro catiônicas encontram-se compensando a carga da zeólita e as precipitadas dispersas na sua superfície na forma de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A preparação de catalisadores Fe/ZSM-5 no estado sólido, conduziu a sólidos com maior proporção de espécies em sítios de intercâmbio.

A conversão dos catalisadores Fe/ZSM-5 para a redução de NO a N<sub>2</sub> com propano foi dependente do teor de ferro fazendo parte de espécies compensando a carga da estrutura da zeólita. A presença de água não influenciou a redução do NO a N<sub>2</sub>, no entanto, diminuiu a oxidação do propano, fato atribuído à hidrólise das espécies de ferro catiônicas.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro (processo 461444/00-3) e à FAPESP pela bolsa de doutorado a Marcelo S. Batista (processo 1998/02495-5). Agradecimentos, também, à Dra. Elisa Baggio-Saitovich e ao Dr. Marco A. Morales Torres (CBPF/RJ) pelas medidas de espectroscopia Mössbauer e, ao Dr. Mário S. Schuitz (IQSC/USP) pelas medidas de RPE.

#### Referências Bibliográficas

1. G. Centi; F. Vazzana *Catal. Today* **1999**, *53*, 683.
2. H. Y. Chen; W. M. H. Sachtler *Catal. Today* **1998**, *42*, 73.
3. H. G. Karge; H. K. Beyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, *69*, 43.
4. H.-T. Lee; H.-K. Rhee *Catal. Letters* **1999**, *61*, 71.
5. L. J. Lobree; I.-C. Hwang; J. A. Reimer; A. T. Bell *J. Catal.* **1999**, *186*, 242.
6. X. Peng; W. K. Hall *J. Catal.* **1997**, *166*, 368.
7. B. D. Cullity *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, 1967.
8. M. S. Batista, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2002.
9. El.-M. El-Malki; R. A. V. Santen; W. M. H. Sachtler *J. Catal.* **2000**, *196*, 212.
10. F. Seyedeyn-Azad; D.-K. Zhang *Catal. Today* **2001**, *68*, 161.



## Combustão de particulados diesel com catalisadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Efeito da atmosfera reacional contendo vapor d'água nas espécies de molibdênio e vanádio.

Isabela C. L. Leocadio <sup>1</sup>, Silvana Braun <sup>2</sup>, Martin Schmal <sup>1</sup>

<sup>1</sup>NUCAT/PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, bl. G, s. 128, RJ, 21945-970.

<sup>2</sup>DQ, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, R. Marquês de São Vicente, 225, RJ, 22453-900.

braun@rdc.puc-rio.br

#### Resumo-Abstract

Muitos compostos ativos para a combustão de particulados diesel apresentam mobilidade e, ou volatilidade nas condições da reação, o que compromete sua estabilidade. Dentre essas condições, a presença de vapor d'água no fluxo da exaustão é um dos parâmetros que pode afetar as propriedades, e, portanto, a performance desses catalisadores, já que representa cerca de 6 % do volume da exaustão de motores diesel. Sabendo-se que catalisadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são ativos em duas reações seguidas de combustão de PM sob atmosfera contendo vapor d'água, é interessante verificar as modificações induzidas por esse reagente de maneira a gerar informações que possibilitem determinar as espécies de Mo e V realmente ativas. Assim, esses catalisadores foram analisados antes e após a reação de combustão de PM sob atmosfera contendo vapor d'água. Verificou-se a formação da fase MoO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O no catalisador de Mo, e é possível que tenha se formado a fase H<sub>0,39</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no catalisador de V após reação. Apesar disso, as espécies dispersas de Mo e de V ainda estão presentes nesses catalisadores mesmo após submetidos à reação de combustão de PM, o que permite inferir que essas sejam as principais responsáveis pela performance catalítica.

Several compounds active for soot combustion are mobile and volatile at reaction conditions what compromise their stability and then their practical appliance. Among these conditions, the presence of steam in the exhaust flow is an important parameter that can affect the properties, and then the performance of those catalysts, once such reactant represents almost 6% of diesel exhaust volume. It is known that catalysts as Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are active in two followed soot combustion reactions under steam, so we aimed, in this work, to verify changes caused by this reactant, intending to determine which species are really active. Therefore, these catalysts were analyzed before and after soot combustion under atmosphere having steam. We verified the formation of MoO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O phase in the Mo catalyst, and it is possible that the H<sub>0,39</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phase had been formed in the V catalyst after reaction. However, the dispersed species of Mo and V are still present in these catalysts although they were submitted to soot reaction, what prompt us to conclude that such species are responsible for catalytic performance.

#### Introdução

O uso de combustíveis fósseis contribui fortemente para o aumento da poluição atmosférica, o que tem resultado em limites de emissão cada vez mais severos nos últimos anos (1-3). No caso dos motores a diesel, o grande desafio tecnológico tem sido a retenção e

eliminação do material particulado (PM) emitido na exaustão.

Os particulados diesel consistem, basicamente, de um núcleo carbonáceo sobre o qual se adsorvem hidrocarbonetos, sulfatos e água (1, 2). Apesar da complexa composição e estrutura desse material particulado, a principal dificuldade é a eliminação do

núcleo carbônico, e a solução mais promissora aponta para o desenvolvimento dos chamados "conversores catalíticos para particulados" (1-3). Esses conversores consistem de filtros para material particulado contendo uma cobertura catalítica, sendo, portanto, capazes de reter e oxidar continuamente esses particulados nas condições da exaustão do motor diesel (1).

Alguns óxidos de metais de transição, óxidos mistos e misturas de óxidos estão descritos na literatura como catalisadores promissores para a oxidação de PM (4-10). Porém, esses catalisadores ainda não são suficientemente eficientes, pois não conseguem abaixar a temperatura de combustão do PM para o nível da exaustão dos motores a diesel, a qual se encontra na faixa de 573 a 773 K (1). Algumas misturas eutéticas, como:  $CsVO_3/MoO_3$  e  $Cs_2MoO_4/V_2O_5$ , ou compostos contendo cloretos, do tipo  $Cu/K/Mo/Cl$  ou  $Cu/K/V/Cl$  (7, 8, 10, 11), são mais ativos que os respectivos óxidos separadamente, porém, sua mobilidade e volatilidade comprometem a estabilidade do catalisador, e, portanto, sua performance. Assim, é importante se desenvolver catalisadores estáveis nas condições da reação, a fim de que sua performance seja mantida.

É importante ressaltar ainda que a maioria dos trabalhos relatados na literatura foi realizada sob atmosfera oxidante seca; porém, em uma situação real, a atmosfera reacional da exaustão contém outros componentes que podem interferir no desempenho e na estabilidade desses catalisadores. Um fator importante é a presença de vapor d'água, que tem características oxidantes e representa, em média, 6% do volume dos gases de exaustão dos motores diesel (1).

Em trabalho anterior, estudou-se como a performance de catalisadores  $Mo/Al_2O_3$  e  $V/Al_2O_3$  na reação de combustão de PM era influenciada pela presença de vapor de água na atmosfera reacional. Em ambas as condições reacionais estudadas, ou seja, sob atmosfera reacional seca ou contendo vapor d'água, os catalisadores se mostraram relativamente eficientes em abaixar a temperatura de combustão do PM (12), embora apresentando pequenas diferenças na performance catalítica, tais como: temperatura de combustão e seletividade para  $CO_2$ , o que indica que o vapor d'água possa estar interagindo com as espécies ativas, reagindo com as mesmas ou se adsorvendo, e interferindo na formação de intermediários superficiais (12, 13). Apesar disso, os catalisadores se mantiveram ativos ao serem submetidos a uma segunda reação de oxidação com o PM tanto sob atmosfera seca como em atmosfera úmida (12).

Portanto, o objetivo deste trabalho é verificar as modificações ocorridas nas espécies de molibdênio e vanádio dos catalisadores  $Mo/Al_2O_3$  e  $V/Al_2O_3$ , após a reação de combustão de PM, que foram induzidas pela presença de vapor d'água no meio reacional, de modo a se obter informações que permitam determinar quais são

as espécies realmente ativas em cada um desses catalisadores.

### Experimental

Foi utilizada como suporte uma  $\delta$ -alumina comercial (Degussa) de área igual a  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ . Esse suporte é não-poroso, e foi escolhido a fim de se ter sistemas catalíticos com propriedades texturais semelhantes às do material particulado, e, portanto, de facilitar o contato catalisador/PM. Os catalisadores contendo Mo e V foram preparados pelo método de espalhamento térmico (14) com teor nominal de 16% em massa de cada óxido. A preparação consistiu na pulverização das misturas físicas  $MoO_3+Al_2O_3$  e  $V_2O_5+Al_2O_3$ , na proporção citada, em almofariz por dez minutos, seguida de calcinação a 773 K por 24 h, para obtenção do catalisador de molibdênio (amostra Mo), e a 873 K por 24 h (amostra V), respectivamente.

A reação de combustão catalisada do PM foi estudada por análises de oxidação à temperatura programada (TPO) realizadas em uma unidade de testes acoplada a um espectrômetro de massas Balzers com quadrupolo Prisma QMS 200, para a identificação e quantificação dos produtos de reação e o consumo do agente oxidante, onde se utilizou um PM modelo (Printex-V, Degussa) (12). As análises seguiram a seguinte metodologia:

- as misturas catalisador/PM, na proporção mássica de 2:1, foram realizadas apenas com auxílio de espátula, resultando em condições de um contato fraco (15). Utilizou-se massa média de mistura de  $0,0300 \pm 0,0005 \text{ g}$ ;
- realizou-se um pré-tratamento das misturas a 473 K, sob atmosfera dinâmica de hélio numa vazão de  $60 \text{ mL}/\text{min}$  por duas horas, visando eliminar possíveis compostos adsorvidos tanto nos catalisadores quanto no PM;
- a partir daí, as amostras foram aquecidas em atmosfera dinâmica de 5%  $O_2/He$  (atmosfera seca) ou 3%  $H_2O/5\% O_2/He$  ( $V/V_0$ ) (atmosfera contendo vapor d'água), numa vazão de  $60 \text{ mL}/\text{min}$ , com razão de aquecimento de  $10 \text{ K}/\text{min}$  até 923 K, permanecendo nessas condições até que  $CO$  e  $CO_2$  não fossem mais detectados;
- as amostras de catalisadores utilizadas foram reservadas, resultando nas amostras MoS, MoU, VS e VU, referentes aos catalisadores de molibdênio e de vanádio, após a reação sob atmosfera seca e úmida, respectivamente;

Os catalisadores de Mo e de V frescos (amostras Mo e V), e as amostras MoS, MoU, VS e VU foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região de UV-visível (DRS).

Para as análises de DRX, utilizou-se um aparelho Rigaku modelo Miniflex com radiação de cobre

( $CuK\alpha \theta = 1,5418 \text{ \AA}$ ). A faixa angular estudada ( $2\theta$ ) foi de 12 a  $80^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ$ , e 0,8 segundo de contagem por passo.

As análises de DRS foram realizadas em um espectrofotômetro Varian Cary 5 (Harrick Scientific) que continha um acessório de reflexão difusa de geometria "Praying Mantis". A faixa espectral estudada foi de 190 nm a 800 nm, com velocidade de  $1800 \text{ nm}/\text{min}$ . Utilizou-se, como referência, a própria alumina empregada como suporte. Não foi feito nenhum pré-tratamento nas amostras.

### Resultados e Discussão

#### DRX

Na Figura 1, são mostrados os difratogramas do catalisador de molibdênio fresco (Mo) (padrão a), do catalisador após reação sob atmosfera seca (MoS) (padrão b), e desse catalisador após reação sob atmosfera úmida (MoU) (padrão c).

A intensidade das reflexões dos planos cristalinos na técnica de difração de raios-X é diretamente proporcional à cristalinidade do composto, considerando-se o mesmo elemento envolvido. Assim, espécies dispersas ou pequenos cristallitos apresentam intensidades de reflexão muito menores quando comparadas a compostos cristalinos (14, 16).

As reflexões mais intensas do óxido de molibdênio ocorrem na faixa de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $44^\circ$ , enquanto que as reflexões referentes à faixa angular maior que  $44^\circ$  são devidas aos planos cristalinos da alumina. O perfil de difração do catalisador de Mo fresco (Figura 1, padrão a) exibe, além das reflexões características da  $\delta$ -alumina (JCPDS 46-1131), aquelas típicas do padrão de  $MoO_3$  ortorrômbico. As principais reflexões do  $MoO_3$  ocorrem em valores de  $2\theta$  iguais a  $23,3^\circ$ ,  $25,7^\circ$  e  $27,4^\circ$ , correspondendo, respectivamente, aos planos cristalinos  $hkl = \{(110); (040); (021)\}$  (JCPDS 05-0508), as quais estão identificadas nas figuras por um asterisco (\*); as reflexões relativas aos planos (040) e (060), correspondentes a  $2\theta$  em  $25,7^\circ$  e  $39,0^\circ$ , respectivamente, apresentam maior intensidade de reflexão que aquelas do difratograma padrão do  $MoO_3$ , e esse comportamento se explica pela orientação preferencial dos cristais na direção (010), decorrente do condicionamento da amostra no porta-amostra. Assim, pode-se concluir que existem cristais de  $MoO_3$  remanescentes no catalisador de molibdênio, e que as espécies dispersas, devido à baixa cristalinidade, não apresentam reflexões (14, 16).

O difratograma da amostra MoS (Figura 1, padrão b) apresenta reflexões mais intensas em  $2\theta$  iguais a  $20,8^\circ$ ,  $22,1^\circ$ ,  $23,5^\circ$ ,  $25,4^\circ$ ,  $26,2^\circ$ , e  $28,1^\circ$ , que conferem com as encontradas no difratograma padrão de molibdato de alumínio,  $Al_2(MoO_4)_3$ , o qual pertence ao sistema ortorrômbico (JCPDS 23-0764). Essas reflexões estão identificadas na figura pelo símbolo: +. Verifica-se,

ainda, que as principais reflexões relativas ao  $MoO_3$  não estão presentes no difratograma dessa amostra. Entretanto, não se pode descartar a existência de pequenos cristais desse óxido no catalisador mesmo após a reação de combustão de material particulado sob atmosfera reacional seca, os quais, devido ao pequeno tamanho, não seriam detectados pela técnica de DRX. Assim, é possível que todo o óxido de molibdênio remanescente da preparação e presente nesse catalisador, ou, pelo menos uma parte desse, tenha se transformado em molibdato de alumínio pela reação com a alumina suporte. Em trabalho anterior, verificou-se que a formação de  $Al_2(MoO_4)_3$  nesse catalisador é devido às condições da reação e não à interação com o PM (12).

O difratograma do catalisador de Mo após a reação de combustão de material particulado sob atmosfera contendo vapor d'água (amostra MoU) está mostrado na Figura 1 (padrão c). Assim como o difratograma do catalisador após reação em atmosfera seca, esse também apresenta reflexões relativas a molibdato de alumínio. Entretanto, da mesma maneira, é possível que existam pequenos cristais de óxido de molibdênio, que, devido ao pequeno tamanho, não seriam detectados. As reflexões assinaladas na figura com o símbolo: # são referentes a um oxohidróxido de molibdênio hidratado, de fórmula  $MoO_3(OH)_2 \cdot xH_2O$  (JCPDS 38-0511), cujos planos de reflexão mais intensos estão em  $2\theta$  iguais a  $23,5^\circ$ ,  $24,4^\circ$ ,  $25,7^\circ$ ,  $27,0^\circ$  e  $39,0^\circ$ . A reflexão em  $2\theta$  igual a  $39,0^\circ$ , que também se encontra no difratograma do catalisador fresco, e que foi atribuída, naquela amostra, à orientação preferencial dos cristais de  $MoO_3$  na direção (010), pode indicar, nessa amostra, a presença desse oxohidróxido de molibdênio hidratado. Assim, neste caso, pode-se sugerir que o óxido de molibdênio remanescente da preparação reagiu com o vapor de água formando o citado oxohidróxido de molibdênio hidratado.

A Figura 2 exibe os difratogramas do catalisador de vanádio fresco (V) (padrão a), do catalisador de V após reação sob atmosfera seca (VS) (padrão b), e desse após reação sob atmosfera úmida (VU) (padrão c).

As principais reflexões referentes ao óxido de vanádio ocorrem em valores de  $2\theta$  na faixa de  $12^\circ$  a  $44^\circ$ . O difratograma do catalisador de V fresco apresenta reflexões típicas da  $\delta$ -alumina, além de reflexões relativas ao óxido de vanádio. O  $V_2O_5$ , de estrutura pertencente ao sistema ortorrômbico (JCPDS 41-1426), apresenta reflexões mais intensas em  $2\theta$  iguais a  $15,3^\circ$ ,  $20,3^\circ$ ,  $21,7^\circ$ ,  $26,1^\circ$  e  $31,0^\circ$ , identificadas na figura por um asterisco (\*), e correspondendo, respectivamente, aos planos cristalinos  $hkl = \{(200); (001); (101); (110); (400) \text{ e } (301)\}$ . A elevada intensidade da reflexão em  $2\theta$  igual a  $26,1^\circ$  em relação ao difratograma do  $V_2O_5$  padrão deve-se à orientação preferencial dos cristais na direção (110), decorrente da acomodação da amostra no porta-amostra. Assim, pode-se concluir que existem cristais de

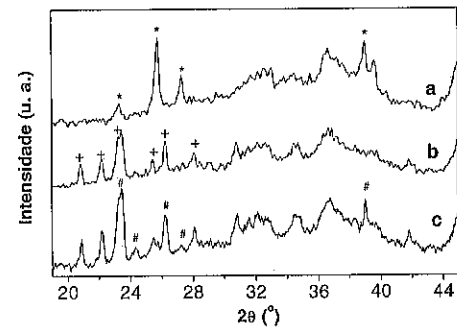


Figura 1. Difratoograma dos catalisadores: Mo (a), MoS (b) e MoU (c); \* reflexões de planos cristalinos do MoO<sub>3</sub>; + reflexões de planos cristalinos do Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; # reflexões de planos cristalinos do MoO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O.

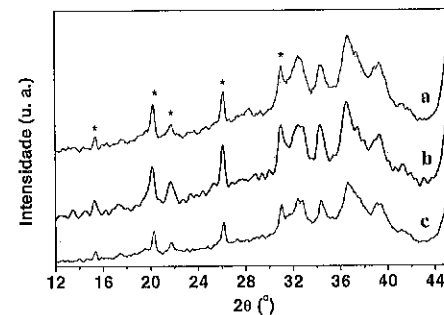


Figura 2 - Difratoograma dos catalisadores: V (a), VS (b) e VU (c); \* reflexões de planos cristalinos do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> remanescentes no catalisador de vanádio. Da mesma maneira que para o catalisador de Mo, espécies dispersas de vanádio, devido à baixa cristalinidade, não apresentam reflexões.

O difratograma do catalisador submetido à reação com o particulado em atmosfera seca (VS) (Figura 2, padrão b), não difere muito daquele do catalisador fresco (amostra V), e apresenta, além de reflexões referentes à alumina, aquelas típicas do padrão de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ortorrômbico, sendo que as intensidades dessas, em ambos os difratogramas, são muito próximas.

Da mesma forma, o difratograma do catalisador submetido à reação sob atmosfera úmida (VU) (Figura 2, padrão c) apresenta reflexões referentes à alumina, além daquelas referentes ao V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Entretanto, é possível considerar a existência do composto H<sub>0,39</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JCPDS 38-0009) nessa amostra, já que houve a adição de água ao sistema, embora as principais reflexões desse sejam

coincidentes com as principais reflexões do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Assim, é possível que o óxido de vanádio reaja com o vapor d'água do meio reacional e forme o citado composto.

#### DRS

Na Figura 3, são mostrados os espectros de DRS do catalisador de molibdênio fresco (amostra Mo) (curva a), do catalisador de Mo após submetido à reação de combustão sob atmosfera seca (MoS) (curva b), e desse após reação sob atmosfera úmida (MoU) (curva c).

O íon Mo(VI), com configuração eletrônica d<sup>0</sup>, apresenta bandas em toda a faixa do UV-visível do espectro eletrônico, que se originam da transição do elétron do nível de valência para o nível de condução, transição essa que é atribuída à transferência de carga metal-ligante (LMCT): O<sup>2-</sup> → Mo<sup>6+</sup>, (16).

Entretanto, a posição das bandas do espectro de DRS depende fortemente de fatores estruturais, como a interação entre o íon molibdênio e o suporte e, ou, a dispersão das espécies de Mo sobre o suporte (17, 18). Fournier et al. (17) mostraram que o tamanho dos "clusters" de Mo e a distância entre esses "clusters" têm muito mais influência na posição das bandas que a simetria local do Mo. Além disso, a intensidade da refletância de espécies dispersas em monocamada ou submonocamada é muito maior que as apresentadas por compostos cristalinos, como óxidos ou sais, devido aos efeitos de múltiplas reflexões entre a radiação e as espécies dispersas (16). Assim, pela intensidade do espectro de refletância difusa no UV-visível, pode-se distinguir entre espécies dispersas e cristalinas.

O espectro de DRS do MoO<sub>3</sub> apresenta banda na região de 360-370 nm (14, 16, 17, 18), e, devido ao alto grau de condensação desse composto, sua intensidade de reflexão é muito baixa comparada às intensidades de reflexão de espécies dispersas (14, 16-18).

Os espectros das amostras Mo, MoS e MoU (Figura 3) apresentam uma banda de absorção na região do UV-visível que parece ser resultante da composição de outras duas, uma com intensidade máxima em 210 nm e outra em 240 nm. Considerando-se que essas estão em regiões de comprimento de na faixa de 200-260 nm, pode-se inferir que, tanto no catalisador fresco como nas amostras MoS e MoU, estão presentes espécies dispersas de Mo sobre o suporte (14, 16-18).

A Figura 4 exibe os espectros do catalisador de vanádio fresco (V) (curva a), do catalisador de vanádio após reação sob atmosfera seca (VS) (curva b), e desse após reação sob atmosfera úmida (VU) (curva c).

O espectro de refletância do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta banda em, aproximadamente, 480-490 nm (19), e, da mesma maneira que para o molibdênio, devido ao alto grau de condensação desse composto, sua intensidade de reflexão é muito baixa comparada às intensidades de reflexão de espécies dispersas de V (16-18).

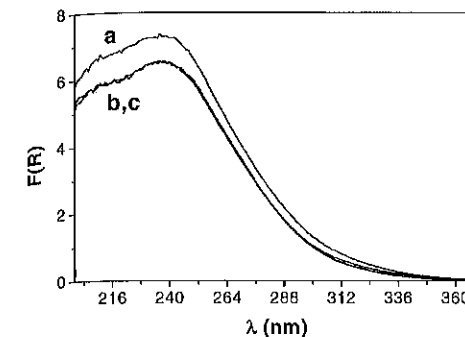


Figura 3. Espectros de DRS das amostras: Mo (a), MoS (b) e MoU (c).

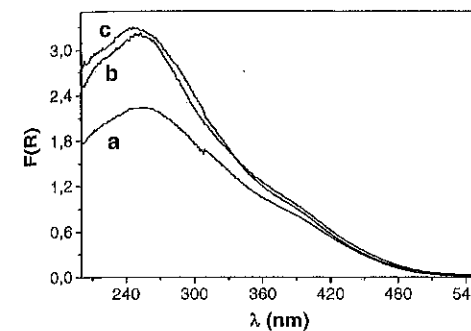


Figura 4. Espectros de DRS das amostras V (a), VS (b) e VU (c).

O catalisador de vanádio fresco (amostra V) (curva a) apresenta, em seu espectro, uma larga banda, com intensidade máxima em 253 nm, e um ombro em 390 nm. O espectro das amostras VS e VU são muito semelhantes entre si, e também apresentam uma banda com máximo de absorção em 253 nm e um ombro em 390 nm. A presença de banda em região de baixo comprimento de onda indica existência de espécies de vanádio dispersas sobre o suporte (12, 17, 19).

Verifica-se, também, que todas as amostras estudadas apresentam elevada intensidade da função Kubelka-Munk (F(R)). Embora não tenha sido feito nenhum tratamento quantitativo nessas análises, pode-se inferir, para o caso do catalisador de Mo que, tanto o catalisador de Mo fresco quanto as amostras desse catalisador submetidas à reação de combustão de PM sob atmosfera seca e contendo vapor d'água, apresentam grande quantidade de espécies dispersas. O mesmo parece valer para as amostras de catalisador de vanádio.

#### Conclusões

Uma nova fase cristalina se formou no catalisador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: MoO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, enquanto que, no catalisador V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é possível que tenha se formado H<sub>0,39</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, devido à presença de vapor d'água na atmosfera reacional. Apesar disso, as espécies dispersas de V e de Mo presentes nos respectivos catalisadores frescos continuam presentes nas amostras dos mesmos depois de submetidos à reação com o material particulado sob atmosfera contendo vapor d'água. Assim, é possível sugerir que as espécies dispersas de molibdênio e de vanádio são as responsáveis pela performance desses catalisadores na reação de combustão de material particulado.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a Degussa pelas amostras de alumina e de material particulado utilizadas. Isabela C. L. Leocadio agradece a CAPES pela bolsa de Mestrado.

#### Referências Bibliográficas

1. J. P. A. Neef; M. Makkee; J. A. Moulijn *Fuel Proc. Tech.* **1996**, *47*, 1.
2. P. Greening; *Top. Catal.* **2001**, *16/17*, 5.
3. B. I. Bertelsen; *Top. Catal.* **2001**, *16/17*, 15.
4. P. Ciambelli; Corbo P.; P. Parrella; M. Sialo; S. Vaccaro *Thermochim.* **1990**, *162*, 83.
5. J. P. A. Neef; M. Makkee; J. A. Moulijn *Appl. Catal. B* **1996**, *8*, 57.
6. G. Mul; F. Kapteijn; C. Doornkamp; J. A. Moulijn *J. Catal.* **1998**, *179*, 258.
7. G. Saracco; N. Russo; M. Ambrogio; C. Badini; V. Specchia *Catal. Today* **2000**, *60*, 33.
8. B. A. A. L. van Setten; C. van Gulijk; M. Makkee; J. A. Moulijn *Top. Catal.* **2001**, *16/17*, 275.
9. P. Ciambelli; P. Corbo; V. Palma; P. Russo; S. Vaccaro; B. Vaglieco *Top. Catal.* **2001**, *16/17*, 279.
10. S. Liu; A. Obuchi; J. Uchisawa; T. Nanba; S. Kushiya *Appl. Catal. B* **2002**, *37*, 309.
11. G. Saracco, C. Badini, N. Russo, V. Specchia *Appl. Catal. B* **1999**, *21*, 233.
12. I. C. L. Leocadio, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, 2002.
13. I. C. L. Leocadio; S. Braun; M. Schmal in *Anais do XVIII Simposio Iberoamericano de Catálise*, Isla Marguerita, 2002, AMB-30, 124.
14. S. Braun; L. G. Appel; V. L. Camorim; M. Schmal *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6584.
15. B. A. A. L. van Setten; J. M. Schouten, M. Makkee; J. A. Moulijn *Appl. Catal. B* **2000**, *28*, 253.
16. Y.-C. Xie; Y.-Q. Tang *Adv. Catal.* **1990**, *37*, 1.
17. M. Fournier; C. Louis; M. Che, P. Chaquin, D. Masure *J. Catal.* **1989**, *119*, 400.
18. R. S. Weber *J. Catal.* **1995**, *151*, 470.
19. J. G. Eon; R. Olier; J. C. Volta, *J. Catal.* **1994**, *145*, 318.



## Metodologia para Avaliação de Aditivos ao Catalisador de FCC para a Remoção de SOx

Alexandre Carlos Camacho Rodrigues<sup>1</sup>, Rodolfo E. Roncolato<sup>2</sup>, José Luiz Fontes Monteiro<sup>1</sup> e Martin Schmal<sup>1</sup>

<sup>1</sup>NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ, Cx. Postal 68502 - CEP 21945-970 - Rio de Janeiro - R.J. - Brasil

<sup>2</sup>CENPES/PETROBRAS - Cidade Universitária - Rio de Janeiro - R.J. - Brasil

\*camacho@peq.coppe.ufrj.br

### Resumo-Abstract

Foi desenvolvida uma metodologia que permite avaliar aditivos para a remoção de SOx em corrente gasosa semelhante à de unidades FCC, empregando reator em leito fixo. Os gases liberados na saída do reator foram monitorados por espectrometria de massas. Foram testados cinco aditivos comerciais, misturados com o catalisador de equilíbrio, de forma a obter amostra com 3% em peso do aditivo. O catalisador de equilíbrio foi usado como referência, de forma a evidenciar o efeito dos aditivos. A metodologia empregada permite avaliar a desativação do catalisador mediante saturação prévia dos aditivos ao que se seguem ciclos de regeneração do aditivo (condições semelhantes às do riser) e ciclos de remoção do SOx (condições semelhantes às do regenerador). Baseado nos parâmetros observados, tais como: quantidade removida de SOx na saturação, velocidade de remoção do SOx, regeneração do aditivo e remoção de SOx no ciclo semelhante ao regenerador, foi possível sugerir uma ordem de eficiência dos aditivos DeSOx, ordem esta que concordou satisfatoriamente com a eficiência observada no CENPES.

The development of a methodology that allows us evaluate additives for SOx removal in similar gaseous FCC units flow was carried in fixed bed reactors. The gases released at the end of the reactor were monitored by mass spectrometry. Five commercial additives were tested, mixed with equilibrium catalyst in order to obtain a sample with 3% (w/w) of additives. The equilibrium catalyst was used as a standard, in order to better observe the behavior of additives. The employed methodology let us evaluate the catalyst deactivation by the use of previous saturation of the additive, followed by cycles of additive regeneration (conditions similar to riser step) and cycles of SOx removal (conditions similar to regenerator step). Based on what was observed, like: SOx amount removed on saturation step, SOx removal rate, regeneration of additive and SOx amount removed during regenerator-like step, made possible to suggest an efficiency order of DeSOx additives. That order showed satisfactory agreement with efficiency observed on CENPES.

### Introdução

A proteção ambiental está se tornando cada vez mais uma questão vital em qualquer processo produtivo. As abordagens não consideram apenas as questões corretivas mas também ações que levem a posturas preventivas. A unidade de craqueamento catalítico não foge a esta tendência, já tendo surgido sinalizações claras de restrições ambientais nos Estados Unidos, Europa e, aos poucos, de forma crescente no Brasil, visto que as

agências ambientais estão se tornando cada vez mais ativas (1). As restrições ambientais podem aparecer através de limites nos níveis de emissões estacionárias ou móveis, ou em novas especificações para os derivados de petróleo, em especial, os combustíveis. Neste contexto, uma das emissões a sofrer restrições é o SOx.

Para responder aos desafios de manter as unidades de FCC altamente rentáveis e com um enquadramento adequado na questão ambiental, várias soluções têm sido levantadas e estudadas. As soluções podem vir de novas

propostas de projeto e/ou equipamentos, ajuste de condições operacionais e aplicação de novos catalisadores e aditivos. Neste sentido, o uso de aditivos tais como DeSOx, DeNOx, promotores de combustão e redutores de enxofre e goma na gasolina mostram-se bastante promissores na abordagem deste problema.

Níveis de emissões típicos estão nas faixas de 50-200 ppm em vol. para NOx, 300-600 ppm em vol. para SOx, e 0-5 % em vol. para CO. As emissões de particulados, devido à quebra do catalisador e a eficiência dos ciclones, são de aproximadamente 0,5-1 kg de finos de catalisador por 1 tonelada de coque queimado no regenerador (2).

Óxidos de enxofre (SOx) são um dos principais poluentes atmosféricos e precursores da chuva ácida. A Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) tem regulamentos para o controle de óxidos de enxofre de plantas industriais e de geração de energia. As emissões de SOx das unidades de FCC estão sob regulamentação federal e local nos EUA desde 1984. Esta regulamentação limita as emissões do FCC em 9,8 kg SOx por tonelada de coque ou aproximadamente 300 ppm em vol. As regras são mais restritas para as unidades novas. No Brasil ainda não existem limitações para este tipo de emissão, embora seja esperado em breve a introdução de restrições por parte dos órgãos ambientais.

Entre 50 a 60% do enxofre na carga de FCC aparece nos produtos líquidos, e cerca de 35-45%, é liberado como H<sub>2</sub>S no Riser e retificador. O H<sub>2</sub>S gerado é recuperado nas plantas Claus. Uma fração do enxofre da carga, em torno de 2-5%, fica retida no coque. Quanto maior o teor de tiofenos na carga, maior será o conteúdo de enxofre no coque formado. Dependendo da natureza da carga, até 30% do enxofre pode aparecer no coque. O enxofre no coque, quando queimado, é transformado em SOx, o qual é emitido no regenerador do FCC.

Os aditivos DeSOx visam reduzir a quantidade de SOx emitida para o ambiente, removendo-o da corrente gasosa. Sua regeneração se dá no riser, onde o SOx deve ser convertido a H<sub>2</sub>S, que será recuperado nas plantas Claus (2-6).

Aditivos comerciais constituem-se em geral de óxidos básicos para adsorver o sulfato acompanhados de metais de transição que facilitam a oxidação e redução dos compostos de enxofre (2).

Em vista da necessidade de melhoria dos aditivos para a remoção de SOx, há a necessidade de se desenvolver uma metodologia que consiga identificar aditivos promissores, sem a necessidade do uso de plantas piloto, usando tão somente reatores em leito fixo. Desta forma, as plantas piloto só testariam os aditivos já indicados como promissores. Este é o objetivo deste trabalho, em conjunto com o CENPES: desenvolver uma metodologia que consiga avaliar diferentes aditivos, tomando como base aditivos comerciais conhecidos e já avaliados pelo CENPES.

### Experimental

As amostras testadas eram constituídas por uma mistura física de um catalisador de equilíbrio de FCC produzido pela FCC S. A. e utilizado em uma das refinarias da PETROBRAS (Bcat) e aditivos de redução de SOx comerciais de diferentes fabricantes (cinco diferentes aditivos), denominadas SA 02000X.

As misturas preparadas continham 3% em peso do aditivo. A mistura (0,5 g) era então submetida a ativação em ambiente redutor a 803K por 30 minutos, sendo posteriormente aquecida em corrente de hélio até 993K.

A amostra ativada era submetida a corrente contendo 655 vppm de SO<sub>2</sub>, 1% de CO, 1,3% de O<sub>2</sub>, além de hélio como balanço (vazão total de 150 mL/min). Nesta condição (simulando as condições do regenerador), a amostra permanecia até a saturação de SOx (ciclo de saturação).

Após a saturação com SOx, a amostra era então resfriada em hélio até 803K, onde a corrente gasosa era trocada por uma mistura contendo hidrogênio (30% em hélio), de forma a simular as condições do riser. Após 2 minutos, a corrente era novamente trocada para hélio e a temperatura aumentada para 993K.

Após atingir-se 993K, a corrente era novamente trocada para a composição contendo SO<sub>2</sub>, já descrita anteriormente, ficando nesta temperatura por 14 minutos (ciclo 2 ou do regenerador).

Após as etapas descritas, seguia-se mais uma etapa de resfriamento e riser, já descritos anteriormente.

Os tempos empregados na etapa de simulação do riser e de simulação do regenerador (2 e 14 minutos, respectivamente), constituem tempos típicos do riser e do regenerador.

Desta forma, a seqüência empregada foi: Ativação, Aquecimento, Saturação, Resfriamento, simulação do Regenerador, Resfriamento e simulação do Riser.

Os gases de saída, em cada etapa, foram acompanhados por um espectrômetro de massas quadrupolar Balzers modelo PRISMA-QMS 200, monitorando-se hidrogênio (m/z = 2), água (m/z = 17 e 18), monóxido de carbono (m/z = 12 e 28), oxigênio (m/z = 32), dióxido de carbono (m/z = 12, 28 e 44), gás sulfídrico (m/z = 32, 33 e 34) e óxidos de enxofre (m/z = 32, 48, 64 e 80). As análises quantitativas foram baseadas nas áreas dos picos dos diversos componentes e seus perfis de fragmentação, com o uso de fatores de calibração.

### Resultados e Discussão

O uso de uma etapa de saturação teve por objetivos, além de avaliar a quantidade máxima de SOx que o aditivo pode remover, reduzir o tempo necessário para a avaliação da desativação do aditivo, visto que o uso de ciclos (procedimento inicialmente testado) não se mostrou eficiente para este objetivo, pois só se consegue

observar diferenças relativas à desativação após a realização de um grande número de ciclos. Desta forma, o uso de uma etapa de saturação visa favorecer a obtenção de uma metodologia eficiente e rápida de avaliação de aditivos DeSOx.

O tempo necessário para saturação, bem como a quantidade de SOx removida da corrente durante este período estão mostrados na Tabela 1. De forma a comparar os resultados desta etapa com o ciclo de regeneração, que será apresentado posteriormente, também será apresentada a remoção de SOx nos 14 minutos iniciais. Todos os aditivos apresentaram perfil de saturação semelhante, como mostrado na Figura 1, para o aditivo SA 020005. A amostra sem aditivo (Ecat) não mostrou remoção de SOx da corrente.

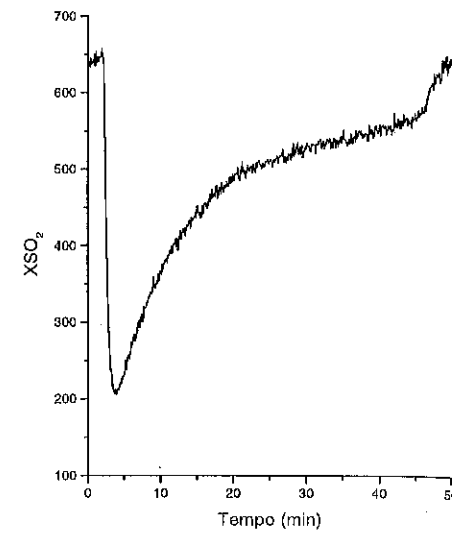
Em função da maior quantidade de  $\mu$ moles adsorvidos de SOx apresentados para esta etapa, os aditivos SA 020003 e SA 020005 mostram-se mais promissores e o SA 020004 mostra-se de pouco interesse.

**Tabela 1.** Etapa de saturação (tempo de saturação, quantidade removida e remoção de SOx por unidade de aditivo)

Aditivo	Código da amostra	Tempo (min)	$\mu$ moles SOx	mg SO <sub>2</sub> / mg aditivo	mg SO <sub>2</sub> / mg aditivo (14 min)
1	SA 020003	61	38,6	0,204	0,072
2	SA 020004	12	8,9	0,045	0,045
3	SA 020005	47	57,1	0,298	0,154
4	SA 020007	16	14,8	0,079	0,075
5	SA 020008	16	16,0	0,084	0,080

Avaliando a remoção nos 14 minutos iniciais, pode-se verificar que o SA 020005 mostrou-se superior aos demais, enquanto que o SA 020003 se comportou de forma semelhante às amostras SA 020007 e SA 020008, indicando que estes possuem velocidades de remoção semelhantes, sendo o único diferencial entre eles o fato do SA 020003 apresentar uma maior capacidade de adsorção.

Como pode ser visto na Figura 1, a remoção de SOx passa por um máximo no início da reação, logo após o contato entre o aditivo ativado e a corrente. Cabe ressaltar que para as condições empregadas, nenhum dos catalisadores chegou à completa remoção do SOx da corrente no início da saturação.

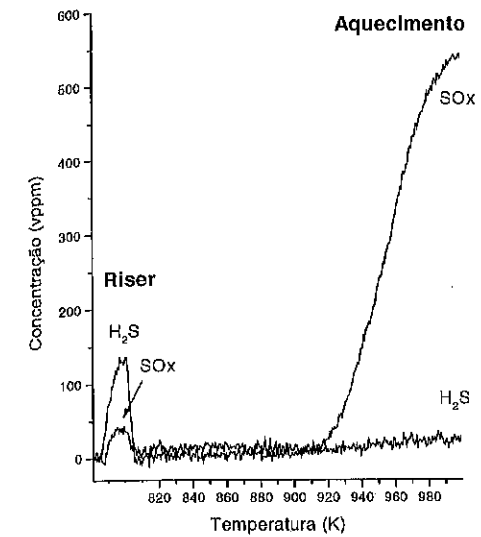


**Figura 1.** Perfil de saturação da amostra Ecat + aditivo SA 020005 (3% p/p)

Após a saturação, as amostras eram resfriadas e submetidas a condições de simulação do riser, de forma a favorecer a liberação do SOx incorporado para a corrente gasosa, sendo este reduzido a H<sub>2</sub>S. Como pode ser visto na Tabela 2, apenas três aditivos apresentam liberação de H<sub>2</sub>S a 803K. Nota-se que a maior parte do SOx incorporado foi liberado como tal, quer nas condições de simulação do riser (2', 803 K), quer na etapa de aquecimento em hélio (até 993 K), também mostrado na Tabela 2 e na Figura 2 (para a amostra SA 020005).

**Tabela 2.** Recuperação do SOx removido pelo aditivo, sob a forma de H<sub>2</sub>S ou SOx (Regeneração do aditivo)

Amostra	$\mu$ moles H <sub>2</sub> S riser (2', 803K)	$\mu$ moles SOx riser (2', 803K)	$\mu$ moles SOx aquecimento	Regeneração (%)
Ecat	0,0	0,0	0,0	0
SA 020003	0,6	0,6	14,0	39
SA 020004	1,2	0,0	3,7	55
SA 020005	1,1	0,4	18,3	35
SA 020007	0,0	0,0	4,8	32
SA 020008	0,0	0,0	3,6	22



**Figura 2.** Perfil de liberação de SOx e H<sub>2</sub>S no riser e no aquecimento posterior (amostra SA 020005)

Com a quantidade de SOx removida na etapa de saturação e a liberação deste quer como SOx, quer como H<sub>2</sub>S, pode-se calcular o percentual de regeneração do aditivo, como definido abaixo:

$$\text{Regeneração} = \frac{(\text{H}_2\text{S})_{\text{riser}} + (\text{SOx})_{\text{riser}} + (\text{SOx})_{\text{aquec}}}{(\text{SOx})_{\text{sat}}}$$

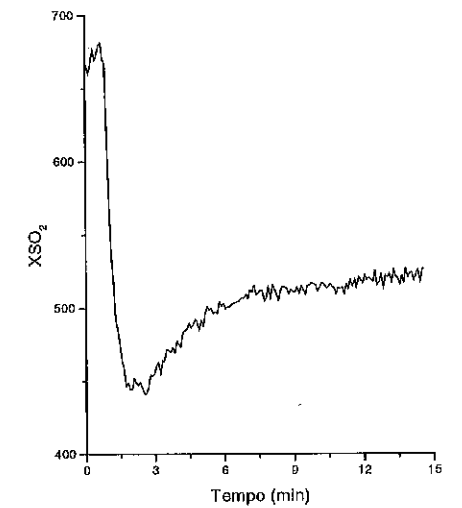
onde SOx<sub>sat</sub> corresponde ao número de  $\mu$ moles de SOx removidos da corrente gasosa durante a etapa de saturação, H<sub>2</sub>S<sub>riser</sub> ao número de  $\mu$ moles de H<sub>2</sub>S liberados durante a etapa do riser (803 K), SOx<sub>riser</sub> ao número de  $\mu$ moles de SOx liberados durante a etapa do riser (803 K) e SOx<sub>aquec</sub> ao número de  $\mu$ moles de SOx liberados durante o aquecimento entre 803 K e 993 K. Esta fração correlaciona o número de moles adsorvidos em condição de simulação do regeneração e a liberação, quer sob a forma de H<sub>2</sub>S, quer sob a forma de SO<sub>2</sub>, em condições de simulação do riser ou em ambiente inerte (aquecimento), servindo como um indicador da desativação de aditivos DeSOx.

Com base nos dados da Tabela 2 pode-se calcular em 39, 55, 35, 32 e 22% a regeneração para os aditivos SA 020003, SA 020004, SA 020005, SA 020007 e SA 020008, respectivamente. Cabe ressaltar que as amostras SA 020003 e SA 020005 (juntamente da SA 020004) foram as únicas a liberar H<sub>2</sub>S, na condição de simulação do riser. Analisando a regeneração dos aditivos, a SA 020004 mostrou maior valor, muito embora a adsorção de

SOx nesta amostra tenha sido muito fraca. À exceção da amostra SA 020008, que mostrou baixa regeneração, todas apresentaram valores entre 30 e 40%.

Após as etapas já descritas, seguiu-se uma nova etapa de remoção de SO<sub>2</sub> da corrente gasosa, desta vez durante 14 minutos. O perfil de remoção do SO<sub>2</sub> é semelhante ao observado para a etapa de saturação, como mostrado na Figura 3 (amostra SA 020005).

Os resultados da remoção de SOx no ciclo de simulação do regenerador estão apresentados na Tabela 3. Pode-se observar novamente que o aditivo SA 020005 se mostrou superior aos demais na remoção de SOx. Novamente o aditivo SA 020004 se mostrou menos eficiente.



**Figura 3.** Perfil de remoção de SO<sub>2</sub> no ciclo 2 (regenerador) da amostra SA 020005 (14', 993 K)

**Tabela 3.** Regenerador (14', 993K) (quantidade removida e remoção de SOx por unidade de aditivo)

Amostra	$\mu$ moles SOx	mg SO <sub>2</sub> / mg aditivo
SA 020003	8,3	0,044
SA 020004	7,3	0,038
SA 020005	10,6	0,055
SA 020007	9,4	0,050
SA 020008	8,6	0,045

A Figura 4 mostra uma comparação entre a quantidade removida na etapa de saturação (14 minutos iniciais) e a removida no ciclo 2, a 993 K, com a mesma corrente contendo CO, SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Como já mencionado, a amostra SA 020005 se mostrou muito superior às demais. A amostra SA 020004 não mostrou variação significativa entre o ciclo de saturação e o ciclo 2, o que pode estar relacionado à pequena remoção de SOx por este aditivo.

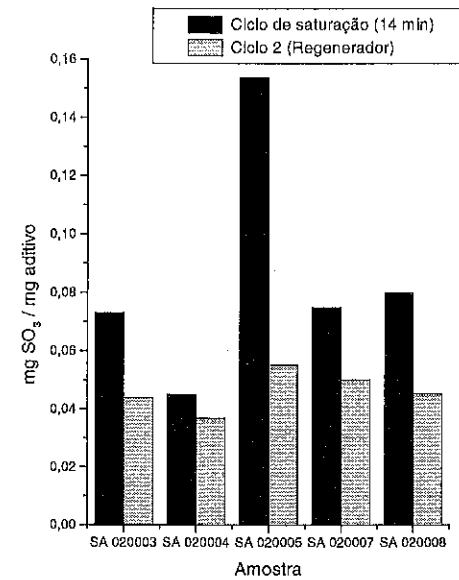


Figura 4. Remoção de SOx na saturação e no ciclo 2 (14', 993K)

A velocidade de remoção é um parâmetro de grande importância, influenciando significativamente a performance do aditivo, uma vez que a etapa de simulação do regenerador é bastante rápida (apenas 14 minutos). Vê-se claramente favorecimento do aditivo SA 020005.

Em função dos resultados observados e tendo-se em vista que os aditivos SA 020003 e SA 020005 apresentaram melhores resultados, estes foram submetidos a um novo ciclo em condições de simulação do riser, tendo-se obtido completa remoção do SOx incorporado no aditivo durante o ciclo 2, apresentando por conseguinte regeneração igual a 100%. Estes resultados confirmam o bom desempenho destes aditivos nas etapas anteriores.

Embora não seja o objetivo principal do presente trabalho avaliar a oxidação do CO, a Tabela 4 mostra que a oxidação do CO a CO<sub>2</sub> é bastante favorecida, com

conversões que chegam a 50%. Cabe atentar para o fato de o próprio Ecat promover a oxidação do CO, embora com conversão abaixo da observada com os aditivos.

Tabela 4. Conversão de CO na etapa de saturação e no ciclo 2

Amostra	Conversão (%) Saturação	Conversão (%) Ciclo 2
Ecat	23	21
SA 020003	37	49
SA 020004	31	35
SA 020005	44	46
SA 020007	25	23
SA 020008	41	52

#### Conclusões

O uso da metodologia em questão, com o emprego de ciclos de saturação, de aquecimento, de resfriamento, de riser e de regenerador permitiu avaliar comparativamente aditivos DeSOx em leito fixo. A metodologia desenvolvida fornece um grande número de parâmetros, necessários a uma correta tomada de decisões acerca da relevância de determinado composto como aditivo DeSOx, sem a necessidade do uso de unidade piloto, reservando-se a esta apenas os mais promissores. Dentre os parâmetros mais relevantes, podem ser citadas a capacidade de remoção de SOx na saturação, a velocidade em que esta ocorre, a regeneração do aditivo e a redução do SOx a H<sub>2</sub>S em condições de riser, a capacidade de remoção de SOx no ciclo 2 e a regeneração do aditivo no segundo riser.

Tendo em mente estes parâmetros, fica evidente o melhor desempenho do aditivo SA 020005, seguido do SA 020003. Quanto às três outras amostras, não há diferenças tão grandes a ponto de ordená-las, podendo-se considerá-las como de baixo desempenho.

Cabe ressaltar que estudos realizados no CENPES com o uso de unidade piloto de FCC (processo contínuo em presença de água) com analisadores de gases instalados na saída do regenerador também evidenciaram baixo desempenho para as amostras SA 020004, SA 020007 e SA 020008. Quanto às amostras SA 020003 e SA 020005, foi observado melhor comportamento da SA 020003, tendo a SA 020005 ficado em segundo lugar.

#### Referências Bibliográficas

1. H. Andrade, C. Schlosser, *Gestão e Tecnologia para controle de emissões líquidas, gasosas e sólidas em refinarias*, 1988, Vol. 172
2. W. C. Cheng, G. Kim, A. W. Peters, X. Zhao, K. Rajagopalan *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1998, 40, 39
3. J. Wang, C. Li *Appl. Surf. Sci.* 2000, 161, 406
4. A. E. Palomares, J. M. López-Nieto, F. J. Lázaro, A. López, A. Corma *Appl. Catal. B: Environm.* 1999, 20, 257
5. A. Corma, A. E. Palomares, F. Rey *Appl. Catal. B: Environm.* 1999, 20, 257
6. A. A. Bhattacharyya, G. M. Woltermann, J. S. Yoo, J. A. Karch, W. E. Cormier *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988, 27, 1356





## Avaliação do Desempenho de Óxidos Mistos Derivados de Hidrotalcitas na Remoção Catalítica de SO<sub>x</sub>

Carla Maria Salerno Polato<sup>1</sup>; Alexandre Carlos Camacho Rodrigues<sup>1</sup>; Cristiane Assumpção Henriques<sup>2</sup>; José Luz Fontes Monteiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ, Caixa Postal 68502 - CEP 21945-970 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil

<sup>2</sup>Instituto de Química/UERJ, Rua São Francisco Xavier, 524 - CEP 20559-900 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil

polato@peq.coppe.ufrj.br

### Resumo-Abstract

Mg,Al-hidrotalcita e compostos tipo hidrotalcita (HTLC) em que o Mg foi parcialmente substituído por Mn ou Zn foram preparados e utilizados como precursores de diferentes óxidos mistos (OM): Ce/Mg,Al-OM, Mn,Mg,Al-OM e Zn,Mg,Al-OM. O desempenho catalítico destes óxidos foi, então, avaliado na remoção do SO<sub>x</sub> sob condições que visam simular aquelas existentes no processo de FCC. A amostra Ce/Mg,Al-OM apresentou um bom desempenho tanto na etapa de captura do SO<sub>2</sub>, que envolve a sua oxidação a SO<sub>3</sub> e a fixação deste como sulfato, quanto na de regeneração do catalisador, associada à redução do sulfato. No caso das amostras nas quais o metal de transição foi incorporado na estrutura da hidrotalcita durante a síntese, o Mn,Mg,Al-OM mostrou a melhor performance para a remoção de SO<sub>x</sub>, porém sua regeneração foi mais limitada. A amostra Zn,Mg,Al-OM não foi eficiente para a remoção catalítica do SO<sub>x</sub>.

Mg,Al-hydroxalcite and hydroxalcite like compounds (HTLC) having Mg partially replaced by Mn or Zn were prepared and used as precursors for different mixed oxides (OM): Ce/Mg,Al-OM, Mn,Mg,Al-OM and Zn,Mg,Al-OM. These materials were evaluated for SO<sub>x</sub> removal under conditions similar to those of the FCC units. Sample Ce/Mg,Al-O showed a good performance both in SO<sub>x</sub> uptake, involving SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub> oxidation step and sulfate formation, and on catalyst regeneration, associated to reduction of sulfate species. Concerning the samples in which Mn or Zn were incorporated in hydroxalcite structure during the synthesis, Mn,Mg,Al-OM presented the best performance for SO<sub>x</sub> removal, however its regeneration was limited. The sample Zn,Mg,Al-OM was not effective as an additive for the SO<sub>x</sub> removal.

### Introdução

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um processo de refino que consiste na quebra das moléculas presentes nas frações pesadas do hidrocarbonetos, que ocorre no reator denominado *riser*, e na regeneração contínua do catalisador coqueificado, no reator de leito fluidizado denominado regenerador, através da queima do coque com ar a temperaturas elevadas (953 - 1003K).

A carga processada consiste em uma mistura de hidrocarbonetos dos mais diferentes pontos de ebulição e de compostos orgânicos oxigenados, sulfurados, nitrogenados, organometálicos (particularmente ferro, níquel e vanádio), água e sais minerais (impurezas), de modo que, ao lado da formação dos produtos de interesse, há também a emissão de poluentes atmosféricos, principalmente, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e CO.

A quantidade de SO<sub>x</sub> emitido no regenerador da unidade de FCC é função da quantidade de enxofre na carga, da quantidade de coque no catalisador e dos níveis de conversão obtidos. Em geral, 45 - 55% do enxofre presente na carga são convertidos em H<sub>2</sub>S no reator de FCC, 35 - 45% permanecem nas frações líquidas craqueadas e 5 - 10% permanecem no coque depositado no catalisador. É este enxofre depositado no coque que é oxidado a SO<sub>2</sub> (90%) e a SO<sub>3</sub> (10%) no regenerador nas unidades de FCC, sendo liberado na atmosfera [1].

As recentes preocupações com as questões ambientais, que se traduzem em legislações governamentais cada vez mais rigorosas, bem como a tendência mundial do processamento de frações de petróleo cada vez mais pesadas e ricas em compostos sulfurados e nitrogenados, têm direcionado as pesquisas para a redução nas emissões de óxidos de enxofre e de nitrogênio, ao lado da redução na emissão de CO, na corrente de efluentes gasosos do

regenerador da unidade de FCC. A situação é particularmente preocupante para as refinarias brasileiras, que processam cargas derivadas de petróleos caracterizados por serem ricos em compostos nitrogenados e sulfurados, além da presença significativa de metais (Ni e V).

Uma alternativa para a redução das emissões de SO<sub>x</sub> é o uso de substâncias cataliticamente ativas em reações de oxidação como aditivos dos catalisadores de FCC.

O uso de aditivos requer pouco investimento de capital, exceto pelo custo da carga de aditivo no sistema e da disponibilidade de uma planta Claus para a recuperação do H<sub>2</sub>S gerado no processo. Projetar um aditivo para o catalisador de FCC capaz de promover a remoção de SO<sub>x</sub> numa unidade de FCC é, portanto, um problema desafiador, uma vez que esse aditivo deve ser capaz de: (i) oxidar o SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> nas condições de operação do regenerador (953 - 1003K); (ii) quimissorver o SO<sub>3</sub> na forma de sulfatos e (iii) ser capaz de liberar o enxofre por redução dos sulfatos sob a forma de H<sub>2</sub>S quando a partícula de catalisador regenerada retorna ao *riser* (793 - 803K) [2].

No que se refere à formulação do catalisador, compostos com basicidade intermediária, como óxidos mistos e espinélio (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) derivados das hidrotalcitas, têm sido empregados de forma a encontrar um ponto ótimo entre a fixação de SO<sub>x</sub> como sulfato e a regeneração do catalisador [3-5]. Entretanto, como o teor de SO<sub>x</sub> no regenerador é relativamente baixo, faz-se necessária a adição de um outro componente que possua propriedades redox. Este componente tanto facilitaria a oxidação do SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> no regenerador, quanto a recuperação do óxido básico no *riser*.

A literatura reporta a incorporação de diferentes metais, como Ce, Cu, Co e Fe, em compostos tipo hidrotalcita (HTLC), como a maneira de gerar as propriedades redox necessárias ao seu bom desempenho na remoção do SO<sub>x</sub> [1,3-7]. A incorporação do Zn foi proposta recentemente como uma maneira de melhorar o desempenho do catalisador na etapa de regeneração [7,8]. Além desses, a introdução de Mn apareceria como potencialmente interessante, uma vez que óxidos mistos contendo manganês em sua composição servem como catalisadores eficientes em muitos processos industriais redox, devido aos seus diversos estados de oxidação (+2, +3, +4 e +7), de modo que ele poderá atuar como um aditivo eficiente para a remoção de SO<sub>x</sub> [9].

No presente trabalho, óxidos mistos de Mg e Al impregnados com Ce ou obtidos a partir de HTLCs contendo Mn ou Zn incorporados na estrutura foram avaliados como catalisadores para remoção de SO<sub>x</sub> em condições reacionais que visam simular aquelas existentes no processo de FCC.

### Experimental

A Mg,Al-hidrotalcita e os compostos tipo hidrotalcita nos quais o Mg foi parcialmente substituído por Mn ou Zn foram sintetizados por coprecipitação, com relação molar Al/(M<sup>2+</sup>+Mg+Al) igual a 0,25 e Mg/M<sup>2+</sup> igual a 5, onde M refere-se ao cátion divalente que substitui o Mg. O gel de síntese, com pH igual a 13, foi envelhecido por 18h a 333K. Maiores detalhes sobre o procedimento de síntese empregado foram descritos por Noda Pérez [10].

Os óxidos mistos (OM) derivados das amostras sintetizadas foram obtidos mediante aquecimento sob fluxo de ar, da temperatura ambiente até 1023K, com taxa de 10K/min, sendo as amostras mantidas nesta temperatura por 2h.

O óxido misto derivado da Mg,Al-hidrotalcita sofreu impregnação úmida com uma solução 25M de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O para obter 5% (molar) de CeO<sub>2</sub> no catalisador, sendo a amostra posteriormente seca a 393K, por uma noite, e novamente calcinada a 1023K.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, para identificação da (s) fase (s) presente (s) nos óxidos mistos antes da reação e após as etapas de sulfatação e de regeneração, em um difratômetro Miniflex-Rigaku, empregando-se radiação Cu Kα em uma faixa de 2θ de 10 a 80°. A composição química global foi determinada por fluorescência de raios X, em espectrômetro Rigaku Rix 3100, e as áreas específicas (BET) foram medidas por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77K (ASAP 2010 - Micromeritics).

A reação foi conduzida em um micro-reator de quartzo sob pressão atmosférica. Para a etapa de adsorção oxidativa a temperatura de reação foi fixada em 993K, tendo sido empregada uma corrente composta de 1500 ppm de SO<sub>x</sub>, 1,5% (v/v) de O<sub>2</sub> e balanço de He. Para a etapa de redução do sulfato formado, foi utilizada uma corrente de 30% de H<sub>2</sub> em He e temperatura de 803K por 30min. Após este tempo, a amostra foi aquecida, sob uma taxa de 10K/min até 1073K.

Os produtos de reação foram analisados em linha através de um espectrômetro de massas quadrupolo da Balzers, modelo PRISMA-QMS 200, monitorando-se H<sub>2</sub> (m/z = 2), H<sub>2</sub>O (m/z = 18), O<sub>2</sub> (m/z = 16, 32), H<sub>2</sub>S (m/z = 32, 33, 34), SO<sub>2</sub> (m/z = 32, 48, 64) e CO<sub>2</sub> (m/z = 12, 28, 44). As análises quantitativas foram baseadas nas áreas dos picos dos diversos componentes e seus perfis de fragmentação, com o uso de fatores de calibração e de deconvolução numérica.

### Resultados e Discussão

#### Caracterização Físico-Química

A substituição parcial do Mg<sup>2+</sup> por cátions divalentes como Mn<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> resultou em compostos com estrutura típica das hidrotalcitas. No caso da amostra Mn,Mg,Al-

HT, foi observada também a formação de óxido de manganês tipo hausmanita ( $Mn_2O_3$ ), além da fase hidrotalcita [11].

O tratamento térmico das amostras sob fluxo de ar a 1023K determinou a segregação de uma fase MgO de baixa cristalinidade, com estrutura tipo periclásio ( $2\theta = 35,70, 43,40$  e  $62,90^\circ$ ) [12], como mostrado na Figura 1. Para a amostra Ce/Mg,Al-OM observa-se, além da fase MgO, a presença do cério sob a forma do óxido  $CeO_2$ , cujos picos estão assinalados por (\*). No caso do Mn,Mg,Al-OM houve a formação de uma estrutura do tipo espinélio (x), na qual os íons Mn estão dissolvidos na rede do MgO para formar soluções sólidas do tipo Mg-O-Mn ou Mg-O-Al/Mn [9]. Diferentemente do observado para estas amostras, no óxido misto resultante da calcinação da Zn,Mg,Al-HT, o óxido de zinco encontra-se bem disperso na matriz Mg(Al)O.

A Tabela 1 apresenta os principais resultados de caracterização físico-química dos óxidos mistos obtidos das hidrotalcitas.

Tabela 1. Caracterização físico-química dos óxidos mistos derivados de hidrotalcitas.

Amostra	Composição Molar	$S_{\text{ext}}$ ( $m^2/g$ )
Mg/Al	6,06/1,94	213
Ce/Mg/Al	0,42/6,24/1,76	104
Mn/Mg/Al	1,26/4,89/1,85	113
Zn/Mg/Al	0,83/5,08/2,09	159

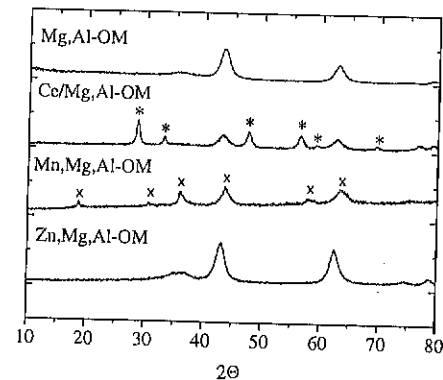


Figura 1. Difratoograma dos óxidos mistos derivados de hidrotalcitas. (\*)  $CeO_2$ ; (x) MnMgAl-espinélio.

#### Avaliação dos Aditivos para Remoção de $SO_2$

##### 1ª etapa: Adsorção oxidativa do $SO_2$

A Figura 2 mostra os perfis de adsorção de  $SO_2$  para as amostras estudadas.

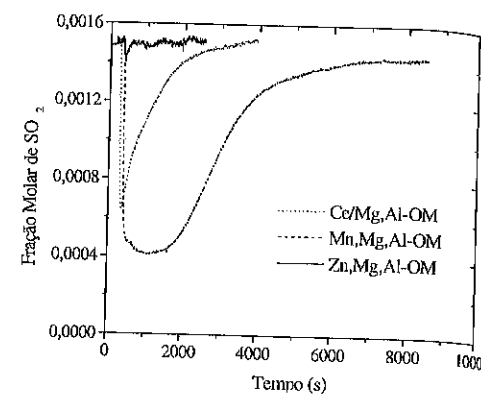


Figura 2. Perfil de adsorção de  $SO_2$ . Condições de reação: 993K, 1500 ppm de  $SO_2$ , 1,5% (v/v) de  $O_2$  e balanço de He.

Os resultados da etapa de adsorção oxidativa do  $SO_2$ , mostrados na Tabela 2, indicam que a eficiência de remoção de  $SO_2$  foi incrementada pela impregnação de cério e, principalmente, pela incorporação de manganês na estrutura do HTLC precursor, sendo este comportamento catalítico relacionado ao caráter redox diferenciado das amostras. Os cálculos referentes à eficiência de remoção de  $SO_2$  indicaram que aproximadamente 71% dos sítios de quimissorção presentes na amostra Mn,Mg,Al-OM foram utilizados, enquanto na Ce/Mg,Al-OM este número correspondeu a 16% dos sítios, reduzindo-se a apenas 2% no caso do óxido misto de Mg e Al. A Zn,Mg,Al-OM foi praticamente inativa.

Desta forma, pode-se especular que o Mn promove a captura de  $SO_2$  de modo mais eficiente que o Ce, enquanto o Zn tem um efeito inibitório. A redução na capacidade de remoção de  $SO_2$  pela amostra Zn,Mg,Al-OM em relação à Mg,Al-OM já era esperada, em função do reportado por Vargas e colaboradores [8] ao estudarem a mesma reação sobre óxidos mistos de Zn, Mg e Al em termobalança, sob atmosfera de  $SO_2$ /ar, a 923K.

Para todas as amostras estudadas, os valores teóricos apresentados na Tabela 2 foram calculados admitindo-se que apenas o magnésio presente no óxido misto participa na formação de sulfato ( $MgSO_4$ ), durante a etapa de adsorção oxidativa do  $SO_2$ . O alumínio não é incluído

neste cálculo em função da instabilidade térmica do  $Al_2(SO_4)_3$  nas condições de reação.

A Figura 3 compara os difratogramas de raios X da amostra Ce/Mg,Al-OM antes e depois da sulfatação. Com a sulfatação, observa-se o aparecimento dos picos relativos à fase  $MgSO_4$ , em detrimento da fase MgO-periclásio. Os picos relativos ao  $CeO_2$  permanecem inalterados, confirmando que os sítios ativos para a remoção de  $SO_2$  estariam na fase MgO.

Tabela 2. Eficiência de remoção de  $SO_2$ .

Amostra	Teórico ( $\mu\text{mol/g}$ )	Observado ( $\mu\text{mol SO}_2/\text{g}$ )	Eficiência de remoção $SO_2$ (obs/teo)
Mg/Al	17635	400	0,02
Ce/Mg/Al	15020	2332	0,16
Mn/Mg/Al	12802	9080	0,71
Zn/Mg/Al	13389	34	-

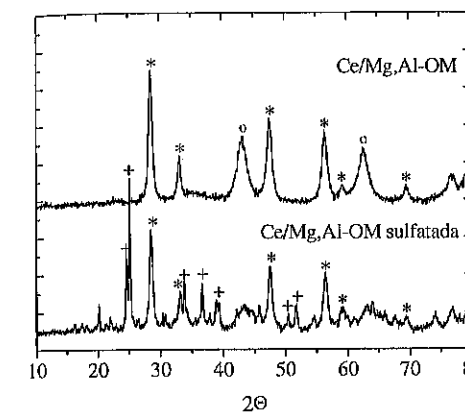


Figura 3. Amostras de Ce/Mg,Al-OM antes e após a sulfatação. (\*)  $CeO_2$ ; (o) MgO-periclásio; (+)  $MgSO_4$ .

Conforme mostrado na Figura 4, para a amostra Mn,Mg,Al-OM, a análise por difração de raios X após a reação indicou um forte decréscimo da intensidade dos picos relativos à fase espinélio, tendo sido detectada apenas a fase  $MgSO_4$ , o que estaria consistente com a hipótese de ser o magnésio presente no óxido misto o elemento ativo na captura do  $SO_2$ . No entanto, não se pode descartar a possibilidade de formação de  $MnSO_4$ , já que pelo fato do Mn apresentar-se solubilizado na estrutura do espinélio, a identificação da fase  $MnSO_4$ , por

DRX seria muito difícil. Deste modo o valor teórico para a remoção de  $SO_2$  por esta amostra (Tabela 2) deve ser considerado como um limite inferior.

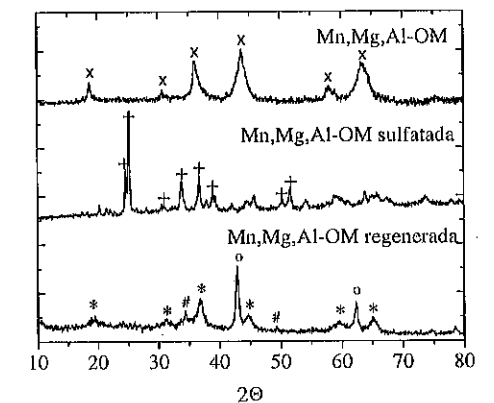


Figura 4. Amostras de Mn,Mg,Al-OM antes e após a sulfatação. A regeneração da amostra ocorreu a sob atmosfera de 30%  $H_2$  em He, de 803K até 1073K, com taxa de 10K/min. (x) MnMgAl-espinélio; (+)  $MgSO_4$ ; (\*)  $MgAl_2O_4$ -espinélio; (o) MgO-periclásio; (#) MnS.

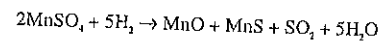
##### 2ª etapa: Regeneração do catalisador

Durante a etapa de regeneração (803K/30min), simulada nas condições de operação do riser, não houve liberação de  $H_2S$ . Foram realizados, então, testes de TPR/MS, com aquecimento contínuo até 1073K, cujos resultados são apresentados nas Figuras 5 e 6 para as amostras Ce/Mg,Al-OM e Mn,Mg,Al-OM, respectivamente.

Os resultados obtidos para a amostra Ce/Mg,Al-OM indicaram que a liberação de  $H_2S$  foi precedida pela evolução de uma quantidade significativa de  $SO_2$ . Esta liberação não pode ser atribuída ao  $SO_2$  fracamente adsorvido, já que antes da etapa de redução a amostra foi tratada sob fluxo de He. A quantidade de  $SO_2$  liberada pode ser, então, relacionada à decomposição parcial do sulfato gerado no processo.

A temperatura inicial para a liberação de  $H_2S$  foi superior a 900K, maior do que a temperatura de reação praticada no riser da unidade de FCC e foi possível observar a presença de dois picos distintos a 945K e 1010K. Este comportamento seria indicativo da existência de duas espécies diferentes de sulfato, embora as análises de difração de raios X não tenham fornecido indícios para confirmar tal hipótese.

No caso da amostra Mn,Mg,Al-OM, a liberação de SO<sub>2</sub> foi relativamente menos importante e simultânea à de H<sub>2</sub>S, que, também neste caso, foi liberado a temperatura superior àquela encontrada no *riser* da unidade de FCC. No caso desta amostra, como não foi descartada a possibilidade de formação de MnSO<sub>4</sub>, este poderia ser reduzido a sulfeto nas condições da reação, justificando a liberação do SO<sub>2</sub>.



A Figura 3 confirma a formação da fase MnS (alabandita) no catalisador após a etapa de redução, sendo possível observar, também, que a estrutura tipo espinélio Mn-Mg-Al não é recuperada, ocorrendo alterações estruturais que levam à formação da fase MgO, com estrutura do tipo periclásio, e do espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

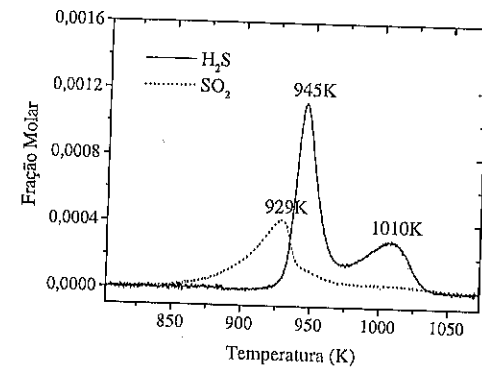


Figura 5. Perfil de redução da amostra Ce/Mg,Al-OM. 30% de H<sub>2</sub> em He; taxa de aquecimento de 10K/min.

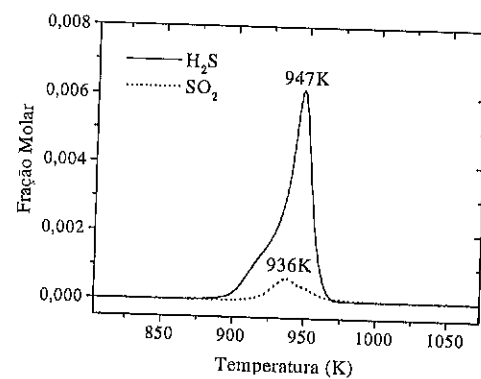
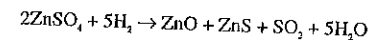


Figura 6. Perfil de redução da amostra Mn,Mg,Al-OM. 30% de H<sub>2</sub> em He; taxa de aquecimento de 10K/min.

A Tabela 3 mostra os resultados da quantificação do SO<sub>2</sub> e do H<sub>2</sub>S liberados, bem como a capacidade de regeneração do catalisador definida como a razão entre a quantidade de SO<sub>2</sub> removido da corrente de entrada (etapa de adsorção oxidativa) e as quantidades de SO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S liberadas durante a etapa de regeneração. Os resultados mostram que a regeneração da amostra Ce/Mg,Al-OM (78%) é superior à Mn,Mg,Al-OM (66%), o que pode também ser atribuído à formação de MnS, constatada por DRX, que prejudica o desempenho do metal de transição como um co-catalisador de redução.

A amostra Zn,Mg,Al-OM apresentou uma percentagem de regeneração inferior à dos demais catalisadores, sem que tivesse sido observada a liberação de SO<sub>2</sub> durante a etapa de redução. A pequena capacidade de regeneração da amostra Zn,Mg,Al-OM também pode ser explicada pela redução do respectivo sulfato a sulfeto, sob as condições da etapa de regeneração que, segundo Corma et al. [5], ocorreria de acordo com a seguinte reação:



Entretanto, a formação de SO<sub>2</sub> não foi observada, provavelmente por estar abaixo do limite de detecção desta substância pelo equipamento utilizado.

Tabela 3. Regeneração dos aditivos de remoção de SO<sub>x</sub>.

Amostra	SO <sub>2</sub> (µmol/g)	H <sub>2</sub> S (µmol/g)	Regeneração (%)
Ce/Mg/Al	677	1132	78
Mn/Mg/Al	804	5200	66
Zn/Mg/Al	-	10	29

#### Conclusões

A análise comparativa do desempenho dos catalisadores testados para remoção catalítica de SO<sub>x</sub> mostrou que, dentre os óxidos mistos estudados, o ranking baseado apenas na quantidade de SO<sub>2</sub> oxidado/SO<sub>2</sub> adsorvido foi:

Mn,Mg,Al-OM > Ce/Mg,Al-OM >> Zn,Mg,Al-OM e para a melhor capacidade de regeneração (quantidade total de enxofre liberado (SO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S)):

Ce/Mg,Al-OM > Mn,Mg,Al-OM >> Zn,Mg,Al-OM.

O papel do metal de transição parece ser o de catalisar a reação de oxidação do SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> sob as condições do regenerador da unidade de FCC. No caso do Ce parece bem evidente que este metal não participa da formação do sulfato de cério estável. Entretanto, para o manganês embora a presença de MnSO<sub>4</sub> não possa ser confirmada

pela análise de difração de raios X, a sua formação não pode ser descartada, pois após a etapa de redução observa-se a formação de MnS.

Na etapa de regeneração, embora os catalisadores Ce/Mg,Al-OM e Mn,Mg,Al-OM tenham apresentado uma boa capacidade de regeneração, esta se deu a uma temperatura muito maior do que aquela praticada na unidade de FCC. Estes catalisadores, contudo, não podem ser descartados como potencialmente ativos para o processo de interesse sem que sejam realizados testes adicionais envolvendo o uso de hidrocarbonetos na corrente de regeneração, tornando-a mais representativa da atmosfera do *riser*, o que segundo Kim e Juskelis [13] levaria a liberação de H<sub>2</sub>S a temperaturas bem mais baixas do que aquelas obtidas para os testes com H<sub>2</sub>.

#### Referências Bibliográficas

1. A. A. Bhattacharyya; G. M. Woltermann; J. S. Yoo; J. A. Karch; W. E. Cormier Ind. Eng. Chem. Res. **1988**, *27*, 1356
2. W.-C. Cheng; G. Kim; A. W. Peters; X. Zhao; K. Rajagopalan Catal. Rev. Sci. Eng. **1998**, *40*, 39
3. A. E. Palomares; J. M. López-Nieto; F. J. Lázaro; A. López; A. Corma Appl. Catal. B **1999**, *20*, 257.
4. A. Corma; A. E. Palomares; F. Rey; F. Márques J. Catal. **1997**, *170*, 140.
5. A. Corma; A. E. Palomares; F. Rey Appl. Catal. B **1994**, *4*, 29.
6. Wang, J.-A., Zhu, Z.-L., Li, C.-L. J. Mol. Catal. A: Chem., **1999**, *139*, 31.
7. J. Sánchez-Valente; F. Pedraza; M. Sánchez; M. Bar; F. Hernández in Anais do XVIII Simposio Iberoamericano de Catálise, Porlamar, Ilha Margarita, Venezuela, **2002**, 287.
8. A. A. Vargas; R. Cuervas; L. F. Pedraza; A. J. Garcia; M. C. Salcedo; B. Mar; J. Ramírez in Anais do XVIII Simposio Iberoamericano de Catálise, Porlamar, Ilha Margarita, Venezuela, **2002**, 760.
9. S. Velu; N. Shah; T. M. Jyothi; S. Sivasanker Microp. Mesop. Mater., **1999**, *33*, 61
10. C. Noda Pérez, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro COPPE/UFRRJ, 2001.
11. A. C. C. Rodrigues; C. A. Henriques; R. E. Roncolatto, J. L. F. Monteiro, submetido ao Comitê Científico do 12º CBCAT.
12. ICDD PDF-2 Database (Release 1998) - International Centre for Diffraction Data (ICDD). 12 Campus Boulevard Newton Square, Pennsylvania 19073-3273 USA
13. G. Kim; M.V. Juskelis Studies in Surface Science Catalysis **1996**, *101*, 137.



## Combustão de particulados diesel com catalisadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Verificação da performance em duas reações seguidas sob atmosfera reacional contendo vapor d'água

Isabela C. L. Leocadio<sup>1</sup>, Silvana Braun<sup>2</sup>, Martin Schmal<sup>1</sup>

<sup>1</sup>NUCAT/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, bl. G, s. 128, RJ, 21945-970.

<sup>2</sup>DQ, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, R. Marquês de São Vicente, 25, RJ, 22453-900. braun@rdc.puc-rio.br

### Resumo-Abstract

O vapor d'água representa, em média, 6 % do volume dos gases de exaustão dos motores a diesel. Devido às suas características oxidantes, a presença desse reagente deve ser considerada no estudo da eliminação catalítica de particulados diesel (PM). Além disso, o vapor d'água pode interagir com as espécies ativas de catalisadores, e, dessa forma, intervir na estabilidade dessas espécies, o que, por conseguinte, pode afetar a performance dos mesmos quando submetidos a reações consecutivas de combustão de material particulado. Com essa motivação, estudou-se a influência do vapor de água contido na atmosfera reacional na performance de catalisadores do tipo Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de combustão de um PM em duas reações seguidas. Verificou-se que o vapor de água afeta o desempenho dos catalisadores na reação, alterando a temperatura de combustão e a seletividade para CO<sub>2</sub>, possivelmente através do consumo de CO pela reação de deslocamento do gás d'água, ou por interagir com os seus sítios ativos. Entretanto, o vapor d'água não afetou igualmente os catalisadores de Mo e de V, o que evidencia que esse efeito depende da afinidade desse reagente com as fases ativas presentes nos mesmos.

The steam represents almost 6 % of exhaust gas volume from diesel engines. According to its oxidative characteristics, the presence of this reactant should be considered in the catalytic diesel soot elimination. Moreover, steam may interact with the active species of the catalysts, interfering in the stability of these species and so affecting their performance when submitted to consecutive reactions of soot combustion. With this motivation, we have studied the influence of steam contained in reaction atmosphere on the performance of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the combustion of a model diesel soot by two followed reactions. It was observed that steam affects the catalytic performance during reaction, changing the combustion temperature and the CO<sub>2</sub> selectivity, probably by CO consume in the water-gas shift reaction, or by interaction with catalyst active sites. However, the steam does not affect the Mo and V catalysts in the same way, so it may be inferred that this depends on steam affinity with the catalysts active phases.

### Introdução

A atual preocupação com o meio ambiente e a conseqüente severidade das leis ambientais tem movido a comunidade científica no sentido de encontrar alternativas tecnológicas mais limpas ou capazes de eliminar/diminuir a emissão de poluentes. Nesse cenário,

encontra-se a procura por um sistema capaz de eliminar a fuligem emitida por motores a diesel (1).

A fuligem consiste, basicamente, de um núcleo carbônico contendo compostos orgânicos adsorvidos. A maior dificuldade na eliminação dessa fuligem está na combustão do núcleo carbônico, também chamado de material particulado (PM), a qual ocorre em elevadas temperaturas. Uma das opções tecnológicas mais

promissoras para a solução de tal problema são os chamados "conversores catalíticos para particulados", que consistem de um filtro com uma cobertura catalítica, e que, portanto, conjugam a retenção e a oxidação desse material (1).

A gama de fases ativas estudadas na última década girou em torno de óxidos de metais capazes de oscilar facilmente entre diferentes estados de oxidação (2, 3, 4). Conforme relatado na literatura (5, 6, 7, 8) e verificado em trabalhos anteriores desenvolvidos no Núcleo de Catálise da COPPE/UFRJ (9, 10, 11), catalisadores mássicos ou suportados, à base de molibdênio ou de vanádio, estão entre os mais promissores sistemas para a combustão de material particulado.

Entretanto, convém salientar que a maioria dos trabalhos encontrados na literatura estuda a combustão de particulados diesel em corrente gasosa seca, embora a presença de vapor d'água na atmosfera reacional seja um fator importante, já que esse reagente representa, em média, 6 % do volume dos gases de exaustão de motores diesel (1). Dentre os trabalhos que empregam misturas gasosas oxidantes contendo vapor d'água (8, 12, 13), poucos discutem o papel desse reagente na reação catalisada. Ahlström e Odenbrand (13) mostraram que, em reação de combustão de PM na presença de catalisadores sob atmosfera contendo vapor de água, a seletividade para CO<sub>2</sub> era limitada pelo equilíbrio da reação de deslocamento do vapor de água, e admitiram que o vapor de água poderia induzir modificações no comportamento dos catalisadores.

Em trabalho recente (11), observou-se que catalisadores do tipo Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conseguem promover um abaixamento da temperatura de combustão do PM em cerca de 60 K, e aumentar a seletividade para CO<sub>2</sub> de 28 % para 65 %, quando a reação é efetuada sob atmosfera seca. Além disso, esses catalisadores mantêm a performance catalítica por três reações de oxidação seguidas, embora tenham sido verificadas mudanças estruturais nos mesmos após a primeira reação (14). Verificou-se também que essas modificações são devidas às próprias condições da reação, e não à interação com o material particulado (15).

Portanto, é de grande valia que se conheça como o vapor d'água no meio reacional pode afetar o desempenho dos catalisadores e sua estrutura. Assim, o objetivo deste trabalho é estudar o efeito do vapor d'água contido na atmosfera reacional na performance de catalisadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quando submetidos a duas reações seguidas de combustão de PM.

### Experimental

Foi utilizada, como suporte, uma  $\delta$ -alumina comercial (Degussa) com área específica de 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Esse suporte

é não poroso, e foi escolhido a fim de se obter sistemas catalíticos com propriedades texturais semelhantes às do PM. Os catalisadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram preparados pelo método de espalhamento térmico (16), com teores nominais de molibdênio e vanádio iguais a 16 % em óxido, referentes a uma monocamada teórica dos respectivos óxidos sobre a alumina. Para o catalisador de molibdênio, esse método consistiu na pulverização da mistura física MoO<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na proporção desejada, em almofariz por dez minutos, seguida de calcinação a 773 K por 24 h. Para o catalisador de vanádio, a mistura V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi preparada de forma análoga e calcinada a 873 K por 24 h.

Para o estudo da reação de combustão do PM, foi utilizado um PM modelo (Printex-V, Degussa). Os catalisadores foram misturados ao PM na proporção mássica de 2:1, catalisador:PM, com o auxílio de uma espátula, obtendo-se, assim, um contato fraco entre PM e catalisador, já que esse ocorre numa situação real (17).

A performance catalítica foi avaliada por análises de oxidação à temperatura programada (TPO), utilizando-se uma unidade de testes acoplada a um espectrômetro de massas Balzers com quadrupolo Prisma QMS 200, onde pôde-se quantificar os produtos de reação e o agente oxidante consumido: CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Assim, as áreas sob as respectivas curvas obtidas pela resposta do espectrômetro de massas foram relacionadas às áreas obtidas de curvas referentes à injeção de pulsos de volumes conhecidos desses mesmos compostos. Ressalta-se que, para a quantificação do CO (m/q = 28) proveniente da reação, foi descontada a quantidade de CO proveniente da fragmentação das moléculas de CO<sub>2</sub> (m/q = 44). A massa média das misturas catalisador+PM utilizadas foi de 0,0300 ± 0,0005 g. Inicialmente, as amostras foram aquecidas até 473 K, a partir da temperatura ambiente, com taxa de aquecimento de 10 K.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera dinâmica de hélio numa vazão de 60 mL.min<sup>-1</sup>, permanecendo nessas condições por duas horas; esse pré-tratamento visou eliminar possíveis compostos adsorvidos, tanto nos catalisadores, quanto no PM. A partir daí, as amostras foram aquecidas em atmosfera dinâmica de 3% H<sub>2</sub>O/5% O<sub>2</sub>/He (V/V<sub>2</sub>) ou 5% O<sub>2</sub>/He até 923 K, numa vazão de 60 mL.min<sup>-1</sup>, e com razão de aquecimento de 10 K.min<sup>-1</sup>, permanecendo nessas condições até que CO e CO<sub>2</sub> não fossem mais detectados. A quantidade de oxigênio e vapor d'água utilizada foi escolhida com base em limitações experimentais. Deve-se ressaltar, também, que não foi detectado H<sub>2</sub> em nenhuma das análises realizadas. O aspecto visual das amostras após as reações e os cálculos de balanço de massa confirmaram a combustão total do PM. O parâmetro utilizado para a avaliação do desempenho catalítico foi a temperatura quando o máximo consumo de O<sub>2</sub> foi medido, chamada temperatura de combustão e representada por Tc

Com o intuito de se verificar se a performance dos catalisadores era mantida após a reação, amostras desses após a primeira análise de TPO, em atmosfera seca ou úmida, foram reservadas, misturadas novamente com PM e submetidas a mais uma análise de TPO sob as mesmas condições reacionais que a anterior. As amostras representadas por: Mo1S, Mo1U, V1S, V1U, indicam os catalisadores contendo molibdênio e vanádio na primeira reação com PM, sob as atmosferas seca e úmida, respectivamente. Analogamente, as amostras: Mo2S, Mo2U, V2S e V2U, indicam os catalisadores submetidos à segunda reação de combustão do material particulado.

### Resultados e Discussão

Os perfis de oxidação à temperatura programada foram transformados em gráficos de porcentagem de conversão do PM contra a temperatura para melhor comparação dos resultados.

A tabela 1 traz os valores da temperatura de combustão (Tc) e da seletividade para CO e CO<sub>2</sub>, referentes às análises de TPO, sob diferentes atmosferas reacionais, na presença das amostras contendo molibdênio, nas duas reações consecutivas estudadas, enquanto que a Figura 1 mostra as curvas de porcentagem de conversão de PM contra a temperatura, referentes a essas análises de TPO.

Pela Figura 1, nota-se que, nos quatro perfis, a conversão catalisada do PM se inicia aproximadamente em 700 K, e que as curvas apresentam a porção linear praticamente com a mesma declividade. A curva que corresponde à primeira reação realizada sob atmosfera úmida (amostra Mo1U) se destaca das outras curvas referentes às amostras: Mo1S, Mo2S e Mo2U, apresentando maior porcentagem de conversão na faixa de temperatura de 750 a 850 K, enquanto as outras três estão praticamente superpostas.

Pela Tabela 1, observa-se que, na primeira reação de combustão de PM, sob atmosfera seca, na presença do catalisador de molibdênio (amostra Mo1S), a Tc foi igual a 858 K, e a seletividade para CO<sub>2</sub> foi de 65%. Na segunda análise a que a amostra anterior foi submetida, (amostra Mo2S), os resultados obtidos não foram muito diferentes daqueles obtidos na primeira análise, onde se obteve uma Tc igual a 853 K e uma seletividade para CO<sub>2</sub> de 70%. Esses resultados confirmam que as espécies ativas do catalisador de Mo são estáveis nas condições de reação com o PM em atmosfera seca.

Quando se efetuou a primeira reação de combustão de PM na presença do catalisador de Mo sob atmosfera reacional contendo vapor d'água (Mo1U), os resultados foram: Tc de 815 K, e seletividade para CO<sub>2</sub> de 76%. Entretanto, na segunda análise seguida realizada com a amostra do catalisador de Mo reservada da primeira análise (amostra Mo2U) sob atmosfera úmida, a Tc foi de

851 K e a seletividade para CO<sub>2</sub> foi de 69%. Assim, para a amostra Mo2U, não se verifica o mesmo desempenho observado para Mo1U, resultando uma Tc 36 K maior e uma seletividade para CO<sub>2</sub> 7 pontos percentuais menor (Tabela 1). Essa alteração da performance do catalisador também pode ser vista na Figura 1, comparando-se as curvas de conversão de PM.

Tabela 1. Temperatura de combustão do PM (Tc) e seletividade para CO e CO<sub>2</sub>, obtidas das reações efetuadas na presença dos catalisadores de Mo, nas duas reações sucessivas, sob atmosfera seca ou contendo vapor de água.

	atmosfera seca		atmosfera úmida	
	Mo1S	Mo2S	Mo1U	Mo2U
Tc /K	858	853	815	851
CO /%	35	30	24	31
CO <sub>2</sub> /%	65	70	76	69

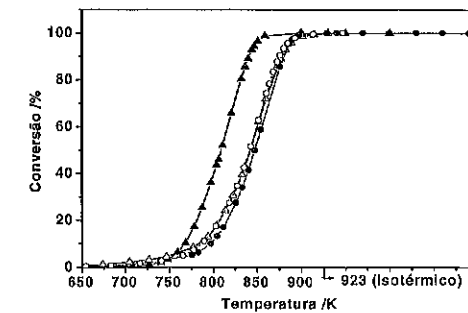


Figura 1. Curvas de porcentagem de conversão de PM em atmosfera seca e contendo vapor de água, na presença dos catalisadores de molibdênio: (●) Mo1S, (○) Mo2S, (▲) Mo1U, (△) Mo2U.

Comparando-se os resultados obtidos na primeira reação de combustão nas atmosferas seca (amostra Mo1S) e úmida (amostra Mo1U), nota-se que a adição de vapor d'água na corrente gasosa diminuiu a Tc em 43 K e aumentou a seletividade para CO<sub>2</sub> em 11 pontos percentuais (Tc igual a 858 K para a amostra Mo1S e igual a 815 para a amostra Mo1U, Tabela 1). A comparação das curvas de conversão do PM contra a temperatura (Figura 1) mostra que, embora o vapor de água desloque a curva referente à primeira reação de combustão para a região de temperaturas mais baixas, a taxa reacional não sofre alteração significativa.

Considerando-se as segundas reações de combustão realizadas com o catalisador de Mo em ambas as atmosferas (amostras Mo2S e Mo2U), verifica-se que os

resultados obtidos são praticamente idênticos: onde a amostra Mo2S apresenta uma Tc igual a 853 K, e a amostra Mo2U, igual a 851 K; ambas com, aproximadamente, 70% de seletividade para CO<sub>2</sub>. Nesse caso, o vapor de água parece não afetar a performance do catalisador.

Assim, pode-se dizer que o vapor de água altera de modo positivo a performance do catalisador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apenas na primeira reação, mas que, na segunda reação, esse reagente parece não interferir na performance do mesmo.

A tabela 2 traz os valores da temperatura de combustão (Tc) e da seletividade para CO e CO<sub>2</sub>, referentes às análises de TPO, sob as diferentes atmosferas reacionais, na presença das amostras contendo vanádio, nas duas reações consecutivas estudadas, enquanto que a Figura 2 mostra as curvas de porcentagem de conversão de PM contra a temperatura, referentes a essas análises de TPO.

Pela Figura 2, verifica-se que as quatro curvas estão bastante próximas e que a conversão do PM se inicia aproximadamente em 750 K.

Pela Tabela 2, observa-se que, para a primeira reação de combustão de PM sob atmosfera seca, na presença do catalisador de vanádio (amostra V1S), os resultados foram: Tc igual a 891 K, e a seletividade para CO<sub>2</sub> de 57%. Na segunda análise a que a amostra anterior foi submetida, (amostra V2S), os resultados obtidos são razoavelmente diferentes daqueles obtidos na primeira análise, onde se obteve uma Tc igual a 920 K e uma seletividade para CO<sub>2</sub> de 42%. Esses resultados mostram que a performance do catalisador de vanádio não é reprodutível em reação consecutiva, ou seja, as condições da reação sob atmosfera seca parecem afetar suas espécies ativas.

Os resultados obtidos para a primeira reação de combustão de PM na presença do catalisador de V sob atmosfera contendo vapor d'água (amostra V1U) foram: Tc igual a 904 K e seletividade para CO<sub>2</sub> de 49%. Para a segunda reação a que essa amostra foi submetida (amostra V2U), os resultados foram: Tc igual 883 K e seletividade para CO<sub>2</sub> de 54%. Assim, verifica-se que o vapor d'água parece favorecer a performance do catalisador de vanádio na segunda reação.

Comparando-se os resultados obtidos nas primeiras reações a que o catalisador de vanádio foi submetido nas duas atmosferas estudadas (amostras V1S e V1U), verifica-se que as Tc diferem cerca de 10 K, sendo igual a 891 K para a amostra V1S e 904 K para a amostra V1U; quanto à seletividade para CO<sub>2</sub>, os valores diferem em 8 pontos percentuais (57% para a amostra V1S e 49% para a amostra V1U). Esses resultados mostram que o vapor d'água parece desfavorecer a performance desse catalisador. Pela comparação das curvas de conversão contra a temperatura para essas amostras (Figura 2), verifica-se que, além do vapor de água deslocar a curva

para temperaturas mais altas, torna a conversão do PM mais lenta.

Considerando-se as segundas reações a que o catalisador de vanádio foi submetido sob ambas as atmosferas estudadas, é possível verificar que, quando a atmosfera contém vapor d'água, o catalisador apresenta melhor performance: Tc igual a 883 K e seletividade para CO<sub>2</sub> igual a 54% (amostra V2U), ao passo que, sob atmosfera seca (amostra V2S) a Tc foi igual a 920 K e a seletividade para CO<sub>2</sub> foi de 42%.

Tabela 2. Temperatura de combustão do PM (Tc) e seletividade para CO e CO<sub>2</sub>, obtidas das reações efetuadas na presença dos catalisadores contendo Mo, nas duas reações sucessivas, sob atmosfera seca ou contendo vapor de água.

	atmosfera seca		atmosfera úmida	
	V1S	V2S	V1U	V2U
Tc /K	891	920	904	883
CO /%	43	58	51	46
CO <sub>2</sub> /%	57	42	49	54

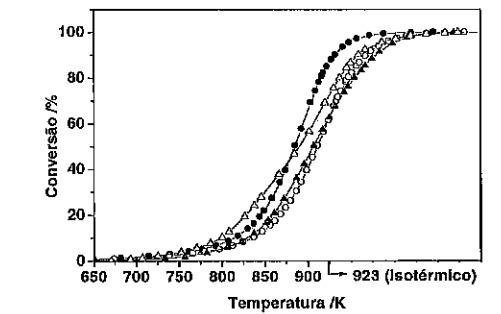


Figura 2. Curvas de porcentagem de conversão de PM em atmosfera seca e contendo vapor de água, na presença dos catalisadores de vanádio: (●) V1S, (○) V2S, (▲) V1U, (△) V2U.

Assim, pode-se dizer que o vapor de água parece afetar de forma negativa a performance do catalisador V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apenas na primeira reação, mas que, na segunda reação, esse reagente parece não interferir na performance do mesmo.

Comparando-se os resultados obtidos para os catalisadores de molibdênio e de vanádio, ambos estudados sob atmosfera seca, verifica-se que o de Mo (amostra Mo1S) apresentou Tc igual a 33 K menor e uma seletividade para CO<sub>2</sub> 8 pontos percentuais maior que aquelas apresentadas para V1S (Tabelas 1 e 2), o que

confirma a melhor performance do catalisador de molibdênio frente ao de vanádio. As curvas de conversão, mostradas nas Figuras 1 e 2, também evidenciam essa diferença de performance catalítica, com a curva referente à amostra Mo1S posicionada em temperaturas menores e alcançando 100% de conversão em menor tempo. A mesma tendência é observada ao se comparar os resultados referentes à reação realizada sob atmosfera contendo vapor d'água (amostras Mo1U e VIU).

Convém salientar que o vapor d'água presente no meio reacional pode reagir com o CO proveniente da combustão do PM, pela reação de deslocamento de gás d'água, formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Assim, caso essa reação acontecesse, seria de se esperar um aumento da seletividade para CO<sub>2</sub>, o que se observa, no caso do catalisador de Mo, ao se comparar as primeiras reações sob atmosferas seca e úmida. O fato de H<sub>2</sub> não ter sido detectado não descarta a possibilidade dessa reação estar acontecendo, e o H<sub>2</sub> formado estar reduzindo as espécies de Mo, o que levaria à formação de água novamente. A redução dessas espécies de Mo foi observada anteriormente (18), a partir de 700 K, através de experimentos de redução a temperatura programada. Para o catalisador V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, não parece estar ocorrendo a reação de deslocamento de gás d'água na primeira reação, mas ao se comparar as segundas reações em ambas as atmosferas, tendo em vista dos valores de seletividade para CO<sub>2</sub> obtidos, é possível que essa reação esteja ocorrendo.

É possível, ainda, que o vapor d'água presente no meio reacional possa interagir com os sítios ativos desses catalisadores, desativando-os, interferindo na formação de algum intermediário superficial (11), ou reagindo com esses sítios, transformando-os em outros com diferentes reatividades. Sabendo-se que o catalisador de Mo possui, além de espécies dispersas de Mo, o MoO<sub>3</sub> (16), seria de se esperar que esse óxido, remanescente da preparação, reagisse com o vapor d'água do meio reacional, se transformando em espécies voláteis (19) que podem favorecer a reação, e, portanto, a performance do mesmo. Assim, como seriam voláteis, essas espécies não estariam presentes na segunda reação, o que explicaria a diferença de performance observada na segunda reação sob atmosfera úmida. Para o catalisador de vanádio, os resultados indicam que o vapor d'água pode estar interagindo com alguns sítios ativos do catalisador, com consequente desativação dos mesmos.

#### Conclusões

O vapor de água parece afetar a performance de catalisadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, modificando a seletividade para CO<sub>2</sub> pelo consumo de CO na reação de deslocamento do gás d'água. É possível também que o vapor d'água possa estar interferindo na formação de

algum intermediário reacional, ou interagindo com as espécies ativas desses catalisadores, provocando, assim, a desativação de alguns sítios, efeito isso que depende da afinidade com as fases ativas presentes.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à Degussa pela doação da alumina e do material particulado utilizados. Isabela C. L. Leocadio agradeço à CAPES pela bolsa de Mestrado.

#### Referências Bibliográficas

1. J. P. A. Neeft; M. Makkee; J. A. Moulijn *Fuel Proc. Tech.* **1996**, *47*, 1.
2. P. Ciambelli; Corbo P.; P. Parrella; M. Sialo; S. Vaccaro *Thermochim.* **1990**, *162*, 83.
3. J. P. A. Neeft; M. Makkee; J. A. Moulijn *Appl. Catal. B* **1996**, *8*, 57.
4. G. Mul; F. Kapteijn; C. Doornkamp; J. A. Moulijn *J. Catal.* **1998**, *179*, 258.
5. G. Saracco; N. Russo; M. Ambrogio; C. Badini; V. Specchia *Catal. Today* **2000**, *60*, 33.
6. B. A. A. L. Van Setten; C. van Gulijk; M. Makkee; J. A. Moulijn *Top. Catal.* **2001**, *16/17*, 275.
7. P. Ciambelli; P. Corbo, V. Palma; P. Russo; S. Vaccaro; B. Vaglieco *Top. Catal.* **2001**, *16/17*, 279.
8. S. Liu; A. Obuchi; J. Uchisawa; T. Nanba; S. Kushiya *Appl. Catal. B* **2002**, *37*, 309.
9. S. Braun; L. G. Appel; M. Schmal *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *201*, 227.
10. W. L. Faria; I. C. L. Leocadio; S. Braun; M. Schmal in *Anais da 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2002*.
11. I. C. L. Leocadio; S. Braun; M. Schmal in *Anais do XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, 2002, AMB-30, 124*.
12. G. De Soete in *Western States Section Meeting, Salt Lake City, 1988, 21*.
13. A. F. Ahlstrom; C. U. I. Odengrand *Carbon* **1989**, *27*, 475.
14. I. C. L. Leocadio; S. Braun; M. Schmal in *Anais do 18º North American Catalysis Society Meeting, Cancún, 2003, ENV-110 (a apresentar)*.
15. I. C. L. Leocadio; S. Braun; M. Schmal (a publicar)
16. S. Braun; L. G. Appel; V. L. Camorim; M. Schmal *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6584.
17. B. A. A. L. Van Setten, J. M. Sechouten, M. Makkee, J. A. Moulijn *Appl. Catal. B* **2000**, *28*, 253.
18. I. C. L. Leocadio, Tese de Mestrado, COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.
19. C. Wang; Y. Cai; I. E. Wachs *Langmuir* **1999**, *15*, 1223.



## Análise do potencial fotocatalítico de óxidos semicondutores metálicos, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TiO<sub>2</sub>, impregnados ou não com Ag<sub>2</sub>O na degradação do etanol

Ricardo Scarci<sup>1</sup> Michele Shibata<sup>1</sup> Nádla Regina Camargo Fernandes Machado<sup>1</sup>

Departamento de Engenharia Química/Universidade Estadual de Maringá AV: Colombo, 5790 – Maringá – PR – CEP: 87020 – 900. E-mail: rscarci@yahoo.com.br, michele.shibata@yahoo.com.br, nadia@deq.uem.br

#### Resumo-Abstract

Óxidos semicondutores n, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TiO<sub>2</sub>, impregnados ou não com Ag<sub>2</sub>O foram utilizados na decomposição fotocatalítica de etanol em água. Os catalisadores foram caracterizados por adsorção de N<sub>2</sub> e redução à temperatura programada (RTP). A análise textural mostrou uma semelhança entre os catalisadores. Há predominância de mesoporos, com histerese acentuada na curva de desorção. A impregnação com Ag<sub>2</sub>O diminui a área superficial total, com exceção do ZnO. Os resultados de RTP mostraram que Ag<sub>2</sub>O quando impregnado a um suporte reduz-se a uma temperatura menor do que quando puro e os óxidos semicondutores iniciam sua redução a uma temperatura mais alta. Os testes fotocatalíticos utilizaram radiação visível (lâmpada compacta de 26W) na degradação de efluente sintético, etanol em água (10g/L), na relação de 1 L de efluente para 1g de catalisador. O sistema reacional possui agitação magnética e camisa de refrigeração. O teste levou 48h, com amostragem a cada 6h, sendo analisado por cromatografia gasosa. Os resultados mostraram que não houve formação de subprodutos, havendo mineralização total do composto. Os catalisadores tiveram desempenho semelhante, degradando cerca de 45% do etanol em solução. Análise cinética mostrou que a reação comporta-se como de pseudoprimeira ordem.

Semiconductor n oxide, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TiO<sub>2</sub>, impregnated or not with Ag<sub>2</sub>O were employed to ethanol in water photocatalytic reaction. Catalysts were characterized by adsorption of N<sub>2</sub> and temperature programmed reduction (TPR). The analysis showed similar results between the catalysts. For catalysts impregnated with Ag<sub>2</sub>O, there were a surface area decrease, except of ZnO. The results of (TPR) showed that Ag<sub>2</sub>O when impregnated to a support, reduces in a lower temperature than when it's pure and the semiconductors oxides begin their reductions in a higher temperature. The photocatalytic tests used visible radiation (26W compact light) to degrade the synthetic effluent, ethanol in water (10g/L) at the ratio of 1L of effluent to 1g of catalyst. The reactional system had magnetic agitation and refrigeration. The test lasted 48h, with samplers collected each 6 hours, analysed by gas chromatographic. The results showed that there wasn't formation of subproduct, producing total mineralization of the compound. The catalyst had similar degradation rate, of about 45% of the ethanol in solution. Kinetic analysis showed that the reaction behave like if it was pseudo first order.

#### Introdução

Com um grande desenvolvimento tecnológico e industrial consequente de um crescimento populacional, as indústrias tendem a produzir mais, tendo como resultado de suas produções a geração de resíduos, muitos deles tóxicos e nocivos ao meio ambiente. Estes resíduos nem sempre passam por um tratamento especial antes de serem descartados no ambiente, causando poluição de rios, contaminação do solo, dentre outros. Algumas indústrias armazenam toneladas de resíduos tóxicos por

estes não terem um tratamento adequado ou tal tratamento ter um custo muito elevado, o que sempre é um risco pois podem ocorrer vazamentos.

Com isso há uma necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes, a um baixo custo.

Atualmente a oxidação fotocatalítica heterogênea tem sido muito investigada pelo seu potencial na degradação de poluentes orgânicos nocivos, por ser eficiente e de baixo custo no tratamento de efluentes de difícil

degradação biológica, quando comparados com métodos tradicionais.

A fotocatalise é um processo no qual a iluminação de um óxido semiconductor, produz elétrons e cátions fotoexcitados. Estes podem migrar para a superfície do óxido e participar da reação de oxidação fazendo parte do fechamento do ciclo fotocatalítico. Esse processo gera radicais  $\text{OH}\cdot$  e  $\text{OOH}\cdot$  na superfície catalítica quando o catalisador está disperso em solução aquosa. Sua eficiência depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e a recombinação do par elétron/lacuna.

Com estudos relativamente recentes, muitos autores iniciam estudos de fotocatalise por efluentes sintéticos com compostos mais fáceis de degradar, assim um estudo com etanol serve para iniciar um estudo com compostos fenólicos. Estudos de degradação fotocatalítica do etanol foram realizados por Nimlos et al. (1). Eles usaram  $\text{TiO}_2$  como catalisador e etanol em diferentes concentrações, submetidos à radiação ultravioleta. Os sub-produtos da reação foram analisados por ressonância magnética nuclear (RMN). Foram obtidos resultados satisfatórios, convertendo a maior parte do etanol em  $\text{CO}_2$  e água, com uma pequena quantidade de subprodutos como ácido acético e acetaldeído.

Um estudo da degradação de etanol por  $\text{TiO}_2/\text{PVG}$  com excesso de  $\text{O}_2$  foi relatado por Hwang e Raftory (2). Foram encontradas espécies acetato adsorvidas no catalisador, sendo a presença de  $\text{O}_2$  molecular essencial para a fotoxidação ocorrer. Herrmann et al. (3), estudaram a impregnação de prata, reduzida ou oxidada em  $\text{TiO}_2$  na fotodegradação de ácido málico. Foi verificado que a introdução da prata não melhora a eficiência do  $\text{TiO}_2$ , sendo a prata metálica mais ativa que a prata oxidada. Muggli et al. (4), estudaram a oxidação de etanol sobre  $\text{TiO}_2$  com luz UV. Foi observado que um aumento na concentração de etanol leva a uma maior formação de acetato, principal sub-produto da degradação do etanol, e que a o aumento da concentração de oxigênio, aumenta a eficiência, mas não muda a seletividade. Muggli et al. (5), em outro trabalho estudaram o mecanismo de degradação fotocatalítica do etanol com  $\text{TiO}_2$  como catalisador. Os autores concluíram que a degradação ocorre em etapas sendo formados sucessivamente: acetaldeído, ácido acético,  $\text{CO}_2$  e formaldeído, ácido fórmico e  $\text{CO}_2$ .

O presente trabalho tem por objetivo estudar o desempenho de catalisadores a partir de óxidos semicondutores metálicos,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{TiO}_2$ , impregnados ou não com  $\text{Ag}_2\text{O}$  na degradação fotocatalítica do etanol em solução irradiada com luz visível, analisando sua degradação por cromatografia gasosa.

#### Experimental

**Preparo dos catalisadores:** os óxidos puros comerciais,  $\text{TiO}_2$  (QUIMBRASIL),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (CBMM) e  $\text{ZnO}$  (SINTH), sofreram tratamento térmico que consistiu na calcinação a  $300^\circ\text{C}$  durante 6h e  $400^\circ\text{C}$  durante 4h, em forno mufla.

Após o tratamento térmico parte dos óxidos sofreu impregnação úmida de prata a partir do  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , sendo novamente calcinado a  $400^\circ\text{C}/5\text{h}$  obtendo-se assim catalisadores do tipo  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{óxido semiconductor}$ , com 1% de óxido de prata.

#### Caracterização dos catalisadores

**Análise textural:** os catalisadores foram submetidos à adsorção de  $\text{N}_2$  pelo método estático em equipamento Quanta Chrome - NOVA 1000, tendo sido determinada a área superficial e volume dos poros.

**Redução à temperatura programada:** com o objetivo de verificar possíveis interações entre os óxidos semicondutores e o óxido de prata, os catalisadores foram submetidos à redução à temperatura programada em equipamento construído para esse fim no DEQU/UEM. A amostra era submetida a aquecimento programado ( $10\text{K}/\text{min}$ ) sob fluxo de mistura  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (1,75%  $\text{H}_2$ ).

**Unidade de reação fotocatalítica:** a unidade consiste em um béquer de 2L, com refrigeração, que contém a solução com 1g de catalisador, e outro béquer de 1L dentro do maior para que a lâmpada não entre em contato com a solução. Todo o conjunto está sobre um agitador magnético para que o catalisador fique bem distribuído pela solução. Para a irradiação é utilizada uma lâmpada compacta de 26W e 110V.

**Testes Catalíticos:** foram realizadas bateladas de 48 horas para 1g de cada catalisador, em uma solução de efluente sintético (etanol e água) de concentração 10g/L. Amostras de volumes iguais a 10 mL foram retiradas em intervalo de 6 horas. A cada retirada de amostra era lida a temperatura do meio reacional. Após a coleta, as amostras são levadas a uma centrífuga por 25 minutos, 6500RPM, para que todo o catalisador precipite. O sobrenadante é filtrado em membrana Milipore de 0,45 $\mu\text{m}$ . As amostras filtradas são analisadas por cromatografia gasosa em cromatógrafo VARIAN com TCD, coluna 10% carbowax 20m s/ Chromossorb.

De modo a garantir que não houve evaporação de etanol durante o processo, que poderia ser relacionado à degradação, foi realizado teste em branco. Solução de etanol a 10g/L, sem catalisador em suspensão, foi irradiada por 48h sob refrigeração externa com leitura de temperatura e amostragem, também analisada por cromatografia gasosa, não sendo verificada alteração da concentração de etanol em solução, com temperatura variando em torno de  $25^\circ\text{C}$ . Dessa forma a temperatura foi constantemente monitorada para garantir que não haja evaporação durante os testes.

#### Resultados e Discussão

A análise textural, cujos principais resultados encontram-se nas tabelas 1 e 2, mostrou uma semelhança entre os catalisadores. As curvas de adsorção de  $\text{N}_2$  mostraram histerese acentuada para todos os catalisadores, evidenciando a presença de mesoporos. A diferença entre a área superficial total e a de microporos dá a área externa mais de mesoporos. Devido ao baixo teor de óxido de prata, a impregnação do mesmo alterou apenas a área total quando o suporte foi  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Já os resultados para volume de poros mostrou apenas redução com a impregnação para os catalisadores com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Nos demais há sempre um ligeiro aumento no volume total e redução no volume de microporos.

Tabela 1: Resultados de Área Superficial.

Catalisador	Área superficial total ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Área superficial de microporos ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
ZnO	6	2
$\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$	7	1,5
$\text{TiO}_2$	21	8
$\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	21	6
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	81	15
$\text{Ag}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	73	8

Tabela 2: Resultados de Volume de Poros.

Catalisador	Volume total de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Volume de microporos ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
ZnO	0,006460	0,001103
$\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$	0,009794	0,000786
$\text{TiO}_2$	0,02651	0,003830
$\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	0,02798	0,003138
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0,1257	0,007858
$\text{Ag}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	0,1196	0,003985

Os resultados das análises por redução à temperatura programada (tabela 3 e figura 1) mostraram que quando  $\text{Ag}_2\text{O}$  está impregnado no óxido semiconductor, ele reduz-

se a uma temperatura mais baixa do que quando puro. A maior influência do suporte ocorreu para  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , com a redução do óxido de prata  $79^\circ$  abaixo do valor quando puro. Os óxidos suporte também foram influenciados, apesar do baixo teor de redução (cerca de 1%). O teor de redução aumentou sensivelmente, assim como a temperatura de início. Apesar de iniciarem a redução a uma temperatura mais alta, a redução é mais rápida pois o aumento da temperatura de máximo de redução é menos acentuada, excessão para o óxido de zinco cujo máximo ocorre em temperatura menor do que quando puro.

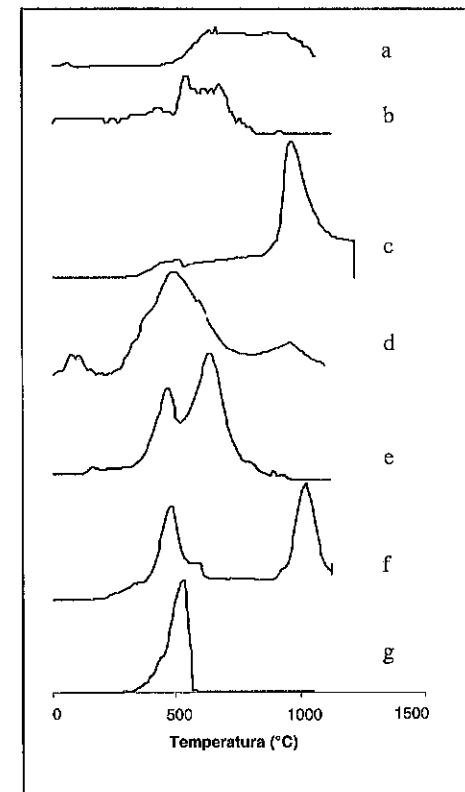


Figura 1 - Perfis de Redução à Temperatura Programada: a)  $\text{TiO}_2$ , b)  $\text{ZnO}$ , c)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , d)  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , e)  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$ , f)  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , e g)  $\text{Ag}_2\text{O}$

Os resultados dos testes de degradação, obtidos por cromatografia gasosa, estão apresentados nas tabelas 4 a 9, que mostram bateladas de 48 horas, junto com temperatura e a porcentagem de degradação de cada amostra, em testes realizados com os catalisadores suspensos em solução de etanol a 10g/L. Não foi observada a formação de sub-produto, ocorrendo mineralização total do efluente, nas condições utilizadas, para todos os catalisadores testados.

Tabela 3: Redução à Temperatura Programada

Catalisador	Temperatura (°C)			
	Início	Máximo	Início	Máximo
Ag <sub>2</sub> O	334	502	-	-
ZnO			478	627
Ag <sub>2</sub> O/ZnO	325	445	536	598
TiO <sub>2</sub>			460	659
Ag <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub>	286	507	812	873
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	754	962
Ag <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	255	454	844	975

Nas tabelas 4 e 5, estão os resultados de degradação do etanol com óxido de zinco como fotocatalisador. Pode-se observar uma melhor eficiência na degradação do etanol pelo catalisador impregnado com prata, apesar de não acentuada.

Tabela 4. Catalisador ZnO.

Amostra	Tempo, h	Temperatura °C	% Degradação
1	0	26	0,0
2	6	26	21,4
3	18	26	32,5
4	24	26	39,4
5	30	25	40,8
6	42	25	41,4
7	48	26	47,0

Tabela 5. Catalisador Ag<sub>2</sub>O/ZnO

Amostra	Tempo	T°C	% Degradação
1	0	25	0
2	6	25	19,4
3	18	26	26,6
4	24	26	42,4
5	30	26	42,6
6	42	26	48,5
7	48	26	50,3

Já nos catalisadores com TiO<sub>2</sub>, houve um melhor desempenho para o óxido semicondutor puro, tabelas 6 e 7, a impregnação com óxido de prata reduziu sua atividade, tornando a degradação mais lenta durante toda a batelada.

Tabela 6. Catalisador TiO<sub>2</sub>.

Amostra	Tempo	T°C	% Degradação
1	0	26	0,0
2	6	26	27,7
3	12	26	36,0
4	24	25	37,0
5	30	25	45,4
6	36	25	44,6
7	48	25	46,0

Nos catalisadores com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, tabelas 8 e 9, a introdução do óxido de prata não altera a atividade do óxido semicondutor, apesar do valor final ser alcançado mais rapidamente.

De um modo geral os resultados mostraram que mesmo sob irradiação visível de baixa intensidade há degradação fotocatalítica de etanol, sem produção de compostos intermediários. Nimlos et al. (1) encontraram ácido acético e acetaldeído como subproduto, em degradação sob irradiação UV. Os resultados obtidos também diferem dos encontrados por Muggli et al. (5) que encontraram

acetaldeído, acetato de etila, ácido fórmico e formaldeído, como intermediários. Mostrando que a radiação de baixa energia pode ser usada em sistemas de degradação fotocatalítica, o que torna o processo atraente para utilização em mineralização de efluentes naturais.

Tabela 7. Catalisador Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>.

Amostra	Tempo	T°C	% Degradação
1	0	26	0,0
2	6	26	24,0
3	12	26	27,1
4	24	26	31,7
5	30	26	34,5
6	36	26	36,3
7	48	26	39,2

Tabela 8. Catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Amostra	Tempo	T°C	% Degradação
1	0	26	0
2	6	26	22,9
3	12	25	23,1
4	24	26	29
5	30	26	29,6
6	36	26	36,2
7	48	26	44

Autores como Zhang et al. (6), Herrmann et al. (7) e Lee et al. (8) modelaram a decomposição fotocatalítica sob luz UV segundo mecanismo Langmuir-Hinshelwood (L-H), com cinética de pseudoprimeira ordem. Para luz visível há um conceito de que o par reagente-catalisador influencia na cinética da reação, podendo ocorrer sistemas com ordem zero ou de primeira ordem (9). Dessa foi proposto o ajuste de Cinética L-H para reação de primeira ordem, segundo a equação (1):

$$\ln(C_0/C) = k_{ap} \cdot t \quad (1)$$

Onde C<sub>0</sub> é a concentração inicial do etanol; C a concentração em cada instante; k<sub>ap</sub> - velocidade específica da reação e t o tempo.

Tabela 9. Catalisador Ag<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Amostra	Tempo	T°C	% Degradação
1	0	26	0,0
2	6	26	22,9
3	18	26	29,8
4	24	26	29,5
5	30	25	41,6
6	42	25	44,6
7	48	26	45,0

A partir dos dados de degradação fotocatalítica foi verificado que os dados experimentais ajustavam-se ao modelo cinético proposto. Os resultados obtidos para k<sub>ap</sub> encontram-se na tabela 10. Tendo sido obtido bom coeficiente de correlação linear para todos os ajustes (acima de 0,985), podemos afirmar que a degradação fotocatalítica de etanol sob irradiação visível segue cinética de pseudoprimeira. Esses resultados estão coerentes tanto com os obtidos na caracterização quanto no teste fotocatalítico, o que evidenciou a semelhança entre os diversos catalisadores testados. Santana (8) encontrou ajuste ao modelo L-H sob irradiação visível mas apenas para alguns pares corante-catalisador utilizados no trabalho.

Tabela 10: Velocidade Específica Aparente para Reação de Pseudo Primeira Ordem

Catalisador	k <sub>ap</sub> (h <sup>-1</sup> )
ZnO	0,0141
Ag <sub>2</sub> O/ZnO	0,0169
TiO <sub>2</sub>	0,0071
Ag <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub>	0,0090
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0075
Ag <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0055



### Conclusões

As análises textural e de redução à temperatura programada mostraram que os óxidos semicondutores n, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TiO<sub>2</sub>, têm propriedades semelhantes que são confirmadas pelos resultados de degradação fotocatalítica do etanol. Ficou evidente que apesar de substancialmente mais lenta quando comparado com utilização de radiação UV, o processo com irradiação com luz visível e lâmpada compacta de 26W pode ser usado para degradação de efluentes naturais de indústrias que facilitaria o uso em condições práticas.

O ajuste cinético ao modelo L-H de pseudoprimeira ordem mostrou que o processo de degradação segue mecanismo parecido ao com irradiação UV. Os valores de k<sub>ap</sub>, com excessão dos testes com óxido de zinco, apresentam a mesma ordem de grandeza. Novamente a semelhança entre os óxidos semicondutores estudados justifica os resultados encontrados.

Um resultado importante é a total mineralização do efluente degradado, isto é não há presença de subprodutos.

### Referências Bibliográficas

1. M.R. Nimios; E.J. Wolfrum; M.L. Brewer; J. Fennell; G. Bintiner. *Environment Sci. Technol.* **1996**, *30*, 3112.
2. S.J. Hwang; D. Raftery. *Catalysis Today.* **1999**, *49*, 353-361.
3. J.M. Herrmann; H. Tahiri; Y. Aitichou; G. Lassaleta; A.R. Gonzaleselipe; A. Fernandes. *Applied Catalysis B: Environment*, **1997**, *13*, 219-228.
4. D.S. Muggli; K.H. Lowery; J.L. Falconer. *Journal of catalysis*, **1998a**, *180*, 111-112.
5. D.S. Muggli; J.T. McCue; J.L. Falconer. *Journal of catalysis*, **1998b**, *173*, 470-483.
6. F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, **1998**, *15*, 147-156.
7. J. -M., Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-ichou, *Applied Catalysis B: Environmental*, **1997**, *13*, 219-228.
8. B. -N. Lee, W. -D. Liaw, J. -C. Lou, *Environmental Engineering Science*, **1999**, *16*, 3, 165-175.
9. V. S. Santana, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2002.



## REDUÇÃO SELETIVA DE NO COM CH<sub>4</sub> EM PRESENÇA DE OXIGÊNIO

Ione M. Balbich\* e Rogério M. Dallago\*\*

\*Instituto de Química - UFRGS - Av. Bento Gonçalves 9500 - Bairro Agronomia - 1501-970 POA-RS -Brasil  
dallago@uri.com.br

\*\*Departamento de Química - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e Missões - URI - Av. Sete de Setembro 1621- 99700-000 - Erechim-RS -Brasil dallago@uri.com.br

\*\* Departamento de Físico-Química - Universidade de Caxias do Sul - UCS, Francisco Getúlio Vargas, 1130, CEP 95.070-560 Caxias do Sul - RS - Brasil

### Resumo-Abstract

Foram preparados catalisadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando precursores organometálicos; [Pd(acac)<sub>2</sub>] e [M(CO)<sub>2</sub>] (M= W, Mo). Os compostos metálicos foram depositados via reação fotoquímica. Os resultados de dispersão obtidos por quimissorção de H<sub>2</sub> mostram haver uma elevada interação Pd-M. Os catalisadores foram avaliados para a reação de redução seletiva de NO com CH<sub>4</sub> em presença de O<sub>2</sub>, em condições estequiométricas (R = 1) e oxidantes (R < 1). Os melhores resultados de atividade foram observados para R = 1. A menor atividade para decomposição do NO com R < 1 destaca o efeito inibidor do O<sub>2</sub>, devido a sua ação competitiva com o NO pelos sítios ativos. A tendência de atividade observada (Pd<sub>SiM</sub> > Pd<sub>SiM</sub>W > Pd<sub>SiM</sub>Mo) sugere que a reação está se processando exclusivamente sobre átomos de Pd.

The catalysts Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared from the organometallic precursors [Pd(acac)<sub>2</sub>] and [M(CO)<sub>2</sub>] (M= W, Mo). The metalcarbonyl compounds were supported via photochemical reaction. The dispersion results show a high Pd-M interaction. The catalysts were evaluated to the reaction NO selective reduction with CH<sub>4</sub> in the presence of O<sub>2</sub>, under stoichiometric (R = 1) and oxidant (R < 1) conditions. The best results were obtained for R = 1 confirming the O<sub>2</sub> inhibited effect, due to its competitive action with the NO for the active sites. The observed activity's tendency (Pd<sub>SiM</sub> > Pd<sub>SiM</sub>W > Pd<sub>SiM</sub>Mo) suggest that the reaction proceeds on the Pd atoms.

### Introdução

O emprego de hidrocarbonetos (HCs) como agentes promotores na redução seletiva de NO, tem como marco histórico os trabalhos pioneiros desenvolvidos, independentemente, por Iwamoto<sup>1</sup> e por Held e col<sup>2</sup>, no início da década de 90. Ambos autores demonstraram que a atividade do catalisador Cu-ZSM5, para a remoção de NO, podia ser melhorada significativamente pela adição de pequenas quantidades de hidrocarbonetos (alcenos e alcenos), mesmo em presença de excesso de oxigênio molecular (condição adversa à relação quase estequiométrica exigida pelos catalisadores tradicionais de três vias). Segundo a literatura, as elevadas temperaturas (> 400 °C), por favorecerem a reação de

combustão do hidrocarboneto com o oxigênio molecular (HC + O<sub>2</sub>), minimizam a remoção de NO<sup>3</sup>.

Nesta última década, a atividade e seletividade desta reação, considerando diferentes hidrocarbonetos (HCs)<sup>4,12</sup>, catalisadores (óxidos, metais de transição e metais nobres suportados ou não...)<sup>6,18</sup>, suportes<sup>10</sup> e, principalmente, a influência do O<sub>2</sub><sup>13, 20</sup> foi exaustivamente estudada na literatura. Apesar de muitos estudos sobre este tema, ainda existem dúvidas a respeito do mecanismo ideal para esta reação, especialmente quando a reação se processa em presença de oxigênio molecular (O<sub>2</sub>). Em ausência de O<sub>2</sub>, a reação ocorre através de um mecanismo redox, onde o NO se decompõe a N<sub>2</sub> sobre os sítios previamente reduzidos durante a oxidação do hidrocarboneto, a qual

se processa removendo o oxigênio superficial (Pd-O • Pd). Quando o oxigênio molecular está presente, este mecanismo redox atribui como etapa chave/limitante, para a decomposição do NO, a competição do NO com o O<sub>2</sub> pelos sítios ativos<sup>13,17,21,24</sup>. Outros autores mencionam a formação de diferentes intermediários no decorrer das reações de oxidação do HC e redução do NO, tais como hidrocarbonetos parcialmente oxidados<sup>13, 25, 26</sup> e depósitos carbônicos<sup>27,28</sup>, aos quais atribui-se a função de consumir oxigênio, independente da procedência (O<sub>2</sub> ou NO). O NO<sub>2</sub> também foi considerado, uma vez que, em presença de O<sub>2</sub>, sua formação é praticamente inevitável, mesmo a temperatura ambiente.<sup>11, 16, 17, 21, 29</sup>

Quanto à seletividade ao NO na presença de oxigênio, dois grupos de agentes redutores foram identificados: os *seletivos* (reagem preferencialmente com o NO) e os *não seletivos* (reagem preferencialmente com o O<sub>2</sub>). Neste contexto, Matsumoto e col.<sup>8</sup> relataram que, independente do número de carbono, as olefinas são muito mais seletivas que as parafinas. O efeito positivo dos chamados agentes redutores seletivos (alcenos e alcinos) também foi observado por Sato e col.<sup>30</sup> O metano (CH<sub>4</sub>), mesmo sendo considerado, junto com o H<sub>2</sub> e CO, um agente redutor não seletivo (exceto em certas condições especiais, onde é classificado como um agente redutor seletivo<sup>32,33</sup>) é, entre os hidrocarbonetos, o que apresenta maior viabilidade de emprego em escala comercial. Principalmente, devido as grandes reservas mundiais de gás natural e ao seu emprego como fonte de energia (automóveis e centrais termoelétricas), onde aparece, junto ao NO, como um dos principais poluentes no sistema de exaustão<sup>31,32</sup>.

O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência de ambos promotores (Mo e W) na redução seletiva do NO com CH<sub>4</sub> em presença de oxigênio molecular, em condições oxidantes, estequiométrica e redutoras.

### Experimental

#### Preparação dos Catalisadores

##### Impregnação de Paládio

O catalisador de Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi preparado empregando uma solução de acetilacetato de paládio em benzeno e γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rhône-Poulenc, 96 m<sup>2</sup>/g). O sólido e a solução foram deixados em contato, sob agitação mecânica, por 24 horas a temperatura ambiente. Após a impregnação, o líquido foi removido e o sólido seco em fluxo de N<sub>2</sub>. Posteriormente, o sólido foi calcinado em ar sintético a 300 °C por 2 horas, seguido de redução em fluxo de H<sub>2</sub> a 500 °C por 10 horas (sinterização) - (Pd<sub>int</sub>).

##### Impregnação do Molibdênio (Mo) e do Tungstênio (W)

O Mo e o W foram impregnados via reação fotoquímica<sup>34</sup>. Uma solução de hexano contendo Mo ou W, [M(CO)<sub>6</sub>] e o suporte Pd<sub>int</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (relação M-paládio de 2:1) foi irradiada com luz UV (λ > 220 nm)

por 6 horas consecutivas. A reação foi processada a temperatura ambiente e em atmosfera inerte (Ar).

Após a impregnação, os catalisadores foram decompostos por 2 horas a 450°C em vácuo. Depois de resfriados a temperatura ambiente e em vácuo, foram armazenados em atmosfera inerte (Ar). Previamente a reação, o suporte foi ativado a 300°C por 1 hora em fluxo de H<sub>2</sub>.

#### Caracterização

##### Análise Química

O teor metálico para todos os catalisadores foi obtido por espectroscopia de Absorção Atômica (EAA).

##### Quimissorção de Hidrogênio

As medidas de quimissorção de H<sub>2</sub> foram conduzidas em um equipamento volumétrico, empregando pulsos com diferentes pressões de H<sub>2</sub> (60 - 270 torr), a temperatura ambiente.

As amostras foram previamente tratadas em fluxo de H<sub>2</sub> a 300 °C por 1 hora, e sob vácuo na mesma temperatura durante 18 - 20 horas e, posteriormente, resfriadas em vácuo a 25 °C. Mediram-se duas isotermas de adsorção, seguindo o método descrito por Benson *et al.*<sup>35</sup>. A segunda isoterma foi obtida após 30 minutos sob vácuo a 25 °C. A fração de paládio exposta (Pd<sub>s</sub>/Pd) foi calculada a partir da diferença entre as duas isotermas extrapoladas a pressão nula, assumindo uma razão H<sub>2</sub>livre/Metal de 1:1.

##### Atividade Catalítica

As reações catalíticas para a redução seletiva de NO com CH<sub>4</sub> em presença de oxigênio foram conduzidas empregando distintas relações Metano : Oxigênio Molecular: [O<sub>2</sub>] < 2[CH<sub>4</sub>] e [O<sub>2</sub>] > 2[CH<sub>4</sub>].

A reação foi estudada em função da temperatura (350 a 550 °C), utilizando uma mistura reacional NO + CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> com diferentes estequiometrias: redutora (R > 1), estequiométrica (R = 1) e oxidante (R < 1), onde R = 4 [CH<sub>4</sub>] / [NO] + 2[O<sub>2</sub>]. As distintas composições de alimentação do reator foram obtidas mediante mistura em fluxo, de duas correntes independentes: uma contendo CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> e outra contendo NO, ambas com balanço em hélio. As vazões individuais foram ajustadas em função da estequiometria pré-estabelecida, respeitando a vazão total de 100 mL/min. A massa de catalisador empregada foi de 80 mg. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica (DCT). Anterior a análise, os produtos da reação foram separados empregando duas colunas tipo Porapak Q. Uma (1/8 x 6 m) operando a -10 °C para a separação de NO, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> e outra (1/8 x 2.4 m) operando a 60 °C para o N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Previamente a reação os catalisadores foram ativados em atmosfera reacional a 350 °C, por 50 minutos.

## Resultados e Discussão

### Caracterização

A tabela I apresenta os valores de teor metálico, dispersão e tamanho de partículas de Pd obtidos para os diferentes catalisadores.

Tabela I. Resultados de Caracterização: Teor metálico e Quimissorção de H<sub>2</sub>

Catalisador	% Metal			Pd/Pd	dp(nm) <sup>a</sup>
	Pd	W	Mo		
Pd <sub>int</sub>	0.87	-	-	0.40	2.8
Pd <sub>int</sub> Mo	0.87	-	1.0	0.28	-
Pd <sub>int</sub> W	0.87	0.64	-	0.24	-

As diminuições na capacidade de quimissorver H<sub>2</sub> (tabela I) e CO (figura 1) observadas para os catalisadores Pd<sub>int</sub>Mo e Pd<sub>int</sub>W, em relação ao seu precursor Pd<sub>int</sub>, é atribuída à interações do tipo Mo-Pd e W-Pd. As diferenças observadas nos valores de dispersão sugerem um acentuado grau de interação Me-Pd.

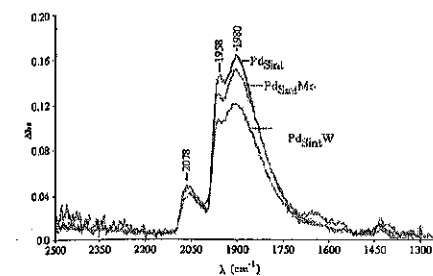


Figura 1 - Espectros de Infravermelho de CO adsorvido sobre os catalisadores Pd<sub>int</sub>, Pd<sub>int</sub>Mo e Pd<sub>int</sub>W.

### Ensaios Catalíticos

#### Estequiometria da Mistura Reacional

Na tabela II encontra-se de forma detalhada a composição das diferentes misturas reacionais estudadas.

Tabela II. Composição das Misturas Reacionais

Estequiometria [O <sub>2</sub> ] < 2[CH <sub>4</sub> ]	R*	CH <sub>4</sub> (ppm)	O <sub>2</sub> (ppm)	NO (ppm)
Redutora (R > 1)	1,48	1710	2180	260
Estequiométrica (R = 1)	1	450	600	600
Oxidante (R < 1)	0,74	250	280	790

\* relação de componentes redutores e oxidantes: R = 4 [CH<sub>4</sub>] / [NO] + [O<sub>2</sub>].

Os resultados foram analisados considerando a relação metano:oxigênio empregada na elaboração da composição da mistura reacional. Dentro deste contexto, os ensaios foram subdivididos em: *ausência* ([O<sub>2</sub>] < 2[CH<sub>4</sub>]) e *presença* ([O<sub>2</sub>] > 2[CH<sub>4</sub>]) de excesso de oxigênio molecular (O<sub>2</sub>).

#### Redução Seletiva de NO com CH<sub>4</sub> em ausência de excesso de oxigênio molecular ([O<sub>2</sub>] < 2[CH<sub>4</sub>])

Ao analisar os resultados obtidos com esta relação metano:oxigênio ([O<sub>2</sub>] < 2[CH<sub>4</sub>]), deve-se considerar que: *i*) independente da estequiometria (balanço de massa), haverá um excesso de CH<sub>4</sub> em relação ao O<sub>2</sub>, presente na mistura reacional; *ii*) a este excesso de metano, considerando uma combustão total, restará o NO como fonte alternativa de oxigênio para sua oxidação.

Os valores de atividade para as conversões de NO e CH<sub>4</sub>, apresentaram variações significativas em função da composição da mistura reacional estudada, sendo a combustão do metano a reação predominante em todos os casos (tabela III).

Tabela III. Valores de Atividade na remoção de NO, oxidação de CH<sub>4</sub> e Seletividade a N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O. Catalisador Pd<sub>int</sub>, a 450 °C.

Parâmetros	Composição da Mistura Reacional		
	R > 1	R = 1	R < 1
Conversão NO	55%	31%	14%
Conversão CH <sub>4</sub>	75%	85%	89%
Consumo O <sub>2</sub>	85%	88%	93%
Seletividade N <sub>2</sub>	100%	51%	39%
Seletividade N <sub>2</sub> O	0	49%	61%

Os resultados apresentados são significativos, principalmente se considerarmos que mesmo tendo oxigênio molecular disponível (em nenhuma composição foi observado 100% de consumo de O<sub>2</sub>), o catalisador apresentou para todas as composições ensaiadas atividade para a redução do NO (tabela III). A maior quantidade de NO convertido (186 ppm), foi observada para a composição estequiométrica (R=1). Esse resultado está coerente com a literatura, que considera esta a condição experimental mais favorável para a eliminação de NOx em correntes de exaustão de fontes móveis, pelos atuais catalisadores de três vias<sup>36</sup>.

A composição redutora, por ser a mais adversa (das três estequiometrias possíveis) em relação a um sistema de exaustão real, foi ensaiada somente com o catalisador Pd<sub>int</sub>, e teve como finalidade, enriquecer o estudo comparativo entre as diferentes estequiometrias avaliadas para a mistura reacional. As demais composições, estequiométrica e oxidante, foram ensaiadas para todos os catalisadores.

Os resultados referentes aos catalisadores Pd<sub>50</sub>, Pd<sub>50</sub>W e Pd<sub>50</sub>Mo, estão representados na figura 2.

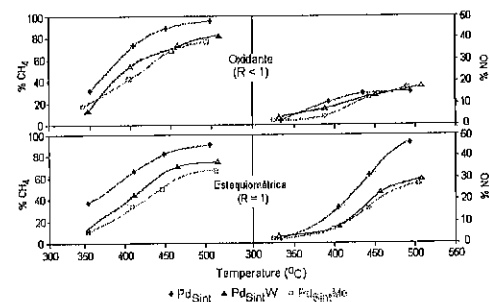


Figura 2- Evolução das atividades para decomposição do NO e oxidação do CH<sub>4</sub> em função da temperatura reacional.

A tendência de atividade observada para as duas reações é a mesma para ambas estequiometrias (Pd<sub>50</sub> > Pd<sub>50</sub>W > Pd<sub>50</sub>Mo). Entre as duas estequiometrias, as principais diferenças são observadas para a decomposição do NO. Sendo a decomposição do NO, considerada uma reação competitiva entre o NO e o O<sub>2</sub> pelos sítios ativos, a maior quantidade de oxigênio total, em relação à concentração de metano (composição oxidante) é uma propriedade desfavorável ao NO.

Entre os sistemas bimetalicos, o catalisador Pd<sub>50</sub>W apresentou os melhores resultados de atividade para ambas reações. No entanto, sua atividade, bem como a do catalisador Pd<sub>50</sub>Mo, foi significativamente inferior (principalmente para R = 1) a do catalisador monometálico de paládio (Pd<sub>50</sub>), a partir do qual ambos sistemas bimetalicos foram preparados. Está mesma tendência de atividade (Pd<sub>50</sub> > Pd<sub>50</sub>W > Pd<sub>50</sub>Mo) foi observada para a combustão do metano (CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> = 1:2) em um estudo prévio, onde a atividade foi vinculada apenas aos átomos de Pd.

Resultados Cinéticos

As energias de ativação aparente (Ea) foram calculadas a partir de gráficos de Arrhenius (figura 3).

Os valores de energia de ativação aparente (Ea), obtidos para os diferentes catalisadores a partir de gráficos de Arrhenius, encontram-se descritos na tabela IV.

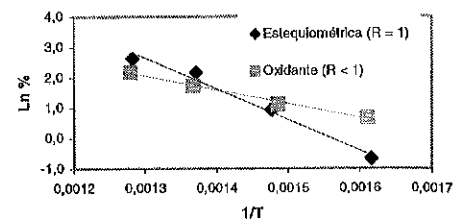


Figura 3. Gráfico de Arrhenius para as Energias de Ativação Aparente (Ea). Catalisador Pd<sub>50</sub>W.

Tabela IV. Energias de Ativação Aparente (Ea) para o NO na redução seletiva do NO + CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>.

R	Catalisador - Ea (Kcal/mol)		
	Pd <sub>50</sub>	Pd <sub>50</sub> W	Pd <sub>50</sub> Mo
R = 1	24,5	23,4	25,6
R < 1	9,8	10,6	12,4

Valores distintos de Ea são observados para um mesmo catalisador em relação à estequiometria estudada (Ea<sub>R=1</sub> < Ea<sub>R<1</sub>). No entanto, valores similares de Ea são observados para a mesma estequiometria. Esta similaridade nas Ea, é um forte indicativo da existência de um único mecanismo reacional para todos os catalisadores, para a mesma composição. Ou seja, que esta reação se processa igualmente sobre todos os catalisadores, independente de suas composições (Pd ou Pd-W/Mo).

Por outro lado, os diferentes valores de Ea observados entre as distintas composições estequiométricas, sugerem a existência de mecanismos reacionais diferentes. Os menores valores de Ea (tabela IV) observados para a composição oxidante, sugerem a existência de um efeito promotor que favorece a decomposição do NO, provavelmente mediante a formação do intermediário NO<sub>2</sub><sup>13,21,22</sup>. No entanto, a menor conversão de NO resalta o efeito inibidor do O<sub>2</sub> sobre o NO.

Em resumo, a tendência observada para os valores de atividade para as reações de combustão do metano e decomposição do NO (mesma tendência observada para ambas reações e, principalmente, com a obtida para ensaios de combustão do metano (não apresentados aqui)), associada aos valores de Ea, sugerem que:

\*a atividade para o NO esta diretamente vinculada a reação do metano, ou seja, aos átomos de paládio superficiais (Pd<sub>50</sub> > Pd<sub>50</sub>W > Pd<sub>50</sub>Mo);

\*a combustão do metano é a reação governante na redução seletiva do NO com metano em presença de O<sub>2</sub>;

\*o mecanismo mais adequado para esta reação (NO + CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>) é uma mistura de outros dois mecanismos propostos, independentemente, por Hamada e col<sup>16,21</sup> e por Burch e col<sup>19,21,22</sup>.

Burch e col.<sup>19,21,22</sup> consideram um mecanismo redox, dividido em duas etapas (reações) básicas:

i) oxidação do CH<sub>4</sub> sobre a superfície Pd-O (considerada a fase ativa para esta reação). Durante a reação de oxidação, o oxigênio superficial é consumido e átomos de paládio metálico (Pd<sup>0</sup>) são gerados.

ii) adsorção/dissociação do NO sobre os átomos de Pd<sup>0</sup>.

Hamada e col.<sup>17,20</sup> consideram que a primeira etapa desta reação é a oxidação do NO a NO<sub>2</sub>. Eles mencionam três importantes parâmetros para que a reação ocorra: i) ativação do hidrocarboneto (HC), ii) ativação do oxigênio e iii) reação seletiva dos intermediários de HC com NOx em presença de O<sub>2</sub>.

Em ambos mecanismos, a competição entre as moléculas de monóxido de nitrogênio e oxigênio molecular (O<sub>2</sub>) pelos sítios ativos (superfície metálica do catalisador - Pd<sup>0</sup>), é considerada como a etapa chave (limitante) da reação de decomposição do NO. A tal ponto que, em presença de uma alta concentração de O<sub>2</sub> observa-se a inibição total da reação de decomposição do NO (figura 4).

Redução Seletiva de NO com CH<sub>4</sub> em presença de excesso de O<sub>2</sub> ([O<sub>2</sub>] > 2[CH<sub>4</sub>])

Neste ensaio, onde a concentração de oxigênio molecular [O<sub>2</sub>] empregada, é superior a necessária para oxidar todo o metano, a única condição possível é a oxidante (R < 1).

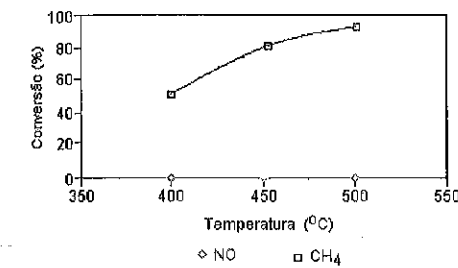


Figura 4- Reação NO + CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> em presença de excesso de oxigênio molecular ([O<sub>2</sub>] > 2[CH<sub>4</sub>]). Catalisador Pd<sub>50</sub>.

Nesta condição experimental, independente do catalisador avaliado, somente observou-se atividade para a reação de combustão do metano.

Conclusões

Os resultados mostraram que a reação predominante para todos os catalisadores, independente da estequiometria avaliada, foi a combustão do metano. A atividade para ambas reações se vê significativamente afetada pela presença de molibdênio e tungstênio (Pd<sub>50</sub> > Pd<sub>50</sub>W > Pd<sub>50</sub>Mo), principalmente em condições estequiométricas, sugerindo, que ambas reações se processam predominantemente sobre átomos de Pd superficiais.

A similaridade da tendência apresentada pelos valores de atividade com os observados para o ensaio de combustão do metano (não descritos aqui), além de reafirmar o que foi dito acima, sugere que a combustão do metano é a reação governante na redução seletiva do NO + CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>, estando a atividade para o NO, diretamente vinculada a reação do metano. Além disso, que esta reação se processa mediante um mecanismo redox, tendo, de acordo com as Ea, como reação intermediária a oxidação do NO a NO<sub>2</sub>, a qual atua favoravelmente na cinética deste mecanismo e apresentando como etapa limitante na atividade para o NO, sua competitividade com o oxigênio molecular. Em presença de elevadas concentrações de O<sub>2</sub> ([O<sub>2</sub>] > 2[CH<sub>4</sub>]), o ensaio não apresentou atividade para o NO.

Agradecimentos

FAPERGS, CAPES, CONICET e ANPCyT

Referências Bibliográficas

- Iwamoto, M.; Proceedings of Meeting of Catalytic Technology for Removal of Nitrogen Monoxide, Tokyo, Japan, 1990, p.17.
- Heid, W.; König, A.; Richter, T. and Puppe, L., SAE paper No. 900496, 1990.
- Iwamoto, M.; Mizuno, N. and Yahiro, H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1992, 75, 1285.
- Sato, S.; Yuu, H.; Yahiro, H.; Mizuno, N. and Iwamoto, M., *Appl. Catal.*, 1991, 79, L1.(63)
- Iwamoto, M.; Weitkamp, J.; Karger, H.G.; Pfeifer, H.; Holderich, W., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 84, 1395.
- Armor, J. N., *Catal. Today*, 1995, 26, 47.
- Amirnazmi, A.; Benson, J. E. and Bodart, M., *J. Catal.* 1973, 30, 55.
- Matsumoto, S.; Yokota, K.; Doi, H.; Kimura, M.; Sekizawa, K.; Sasahara, S., *Catal. Today*, 1994, 22, 127.
- Bethke, K. A.; Alt, D. and Kung, M. C., *Catal. Lett.* 1994, 25, 37.
- Gervasini, A.; Carniti, P. and Ragaini, V., *Appl. Catal. B: Environ.*, 22, 201.

11. Schay, Z.; James, V. S.; Pál-Borbély, G.; Beck, A.; Ramaswamy, A. V. and Guczi, L., *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **2000**, *162*, 191.
12. Obuchi, A.; Ogata, A.; Takahashi, J.; Oi, J.; Branwenda, G. R. and Mizuno, K., *Catal. Today*, **1996**, *29*, 103.
13. Burch, R. and Millington, P. J., *Catal. Today*, **1995**, *26*, 185.
14. Burch, R. and Ramli, A., *Appl. Catal. B: Environ.*, **1998**, *15*, 63.
15. Burch, R. and Watling, *Catal. Lett.* **1996**, *37*, 51.
16. Hamada, H.; Kintaichi, Y.; Tabata, M.; Sasaki, M. and Ito, T., *Chem. Lett.* **1991**, *6*, 239.
17. Hamada, H.; Kintaichi, Y.; Sasaki, M.; Ito, T. and Tabata, M., *Appl. Catal.* **1991**, *75*, L1.
18. Miyadera, T., *Appl. Catal. B: Environ.*, **1993**, *2*, 199.
19. Burch, R. and Millington, P. J., *Catal. Today*, **1996**, *29*, 37.
20. Kumthekar, M. W. and Ozkan, U. S., *J. Catal.* **1997**, *171*, 45.
21. Burch, R., Millington, P. J. and Walker, A. P., *Appl. Catal. B: Environ.*, **1994**, *4*, 65.
22. Burch, R. and Watling, *J. Catal.* **1997**, *169*, 45.
23. Burch, R. and Scire, S., *Appl. Catal. B: Environ.*, **1994**, *3*, 295.
24. Cho, B., *J. Catal.* **1993**, *142*, 418, 1993.
25. Montreuil, C. and Shelef, M., *Appl. Catal. B: Environ.*, **1992**, *1*, L1.
26. Masuda, K.; Tsujimura, T.; Shinoda, K. and Kato, T., *Appl. Catal. B*, **1996**, *8*, 33.
27. Petunchi, J. and May, W., *Appl. Catal. B: Environ.*, **1993**, *2*, L17.
28. Obuchi, A.; Nakamura, M.; Ogata, A.; Mizuno, K.; Ohi, A. and Obuchi, A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, *16*, 1150.
29. Hamada, H., *Catal. Today*, **1994**, *22*, 21, 1994.
30. Sato, S.; Ukisu, Y.; Abe, A.; Yoshida, K., *Appl. Catal.* **1993**, *2*, 147.
31. Lunsford, J. H., in *Environmental Catalysis*, (Janssen, F. J. G. and van Santen, R. A., Eds.), *Catalytic Science Series -Vol. 1, Cap. 5*, Netherlands Institute for Catalysis Research, **1999**.
32. Lercher, J. A.; Bitter, J. H.; Steghuis, A. G.; van Ommen, J. G. and Seshan, K., in *Environmental Catalysis*, (Janssen, F. J. G. and van Santen, R. A., Eds.), *Catalytic Science Series -Vol. 1, Cap. 6*, Netherlands Institute for Catalysis Research, **1999**.
33. Oh, S. H.; Mitchell, P. J. and Siewert, R. M., in *Catalytic Control of Air Pollution Mobile and Stationary Sources*, (Silver, R. G.; Sawyer, J. E. and Summers, J. C., Eds.), *ACS Symp. Series 495 Cap. 2*, *Am. Chem. Soc.*, **1992**.
34. Baibich, I.M.; dos Santos, J.H.Z.; Sica, A.M. and Gigola, C.E. *J. Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *137*, 287.
35. Benson, J.; Wang, H. and Boudart M. *J. Catal.*, **1973**, *30*, 146.
36. Taylor, K. C., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1993**, *35(4)*, 457.



## Avaliação de Catalisadores à base de Hematita Sulfatada na Redução Seletiva de Óxidos de Nitrogênio com Propano

Hadma S. Ferreira<sup>1</sup>, Soraia J. Oliveira<sup>1</sup>, Leandro Martins<sup>2</sup>, Adriana S. Oliveira<sup>1</sup>, Ernesto A. Urquileta-González<sup>3</sup>, José Luis García Fierro e Maria do Carmo Rangel<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>GECCAT Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, CEP 40170-280, Salvador(Ba), Brasil. E-mail: \*mcarmona@ufba.br

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Caixa Postal 676, CEP 13565-905 São Carlos (SP), Brasil.

<sup>3</sup>Instituto de Catalisis y Petroleoquímica, CSIC, Campus UAM, Cantoblanco, 28049, Madrid, Espanha

### Resumo-Abstract

A redução catalítica seletiva (SCR) de óxido nítrico (NO) por hidrocarbonetos em presença de oxigênio tem sido extensivamente estudada como um processo promissor no controle das emissões de óxidos de nitrogênio (NOx) de fontes móveis e estacionárias. Vários catalisadores foram desenvolvidos e avaliados, incluindo zeólitas e zircônia sulfatada. Entre eles, a zircônia sulfatada mostrou alta atividade na SRC. Como os óxidos de ferro apresentam um custo mais baixo que a zircônia, é interessante investigar esses sólidos. Portanto, no presente trabalho, avaliou-se a atividade catalítica da hematita sulfatada na SCR de óxido nítrico com propano para formar nitrogênio. O efeito da natureza da fonte de sulfato (ácido sulfúrico, sulfato de amônio e sulfato de cobre) foi também investigado. Observou-se que o sulfato de cobre conduz à formação de sólidos com o mais baixo teor de enxofre e com a mais baixa área superficial específica e atividade. Por outro lado, o sulfato de amônio produz catalisadores com áreas superficiais elevadas e com a mais alta atividade catalítica, sendo a melhor fonte de sulfato para sulfatar hematita.

The selective catalytic reduction (SCR) of nitric oxide (NO) by hydrocarbons in the presence of oxygen has been extensively studied as a potential process in nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) emission control for diesel and lean-burn engines. Several catalysts have been developed and evaluated, including zeolites and sulfated-zirconia. Among them, the sulfated zirconia had showed high activity in the SCR. As iron oxide has costs lower than zirconia, it is interesting to investigate these solids. Therefore, in the present work, the catalytic activity of sulfated hematite was evaluated in the SCR of nitric oxide to nitrogen with propane. The effect of the sulfate source (sulfuric acid, ammonium sulfate and copper sulfate) on the catalyst performance was also investigated. It was found that copper sulfate leads to solids with the lowest sulfur content and the lowest specific surface area and activity. On the other hand, ammonium sulfate produces catalysts with high specific surface areas and the highest activity, being the better sulfate source to sulfating hematite.

### Introdução

A poluição do ar é um dos principais problemas nas áreas urbanas e industrializadas, onde o fluxo de ar limpo das áreas vizinhas não é suficiente para dispersar o acúmulo de poluentes. Diversos programas já foram implementados em vários países, a exemplo dos Estados Unidos da América e Japão, visando reduzir as emissões de poluentes [1]. Em todos os casos, os padrões de emissões desses poluentes tornaram-se cada vez mais rigorosos, exigindo tecnologias mais avançadas no controle da qualidade do ar.

Os óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre, hidrocarbonetos e monóxido de carbono, formados pelo processo de combustão de fontes móveis e estacionárias, têm contribuído em grande parte para as emissões de poluentes atmosféricos, causando danos a animais e plantas. Fenômenos de poluição global como a chuva ácida, smog fotoquímico e efeito estufa estão relacionados a emissões antropogênicas de óxidos de nitrogênio [2, 3, 4].

Em particular, os óxidos de nitrogênio são responsáveis por três dos maiores fenômenos de

poluição global [2]. O *smog* fotoquímico, a precipitação ácida e a poluição de água continental por espécies nitrato, assim como o gás estufa, estão associados a compostos de nitrogênio [3].

Nesse contexto, a catálise ambiental constitui uma das mais poderosas tecnologias no controle das emissões atmosféricas. A aplicação de sistemas catalíticos na redução ou eliminação de poluentes tem se mostrado eficiente e competitiva se comparada a outras tecnologias [3]. A redução catalítica seletiva, por exemplo, é usada para a remoção simultânea de poluentes em plantas industriais, permitindo a redução dos custos de processo. Dessa forma, os óxidos de nitrogênio podem ser convenientemente removidos juntamente com hidrocarbonetos, reagindo-se a mistura sobre catalisadores à base zeólitas ou de óxidos de zircônio, de alumínio, de estanho ou de titânio, tratados com ácido sulfúrico ou sulfato de amônio [2, 6-8, 11].

Nas últimas décadas, várias tecnologias têm sido propostas e aplicadas para reduzir as emissões de óxidos de nitrogênio, NOx (óxido nítrico, NO e dióxido de nitrogênio, NO<sub>2</sub>) de plantas industriais e do sistema de exaustão de automóveis [4]. A redução seletiva do óxido nítrico com hidrocarbonetos (SCR-HC), em atmosfera de oxigênio, tem sido extensivamente estudada como um processo promissor no controle das emissões de NOx [5].

Diversos catalisadores têm sido avaliados na redução de óxidos de nitrogênio por hidrocarbonetos, tais como sistemas à base de cobre ou ferro suportados em zeólitas do tipo ZSM-5 [5, 6, 7, 8, 9, 10]. Entre esses materiais, as zeólitas do tipo Cu-ZSM-5 foram extensivamente estudadas, por serem consideradas como catalisadores promissores. Entretanto, observou-se que esses sólidos apresentavam forte inibição da atividade catalítica em presença de oxigênio e uma leve inibição devido à presença de água [11].

Recentemente, mostrou-se que sólidos à base de zircônio sulfatado (sólido superácido) representavam uma alternativa promissora como catalisadores de SCR-HC [12]. Em particular, Figueras e col. [13] investigaram o efeito do íon sulfato na atividade de catalisadores Cu/ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub> na SCR de óxidos de nitrogênio com hidrocarboneto em atmosfera rica de oxigênio, mostrando as potencialidades desses sistemas. Dessa forma, esses materiais se apresentam como uma opção atrativa como catalisadores para a SCR-HC. Como os óxidos de ferro apresentam um custo mais baixo que o óxido de zircônio, é interessante investigar a atividade catalítica desses materiais. Em trabalho anterior Hayhurst e Lawrence [14] mostraram que os óxidos de ferro e o ferro metálico exibem atividade na redução de óxido nítrico (NO) e óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), usando monóxido de carbono como agente redutor. Por outro lado, Yamaguchi e col. [15] estudaram as propriedades de

óxido de ferro sulfatado e investigaram o mecanismo de geração de sítios ácidos fortes pela adição de pequenas quantidades do íon sulfato a hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), empregada na isomerização do ciclopropano.

Considerando esses aspectos, neste trabalho, foi avaliada a atividade catalítica de hematita sulfatada, na redução seletiva de óxido de nitrogênio com propano. Foi também investigado o efeito da fonte de enxofre na atividade catalítica desses sólidos.

### Experimental

#### Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados por técnicas de precipitação seguida de sulfatação.

Na obtenção das amostras de hematita, 250 mL de uma solução de nitrato de ferro foi adicionada, simultaneamente com 250 mL de uma solução 25% de hidróxido de amônio, através de bomba peristáltica, a um béquer contendo água, sob agitação magnética e à temperatura ambiente. A primeira solução foi preparada por dissolução de 0,25 mol (101,0 g) de nitrato férrico (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) em 250 mL de água. Após a adição completa dos reagentes, a solução permaneceu sob agitação durante 30 min e o pH final foi ajustado para 11, por adição de hidróxido de amônio. Em seguida, o sistema foi centrifugado (2000 rpm, 5 min). O gel obtido foi lavado com água até que todo a espécie nitrato fosse removida. O hidrogel obtido foi seco em estufa a 120°C, durante 12 h. O sólido foi moído, peneirado em 100 mesh e acondicionado em recipiente fechado.

Na sulfatação das amostras, seguiu-se o procedimento descrito por Parera [16]. O hidróxido de ferro, obtido na etapa anterior, foi disperso em soluções aquosas 1 M em ácido sulfúrico e mantido em repouso durante 3 h. Ao final desse período, os sólidos foram secos em estufa a 120°C, por 12 h e calcinados a 550°C, sob fluxo de ar, por 3 h. O material obtido foi denominado Amostra H-AS. O mesmo procedimento foi empregado, substituindo-se o ácido sulfúrico por sulfato de amônio e sulfato de cobre, obtendo-se as Amostras H-SA e H-SC respectivamente.

Foi também preparada uma amostra de hematita, sem sulfatação, para efeitos de comparação. Neste caso, a calcinação foi conduzida nas mesmas condições descritas, após o peneiramento do sólido.

#### Caracterização dos catalisadores

As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), medidas de área superficial específica (S<sub>g</sub>), medida do teor de enxofre e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

Os experimentos de difração de raios X foram realizados num equipamento Siemens, modelo D500, utilizando-se a radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,54051\text{Å}$ ), com

velocidade de varredura no goniômetro de 2 $^{\circ}$ (2 $\theta$ )/min e registrados no intervalo de 2 $\theta=10$ -90 $^{\circ}$ .

As medidas de área superficiais específicas foram realizadas em um aparelho Micromeritics, modelo TPD/TPO 2900. Utilizou-se uma massa de cerca de 0,30g da amostra, previamente aquecida em atmosfera de nitrogênio a 160°C, por 1h. As medidas foram conduzidas com uma mistura 30%N<sub>2</sub>/He, à temperatura do nitrogênio líquido, usando o método de BET (Brunnauer, Emmett e Teller).

Os experimentos de redução a temperatura programada foram realizadas em um equipamento Micromeritics, modelo TPD/TPO 2900, com detector de condutividade térmica. Nesses experimentos, foi utilizada uma massa de cerca de 0,80g da amostra, que foi submetida a um aquecimento programado (10 graus/min), acompanhando-se o consumo de hidrogênio de uma mistura 5%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, numa faixa de temperatura de 30 $^{\circ}$  a 1000 $^{\circ}$ C.

O teor de enxofre nas amostras foi determinado utilizando-se um analisador elementar da Carlo Erba modelo EA112. Uma massa de 0,15g da amostra foi introduzida em um tubo de quartzo e aquecida a 900°C, sob atmosfera de oxigênio. O produto da combustão foi separado em coluna PorapakQ, utilizando hélio como gás de arraste, e detectado por um detector de condutividade térmica a 65°C.

#### Avaliação dos catalisadores

A atividade catalítica das amostras foi avaliada na reação de redução catalítica de óxido nítrico com propano. Os experimentos foram conduzidos em um reator tubular, alimentado com fluxo contínuo e uma composição de alimentação de 0,3%NO, 1,8%O<sub>2</sub>, 0,3%C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e He balanço (v/v). Empregou-se uma vazão total da mistura gasosa de 50mL.min<sup>-1</sup> e 0,15 g do catalisador. A temperatura de reação foi variada na faixa 150°C a 500°C. Antes de cada avaliação catalítica, as amostras foram ativadas *in situ*, por aquecimento, sob fluxo de oxigênio, a 500°C, por 1h. Os produtos foram analisados em linha, com um cromatógrafo SHIMADZU modelo GC-17A, usando uma coluna capilar (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl, 30m x 0,32mm) e duas colunas empacotadas (Chromosorb 102 operando a -79°C e uma Hayesep D, ambas de 3m x 1,8"). A atividade catalítica foi calculada em função da conversão total de propano e da conversão de óxido nítrico em nitrogênio.

#### Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X mostraram que foram obtidas hematitas, em todos os casos, indicando que a sulfatação não alterou a natureza das fases presentes no

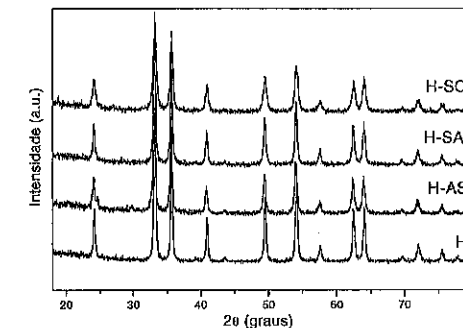


Figura 1. Difratograma de raios X da hematita (Amostra II).

sólido. A Figura 1 ilustra os padrões de difração bidos e a Tabela 1 mostra as distâncias interplanares calculadas em cada caso. Nota-se que não há variação nas distâncias interplanares devido à sulfatação, indicando que não houve penetração de nenhuma espécie na rede cristalina da hematita. A Tabela 2 mostra os resultados da análise do teor de enxofre das amostras. Observa-se que os teores de enxofre permaneceram próximos a 0,23%, quando se usou o ácido sulfúrico ou o sulfato de amônio como materiais de partida. Quando se empregou o sulfato de cobre, se obteve um sólido com menor conteúdo de enxofre, indicando que os outros materiais de partida são mais eficientes na geração de sólidos superácidos.

Tabela 1. Distâncias interplanares (d) encontradas para as amostras a base de hematita. Amostra H: hematita não sulfatada; Amostras H-AS, H-SA e H-SC: hematita sulfatada com ácido sulfúrico, sulfato de amônio e sulfato de cobre.

FICHA JCPDF n° 02-0915	d (Å) (± 0,5)			
	H	H-AS	H-SA	H-SC
Hematita				
3,66	3,70	3,70	3,70	3,70
2,69	2,71	2,67	2,67	2,67
2,51	2,49	2,49	2,46	2,46
2,20	2,20	2,20	2,20	2,17
1,83	1,84	1,84	1,86	1,86
1,69	1,67	1,67	1,67	1,68
1,48	1,46	1,47	1,48	1,49
1,45	1,45	1,44	1,45	1,45

As áreas superficiais específicas são mostradas também na Tabela 2. Antes da sulfatação, o sólido apresentou uma área típica da hematita, obtida por métodos de precipitação [17]. Após a sulfatação com sulfato de cobre, a área diminuiu, mas esse aumento não foi significativo, considerando o erro experimental da medida.

**Tabela 2.** Conteúdo de enxofre (S) e áreas superficiais específicas (Sg) dos catalisadores obtidos. Amostra H: hematita não sulfatada; Amostras H-AS, H-SA e H-SC: hematita sulfatada com ácido sulfúrico, sulfato de amônio e sulfato de cobre.

Amostras	S (%), ±0,05	Sg (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
H	0,00	21±2
H-AS	0,23	30±3
H-SA	0,23	26±3
H-SC	0,17	18±2

Nos demais casos, a área aumentou, mas também neste caso esse efeito também não foi significativo.

Os resultados de TPR mostraram que a sulfatação alterou o perfil de redução do óxido de ferro. Antes da sulfatação, a curva de redução apresentou dois picos, centrados a 350 e 650°C, relacionados à formação da magnetita e do ferro metálico respectivamente [18]. Após a sulfatação, o primeiro pico foi deslocado para temperaturas mais baixas, enquanto o segundo se estreitou, correspondendo a um menor consumo de hidrogênio. Isto indica que o processo de redução de hematita para formar magnetita ( $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ) foi facilitado pela presença de enxofre, enquanto a redução a ferro metálico foi dificultada. Os sólidos sulfatados mostraram ainda um pico adicional a cerca de 500°C, atribuído à redução do enxofre. A Figura 2 ilustra os perfis de redução obtidos.

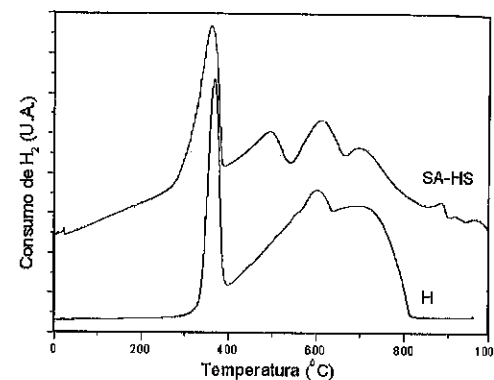
Os resultados da avaliação catalítica das amostras, na redução do óxido nítrico com propano (Figura 3), mostraram que a hematita não sulfatada é praticamente inativa na reação e que o enxofre cria sítios ativos no sólido, independentemente da fonte do enxofre. A presença de enxofre, na superfície dos catalisadores antes e após a reação, foi confirmada por XPS (Tabela 3), sugerindo que ele forma com o ferro, um sítio mais ativo que aquele existente na hematita sulfatada.

A temperaturas inferiores a 250°C, a conversão é desprezível, mas acima dessa temperatura, há um aumento acentuado desse parâmetro. O catalisador preparado com sulfato de amônio (Amostra H-SA) foi o mais ativo e aquele obtido com sulfato de cobre (Amostra H-SC) foi o menos ativo. A conversão mais

elevada, exceto no caso do sólido tratado com sulfato de cobre, foi observada a 350°C. A partir dessa

**Tabela 3.** Composição superficial dos catalisadores antes e após a reação. Amostra H: hematita não sulfatada; Amostras H-AS, H-SA e H-SC: hematita sulfatada com ácido sulfúrico, sulfato de amônio e sulfato de cobre. Energias de ligação (eV) e razão atômica na superfície do catalisador.

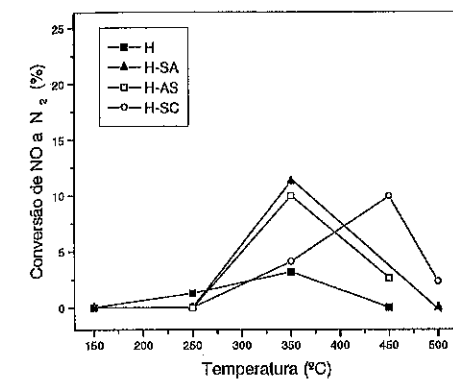
Amostras	Cu	Fe	S	O	Cu/Fe	S/Cu
	2p <sub>3/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	2p	1s		
H puro	-	710,6	-	529,9	-	-
H puro (usado)	-	710,6	-	529,8 (86) 531,0 (14)	-	-
H-AS	-	710,6	168,6	530,3 (67) 531,4 (33)	-	-
H-AS (usado)	-	710,6	168,6	530,3 (61) 531,4 (39)	-	-
H-SC	934,7	710,5	168,7	530,0 (63) 531,4 (37)	0,136	1,542
H-SC (usado)	934,9	710,6	168,8	530,1 (65) 531,6 (35)	0,320	0,672
H-SA	-	710,4	168,6	529,9 (70) 531,4 (30)	-	-
H-SA (usado)	-	710,2	168,5	529,8 (82) 531,5 (18)	-	-



**Figura 2.** Curvas de TPR dos catalisadores obtidos. Amostra H: hematita não sulfatada; Amostra H-SA: hematita sulfatada com sulfato de amônio.

temperatura, a conversão diminuiu acentuadamente, chegando a valores próximos a zero, no caso dos materiais obtidos com sulfato de amônio. Isto indica que acima de 350°C, o catalisador desativa, provavelmente por perda das espécies sulfato. É conhecido [19] que essa

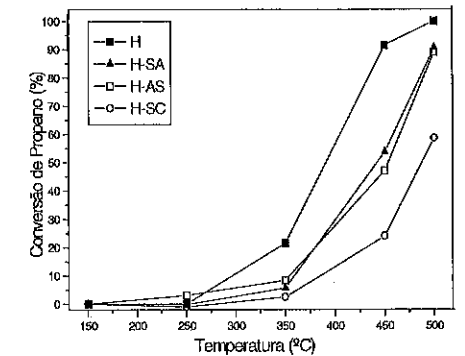
espécie tende a migrar da superfície, em temperaturas próximas a 500°C. No caso do material obtido com sulfato de cobre, a conversão máxima foi observada a 450°C, havendo uma diminuição da conversão a temperaturas mais elevadas. Isto sugere que os íons sulfato são de mais difícil remoção nesses sólidos, permanecendo a altas temperaturas.



**Figura 3.** Conversão de óxido nítrico a nitrogênio com propano sobre os catalisadores obtidos. Amostra H: hematita não sulfatada; Amostras H-SA, H-AS e H-SC: hematita sulfatada com sulfato de amônio, ácido sulfúrico e sulfato de cobre.

Os catalisadores obtidos foram mais ativos na oxidação do propano, como mostra a Figura 4. Neste caso, as amostras levaram a baixas conversões a temperaturas inferiores a 350°C, atingindo valores elevados nesta temperatura e acima dela. Nesta condição os catalisadores sulfatados foram menos ativos que a hematita não sulfatada (Amostra H), sugerindo que sulfato envenena os sítios ativos na oxidação. Acima de 350°C, supõe-se que ocorra a saída das espécies sulfato tornando o catalisador mais ativo. Em concordância com essa idéia, o material obtido com sulfato de cobre (Amostra H-SC) levou a aumento de conversão a partir de 450°C, temperatura a partir da qual sua atividade de redução diminuiu, devido à perda grupos sulfato.

A partir dos resultados de atividade catalítica, pode-se concluir que a hematita é ativa na oxidação do propano, nas condições de redução seletiva do óxido nítrico com esse hidrocarboneto. A conversão aumenta com a temperatura até 500°C, quando atinge valores próximos a 100%. Entretanto, esse catalisador é inativo na redução de óxidos de nitrogênio nas mesmas condições.



**Figura 4.** Conversão de propano sobre os catalisadores obtidos. Amostra H: hematita não sulfatada; Amostras H-SA, H-AS e H-SC: hematita sulfatada com sulfato de amônio, ácido sulfúrico e sulfato de cobre.

Sulfatando a hematita com ácido sulfúrico, sulfato de amônio ou sulfato de cobre, novos sítios catalíticos são criados, tornando o catalisador ativo na redução do óxido nítrico e menos ativo na oxidação do propano. Dessa forma, nota-se um compromisso entre a atividade redutora e oxidante do catalisador. De modo geral, os catalisadores obtidos são mais ativos na oxidação do propano.

O catalisador mais promissor é o sólido tratado com sulfato de amônio. Este material possui alto teor de enxofre, elevada área superficial específica e a maior capacidade redutora e oxidante, entre as amostras sulfatadas. Portanto, o sulfato de amônio é a fonte de enxofre mais adequada para se obter hematita sulfatada, ativa na redução seletiva de óxido de nitrogênio com propano.

#### Conclusões

Amostras de óxido de ferro, preparadas como hematita, são ativas na oxidação do propano e inativas na redução do óxido nítrico, nas condições de SCR de óxido nítrico com propano, na faixa de 250 a 500°C.

A sulfatação da hematita, com ácido sulfúrico, sulfato de amônio ou sulfato de cobre, conduz à formação de sólidos com diferentes áreas superficiais específicas e diferentes atividades catalíticas. Esses sólidos são ativos na redução do óxido nítrico e menos ativos na oxidação do propano, quando comparados à hematita não sulfatada. Esse comportamento pode ser explicado admitindo-se que a sulfatação cria sítios catalíticos ativos na redução de óxido nítrico e envenena os sítios ativos na oxidação. O sulfato de amônio é a fonte de enxofre mais adequada para se obter esses catalisadores. Ele produz um sólido com alto teor de enxofre, elevada área superficial específica

e a maior capacidade redutora e oxidante, entre as amostras sulfatadas.

#### Agradecimentos

HSF agradece ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida. Os autores agradecem à FINEP, FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro e à Tecumseh do Brasil, pelo fornecimento do gelo seco. Os autores agradecem também a Marcelo S. Batista pelo apoio durante a realização dos testes catalíticos.

#### Referências Bibliográficas

1. A.A. Cardoso; L.R.M. Pitombo Química Nova, **1992**, 15.
2. V. Indovina; M.C. Campa; D. Pietrogioconi Stud. Surf. Sci. Catal. **2000**, 130, 1439.
3. G. Delahay; B. Coq; S. Kieger; B. Neveu Catalysis Today, **1999**, 54, 431.
4. G. Centi; S. Perathoner Applied Catalysis A: General, **1995**, 132, 179.
5. P. Forzatti Catalysis Today, **2000**, 62, 51.
6. R. W. van den Brink; S. Booneveld; J.R. Peles; D.F. Bakler; M.J.F.M. Verhaak Applied Catalysis B: Environmental, **2001**, 32, 73.
7. J. Wei Advances in Catalysis, **1975**, 24, 57.
8. R.M. Heck; R.J. Farrauto Catalytic Air Pollution Control, van Nostrand Reinhold, New York, **1995**
9. M. Shelef Chem. Rev. **1995**, 95, 209.
10. G. D. Li; B. J. Adelman; J. Sárkány; W.M.H. Sachtler Applied Catalysis B: Environmental **1995**, 5, 245.
11. D. Folower Environmental Pollution, **1998**, 102, 51.
12. M. C. Campa; D. Pietrogioconi; S. Tutí; G. Ferraris; V. Indovina Applied Catalysis B: Environmental, **1998**, 18, 151.
13. G. Delahay; E. Ensuque; B. Coq; F. Figuéras J.Catal. **1998**, 7, 175.
14. A.N. Hayshurt; A.D. Laurence. Combustion and Flame, **1997**, 110, 351.
15. T. Yamaguchi; T. Jin; K. Tanabe. J. Phys. Chem. **1986**, 90, 3148.
16. J. M. Parera Catalysis Today, **1992**, 15, 481.
17. A. C. Oliveira; A. Valentini; P. S. S. Nobre; M. C. Rangel, React. Kinet. Catal. Lett. **2002**, 75, 1
18. J. C. Gonzalez; M. G. Gonzalez; M. A. Laborde; N. Moreno, Appl. Catal. **1986**, 20, 3.
19. A. C. Oliveira, J.L.G. Fierro, A. Valentini, P.S.S. Nobre, M. C. Rangel. Catalysis Today (em revisão).



## Efeito do Vanádio na Desativação de uma Zeólita USY

Hemiryan M. T. Oliveira<sup>(a)</sup>, Marcelo M. Pereira<sup>(a)</sup> e Henrique S. Cerqueira<sup>(b)</sup>

<sup>(a)</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Centro de Tecnologia, Bloco A, Sala 637, Cep 21945-970, Rio de Janeiro, Brasil. E-mail: hemiryan@iq.ufrj.br

<sup>(b)</sup> Petrobras, Centro de Pesquisas, Pesquisa e Desenvolvimento do Abastecimento, Tecnologia em FCC, Ilha do Fundão, Quadra 7, Cep 21949-900, Rio de Janeiro, RJ.

### Resumo-Abstract

O objetivo deste trabalho foi o de estudar o efeito do vanádio presente nas zeólitas HUSY sobre a sua desativação pelo tratamento hidrotérmico e sobre a formação de coque. O teor de vanádio e o método de introdução foram as variáveis exploradas. Nas HUSY nas quais o vanádio foi introduzido por troca iônica, a redução na área específica BET após o tratamento hidrotérmico foi superior à observada para as amostras nas quais o vanádio foi introduzido por impregnação ao ponto úmido. Por outro lado, a formação de coque a partir da reação do ciclohexano foi favorecida nas amostras impregnadas com vanádio.

The effect of vanadium concentration and method of introduction on USY, hydrothermal deactivation and coke formation was studied. Ion exchanging vanadium in the USY caused a great decrease of the BET area, after hydrothermal deactivation, when compared to introducing the vanadium by wet impregnation. On the other hand, coke formation from the cyclohexane reaction increased when vanadium was introduced by wet impregnation.

### Introdução

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um dos principais processos das indústrias de refino, por ser capaz de converter frações de petróleo de baixo valor, como o gasóleo pesado (GOP), em produtos de alto valor e demanda no mercado, como gasolina automotiva e gás liquefeito de petróleo (GLP)<sup>(1)</sup>.

A preocupação constante com a otimização dos custos de produção, tem incentivado as indústrias de refino de petróleo a projetar unidades de craqueamento destinadas ao processamento de cargas com maiores participações de resíduos atmosféricos pesados. A inserção destas cargas no processo, entretanto, traz uma série de consequências deletérias, tais como o envenenamento do catalisador causado por complexos naturais de vanádio presentes no petróleo da bacia de Campos<sup>(2)</sup>.

Os mecanismos pelos quais o vanádio ataca a estrutura zeolítica ainda são motivo de estudo<sup>(3,4)</sup>. Contudo, é plausível admitir que os complexos de vanádio

depositem-se sobre as partículas do catalisador e, subsequentemente, decompõem-se devido às altas temperaturas dos reatores. Durante a regeneração do catalisador, o vapor d'água produzido na combustão do coque depositado nas partículas oxida o vanádio ao estado (V) e o óxido resultante hidrolisa-se para formar uma espécie volátil, o ácido vanádico, que é capaz de permear as camadas mais internas das partículas do catalisador<sup>(5)</sup>. A queda da atividade catalítica e a redução da cristalinidade provocada pelo colapso da estrutura zeolítica, na presença do ácido vanádico formado, são as consequências deste processo. Desta forma uma maior reposição do catalisador de FCC fresco, com conseqüente aumento de custo, é necessária de modo a manter os níveis de conversão e a qualidade dos produtos adequados.

Um outro fator bastante relevante que ocasiona a queda da atividade catalítica é a formação de coque. As reações envolvendo compostos orgânicos catalisadas por sólidos

são acompanhadas de formação de compostos ricos em carbono que se depositam na superfície do catalisador provocando a desativação temporária do mesmo. A taxa de desativação é favorecida na presença de metais como o níquel e o vanádio.

Na unidade comercial, após a etapa de reação uma quantidade de coque em torno de um por cento é observada no catalisador. Parte do coque se deposita na superfície dos metais, o que pode ter implicações sobre propriedades como: dispersão, redutibilidade, interação metálica e o estado metálico.

Embora, na literatura existam inúmeros trabalhos sobre zeólitas desativadas por coque<sup>6,13</sup>, não foi encontrado nenhum trabalho sobre o efeito do vanádio na desativação por coque de uma zeólita USY.

O objetivo deste trabalho é discutir o efeito do vanádio introduzido por troca iônica ou por impregnação sobre a desativação pelo tratamento hidrotérmico e sobre a formação de coque em zeólitas HUSY.

### Experimental

#### Preparação dos Catalisadores:

Para diminuir o teor de sódio da zeólita ultra-estável (USY) fornecida pelo CENPES, com SAR de rede igual a 13, foram realizadas duas trocas iônicas sucessivas a 70°C por uma hora com solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . A massa de zeólita utilizada foi 500g. Após filtração e lavagem com água deionizada, realizou-se uma calcinação em mufla a 600°C por 2 horas. Esta zeólita foi denominada como HUSY e o teor de sódio obtido por FRX foi de 4.200 ppm.

Foram utilizados dois métodos para a introdução do vanádio nos catalisadores: troca iônica e impregnação ao ponto úmido, nos dois métodos foram utilizados 10 gramas de catalisador, conforme metodologia descrita a seguir:

**Troca iônica:** Neste método a troca foi realizada com uma solução aquosa de  $\text{VOSO}_4$ , a 80°C por 1 h. A seguir, o catalisador foi calcinado em mufla a 600°C por 2 h, de modo a obter  $\text{V}_2\text{O}_5$  na sua superfície.

**Impregnação ao ponto úmido:** A zeólita HUSY foi impregnada com naitenoato de vanadila segundo o método já estabelecido na literatura<sup>14</sup>. Esta metodologia consiste em adicionar sobre a zeólita uma solução de vanádio na concentração desejada. O volume reacional é ajustado com tolueno até o ponto úmido, que para a zeólita utilizada, foi em torno de 0,7ml/g de catalisador. A homogeneização da zeólita impregnada foi realizada durante 30 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, o solvente (tolueno) foi evaporado sob vácuo no rota-vapor a 200°C e em seguida os catalisadores foram calcinados a 600°C por 3 h.

Os teores de vanádio obtidos nos catalisadores foram: para o vanádio introduzido por troca iônica, 2.300, 8.500 e 10.900 ppm, e para o vanádio impregnado 2.300, 5.900 e 8.200 ppm.

A nomenclatura adotada expressa a concentração de vanádio presente em cada catalisador e o método de introdução deste. Por exemplo, o catalisador VHUSY0,23 contém 2300 ppm de vanádio e este foi introduzido por troca iônica. E nos catalisadores impregnados com vanádio foi utilizada a seguinte nomenclatura V/HUSY0,23.

#### Caracterização

Antes de serem testados, os catalisadores foram desativados hidrotérmicamente em um reator de quartzo, a alimentação do vapor d'água foi feita através de um saturador, mantido a 88°C, pressão de vapor d'água de 0,64 atm, através do qual passava ar a uma vazão de 60 ml/min, a temperatura de 788°C por 3 horas e taxa de aquecimento de 10°C/min.

A reação para formação de coque foi realizada em um reator de fluxo contínuo. O reagente adotado foi o ciclohexano, que era alimentado via um saturador, mantido a 20°C, por onde passava nitrogênio com uma vazão de 20ml/min. A temperatura de reação foi de 300°C, com tempo de reação de 120 min. O teor de carbono após a reação foi determinado por queima completa no aparelho LECO CS244.

Os teores de V, Na, Si e Al nas amostras foram determinados utilizando fluorescência de raios-X. Foi utilizado um espectrofotômetro de marca Rigaku modelo RIX3100. A preparação da pastilha do catalisador para a análise foi realizada utilizando aproximadamente 300mg de amostra.

O SAR de rede foi obtido usando a técnica de espectroscopia no infravermelho, em equipamento BOMEM com acessório para reflectância difusa (DRIFTS). Neste caso, as zeólitas foram misturadas a KBr ultrapuro na proporção 1:30.

A análise textural foi realizada no aparelho ASAP modelo 2010 da Micromeritics que através de medidas de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196°C, fornece a área superficial pelos métodos B.E.T. e Langmuir. A área e o volume de microporos são calculados também pelo método t com a utilização da equação de Harkins e Jura. Para estas análises utilizou-se aproximadamente 0,25 g de amostra pré-tratada a 300°C, sob vácuo por 3 horas.

A técnica de redução a temperatura programada (TPR) foi realizada em um equipamento em fluxo, que utiliza um reator de quartzo. Antes do início da redução, o catalisador foi pré tratado a 600°C por 1 hora, sob fluxo de argônio. Em seguida, foi aquecido sob fluxo de 30 ml/min com uma mistura 1,51  $\text{H}_2/\text{Ar}$  e taxa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 1000°C. O consumo de hidrogênio foi acompanhado em função do tempo por um detector de condutividade térmica.

### Resultados e Discussão

Os perfis de redução de dois catalisadores encontram-se nas figuras 1 e 2. A figura 1 mostra o perfil de TPR de uma amostra na qual o vanádio foi introduzido através de uma troca iônica com uma solução de  $\text{VOSO}_4$ , de modo a se obter 8500 ppm de V no catalisador. O TPR da Figura 2 foi extraído da literatura<sup>15</sup>, sendo que nesta amostra o vanádio foi impregnado a partir do octanoato de vanadila, com teor metálico de 4100 ppm.

No catalisador com vanádio introduzido por troca iônica (Fig. 1), o perfil apresentado, se caracteriza por um pico largo de redução com máximo em 743°C e outro pico intenso em 904°C. O perfil de redução do catalisador com vanádio impregnado apresenta um pico largo em 550°C e outro em 953°C.

A análise do perfil de TPR apresentado na Figura 1, indica que a redução obtida foi de 100%. Observa-se uma região de redução em torno de 750°C. É possível que este primeiro pico seja referente a difícil redução de espécies de vanádio no estado de oxidação +5, localizadas nas grandes cavidades da zeólita, havendo uma grande interação com o suporte, já que as espécies  $\text{VO}_5$  e o  $\text{VO}_4^{3-}$  como tetraédros isolados sofrem redução em de 560°C para sistemas  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{HY}^{16}$ .

No catalisador com vanádio impregnado (Fig. 2) cerca de 80% do vanádio estaria sendo reduzido, supondo-se um modelo de redução  $\text{V}^{5+} - \text{V}^{3+}$ . Este resultado estaria de acordo com o apresentado pela literatura<sup>17</sup>, embora o segundo pico de redução do vanádio não tem sido reportado. Cabe ressaltar que tanto a SAR de rede (igual 24) como a quantidade de sódio (3.000ppm) neste trabalho é bem diferente dos trabalhos apresentados na literatura. Os autores<sup>18</sup> sugerem que uma pequena quantidade de sódio (menor do que 0,4%) poderia facilitar tanto a difusão do vanádio como sua coordenação dentro da estrutura da zeólita.

O pico com temperatura em torno de 900°C, que aparecem nos dois perfis de TPR, pode ser atribuído a espécies aniônicas de vanádio tetraédrico ( $\text{VO}_4^{3-}$ ) em interação com as espécies de alumínio extra-rede geradas na desaluminização por vapor, que teriam dificuldade de sofrer redução. Uma vez que, o SAR de rede é 24 e 13 para a zeólita com vanádio impregnado e trocado na rede, respectivamente. A maior quantidade de alumínio não estrutural na amostra com vanádio impregnado justificaria a maior área deste pico em comparação ao da amostra com vanádio introduzido por troca iônica.

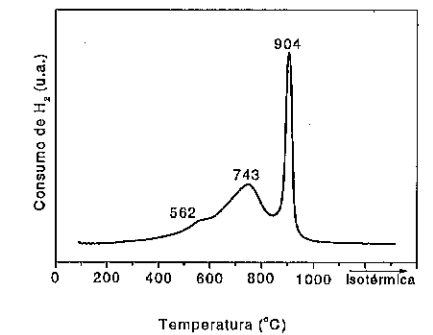


Figura 1 - TPR da HUSY com vanádio introduzido por troca iônica (VHUSY0,85).

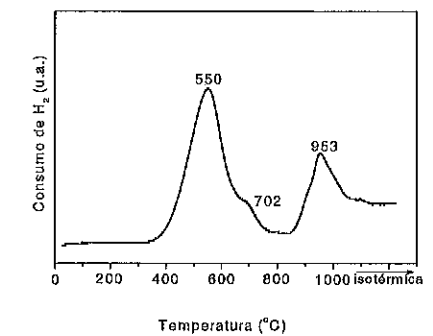


Figura 2. TPR da HUSY com vanádio impregnado (V/HUSY0,41).

Através das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram determinadas as áreas superficiais. Como esperado, em ambos os casos, a área diminui com o aumento do teor de vanádio (Fig. 3). A área da zeólita sem o tratamento hidrotérmico é de 621  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Nos catalisadores com vanádio introduzido por troca iônica, observou-se um decréscimo acentuado de área em relação à da dHUSY (468  $\text{m}^2/\text{g}$ ), de 8, 22 e 35% para 2.300, 8.500 e 10.900 ppm de vanádio, respectivamente. Já nos catalisadores com vanádio impregnado a perda de área foi menor, na faixa de 3 a 9% (Fig. 3).

O mecanismo de destruição da zeólita contendo vanádio em presença de vapor ainda não foi totalmente



esclarecido, sendo apresentadas algumas hipóteses na literatura:

- O ácido vanádico  $H_2VO_4$  se formaria através da reação do pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) com vapor d' água e seria responsável pela destruição da zeólita via ataque ácido, hidrolisando as ligações Si-O-Al da estrutura<sup>(5,19)</sup>.

- A formação de vanadatos de sódio que se forma na presença de vapor. Como estes compostos apresentam grande estabilidade, o colapso da rede cristalina é favorecido pela retirada do cátion de compensação<sup>(4,19)</sup>.

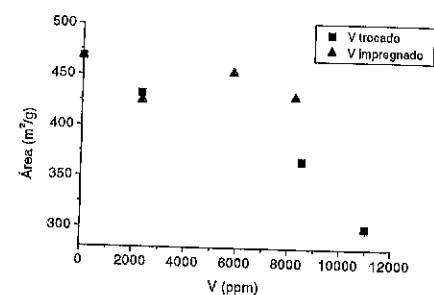


Figura 3. Área dos catalisadores, após tratamento com vapor, em função do teor de vanádio.

Os resultados obtidos nas reações para a formação de coque são apresentados em termos de percentagem de carbono (obtidos por análise elementar) em função do teor de vanádio (Fig. 4).

Para ambas as amostras, a percentagem de carbono aumenta com o teor de vanádio, entretanto para um mesmo teor de vanádio a formação de coque é mais acentuada no caso das amostras impregnadas.

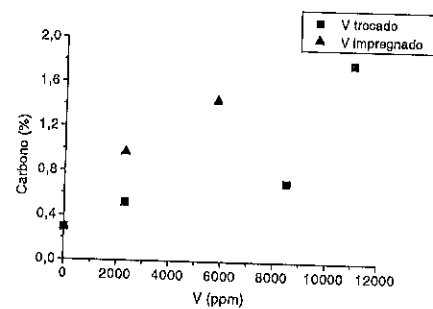


Figura 4. Percentagem de carbono em função teor de vanádio.

Através das análises de TPR, da desativação hidrotérmica e por coque verifica-se que o método de

introdução do vanádio influencia a capacidade de redução do vanádio, a estabilidade hidrotérmica e a formação de coque.

A formação de coque pode estar associada a um mecanismo de desidrogenação com a participação ou não de sítios ácidos.

Os resultados obtidos na desativação por coque mostram que a quantidade de coque formado é maior no catalisador com vanádio impregnado. Esta diferença, a princípio, pode ser atribuída à maior área (atividade) deste catalisador.

No catalisador V/HUSY0,59, a área desta amostra é cerca de 20% superior à da amostra com vanádio trocado (V/HUSY0,85). Entretanto, para as amostras contendo 2300ppm de vanádio, que apresentam praticamente a mesma área, a diferença na quantidade de coque formado não pode ser atribuída à área do catalisador. Estes dados sugerem que a maior formação de coque nas amostras impregnadas com vanádio não pode ser atribuída apenas ao efeito da área, pois esta contribuição seria pequena se comparada ao efeito do vanádio.

A área da zeólita sem vanádio é de 470 m²/g e a percentagem de carbono igual a 0,29 %. Para o catalisador V/HUSY0,85 a área é igual a 366 m²/g e a percentagem de carbono igual a 0,71 %, já no catalisador V/HUSY0,59 a área é igual a 453 m²/g e a percentagem de carbono igual a 1,44 %. Comparando estes dois catalisadores observa-se que a diferença de área foi de 20% e da percentagem de carbono de 50%.

Quando o vanádio é introduzido por impregnação, supõem-se que a maior parte do vanádio fora da rede estaria facilitando a formação de moléculas precursoras de coque através de um mecanismo de desidrogenação, estas moléculas intermediárias reagiriam com os sítios ácidos da zeólita.

O vanádio pode agir como catalisador de desidrogenação oxidativa, apesar da natureza dos sítios ativos ainda estar em discussão<sup>(20,21)</sup>, é inquestionável a presença de ligações de espécies  $V^{5+}$  com o oxigênio do suporte. São as ligações entre o vanádio e o oxigênio que vão determinar a natureza do sítio ativo dos catalisadores de vanádio suportados<sup>(20)</sup>. De uma forma geral, existem sítios ácidos de Lewis (O-V-O), sítios ácidos de Brønsted (V-OH), e sítios básicos de Lewis (V=O). Os estudos destes sítios ácidos-básicos permitem estabelecer relações entre as características destes sítios e as reações de desidrogenação para estes catalisadores.

Inicialmente, ocorre a adsorção das moléculas de hidrocarbonetos em um sítio vanádico através da interação com um oxigênio do sítio ativo<sup>(21)</sup>. Esta adsorção permite que ocorra o início do ataque nucleofílico à molécula, através da ativação da ligação C-H do hidrocarboneto. Esta ativação é concluída através da abstração de um átomo de hidrogênio da molécula pelo oxigênio do sítio ativo. Neste caso, há a formação de um

grupo OH superficial e de uma olefina como produto final.

Khodakov<sup>(22)</sup> et al., propõem a ativação irreversível da ligação C-H nos oxigênio expostos das espécies  $VO_x$  superficiais. O mecanismo em proposta consiste em:

1. Adsorção fraca do hidrocarboneto pela interação com o oxigênio das espécies  $VO_x$  do sítio ativo. (reversível)

2. Ativação da ligação C-H pela abstração de um átomo de H do hidrocarboneto adsorvido usando um átomo de O vizinho. (irreversível)

3. Dessorção do hidrocarboneto através da eliminação de hidreto. (irreversível)

4. Recombinação dos grupos OH para formar água e um centro vanádico reduzido. (reversível)

5. Reoxidação dos centros vanádicos via quimisorção dissociativa de  $O_2$ . (Irreversível).

Segundo os autores, este mecanismo, a princípio, ocorre em quaisquer catalisadores  $VO_x$ , não importando o suporte.

As reações de craqueamento são favorecidas pelos sítios ácidos de Brønsted, ocorrendo a formação de intermediários carbônium, que após a quebra do anel de cicloexano resultam em produtos acíclicos ramificados<sup>(23)</sup>. É possível duas alternativas para a reação com cicloexano: O cicloexano protonado libera hidrogênio originando um íon carbênio que pode ou não sofrer rearranjo estrutural através da sequência realquilação-craqueamento. A quebra do anel de um intermediário protonado pode conduzir a um íon carbênium acíclico. Este íon pode sofrer reações de craqueamento (formação de olefinas), conduzindo a formação de parafinas e espécies insaturadas, como aromáticos e coque.

#### Conclusões

As seguintes conclusões podem ser realizadas a partir deste trabalho:

- Nos catalisadores nos quais o vanádio foi introduzido por troca iônica, as espécies contendo este elemento apresentam uma temperatura média de redução mais alta que os catalisadores impregnados com vanádio.

- A perda de área após desativação hidrotérmica é mais pronunciada para os catalisadores com vanádio introduzido por troca iônica.

- A presença de vanádio aumenta a formação de coque, sendo este efeito mais pronunciado para as amostras com vanádio impregnado.

#### Agradecimentos

A CAPES pela bolsa de estudos, ao CENPES pelo suporte na caracterização dos catalisadores e ANP pelo suporte financeiro.

#### Referências Bibliográficas

1. Biswas, J., Maxwell, I.E. *Appl. Catal.*, v. 63, p. 197, 1990.
2. Baugis, G.L., Castro, F.R., Menezes, S. M. C., Quini, J.G., Oliveira, W., in Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise do Mercosul, Bento Gonçalves, 2001, Vol. 2, 1104.
3. Pine, L. A., *J. Catal.*, v. 125, p.514, 1990.
4. Ocelli, M.L., *Stud. in Surf. Sci. and Catal.*, v.100, p. 27, 1996.
5. Trujillo, C.A., Uribe, U.N., Knops-Gerrits, P.-P., Oviedo A., L.A., Jacobs, P.A., *J. Catal.*, 168, p. 1, 1997.
6. Nam, I.-S., Froment, G., *J. Catal.*, p. 108, 271, 1987.
7. Lange, J.P., Gutze, A., Allgeier, J., Karge, H.G., *Appl. Catal. A*, 45, 345-, 1988.
8. Guisnet, M., Magnoux, P., *Appl. Catal.*, 54, 1-27, 1989.
9. Grotten, W.A., Wojciechowski, B.W., Hunter, B.K., *J. Catal.* 125, 311-324, 1990.
10. Datka, J.S. e Eischens R.P., *J. Catal.*, 145, p. 544, 1994.
11. Reyniers, M.-F., Beirnaert, H., Marin, G., *Appl. Catal.*, 202, p.49, 2000.
12. Corqueira, H.S., Ayrault P., Datka J., Guisnet M., *Microporous and Mesoporous Mater.*, 38, p. 197, 2000.
13. Cerqueira, H.S., Magnoux P., Martin D., Guisnet M., *Appl. Catal.*, 208, p. 359, 2000.
14. Mitchell, B. R., *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.* 19, p. 209, 1980.
15. Santos, L.T., Gonçalves, R.G., Pimenta, R.D., Souza, C., Lam, Y.L., Schmal, M., Pereira, M.M., in Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise do Mercosul, Bento Gonçalves, 2001, Vol. 1, 539.
16. Arena, F., Frusteri, F., Parmaliana, A., *Appl. Catal. A: General*, 176, p. 189, 1999.
17. Kijenski, J., Baiker, A., Glinski, M., Dollenmeier, P., Wokaun, A., *J. Catal.*, 101, p. 1, 1986.
18. Cheng, W.C., Juskelis M.V., Suarez W., *Appl. Catal.* 103, p. 87, 1993.
19. Sajkowski, D.J., Roth, S.A., Meyeres, B.L., Delgass, W.N., *Appl. Catal.* 53, p. 255, 1989.
20. Grzybowska-Swierkosz, B., *Appl. Catal. A: General*, 157, p. 409, 1997.
21. Chen, K. Khodakov, A., Yang, J., Bell, A.T., Iglesia, E., *J. Catal.*, 186, p. 325, 1999.
22. Wachs, I.E., Weckhuysen, B.M., *Appl. Catal. A*, 157, p. 67, 1997.
23. Khodakov, A., Yang, J., Su, S., Iglesia, E., Bell, A. T., *J. Catal.*, 177, p. 343, 1998.
24. Abbot, J., *J. Catal.*, 123, p. 383, 1990.



## Nitrogênio em Coque de Catalisador de FCC estudado através da Espectroscopia XPS

Mauri José Baldini Cardoso <sup>(a)</sup>, Henrique S. Cerqueira <sup>(b)</sup> e Rodolfo Eugênio Roncolatto <sup>(b)</sup>

Petrobras, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, <sup>(a)</sup> Química e <sup>(b)</sup> Tecnologia em FCC, Ilha do Fundão, Quadra 7, 21.949-900, Rio de Janeiro, RJ. E-mail: mauri@cenpes.petrobras.com.br

### Resumo-Abstract

A formação de coque durante as reações de craqueamento catalítico é responsável pela perda de atividade temporária do catalisador de FCC. A queima do coque no regenerador produz CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>, que são liberados na atmosfera. A caracterização do carbono e heteroátomos do coque é importante para o desenvolvimento de catalisadores e aditivos de redução de emissões gasosas no processo de FCC. A espectroscopia XPS foi utilizada para determinar a quantidade e localização de compostos de nitrogênio presente no coque depositado sobre amostras comerciais de catalisador de FCC exaustos. Observou-se que o coque e o nitrogênio enriquecem a superfície externa das microesferas do catalisador. Foi determinada a presença de duas espécies químicas distintas de nitrogênio presente no coque provavelmente associadas a grupos moleculares polares e não polares. A relação atômica N/C medida situou-se na faixa de 0,012 a 0,022, equivalente a uma relação mássica N/C na faixa de 1,4 a 2,6 %. Estes resultados indicam que aproximadamente 54 %p. do nitrogênio presente na carga vai para o coque.

Coke formation during catalytic cracking reactions is responsible for the temporarily activity loss of the FCC catalyst. Coke burning produces CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub>, that are liberated in the atmosphere. Characterization of carbon and heteroatoms in the coke is important for the development of catalysts and additives that reduce emissions in the FCC process. XPS spectroscopy was used to determine the amount and position of the compounds containing nitrogen in the coke deposited on commercial samples of exhausted FCC catalysts. It was observed that coke and nitrogen enrich the external surface of the catalyst micro sphere. It was determined the presence of two distinct nitrogen chemical species in the coke of FCC probably associated to polar and non polar molecules. The atomic relation of N/C measured was in the range of 0,012 - 0,022, that is equivalent to a weight relation in the range of 1.4 - 2.6 %. These results indicate that approximately 54 wt.% of the nitrogen present in the feed goes to coke.

### Introdução

O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é responsável pela conversão de cargas pesadas em produtos mais leves, principalmente na faixa da gasolina e do GLP, de modo a adequar a oferta à demanda <sup>(1,2)</sup>. Em paralelo às reações de craqueamento, ocorre a formação de coque (hidrocarbonetos retidos no catalisador após a reação). Tais compostos são responsáveis pela perda de atividade do catalisador, o qual passa por sucessivos ciclos de reação, retificação e regeneração. A energia obtida através da queima do coque no regenerador é utilizada para pré-aquecer a carga e fornecer calor para as reações endotérmicas de craqueamento. A unidade comercial de FCC é balanceada termicamente pela queima do coque formado no

catalisador a partir de reações entre as moléculas da carga e seus sítios ácidos.

Um conhecimento mais detalhado acerca das características do coque depositado é importante para o acompanhamento e otimização das unidades industriais. Por exemplo, um catalisador mal retificado pode levar para o regenerador hidrocarbonetos de baixo peso molecular que, ao serem queimados, vão gerar um aumento da temperatura no regenerador. Analogamente, dependendo da composição e localização do coque, os sítios ácidos do catalisador podem estar mais ou menos acessíveis aos reagentes. Também, compostos com heteroátomos como o nitrogênio básico são precursores da formação de coque em catalisadores de FCC.

A queima do coque é necessária ao funcionamento adequado das unidades de FCC, mas libera gases cuja

composição pode levar a impactos significativos no meio ambiente. Um melhor entendimento sobre a composição do coque, em particular dos heteroátomos presentes como S e N, deve contribuir para o desenvolvimento de aditivos que minimizem os impactos das emissões para a atmosfera.

Mais especificamente para o nitrogênio, temos que no conversor das unidades de FCC cerca de 5 a 10 % do nitrogênio da carga vai para a fase gasosa, cerca de 45 a 55 % vai para os produtos líquidos e aproximadamente de 40 a 50 % vai para o coque. No regenerador a maior parte do N no coque é emitido para atmosfera na forma de N<sub>2</sub> e de 3 a 25 % do nitrogênio da carga é transformado em NO. A maior parte do nitrogênio do coque é inicialmente oxidado a NO e, dependendo do projeto do regenerador e condições de operação, o NO formado pode ser reduzido a N<sub>2</sub> por reação com carbono do coque ou CO de tal forma que, em condição de combustão parcial, a emissão de NO é sempre menor que na condição de combustão total <sup>(3,4)</sup>.

A caracterização de compostos de nitrogênio apresenta dificuldades técnicas devido aos baixos teores, à sua não volatilidade, dificuldade de remoção e complexidade de estrutura. Em trabalho anterior, Cerqueira e colaboradores determinaram os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio em catalisadores coqueados, após tratamento com ácido fluorídrico, por análise CHN <sup>(5)</sup>. Entretanto, existe a possibilidade de alguns compostos contendo nitrogênio básico reagirem em meio ácido.

No presente trabalho caracterizou-se por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) o coque depositado no catalisador de FCC durante operação industrial. A espectroscopia XPS é uma técnica particularmente útil para a caracterização do coque, pois possui capacidade de identificar e quantificar diretamente tanto os elementos presentes, como o N, S, P, O e C, quanto determinar o estado químico de cada uma destas espécies, presentes na superfície externa ou no interior das microesferas de catalisador de FCC <sup>(6,7)</sup>.

Foi dada particular atenção à determinação do nitrogênio. A caracterização de compostos de nitrogênio é problema de particular interesse devido às grandes quantidades do mesmo nos petróleos nacionais processados nas unidades de craqueamento catalítico da Petrobras. Cerca de 50 % dos compostos nitrogenados da carga de FCC contêm nitrogênio básico, que vai se adsorver preferencialmente nos sítios ácidos do catalisador favorecendo a formação de coque.

### Experimental

#### Catalisadores

Foram estudados dois catalisadores de FCC exaustos, amostrados na linha de vácuo após o retificador, referentes a períodos no qual o regenerador da unidade operou em combustão parcial e combustão total <sup>(8)</sup>. Na operação em combustão total (CT), o regenerador operou

com um excesso de 1,50 %mol de O<sub>2</sub> e relação CO<sub>2</sub>/CO igual a 30, resultando em um teor de carbono no catalisador regenerado de 0,04 %p. Ao mudar-se o regime para combustão parcial (CP), o excesso de O<sub>2</sub> no regenerador cai para 0,13 %mol, resultando numa redução na relação CO<sub>2</sub>/CO para 3 e aumentando significativamente o teor de carbono no catalisador regenerado para 0,15 %p <sup>(9)</sup>. Detalhes acerca do catalisador utilizado comercialmente são descritos em outra publicação <sup>(10)</sup>.

Os teores de carbono determinados por queima total no aparelho LECO e a composição típica dos catalisadores de FCC amostrados para este estudo são apresentados na Tabela I.

Tabela I. Propriedades físicas e composição dos catalisadores.

Densidade aparente	0,86 g/ml
Área específica	110 m <sup>2</sup> /g
Volume de microporos	0,035 ml/g
Área de mesoporos	35 m <sup>2</sup> /g
Carbono (CP)	1,10 %
Carbono (CT)	1,19 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,6 %
SiO <sub>2</sub>	57,0 %
Na	0,30 %
Fe	0,44 %
V	4967 ppm
Ni	3403 ppm

Os catalisadores foram analisados por XPS como recebidos, sem nenhum pré-tratamento, preservando suas características originais. As amostras também foram analisadas após moagem das microesferas em moíno *mixer-mill*, de forma a determinar possíveis gradientes de composição nas microesferas de FCC.

Os resultados XPS das amostras analisadas como recebidas, denominadas 'CP' e 'CT', são representativos da superfície das microesferas do catalisador de FCC cujo tamanho médio de partícula medido por espalhamento de luz *laser*, em um analisador Malvern Mastersizer, é de 67 μm. Já as partículas do catalisadores moídos, denominados 'CP-m' e 'CT-m', com tamanho médio de partículas de 22 μm, representam valores médios do volume das microesferas.

#### Espectroscopia XPS

A caracterização do coque depositado em catalisadores de FCC exaustos foi efetuada através da análise de superfície por espectroscopia XPS, em um espectrômetro Escalab Mk II, utilizando condições experimentais adequadas a estas amostras e metodologia específica desenvolvida para os elementos e catalisadores estudados <sup>(11,12)</sup>. A aquisição de dados foi efetuada excitando-se as amostras com fótons de 1486,6 eV de energia da

transição  $K\alpha$  de um anodo de Al operado a 10 kV e 10 mA. A energia de passagem do analisador hemisférico foi mantida em 50 eV. Foram obtidos um espectro geral e espectros de alta resolução na região de cada elemento estudado.

Foram analisados os elementos O, C, Al, Si, N, Fe e La através de suas linhas O 1s, C 1s, Al 2p, Si 2s, N 1s, Fe 2p<sub>1/2</sub>, Fe 2p<sub>3/2</sub>, La 3d<sub>3/2</sub> e La 3d<sub>5/2</sub>. A partir dos espectros de alta resolução foram determinadas as áreas normalizadas de cada um dos picos de fotoelétrons, sua largura de linha e sua energia de ligação. As energias de ligação foram corrigidas através da linha Al 2p cujo valor de energia de ligação foi fixado em 74,5 eV.

A análise quantitativa foi efetuada após subtração da linha base utilizando-se o método de Shirley e normalização das áreas das linhas estudadas através da correção do livre caminho médio dos fotoelétrons ( $KE^{1/2}$ ), da função transmissão do espectrômetro ( $KE^{1/2}$ ) e da seção de choque dos elétrons calculada por Scofield<sup>(11)</sup>. Foram determinadas a composição superficial atômica (%at.), cujos resultados foram convertidos em composição mássica (%p.), e as razões mássicas entre os elementos presentes nas amostras analisadas como recebidas e após moagem das microsferas.

Através da deconvolução da linha N 1s, em duas componentes com mesma forma e largura de linha a meia altura (3,4 eV), foram determinadas quais espécies químicas do N estavam presentes nas amostras e a composição relativa entre estas espécies.

### Resultados e Discussão

#### Composição Superficial dos Catalisadores

Os elementos preponderantes na composição da superfície dos catalisadores coqueificados são o carbono, o oxigênio e o silício, sendo que os picos O 1s e C 1s se sobressaem no espectro XPS. A Tabela II apresenta a composição superficial determinada por XPS e convertida em (% p.). A Tabela III mostra as razões mássicas entre elementos do coque no catalisador de FCC e também o SAR (razão molar  $SiO_2/Al_2O_3$ ) obtido por espectroscopia de fotoelétrons.

Tabela II. Composição Superficial Mássica (% p.).

Cat.	O	C	Al	Si	N	Fe
CP	27,9	41,2	6,7	19,4	0,89	3,4
CT	30,6	35,4	8,4	20,7	0,90	2,4
CP-m	40,5	15,2	18,3	22,3	0,21	0,8
CT-m	40,5	14,6	18,0	23,1	0,24	1,0

Praticamente todo oxigênio presente nos catalisadores faz parte de sua matriz sílica-alumina, como pode ser calculado através da composição superficial, em acordo

com as relações estequiométricas esperadas. A variação da razão Al/Si (Tabela III) reflete a existência de gradiente de composição na matriz de sílica/alumina associada a uma depleção de alumina na superfície das microsferas não moídas destes catalisadores.

Observou-se também um gradiente de composição nas próprias partículas do catalisador. O valor da relação sílica/alumina é maior nas microsferas (4,9 a 5,8) comparado ao observado nas partículas moídas (2,5).

Tabela III. Razões Mássicas e SAR obtidos por XPS.

Cat.	N/C	N/Si	O/Si	C/Si	Al/Si	SAR
CP	0,022	0,046	1,4	2,1	0,35	5,8
CT	0,026	0,044	1,5	1,7	0,41	4,9
CP-m	0,014	0,009	1,8	0,7	0,82	2,4
CT-m	0,017	0,011	1,8	0,6	0,78	2,6

Foi observada também a presença de Fe, provavelmente proveniente da contaminação da carga e/ou do caulim, empregado na formulação do catalisador. Observou-se um enriquecimento de Fe depositado preferencialmente junto com o coque na superfície das microsferas.

#### Coque no Catalisador de FCC

Após moagem dos catalisadores observou-se diminuição nos teores de C presentes nas superfícies fraturadas do catalisador. Estes resultados confirmam que o coque está concentrado na superfície externa das microsferas do catalisador de FCC.

É particularmente interessante observar que nas amostras moídas, o teor mássico de carbono é próximo de 15 %, embora inferior aos 35-41 % de C das amostras não moídas (Tabela II), mas ainda bastante superior ao teor de carbono global no catalisador 1,1 %. Este fato pode ser explicado uma vez que durante a moagem das partículas, as fissuras ocorrem preferencialmente nos locais onde existem macroporos, de modo que a nova superfície exposta continua enriquecida em carbono.

O teor de carbono (Tabela II) observado antes da regeneração e moagem do catalisador obtido em regime de combustão parcial é maior que o valor observado no catalisador obtido em regime de combustão total. Após a moagem não se observou diferença de composição entre os catalisadores indicando que os regimes de operação da unidade de FCC não modifica a composição nem o teor médio de coque depositado em seus poros.

#### Nitrogênio no coque de FCC

A análise por XPS detectou a presença de nitrogênio, como mostram os espectros XPS (Figura 1), nos catalisadores de combustão parcial e de combustão total

exaustos. O teor de nitrogênio contido no coque depositado no catalisador, medido em ambas as amostras na superfície das microsferas (Tabela II), é da ordem de 9.000 ppm (p.) enquanto que o teor de nitrogênio no interior do catalisador, medido nas amostras moídas, é da

ordem de apenas 2.000 ppm (p.). A concentração preferencial do nitrogênio na superfície externa do catalisador, tal qual a do coque, é evidenciada pelas razões atômicas N/Si e C/Si (Tabela III).

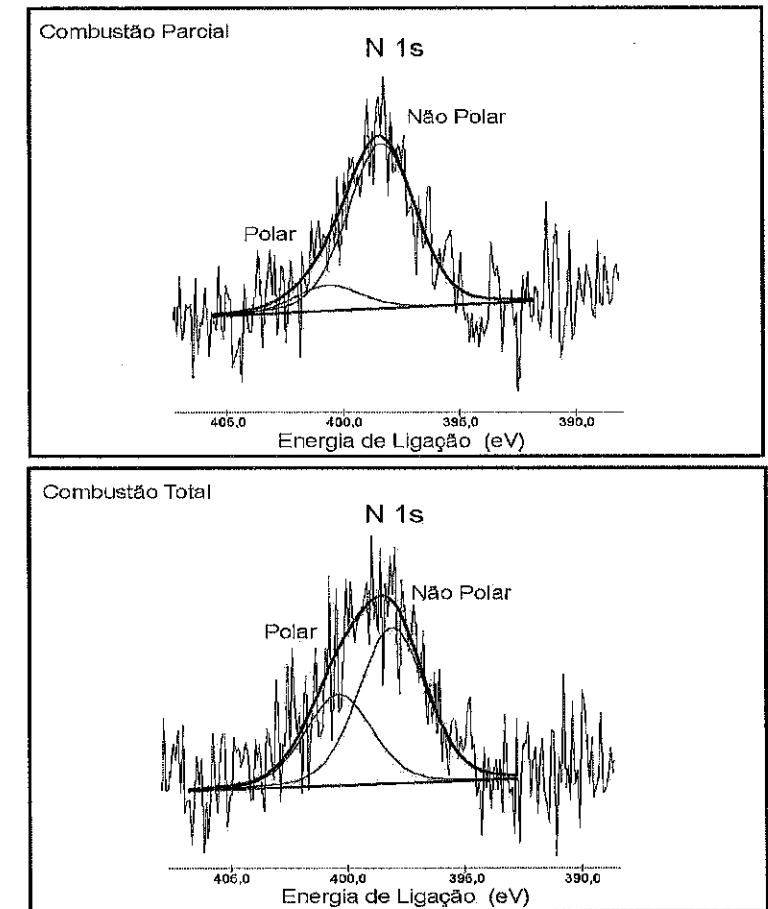


Figura 1. Espectros XPS de alta resolução das linhas N 1s das espécies de nitrogênio presentes no coque dos catalisadores de FCC obtidos em regime de combustão parcial e combustão total.

Após a moagem dos catalisadores observou-se também um decréscimo da relação N/C indicando uma acentuada localização preferencial do N na superfície externa do catalisador (Tabela III). Estes resultados sugerem que o N está presente em compostos poli-aromáticos de alto peso molecular, vindo a se constituir em precursores de coque na superfície externa das microsferas de FCC. Não foram observadas diferenças quanto ao teor total de N

entre os catalisadores em função da condição de operação da unidade de FCC, tanto nos analisados como recebidos quanto nos analisados depois de sua moagem.

A razão atômica N/C se situa na faixa de 0,012 a 0,022, o que equivale a uma relação mássica N/C na faixa de 1,4 a 2,6 % (Tabela III). A razão superficial N/C indica os teores relativos de N presente no coque do catalisador. Os resultados obtidos por XPS são próximos aos valores

obtidos anteriormente por outra metodologia aplicada em amostras similares à deste estudo<sup>10</sup>. Esta metodologia consiste em medir o teor de N no coque insolúvel em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , após ataque com solução de HF, através de análise C,H,N. Este método foi aplicado em amostras de catalisador com coque provenientes da mesma unidade comercial operando em combustão total e obteve-se uma relação mássica N/C da ordem de 2,9 %. Este valor superior à faixa de valores obtidos por XPS é coerente, uma vez que o coque insolúvel em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  é mais concentrado em nitrogênio.

Deve-se enfatizar que a análise de N através da técnica XPS apresenta vantagens por não necessitar de procedimentos de pré-tratamento dos catalisadores que, além de consumirem tempo e não serem tão repetitivos, podem modificar a composição e estado químico das amostras estudadas.

Admitindo-se, para efeito de cálculo comparativo, o valor intermediário de 2,0 %p. de N presente no coque como representativo da ordem de grandeza dos resultados obtidos por XPS, e considerando-se o teor médio de 1,15 %p. de carbono no catalisador (Tabela I), calcula-se que o teor de nitrogênio no catalisador exausto é da ordem de 230 ppm. Considerando-se que foi utilizado na operação da unidade industrial uma relação catalisador/carga igual a 7,0 e teor de nitrogênio na carga de 3.000 ppm ( $N_{\text{basico}}/N_{\text{total}} = 0,60$ ) e que o catalisador regenerado não apresenta nitrogênio, estima-se então que no máximo 430 ppm (0,4 %p.) de nitrogênio poderiam ir para o coque. Pode-se então concluir que aproximadamente 54 %p. do nitrogênio presente na carga vai para o coque. Este valor, ligeiramente superior àquele obtido em trabalho anterior da GRACE<sup>10</sup> por balanço de massa em unidade piloto (45 %p.), mostra a consistência dos resultados obtidos por espectroscopia XPS.

A razão mássica N/C nos catalisadores analisados neste estudo (Tabela III) em torno de 0,020 (2,0 %p.) também está em acordo com o observado por Qian e colaboradores<sup>9</sup>, que também observaram que o coque está depositado preferencialmente na superfície das partículas dos catalisadores. Como o teor total de N na carga é da ordem de somente 0,4 %p., os resultados apresentados por estes autores sugerem que as moléculas nitrogenadas da carga são precursores do coque depositado em catalisadores de FCC.

A deconvolução dos espectros da linha N 1s (Figura 1) indica a presença de duas espécies de nitrogênio, em acordo com o observado anteriormente por Qian e colaboradores<sup>9</sup>, que observaram dois grupos principais de espécies nitrogenadas em coque de FCC: as espécies de maior energia de ligação estariam associadas a grupos polares enquanto que as espécies de menor energia de ligação estariam associadas a grupos não-polares. As espécies de N localizadas em ambiente polarizado, as de maior energia de ligação, estariam próximas a heteroátomos eletronegativos tais como o S e o O,

presentes no coque, ou estariam próximas ou em interação com sítios aceitadores de elétrons do catalisador, como os sítios ácidos. Já as espécies de N localizadas em ambiente não-polarizado, as de menor energia de ligação, estariam ligadas a uma cadeia de hidrocarbonetos.

Como eles observaram que as espécies de N não polarizadas são convertidas em espécies de N polarizadas em função do aumento do rendimento em coque (1,0 a 4,0 %) estes autores sugerem que os dois tipos de N observados nos espectros XPS são devidos a graus diferentes de interação entre o N e a superfície do catalisador. No entanto, Qian e colaboradores não deixam claro como se daria esta interação forte entre o coque e a superfície do catalisador. A natureza exata das espécies nitrogenadas não está completamente esclarecida, ainda existindo divergências entre autores que estudaram este problema.

No presente trabalho foi observado comportamento similar (Tabela IV), com a distribuição das espécies variando em função da operação da unidade, em regime de combustão parcial ou total. Devemos notar que as propriedades catalíticas da superfície das microesferas do catalisador de FCC são diferentes daquela de seu volume, devido à sua composição superficial característica, como mostra o SAR obtido por XPS (Tabela III).

Tabela IV. Composição e espécies de nitrogênio presente no coque de FCC determinados por espectroscopia XPS.

Catalisador	Combustão Total		Combustão Parcial	
	Não Polar	Polar	Não Polar	Polar
$N_{1s}$ (eV)	398,1	400,4	398,3	400,6
% at.	63	37	87	13

A Tabela IV apresenta as energias de ligação das espécies de nitrogênio denominadas não polar, em torno de 398,2 eV, e espécies de nitrogênio denominadas polar, em torno de 400,5 eV, obtidos após deconvolução dos espectros XPS da linha N 1s (Figura 1). As concentrações relativas de cada uma das espécies também foram calculadas e são apresentadas como frações atômicas. Embora os catalisadores não apresentem diferenças significativas quanto ao teor total de nitrogênio em função do modo de operação da unidade de FCC (Tabela II) foram observadas diferenças quanto à repartição das espécies nitrogenadas presentes no coque (Figura 1). Conforme mostra a Tabela IV, a fração de espécies não polares é maior no catalisador de combustão parcial em relação ao observado no catalisador de combustão total.

Nas amostras industriais estudadas com carga real foi observado a presença preponderante de espécies de N não

polares no coque dos catalisadores (Tabela IV), diferentemente do observado por Qian<sup>9</sup> cujas amostras foram geradas em uma unidade piloto DCR (Davison Circulating Unit) operada com o catalisador diluído e com carga de gasóleo com relação  $N_{\text{basico}}/N_{\text{total}}$  igual a 0,25.

Outras explicações para os diferentes estados químicos observados nas espécies de nitrogênio presentes no coque de FCC são associadas ao ambiente químico que o átomo de N ocupa nos compostos de carbono, o que também está associado a um maior ou menor grau de polarizabilidade de suas ligações químicas. As espécies de nitrogênio de menor energia de ligação, em torno de 398,2 eV, podem ser associadas a estruturas da piridina, onde o átomo de nitrogênio contribui com um elétron para a banda  $\pi$ . As espécies de nitrogênio de maior energia de ligação, em torno de 400,5 eV, podem ser associadas a estruturas do pirrol, onde o átomo de nitrogênio contribui com dois elétrons para a banda  $\pi$  na cadeia de hidrocarbonetos<sup>11</sup>.

Em acordo com a interpretação sugerida por estes autores e com relação  $N_{\text{basico}}/N_{\text{total}}$  utilizada na carga, as espécies de nitrogênio preponderantes no coque do catalisador que estudamos estão associadas predominantemente a grupos piridínicos.

A presença preponderante de espécies de N associadas a moléculas tipo piridina (nitrogênio básico), presentes no óleo normalmente em menores teores que as moléculas tipo pirrol (nitrogênio neutro), implica, em acordo com o observado por Qian, que o enriquecimento de espécies de nitrogênio básico deve estar associado à sua alta tendência a ser convertido em coque nos sítios ácidos do catalisador de FCC. Moléculas similares foram também observadas em trabalho recente do grupo do professor Lercher<sup>14</sup>.

#### Conclusões

Foi determinada e quantificada a presença de nitrogênio nos catalisadores de FCC exaustos. A espectroscopia XPS permitiu a determinação do nitrogênio presente em baixos teores, da ordem de 200 ppm, em catalisadores de FCC coqueificados.

O coque e o nitrogênio estão concentrados na superfície externa das microesferas do catalisador de FCC. Não foi observada a presença de enxofre na superfície destes catalisadores.

Observou-se a presença de 9.000 ppm de N na superfície das microesferas e a relação atômica N/C medida situou-se na faixa de 0,012-0,022, o que equivale a uma relação mássica N/C na faixa de 1,4-2,6 %.

Com base nestes valores, conclui-se que aproximadamente 54 %p. do nitrogênio presente na carga vai para o coque.

Foram observadas duas espécies distintas de nitrogênio atribuído à presença de grupos nitrogenados polares e

não-polares localizados no coque do catalisador de FCC exausto.

O teor de carbono e SAR superficial observados no catalisador de combustão total são menores que os observados no catalisador de combustão parcial.

Estes resultados viabilizam o acompanhamento de regeneração de catalisador de FCC por XPS, em particular a cinética de remoção de C e N superficiais. Estas informações podem ser úteis no entendimento das reações das espécies de N no regenerador e como a emissão de NO pode ser reduzida.

#### Referências Bibliográficas

- Dwyer, J., Rawlence, D.J.; Catal. Today; 18 (1993) 487.
- Guisnet, M., Mignard, S.; L'Actualité Chimique; Fev. (2000) 14.
- Peters, A.W.; Fuel Reformulation, Maio/Junho (1995) 45.
- Dishman, K. L., Doolin, P. K. and Tullock, L. D.; Ind. Eng. Chem. Res., 37 (1998) 4631-4636.
- Cheng, W. C., Kim, G., Peters, W. Zhao, X., Rajagopalan, K.; Catalysis Review - Science Engineering, 40 (1-2) (1998) 39-79.
- Cerqueira, H.S., Rawet, R., Morgado Jr., E., Relatório Interno, CENPES/TFCC, Abril de 2001.
- Fleisch, T.H., Zajac, G.W., Meyers, B.L., Ray, G.J., Mille, J.T.; Proceed. 9th Int. Cong. Catal.; The Chemical Institute of Canada, Ottawa, Ontario (1988) 483.
- Qian, K., Tomczak, D.C., Rakiewicz, E.F., Harding, R.H., Yaluri, G., Cheng, W.C., Zhao, X., Peters, A.W.; Energy and Fuels, Vol. 11, Nº 3 (1997) 596.
- Sandes, E.F., Wolff, M.S., Tan, M.H., Baugis, G.L., Araújo, S.P., Pacheco, D.B.; 5º Encontro Sudamericano de Craqueo Catalítico; Anales - 2 (2002) Macció, Brasil.
- Morgado Jr., E., Leite, L.F., Chamberlain, O.R., Torrem, M.; Hydrocarbon Engineering, Jan, 2002.
- Briggs, D., Seah, M.P.; Practical Surface Analysis, Vol. 1; John Wiley & Sons, New York, 1996.
- Cardoso, Mauri J.B.; 2º Curso Ibero-Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, São Carlos, SP; Cyted/CNPq/UFSCar; Eds. Cardoso, D., Jordão, M.H., Machado, F.; (2001) 170-200.
- Mateos, J.M.J., Fierro, J.L.F.; Surface and Interface Analysis, Vol. 24 (1996) 223-236.
- Barth, J.O., Jentys, A., Lercher, J.A.; Preprints of the technical programme of the 17th World Petroleum Congress, Rio de Janeiro, Brasil, 2002.



## Review of isooctane processes as replacements for MTBE

Mark T. Vandersall<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Rohm and Haas Company, PO Box 904, Spring House, PA 19477, USA; mvandersall@rohmmaas.com

### Resumo-Abstract

The discovery of low levels of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) in drinking water supplies in the U.S. has led to legislative and regulatory efforts to phaseout or ban the compound from use as an oxygenate additive and octane enhancer for reformulated gasoline. The potential loss of use of MTBE will dramatically reduce the available blend stock for reformulated gasoline, remove a high octane and low vapor pressure component from the gasoline pool, and potentially result in stranded assets at refineries. One alternative that is being actively pursued by both the refiners and process engineering companies is the conversion or revamp of existing MTBE units to production of isooctene or isooctane. Several processes have been commercially introduced and claim the advantages of continued use of refinery isobutene, existing reactor and other unit assets, and the production of a high octane, low sulfur, low vapor pressure gasoline blend stock. This paper reviews some of the reasons for the anticipated MTBE phaseout, the chemistry of MTBE and isooctane production, and general aspects of several of the new processes announced by major process engineering companies.

### Introduction

The use of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) as a gasoline additive has grown remarkably over the past decade, primarily because of its very desirable combination of properties: high octane value, relatively low vapor pressure, high oxygen content, ability to reduce engine emissions, complete fungibility with the gasoline pool, and relatively low cost of production. Growth was also spurred in the U.S. by passage of the Clean Air Act Amendment of 1990 which mandated the addition of oxygenates to reformulated gasoline in order to achieve a minimum of 2% oxygen by weight. Because the U.S. Congress did not specify the manner in which this requirement was to be met, refiners adopted the most cost effective solution available (MTBE) and production very rapidly increased during the early 1990's.

Because of spills, the growing use of two-cycle engine sportcraft, poor maintenance of underground storage tanks, and other causes, gasoline has found its way into surface and ground waters. One of the unfortunate attributes of MTBE is that it has relatively high solubility in water from gasoline, approximately 0.55% by weight.<sup>(1)</sup> It also has relatively high mobility in soil and groundwater. The compound has therefore appeared as a low level contaminant in a growing number of potable water wells and systems. Despite lack of definitive evidence of carcinogenicity or other adverse health consequences, the issue of MTBE in drinking water has

become a hot political topic in the United States and legislation has been proposed or enacted to ban the use of this oxygenate. Although neither the U.S. EPA nor the U.S. Congress has issued new rules or legislation concerning MTBE, several states have already prohibited use of MTBE in the relatively near future. California, which is the largest market for MTBE in the U.S., has set a deadline of 2004 for complete phaseout of MTBE.

As a result, the refining industry has begun evaluation of alternatives to use of MTBE. In addition to loss of favorable fuel characteristics (high octane, low volatility, and clean combustion), MTBE accounts for 10-15% of the volume of reformulated gasoline so the loss of this additive will significantly impact the availability of blend stock. Finally, the loss of MTBE will affect refinery operations because it removes an outlet for refinery isobutene and will potentially result in stranded assets and higher gasoline costs.

Most refiners and large process engineering companies are looking at alternatives to replace MTBE and, assuming that an oxygenated additive will not be required by legislation, the leading candidate at this point appears to be alkylate. A potential source of additional alkylate will be isooctane formed by the dimerization of isobutene (to isooctene) and subsequent hydrogenation. This approach offers the advantage that it maintains an outlet for refinery isobutene and generally can reuse the MTBE reactors and other equipment, thereby reducing capital

costs. This paper will review the research and development of new isooctene/isooctane processes as replacements or revamps of MTBE units.

### MTBE and Isooctane Chemistry

#### MTBE

As shown in Figure 1 Reaction I, the usual route for synthesis of MTBE is via the acid-catalyzed etherification of isobutene (IB) with methanol. The reaction takes place in the liquid phase at moderate temperatures (40-70 °C) and uses a strong acid cation exchange resin as catalyst. The reaction generally achieves IB conversion in the range of 90-99% and selectivity to MTBE of close to 100%. There are many different process designs that are used commercially for MTBE production but all use a strong acid polymeric catalyst such as Amberlyst™ 15 or Amberlyst™ 35 (Rohm and Haas Company).

The activity of the MTBE catalyst is affected by many process parameters including temperature, feedrate (reactor LHSV), IB concentration, methanol/IB molar ratio, and reactor type (adiabatic, recycle, or isothermal). In nearly all cases, the process is run with a stoichiometric excess of methanol in order to ensure very high selectivity to MTBE. Operation at substoichiometric ratios results in the formation of isobutene dimers (diisobutene, DIB) as shown in Figure 1 Reaction III. Higher oligomers can also be formed which can result in permanent deactivation of the catalyst due to polymer fouling. It is also well-known that the presence of water in the feed can suppress the activity of the catalyst and cause the formation of tert-butyl alcohol (TBA) from hydration of IB as indicated in Figure 1 Reaction II. Because of this, MTBE units are always operated with feeds with very low moisture content.

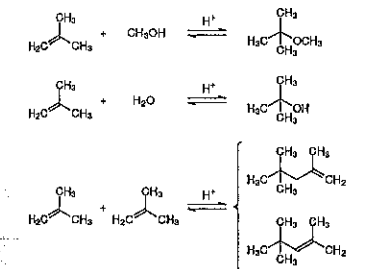


Figure 1. Reaction pathways for isobutene.

The facts that MTBE units can produce DIB when operated substoichiometrically, and that water or methanol have an inhibiting effect on the polymeric catalyst activity, have naturally suggested extension of MTBE process technology to manufacture of isooctene

(and therefore isooctane) simply by reducing or eliminating the methanol cofeed as shown in Figure 1 Reaction III. This approach is the basis for all of the new commercial technologies that are being introduced for revamping MTBE units.

#### Isooctene and Isooctane

The traditional process for manufacturing gasoline alkylate is by acid-catalyzed reaction of isobutane with various light olefins (e.g., C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>).<sup>(2)</sup> The acid catalyst used for this process is typically a homogeneous catalyst such as sulfuric acid or hydrofluoric acid, although solid catalysts have also been used. The use of these strong liquid acids presents significant issues for the refinery in terms of safety, corrosion and maintenance, and the potential for accidental environmental release, particularly for HF.

The reaction mechanism involves carbenium ion chemistry in which the acid catalyst generates a tertiary butyl carbocation by protonating isobutene. The reaction then proceeds through a sequence of olefin protonation, electrophilic addition, and hydride abstraction reactions, as shown in Figure 2 Reactions IV, V, and VI. The primary alkylate product is 2,2,4-trimethylpentane (isooctane) although other C<sub>8</sub> isomers are produced by alkylation of the linear butenes present in the feed.

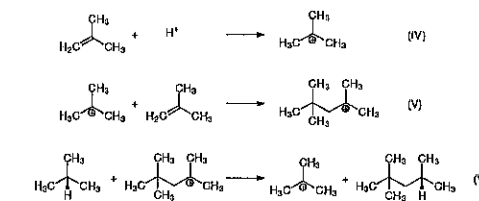


Figure 2. Conventional (direct) alkylation main reactions.

The MTBE revamp processes for production of isobutene and isobutane are based on acid-catalyzed oligomerization of isobutene using either strong acid cation exchange resin catalysts (either the same or similar to the current MTBE catalysts) or solid phosphoric acid (SPA). The reaction is strongly exothermic ( $\Delta H_r = -19.8$  kcal/mol) with a heat of reaction that is more than double that for MTBE ( $\Delta H_r = -9.5$  kcal/mol).<sup>(3)</sup> As with conventional alkylation, the reaction proceeds via a carbenium ion route involving tert-butyl carbocation but generally does not involve hydride abstraction. The overall isomeric mixture and branching patterns of the C<sub>8</sub> and higher products will depend on the relative amounts of isobutene and linear butenes present in the feed as shown in Figure 3 Reactions VII, VIII, and IX. The resin catalyst used in these DIB processes has lower activity than homogeneous acid catalysts for alkylation of the linear butenes and therefore produces more highly

branched  $C_6$  product with a smaller amount of dimethylhexene (DMH). Because DMH has a significantly lower octane value, the alkylate product from these DIB/isooctane processes is of higher quality with higher octane value. The octane value of the final, hydrogenated, product will depend on the particular  $C_6$  isomer produced as shown in Table I.(1)

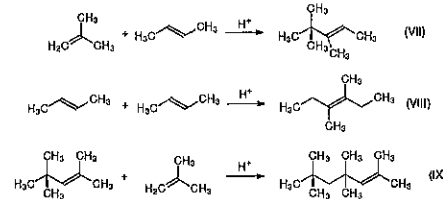


Figure 3. Butene oligomerization reactions.

Table I. Octane values of  $C_6$  isomers.

Compound	Reaction Number	RON	MON
2,2,4-trimethylpentane (isooctane)	III	100	100
2,2,3-trimethylpentane	VII	109.6	99.9
3,4-dimethylhexane	VIII	76.3	81.7

RON = Research Octane Number; MON = Motor Octane Number

In general, the single-pass conversion of isobutene to isooctene (diisobutene) is lower than the isobutene conversion achievable in MTBE units. This is mainly by design in order to increase the selectivity and reduce the formation of trimers and higher ( $C_{12}$ ) oligomers which lower the quality of the alkylate product and contribute to deactivation of the catalyst. In order to achieve high overall IB conversion, it is therefore necessary to either (1) add additional reactors, (2) recycle unreacted IB or side-product streams, or (3) utilize reactive distillation.

With both resin and solid phosphoric acid catalysts, the primary mechanism of catalyst deactivation is polymer fouling or "coking" due to accumulation of high molecular weight oligomers on the surface and in the pores of the catalyst. The rate of this polymer fouling is higher than occurs in MTBE production and the lifetime of catalysts in isooctene production is therefore generally shorter than in MTBE. Lifetime can be extended by adjusting process conditions to improve the  $C_6$  selectivity and limit the formation of higher oligomers. This is normally done by reducing the acidity of the catalyst acid sites by increasing the concentration of a polar compound which is cofed with the IB/ $C_4$  mixture. This polar compound hydrates or solvates the protons of the acid

sites and thereby reduces their acidity and activity for the oligomerization process. Various polar compounds have been evaluated for this purpose including methanol, MTBE, tert-butyl alcohol (TBA), and water. In this paper, these compounds will be referred to as moderators.

Catalyst acidity also has an impact on DIB formation rate and selectivity. In MTBE and TAME (tertiary-amy methyl ether) production, it has been found that the use of catalysts with higher concentrations of acid sites (e.g., Amberlyst™ 35WET from Rohm and Haas Company) can significantly increase isooctene conversion and enable the etherification reactors to run at higher LHSV than with standard catalysts, thereby significantly increasing oxygenate production.(4)(5) A similar effect (see Table II) has been found in DIB formation in which use of Amberlyst 35WET has resulted in higher isobutene conversion, at a variety of methanol/isobutene ratios.(6)

Table II. Isobutene conversion (%) for DIB formation.

Catalyst	Methanol/Isobutene Molar Ratio		
	0.25	0.45	0.65
Amberlyst 15	63	35	16
Amberlyst 35	68	39	20

Data from Reference (6).  
Temperature ca. 50 °C, LHSV = 7 h<sup>-1</sup>.

#### Review of Commercial Process Technologies

##### Fortum (Neste Engineering) / KBR NEXOCTANE Process

Neste Engineering (a member of the Fortum Group) has developed an isooctane process named NEXOCTANE which is being marketed in partnership with Kellogg Brown and Root.(7)(8) The process includes a dimerization section in which isobutene in mixed- $C_4$  feeds is reacted to form isooctene, a product separation column, and an (optional) hydrogenation section which produces isooctane from the isooctene intermediate. All types of refinery  $C_4$  feeds can be processed, including FCC, steam cracker, and isobutene dehydrogenation feeds. It is claimed that the process minimizes conversion costs for MTBE units by maximizing the reuse of existing equipment.

The dimerization reaction is carried out in a fixed-bed downflow liquid-phase reactor using a strong acid ion exchange resin catalyst.(9) The catalyst used may be the same as used for MTBE production, or may be a more thermally-stable grade because of the somewhat higher temperatures encountered in the isobutene dimerization process. The reaction is selective for isobutene dimerization and very little n-butenes are reacted. The moderator used in the process is TBA which is recycled, along with unreacted butenes, from the separation

column. A small amount of water may be cofed with the fresh  $C_4$  feed to make up TBA that slips into the product streams from the distillation column. In general, however, TBA is not consumed in the process, and an equilibrium is set up between water, isobutene, and TBA. The lack of methanol in the process results in no MTBE or dimethylether (DME) contamination of the product streams.

A proprietary aspect of the NEXOCTANE process is the use of a distillation column for product separation in which the TBA/butenes recycle stream is taken as a side-out from the column.(10)(11) The process has been successfully started up in 2002 at Alberta Envirofuels in Edmonton, Canada.

##### Lyondell Chemical Alkylate 100 Process

The isooctene/isooctane process developed by Lyondell Chemical and marketed by Kvaerner is named Alkylate 100.(8)(12) It is designed for "drop-in" capability to revamp existing MTBE units and comprises a two-step process of dimerization followed by hydrogenation. For revamps, the process is advertised to make maximum use of existing equipment and therefore reduce capital costs. As with all of the isooctane processes, it uses a moderator to improve the selectivity and to increase the life of the catalyst. In the Alkylate 100 Process, this moderator is TBA which substantially improves the reaction selectivity to the dimer.(13)(14) The concentration of TBA in the reaction mixture fed to the dimerization catalyst (e.g., Amberlyst 15WET) is preferably in the range of 5 to 15 weight% based on the total feed and is adjusted to operate such that there is no net change in the TBA concentration in the dimerization reactor. The process can apparently also be modified to ETBE (ethyl tert-butyl ether) production and is interconvertible between isooctane, MTBE, and/or ETBE operations.

In addition to the use of TBA as a moderator, the Alkylate 100 Process may use a recycle stream of product isooctane as a diluent, or a stream of  $C_3$ - $C_4$  alkanes (e.g., n-butane or isobutane) to reduce the isobutene concentration in the combined feed to the dimerization reactor. This improves the reaction selectivity and helps to remove the heat of reaction. In combination, the use of TBA and paraffinic diluent results in an overall selectivity to DIB of at least 90% and as high as 97%. The primary impurity is IB trimer with very little tetramer or higher formation. Any remaining oxygenated impurities in the product DIB stream can be removed by hydrogenation or other treatment processes.(15)

##### Snamprogetti / CDTech CDIsoether Process

Snamprogetti and CDTech have partnered to develop and market their isooctane process which is named CDIsoether.(7)(8) An important difference between this process and the others reviewed here is that the unit is

capable of coproduction of MTBE and isooctene or isooctane in any desired ratio. The technology is capable of being used with all types of refinery  $C_4$  feeds containing isobutene and produces isooctene or isooctane product with >85%  $C_6$  and <5000 ppm of oligomers higher than  $C_{12}$ . The catalyst is a strong acid resin catalyst which can be the same type as used for MTBE production. Combined production of MTBE and isooctene was demonstrated commercially at the Ecofuel plant in Ravenna, Italy, in 1997.(16)(17)

The process normally involves the use of a water-cooled tubular reactor as the primary dimerization reactor. By efficiently removing the heat of reaction (-19.8 kcal/mole), the temperature rise in the reactor is limited which controls the extent of oligomerization and improves the selectivity to the dimer. The feed to this reactor consists of  $C_4$ s mixed with a recycle stream which contains either TBA or MTBE which acts as a "selectivator" to improve the selectivity of the process to isooctene. For combined oxygenate/DIB production, the molar ratio of alcohol (methanol or ethanol) to isobutene is adjusted to give optimum conversion and selectivity to  $C_6$  products and to minimize high molecular weight (e.g., tetramer) products.(18) This optimum molar ratio depends on the type of feed being used, with higher IB concentration feeds generally requiring a higher molar ratio of alcohol to IB. Unreacted  $C_4$ s at the reactor outlet are separated in a debutanizer column and the isooctene product is purified and sent to a hydrogenation unit or to storage. The recovered TBA or MTBE selectivator is then recycled to the primary reactor. The process can also be designed to incorporate a second stage reactor which can be either a fixed bed or catalytic distillation design which uses a structured packing with a proprietary catalyst. It is also possible to use, as the primary reactor, a boiling point fixed bed reactor such as is typically used in CDTech oxygenate processes.(19)

##### UOP InAlk Process

The UOP Indirect Alkylation (InAlk) process uses a solid acid catalyst to react isobutene with light olefins ( $C_3$ - $C_4$ ) to produce a high octane paraffinic gasoline blending component, similar to isooctane.(7)(8) The process combines an isobutene polymerization reactor with a hydrogenation reactor and can be easily installed as a revamp of existing MTBE units. The acid catalyst used in the polymerization reactor may be either a strong acid resin catalyst (like those used in MTBE production) or a solid phosphoric acid (SPA) catalyst. The SPA catalyst is made by calcining a siliceous support such as kaolin, kieselguhr, or diatomaceous earth, to which phosphoric acid has been added.(20) The choice of catalyst depends on the operating objectives and feed conditions for the plant. In general, the SPA catalyst converts more of the linear butenes and a catalyst activity

moderator is not required, eliminating the need for an oxygenate recovery section.

The IB oligomerization reaction can be controlled to improve dimer selectivity by reducing the exotherm from the heat of reaction either by dilution or quench addition of paraffinic hydrocarbons which may come as a recycle stream from the DIB hydrogenation unit.(21)(22) The presence of these higher molecular weight paraffins also appears to help prevent polymer fouling of the catalyst, extend catalyst lifetime, and improve the octane value of the alkylate product.

The InAlk process can also be combined with a dehydrogenation unit (UOP Oleflex) and a butane isomerization process (UOP Butamer) to extend alkylate production to field butanes.

#### Conclusions

The potential phase-out or ban of MTBE as a gasoline additive will have a significant impact on the refining and fuel industry. Fortunately, the conversion of MTBE production units to isooctane production appears to be feasible and is an economically attractive means to continue to use existing refinery assets and feedstocks. Several process designs have been developed and licensed and the few commercial installations have so far demonstrated good performance.

#### Acknowledgements

The author gratefully acknowledges helpful discussions with colleagues Robert J. Olsen, William F. Rogers, Jr., David Lam, and Rudolf Weinand, all of Rohm and Haas Company.

#### References

- (1) J.M. Meister, B.S. Muldoon, and D.H. Wei in Proceedings of Hart's World Fuels Conference, San Antonio, Texas, March 2000.
- (2) P.J. Chenier, *Survey of Industrial Chemistry*, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1991.
- (3) R. Trotta et al. Paper AM-97-54 in Proceedings of the NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, March 1997.
- (4) M.R. Ladisch, R.L. Hendrickson, M.A. Brewer, P.J. Westgate Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32, 1888.
- (5) M.R. Ladisch, R. Hendrickson, M.T. Vandersall, S.G. Maroldo, Paper AI-286 in Proceedings of the IBP 10<sup>th</sup> Congresso Brasileiro de Catalise, Salvador, Bahia, Brazil, September 1999.
- (6) M. Marchionna, M. Di Girolamo, R. Patrini Catal. Today 2001, 65, 397.
- (7) Refining Processes 2000, Hydrocarbon Processing Magazine, November 2000, pp. 85-142.
- (8) Refining Processes 2002, Hydrocarbon Processing Magazine, November 2002, pp. 83-150.

(9) H.D. Sloan, R. Birkhoff, M.F. Gilbert, M. Nurminen, and A. Pyhalaiti in Proceedings of the NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, March 2000.

(10) J. Aittamaa et al., WO Patent Application 00/23402, 27.4.2000.

(11) J. Aittamaa et al., EP Patent Application 0994088A1, 19.4.2000.

(12) Petrochemical Processes 2001, Hydrocarbon Processing Magazine, March 2001, p. 108.

(13) T.I. Evans, L.J. Karas, R. Rameswaran, US Patent 5,877,372, 2.3.1999.

(14) T.I. Evans, L.J. Karas, R. Rameswaran, US Patent 6,376,731 B1, 23.4.2002.

(15) K.M. Webber, M.P. Kaminsky, A.P. Kahn, US Patent 6,329,561 B1, 11.12.2001.

(16) R. Trotta presented at the Statoil Research Summit 1998, Trondheim, Norway, September 1998.

(17) R. Trotta; M. Marchionna; Hart's Fuel Technology and Management, March 1998, 28-31.

(18) M. Marchionna, F. Ancillotti, M. Di Girolamo, US Patent 5,723,687, 3.3.1998.

(19) N. Sahay, T. McGuirk, M. Marchionna, L. Tagliabue, Paper AM-02-18 in Proceedings of the NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, March 2002.

(20) L.O. Stine, B.S. Muldoon, S.C. Gimre, and R.R. Frame, US Patent 5,811,608, 22.9.1998.

(21) L.O. Stine, B.V. Vora, H.U. Hammershaimb, US Patent 5,847,252, 8.12.1998.

(22) L.O. Stine, B.S. Muldoon, S.C. Gimre, and R.R. Frame, US Patent 5,895,830, 20.4.1999.



## Reconversión de Cortes Olefínicos de Naftas de FCC

Francisco Passamonti, Gabriela de la Puente, Ulises Sedran \*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica INCAPE (FIQ, UNL - CONICET), Santiago del Estero 2654, (3000) Santa Fe, Argentina. usedran@fiqus.unl.edu.ar

### Resumen-Abstract

La conversión de un corte olefínico (OLEF) obtenido de los fondos de columnas depentanizadoras, y su reutilización como parte de la alimentación al FCC mezclándolo con VGO, fueron estudiadas bajo condiciones del FCC sobre dos catalizadores equilibrados. La conversión de VGO solo se tomó como referencia. Se utilizó un reactor Simulador de Riser, temperaturas de reacción de 500 y 550°C y tiempos de reacción de hasta 15 s. La conversión de OLEF muestra que las olefinas se convierten selectivamente, siendo los productos más importantes de la fracción gaseosa las olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> e isobutano. El octanaje del corte gasolina es significativamente mayor que el de OLEF, debido al aumento en la cantidad de aromáticos e i-parafinas. La conversión de una mezcla OLEF-VGO muestra notables mejoras frente a la conversión del VGO solo; en particular, mayores producciones de gasolina, i-olefinas C<sub>5</sub> y gases. Aunque el octanaje de la gasolina fue algo menor al obtenido en la operación standard, se obtuvieron mejoras en su composición desde el punto de vista de su impacto ambiental. Esta opción de reciclado aparece como muy interesante y de fácil implementación en refinerías donde se produce TAME.

The conversion of a highly olefinic cut (OLEF) obtained from the bottoms of depentanizer columns, and its reutilization as a part of FCC feedstocks, mixed with VGO, was studied under FCC conditions over two equilibrium catalysts. As a reference a standard VGO was converted. A Riser Simulator reactor was used at 500 and 550 °C and short reaction times up to 15 s. The conversion of the cut OLEF showed that olefins are converted selectively, with C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefins and isobutane being the more important products in the gas fraction. The octane number of the gasoline cut is significantly higher than that of OLEF due to the increase in the amount of aromatics and i-paraffins. The conversion of a OLEF-VGO mixture showed important improvements as compared to VGO alone; particularly, higher yields of gasoline, i-olefins C<sub>5</sub> and gases. Even though gasoline octanes were somewhat smaller than those obtained in VGO conversion (standard operation), a better composition from the environmental point of view was observed. This recycling option appears as very interesting and easy to implement in refineries where TAME is produced.

### Introducción

La composición de las gasolinas que se producen en las refinerías mediante la combinación de distintas corrientes de hidrocarburos es el resultado del balance entre la disponibilidad de dichas corrientes, la economía de operación de la refinería y el cumplimiento de las normas vigentes (1). Es común que en las refinerías se busque maximizar el aprovechamiento de cortes de bajo valor que por su composición no pueden utilizarse libremente en el pool de gasolina, tales como naftas de procesos térmicos (2), para lo cual una alternativa es reconvertirlos en el proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos, FCC.

Para la producción de TAME como aditivo oxigenado, el corte C<sub>4</sub> que es necesario como materia prima se separa de la nafta de FCC en columnas depentanizadoras, cuyos fondos suelen resultar con alto contenido de olefinas y así

resultar no totalmente adecuados para ser incorporados al pool de gasolina, dadas las normas en relación al contenido de olefinas. Una posibilidad es separar la fracción de estos fondos donde se concentra la mayor cantidad de olefinas, y reciclarla junto con las alimentaciones usuales de FCC (gas oil de vacío, VGO), o en otros puntos de la unidad de craqueo, de modo de convertirla en productos de mejor calidad (3).

En este trabajo se informan los cambios observados en el FCC al utilizar como alimentación una mezcla de VGO y un corte de las características mencionadas. En particular se analizan los cambios en las distribuciones de productos al emplear catalizadores "reales", equilibrados en planta, y un reactor de laboratorio Simulador de Riser.

### Experimental

Se utilizaron dos catalizadores comerciales equilibrados denominados E-Cat A (superficie específica: 139 m<sup>2</sup>/g; contenido de zeolita: 16.9%, tamaño de celda unitaria (TCU): 24.23 Å; óxidos de tierras raras: 1.26%) y E-Cat B (superficie específica: 151 m<sup>2</sup>/g; contenido de zeolita: 15.9%, TCU: 24.24 Å; óxidos de tierras raras: 0%). El E-Cat B fue tomado de una refinería que opera en el modo "olefinas livianas", tendiente a maximizar su producción.

Como alimentaciones se utilizaron un corte olefínico (OLEF), con rango de puntos de ebullición 60 - 110 °C, destilado de una nafta típica de FCC, cuya composición se muestra en la Tabla 1; un gas oil de vacío (VGO) provisto por Petrobras, cuya caracterización se indica en la Tabla 2, y una mezcla de ambos con relación 80% VGO - 20% OLEF.

Todas las experiencias de conversión se realizaron en un reactor discontinuo de lecho fluidizado, denominado Simulador de Riser, específicamente diseñado para estudios sobre FCC (4, 5) y que ha sido utilizado en la evaluación de catalizadores (6), el modelado cinético, difusivo y adsorptivo (7, 8) y el estudio de nuevas formas operativas de unidades de FCC (9-11). En los trabajos mencionados pueden encontrarse detalles sobre el diseño y la operación de la unidad. Las condiciones experimentales fueron: temperatura de reacción: 500 y 550 °C; relación catalizador/reactivo (C/O): 5.6; tiempos de reacción: 3, 6, 9, 12 y 15 s. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa on-line convencional. El contenido de coque en el catalizador se determinó por un método de oxidación a temperatura programada y posterior metanación. El octanaje (RON) del corte gasolina en los productos se determinó por el método de Anderson (12).

Tabla 1. Composición (%p) y RON de nafta original de FCC y corte OLEF.

	Nafta de FCC	Corte OLEF
i-Parafinas	24.1	26.9
n-Parafinas	7.1	7.6
Olefinas	29.4	38.5
Aromáticos	26.5	7.7
Nafténicos	12.9	19.3
RON	94.6	84.8

Tabla 2. Propiedades del VGO utilizado como referencia.

Densidad (gr/ml)	0.9240
Destilación (°C)	
% Vol	T (°C)
10%	399
30%	441
50%	470
70%	498
90%	544
Azufre (%)	0.57
Carbón Ramsbottom (%)	0.55
Punto de Anilina (°C)	96.40

### Resultados y Discusión

Las refinerías que producen TAME separan la fracción C<sub>3</sub> presente en los productos del FCC, y que contiene los isomilenos necesarios para la síntesis, utilizando columnas deparantizadoras. Para maximizar la producción de olefinas livianas, estas unidades de FCC operan con alta severidad y catalizadores especialmente formulados, que generalmente incorporan aditivos tipo ZSM-5 (13). Esto hace que los fondos de las columnas deparantizadoras sean también ricos en olefinas, las que se encuentran principalmente en sus fracciones más livianas, y presentan problemas para su utilización en el pool de gasolina. El valor de estos cortes, especialmente en relación a este problema, podría ser incrementado en caso de ser reciclados a la unidad de FCC y reconvertidos en la misma.

#### Conversión de OLEF

Como puede observarse en la Tabla 1, el corte OLEF tiene mayor concentración de olefinas que la nafta de FCC original, y es de esperar que esta diferencia sea aún mayor en el caso de naftas de FCC provenientes de unidades orientadas a maximizar olefinas. Las olefinas están especialmente concentradas en la fracción C<sub>6</sub> - C<sub>7</sub>, siendo un 97.9 % del total de las mismas, y representando el 50.8 y 25.2 % de los grupos C<sub>6</sub> y C<sub>7</sub>, respectivamente. Dado el punto final del corte, la concentración de aromáticos en OLEF es menor que en la nafta original, lo que impacta negativamente sobre su octanaje, lo cual no es compensado por la mayor proporción de olefinas.

La conversión del corte OLEF sobre ambos catalizadores (14) produce una amplia distribución de productos que incluye gases (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), hidrocarburos del mismo rango de la alimentación, hidrocarburos de mayor peso molecular hasta C<sub>12</sub>, y coque. La aparición de productos con pesos moleculares en el rango del corte puede apreciarse claramente en el aumento, por ejemplo, de i-parafinas C<sub>6</sub> o tolueno (ver Tabla 3). La conversión del corte OLEF aumenta con el tiempo de reacción, lo que se refleja en el aumento de la producción de gases, con valores cercanos al 25 y 19 %, en el aumento en la producción de coque, con valores cercanos al 7.2 y 3.7 %, y en la disminución de la producción de gasolina (que incluye la alimentación), que llega a valores del 68 y 77 %, para el E-Cat A y el E-Cat B, respectivamente, a 550 °C y 12 s de tiempo de contacto. Por otro lado, a 500 °C y 12 s de tiempo de reacción, las producciones de gases alcanzaron valores máximos de 13.7 % y 9.7 %, y las de coque 6.9 % y 3.7 %, mientras las producciones de gasolina disminuyeron a valores de 79.2 % y 86.6 %, para el E-Cat A y el E-Cat B, respectivamente.

Aunque la mayoría de las propiedades de los catalizadores son similares, es claro que el E-Cat A es más activo que el E-Cat B, con mayores producciones de gases y coque en todas las condiciones, lo que puede explicarse considerando su contenido de tierras raras.

En el caso de los gases, a ambas temperaturas es de destacar la alta proporción de olefinas observada en la fracción C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> (entre 60 y 70 %), y de isobutano en la fracción C<sub>4</sub> (59%, E-Cat A; 43%, E-Cat B). Como era de esperar, las olefinas fueron los hidrocarburos más sensibles a la conversión, disminuyendo desde un 38.5 % (inicialmente en OLEF) a valores cercanos aproximadamente al 10 % a 550 °C y 16 % a 500 °C en la fracción de productos líquidos, dependiendo del catalizador. Es de destacar que el benceno, originalmente presente en un 4.4% en el corte, no representaría un problema adicional, ya que disminuye a valores promedios de 3.2 % en la fracción gasolina. Por otro lado, aunque las producciones de coque observadas para el E-Cat A (7.2 % a 550 °C y 12 s) son algo mayores que las de la operación standard de FCC, la tendencia al coqueo del corte OLEF no parece ser particularmente alta.

En lo que respecta al RON de la fracción gasolina en los productos, los valores obtenidos son cercanos a 88 a 500 °C y 89 a 550 °C. De este modo se registran importantes mejoras respecto del octanaje de la alimentación (84.8), que son el resultado del aumento de la cantidad de aromáticos (principalmente tolueno) e i-parafinas C<sub>6</sub>, pese a la fuerte disminución de olefinas. Las diferencias en las distribuciones de productos para cada catalizador (ver Tabla 3), están asociadas a la mayor actividad y capacidad de transferencia de hidrógeno del E-Cat A (derivadas fundamentalmente de la presencia de tierras raras en su formulación). Dicho catalizador

produce más aromáticos e i-parafinas y menos olefinas y nafténicos que el E-Cat B. Estas diferencias se compensan unas a otras para determinar finalmente valores similares de RONs. Por otro lado, el efecto de la temperatura sobre los productos de reacción es el esperado (15).

Los resultados confirman que el corte OLEF tiene un alto grado de craqueabilidad que afecta principalmente a las olefinas, mientras los productos observados en su conversión no inducirían problemas en la operación de las unidades de FCC.

Tabla 3. Conversión del corte OLEF. Producciones de compuestos o grupos de hidrocarburos comparadas con la composición del corte. Tiempo de reacción: 9s

Compuestos o grupos de hidrocarburos	OLEF	E-Cat			
		A		B	
Temperatura (°C)					
		500	550	500	550
i-C <sub>3</sub> *	0.0	0.4	0.9	0.8	0.4
i-C <sub>4</sub>	0.0	3.5	4.1	1.5	2.6
C <sub>5</sub> *	26.9	7.4	4.3	12.7	4.4
i-C <sub>6</sub>	9.7	18.3	16.5	17.6	17.1
C <sub>7</sub> *	9.8	1.8	0.8	3.0	0.7
Benceno	4.4	2.1	2.4	2.4	3.8
Tolueno	2.5	4.2	5.5	3.7	5.7
Grupo C <sub>8</sub> - C <sub>12</sub>					
Aromáticos	7.7	15.6	24.8	10.1	19.7
Olefinas	38.5	13.7	9.8	20.2	10.5
i-Parafinas	26.9	45.1	43.1	41.4	42.6
n-Parafinas	7.6	6.4	6.6	6.3	6.1
Nafténicos	19.3	19.2	15.7	22.0	21.1
RON	84.8	87.5	89.5	87.0	89.0

#### Conversión de VGO

En la Figura 1 puede apreciarse que en las experiencias de conversión de un VGO standard, ambos catalizadores presentan actividades y comportamientos similares en lo que respecta a las producciones globales de gases,



gasolina y LCO, con algunas diferencias en lo referente a la producción de coque, en la que el catalizador E-Cat A es más activo. El coque sobre el catalizador alcanza valores máximos de 1.92 y 0.94 % a 550 °C y 15 s de tiempo de reacción, con conversiones de 68 y 53 % sobre los catalizadores E-Cat A y E-Cat B respectivamente.

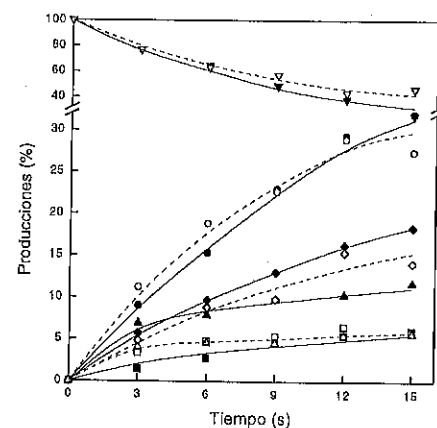


Figura 1. Producciones de gases (♦), gasolina (●), LCO (■), VGO (▼) y coque (▲) en la conversión de VGO. E-Cat A (símbolos llenos), E-Cat B (símbolos abiertos), T: 550°C.

En la Figura 2 se presenta la composición del corte gasolina obtenido en la conversión del VGO. Aunque el octanaje de la gasolina presenta valores similares para ambos catalizadores, se observan claras diferencias en su composición que derivan principalmente de la distinta formulación de los catalizadores, dado que el E-Cat B es especialmente diseñado para maximizar olefinas, mientras la presencia de tierras raras en el caso del E-Cat A le asigna mayor actividad de transferencia de hidrógeno. Como consecuencia de esto pueden apreciarse en la Figura 2 mayores proporciones de aromáticos e i-parafinas y menores proporciones de nafténicos en el caso del E-Cat A, y una mayor proporción de olefinas en el E-Cat B. En lo que respecta a la composición del grupo  $C_1-C_4$  y de las fracciones livianas de hidrocarburos líquidos, estas diferencias se aprecian también claramente en la selectividad a olefinas (olefinas/total grupo). A modo de ejemplo, puede mencionarse que para una temperatura de reacción de 550°C, la selectividad a olefinas para el catalizador E-Cat A es de 65, 40, 35 y 30%, mientras que para el E-Cat B es de 75, 60, 55 y 45% para los grupos  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  y  $C_4$  respectivamente.

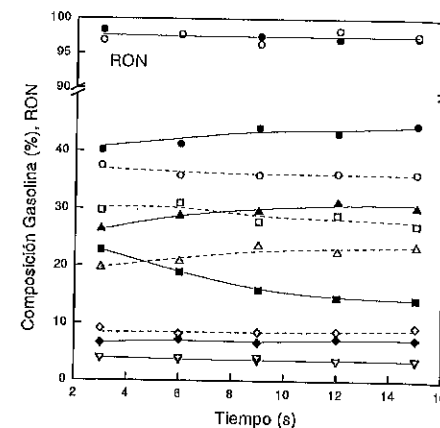


Figura 2. Composición y RON (●) de la gasolina obtenida en la conversión de VGO. Aromáticos (●), Nafténicos (♦), Olefinas (■), n-Parafinas (▼) e i-Parafinas (▲). E-Cat A (símbolos llenos), E-Cat B (símbolos abiertos), T: 550°C.

#### Conversión de OLEF-VGO

Para estudiar la factibilidad de la alimentación conjunta del corte OLEF y del VGO, se preparó una mezcla con proporciones 20-80 de los respectivos cortes que fueron estudiados previamente de manera individual.

En la Figura 3 se presentan las producciones de gasolina, gases, LCO, VGO y coque obtenidas en la conversión de la mezcla OLEF-VGO sobre el catalizador E-Cat A. En la misma figura se incluyen los resultados obtenidos al craquear solamente VGO, de modo de facilitar la comparación. Como era de esperar, pueden observarse menores producciones de VGO (inicialmente diluido por el corte OLEF) y coque, y mayores producciones de gasolina (el corte OLEF está incluido en el rango de pesos moleculares de la gasolina) y gases (dada la mayor craqueabilidad del corte OLEF), siendo la producción de LCO muy similar en ambos casos. Estos cambios observados en las producciones de cada grupo, según se alimente VGO solo o mezclado con el corte OLEF, no pueden atribuirse solamente al efecto de dilución del corte OLEF sobre el VGO; es decir, las producciones de cada grupo no son el resultado de la suma de las contribuciones individuales de cada alimentación. En este sentido, es de destacar que se obtienen mayores rendimientos de gasolina que los que se esperarían de considerar las contribuciones individuales, lo que puede tener un fuerte impacto económico.

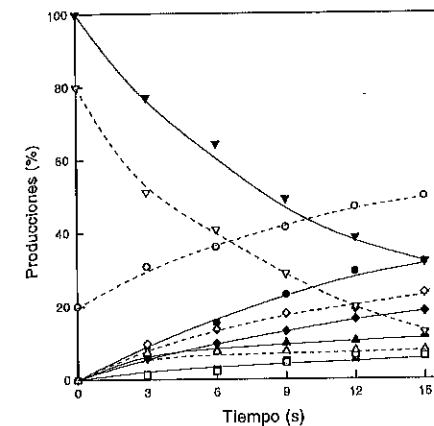


Figura 3. Producciones de gases (♦), gasolina (●), LCO (■), VGO (▼) y coque (▲) en la conversión de VGO (símbolos llenos) y mezcla OLEF-VGO (símbolos abiertos) sobre E-Cat A. T: 550°C.

Por otro lado, teniendo en cuenta los productos individuales y particularmente las i-olefinas del grupo  $C_3$ , materias prima para la producción de TAME), es interesante notar que su producción aumenta cuando se procesa la mezcla OLEF-VGO en relación al VGO solo, como se indica en la Figura 4.

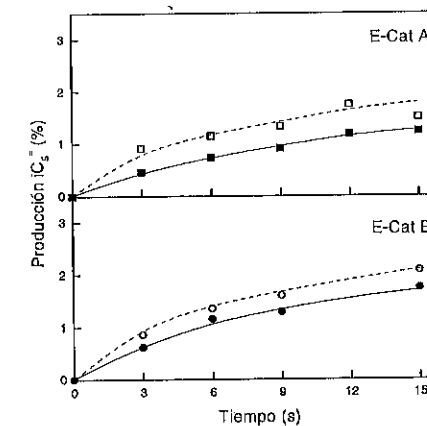


Figura 4. Producción i-olefinas  $C_3$  en la conversión de VGO (símbolos llenos) y mezcla OLEF-VGO (símbolos abiertos). Catalizador E-Cat A (■) y E-Cat B (●). T: 550°C.

Los resultados obtenidos sobre el E-Cat B son cualitativamente similares, ya que también se observaron mayores producciones de gasolina y menores producciones de VGO, pero se apreciaron algunas diferencias menores en cuanto a las producciones de coque y gases dada la menor tendencia a la formación de estos productos que presenta este catalizador.

En la Figura 5 se presentan el RON y la composición de la gasolina obtenida en la conversión de la mezcla OLEF-VGO sobre el catalizador E-Cat A, a modo de ejemplo. En la misma figura se incorporan, para comparación, los resultados obtenidos en la conversión del VGO solo. Aunque el octanaje de la gasolina obtenida con la mezcla es menor que el resultante del craqueo del VGO solo, es de destacar importantes mejoras en cuanto a su composición desde el punto de vista de su impacto ambiental, ya que se observa una importante disminución en la proporción de aromáticos y un aumento significativo en la proporción de i-parafinas, fundamentalmente del grupo  $C_5-C_7$ , y nafténicos, siendo similares las proporciones de olefinas y n-parafinas. Los resultados obtenidos con el E-Cat B son cualitativamente similares.

En lo que respecta a la composición de la fracción gaseosa, no se apreciaron prácticamente diferencias entre lo producido por el VGO y la mezcla OLEF-VGO, dado que las selectividades que presentan las alimentaciones individuales son muy similares. Sin embargo, es de notar que se obtienen aumentos en las producciones de olefinas livianas e isobutano, compuestos sumamente importantes en la industria petroquímica, debido al aumento en la producción de gases al craquear la mezcla OLEF-VGO.

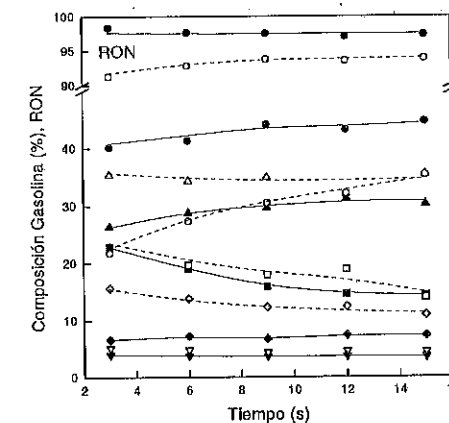


Figura 5. Composición y RON (●) de la gasolina obtenida en la conversión de VGO (símbolos llenos) y mezcla OLEF-VGO (símbolos abiertos). Aromáticos (●), Nafténicos (♦), Olefinas (■), n-Parafinas (▼) e i-Parafinas (▲). E-Cat A, T: 550°C.

Las experiencias realizadas con la mezcla OLEF-VGO indican que el reprocesamiento del corte OLEF generaría no sólo ganancias en cuanto a la producción de gasolina, sino también importantes mejoras en su composición, sin necesidad de cambios importantes en la configuración de las refinerías actuales. Debe destacarse que el balance entre producción de gasolina y calidad de la misma según las opciones standard y con reprocesamiento del corte OLEF, también favorece a este último. Esto se demuestra en la Tabla 4, donde se indican los resultados obtenidos en estas experiencias y los calculados suponiendo idealmente la mezcla directa del corte OLEF y la gasolina obtenida en el procesamiento de VGO solo, con sus respectivos RON.

Tabla 4. Análisis de producción - calidad del corte gasolina según distintas opciones operativas.

Origen gasolina	Producción gasolina (%)	RON	Octanos-barril (RON*Prod.)
Conversión de VGO	31.9	97.3	3104
Conversión de OLEF(20)-VGO(80)	49.8	93.9	4676
Mezcla directa OLEF(20) + Gasolina VGO (0.319*80)	45.5	91.8	4177

#### Conclusiones

Los resultados obtenidos al craquear una mezcla OLEF-VGO indican que el reprocesamiento de un corte altamente olefínico proveniente de fondos de columnas deparanizadoras, según esta opción de reciclado, generaría importantes beneficios para las refinerías que producen TAME. La implementación de esta opción de reciclo aumentaría la producción de gasolina y materias primas importantes (i-olefinas C<sub>3</sub>, olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> e isobutano), al mismo tiempo que generaría mejoras, en la composición del combustible obtenido, aumentando el contenido de i-parafinas y disminuyendo el contenido de compuestos aromáticos. Además, la propuesta es de fácil implementación, ya que no modificaría de manera significativa la operación estándar de las refinerías.

#### Agradecimientos

Este trabajo fue realizado con la asistencia financiera de la Universidad Nacional del Litoral, Secretaría de Ciencia y Tecnología, Proyecto CAI+D 12H/163 y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), PIP 630/98.

#### Referencias Bibliográficas

1. P.H. Schipper; A.V. Sapre; Q.N. Le; in Proc. NATO-ASI "Chemical reactor technology for environmentally safe reactors and products", NATO-ASI Ser. E., H.I. de Lasa, G. Dogu, A. Ravella, Eds.; Kluwer, The Netherlands, 1992; Vol 225, 147.
2. M. Matijasevich, en Anales 4to. Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico, Manaus, Brasil, 2000, p. 67.
3. M.V. Cortés; M. Ruiz; FCC en Revista 2001, 27, 3.
4. H.I. de Lasa, U.S. Patent 5 102 628, 1992.
5. U. Sedran, Catal. Rev. Sci. Eng. 1994, 36, 405.
6. G. de la Puente; G. Chiovetta; U. Sedran; en Anales 3er. Encuentro Latinoamericano de Craqueo Catalítico, Rio de Janeiro, Brasil, 1998, 193.
7. G. de la Puente; U. Sedran; Chem. Eng. Sci. 2000, 55, 759.
8. C. Bidabehere; U. Sedran; Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 530.
9. G. de la Puente; G. Chiovetta; U. Sedran; Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 368.
10. R. Spretz; U. Sedran; Appl. Catal. A: General 2001, 215, 199.
11. I. Tiscornia, G. de la Puente y U. Sedran; Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41 (24), 5976
12. P. Anderson; J. Sharkey; R. Walsh; J. Instit. Petroleum. 1972, 58, 83.
13. R.H. Harding; A.W. Peters; J.R.D. Nec; Appl. Catal. A: General 2001, 221, 389.
14. F. Passamonti, G. Chiovetta y U. Sedran, en Actas XII Jornadas Argentinas de Catálisis, Bahía Blanca, Argentina, 2001, 296.
15. J. Scherzer; Cat. Rev. Sci. Eng. 1898, 31, 215.



## A CONCEPT ON DYNAMIC SELFORGANIZATION OF ENERGY TRANSFORMATIONS IN THE IRREVERSIBLE CHEMICAL PROCESSES

AGADDIN Kh. MAMEDOV \*\* and VAGIF M. AKHMEDOV \*\*\*

\*Institute of Petrochemical Processes, Academy of Sciences of Azerbaijan

\* Present Address: SABIC, Riyadh, Saudi Arabia; E-mail: mamedova@sabic.com

\*\*Department of Chemistry, Baku State University

\*\*\* Present Address: Petroleum & Petrochemicals Research Inst., Riyadh, Saudi Arabia

#### Abstract

The new concept of self-organized active complex is suggested to explain the mechanism of irreversible energy transformations in chemical processes. In this concept, activation energy is considered as one of the dynamic parts of internal energy, which should be changed by the conjugation of exothermic and endothermic elementary steps of reaction. Adequate mathematical expressions are found accounting self-organization of energetically positive and negative elementary steps of energy transformation in the nonequilibrium processes. The regularities, built on the prerequisites of classical thermodynamics acquire a completely new sense within the framework of the present concept taking into account the new dynamic characteristics. This concept makes it possible to explain the dynamic development of intermediate states of energy transformations and their accomplishment in the necessary direction.

#### Introduction

The characterization of the energy required for activation of reactant in chemical processes is usually described by dependence of the reaction rate on the temperature according to Arrhenius equation [1]. Declination from Arrhenius equation (1), known as the "Compensation Effect", observed by numerous studies [1-10].

$$k=Ae^{-E/RT} \quad (1)$$

It is now a common view that this effect is caused by interaction between reactants and the energy sources (catalyst, solvent etc.), although the interpretations are not only different, but also controversial [11].

Because of uncertain situations described above, we decided to look closer into the mechanism of energy transformation in general. All chemical and physical transformations between states are considered to be dynamic in nature. The laws of thermodynamics are recognized as being characteristic of the universe. Therefore we believe that the concepts of thermodynamics must be the starting point for explaining the mechanism of the energy transformations in any chemical process observed in our environment.

The present paper describes our new approach to the problem of energy transformations in catalytic nonequilibrium chemical processes. In this concept, the activation energy is considered as one of the

dynamic parts of internal energy, which should be changed by the dynamic compensation between enthalpy and entropy. The concept assumes that the organization of acquired energy distribution in catalytic reactions by conjugation of exothermic and endothermic elementary steps is entirely different from the regularities of the energy distribution derived from Arrhenius statistical approach.

#### The main principles of the new concept

The classical formulation of Evans and Polanyi (2) does not completely describe the laws governing the process of energy passages [12].

$$\epsilon_0 = A - \alpha q \quad (2)$$

The formula (2) with large values of  $q$  leads to negative  $\epsilon_0$ .

We establish the new forms of the equation (2), which describe the route of reactions according to functions of the internal energy. In our concept the internal energy was considered not as:  $\Delta U = \Sigma \Delta U_i$ , but  $\Delta U = \Delta U(1-\alpha) + \alpha \Delta U$ , where  $\Delta U(1-\alpha)$  can be characterized as a part of internal energy, which does not participate in energy transformations.  $\alpha \Delta U$  is a part of energy, which performs energy transformations and perpetrates the work:  $U = \alpha \Delta W$ , where  $\Delta W$  is the work performed by the equivalent energy consumption:  $\alpha \Delta W = -\alpha q$  ( $\alpha q$  is the amount of the heat, which was consumed for performing of the work). From the above mentioned expression we can derive

$$\Delta U = A(1-\alpha) - \alpha q \quad (3)$$

Thus, the system can be activated when it possesses the energy, which reaches some level of internal energy.

The present concept proceeds from the principle that in the course of energy transformations the interaction and conjugation of the components of internal energy ("active" and "inactive") occur. "Active" - free energy is converted into the entropy, and entropy again in the macroscopic

equilibrium is converted into the "active" - free energy. Such an interaction and conjugation of these forms of energy converts the internal energy into total differential - into the function of state, which is ensured by the retention of the dynamics of interaction and conjugation of its components with the participation of the parameters:

$$\alpha \left( \frac{Q_{\text{exo}} - Q_{\text{end}}}{Q_{\text{exo}}} \right), 1-\alpha \left( \frac{Q_{\text{end}}}{Q_{\text{exo}}} \right) \text{ and } \frac{\alpha}{1-\alpha} \left( \frac{Q_{\text{exo}} - Q_{\text{end}}}{Q_{\text{end}}} \right)$$

The activation energy in the proposed concept is considered as the uncompensated dynamic equivalent of the active part of internal energy, as the part of its components, determined by interaction  $\alpha$  and  $1-\alpha$ . The degree of the compensation of internal energy determines the value of the activation energy.

The active complex comes to the nonequilibrium state if dilution of the catalytic system takes place. Therefore in the mixture catalyst + reactant a change of the internal energy begins from the catalyst. As a result the interaction of the internal energies of a catalyst and reaction mixture occurs with the maximum value of  $\frac{\alpha}{1-\alpha}$  throughout entire volume by

creation of the self-organized active complex (SOAC). The SOAC serves as the "marker" determining the direction of reaction and the structure of the reaction products. Consequently, the realization of multistage reactions is transferred into the single coalescent SOAC (ensuring maximum speed for transformation-reaction draws a maximum speed from the internal resources). In this case the direction of energy transformation is regulated not by function  $q = Q_{\text{prod.}} - Q_{\text{reac.}}$ , as stated Evans - Polanyi [12], Eyring [13] and also Semenov [14], but by the ratio of dynamic functions:  $\alpha$  and  $1-\alpha$ . In view of the need for the maximum production of entropy according to the function

$\frac{\alpha}{1-\alpha}$ , the active center is generated with the participation of the component of reaction mixture, which possesses smaller entropy. Further, first of all the same "parent" of active

center (possessing the smaller value of entropy) enters in interaction with SOAC and then other components of reaction mixture react.

During work of the excited center all the internal energy of a catalyst is directed toward the action of SOAC. Probably, the experimentally observed results are caused by this phenomenon: change in the rate of methane oxidation by air (exothermic process) and in hydrogen reduction of  $\text{CO}_2$  (endothermic process) passes the maximum on the highly dilute catalysts in dependence on the volume velocity (max. in the region  $300000 \text{ v}^{-1}$ ). By creation of a nonequilibrium condition on a catalyst the reaction rate, referred to the gram of metal, could be increased about 3000 times in oxidation of methane upon transfer of the catalyst from 7% Li-MgO to 0.15% Li-MgO [15]. The analogical effects were also observed in hydrocracking of alkanes on highly diluted metal-supported catalysts [16,17].

Comparison from this position of exothermic and endothermic processes is very interesting. Thus, in the implementation of continuous exothermic process internal energy of the system does not change:  $dU = 0$ . From the equation (3), for the exothermic reaction, we will obtain:

$$A(1-\alpha) = \alpha q \quad (4)$$

An increase in the entropy is compensated by the thermal effect of reaction. Exothermic process stops only in the absence of reaction. In the case of endothermic process, continuity condition could be described by the expression (5):

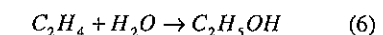
$$A(1-\alpha) - (\alpha-1)q = 0 \quad (5)$$

This indicates that  $\alpha = 1$ . It means that in this expression energy of exothermic stages completely is expended for the production of entropy, which leads to the catalyst deactivation

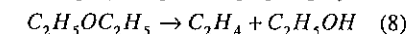
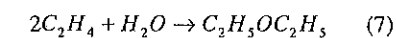
The proposed concept makes it possible to predict the most probable route and explain the mechanism of the nonequilibrium processes on the basis of the transformation of the energy information of the SOAC- intermediate state. Let

us analyze the laws governing some known chemical reactions in light of the proposed concept.

1. Hydration of ethylene: Thermal effect of this reaction (6) is  $Q_{\text{exo}} = 10,5 \text{ kcal/mole}$ . Realization of



the same reaction through the stages (7) and (8) accounts for the first exothermic stage (7) positive



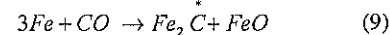
thermal effect  $26,7 \text{ kcal/mole}$ , although the summary thermal effect of reaction (6) in this case does not change (Hess's rule). However, the alternate pathway according to nonstationary route of work by the active centers seems to be more advantageous from the point of view of energy conjugation. Obviously, reaction under the nonstationary conditions, as states our concept, will select the alternate pathway, even if elementary step is trimolecular. On the basis

of functions  $\alpha$  and  $\frac{\alpha}{1-\alpha}$  the reaction will use as many centers as necessary (doublets, triplets so forth).

The possibility of appearance of this type of effects is not limited by the above-indicated reaction of the hydration of ethylene. The need for analogical mechanism causes bimolecular route, also, in the reverse reaction - in dehydration of ethanol. Calculations showed that the reaction of alcohol dehydration would also select the route through exothermic reaction of diethyl-ester formation.

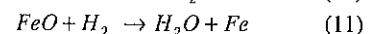
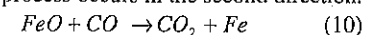
2. Hydrocarbon synthesis from  $\text{CO} + \text{H}_2$  (Fischer-Tropsch reaction): On the nonequilibrium catalyst the reaction mixture  $\text{CO} + \text{H}_2$  prepares the active center for the

maximum value of  $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ :



The thermal effect is accumulated partially on the SOAC, then the associative pathway by the chain growth occurs. Consequently, on the nonequilibrium catalysts Fischer-Tropsch reaction always must occur by the associative mechanism in each elementary stage of surface chain propagation. The competition between the reactions (10) and (11), which take place simultaneously, with (18) will be determined on the basis of the functions  $\alpha$  and  $1-\alpha$  and  $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ .

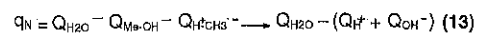
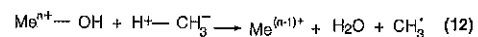
On Fe-containing catalyst, the ratio of  $\frac{\alpha}{1-\alpha}$  for reaction (10) composes 5, and for the route (11) - 0.24, which specifies that the reaction take place according to the first route. In the case of nickel the ratio of  $\frac{\alpha}{1-\alpha}$  for the first reaction composes 0.32, and for second reaction 40, as a result, the process occurs in the second direction.



3. Oxidation of methane: Value A = of 13 kcal/mole, maximum value, observed by Semyenov [14] in the Evans-Polyani's curve connected precisely with the compensation of energy for detachment of the proton, split off from methane by the hydroxyl group. The heat of interaction of proton  $H^+$  with the hydroxyl group  $OH^-$ , created by one of the "parents" of active center - by methane. The SOAC in this case could be:



Let us examine the compensation effect in the case of methane oxidation:

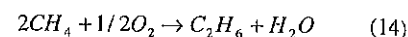


$$q_N = 57.7 - 13.7 = 44 \text{ kcal/mole}$$

Semenov [14] showed that value  $\alpha$  for the majority of chain elementary stages is equal 0.25. If we assume that the internal energy of system is constant during reaction, from equation (3) we will

$$\alpha = \frac{A}{A+q}, \text{ when } \alpha = 0.25 \text{ } A = \frac{1}{3}q,$$

i.e., only one third of the thermal effect of the chemical process is consumed on the reaction. This is caused by the fact that only one of the forms of the kinetic energy of molecules (progressive, vibration, rotation) can accomplish work  $q = 44 \text{ kcal/mole}$  corresponding  $\Delta H$  of reaction (14), which is 42 kcal/mole:



Dividing this value into three gives 14 kcal/mole, which approximately corresponds to the value of heat for neutralization of proton (13.7 kcal/mole). This value is equal to the maximum value of A in the expression (2) of Evans - Polanyi. The thermal effect of the neutralization reactions of inorganic acids with bases occurs strictly 3 times higher than the heat of neutralization  $H^+ + OH^-$ . This means that the maximum value of the activation energy in oxidative transformations of different classes of organic compounds on the nonequilibrium catalyst will equal to 13.7 kcal/mole, which corresponds to the energy of neutralization of a proton, split off with most difficultly activated organic molecule - methane.

4. Hammett's rule was checked for the very large number of heterolytic reactions (solvolysis, acylation, etherification, alkylation etc.) and idea about the role of the thermal effects in the elementary stages of heterolytic reactions was represented by the equation:

$$\lg \frac{k_{ij}}{k_{oi}} = \sigma_i \rho_j \quad (15)$$

where  $k_{ij}$  is rate constants, measured on the experiments of different reactions (one and the same reaction in different solvents has different  $\rho$  because of a different degree of solvation)

with the different functional groups in the benzene ring. Hammett concluded that the value

$$\lg \frac{k_{ij}}{k_{oi}}$$

must be some the function, which depends both on the substituent, and on the nature of the reaction. However, Hammett searched for this function erroneously in the form  $\sigma_i \rho_j$ , which did not lead to the explanation of the nature of the compensation effect. In view of the fact that the essence of the activation energy was obscure and it was not connected with the internal energy, the compensation effect in the heterolytic reactions was not explained. The transfer of the energy chain (information) occurs substantially effectively in the liquid-phase reactions, which reflects in a considerable increase of  $\alpha$  (in some heterolytic reactions up to 0.62). In these examples the SOAC is energetically connected with the parent substances throughout entire volume of medium. The equation (4) is also in agreement with this case: an increase of  $\alpha$  causes an increase in A ( $\Delta U = 0$ ), which is confirmed experimentally: when  $\alpha = 0.62$ , A no longer composes 11.5, but 12.6 [14]. Consequently, the compensating effect during the chemical transformations will disappear only with  $\alpha = 0.5$ , and in all remaining cases the reaction will organize its route to the side of the growth of

$$\text{function } \frac{\alpha}{1-\alpha}.$$

#### Concluding remarks

Semyenov, one of the prominent minds in the field of chain reactions, emphasized that the chemical dynamics at the contemporary level of our knowledge cannot be solved on the basis of our information about the properties of parent substances. A question here is abutted on finding the new dynamic characteristics. In this respect our work can be examined as one of the alternative ideas.

The new concept is based on a relation of the activation energy with the internal energy. This concept assumes that self-organization of active center is the most effective way which

provides the system to accumulate and use maximum heat for energy transfer to realize the reaction in an optimal direction.

According to the traditional approaches, the true activation energy can be equal to apparent activation energy only when the enthalpy of the adsorption equal zero, which cannot be realized due to exothermicity of adsorption. Our approach easily explains this phenomenon:

1. There is no difference between true and apparent activation energies when the conjugation of exothermic and endothermic steps is neutral ( $Q_{exo} = Q_{end}$  or  $\alpha = 0$ ). In this case there is no additional reaction heat supply of the reactant.
2. The value of the apparent activation energy is higher than the value of the true activation energy when a reaction is endothermic ( $\alpha < 0$ ).
3. If  $\alpha = 1$ , the reaction should proceed without any endothermic steps, which also cannot be realized.
4. The compensation effect will disappear only when  $\alpha = 0.5$ , or, the dynamics between different passages becomes identical only when  $\alpha = 0.5$ . In all other values of  $\alpha$ , the reaction will organize its route towards the growth of function  $\alpha / 1-\alpha$ .

From the position of chemical dynamics, the rate constant of chemical transformation can be unambiguously determined by equation (16):

$$\kappa = \kappa_0 e^{\frac{\alpha}{1-\alpha}}, \text{ where } \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{T\Delta S_i}{\Delta q} \quad (16)$$

This equation gives more complete information about the process than Arrhenius's equation.

We consider that the concept of dynamics and compensation for internal energy will also contribute to the development of other fields of sciences such as physics, biology, medicine, physiology, genetic, engineering etc. The use of the represented theoretical concepts and passage to the use of the diluted (nonequilibrium) catalysts can lead to a considerable increase in their

productivity and the conservation of material resources in chemical industry.

#### References

1. F. Constable, *Proc. Rl. Soc.* **1923**, A108, 355.
2. G. M. Schwab, *J. Phys. Chem.* **1929**, B5, 405.
3. E. Cremer, *Z. Elektrochem.* **1952**, 56, 439.
4. T.C.Klark, J.E.Dove. *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 2147.
5. E. Cremer, *Adv. Catal.* **1955**, 7, 75.
6. A. K. Galwey, *Adv. Catal.* **1977**, 26, 247.
7. W. Linert, R. F. Jameson, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 26, 4977.
8. R.Larsoon, *J. Mol. Catal.* **1989**, 55, 70.
9. J.J.Rooney, *J. Mol. Catal.A:* **1998**, 1, 129.
10. W.C. Conner, *J. Catal.* **1982**, 78, 238.
11. G. C. Bond, M. A. Keane, H. Kral,
12. J. A. Lercher, *Cat. Rev.-Sci. Eng.* **2000**, 42, 323.
13. M. G. Evans, M. Plolanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, 34, 11.
14. H. Eyring, *J. Chem. Physics* **1935**, 3, 107.
15. N.N. Semyenov, *Chain Reactions*, Nauka, Moscow, 1986.
16. A. Kh. Mamedov, *Processes of Petrochemistry & Oil Refining* **2000**, 2, 48.
17. V. M. Akhmedov, S. H. Al-Khowaiter, *Appl. Catal. A:* **2000**, 197, 201.
18. V. M. Akhmedov, S. H. Al-Khowaiter, *Catal. Rev.- Sci. Eng.* **2002** 44, 455.



## Aspectos eletroquímicos da utilização do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> como eletrólito suporte no processo de geração de hidrogênio a partir da eletrólise da água.

Janine C. Padilha; Roberto F. de Souza\*; Reinaldo S. Gonçalves e Jairton Dupont.

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Av. Bento Gonçalves 9500 CEP 91501-970 Porto Alegre/RS.

E-mail: rfd@s@iq.ufrgs.br

#### Resumo-Abstract

Neste trabalho é descrita a utilização do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF<sub>4</sub>) como eletrólito suporte no processo de geração de hidrogênio a partir da eletrólise da água. A utilização do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> como eletrólito suporte na reação de desprendimento de hidrogênio mostrou ser viável do ponto de vista operacional, uma vez que o sistema eletroquímico operou na temperatura ambiente com um bom rendimento (maior que 65%) e, sem qualquer evidência de envenenamento catalítico do eletrodo nem decomposição do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub>. Pela relação linear observada entre a corrente e a concentração de água pode-se sugerir que não existem reações paralelas ocorrendo na superfície do eletrodo e que também não ocorre controle difusional da água no meio líquido iônico.

The use of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMI.BF<sub>4</sub>) as supporting electrolyte for the generation of molecular hydrogen from water electrolysis is described in this paper. The use of the ionic liquid BMI.BF<sub>4</sub> as supporting electrolyte in the generation of hydrogen has been showed as being operationally feasible since the electrochemical system operated at room temperature with good yields (higher than 65%) without any evidences of catalytic poisoning of the electrodes. In this work different systems, including variations in the electrode materials (platinum, stainless steel, cast iron, nickel-chromium) and conditions in which the electrolysis of water can be performed are discussed and compared. From the linear relationship between current and concentration in water it can be suggested that there is no parallel reactions on the electrode surfaces as well as there is no diffusional control of water in the ionic liquid.

#### Introdução

Com o aumento da poluição global e o decréscimo da disponibilidade de reservas de combustíveis fósseis a produção de energia renovável a partir do hidrogênio passou a ser considerada como um dos métodos mais promissores para a produção de energia num futuro próximo.<sup>(1)</sup>

Para evitar o efeito estufa, catastrófico sobre o meio ambiente, associado basicamente à queima de combustíveis fósseis, visando evitar os fenômenos climáticos associados à elevação constante da temperatura do planeta devida às emissões de CO<sub>2</sub>, o ser humano necessita urgentemente realizar a substituição de fontes de energia poluentes por fontes de energia limpas, isto é, combustíveis fósseis devem ser substituídos por

hidrogênio ou outras fontes de energia renováveis. O hidrogênio tem um papel dominante neste contexto, pois é o melhor portador de energia solar ao ser formado pela eletrólise da água retornando, nas pilhas de células a combustível, como resíduo do processo de geração de energia tem-se água.

O reconhecimento da importância estratégica do hidrogênio já vem de longa data (2, 3). O hidrogênio é adaptável à maior parte das tecnologias de utilização de energia existentes, sem modificações maiores e é considerado como sendo o combustível que tem a maior eficiência de conversão em energia. Assim sendo sua produção se torna um tópico extremamente importante (4), que tem atraído grande atenção no meio acadêmico e tecnológico.

O uso do hidrogênio pode ser efetuado através da adaptação dos equipamentos existentes para queima de combustíveis fósseis mas, de maneira muito mais nobre, pode ser utilizado em células de combustível sendo recombinado com oxigênio regenerando água e liberando a quantidade de energia armazenada quando de sua formação a partir de energia solar. Tal processo é totalmente limpo e extremamente eficiente, constituindo portanto uma das maiores esperanças tecnológicas da atualidade.

A fabricação industrial do hidrogênio pode ser efetuada por diferentes métodos, sendo o mais comum e mais atrativo, econômica e ecologicamente, a eletrólise da água. Diversas gerações de células eletrolíticas são conhecidas, mas ainda existem sérias limitações tecnológicas, quanto à sua economia (consumo de energia no próprio aquecimento do sistema), quanto à sua durabilidade (sensibilidade dos eletrodos às impurezas) e quanto ao impacto ambiental que as mesmas causam devido aos diferentes reagentes nelas utilizados para garantir a condução eletrolítica na mesma.

Neste trabalho apresentamos os resultados referente à utilização do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-metil-3-butimidazólio (BMI.BF<sub>4</sub>) como eletrólito suporte no processo de geração de hidrogênio a partir da eletrólise da água, obtendo-se um processo limpo, econômico e de alta eficiência, devido às características intrínsecas do líquido iônico, entre as quais se destacam a elevada estabilidade térmica e eletroquímica (janela de 7,0 eV), baixa viscosidade, elevada densidade, além de não possuir pressão de vapor mensurável e de ser facilmente reciclável.

### Experimental

#### Síntese do BMI.BF<sub>4</sub>.

A síntese do líquido iônico (LI) tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF<sub>4</sub>) foi realizada utilizando procedimentos publicados por nosso laboratório (5). O LI foi obtido como um líquido viscoso de coloração amarelo pálido, sendo caracterizado por IV, RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C apresentando as mesmas características dos produtos previamente descritos.

#### Material e métodos.

O sistema eletroquímico consistiu de uma célula confeccionada para permitir a realização da eletrólise da água através da aplicação de um potencial controlado e o recolhimento e medida dos gases desprendidos durante o processo, conforme mostrado na Figura 1.

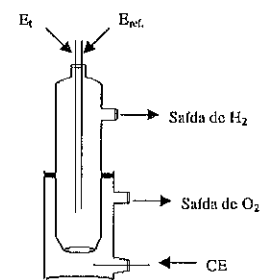


Figura 1. Diagrama esquemático da célula eletroquímica para eletrólise da água. [E<sub>t</sub>: eletrodo de trabalho; E<sub>ref</sub>: eletrodo de referência; CE: contra-eletrodo]

Foram utilizados fios de platina (ou, alternativamente, de aço inoxidável, aço carbono ou níquel-cromo) como eletrodos de trabalho e outro fio de platina como eletrodo de quase-referência (EQRPt), sendo que todos os potenciais medidos neste trabalho referem-se a este. Como contra eletrodo, os melhores resultados foram obtidos empregando a liga Pt/Ir (90/10).

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados com uma célula convencional de três eletrodos. Todos os procedimentos eletroquímicos foram feitos com um potenciostato Microquímica modelo MQPG-01. A água adicionada no líquido iônico (L.I.), era de alta pureza sendo destilada e desionizada em um equipamento Easy pure LF.

### Resultados e Discussão

#### Caracterização do comportamento eletroquímico do eletrodo no líquido iônico (LI).

A Figura 2 apresenta o voltamograma cíclico obtido com um eletrodo de platina imerso em líquido iônico (LI) tetrafluoroborato de 1-metil-3-butimidazólio, sem adição de água, registrado a uma velocidade de varredura de 0,10 Vs<sup>-1</sup>. O perfil da curva I(E) mostra um comportamento típico do metal com correntes anódicas na região de potencial entre -0,90 e -0,50 V(EQRPt), associadas ao processo de formação da camada de óxido de platina, bem como correntes catódicas registradas na região de potencial entre -2,00 V e -1,60 V(EQRPt), tipicamente associadas ao processo de redução do próton com desprendimento de hidrogênio. A água presente na amostra, evidenciada no voltamograma da Figura 2, é um composto residual usual na síntese do LI, muito dificilmente retirada pelos tratamentos como a aplicação de pressão reduzida, usualmente empregados. (6)

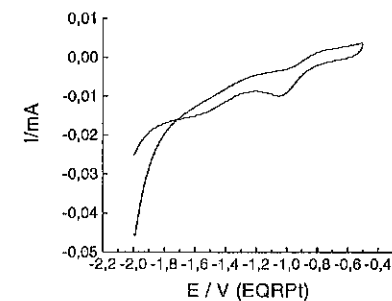


Figura 2. Voltamograma Cíclico do eletrodo de platina em BMI.BF<sub>4</sub>, registrado numa velocidade de varredura de 0,10 V.s<sup>-1</sup>, na temperatura ambiente.

#### Efeito da adição de água

Tendo em vista os resultados anteriores, o sistema foi estudado com adições sucessivas e crescentes de água no LI conforme mostrado na Figura 3.

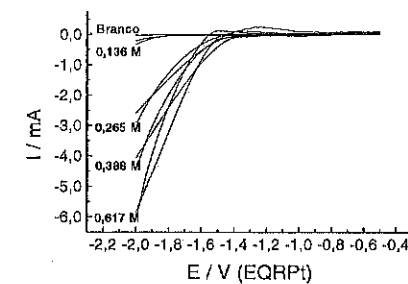


Figura 3. Efeito da adição da água (concentração em M) sobre o voltamograma cíclico do eletrodo de platina em BMI.BF<sub>4</sub>.

É visível o aumento da corrente catódica associada ao processo de desprendimento de hidrogênio com o aumento da concentração de água adicionada.

Este mesmo comportamento pode ser observado impondo-se um potencial fixo e medindo-se a corrente obtida. O potencial escolhido foi de -1,90 V(EQRPt), valor no qual o desprendimento de hidrogênio é notável e a quantidade de água foi variada no sentido de se observar se a corrente varia proporcionalmente à mesma ou se existe um valor limite para o aumento obtido na corrente. A Figura 4 mostra a variação da corrente com a concentração molar da água no sistema.

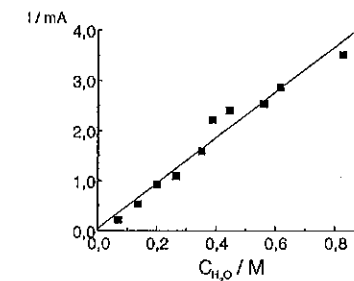


Figura 4. Efeito da adição de água sobre os valores de corrente registrados no potencial de -1,90 V (EQRPt) obtidos nos voltamogramas cíclicos correspondentes.

Obtém-se uma relação linear entre a corrente obtida e a concentração de água, sugerindo que não existem reações paralelas ocorrendo sobre a superfície do eletrodo e também que não ocorre controle difusional da água no meio LI. Tal resultado mostra que correntes elevadas podem ser obtidas com este sistema e, por consequência, elevadas taxas de produção de hidrogênio gasoso, mostrando a conveniência do uso de LIs como meios condutores para a eletrólise da água.

#### Resultados de desprendimento de hidrogênio

Seguindo a mesma estratégia montou-se uma célula de produção de hidrogênio, com a finalidade de recolher e medir a quantidade de hidrogênio obtido quando é aplicado um potencial constante, no caso com o valor de -1,90 V(EQRPt). A curva cronocamperométrica assim obtida é apresentada na Figura 5.

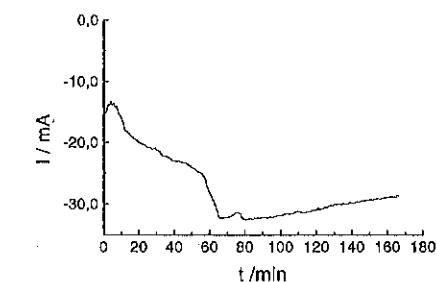


Figura 5. Curva corrente versus tempo [I(t)] registrada a -1,90 V (EQRPt) durante o processo de desprendimento de hidrogênio em uma solução de BMI.BF<sub>4</sub> contendo H<sub>2</sub>O na concentração de 0,62 M.

No caso do eletrólito empregando LI, o seu desempenho, mesmo em temperatura e pressão ambientes

é muito superior ao do sistema clássico. A integração da curva  $I(t)$  fornece a carga relativa ao processo de desprendimento de hidrogênio ( $Q_d$ ). Este valor foi comparado com o calculado a partir do volume de hidrogênio diretamente lido durante a eletrólise ( $Q_e$ ). A relação entre os valores de carga  $Q_d/Q_e$  corresponde ao rendimento do processo. Esse dado mostrou valores que variaram entre 60% e 80% de rendimento. Estes valores são limitados pelas características do equipamento empregado sendo que muito provavelmente poderão aumentar com a evolução do projeto da célula eletrolítica.

Do ponto de vista de avaliação do comportamento catalítico do eletrodo de platina, se observa que o mesmo responde satisfatoriamente quanto à resistência ao envenenamento por adsorção de espécies orgânicas eventualmente presentes no meio, visto que a corrente catódica se mantém com tendência à estabilização, ou pelo menos não apresenta tendência de queda (tendência a um valor que se aproxima de zero).

Foram realizados testes com eletrodos construídos com outros metais, tais como níquel-cromo, aço carbono e aço inoxidável 304 como materiais para eletrodos de trabalho, utilizando o mesmo sistema. Obtivemos resultados satisfatórios e o estudo continuará com estes e com outros metais não nobres.

Outro ponto importante refere-se à estabilidade do líquido iônico durante o processo, que não apresentou sinal importante de decomposição (os espectros de IV e RMN obtidos antes e após a eletrólise se mostraram idênticos). Assim como a variação dos materiais de construção dos eletrodos, também será feita uma variação do meio eletrólito sendo que serão utilizados outros LI que ainda estão em fase de síntese e caracterização.

Finalmente, cabe salientar que o sistema foi utilizado para a produção de hidrogênio na temperatura ambiente, o que difere consideravelmente dos processos eletroquímicos convencionais.(7) O sistema mais clássico com o qual pode ser efetuada a comparação de desempenho é aquele que utiliza como eletrólito uma solução aquosa de KOH (concentração elevada, entre 25 e 35%). Este tipo de eletrólito atua a altas temperaturas (aproximadamente 80°C) exigindo um ambiente condutor extremamente agressivo (básico ou ácido), de difícil manuseio e com conseqüências ambientais consideráveis. O LI além de operar em condições de pH próximas da neutralidade, oferece excelentes condutividades e não causa nenhum dano ao meio ambiente.(8) Outro aspecto refere-se ao metal base do eletrodo de trabalho. Neste trabalho foi demonstrado que podem ser utilizados metais menos nobres do que a platina para realizar a eletrólise da água, aumentando o potencial de aplicação tecnológica desta nova família de eletrolizadores na produção comercial de hidrogênio gasoso.

#### Conclusões

A utilização do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> como meio condutor na reação de produção de hidrogênio por eletrólise da água mostrou ser viável do ponto de vista operacional, uma vez que o sistema eletroquímico operou na temperatura ambiente com elevado rendimento, sem qualquer evidência de envenenamento catalítico do eletrodo. Com base nos resultados obtidos até o momento, considerando a possibilidade de utilização de metais não nobres na construção dos eletrodos de trabalho e de diversos líquidos iônicos (LI) como meio condutor para os eletrólitos pode-se dizer que foi constituída uma nova e atrativa versão de sistemas para a eletrólise da água. Considera-se que o uso dos LI conduz a uma nova linha tecnologicamente vantajosa para a produção de hidrogênio com elevada eficiência, pouco onerosa e nada agressiva ao meio ambiente.

#### Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq, FAPERGS, FINEP e CEEE pelo apoio financeiro recebido.

#### Referências Bibliográficas

1. A. H. Awad, T. N. Veziroglu *Intern. J. of Hydrogen Energy*, 1984, 9, 355.
2. J. O'M. Bockris, A. J. Appleby *Environment*, 1971, 13, 51.
3. C. J. Winter, J. Nitsch *Intern. J. of Hydrogen Energy*, 1989, 14, 785.
4. J. O'M. Bockris, S. O. M. Khan, *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1993, 939 e 927.
5. R. F. de Souza, J. Dupont, C. S. Consorti, P. A. Z. Suarez, *Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium ionic liquids* In L. S. Hegedus (Ed), *Organic Syntheses*, 2002, 236.
6. V. Gallo, P. Mastroianni, C. F. Nobile, G. Romanazzi, G. P. Suranna *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4339.
7. M. Grayson, D. Eckroth (Ed), Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3a. Ed., 1980, 12, 960.
8. R. F. de Souza, J. Dupont, P. A. Z. Suarez *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3667.



## Eletro-oxidação de metanol e etanol sobre eletrocatalisadores PtRu/C preparados pelo método de deposição espontânea

Estevam V. Spinacé, Almir Oliveira Neto e Marcelo Linardi

Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN, Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - Laboratório de Células a Combustível PEM, Av. Prof. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo - SP, Brasil.  
e-mail: espina@net.ipen.br

#### Resumo-Abstract

Os eletrocatalisadores PtRu/C foram preparados pela deposição espontânea de platina sobre nanopartículas de rutênio suportadas em carbono de alta área superficial. Foram preparados eletrocatalisadores contendo 5, 10 e 20 % em massa de rutênio os quais foram avaliados na eletro-oxidação de metanol e etanol usando a técnica de eletrodo de camada fina porosa. Nas condições estudadas os eletrocatalisadores PtRu/C foram mais ativos na oxidação de metanol que etanol, sendo que o eletrocatalisador contendo 10% em massa de rutênio apresentou os melhores valores de intensidade de corrente nos potenciais de interesse para aplicação em célula a combustível tipo PEM.

PtRu/C electrocatalysts were prepared by spontaneous deposition of platinum on ruthenium nanoparticles supported in high surface area carbon. Electrocatalysts containing 5, 10 and 20 wt% of ruthenium were prepared and tested for methanol and ethanol electro-oxidation using the thin porous coating technique. In the studied conditions the electrocatalysts PtRu/C were more active for methanol than ethanol oxidation, and the electrocatalyst containing 10 wt% of ruthenium presented the best values of current intensity in the potentials of interest for PEMFC application.

#### Introdução

A tecnologia de células a combustível apresenta várias aplicações de interesse as quais incluem, entre outras, os geradores de energia estacionários e a eletrotração. Dentre os diversos tipos de células a combustível, a mais promissora para uso em veículos urbanos e também como fonte estacionária é a do tipo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Estas células, que utilizam uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito, consistem de um ânodo, onde o hidrogênio é oxidado, e um cátodo, onde o oxigênio, usualmente do ar ambiente, é reduzido. Ambas as reações, anódica e catódica, são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície dos eletrodos, utilizando-se platina como catalisador [1-4]. A eletrotração por células a combustível utilizando metanol como combustível direto (DMFC - *Direct Methanol Fuel Cell*) apresenta vantagens como a não necessidade de estocar hidrogênio como combustível ou gera-lo através da reforma de hidrocarbonetos. No entanto, na oxidação

anódica direta de metanol utilizando catalisadores de platina a superfície eletroativa do catalisador é bloqueada pela adsorção de CO que é produzido como um intermediário na oxidação do metanol [5,6]. Assim, nos últimos anos um grande esforço vem sendo realizado para desenvolver eletrocatalisadores mais ativos e com uma quantidade reduzida de metal nobre. Recentemente, Adzic *et al.* [7-9] utilizaram o método da deposição espontânea para preparar o eletrocatalisador Pt-Ru e testaram na oxidação de misturas H<sub>2</sub>/CO. Segundo os autores somente um quarto de uma monocamada de platina sobre as nanopartículas de rutênio resulta em um eletrocatalisador com maior atividade e tolerância ao envenenamento pelo monóxido de carbono comparativamente aos eletrocatalisadores comerciais contendo ligas Pt-Ru.

Neste trabalho são apresentados os resultados da eletro-oxidação de metanol e etanol sobre eletrocatalisadores PtRu/C, preparados através da deposição espontânea de platina sobre nanopartículas de

rutênio suportadas em carbono de alta área superficial. Utilizou-se, neste estudo, a técnica de eletrodo de camada fina porosa, visando aplicação em células a combustível com membrana polimérica trocadora de prótons.

### Experimental

A fim de obter electrocatalisadores contendo 5, 10 e 20% em massa de rutênio o carbono Vulcan XC-72R foi impregnado com uma solução de cloreto de rutênio (III) em etanol/H<sub>2</sub>O (50%, v/v). Após a impregnação, processou-se a secagem a 373 K por 2 h. O sólido obtido foi aquecido a 673 K (1 K min<sup>-1</sup>) sob atmosfera de argônio e reduzido, nesta temperatura, sob atmosfera de hidrogênio por 2 h. Posteriormente, foi resfriado à temperatura ambiente e imerso em 25 mL de uma solução contendo 0,01 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, sob argônio. A mistura resultante permaneceu sob agitação por 15 min. Em seguida, o sólido foi filtrado, lavado com excesso de água e seco em estufa a 373 K por 2 h.

O tamanho e a distribuição das partículas metálicas nos electrocatalisadores foram investigados por microscopia eletrônica de transmissão usando um microscópio JEOL-2000 FXII operando a 200 KeV.

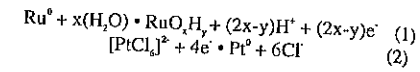
O eletrodo de camada fina porosa foi preparado pela adição de 20 mg do catalisador e 3 gotas de solução de Teflon em 50 mL de água. A mistura resultante foi colocada em um sistema de ultra-som por 10 min sob agitação. Após este período a mistura foi filtrada em um filtro HAWP04700. A mistura ainda úmida foi então retirada do filtro com auxílio de uma espátula e colocada sobre a cavidade do eletrodo, sob leve pressão, procurando deixar a superfície o mais homogênea possível. O bom desempenho do eletrodo de camada fina porosa foi estabelecido através de voltamogramas cíclicos obtidos numa solução de 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturada com nitrogênio.

Os perfis voltamétricos dos diferentes electrocatalisadores foram obtidos em uma célula eletroquímica de um compartimento, contendo um eletrodo de referência de hidrogênio e um contra-eletrodo de platina platinizada. Os experimentos foram realizados em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, utilizando-se um eletrodo de camada fina porosa e uma velocidade de varredura de 10 mV/s.

### Resultados e Discussão

Na preparação dos electrocatalisadores PtRu/C inicialmente uma solução de cloreto de rutênio(III) foi impregnada no suporte de carbono. Após a redução do rutênio(III) sob atmosfera de hidrogênio o sólido foi

adicionado a uma solução contendo platina(II). Ainda não existe um consenso sobre o mecanismo da deposição espontânea de platina sobre o rutênio. A deposição pode ser atribuída a uma reação química com o hidrogênio adsorvido ou a um mecanismo envolvendo a formação de espécies Ru-OH na superfície (Eq. 1 e 2) [7-9].



Como relatado por Adzic *et al.* [7-9] a deposição da platina sobre o rutênio ocorre na forma de monocamadas, o que reduz substancialmente a quantidade de platina nos electrocatalisadores.

A análise dos electrocatalisadores PtRu/C por microscopia eletrônica de transmissão mostrou que o tamanho e a distribuição das partículas metálicas é pouco uniforme, provavelmente devido ao uso do método de impregnação do rutênio nestas amostras [10]. O tamanho médio de partícula é de aproximadamente 10 nm como mostrado na Fig. 1 para o electrocatalisador PtRu10/C.

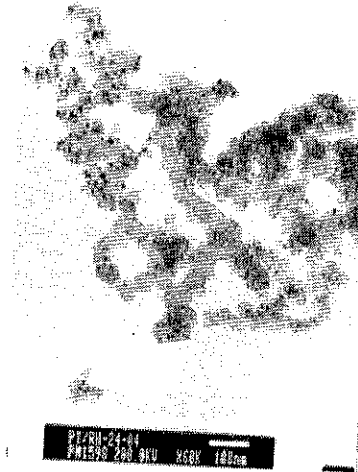


Figura 1: Micrografia eletrônica de transmissão do electrocatalisador PtRu10/C.

Na Figura 2 são mostrados os voltamogramas cíclicos a 10 mV/s em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> para os diferentes electrocatalisadores.

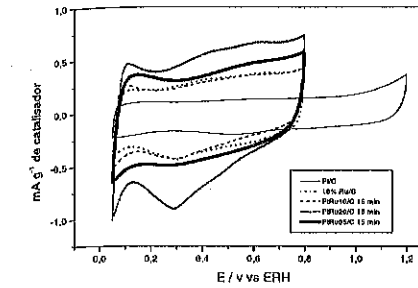


Figura 2. Voltamogramas cíclicos a 10 mV/s em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

O electrocatalisador Pt/C, preparado pela adição de carbono tratado sob atmosfera de hidrogênio à solução de platina, apresenta a região de adsorção/dessorção de hidrogênio pouco definida. Este fato está relacionado, provavelmente, à baixa quantidade de platina presente neste electrocatalisador. O electrocatalisador Ru/C (10% em massa) apresenta um pico em torno de 0,3 V que pode estar associado à redução de óxidos de rutênio [11]. Os electrocatalisadores PtRu/C apresentam características bastante semelhantes ao electrocatalisador Ru/C devido provavelmente a pequena quantidade de platina presente nestes electrocatalisadores. Observa-se um aumento na espessura da curva voltamétrica em 0,3 V com o aumento do teor de rutênio de 5 para 20%. Este comportamento indica, provavelmente, um maior número de espécies oxigenadas, que podem auxiliar na oxidação do CO<sub>ads</sub> formado como um intermediário na oxidação de metanol, para CO<sub>2</sub> [12].

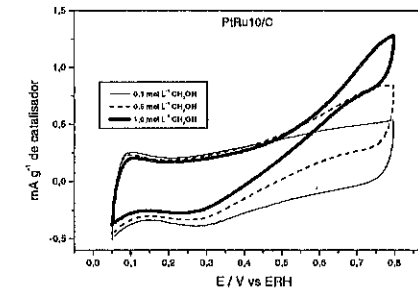


Figura 3. Voltamogramas cíclicos para electro-oxidação de metanol em diferentes concentrações.

Na Figura 3 são ilustrados os voltamogramas cíclicos para a amostra PtRu10/C na oxidação de metanol em diferentes concentrações. Podemos observar um aumento da corrente de oxidação em 0,7 V com o aumento da concentração de metanol em solução, sendo que este aumento de corrente não é proporcional ao aumento da concentração de metanol.

Na Figura 4 é representada a electro-oxidação de metanol (1,0 mol L<sup>-1</sup>), considerando-se apenas a varredura anódica para os diferentes electrocatalisadores.

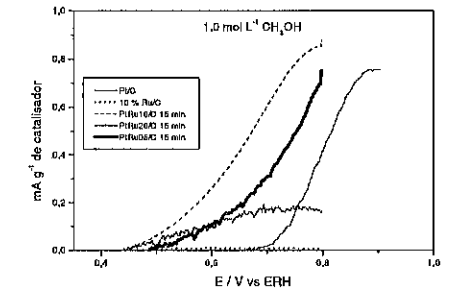


Figura 4. Electro-oxidação de metanol para os diferentes electrocatalisadores, considerando-se a varredura anódica.

Observa-se na região de interesse em aplicações tecnológicas de células a combustível (0,5-0,7 V) que o catalisador PtRu10/C apresenta maiores valores de intensidade de corrente em relação aos demais electrocatalisadores, indicando ser este um sistema promissor para futuros testes em células a combustível de metanol direto. Os sistemas de PtRu/C apresentam um melhor desempenho em relação a Pt/C nos potenciais de interesse. Estes resultados ilustram o efeito benéfico da adição de co-catalisadores à platina. Resultados semelhantes foram relatados por Wieckowski *et al.* [10,11] na electro-oxidação de metanol usando electrocatalisadores preparados pela deposição espontânea de rutênio sobre nanopartículas de platina.

Na Figura 5 são ilustrados os voltamogramas cíclicos para a oxidação de etanol em diferentes concentrações. Observam-se menores valores de intensidade de corrente quando comparados à oxidação de metanol (Fig.3). Este fato pode estar relacionado a maior complexidade da ruptura da ligação C-C presente no etanol [15].



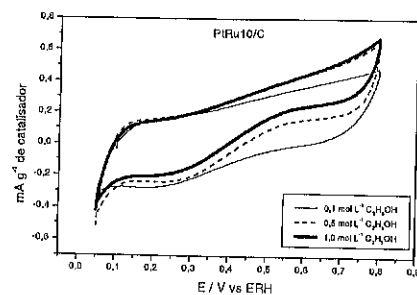


Figura 5. Voltamogramas cíclicos para eletro-oxidação de etanol em diferentes concentrações.

Na Figura 6 é representada a eletro-oxidação de etanol (1,0 mol L<sup>-1</sup>), considerando-se apenas a varredura anódica para os diferentes electrocatalisadores.

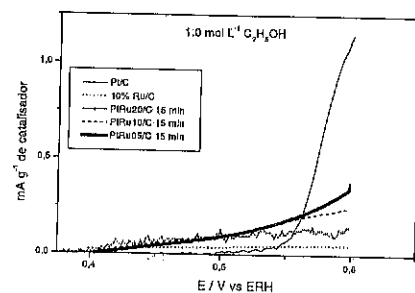


Figura 6. Eletro-oxidação de etanol para os diferentes electrocatalisadores, considerando-se a varredura anódica.

Como também observado na oxidação de metanol (Fig. 4) os electrocatalisadores PtRu/C apresentam maiores valores de intensidade de corrente, nos potenciais de interesse para aplicações em células a combustível, que os electrocatalisadores contendo apenas platina ou rutênio. No entanto, os valores de intensidade de corrente obtidos na oxidação de etanol são menores que os observados para a oxidação de metanol.

#### Conclusões

O método de preparação dos electrocatalisadores PtRu/C por deposição espontânea permitiu a obtenção de materiais electroativos para a oxidação de metanol e etanol. Nas condições estudadas os electrocatalisadores PtRu/C foram mais ativos na oxidação de metanol, sendo que o electrocatalisador contendo 10% em massa de

rutênio apresentou os maiores valores de intensidade de corrente nos potenciais de interesse para aplicação em célula a combustível tipo PEM. Os menores valores de intensidade de corrente obtidos para a oxidação de etanol em relação à de metanol indicam mecanismos distintos para estes processos.

#### Agradecimentos

À Fapesp e ao CNPq pelo apoio financeiro. À Dra. M.P. Morales do Instituto de Ciência de Materiais de Madrid pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

#### Referências Bibliográficas

- H. Wendt; M. Gotz; M. Linardi *Química Nova* **2000**, *23*, 538.
- E.R. Gonzalez *Química Nova* **2000**, *23*, 262.
- S. Wasmus; A. Kuver *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *461*, 14.
- A. Heinzl; V. M. Barragan *J. Power Sources* **1999**, *84*, 70.
- M. Goetz; H. Wendt *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 811.
- J.W. Long; R.M. Stroud; K.E. Swider-Lyons; D.R. Rolison *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9772.
- S.R. Brankovic; J. McBreen; R.R. Adzic *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *503*, 99.
- S.R. Brankovic; J.X. Wang; R.R. Adzic *Electrochemical and Solid-State Letters* **2001**, *4*, A217.
- S.R. Brankovic; J.X. Wang; R.R. Adzic *J. Serb. Chem. Soc.* **2001**, *66*, 887.
- B.C. Gates, *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1992, Cap. 6, p.379.
- H.A. Gasteiger; N.M. Markovic; P.N. Ross Jr *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 617.
- T. Iwasita *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 3663.
- P. Waszczuk; J. Solla-Gullon; H.S. Kim; Y.Y. Tong; V. Montic; A. Aldaz; A. Wieckowski *A J. Catal.* **2001**, *203*, 1.
- W. Chrzanowski; A. Wieckowski *Langmuir* **1997**, *13*, 5974.
- A.O. Neto; M.J. de Giz; J.Perez; E.A. Ticianelli; E.R. Gonzalez *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A272.



## Otimização do Sistema Catalítico Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e sua Aplicação na Metátese do Oleato de Metila

Cristiane B. Rodella, Rodrigo G. Angarten e Regina Buffon\*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154, 13084-971 Campinas-SP, Brasil  
rbuffon@iqm.unicamp.br

#### Resumo-Abstract

Uma série de catalisadores de óxido de rênio suportado em sílica-alumina obtida pelo processo sol-gel e modificada com B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi preparada variando-se os teores entre os óxidos. Os catalisadores foram testados na metátese do oleato de metila em presença do promotor SnBu<sub>4</sub>. O melhor sistema catalítico foi obtido quando 2% em massa de Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> foi suportado em SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contendo 75% de alumina e modificada com 7,5% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes resultados parecem estar associados ao aumento da acidez de Lewis. A elevação do teor de alumina provoca o aumento da acidez de Brønsted até a composição de 50% e decresce para maiores teores. Já a acidez de Lewis é sempre crescente com a elevação do teor de alumina. O óxido de rênio ocasiona a diminuição da acidez do sistema. No entanto, quando este sistema é modificado pelo óxido de boro ocorre o aumento de acidez até a proporção de 7,5% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Maiores teores de boro ocasionam a diminuição de acidez superficial.

A series of catalysts based on rhenium oxide supported on silica-alumina obtained via the sol-gel method and modified with boria has been prepared. The catalysts were tested in the metathesis of methyl oleate using SnBu<sub>4</sub> as a promoter. The best system was obtained when 2wt.% Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> was supported on a silica-alumina containing 75wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with 7.5wt.% in boria. These results seem to be related to an increasing in the Lewis acidity of the system. Increasing the alumina loading up to 50wt.% leads to an increase in the Brønsted acidity, which decreases for higher alumina loadings. Conversely, the Lewis acidity increases even up to 75wt.% alumina. Although the addition on rhenium oxide causes a decrease in the global acidity, this is compensated by boria which leads to a higher acidity up to a 7.5wt.% loading. With higher boria loadings the acidity decreases.

#### Introdução

Sistemas catalíticos à base de óxido de rênio são muito ativos para reações de metátese de olefinas.<sup>1,2</sup> Uma aplicação sintética promissora para esta reação é a metátese de ésteres olefínicos derivados de óleos vegetais, o que permitiria a síntese de vários derivados de hidrocarbonetos com estruturas bem definidas, muitas vezes difíceis de serem sintetizados por outras rotas.<sup>3</sup> A fim de ser ativo na metátese de olefinas funcionalizadas, o catalisador necessita ser ativado pela adição de um co-catalisador, usualmente SnR<sub>4</sub> ou PbR<sub>4</sub> (R=Metil, Etil ou Butil).

Diversos parâmetros podem afetar a performance desses sistemas: i) o teor de rênio; ii) o tipo de suporte; iii) o procedimento envolvido na calcinação; iv) a relação molar Re/co-catalisador; etc.

Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnMe<sub>4</sub> foi o primeiro sistema catalítico descrito como sendo ativo na metátese de ésteres olefínicos.<sup>4</sup> Desde então, o desempenho catalítico desse sistema foi melhorado através de diversas modificações: i) a incorporação de um terceiro óxido metálico como V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> ou B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>5,6</sup> ii) uso de um suporte modificado, como SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>6,7</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>8</sup> alumina

fosfatada<sup>9</sup> ou sílica-alumina borada;<sup>10</sup> iii) utilização de outro co-catalisador, como SnBu<sub>4</sub>, SnEt<sub>4</sub> ou PbR<sub>4</sub>.<sup>11,12</sup>

A estrutura molecular do precursor catalítico Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi extensivamente estudada por diversas técnicas espectroscópicas.<sup>13</sup> A partir desses estudos, o sistema é geralmente descrito como uma monocamada de óxido de rênio, em que espécies monoméricas ReO<sup>+</sup>, de simetria C<sub>2v</sub>, estão ligadas à superfície da alumina por ligações ≡Al-O-ReO. A estrutura das espécies de rênio presentes sobre SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi menos estudada. Entretanto, ao menos até um teor de rênio de ~3% em massa, as espécies superficiais seriam essencialmente monoméricas; a maiores teores, poderia haver a presença de "clusters" tridimensionais.<sup>14</sup>

O suporte, além da função de dispersão da fase ativa do catalisador (óxido de rênio), pode modificar estrutura e atividade dos sítios ativos superficiais. Vários estudos demonstram que a acidez superficial do suporte tem grande importância na natureza da acidez (Lewis ou Brønsted) dos átomos de rênio superficiais e, conseqüentemente, na atividade catalítica.<sup>15</sup> Portanto, as inovações na composição do suporte procuram favorecer uma determinada característica superficial que aumente a atividade catalítica.

Sendo assim, uma série de catalisadores de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  suportados em aluminossilicatos modificados com  $\text{B}_2\text{O}_3$  foi preparado com o objetivo de maximizar as propriedades catalíticas em reações de metátese. Isto foi realizado através de determinação da melhor razão em massa entre os óxidos que compõem o sistema catalítico. Além disso, foi feito um estudo por espectroscopia no infravermelho com adsorção de piridina para a verificação da influência da acidez de Lewis e de Brønsted dos sólidos sobre sua atividade catalítica.

### Experimental

#### Preparação dos aluminossilicatos

Os aluminossilicatos com diferentes teores em massa de alumina, 15, 30, 50 e 75% foram preparados pelo processo sol-gel. Inicialmente, um volume desejado de tetraetilortossilicato (Aldrich) foi misturado em uma solução aquosa de ácido nítrico (Merck) e etanol (97,5%), pH = 2, numa razão molar entre álcool, alcóxido e água de 10:1:10. Esta solução permaneceu sob agitação durante 3h. Uma outra solução foi preparada pela dissolução de isopropóxido de alumínio (Acros) em uma solução aquosa de ácido nítrico (Merck), pH = 2, e isopropanol (Ecibra). A razão molar entre álcool, alcóxido e água foi estabelecida em 25:1:10.

A completa dissolução do isopropóxido de alumínio exigiu que a solução permanecesse no ultra-som (Thornton T1425) durante 30 minutos. As duas soluções foram misturadas, permanecendo sob agitação durante 2h e repouso até formação do gel. Após condensação, os géis foram secos a 125°C por 4h e calcinados em mufla a 250°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, por 8h. Posteriormente, a temperatura foi elevada para 500°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, por mais 8h.

#### Impregnação de $\text{Re}_2\text{O}_7$ e $\text{B}_2\text{O}_3$

Sistemas catalíticos contendo diferentes teores de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  foram preparados por impregnação seca, utilizando uma solução aquosa de perrenato de amônia (Strem Chemicals) e os aluminossilicatos previamente secos a 115°C em estufa, conforme descrito na literatura.<sup>6,9</sup> Além disso, parte dos sistemas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi primeiramente modificada com  $\text{B}_2\text{O}_3$ , através da impregnação de uma solução aquosa de ácido bórico (Merck) e seco a 115°C em estufa. Posteriormente, foi feita a impregnação da solução aquosa de perrenato de amônio.

#### Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados na reação de metátese do oleato de metila, empregando tetrabutilestanho ( $\text{SnBu}_4$ , Fluka, 99%) como co-catalisador.

Imediatamente antes do teste catalítico, 150mg do catalisador foram calcinados sob fluxo de ar sintético a 500°C, durante 2h, seguido de uma purga sob nitrogênio, à mesma temperatura, por mais 15min. Após ser resfriado à temperatura ambiente, o catalisador foi transferido para o reator catalítico (um tubo de Schlenk munido de septo

para coleta de amostras) sob argônio. Em seguida, foram adicionados 0,5ml de heptano (Merck), previamente tratado, e 2,4μL do co-catalisador  $\text{SnBu}_4$ . Logo em seguida foi colocado o oleato de metila (Aldrich). As reações catalíticas foram efetuadas a 40°C por 1,5h, sob agitação. As soluções foram analisadas por cromatografia em fase gasosa, utilizando um equipamento HP 5890 e coluna capilar HP 5.

#### Caracterização Físico-Química dos Suportes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Catalisadores $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Os materiais sintetizados foram analisados por um difratômetro Shimadzu XRP 6000 utilizando radiação  $\text{K}\alpha$  do cobre (40 kV/40 mA, 1,5405 Å) e um monocromador de cobre. O intervalo de varredura foi 5-80° (2θ), com velocidade de 0,01°/s.

Os aluminossilicatos e os catalisadores contendo óxido de rênio foram peneirados (200mesh) e prensados (7ton) na forma de pastilhas com aproximadamente 4,7mg/cm<sup>2</sup>. As pastilhas foram colocadas numa cela projetada para análises de espectroscopia no infravermelho "in situ" contendo duas janelas de  $\text{CaF}_2$ . A partir daí, as pastilhas foram calcinadas a 500°C por 2h sob fluxo de ar sintético e 15min sob fluxo de  $\text{N}_2$ . A cela foi lacrada, conectada a uma linha de vácuo e aquecida a 300°C por 2h sob vácuo de 10<sup>-4</sup> torr. Após resfriamento à temperatura ambiente, foi obtido o primeiro espectro no infravermelho. Depois disto, as pastilhas foram expostas por 1min ao vapor de piridina, previamente tratada para eliminação de água. A cela foi isolada e após 1h de reação, evacuada (10<sup>-4</sup> torr) por 15min, sendo, então, obtido o segundo espectro. A partir disto, a cela foi aquecida a 150°C por 2h sob vácuo, resfriada e obtido o último espectro.

Os espectros foram obtidos num espectrômetro marca Nicolet, modelo 520, no intervalo de 1700-1400cm<sup>-1</sup> com resolução de 2cm<sup>-1</sup> e 128 varreduras. Os espectros obtidos após adsorção de piridina e tratamento térmico a 150°C foram subtraídos dos primeiros espectros das respectivas amostras. As bandas relativas aos sítios ácidos dos sistemas catalíticos foram isoladas e suas áreas determinadas pelo ajuste de uma curva Gaussiana. O valor de área foi normalizado pela massa da pastilha para comparação entre os diversos sistemas catalíticos.

### Resultados e Discussão

#### Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados com o objetivo de se determinar a melhor razão em massa entre os óxidos que compõem o sistema catalítico para sua aplicação na reação de metátese do oleato de metila. Esta reação leva à formação de octadeceno (isômeros cis e trans) e do correspondente diéster em quantidades equimolares. A seletividade foi calculada em termos da conversão a esses produtos.

Primeiramente, variou-se o teor de alumina e fixou-se o de rênio e bória. Posteriormente, o teor do óxido de boro foi variado e, finalmente, o de óxido de rênio.

A Tabela I mostra os resultados obtidos para a metátese do oleato de metila utilizando-se os catalisadores 2% $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  com diferentes teores de alumina. A razão molar substrato/óxido de rênio é de 120.

Tabela I. Metátese do oleato de metila catalisada por 2% $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SnBu}_4$  em função do teor de alumina.

% $\text{Al}_2\text{O}_3$	% Conversão	TON*	% Seletividade
15	4	5	96
30	22	26	94
50	48	57	95
75	27	32	92

\*TON: Número de turnover = mol de produto por mol de  $\text{Re}_2\text{O}_7$ .  
Relação molar [oleato]/[Re]=120/1.

Os mesmos suportes utilizados nestes testes catalíticos foram modificados com bória e também empregados na reação de metátese do oleato de metila (Tabela II).

Tabela II. Metátese do oleato de metila catalisada por 2% $\text{Re}_2\text{O}_7/5\%\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SnBu}_4$  em função do teor de alumina. [oleato]/[Re]=120/1.

% $\text{Al}_2\text{O}_3$	% Conversão	TON	% Seletividade
15	10	12	89
30	12	24	85
50	41	49	93
75	49	59	94

Os resultados apresentados na Tabela II mostram que os sistemas catalíticos que apresentam melhores valores de conversão, turnover e seletividade são os que possuem 50 e 75% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os demais suportes, 15 e 30% em alumina, não conduzem a uma atividade catalítica significativa para este tipo de reação.

Pode-se observar na Tabela III que o sistema 2% $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (50%) perde um pouco de sua atividade quando é modificado com 5% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , ao contrário do sistema 2% $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (75%), Tabela IV, que apresenta melhores resultados após modificação.

Tabela III. Metátese do oleato de metila catalisada por 2% $\text{Re}_2\text{O}_7/5\%\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (50%)/ $\text{SnBu}_4$  em função do teor de óxido de boro.

% $\text{B}_2\text{O}_3$	TON	% Seletividade
0	57*	95
2	48*	94
5	62*	93
7,5	58*	96

\* [oleato]/[Re]=120/1; \* [oleato]/[Re]=240/1

De acordo com os resultados mostrados nas Tabelas III e IV fica evidente que o melhor sistema catalítico possui suporte com 75% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e é modificado com 7,5% de

$\text{B}_2\text{O}_3$ . Para confirmar este resultado, um valor mais elevado de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (10% em massa) foi testado, como mostra a Tabela IV. No entanto, os resultados de turnover e seletividade diminuíram com o aumento do teor de óxido de boro no catalisador, comprovando que 7,5% de  $\text{B}_2\text{O}_3$  é o melhor valor para aumentar as propriedades catalíticas do sistema.

Tabela IV. Metátese do oleato de metila catalisada por 2% $\text{Re}_2\text{O}_7/7,5\%\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (75%)/ $\text{SnBu}_4$  em função do teor de óxido de boro.

% $\text{B}_2\text{O}_3$	TON	% Seletividade
0	32*	92
2	36*	94
5	71 <sup>b</sup>	94
7,5	166*	96
10	118*	90

\* [oleato]/[Re]=120/1; \* [oleato]/[Re]=240/1;  
[oleato]/[Re]=360/1;

Estabelecido o suporte e teor de óxido de boro, variou-se o teor do óxido de rênio. Os resultados dos testes catalíticos estão mostrados na Tabela V.

Tabela V. Metátese do oleato de metila catalisada por 2% $\text{Re}_2\text{O}_7/7,5\%\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (75%)/ $\text{SnBu}_4$  em função do teor de óxido de rênio. [oleato]/[Re]=360/1.

% $\text{Re}_2\text{O}_7$	TON	% Seletividade
1	22	98
2	166	96
4	120	93
6	121	92

Como mostra a Tabela V, o melhor sistema catalítico apresenta 2% em massa de  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Teores mais elevados diminuem o número de turnover e a seletividade do catalisador. Com 1% de rênio ocorre uma drástica diminuição do número de turnover.

O sistema catalítico 2% $\text{Re}_2\text{O}_7/7,5\%\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (75%) apresenta um valor de número de turnover (166) inferior ao obtido utilizando uma sílica-alumina comercial (24% em alumina) modificada com boro,<sup>10</sup> porém melhor seletividade.

#### Difratometria de Raios-X

Os difratogramas de raios-X dos sistemas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Fig.1) são característicos de materiais amorfos até a composição de 50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (75%) mostra amplas linhas de difração em 46° e 67°, associadas à formação de nanocristais ou à baixa cristalinidade da fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .<sup>10</sup> Nenhum pico de difração associado ao  $\text{Re}_2\text{O}_7$  ou ao  $\text{B}_2\text{O}_3$  foram observados, em concordância com o esperado (de acordo com o teor de

<sup>10</sup> Alguns resultados apresentados nas tabelas parecem conflitantes. Isto se deve ao fato das relações molares [oleato]/[rênio] não serem sempre as mesmas. Essa variação na relação molar substrato/catalisador não compromete as conclusões.

rênio, espera-se que este óxido esteja disperso sobre os aluminossilicatos como espécies monoméricas<sup>(12)</sup>.

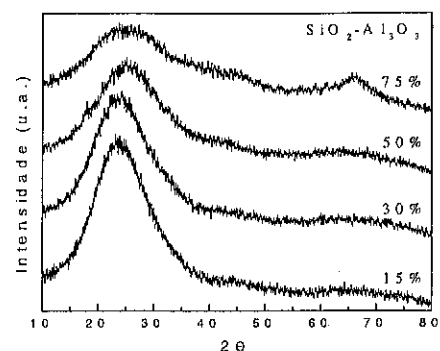


Fig. 1: Difractogramas de raios-X dos sistemas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  com diferentes teores de alumina.

#### Espectroscopia no Infravermelho "in situ" com adsorção de Piridina

As Fig. 2 e 3 mostram a evolução da área apresentada pelas bandas referentes à interação da piridina com os sítios ácidos de Lewis (PyL) e Brønsted (PyB) em função do teor de alumina.

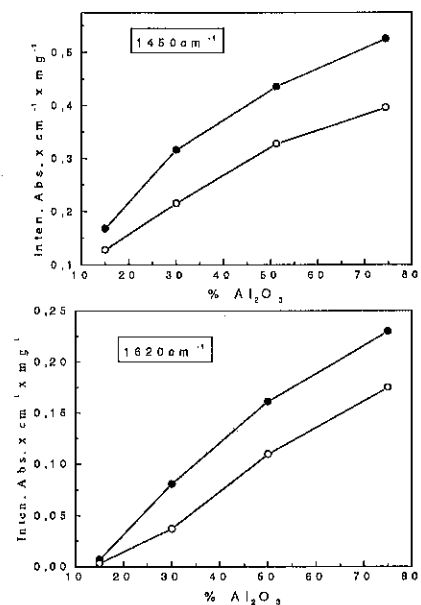


Fig. 2: Variação da área das bandas de FT-IR relativas aos sítios ácidos do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  em função do teor de alumina: ● adsorção de piridina; ○ tratamento térmico a  $150^\circ\text{C}$  por 2h.

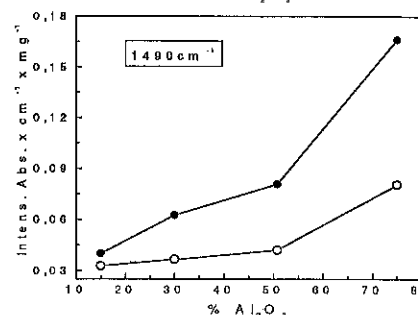
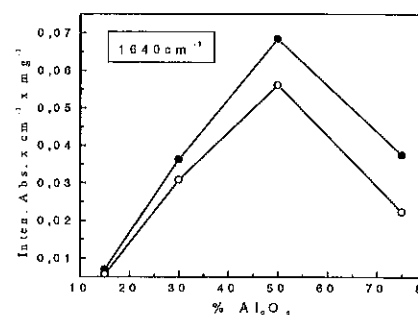
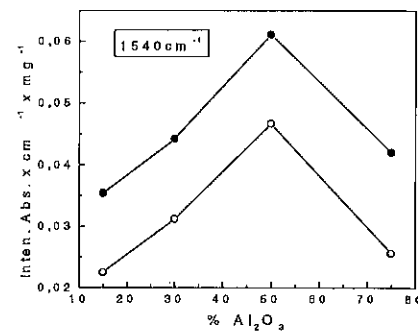


Fig. 3: Variação da área das bandas de FT-IR relativas aos sítios ácidos do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  em função do teor de alumina: ● adsorção de piridina; ○ tratamento térmico a  $150^\circ\text{C}$  por 2h.

As bandas em  $1540$  e  $1640\text{cm}^{-1}$ , referentes à piridina protonada (PyB), são relativamente menos intensas e atingem um máximo no sistema com 50% dos óxidos. As bandas em  $1490$  e  $1620\text{cm}^{-1}$ , que contêm contribuição das duas espécies PyL e PyB, são mais intensas e apresentam um comportamento semelhante ao da banda em  $1450\text{cm}^{-1}$  relativa à espécie PyL, sendo esta a de maior intensidade.

Observa-se a diminuição da intensidade de todas as bandas com o tratamento térmico a  $150^\circ\text{C}$  por 2h sob

vácuo, sendo este decréscimo maior para o sistema com mais elevado teor de alumina (75%).

O aumento do teor de alumina na sílica, em princípio, deve aumentar a acidez do material. Os átomos de silício (4+) estão ligados a 4 átomos de oxigênio (carga 2-); com a inserção de alumínio no sistema, parte do silício é substituído por alumínio (3+), criando uma carga negativa no tetraedro Al-O, a qual será balanceada por um cátion (sítio ácido de Lewis) ou um próton (sítio ácido de Brønsted).<sup>(11)</sup>

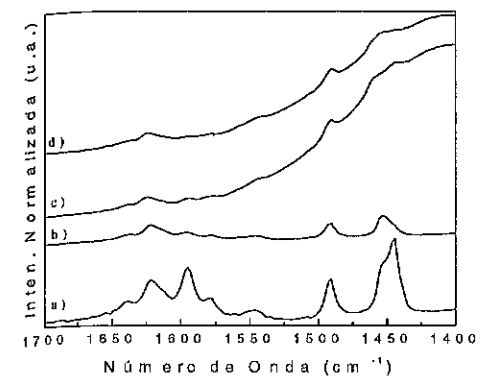


Fig. 4: Espectros FT-IR após adsorção de piridina e tratamento térmico a  $150^\circ\text{C}$  das amostras: a)  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (50%); b)  $2\%\text{Re}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (50%); c)  $7.5\%\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (50%) e d)  $2\%\text{Re}_2\text{O}_3/5\%\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (50%).

De acordo com a Fig. 3 pode-se observar que acidez de Brønsted eleva-se com o aumento de alumina até a composição de 50% e decresce para maiores teores. Já a acidez de Lewis (Fig. 2 e 3) é sempre crescente com a elevação do teor de alumina. Estes resultados estão em parte de acordo com o trabalho realizado por Scookart et al.<sup>(13)</sup> no estudo das propriedades ácidas de sílica-alumina preparadas pelo processo sol-gel. Segundo Scookart et al., a evolução da acidez de Lewis e de Brønsted em função do teor de alumina, caracterizadas pelas bandas em  $1540$  e  $1450\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, seguem o mesmo comportamento dos aluminossilicatos estudados no presente trabalho. No entanto, no caso deles, as bandas relativas à contribuição das duas espécies PyL e PyB ( $1490$  e  $1620\text{cm}^{-1}$ ) apresentam uma queda de intensidade no sistema contendo 75% de alumina e voltam a crescer para maiores teores. Já no presente estudo, as intensidades destas bandas são sempre crescentes, indicando que a contribuição da acidez de Lewis é sempre muito maior do que a de Brønsted.

Os testes catalíticos revelaram que os melhores catalisadores apresentavam 50 e 75% (quando modificado com boro) em massa de alumina no suporte. Isto pode estar relacionado com o aumento da acidez de Lewis.

A adição do óxido de boro aos sistemas catalíticos melhorou ainda mais suas propriedades (ver Tabelas III e IV), sendo que nos sistemas contendo 75% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , os resultados foram melhores do que os obtidos com 50% de alumina.

Nos sistemas modificados com boro (Figuras 4 e 5) observa-se uma banda muito larga na região de  $1630\text{-}1330\text{cm}^{-1}$ , relativa aos modos vibracionais de B-O,<sup>(14)</sup> o que prejudica a diferenciação e quantificação entre as bandas relativas aos sítios ácidos de Lewis e Brønsted.

Observa-se na Fig. 4 que a impregnação de  $\text{Re}_2\text{O}_3$ , e/ou  $\text{B}_2\text{O}_3$ , sobre o suporte contendo 50% de alumina ocasiona a diminuição da intensidade das bandas relativas aos sítios ácidos, ou seja, ocorre a diminuição da acidez do sistema.

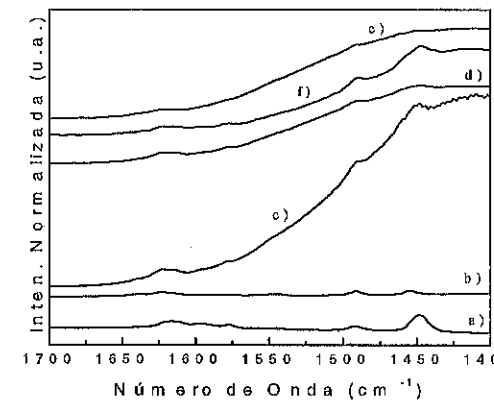


Fig. 5: Espectros FT-IR após adsorção de piridina e tratamento térmico a  $150^\circ\text{C}$  das amostras: a)  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (75%); b)  $2\%\text{Re}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (75%); c)  $7.5\%\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (75%); d)  $2\%\text{Re}_2\text{O}_3/5\%\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (75%); e) d) modificado com  $7.5\%\text{B}_2\text{O}_3$ ; f) d) modificado com  $10\%\text{B}_2\text{O}_3$ .

Entretanto, o estudo das propriedades ácidas dos sistemas catalíticos suportados em  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (75%), Fig. 5, mostra o crescente aumento da acidez até o teor de 7,5% de óxido de boro (Fig. 5c e d). No entanto, com 10% de (Fig.5e) ocorre a diminuição da acidez. Estes resultados podem ser correlacionados com o desempenho catalítico do catalisador em função da quantidade do boro, como foi mostrado na Tabela V. O óxido de boro pode estar interagindo com o aluminossilicato de maneira a elevar a acidez superficial, compensando o efeito negativo provocado pela impregnação do óxido de rênio.

### Conclusões

A otimização do sistema catalítico  $\text{Re}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi encontrada quando 2% em massa de  $\text{Re}_2\text{O}_3$  foi suportado em  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  com 75% de alumina e modificada com 7,5% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Os resultados da atividade catalítica parecem estar associados ao aumento da acidez de Lewis. A elevação do teor de alumina provoca o aumento da acidez de Brønsted até a composição de 50% e decresce para maiores teores. Já a acidez de Lewis é sempre crescente com a elevação do teor de alumina. O óxido de rênio ocasiona a diminuição da acidez do suporte  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (75%). No entanto, quando este sistema é modificado pelo óxido de boro ocorre o aumento de acidez até a proporção de 7,5% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

### Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (suporte financeiro e bolsa de pós-doutoramento para C.B.R.), ao CNPq e ao SAE-Unicamp (bolsa de IC para R.G.A.).

### Referências Bibliográficas

1. J.C. Mol; R. Buffon, *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 1.
2. J.C. Mol, *Catal. Today* **1999**, *51*, 289.
3. E. Verkuiljen; F. Kapteijn; J.C. Mol; C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 198.
4. X. Xiaoding; P. Imhoff; G.C.N. van den Aardweg; J. C. Mol, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 273.
5. R. Nakamura; E. Echigoya, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1977**, *96*, M31.
6. X. Xiaoding; J.C. Mol, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 631.
7. X. Xiaoding; C. Boelhouwer; J.I. Benecke; D. Vonk; J.C. Mol, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1986**, *82*, 1945.
8. M. Sibeijn; R. Spronk; J.A.R. van Veen; J.C. Mol, *Catal. Lett.* **1991**, *8*, 201.
9. R. Buffon; I.J. Marochio; C.B. Rodella; J.C. Mol, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *190*, 171.
10. H. Yoshida; N. Matsudhita; Y. Kato; T. Hattori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2459.
11. J. A. Lecher; V. Veeckinf; K. Fajerweg, *Vibrational Spectroscopy* **1999**, *19*, 107.
12. P.O. Scokart; F.D. Declerck, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1977**, *73*, 359.
13. G.D. Soraru; N. Dallabona; C. Gervais; F. Babonneau, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 919.



## Pirólise Catalisada do Beta-Pineno para Obtenção do Mirceno

•María Cristina Andrade Strugo<sup>1</sup> e Regina Weinschutz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação, Departamento de Engenharia Química, Centro Politécnico, Rua Francisco Hoffmann dos Santos, Jardim das Américas, Curitiba-PR, CEP 81531-970, Fax(41)3613196, e-mail:cristinastrugo@bol.com.br

<sup>2</sup>Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química, Centro Politécnico, Rua Francisco Hoffmann dos Santos, Jardim das Américas, Curitiba-PR, CEP 81531-970, Fax: (41)3613196

### Resumo-Abstract

O  $\beta$ -pineno é obtido por destilação da terebintina (extraída dos produtos derivados do pinus), sendo utilizado como matéria-prima para síntese do mirceno. Neste trabalho avaliou-se como os parâmetros temperatura (300 °C a 500°C) e tempo espacial modificado (0,87 a 3,04 gcat.min/Nl) afetam a velocidade da reação de pirólise catalisada do  $\beta$ -pineno para mirceno como produto principal. A reação foi realizada em um reator de leito fixo utilizando-se óxido cúprico como catalisador. Os melhores resultados em termos de conversão para mirceno foram obtidos na temperatura de 500°C enquanto que para a seletividade os melhores resultados foram na faixa de 450°C.

The  $\beta$ -pinene is gotten by distillation of juniper oil (extracted of the products derived from pinus), being used as raw material for synthesis of the myrcene. In this work it was evaluated as the parameters temperature (300°C-500°C) and modified space time (0,87-3,04 gcat.min/Nl) affect the speed of the reaction of pyrolysis catalyzed of the  $\beta$ -pinene for myrcene as main product. The reaction was carried through in a reactor of fixed stream bed using cupric oxide as catalytic. The best ones resulted in terms of conversion for myrcene had been gotten in the temperature of 500°C while that for the selectivity the best ones resulted had been in the band of 450°C.

### Introdução

Há muitos anos que o pinus deixou de servir apenas para fabricação de móveis de baixo custo, compensados e laminados. Atualmente, transformou-se numa atividade econômica atraente, devido a produção de goma-resina e derivados.

A goma-resina é composta basicamente por duas frações: uma volátil à vapor, a terebintina, representando 20% e outra fixa, o breu, representando 80%.

A terebintina é na sua maioria exportada para outros países como matéria-prima para síntese de produtos de grande interesse para as indústrias farmacêuticas, alimentícias e de perfumaria.

Desta forma, existe a necessidade de se desenvolver no país tecnologias apropriadas para a obtenção de produtos de alto valor agregado a partir da terebintina.

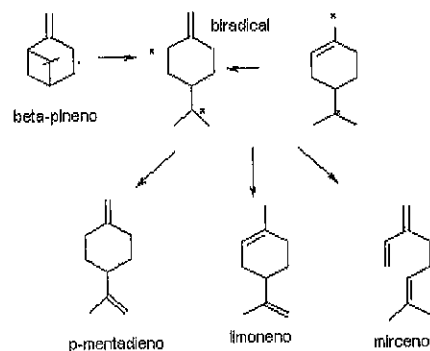
A composição química da terebintina é uma característica genética das espécies. Segundo Costa (1) a

essência de terebintina faz parte do grupo de fármacos aromáticos pois contém predominantemente hidrocarbonetos, em particular terpenicos. Essa mistura contém, praticamente,  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno e em minoria canfeno. O método convencional para separação conforme descrito por Ma et al. (2) é através da destilação prolongada onde ocorre a completa separação dos isômeros.

Os maiores usos do  $\beta$ -pineno são a fabricação de resinas terpenicas, por polimerização, e a fabricação de mirceno, por pirólise. O mirceno pode ser usado na indústria química como intermediário na fabricação de diferentes tipos de materiais mas o seu uso principal é na síntese de produtos utilizados na indústria de perfumaria como o geraniol, nerol, linalol, citronelol, hidroxicitronelol e as iononas que são produtos intermediários para a fabricação de vitamina A e E (3).

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência dos parâmetros temperatura e tempo espacial modificado que afetam a velocidade da reação de pirólise em fase vapor do  $\beta$ -pineno, no que diz respeito a seletividade e a conversão para mirceno na presença de óxido cúprico como catalisador.

O mecanismo proposto pelos autores Hawkins e Vogh (4) quanto ao rearranjo molecular do  $\beta$ -pineno durante a pirólise sugere a formação de um biradical o qual é responsável pela formação dos produtos, mirceno na sua maioria, limoneno e p-mentadieno conforme esquema abaixo:



### Experimental

#### Materiais e Procedimento Experimental

##### Materiais

O reagente com concentração de 96,13% praticamente livre de impurezas foi fornecido pela empresa Geroma do Brasil.

O equipamento utilizado para realizar a pirólise do  $\beta$ -pineno foi montado no laboratório pertencente as Usinas Piloto do Departamento de Engenharia Química da UFPR, conforme mostrado na Figura (1).

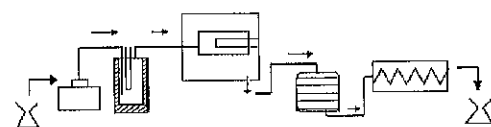


Figura 1 - Fluxograma do processo em escala de laboratório

### Procedimento Experimental

O  $\beta$ -pineno na fase líquida é enviado ao vaporizador por meio de uma bomba dosadora peristáltica, onde se regula a vazão volumétrica de alimentação do reagente. O vaporizador é constituído de um tubo cilíndrico de aço inoxidável no qual encontra-se um poço onde é embutido um termopar de ferro-constantã que mede a temperatura de vaporização (temperatura de ebulição 164°C). O vaporizador é envolto por um aquecedor elétrico. A temperatura varia de 220°C a 250°C. O  $\beta$ -pineno vaporizado é conduzido para a entrada do forno onde encontra-se o reator tubular de leito fixo.

O reator é constituído de um tubo de aço inoxidável com aproximadamente 0,9 cm de diâmetro e 9 cm de comprimento localizado na posição horizontal, centralizado dentro do forno.

O reagente entra no reator aquecido pelo forno elétrico, onde atinge a temperatura de operação de 300°C a 500°C. A temperatura é medida por um termopar inserido no reator em tubo próprio na posição longitudinal.

O leito catalítico inicia-se a 3 cm de distância da entrada do reator, é composto por 0,5 g de óxido cúprico e 5,5 g de laminas de aço, adicionadas como material inerte, para melhorar a transferência de calor dentro do leito evitando o aparecimento de pontos quentes no catalisador. O leito foi fixado na posição através de duas telas de aço conforme Figura (2).

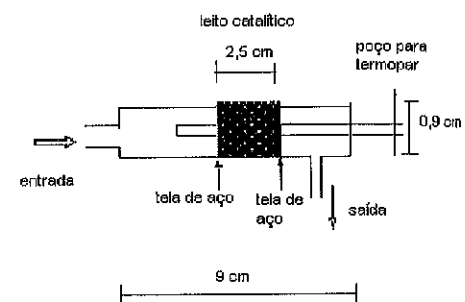


Figura 2- Reator Tubular de Leito Fixo

Os produtos formados e o reagente não convertido na fase gás, saem do reator e passam através de uma serpentina de aço inoxidável, inserida em um banho de gelo, para resfriamento. Durante a passagem pela serpentina a reação é interrompida devido ao choque térmico evitando-se a formação de uma maior quantidade de produtos de degradação. Finalmente os produtos passam por um condensador de bolas e são recolhidos em

kitazato e armazenados em refrigerador para análise posterior.

As amostras efluentes do reator foram analisadas em um cromatógrafo a gás, modelo HP6850 provido de detector de ionização de chama. Temperatura do vaporizador 250°C, temperatura do detector 250°C, fluxo de nitrogênio 30 ml/min, fluxo de hidrogênio 30 ml/min, fluxo de ar sintético 250 ml/min. Temperatura da coluna permanece constante durante 22 minutos a 80°C, após isso aumenta 20°C por minuto até atingir a temperatura de 220°C. A coluna é capilar "Methyl Silicone Fluid" (HP101).

### Resultados e Discussão

Considerou-se a temperatura do reator e a vazão volumétrica da alimentação como variáveis independentes e o grau de conversão do  $\beta$ -pineno como variável dependente. O tempo espacial modificado (W/F) foi definido como a razão entre a massa de catalisador e a vazão volumétrica do reagente.

Para cada temperatura realizou-se ensaios alterando-se o tempo espacial modificado (W/F), nos seguintes níveis: 3,04; 2,03; 1,22; 0,87 (gat.min/Nl).

Os incrementos de temperatura entre uma e outra operação foram de 50°C, a faixa estudada foi de 300°C a 500°C.

Foram realizadas no total 60 corridas, sendo cada ensaio repetido três vezes em datas diferentes. Para o tratamento estatístico dos dados foi utilizado o programa Minitab.

A Figura (3) mostra a conversão do  $\beta$ -pineno em função da temperatura e tempo espacial modificado (W/F). Observa-se que abaixo de 400°C praticamente nada de  $\beta$ -pineno é convertido. A medida que a temperatura aumenta e o tempo espacial modificado (W/F) diminui, a conversão aumenta, para temperaturas acima de 400°C, atingindo um máximo de 97% de conversão em peso de  $\beta$ -pineno na faixa de temperatura de 500°C para o tempo espacial modificado de 0,87 gat.min/Nl.

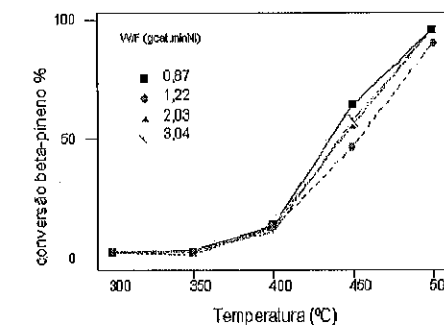


Figura 3-Conversão do  $\beta$ -pineno em função da temperatura e W/F

A Figura (4) por sua vez mostra a conversão de mirceno em função da temperatura e tempo espacial modificado (W/F). Observa-se pela figura que a conversão do  $\beta$ -pineno para mirceno inicia-se na temperatura de 400°C, mantendo-se praticamente constante nessa temperatura com a variação do tempo espacial modificado, diminuindo a conversão com a diminuição do tempo espacial modificado. Para temperaturas acima de 450°C, quanto menor o tempo espacial modificado, maior a conversão para mirceno. Obtivemos o maior grau de conversão na temperatura na faixa de 500°C atingindo 71% em mirceno.

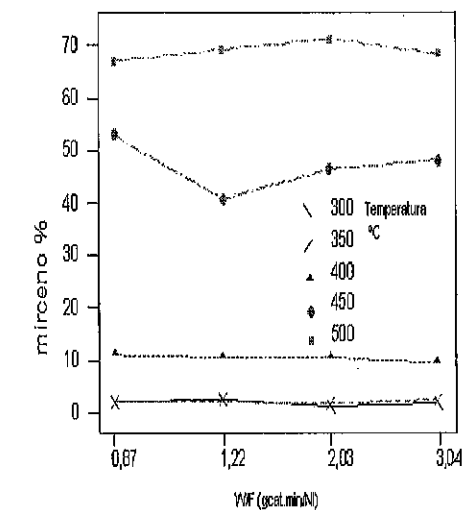


Figura 4- Influência da Temperatura e W/F na formação de mirceno em % de peso

Nas condições estudadas, observa-se Figura (5) que a temperatura exerce maior influência na conversão do  $\beta$ -pineno para mirceno enquanto que o tempo espacial modificado (W/F) tem pouca influência

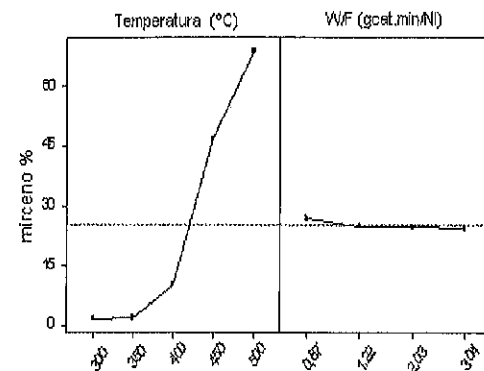


Figura 5- Influência dos parâmetros Temperatura e W/F separadamente na conversão do  $\beta$ -pineno para mirreno

A seletividade do  $\beta$ -pineno para mirreno, utilizando óxido cúprico como catalisador atingiu um grau máximo de 85% na temperatura de 450°C no tempo espacial modificado de 1,22 gcat.min/Nl, conforme mostra a Figura (6).

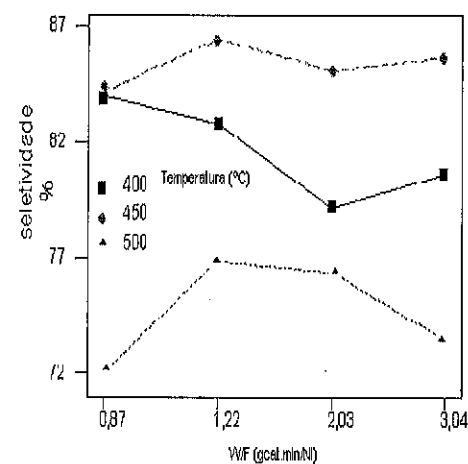


Figura 6-Seletividade para mirreno

### Conclusões

Com base nos resultados experimentais conclui-se que: A conversão do  $\beta$ -pineno aumenta com a temperatura. A conversão do  $\beta$ -pineno praticamente não se altera com o tempo espacial modificado (W/F). A seletividade do  $\beta$ -pineno para mirreno é maior na temperatura de 450°C e W/F igual a 1,22 gcat.min/Nl.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio do CNPq, através da concessão de bolsa de mestrado ao programa interdisciplinar de pós-graduação, ao departamento de tecnologia química os quais disponibilizaram os equipamentos necessários para a execução do projeto e a empresa Geroma do Brasil que gentilmente cedeu a matéria-prima e realizou as análises.

### Referências Bibliográficas

- Costa, A. F., Farmacognosia, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986.
- Lin, Y., Ma, D., Lu, X.Y.J.Org.Chem 1987,323,407-409.
- Savich, T.R., Golblatt, L.A., U.S.Patent 2 507 546,1950.
- Hawkins,J.E, Vogh ,J.W. J.Am.Chem. Soc. 1953,57., 902-905.



## Síntese Seletiva da Metilvinilcetona Usando Nanopartículas de Óxido de Estanho

Neftalí L. V. Carreño<sup>1</sup>, Humberto V. Fajardo<sup>2</sup>, Adeilton P. Maciel<sup>1</sup>, Antoninho Valentini<sup>2</sup>, Luiz F. D. Probst<sup>2\*</sup>, Edson R. Leite<sup>1</sup>, Elson Longo<sup>1</sup>.

1- (CMDMC), Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13560-905 São Carlos - SP.

2- Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, CP476, 88040-900 Florianópolis - SC.

\*probst@qmc.ufsc.br

### Resumo-Abstract

Partículas ultrafinas de óxido de estanho, dopadas com as terras raras Ce, Y e La respectivamente, foram preparadas empregando-se o método dos precursores poliméricos. As diferentes fases cristalinas presentes e a formação de uma camada de segregação após o tratamento térmico em elevadas temperaturas levaram a formação de materiais com propriedades catalíticas, principalmente na obtenção com elevada seletividade do composto  $\alpha, \beta$  insaturado metilvinilcetona, a partir da reação de condensação entre a acetona e o metanol. Os resultados mostram que a dopagem, a segregação e o tamanho de partícula afetam diretamente o comportamento catalítico (atividade e seletividade), da amostra a base de óxido de estanho.

Ultrafine particles of tin oxide, doped with the rare earths Ce, Y e La respectively, were prepared using the polymeric precursors method. The different crystalline phases present and the formation of a segregation layer after the heat-treatment in high temperatures led the formation of materials with catalytic properties, mainly obtaining with high selectivity for the  $\alpha, \beta$  unsaturated compound metilvinilketone, from the condensation reaction between acetone and methanol. The results show that the doping, the segregation and the particle size directly affect the catalytic behavior (activity and selectivity), of the tin oxide samples.

### Introdução

O conhecimento das propriedades microestruturais de óxidos metálicos semicondutores nanoestruturados é fundamental para o entendimento e desenvolvimento de novos materiais. O dióxido de estanho, óxido anfótero, semicondutor do tipo n, destaca-se pelo fato de ser aplicado em muitos campos, graças a algumas propriedades, tais como alta condutividade elétrica, alta transparência na região do visível, alta estabilidade térmica, mecânica e química. Duas das principais aplicações que podem ser destacadas é como catalisador e sensor de gases (1-4). Para a catálise, uma propriedade interessante, é a facilidade que os semicondutores do tipo n possuem de perder oxigênio, gerando vacâncias (5).

Recentemente foi reportada a síntese de partículas nanométricas de SnO<sub>2</sub> não dopadas e dopadas com Ce, Y e La (4). As amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas apresentaram variações nas propriedades química e microestrutural. Tais variações promoveram mudanças nas propriedades

catalíticas do material na reação de decomposição do metanol, tanto na conversão quanto na seletividade.

O conhecimento e entendimento dos efeitos das dimensões em materiais nanoestruturados (nanocristais, nanofase, nanocompósitos) são de grande importância para considerações em nível fundamental, assim como, para aplicações modernas, e em processos catalíticos. O conhecimento da natureza do efeito do tamanho é a melhor estratégia para o futuro tecnológico. Assim, este campo de pesquisa está aberto para novas descobertas, tornando-se um desafio para os pesquisadores da área.

No presente trabalho são apresentadas as propriedades catalíticas das nanopartículas a base de óxido de estanho dopadas ou não com Ce, Y e La na reação de condensação entre a acetona e o metanol, com a intenção de obter principalmente o composto  $\alpha, \beta$  insaturado, metil vinil cetona. As vinil cetonas apresentam diversas aplicações em síntese orgânica, os polímeros derivados desses compostos apresentam propriedades eletrocondutoras e fotosensíveis (6). O desenvolvimento

de métodos de síntese dos compostos  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados, auxiliados por processos catalíticos, podem ser atraentes devido a possibilidade de obtenção de elevada seletividade.

#### Experimental

Um método que vem sendo bastante utilizado para obtenção de nanopartículas de dióxido de estanho, em especial para  $\text{SnO}_2$  dopado, é o dos precursores poliméricos, baseado no método Pechini (3). Este consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos em meio aquoso) com ácido carboxílico (geralmente o ácido cítrico) e posterior polimerização utilizando uma reação de poliesterificação com poliálcool (preferencialmente etilenoglicol). O cloreto de estanho é usado como material de partida junto com a reação de condensação (ácido carboxílico + poliálcool) e ocorre em temperaturas moderadas (abaixo de 100 °C) em recipiente aberto sob agitação. Durante o aquecimento ocorre a reação de poliesterificação, resultando em uma "resina" polimérica viscosa, solúvel em água. Após esse estágio, o poliéster é calcinado à temperatura de aproximadamente 300 °C para pirólise do polímero e conseqüente eliminação do material orgânico na forma de  $\text{CO}_2$  e água. O material obtido é desagregado e calcinado novamente para eliminação do material orgânico residual. Neste estágio o material está pronto para a obtenção da fase e da cristalinidade desejada através de tratamento térmico, sob atmosfera de oxigênio, que foram realizados a 550 °C e 1000 °C por 2 h. Para a síntese das partículas de  $\text{SnO}_2$  dopadas com as terras raras, uma solução aquosa do citrato das terras raras foi preparada a partir de um nitrato das terras raras e ácido cítrico com uma razão molar ácido cítrico:metal de 3:1. A solução aquosa do citrato das terras raras foi misturada com a solução aquosa do citrato de estanho com o objetivo de se obter um nível de dopagem de 5% em mol em todos os casos, e portanto, misturadas nas quantidades apropriadas. Etileno glicol foi adicionado as soluções de citrato, com razão mássica de 40:60 em relação ao ácido cítrico em ambas as misturas, para promover uma reação de polimerização. Depois de algumas horas de reação em temperatura entre 90°C e 120°C, a resina sólida foi tratada em 300°C por 6 horas.

Os precursores poliméricos foram tratados termicamente em duas etapas, inicialmente em 300°C por 6 horas para promover a pré-pirólise, e então a várias temperaturas por 2 horas para permitir que o material orgânico fosse completamente eliminado e promover a cristalização da fase  $\text{SnO}_2$ .

A avaliação dos catalisadores foi realizada em teste microcatalítico sob pressão atmosférica em 300°C em fase gasosa. A mistura reacional foi composta de He (gás de arraste), metanol e acetona na proporção 1:1 em volume. A mistura metanol e acetona foi introduzida na linha reacional utilizando-se uma bomba de seringa e

carreada através da mesma pelo gás de arraste com fluxo de 60mL/min. A massa de catalisador utilizada foi de 100mg, com ativação a 350°C durante 1 hora nas mesmas condições. Os principais produtos foram identificados por cromatografia gasosa, coluna capilar apolar (CBP1) e detector de ionização de chama.

As medidas das áreas superficiais específicas (BET), foram realizadas no equipamento da Quantachrome, modelo Autosorb-1-C. Para a caracterização por difração de raios-X, foi utilizado um difratômetro Siemens D5000, usando a radiação  $\text{K}\alpha$  do Cu e monocromador de grafite.

As medidas de espectroscopia Raman foram obtidas no RFS/100 Bruker FT-Raman com um laser Nd:YVO<sub>4</sub>, com comprimento de onda de 1064 nm. A resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Medidas obtidas a temperatura ambiente.

#### Resultados e Discussão

A difração de raios-X foi utilizada para caracterização das fases existentes nos materiais obtidos, nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  não dopado (puro) e dopado com 5% em mol de Ce, Y e La. As amostras foram tratadas termicamente durante duas horas nas seguintes temperaturas: 550, 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C, conforme Figura 1.

Os resultados de difração de raios-X para as amostras de  $\text{SnO}_2$  não dopadas, calcinadas no intervalo de temperatura do 550 a 1100 °C por 2 horas, Figura 1.a, indicam apenas a fase cassiterita (tetragonal).

Para as amostras dopadas com 5% de Ce, e tratadas até 1000 °C, a difração de raios-X, Figura 1.b, mostra apenas a fase cassiterita (tetragonal), indicando a formação de solução sólida. Para a amostra calcinada em 1100 °C por 2 horas, observou-se a presença de  $\text{CeO}_2$ .

A análise da amostra dopada com 5% de Y por difração de raios-X, Figura 1.c, mostra uma única fase até 800 °C, observando-se apenas a fase cassiterita (tetragonal), indicando a formação de solução sólida. A partir de 900 °C ocorre a segregação de uma segunda fase identificada como  $\text{Sn}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ .

Na Figura 1.d estão expostos os padrões de difração de raios-X para as amostras dopadas com 5% de La. Pode-se observar que as amostras são monofásicas quando tratados até 1000 °C, como no caso do  $\text{SnO}_2$  dopado com Ce, observando-se apenas a fase cassiterita (tetragonal), indicando a formação de solução sólida. Quando tratado a 1100 °C observa-se a segregação de uma segunda fase de  $\text{Sn}_2\text{La}_2\text{O}_7$ .

Analisando-se o padrão de difração das amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas observa-se que, em todos os casos, os picos apresentam-se alargados em relação aos picos identificados como de difração das amostras não dopadas.

A partir dos dados de difração de raios-X observou-se que os valores dos tamanhos médios dos cristaltos das nanopartículas, calculados pelo método de Rietveld (4), das amostras dopadas com Ce, Y e La apresentaram-se bem menores que os valores para a amostra não dopada,

vide Tabela 1, sugerindo que os dopantes possibilitam a obtenção de partículas menores. Os três dopantes apresentaram comportamento semelhante com respeito ao

crescimento do grão, sendo que o Y e o La apresentam comportamento idêntico.

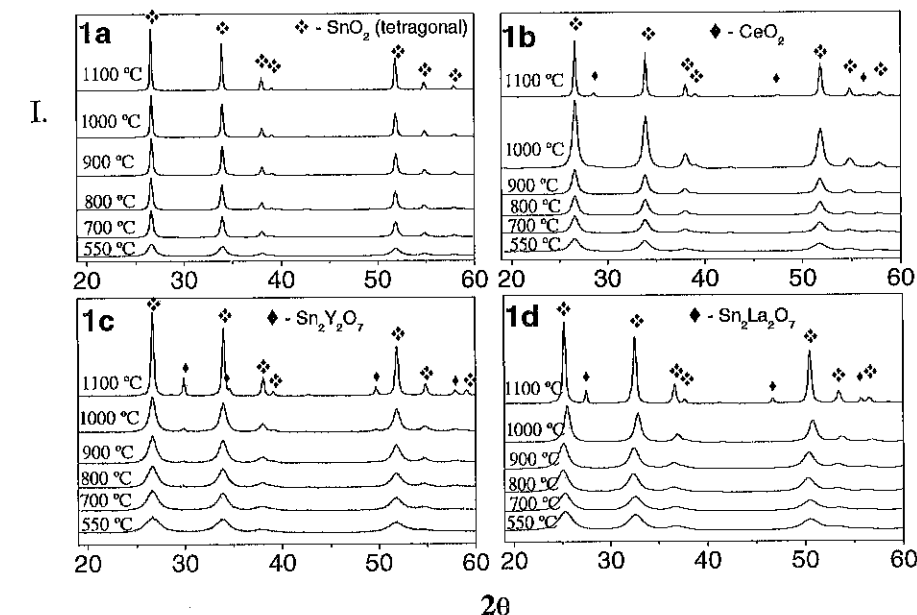


Figura 1. Padrão de difração de raios-X das nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ : 1a) não dopadas; 1b) dopadas com 5% de Ce; 1c) dopadas com 5% de Y; 1d) dopadas com 5% de La.

Os valores de área superficial específica (BET) apresentados na Tabela 1 mostram um decréscimo em função do aumento do tamanho de cristaltito das amostras, decorrente do tratamento térmico.

Tabela 1. Caracterização das amostras, área superficial, tamanho de cristaltito.

Amostra	SBET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		Cristalito ( $\text{\AA}$ )	
	550*	1000#	550*	1000#
Não dopada	24	8	127,3	659,5
Ce- $\text{SnO}_2$	48	16	117,2	194,5
La- $\text{SnO}_2$	56	23	62,0	146,5
Y- $\text{SnO}_2$	63	17	52,2	143,4

\* amostras calcinadas a 550 °C/2h.  
# amostras calcinadas a 1000 °C/2h.

Resultados das análises de DRX e análise qualitativa de espectroscopia de Fotoemissão de elétrons por raios X (XPS) (4), sugerem que a medida em que aumenta a temperatura de calcinação das amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com Ce, a presença de  $\text{CeO}_2$  segregado na superfície da amostra aumenta. Tal fenômeno pode promover diversos efeitos catalíticos secundários na atividade e seletividade do catalisador.

Sabe-se que no caso das amostras dopadas com Y e La ocorre segregação de estannatos (4), isto pode indicar que o Y está no retículo cristalino; (de forma semelhante, o La, ainda que o  $\text{Sn}_2\text{La}_2\text{O}_7$  segregue em temperatura superior). No entanto, quanto ao Ce, espera-se que este esteja na rede de forma diferente, uma vez que ocorre a segregação do  $\text{CeO}_2$  ao invés de estannato.

Em adição aos dados obtidos por difração de raios-X as amostras de óxido de estanho dopadas com terras raras e não dopadas foram caracterizadas por espectroscopia Raman. A Figura 2.a e 2.b apresentam os espectros Raman das amostras calcinadas a 550 e 1100 °C. A análise comparativa das bandas, mostra as bandas mais intensas para as amostras tratadas a 1100 °C, o que indica a formação de partículas nanocristalinas com maior

tamanho de cristalito. A Figura 2.a mostra a predominância de bandas características de efeitos de superfícies (7). A figura 2.b mostra uma banda pronunciada, em aproximadamente 630  $\text{cm}^{-1}$ , correspondendo ao modo  $A_{1g}$ , e duas bandas em 773 e 472  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo aos modos  $B_{1g}$  e  $E_g$ , respectivamente. Estes resultados estão de acordo com a literatura (8). No espectro Raman da figura 2.b, foi também observado que as contribuições dos efeitos de superfície diminuíram com a mais alta temperatura de calcinação.

Os perfis típicos das bandas das amostras não dopada e dopada com Ce (ilustradas na figura 2.b), não são semelhantes. O espectro Raman da amostra dopada com Ce tratada a 1100°C, mostra duas bandas adicionais em 401 e 491  $\text{cm}^{-1}$ . Estas modificações nos modos vibracionais podem estar relacionadas com os diferentes estados eletrônicos promovidos pela segregação do  $\text{CeO}_2$ , em função do aumento da temperatura de calcinação. Modificações semelhantes no espectro Raman foram reportadas por Cabot et al. (7), o que indica a influência do metal na estrutura do óxido de estanho, como função do tratamento térmico sofrido pelo material.

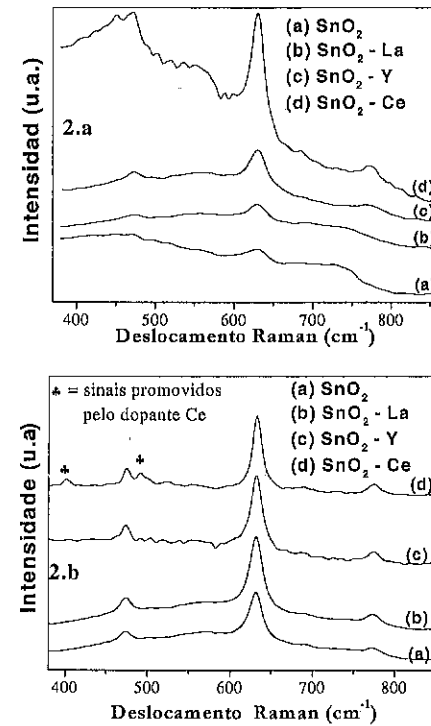
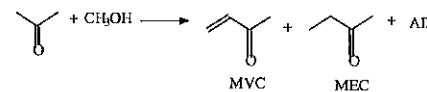


Figura 2. Espectros de Raman das nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  dopadas com 5% de Y, 5% de Ce e 5% de La: 2.a calcinadas a 550  $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ , 2.b calcinadas a 1100  $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ .

### Testes Catalíticos

Os resultados dos testes catalíticos, na reação de condensação entre metanol e acetona (Esquema 1), estão apresentados na Tabela 2. Foram submetidos ao teste, catalisadores calcinados em 550 e 1000  $^{\circ}\text{C}$ . O tratamento térmico e o emprego de dopantes apresentaram elevada influência na conversão da acetona.

O catalisador Y- $\text{SnO}_2$  calcinado em 550  $^{\circ}\text{C}$  proporcionou maior conversão do reagente (acetona) dentro as amostras testadas, tal comportamento corrobora com a maior área superficial obtida para esta amostra. Ao calcinar (Y- $\text{SnO}_2$ ) em 1000  $^{\circ}\text{C}$  ocorreu uma significativa queda da área superficial, porém a queda na conversão catalítica não foi na mesma proporção, destacando assim a contribuição do Y na atividade catalítica específica.



Esquema 1: Reação de condensação, entre a acetona e o metanol, para a formação de metilvinilcetona (MVC), metilacetona (MEC) e álcool isopropílico (AIP), como produtos principais.

A amostra dopada com La apresentou o menor decréscimo no valor da área específica, devido ao tratamento térmico (1000  $^{\circ}\text{C}$ ). No entanto a amostra dopada com Ce ( $\text{Ce-SnO}_2$ ) apresentou elevado decréscimo de área específica (comparável ao  $\text{SnO}_2$  não dopado) devido ao tratamento térmico imposto, porém sua capacidade de conversão manteve-se praticamente inalterada, passando de 7,0 % para 6,2 % de conversão, com um decréscimo de 33 % de área específica. Destacando-se deste modo, a contribuição efetiva do Ce na atividade catalítica específica para o sistema  $\text{Ce-SnO}_2$ .

Tabela 2. Conversão catalítica da acetona, na temperatura reacional de 300  $^{\circ}\text{C}$ , com os diferentes catalisadores.

Amostras de $\text{SnO}_2$	Conversão de Acetona (%)	
	550*	1000#
Não dopada	2,10	0,53
Ce- $\text{SnO}_2$	7,00	6,24
La- $\text{SnO}_2$	8,40	5,39
Y- $\text{SnO}_2$	12,57	4,82

\* amostras calcinadas a 550  $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ .  
# amostras calcinadas a 1000  $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ .

A análise das principais substâncias formadas após o processo catalítico promovido pelas amostras a base de óxido estanho, estão apresentados na tabela 3. Contudo, outros produtos da decomposição da acetona e do metanol, juntamente com produtos de condensação com maior massa molar ( $> \text{C}_6$ ) foram observados.

Tabela 3. Seletividade dos produtos formados, com os diferentes catalisadores.

Amostra	Seletividade (%)					
	MVC		MEC		AIP	
	550*	1000#	550*	1000#	550*	1000#
Não dopada	60,12	57,13	4,26	0,0	14,58	21,21
Ce- $\text{SnO}_2$	60,72	51,7	12,94	9,65	10,5	16,25
La- $\text{SnO}_2$	62,18	61,00	14,37	12,91	11,56	15,12
Y- $\text{SnO}_2$	58,33	60,62	17,73	7,24	5,43	26,83

\* amostras calcinadas a 550  $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ .  
# amostras calcinadas a 1000  $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ .

As amostras de óxido de estanho dopadas e não dopadas, obtidas em diferentes temperaturas de calcinação, apresentaram uma elevada seletividade para a formação do composto  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturado, metilvinilcetona. Outros produtos evidenciados, tais como MEC e AIP, são também de grande interesse comercial devido a suas aplicações em processos de síntese orgânica. Conforme os dados da Tabela 3, a produção de MEC e AIP, pode ser influenciada também de acordo com as condições térmicas de preparo da amostra e da composição química. Os valores de seletividade para MVC foram muito próximos, exceto para a amostra Ce- $\text{SnO}_2$  calcinada a 1000  $^{\circ}\text{C}$ . Este fato sugere que os mecanismos químicos que ocorrem nos sítios ativos (preferencialmente sítios básicos) (6), e que guiam a formação da MVC, são de certa forma, sensíveis às modificações da superfície do catalisador.

A amostra Y- $\text{SnO}_2$  apresentou um acréscimo de seletividade para MVC com o aumento da temperatura de calcinação do material, além de um significativo aumento para AIP. O decréscimo da seletividade para MEC (amostra Y- $\text{SnO}_2$ ) foi acompanhado da menor formação de produtos secundários (produtos de craqueamento e de condensação maiores que  $\text{C}_6$ ). Indicando, deste modo, que a formação de  $\text{Sn}_2\text{Y}_2\text{O}_7$  (figura 1.c) na superfície da partícula, devido ao tratamento térmico imposto, promove melhoras nas propriedades catalíticas desta amostra, apesar da menor capacidade de conversão apresentada em relação aos demais dopantes.

Menor variação de seletividade reacional devido ao tratamento térmico, foi observado para a amostra La-

$\text{SnO}_2$ , fato este que se relaciona com os resultados de DRX, onde foi observado que o tratamento térmico até 1000  $^{\circ}\text{C}$  não promoveu a formação de  $\text{Sn}_2\text{La}_2\text{O}_7$ , portanto, não modificando significativamente as propriedades do catalisador.

A amostra Ce- $\text{SnO}_2$  apresentou uma queda significativa na seletividade para MVC, devido ao acréscimo da temperatura de calcinação, apesar de manter praticamente inalterada a capacidade de conversão da acetona. No entanto foi observado um acréscimo de subprodutos reacionais. Esta significativa mudança de seletividade pode estar relacionada com a variação da composição da superfície da partícula, observada por DRX, devido ao tratamento térmico.

Neste trabalho foram apresentados os resultados alcançados com amostras nanoestruturadas a base de óxido de estanho dopadas com as terras raras Y, La e Ce, em diferentes temperaturas de calcinação, na reação de condensação entre metanol e acetona. A formação de soluções sólidas de  $\text{Sn}_2\text{Y}_2\text{O}_7$  e de  $\text{Sn}_2\text{La}_2\text{O}_7$ , devido ao aumento da temperatura de calcinação, e  $\text{SnO}_2$ -Ce, modificaram sensivelmente o comportamento destes materiais frente ao desempenho catalítico, principalmente deste último, com  $\text{CeO}_2$  segregado na superfície da amostra. Contudo, foram observados elevados valores de seletividade para formação da MVC, em todas as amostras. Outros produtos tais como álcool isopropílico e a metil etil cetona podem ser obtidos a partir deste processo catalítico, com seletividade menor, porém muito sensíveis ao tipo de catalisador.

### Conclusões

O emprego de catalisadores nanoparticulados, a base de óxido de estanho dopados e não dopados com as terras raras Y, La, e Ce apresentaram resultados promissores na reação de condensação entre o metanol e a acetona, para obtenção principalmente do composto  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturado (metilvinilcetona). O emprego dos dopantes propiciou a obtenção de partículas de tamanho inferior, um acréscimo na capacidade de conversão, porém merece destaque a seletividade obtida principalmente para a metilvinilcetona, através da inferior quantidade de subprodutos.

### Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro prestado pelas agências de fomento: CNPq / PRONEX, FAPESP/CEPID e CAPES.

### Referências Bibliográficas

1. E. Llobet; J. Rubio; X. Vilanova; J. Brezmes; X. Corrieg; J. W. Gardner; E. L. Hines; *Sensors and Actuators B*. 2001, 76, 419.
2. M. Mwamburi; E. Wackelgard; *Solar Energy*. 2000, 68, 371.



3. L. M. Cukrov; P. G. McCormick; K. Galatsis; W. Wlodarski; *Sensors and Actuators B.* **2001**, *77*, 491.
4. N.L.V. Carreño; A.P. Maciel; E.R. Leite; P.N. Lisboa-Filho; E. Longo; A. Valentini; L.F. D. Probst; C.O. Paiva-Santos; W. H. Schreiner; *Sensors and Actuators B.* **2002**, *86*, 185.
5. K. Kiler; *Advances in Catalysis.* **1992**, *31*, 243.
6. N. Mignot; J.P. Mazalyrat; Z. Welvart; *J. Chem. Soc. Commun.* **1984**, 39.
7. A. Cabot; A. Dieguez; A. Romano-Rodriguez; J. R. Morante; N. Barsan; *Sensors and Actuators B.* **2001**, *79*, 98.
8. M. Ristlic; M. Ivanda; S. Popovic; S. Music; *J. Non-Crystall. Solids.* **2002**, *303*, 270.



## Síntese e caracterização de nanocompósitos/compósitos de zeólita e polímeros a serem utilizados como suporte de catalisador e eletrólito sólido em Células a Combustível.

Anderson R. Da Silva<sup>1</sup>, Felipe A.M. Loureiro<sup>1</sup>, Felipe P. Fleming<sup>1</sup>, Marcelo H. Herbst<sup>2</sup>, Cláudio J. A. Mota<sup>1</sup>, Ana Marla Rocco<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química - UFRJ ; <sup>2</sup>Instituto de Física - UFRJ, \*amrocco@iq.ufrj.br

### Resumo-Abstract

Foram sintetizados nanocompósitos de polímeros com zeólitas, a partir de pirrol, anilina e bisfenol-A-co-epicloridrina em zeólita Y trocada com cobre, e nas formas sódica e ácida, respectivamente. Para o compósito CuY/Ppy (Ppy = polipirrol), a caracterização por RPE mostrou forte dependência da polimerização com tempo de reação. O sinal de RPE do radical polipirrol ( $g = 2,0028$ ) sugere tratar-se de um polaron, ou radical cátion, como mostrado pela dependência inversa da largura de linha com a temperatura. O nanocompósito PanY (Pan = polianilina) foi caracterizado por FTIR, que apresentou as bandas características ( $1506, 1593 \text{ cm}^{-1}$ ). A caracterização por RPE ( $g = 2,0032$ ) mostrou a formação de um radical orgânico do polímero em sua forma não dopada (forma básica), isto é, não condutora. Os espectros de FTIR e análises térmicas como DSC e TGA de PBEY indicam que ocorre uma forte interação entre matriz orgânica e inorgânica.

Polymer-zeolite nanocomposites were synthesized from pyrrole, aniline and poly-bisphenol-A-co-epichloridrine in Cu-, sodium and proton-exchanged Y zeolite, respectively. The characterization by EPR of CuY/Ppy (Ppy = polypyrrole) showed a strong dependence of polymerization on time. The EPR signal of the Ppy organic radical ( $g = 2,0028$ ) is assigned to a polaron (cation radical), as indicated by the inverse dependence of the linewidth with the temperature. For the PanY nanocomposite (Pan = polyaniline) the FTIR spectrum displayed characteristic bands at  $1506$  and  $1593 \text{ cm}^{-1}$ . The EPR spectrum of PanY showed a single line ( $g = 2,0032$ ), characteristic of the non-doped (and hence non-conducting) polymer. The FTIR and thermal analysis (DSC and DTA) of PBEY indicated a strong interaction between the organic and inorganic matrices.

### Introdução

O estado do Rio de Janeiro possui boa reserva de gás natural e a política atual de algumas empresas da indústria de petróleo e gás é diversificar sua aplicação em poucos anos. Dentre as áreas de interesse encontram-se as Células a Combustível (CC), que utilizam a combinação do oxigênio do ar com o hidrogênio gerado na reforma catalítica do gás natural para gerar energia elétrica. O estudo de CC [1] e, em especial, de novos materiais para sua concepção de modo a produzir energia com custos razoáveis para aplicações estacionárias e veiculares, assim como aumentar sua eficiência, tem sido a mola propulsora dos projetos desenvolvidos na área [2]. Portanto, é proposto neste trabalho o estudo de nanocompósitos de zeólitas com polímeros. Pretende-se obter materiais a serem aplicados como suportes para

catalisadores nos eletrodos e eletrólito das CC. O material nanocompósito é mais leve que o grafite mundialmente utilizado em CC, permitindo ampliar sua gama de aplicações, de estacionárias para móveis e portáteis. Neste trabalho foram preparados e caracterizados por diversas técnicas nanocompósitos de polímero e zeólita Y, a partir de pirrol, anilina e um compósito polibisfenol-A-co-epicloridrina.

### Experimental

#### Preparação de nanocompósitos zeólita/polímero:

A zeólita Y utilizada foi doada pela PETROBRAS, possui área de  $728 \text{ m}^2/\text{g}$  e a seguinte composição:  $\text{SiO}_2$ : 65,9 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 20 %,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 13,1 % (razão Si/Al molar: 2,8).

A polimerização do pirrol (Merck) foi dividida em 2 etapas:

**Preparação da matriz hospedeira:** A zeólita Y trocada com Cobre (II) foi utilizada como matriz hospedeira da polimerização, para tal, a zeólita Y sódica, NaY foi adicionada a uma solução de  $\text{CuSO}_4$  (em proporções estequiométricas) sob agitação durante 24h. A zeólita CuY obtida foi filtrada, lavada e seca a temperatura de 300 °C por 24h.

**Polimerização do pirrol:** A inserção do pirrol nos canais zeolíticos foi realizada com uma solução 8% (v/v) do pirrol em acetonitrila utilizando a zeólita CuY como matriz hospedeira em atmosfera de Argônio seco.

**Polimerização da anilina:** O nanocompósito de zeólita Y com polianilina foi obtido pela oxidação do fon anilíneo intrazeolítico por persulfato de amônio a 273 K por duas horas e deixando a temperatura aumentar a 298 K durante doze horas. O anilíneo foi inserido na zeólita por troca dos fons sódio com cloreto de anilíneo, seguindo metodologia clássica de troca iônica. O cloreto de anilíneo foi preparado borbulhando-se ácido clorídrico anidro em uma solução de anilina em éter, sendo posteriormente filtrado [3].

**Preparação do compósito zeólita-polibisfenol-A-cicloridrina:** As amostras foram obtidas pela adição de uma suspensão da zeólita (trocada com amônio) a uma solução de PBE em acetona, sob agitação e aquecimento durante 6h. Os filmes foram obtidos por *casting* pela deposição da solução sobre lâminas de microscópio com evaporação do solvente sob vácuo até peso constante. Foram utilizadas diferentes concentrações de zeólita: 2, 10, 20, 30 e 40 % em massa. Os filmes assim obtidos foram caracterizados por FTIR (Nicolet 760 Magna IR) com resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando-se pastilhas de CsI.

### Resultados e Discussão

**Estado do cobre no ambiente do nanocompósito zeólita-polipirrol:** como mostrado na Figura 1 o espectro de RPE (Bruker ESP-380 FT - EPR) da zeólita Y trocada com Cu(II) apresenta uma linha simétrica, em  $g \sim 2,2$ , característica do complexo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . [4] O formato desta linha é pouco alterado pela reação com pirrol por 24 horas, o que pode ser atribuído à presença de moléculas de água na esfera de coordenação do Cu(II). De fato, o espectro da amostra mantida em dessecador por cerca de 15 dias apresentou perfil característico de Cu(II) em ambiente de simetria axial, com resolução das quatro linhas da região paralela, permitindo a estimação dos parâmetros espectrais, como mostrado na Tabela 1.

Essa observação sugere que a diminuição da quantidade de água no sistema leva a uma menor mobilidade dos fons cobre no ambiente da zeólita, à semelhança do comportamento observado para resinas de troca iônica. [5] Além disso, não foi detectado o sinal do radical característico do polipirrol ( $g = 2,0028$ ), sugerindo que essas condições de preparação são

inadequadas ou possivelmente não houve tempo para uma formação de uma massa polimérica detectável por RPE. O espectro de RPE da amostra preparada pela reação com pirrol por 140 horas revelou um espectro anisotrópico com perfil típico de Cu(II) em simetria axial, além de uma linha isotrópica em  $g = 2,0028$ . Uma análise detalhada desse espectro mostrou que de fato trata-se da superposição dos espectros de duas espécies de Cu(II) distintas, além de resquícios da linha isotrópica do cátion Cu(II) hexaidratado. Os parâmetros espectrais de uma das espécies foram estimados (Tabela 1), mas a baixa intensidade do sinal da segunda espécie impediu a análise criteriosa de seu espectro. O espectro da amostra mantida em dessecador por cerca de uma semana apresenta somente um conjunto de linhas, sugerindo tratar-se a segunda espécie, de baixa concentração, de um intermediário que contém moléculas de água na esfera de coordenação do cobre. É interessante notar que os valores de  $g$  e de  $A$  são típicos de compostos de Cu(II) com ligantes oxigenados, [6] e que mesmo medidas feitas a 100 K não detectaram interações superperfinas com núcleos de nitrogênio, sugerindo que os complexos de cobre encontram-se ligados de alguma forma à estrutura da zeólita, mas não interagem com os nitrogênios do polipirrol. Esse resultado foi observado também para a zeólita mordenita. [7]

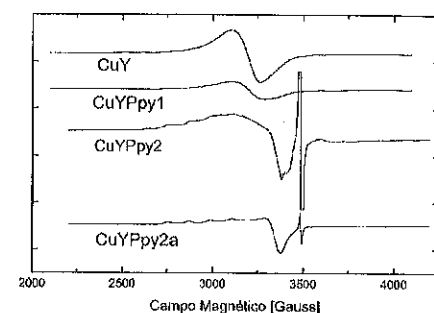


Figura 1. Espectros de RPE da zeólita CuY, zeólita CuY/polipirrol com 24h (CuYPPy1), com 140h (CuYPPy2) e seco sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$  (CuYPPy2a).

Tabela 1. Medidas de RPE para os nanocompósitos com Polipirrol e Polianilina.

Medidas de RPE	Zeólita/ Polipirrol		Zeólita/ Polianilina
	$\text{Cu}^{2+}$	Radical	Radical
$A_{\parallel} (\Delta H_{\text{iso}})_{\text{gauss}}$	118	(7,5)	(14,4)
$g_{\parallel} ; g_{\perp}$	2,38 ; 2,06	-	-
$g_{\text{iso}}$	-	2,0028	2,0032

**Estudo do sinal do radical orgânico:** como discutido brevemente, as condições de síntese são fundamentais na obtenção do polipirrol no ambiente zeolítico. Por exemplo, na reação conduzida por 24 horas a formação de polipirrol não foi evidenciada por métodos espectroscópicos, apesar do sólido formado apresentar a coloração característica do polímero. Já na reação conduzida em 140 horas, a formação do polímero foi detectada por RPE. O espectro obtido a 300 K consiste de uma única linha isotrópica em  $g = 2,0028$ , com largura de 7,5 Gauss. Além disso, a largura da linha no espectro obtido a 100 K foi de 10 Gauss, ou seja, há uma relação inversa entre temperatura e largura de linha, característica do movimento de spins assistido por fônons. [8] Para verificar a natureza dos spins que originam a linha de RPE, foi realizado um experimento de saturação por potência de microondas, que consiste da obtenção do espectro em diferentes níveis de potência. Um gráfico da intensidade da linha de RPE ( $dx''/dH$ ) contra a atenuação (medida indireta do inverso da potência) é o chamado perfil de saturação, e está relacionado com o tempo de relaxação spin - rede ( $T_1$ ) do radical. De uma forma geral, quanto maior a mobilidade dos spins, no caso de materiais condutores, ou quanto maior a disponibilidade de modos de vibração com energia apropriada (fônons) no entorno do radical, mais efetiva a relaxação e maior a potência onde ocorrerá a saturação. No caso de isolantes ou semicondutores, observa-se o contrário. Como mostrado na Figura 2, mesmo aplicando a maior potência disponível no espectrômetro o radical do polipirrol não satura, o que é indicativo de mobilidade do radical.

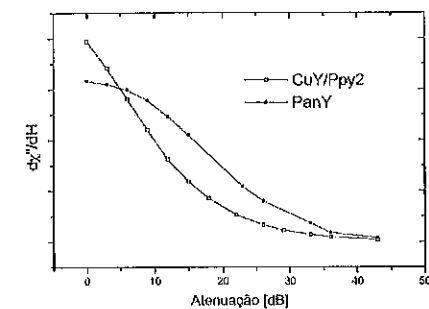


Figura 2. Curvas de saturação por potência de microondas para CuY/PPy2 e PanY.

**Estudo do nanocompósito zeólita-polianilina:** O produto obtido foi primeiramente analisado por espectroscopia infravermelha. Os espectros das diferentes zeólitas empregadas neste trabalho e do nanocompósito zeólita/polianilina (PanY) são mostrados na Figura 3 (FTIR). As bandas em 1410 e 1455  $\text{cm}^{-1}$  que aparecem no nanocompósito (espectro D) são características da presença de fons amônio dentro da zeólita em dois sítios

diferentes, como pode ser comprovado pelo espectro da NH4Y (espectro B). A banda em 1506  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento do grupo N-anel aromático-N da polianilina e a banda em 1593  $\text{cm}^{-1}$  é característica do estiramento do grupo N-anel quinoléico-N [9]. Essas duas últimas bandas são características da forma não dopada da Emeraldina, estado de oxidação da polianilina que corresponde à sua forma condutora, sendo que na forma dopada estas encontram-se em 1496 e 1581  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [10]. O desaparecimento do pico em 1492  $\text{cm}^{-1}$ , característico do estiramento da ligação N-H do anilíneo, que aparece no espectro da zeólita trocada com anilíneo, ou AnY, (espectro C), mostra o consumo do monômero.

A caracterização do produto por ressonância paramagnética eletrônica mostrou um único sinal em  $g = 2,0032$ , com 14,4 Gauss de largura de linha. Estes parâmetros espectrais são característicos da polianilina encapsulada em sua forma não dopada. [11, 12] Além disso, de acordo com o valor de  $g$ , o radical está localizado predominantemente no anel aromático. Como mostrado na Figura 2, o sinal de RPE deste radical satura em altas potências, ao contrário do radical do polipirrol.

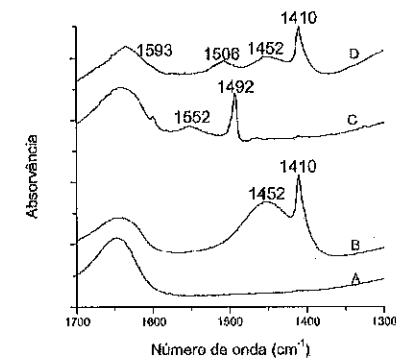


Figura 3. Espectros de FTIR da zeólita Y na forma sódica (A); zeólita Y trocada com amônio (B); zeólita Y trocada com anilíneo (C); nanocompósito zeólita-polianilina (D).

**Estudo do compósito zeólita-polibisfenol-A-cicloridrina:** foi aplicado um procedimento de deconvolução em funções primitivas lorentzianas para avaliação do comportamento espectroscópico do grupo hidroxila, do PBE. As áreas obtidas foram normalizadas e as contribuições relativas das diferentes formas associadas a estas.

As amostras foram caracterizadas por Termogravimetria (TGA), utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> entre 30 e 1000°C. A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), de -30 a 150 °C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>.

Na Figura 4 encontram-se as curvas de análise termogravimétrica (TGA) para os compósitos obtidos.

Pode-se perceber uma alteração nas curvas de TGA das amostras com a concentração de zeólita. Para o filme PBE/zeólita 2%, a decomposição apresenta duas etapas distintas.

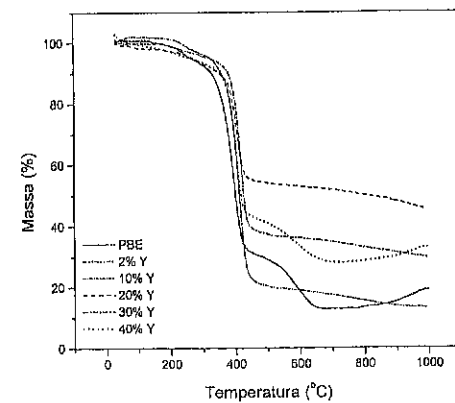


Figura 4. Curvas de TGA dos compósitos PBEY.

Para as amostras contendo de 10 a 30% de sólido inorgânico a curva de TGA exibe apenas uma etapa de decomposição, indicando uma interação forte entre o PBE e a zeólita Y.

O PBE é um polímero não cristalino com  $T_g$  a 32 °C. Na Tabela 2 encontram-se os dados de  $T_g$  (temperatura de transição vítrea) obtidos do estudo por calorimetria diferencial de varredura e de  $T_d$  (temperatura de início da decomposição no TGA) em função da concentração de zeólita Y no compósito.

Tabela 2. Dependência de  $T_g$  e  $T_d$  com a concentração de zeólita Y no compósito.

Zeólita Y (%)	$T_g$ (°C)	$T_d$ (°C)
0	32	196
2	45	223
10	47	223
20	59	234
30	59	251
40	62	340

O aumento da  $T_g$  de 32 para 62°C indica uma interação forte entre o PBE e a zeólita Y e revela uma maior rigidez

das cadeias, provavelmente responsável pelo aumento da temperatura de início da decomposição, de 196 para 340°C. Com relação à estabilidade térmica, as propriedades da matriz se mostraram adequadas à aplicação a que se destinam.

Os espectros vibracionais no infravermelho apresentaram bandas na região do estiramento OH, de 3800 a 3100  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao PBE e aos compósitos PBE/zeólita (PBEY), em diferentes composições de NH<sub>4</sub>Y no filme. Foram feitas deconvoluções em funções lorentzianas para a banda do estiramento OH, considerando duas contribuições para essa banda, uma da forma "ligada", em interação dipolo-dipolo e outra da forma "livre". Observa-se um aumento da fração espectroscópica da forma livre do grupo OH, concomitante ao aumento da composição da zeólita no filme. Os estudos de FTIR indicam que o PBE puro, que apresenta um grande número de espécies dimerizadas, passa a interagir com a zeólita, liberando uma considerável fração dos grupos OH, o que induz o aumento da fração espectroscopicamente livre do grupo.

Também foram feitos espectros far-FTIR para as mesmas amostras. As vibrações dos cátions na zeólita participam na faixa espectral de 20 a 250  $\text{cm}^{-1}$  para todos os sítios dos cátions e acoplam com os movimentos do retículo a baixa frequência [13]. Dois picos com máximos em 210 e 230  $\text{cm}^{-1}$  aparecem na amostra analisada. Quando a zeólita na composição 2% em massa é adicionada ao PBE, o pico a 230  $\text{cm}^{-1}$  diminui de intensidade, e para concentrações maiores ambos os picos têm sua intensidade diminuída. Para concentrações maiores que 10% de zeólita estes picos não são mais observados.

As alterações nos espectros tanto do PBE quanto da zeólita indicam que fortes interações entre a fase orgânica e inorgânica devem ocorrer nas amostras, uma vez que deslocamentos e alterações nas intensidades dos picos são decorrentes da alteração do ambiente químico

#### Conclusões

Foram preparados e caracterizados compósitos de zeólita e polímeros. Para o compósito CuY/Ppy, a caracterização por RPE mostrou que a polimerização é dependente do tempo de reação. A análise do sinal de RPE do radical polipirrol sugere tratar-se de um polaron, ou radical cátion, como mostrado pela dependência inversa da largura de linha com a temperatura. A largura desta linha indica forte interação dipolar com a matriz zeólita.

Para a polianilina, pode-se comprovar o sucesso da síntese pela análise dos espectros de FTIR. A caracterização por RPE mostrou a formação de um radical orgânico, e indica que o polímero está na sua forma não dopada (forma básica), e, portanto, não condutora.

Com o PBE podemos concluir que obtivemos resultados satisfatórios, pelas análises de FTIR e análises térmicas como DSC e TGA, indicando que ocorre uma forte interação entre matriz orgânica e inorgânica.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP e ao CNPq.

#### Referências Bibliográficas

1. L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells*, **2001**, 1, 5.
2. U. Simon, M.E. Franke, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**, 41, 1.
3. T. Bein, P. Enzel, *Synth. Met.*, **1989**, 29, E163
4. W.B. Lewis, *J. Chem. Phys.*, **1966**, 44, 2409.
5. K. Umezawa, T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1972**, 45, 56.
6. A.W. Trochimczuk, J. Jezierska, *Polymer*, **2000**, 41, 3463.
7. G.F. McCann, G.J. Millar, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1995**, 91, 4321.
8. B.R. Weinberger, E. Ehrenfreund, A. Pron, A.J. Hegger, A.G. McDiarmid, *J. Chem. Phys.*, **1980**, 72, 4749.
9. M. Trchová, J. Stejskal, J. Prokes, *Synth. Met.*, **1999**, 101, 840.
10. T. Bein, P. Enze, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, 181, 315.
11. T.-C. Chang, S.-Y. Ho, K.-J., Chao *J. Phys. Org. Chem.*, **1994**, 7, 371.
12. H. L. Frisch, H. Song, J. Ma, M. Rafailovich, S. Zhu, N.-L. Yang, X. Yan, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 11901.
13. K. Krause, E. Geidel, J. Kindler, H. Forster, K.S. Smirnov, *Vibr. Spectr.*, **1996**, 12, 45.



## Preparo de Membranas de Carbono Anisotrópicas como Suporte para Membranas Catalíticas

Elisa Barbosa-Coutinho<sup>1</sup>; Vera M. M. Salim<sup>1</sup>; Cristiano P. Borges<sup>1</sup>

<sup>1</sup>PEQ - COPPE/UFRJ; Caixa Postal 68502 - Ilha do Fundão, CEP 21945-970, Rio de Janeiro/RJ, Brasil. E-Mail: cristiano@peq.coppe.ufrj.br

### Resumo-Abstract

Neste trabalho, estudou-se a preparação de membranas de poli(éter imida) para a separação de gases e a influência do glicerol como aditivo nas características finais da fibra oca e em sua estabilidade térmica, para subsequente tratamento de pirólise. Investigou-se a influência dos parâmetros de fiação na morfologia da membrana e em suas características de permeação de gases. As morfologias das membranas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura. Para a extração do glicerol residual, as fibras foram aquecidas a 100°C em água; obtendo-se uma remoção de cerca de 3% para menos de 1% p/p, segundo caracterização por análise térmica. O estudo permitiu selecionar condições adequadas a produção de fibras ocas com seletividades adequadas para a separação de gás.

The preparation of polyetherimide membranes for gas separation and the glycerol influence on the final fiber characteristics and thermostability, for further use as carbon membrane precursor, are described in this work. The influence of spinning parameters on the membrane morphology and gas selectivity was investigated. The membranes morphologies were observed by scanning electron microscopy. For the removal of the residual glycerol, the fibers were kept in boiling water diminishing the glycerol content, from about 3wt.% to less than 1wt.%, according to the fibers thermoanalysis. The results of this work allow to determine suitable conditions for preparing polyimide hollow fibers with selectivity for gas separation and capable to form carbon membranes.

### Introdução

A utilização de membranas em reatores catalíticos apresenta-se como alternativa para aumento da conversão e seletividade, além da minimização de custos de operação. Para reatores de membranas catalíticas as funções de reação e de separação são exercidas pela membrana (1).

Os processos catalíticos heterogêneos, na sua maioria, ocorrem a temperaturas superiores a 200°C, exigindo estabilidade térmica das membranas utilizadas (2,3,4). Membranas para aplicação em reatores podem ser metálicas, óxidas e de carbono, cada qual com seu método de obtenção distinto, devendo apresentar boas propriedades de separação de gases para justificar sua utilização.

Membranas de carbono podem ser obtidas pela pirólise controlada de membranas de polímeros orgânicos sob atmosfera inerte. Sua principal vantagem é a flexibilidade do processo de preparação, podendo-se, com pequenas

modificações no preparo, obter grande variação nas propriedades das membranas (1).

Para se obter membranas apresentando transporte seletivo à gases, é necessário o controle da morfologia da membrana polimérica precursora, que podem ser produzidas planas ou como fibras ocas. As membranas tipo fibra oca possuem a vantagem de serem autossuportadas e de apresentarem alta densidade de empacotamento (5).

O método mais flexível para a obtenção de membranas é a inversão de fases. No preparo de membranas por inversão de fases utilizando-se a técnica de precipitação por imersão, a solução polimérica é submersa em um banho de precipitação, que consiste em um não solvente para o polímero (5). As membranas para a separação de gás assim obtidas devem possuir uma pele densa que forneça a seletividade necessária, porém que seja fina e suficiente para minimizar a resistência ao transporte. Para a obtenção deste tipo de membranas Van't Hof (6) e Li

(7) propuseram a técnica de extrusão tripla, onde a solução polimérica passa por uma extrusora, cuja seção transversal está ilustrada na Figura 1, que é composta de três orifícios concêntricos e é submersa em um banho de não solvente (segundo banho). No orifício mais externo, flui uma mistura de solvente e não solvente (líquido interno). No segundo orifício, flui a solução polimérica; enquanto, no outro, flui o líquido externo, distinto do líquido do segundo banho, que consiste também em um banho de não solvente (primeiro banho) que favorece a formação de uma pele densa (7). A obtenção de uma pele fina e densa na membrana ocorre devido à baixa interação entre o solvente e o líquido do primeiro banho, o que leva à precipitação com atraso na superfície e a um aumento na concentração de polímero na camada mais externa da fibra, formando uma pele densa, seguida de precipitação instantânea na subcamada, gerando um suporte de porosidade elevada, devido à alta interação do solvente com o líquido do segundo banho. A superfície, que já se apresenta concentrada em polímero, tende a solidificar-se, enquanto, a subcamada é levada a separação de fases, resultando em uma estrutura aberta (5).

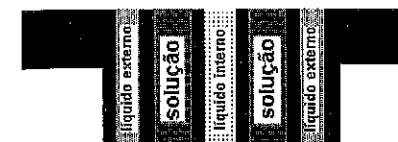


Figura 1. Representação esquemática da ponta de uma extrusora tripla.

As membranas de carbono podem ser obtidas a partir da pirólise de membranas de diversos polímeros. As poli(imidas) têm sido estudadas como membranas precursoras em aplicações como a separação de gases (8, 9, 10, 11, 12) e investigadas para utilização em reatores (13). Por exemplo, Itoh e Haraya (13) utilizaram membranas de carbono obtidas a partir da pirólise de fibras ocas de poli(imidas) para a reação de desidrogenação de ciclohexano a benzeno. A permeação preferencial de hidrogênio favoreceu a reação de desidrogenação, deslocando o equilíbrio.

Neste trabalho, foi otimizado o preparo de fibras ocas de poli(éter imida) precursoras de membranas de carbono, que serão utilizadas na remoção de hidrogênio em reatores catalíticos, bem como suporte para a deposição de fina camada metálica catalítica.

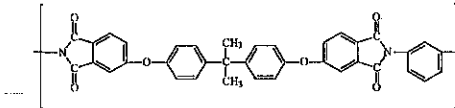


Figura 2. Fórmula estrutural da poli(éter imida), ULTEM®.

### Experimental

#### Preparo de Membrana Polimérica.

Fibras ocas foram preparadas utilizando-se poli(éter imida) - PEI (Ultem, G.E.), e glicerol (Vetec), como modificador de viscosidade. O solvente foi N-metil-2-pirrolidona, NMP (Aldrich). Água destilada foi utilizada como segundo banho de precipitação e em misturas com NMP como líquido interno durante a fiação. Glicerol (Vetec) foi utilizado como líquido externo em algumas condições de fiação. Todos os líquidos orgânicos foram secos com peneiras moleculares calcinadas a 350°C por duas horas. A concentração da solução polimérica foi de 27% p/p de PEI e 9,5% p/p de glicerol.

Durante a fiação, a solução polimérica aquecida acima de 60°C passou sob pressão pela extrusora, por onde também eram bombeados os líquidos interno e externo. A distância entre a extrusora e o segundo banho de precipitação variou entre 5 e 15cm. Após a fiação, as membranas foram mantidas em água a 60°C para a remoção do solvente residual. O método de troca de líquidos (6) (etanol e hexano) foi utilizado para evitar o colapso dos poros durante a secagem.

#### Extração de Glicerol da Fibra Polimérica.

Após a fiação e a remoção do solvente residual, algumas fibras ao invés de passarem pela troca de solventes foram mantidas em água a 100°C para extração de glicerol ainda contido na matriz polimérica. A cada duas horas foram retiradas amostras que, após estarem secas, foram caracterizadas por termogravimetria para se obter seu teor de glicerol.

#### Caracterização.

Para caracterização da poli(éter imida) e das membranas poliméricas após a extração do glicerol, utilizou-se um equipamento de análise térmica (TG8110 em TAS100, RIGAKU) sob fluxo de N<sub>2</sub> e aquecimento de 10°C/min até 600°C.

As morfologias das fibras de carbono foram observadas por microscopia eletrônica de varredura, MEV, (JSM-5300, JEOL), após metalização com ouro (JFC-1500, JEOL).

As permeabilidades das fibras ocas quanto a N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> foram calculadas a partir de medidas de vazão de gás permeado (5). A célula de permeação era pressurizada, o gás permeado passava por um medidor de volume. Quando o fluxo permeado era baixo, o gás permeado era coletado em um volume calibrado, previamente evacuado, e conectado a um transdutor de pressão.

### Resultados e Discussão

#### Estudo da Morfologia das Fibras Poliméricas.

As membranas poliméricas foram preparadas por fiação úmida utilizando a técnica de inversão de fases. Neste caso, a inversão de fases por imersão-precipitação foi associada com a inversão térmica, uma vez que a solução original apresentava-se estável somente acima de 50°C, tendo a solução sido aquecida durante a fiação. A PEI foi escolhida como o polímero base para a formação da fibra, principalmente por suas características de resistência térmica e química. Utilizou-se glicerol como aditivo, para obter um controle do tamanho de poros. As condições de fiação estão na Tabela 1.

Tabela 1 Condições experimentais utilizadas a fiação de membranas de PEI/glicerol.

Condição	Líquido Interno Água/NMP (%p/p)	Líquido Externo	Temperatura do Tanque de Solução (°C)
1A	100/0	Não	60
1B	100/0	Glicerol	60
2A	50/50	Não	30
2B	50/50	Glicerol	30
3A	20/80	Não	70
3B	20/80	Glicerol	70

Composição da solução (%p/p): PEI/glicerol = 27/9,5; Distância extrusora/2º banho = 10cm; Vazão do líquido interno = 2mL/min.

Segundo Li (7), a utilização de glicerol como aditivo na solução polimérica auxilia no ajuste da viscosidade da solução, e gera membranas que se caracterizam por uma estrutura de células fechadas. Por isso, glicerol foi escolhido, neste trabalho, como aditivo para a formação das fibras ocas. A estrutura de células fechadas pode ser observada nas micrografias de maior aumento das Figuras 3, 4 e 5.

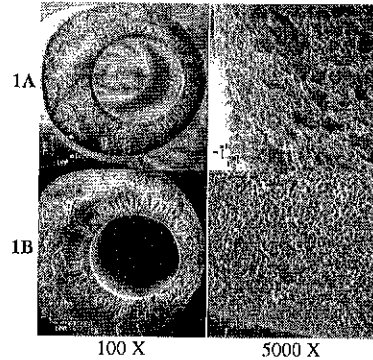


Figura 3. Micrografia da seção transversal das fibras e da seção transversal próxima à superfície externa, preparadas nas condições 1A e 1B da Tabela 1.

Glicerol também foi escolhido como primeiro banho, pois, devido a sua elevada viscosidade, favorece a redução da taxa de transferência de massa com a solução, fazendo com que ocorra precipitação com atraso na parede externa da fibra, densificando a região próxima à superfície externa (Figuras 3, 4 e 5). Entretanto, segundo Li (7), a presença de pequenas quantidades de água no líquido externo são suficientes para induzir a precipitação instantânea; por isso, o glicerol utilizado foi seco com peneiras moleculares, uma vez que apresenta grande hidrofobicidade. A elevada viscosidade do glicerol também torna difícil o controle do tempo de contato entre a solução polimérica e o primeiro banho, pois este permanece aderido mesmo após a imersão da fibra no segundo banho. Portanto, a influência da variação da distância (5-15cm) entre a extrusora e o segundo banho de precipitação não foi significativa na morfologia das membranas. Logo são apresentados apenas os resultados com distância intermediária de 10cm.

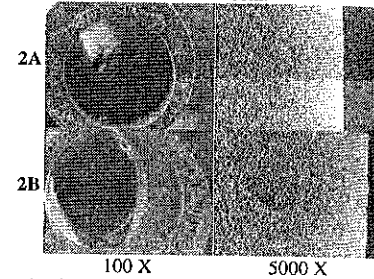


Figura 4. Micrografia da seção transversal das fibras e da seção transversal próxima à superfície externa, preparadas nas condições 2A e 2B da Tabela 1.

As fibras 1A, 1B, 2A e 2B, Figuras 3 e 4, apresentam macrovazios que crescem do interior para o exterior da membrana, o que indica uma maior resistência à transferência de massa entre a solução e o líquido interno devido à precipitação instantânea da parede interna da fibra. Há uma quantidade maior de macroporos nas membranas obtidas pela extrusão tripla (2B e 3B), uma vez que a parede externa tem precipitação com atraso e a solução se mantém estável por mais tempo, permitindo um maior crescimento dos macrovazios.

Como a parede das fibras 1A e 1B são mais espessas que as das 2A e 2B, tem-se dificuldade em se comparar os efeitos da variação da concentração de NMP no líquido interno de 0 para 50%p/p. Porém, a quantidade de água no líquido interno ainda é suficiente para que a precipitação da parede interna da fibra continue sendo instantânea, conforme observado por medidas de transmitância de luz (5). Entretanto o aumento da concentração de NMP, 80%NMPp/p, foi efetivo na remoção dos macrovazios das fibras 3A e 3B, Figura 5. A grande concentração de solvente no líquido interno ocasionou redução na resistência à transferência de massa

entre o líquido interno e a solução polimérica. A ausência de macrovazios é fundamental, pois, apesar de uma parede com menor porosidade aumentar a resistência à transferência de massa, há um aumento na resistência mecânica da membrana pirolisada, já que durante a pirólise há uma redução do volume da parede e um aumento no volume dos macrovazios (14).

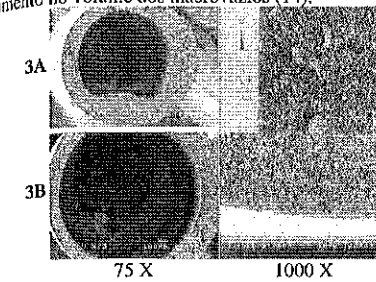


Figura 5. Micrografia da seção transversal das fibras e da seção transversal próxima à superfície externa, preparadas nas condições 3A e 3B da Tabela 1.

Na membrana 3A, Figura 5, há deformação do perfuro interno da fibra, chamado das fibras de "die-swell", devido a expansão viscoelástica da solução polimérica e precipitação instantânea (5). Quando a precipitação é mais lenta na região externa da fibra, como na membrana 3B, há uma melhor acomodação das tensões existentes diminuindo o efeito de "die-swell" (5).

Nas fibras obtidas pela extrusão simples (sem líquido externo - 1A, 2A e 3A), são observados poros maiores que os das fibras por extrusão tripla (1B, 2B, 3B). Próximo à superfície externa, a redução do tamanho de poros é consequência da precipitação com atraso que permite aumento da concentração de polímero na solução próxima à parede externa antes da precipitação. Além disso, a fibra obtida por extrusão simples tem sua permeabilidade a gases maior em duas ordens de grandeza que a da obtida por extrusão tripla, como observado pelos valores de permeabilidade da fibra 2A, Tabela 2. A seletividade da fibra 2B se apresenta adequada para a sua utilização na separação de gases.

Tabela 2. Permeabilidades e Seletividades das membranas, preparadas nas condições da Tabela 1, a N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

Membrana	P <sub>l</sub> -N <sub>2</sub> (x10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> .cm <sup>-3</sup> .cmHg <sup>-1</sup> )	P <sub>l</sub> -CO <sub>2</sub> (x10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> .cm <sup>-3</sup> .cmHg <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
2A	230	-	-
2B	2,2	8,7	4,0

#### Extração de Glicerol das Fibras Poliméricas.

Apesar de o glicerol ser solúvel no banho de não solvente, parte desse é mantida na fase sólida, afetando as propriedades finais da fibra, em particular sua resistência térmica. A presença de glicerol faz com que haja escoamento da fibra durante o processo de pirólise,

otimizado anteriormente para fibra de PEI sem glicerol (14). Isto fica evidenciado nas micrografias da Figura 6, fibra 3B após pirólise a 800°C.



Figura 6. Micrografia da seção transversal e superfície externa da fibra (aumento de 100X), preparadas nas condições 3A e 3B da Tabela 1 e pirolisada a 800°C (14) após extração de glicerol em água a 100°C por 16h.

Para remoção do glicerol residual das fibras obtidas na condição 3B, algumas membranas passaram por uma extração a quente em água a 100°C por 16h. Foram retiradas amostras a cada 2h ao longo do experimento, as quais foram analisadas por termogravimetria (N<sub>2</sub>, 10°C/min). Apenas alguns resultados e a análise termogravimétrica da PEI estão no gráfico da Figura 7 para melhor visualização. Após 10h de extração, a massa de glicerol presente caiu de cerca 3%, antes da extração, para menos de 1%, que se encontra dentro do erro de medida do equipamento. Pode-se, desta forma, observar que este procedimento foi eficiente na remoção de glicerol das fibras.

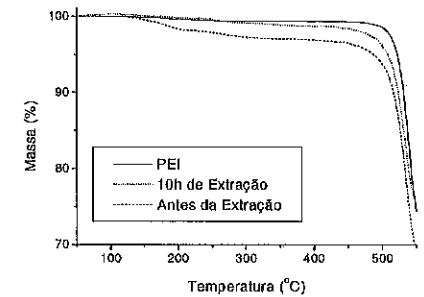


Figura 7. Termogramas (N<sub>2</sub>, 10°C/min) da PEI e das amostras de fibras durante a extração de glicerol em água a 100°C.

Entretanto, a mínima quantidade de glicerol residual afeta a estabilidade térmica da PEI, provocando o escoamento da fibra durante a pirólise. Este pode ser observado nas micrografias da Figura 6, cuja fibra foi pirolisada a 800°C (14) após 16h de extração de glicerol em água. Este escoamento está caracterizado pelas seções transversais em que há uma redução ou até o desaparecimento do orifício central da fibra, além do colapso observado de partes da fibra na sua superfície externa.

Portanto, deve-se encontrar métodos alternativos para a remoção do glicerol das fibras. Uma opção seria um pré-tratamento térmico *in situ* no reator de pirólise. A substituição do glicerol por outros aditivos pode ser uma alternativa, que também está sendo investigado.

#### Conclusões

A partir destes experimentos foi possível selecionar condições para a produção de fibras ocas com permeabilidades e seletividades para a separação de gases, tornando-as adequadas para a etapa subsequente do trabalho: pirólise e utilização em reator catalítico.

A utilização de glicerol durante a fiação e na solução polimérica permitiu um ótimo ajuste da morfologia e da seletividade da fibra oca. Entretanto os resíduos de glicerol presentes na fibra, em concentrações em torno de 3%, ainda causam instabilidade e escoamento durante a pirólise. A extração em água fervente mostrou-se bastante eficiente para a redução da concentração de glicerol nas fibras poliméricas. A mínima presença de glicerol na composição das fibras, menos de 1%, reduz a temperatura de transição vítrea e afeta a estabilidade térmica das membranas, fazendo-se necessário um estudo para se remover totalmente o glicerol residual.

#### Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro através do projeto n° 462523/01-2 e à CAPES pela bolsa de estudos conferida a E. Barbosa-Coutinho.

#### Referências Bibliográficas

1. J. Sanchez; T. T. Tsotsis in *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, A. J. Burggraaf; L. Cot, Ed.; Elsevier Science, New York, 1996; 529.
2. J. N. Armor *Catal. Today* 1995, 25, 199.
3. J. N. Armor *Appl. Catal. A* 1989, 49, 1.
4. J. R. H. Ross; E. Xue *Catal. Today* 1995, 25, 291.
5. C. C. Pereira, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, 1999.
6. J. A. Van't Hof, Ph.Thesis, University of Twente, Holanda, 1988.

7. S-G Li, Ph.Thesis, University of Twente, Holanda, 1993.
8. A. B. Fuentes; T. A. Centeno *Micropor. and Mesopor. Mat.* 1998, 26, 23.
9. C. W. Jones; W. J. Koros *Carbon* 1994, 32, 1419.
10. Y. Kusuki; H. Shimazaki; N. Tanihara; S. Nakanishi; T. Yoshinaga *J. Membr. Sci.* 1997, 134, 245.
11. N. Tanihara; H. Shimazaki; Y. Hirayama; S. Nakanishi; T. Yoshinaga; Y. Kusuki *J. Membr. Sci.* 1999, 160, 179.
12. J. N. Barsema; N. F. A. van der Vegt; G. H. Koops; M. Wessling *J. Membr. Sci.* 2002, 205, 239.
13. N. Itoh; K. Haraya *Catal. Today* 2000, 56, 103.
14. E. Barbosa-Coutinho; C. P. Borges; V. Salim in Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise, Bento Gonçalves, 2001, Vol. 1, 74.



## Efecto del ángulo de quelatación en catalizadores con ligandos difosfina: ¿estérico o electrónico?

Zoraida Freixa, Piet W.N.M. van Leeuwen\*

University of Amsterdam, Institute of Molecular Chemistry, Nieuwe Achtergracht 166, 1018 WV, Amsterdam, The Netherlands. Fax: 0031-20-5256422; Tel: 0031-20-5255419; E-mail: pwnm@science.uva.nl

#### Resumen-Abstract

En la presente contribución se revisa el efecto de ligandos difosfina con ángulos de quelatación relativamente grandes en tres diferentes reacciones catalíticas: hidroformilación catalizada por complejos de rodio, hidrocianación de olefinas con sistemas de níquel y la reacción entre CO y eteno catalizada por paladio para formar tanto policetonas como propanoato de metilo. En los tres sistemas, el ángulo de quelatación P-M-P juega un papel muy importante en la determinación de la selectividad. En el caso de la reacción de hidroformilación, la regioselectividad parece estar gobernada por factores estéricos, mientras que la velocidad de la reacción está determinada por la componente electrónica del ángulo de quelatación. En el caso de las reacciones de hidrocianación y síntesis de policetonas, la velocidad de reacción está determinada por efectos orbitales. En las reacciones de carbonilación catalizada con complejos de paladio, la selectividad debe ser atribuida básicamente a efectos estéricos.

In this review, an attempt is made to separate the way of action of the bite angle effect when using diphosphine ligands into a steric and an electronic one. The regioselectivity in hydroformylation seems to be governed by steric factors, while the rate of reaction is determined by the electronic influence of the bite angle. The rates in hydrocyanation and polyketone formation were previously thought to be determined by orbital effects, but that should be questioned. Selectivity in the palladium carbonylation reaction is mainly due to steric factors.

#### Introducción

El desarrollo de nuevos ligandos difosfina para aplicaciones catalíticas específicas ha sido el objeto de numerosas investigaciones en las últimas décadas y todavía lo es en la actualidad. La influencia de las propiedades estéricas y electrónicas de los ligandos en la actividad y selectividad de los sistemas catalíticos es evidente. Sin embargo, la falta de conocimiento sobre los mecanismos de reacción y las etapas que determinan la velocidad o la selectividad en el ciclo catalítico hace que, en numerosas ocasiones, los efectos específicos sean difíciles de racionalizar. Esta limitación ha relegado el descubrimiento de nuevos ligandos, en muchas ocasiones, a un proceso de prueba y error. A pesar de que algunos importantes avances se deben al diseño de nuevos ligandos, los resultados catalíticos son básicamente serendípicos. Tienen una especial relevancia en esta área aquellos ligandos diseñados para tener

propiedades inusuales comparados con los ya conocidos hasta el momento. En general puede considerarse que muchos de los numerosos ligandos fosfina y difosfina que aparecen en la literatura fueron generados mediante variaciones o combinaciones de las propiedades de algunos de esos ligandos sin precedentes, los cuáles, por ser inusuales, mostraron también propiedades catalíticas nuevas y atractivas.

Resulta evidente que para un diseño racional de nuevos ligandos es necesario un mejor conocimiento de los sistemas catalíticos y de la relación entre las propiedades de los ligandos y el comportamiento catalítico de los sistemas generados. Con este objetivo, se han dedicado muchos estudios teóricos y experimentales a definir parámetros que permitan cuantificar fácilmente las propiedades de los ligandos, siendo el objetivo final relacionar estos parámetros con el comportamiento catalítico para conocer con mayor detalle los pasos

cruciales en el ciclo catalítico. Algunos de estos parámetros descritos minuciosamente y utilizados en numerosas publicaciones son los parámetros de Tolman  $\theta$  y  $\chi$  que han demostrado ser de gran utilidad para cuantificar las propiedades estéricas y electrónicas de ligandos monofosfina.<sup>1</sup> El *natural bite angle* o ángulo natural de quelatación, introducido por Casey y Whiteker,<sup>2</sup> es el parámetro más ampliamente utilizado para difosfinas y puede obtenerse mediante cálculos de mecánica molecular relativamente simples. El efecto del *bite angle* en la actividad y selectividad ha sido ampliamente estudiado y revisado en numerosas reacciones catalíticas.<sup>3,4,5,6</sup> Sin embargo, a pesar de la enorme cantidad de información generada el origen último de este efecto es a menudo desconocido y, evidentemente, el modo de acción no es necesariamente el mismo en todas las reacciones.

Con el objeto de racionalizar el efecto de difosfinas con ángulos de quelatación inusualmente grandes en diferentes reacciones catalíticas, es posible llevar a cabo la distinción entre efectos estéricos y electrónicos, ambos relacionados con el ángulo de quelatación de dichos ligandos:

El primero, al cual llamaremos efecto estérico del ángulo de quelatación (*steric bite angle effect*) está relacionado con las interacciones estéricas (ligando-ligando o ligando-substrato) que se generan cuando se modifica el ángulo de quelatación mediante cambios en el esqueleto del ligando difosfina, manteniendo los mismos sustituyentes en los fósforos. El segundo, al que denominaremos efecto electrónico del ángulo de quelatación (*electronic bite angle effect*) está asociado con cambios electrónicos en el centro catalítico cuando se modifica el ángulo de quelatación.<sup>6</sup> Puede ser descrito como un efecto orbital porque, finalmente, el ángulo de quelatación determina la hibridación del metal y por lo tanto las energías orbitales y la reactividad. Este efecto puede también ponerse de manifiesto como una estabilización o desestabilización de los estados inicial y final o de los estados de transición en una determinada reacción catalítica.

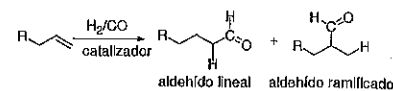
Los dos efectos, de naturaleza diferente pero con un origen común, ocurren simultáneamente cuando se utilizan difosfinas con diferentes ángulos de quelatación, haciendo muy difícil un análisis aislado de cada uno de ellos, pero evidentemente pueden influir de forma independiente y distinta en el comportamiento de los sistemas catalíticos. En algunas ocasiones es posible atribuir cambios en la actividad o selectividad de los catalizadores básicamente a uno de ellos. El conocimiento de cuál de los efectos (estérico o electrónico) gobierna el comportamiento catalítico en cada caso específico contribuirá al mejor conocimiento de las reacciones catalíticas y a un futuro diseño racional de ligandos. En el presente artículo se intentará separar ambas contribuciones, estérica y electrónica, del ángulo

de quelatación a la actividad y selectividad de diferentes reacciones catalíticas.

## Discusión

### Hidroformilación

La reacción de hidroformilación de alquenos es uno de los procesos que, haciendo uso de catalizadores homogéneos, es más extensamente utilizado en la industria. Anualmente se producen mediante esta reacción más de seis millones de toneladas de aldehídos y alcoholes. En los últimos años se ha dedicado un gran esfuerzo al desarrollo de nuevos sistemas, basados tanto en ligandos fosfito como fosfina, con mejor regioselectividad para la obtención del aldehído lineal, que es el más importante desde el punto de vista industrial.<sup>7</sup>

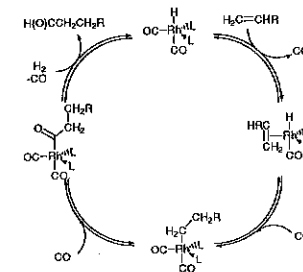


Esquema 1. Esquema de la reacción de hidroformilación.

El mecanismo generalmente aceptado para la reacción de hidroformilación catalizada por sistemas de rodio-trifenilfosfina, tal y como fue propuesto originalmente por Heck y Breslow<sup>8</sup> se muestra en el Esquema 2. La especie activa es el complejo hidruro pentacoordinado, que generalmente contiene dos ligandos fosforados. Ya en los primeros estudios mecanísticos<sup>9</sup> se demostró que esta especie existe en forma de dos isómeros estructurales, dependiendo del modo de coordinación de los ligandos trifenílfosfina; ecuatorial-ecuatorial (ee) y ecuatorial-apical (ea) en proporciones relativas 85/15. Se sugirió tentativamente que el isómero ee genera el producto lineal con mayor selectividad. Desde los primeros catalizadores rodio-trifenilfosfina, se ha dedicado mucho esfuerzo al desarrollo de sistemas más activos y selectivos. En 1987, Devon y colaboradores (Texas Eastman)<sup>7</sup> patentaron el catalizador basado en el ligando difosfina BISBI, que muestra una excelente selectividad en la formación del aldehído lineal comparado con otros sistemas basados en difosfina previamente estudiados. En un intento de racionalizar este resultado, Casey y Whiteker<sup>10</sup> estudiaron la relación entre el ángulo de quelatación y la selectividad para diferentes ligandos difosfinas, encontrando una muy buena correlación. La elevada regioselectividad observada con el ligando BISBI se atribuyó al modo de coordinación preferencial en ee en la especie catalíticamente activa  $[RhH(difosfina)(CO)_2]$ , debido a su ángulo natural de quelatación próximo a 120°.

En los últimos años, van Leeuwen y colaboradores han sintetizado una serie de ligandos Xantphos que muestran esqueletos muy similares y ángulos naturales de quelatación entre 102 y 123°.<sup>11</sup> Estos ligandos, diseñados de forma que el ángulo natural de quelatación sea la única

variación significativa dentro de la serie (siendo mínimas las diferencias en las propiedades estéricas o electrónicas) han sido utilizados para estudiar el efecto del ángulo natural de quelatación en el modo de coordinación, la selectividad y la actividad en la reacción de hidroformilación. A pesar de que las conclusiones presentadas en las diversas publicaciones no encajan en una simple y única explicación, en la presente revisión de este trabajo especulamos que el ángulo de quelatación tiene dos efectos diferentes (estérico y electrónico) en la actividad y selectividad en la reacción de hidroformilación.

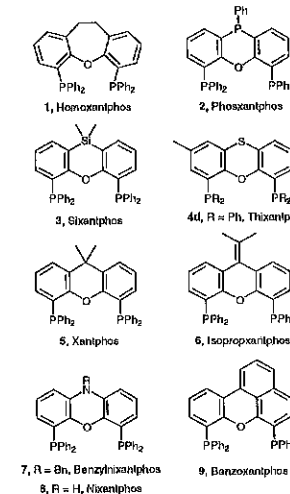


Esquema 2. Ciclo catalítico simplificado de la reacción de hidroformilación.

### Efecto estérico del ángulo natural de quelatación y regioselectividad.

En la primera publicación de la serie de fosfinas basadas en Xantphos<sup>11</sup> se observó un incremento regular en la selectividad en el aldehído lineal en la reacción de hidroformilación de 1-octeno con el aumento del ángulo natural de quelatación. Como una explicación tentativa, se sugirió que el incremento en el ángulo natural de quelatación provocaba un desplazamiento en el equilibrio ee:ea hacia el isómero ecuatorial (supuestamente más selectivo) en la especie rodio-hidruro, que es el estado residente del catalizador. Sin embargo, trabajos posteriores<sup>12,13,14</sup> (Tabla 1) mostraron que, en series de complejos similares las especies ee y ea están presentes en equilibrio en proporciones que van desde 3/7 hasta >10/1, sin que ello pueda justificarse mediante las pequeñas variaciones en el ángulo natural de quelatación. Además, en todos los casos se obtuvo una buena selectividad en el aldehído lineal. Estos resultados muestran sin lugar a dudas que, a pesar de que existe una clara correlación entre el ángulo de quelatación y la selectividad cuando se considera un amplio rango de ángulos de quelatación, el equilibrio ee:ea en la especie rodio-hidruro no es el factor determinante en la regioselectividad en la reacción de hidroformilación cuando se considera un rango menor de ángulos naturales de quelatación. La especie  $RhH(difosfina)(CO)_2$  no está involucrada en la etapa en la que se determina la

regioselectividad, sino que ésta se determina en la coordinación del alqueno a la especie  $RhH(difosfina)(CO)$  o en la etapa de migración del hidruro, virtualmente irreversible cuando se forma el aldehído lineal con ligandos fosfina. Una posible explicación para el efecto del ángulo de quelatación es que en estas etapas, se produce un aumento de la congestión estérica alrededor del metal cuando aumenta



el ángulo de quelatación. Esto favorece el estado de transición con menor demanda estérica, dirigiendo la reacción hacia el aldehído lineal.

En una publicación reciente<sup>5</sup> esto ha podido ser cuantificado mediante cálculos teóricos. Se ha demostrado que la regioselectividad está controlada por interacciones estéricas entre los sustituyentes difenílfosfina y el sustrato. Para maximizar los efectos se estudiaron los dos ejemplos límite de la serie Xantphos, homoxantphos 1 y benzoxantphos 9.

El isómero ee- $RhH(CO)(alqueno)(difosfina)$  derivado de ee- $RhH(difosfina)(CO)_2$ , se consideró el intermedio clave en la determinación de la selectividad y se evaluaron las energías de los estados de transición en todos los posibles mecanismos de inserción del alqueno para ambos ligandos. De los resultados obtenidos se concluyó que para ambos ligandos el aldehído lineal se obtiene como producto mayoritario. Además, se reprodujeron las diferencias en las tendencias observadas experimentalmente. Cuando se sustituyeron los grupos fenilo de los átomos de fósforo por hidrógenos, para minimizar los factores estéricos, la diferencia en las selectividades observadas fue menor que la que se obtiene con los sistemas que incorporan los grupos fenilo, demostrando así el origen estérico de la regioselectividad.

Tabla 1 Hidroformilación de 1-octeno con los ligandos 1-10.\*

Ligando	$\beta_e$ (°) <sup>b</sup>	n:l <sup>c</sup>	% alcohol <sup>d</sup> lineal <sup>e</sup>	% isómero <sup>e</sup>	to <sup>f</sup> <sup>g</sup>	relación co:ca
1	102.0	8.5	88.2	1.4	37	3:7
2	107.9	14.6	89.7	4.2	74	7:3
3	108.5	34.6	94.3	3.0	81	6:4
4	109.6	50.0	93.2	4.9	110	7:3
5	111.4	52.2	94.5	3.6	187	7:3
6	113.2	49.8	94.3	3.8	162	8:2
7	114.1	50.6	94.3	3.9	154	7:3
8	114.2	69.4	94.9	3.7	160	8:2
9	120.6	50.2	98.6	1.6	343	6:4

\*Condiciones: CO/H<sub>2</sub> = 1, P(CO/H<sub>2</sub>) = 20 bar, ligando/Rh = 5, sustrato/Rh = 637, [Rh] = 1.00 mM, número de experimentos = 3. No se observó hidrogenación en ninguno de los experimentos. <sup>b</sup>Ángulos naturales de quelatación extraídos de la ref. 11. <sup>c</sup>Relación lineal/ramificado y to<sup>f</sup> determinados al 20% de conversión. <sup>d</sup>to<sup>f</sup> = (mol of aldeh/do)/(mol of Rh)<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>.

**Efecto electrónico del ángulo de quelatación y actividad.**

Mientras que el efecto del ángulo de quelatación en la selectividad en la reacción de hidroformilación de 1-octeno (y también estireno)<sup>11</sup> parece ser fundamentalmente estérico, la existencia de una correlación entre actividad y ángulo de quelatación, fácilmente observable en los experimentos realizados con la familia de ligandos Xantphos, podría bien tener un origen electrónico. Se observó un aumento en la velocidad de reacción al aumentar el ángulo de quelatación (1-9).

La velocidad de disociación de CO fue estudiada por separado mediante intercambio con <sup>13</sup>CO.<sup>12</sup> En este estudio no se observa ninguna influencia del ángulo de quelatación en la velocidad de formación de los complejos (difosfina)Rh(CO)H (difosfina = ligando 2, 4 y 6). Estos resultados implican que la energía de activación para la formación de dichos complejos no se ve afectada significativamente por el ángulo de quelatación del ligando. Por consiguiente, el aumento en la velocidad de reacción al aumentar el ángulo de quelatación debe ser ocasionado por un aumento en la concentración de dichos complejos tetracoordinados, por una disminución en la energía de activación en la etapa de coordinación del sustrato, por una menor energía del complejo con el alqueno coordinado o por una más rápida inserción migratoria.

Es posible que un aumento en el ángulo de quelatación produzca un incremento en la energía de activación en la etapa de coordinación del alqueno. Un aumento del ángulo de quelatación produce una mayor congestión estérica alrededor del centro metálico y por lo tanto una mayor repulsión estérica en la entrada del alqueno en la esfera de coordinación. Es difícil precisar qué tipo de efecto electrónico produce un mayor ángulo de quelatación en la coordinación del sustrato puesto que éste depende del tipo de coordinación del alqueno. La retrodonación de rodio a alqueno se ve favorecida por ángulos de quelatación pequeños, mientras que la

donación del alqueno al metal es más favorable con ángulos de quelatación mayores.

Un aumento del ángulo de coordinación en un ligando bidentado cis en un complejo plano cuadrado aceleraría sin lugar a dudas la velocidad de la reacción de migración, y la misma situación es posible que ocurra en una especie de bipirámide trigonal con una difosfina ocupando posiciones ecuatoriales.<sup>13</sup>

En general, un mayor ángulo de quelatación produce un aumento en la concentración de la especie insaturada (difosfina)Rh(CO)H. Si no hay otros efectos presentes o se cancelan mutuamente (coordinación del alqueno e inserción) el efecto global será un aumento en la velocidad de reacción.

En los casos en los que el esqueleto del ligando permite ambos modos de coordinación ec y ea, la basicidad de la fosfina juega un papel muy importante en el modo de coordinación.<sup>14</sup> Uno de los primeros estudios sistemáticos en este aspecto hacía uso de ligandos difosfina basados en dppf.<sup>15</sup> Se observó que ambas actividad y selectividad aumentaban al hacerlo el parámetro  $\chi$  de los ligandos. Hay dos posibles explicaciones para este hecho: una preferencia electrónica por la formación del alquil complejo lineal cuando la retrodonación de la fosfina aumenta, o alternativamente, ligandos electrón-atrayentes aumenta la formación del isómero ee como se observó posteriormente en el caso de los complejos de la familia Xantphos.<sup>11</sup> Esto se podría explicar por la preferencia general de ligandos electrón-atrayentes por ocupar posiciones ecuatoriales en complejos con geometría de bipirámide trigonal. La pérdida de CO es más rápida en el caso de complejos que contienen ligandos con altos valores de  $\chi$ . Como ya se explicó anteriormente, en el caso de complejos con ligandos donadores, se espera una coordinación más fuerte del alqueno. Por lo tanto, las mayores velocidades pueden explicarse porque en la mayoría de los casos con sistemas basados en ligandos fosfinas, la etapa de desplazamiento de un CO por el alqueno contribuye a la velocidad global de la reacción. La ecuación velocidad es de primer orden en la concentración de alqueno y menos uno en CO en la mayoría de los sistemas catalíticos.

La introducción de sustituyentes electrón-atrayentes en los grupos arilo del complejo bis-ecuatorial (BISB)RhH(CO)<sub>2</sub> produce un aumento tanto en la regioselectividad como en la velocidad de la reacción. En este caso debe tratarse de un efecto electrónico en la relación lineal/ramificado puesto que el ligando coordina exclusivamente de un modo bis-ecuatorial.<sup>16</sup> Un efecto similar ha sido observado para otros ligandos.<sup>17</sup> De hecho, es bastante frecuente observar mayores relaciones lineal/ramificado al aumentar el valor de  $\chi$  de los ligandos en la reacción de hidroformilación, pero en estos últimos ejemplos no puede ser asignado a un efecto electrónico del ángulo de quelatación sino a un efecto

electrónico *per se*, que todavía no se ha comprendido completamente.

**Copolimerización CO/etileno**

El sutil balance entre copolimerización de CO y etileno y síntesis de propanoato de metilo es uno de los más impresionantes ejemplos de la dependencia de una reacción catalítica en el ángulo de quelatación de los ligandos difosfinas.<sup>18</sup> De hecho, propanoato de metilo puede considerarse como el menor producto posible en la reacción de copolimerización de CO y etileno. Este se obtiene si la transferencia de cadena ocurre inmediatamente tras la inserción de sólo dos monómeros. En consecuencia, el control de la selectividad entre copolimerización y alcoxicarbonilación implica un ajuste entre las velocidades de propagación y transferencia de cadena, que puede conseguirse mediante modificaciones en los ligandos.

Ya en los primeros estudios publicados se observó que la velocidad y selectividad de la reacción era altamente dependiente del tipo de ligando utilizado (mono o difosfina) así como de la longitud del esqueleto en el caso de difosfinas. Este hecho fue justificado en términos de lo que hoy en día denominaríamos efecto del ángulo de quelatación.<sup>19</sup> En el caso de monofosfinas, una orientación trans de los ligandos en los complejos alquilo o acilo es más estable por razones estéricas. Por lo tanto, después de una inserción, se produce una rápida isomerización cis-trans y la nueva especie formada difícilmente experimentará futuras inserciones, impidiendo el crecimiento de la cadena. Finalmente el complejo acil-paladio sufrirá alcoholólisis del enlace Pd-acilo generando sencillamente oligómeros o propanoato de metilo.<sup>21,22</sup> Por otro lado, cuando se utilizan difosfinas (cis), la cadena en crecimiento y el nuevo monómero están en posiciones relativas cis, que es la situación más favorable para futuras inserciones y generación de polímeros. Así pues, la estabilización del estado de transición en la etapa de inserción, al utilizar difosfinas con ángulos de quelatación próximos a 90° (dppp) justifica la diferencia en selectividad y actividad entre mono y difosfinas y la dependencia de éstas del ángulo de quelatación.

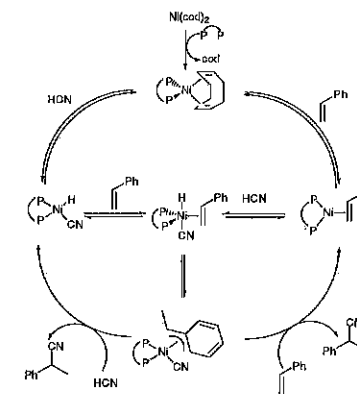
No obstante, los sorprendentes resultados obtenidos en los últimos años por diversos grupos de investigación en el efecto que modificaciones estéricas en los ligandos producen en esta reacción<sup>21</sup> muestran que, si bien la dependencia del sistema catalítico en la longitud del esqueleto del ligando puede ser racionalizada en términos de efecto electrónico del ángulo de quelatación (de acuerdo con la explicación "tradicional"), esta dependencia puede ser dramáticamente modificada e incluso cancelada en presencia de sustituyentes voluminosos en los átomos de fósforo o en las posiciones  $\alpha$  del esqueleto del ligando.

En experimentos realizados en condiciones estequiométricas se ha demostrado que la velocidad de reacción de las especies acilo con metanol para formar ésteres (mecanismo de transferencia de cadena) aumenta en varios órdenes de magnitud al hacerlo el volumen estérico del ligando. Este efecto estérico puede modificar drásticamente la selectividad. Así, ligandos que atendiendo únicamente a su ángulo de quelatación deberían producir polímeros, forman en realidad oligómeros o propanoato de metilo, posiblemente debido a un aumento de la velocidad en la reacción de transferencia de cadena. Estos mismos estudios han puesto de manifiesto el hecho de que, en esta etapa de la reacción, es indispensable una disposición cis de las difosfinas, puesto que ligandos que actúan únicamente en forma trans quelatante no son productivos en esta reacción.

Así pues, la reciente aparición de nuevos sistemas catalíticos en los que otros efectos (fundamentalmente estéricos) pueden tanto cooperar como oponerse al efecto del ángulo de quelatación hace que el volumen estérico del ligando deba considerarse como el factor clave en la determinación de la regioselectividad en esta reacción.

**Hidrocianación**

La aplicación industrial más importante de la reacción de hidrocianación es la adición de HCN a butadieno catalizada por complejos de níquel, conocida como proceso Dupont ADN.



Esquema 3. Ciclo catalítico simplificado de la reacción de hidrocianación de estireno con ligandos difosfinas.

La etapa determinante en la velocidad de esta reacción es la eliminación reductiva, y por tanto la velocidad de la reacción aumenta cuando se utilizan ligandos electrón atrayentes, por ejemplo difosfitos o difosfinitos.<sup>24,25,26</sup> El mayor problema de esta reacción es la desactivación debido a la formación de la especie plano cuadrada Ni(difosfina)(CN), en presencia de un exceso de HCN.