



Influência do Suporte na Redução Catalítica Seletiva do NO por H₂ sobre catalisadores de Pd.

Ivone Sampaio Pereira

Projeto de Final de Curso

Orientador

Prof. Martin Schmal, D.Sc.

Março de 2007

**INFLUÊNCIA DO SUPORTE NA REDUÇÃO CATALÍTICA
SELETIVA DO NO POR H₂ SOBRE CATALISADORES DE
PALÁDIO.**

Ivone Sampaio Pereira

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Deborah Vargas César, D.Sc.

Maria Auxiliadora S. Baldanza, D.Sc.

Mariana de Mattos V. M. Souza, D.Sc.

Orientado por:

Martin Schmal, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Março de 2007

Pereira, Ivone Sampaio.

Influência do Suporte na Redução Catalítica Seletiva do NO por H₂ sobre catalisadores de Pd / Ivone Sampaio Pereira

Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2007.

vii, 55 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2007.

Orientadores: Martin Schmal

1. NO. 2. H₂. 3. Redução. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Martin Schmal I. Influência do Suporte na Redução Catalítica Seletiva do NO por H₂ sobre catalisadores de Pd

“No novo mundo tripolar, o paradigma é o da integração de economia, ambiente e sociedade, conduzida e praticada em conjunto por três grupos básicos: empresariado, governo e sociedade civil organizada”.

Fernando Almeida

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Enedina, pela sua presença em minha vida e incentivo nos diversos momentos.

Aos meus avós, Ivone e Antonio, pelo carinho, educação e caráter que ajudaram na minha formação.

Ao professor Schmal pela oportunidade em elaborar este trabalho sob sua orientação.

A Dora (Maria Auxiliadora), atenciosa orientadora e amiga que me apoiou e atendeu com muita presteza e paciência; bem como todos do Núcleo de Catálise do Programa de Engenharia Química da COPPE que sempre foram muito prestativos.

Aos professores da Escola de Química, pela motivação e pela competência em repassar os seus conhecimentos.

Aos amigos que me incentivaram e apoiaram durante toda a graduação.

Agradeço, enfim, a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

INFLUÊNCIA DO SUPORTE NA REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA DO NO POR H₂ SOBRE CATALISADORES DE PALÁDIO.

Ivone Sampaio Pereira

Março de 2007

Orientador: Prof. Martin Schmal, D.Sc.

Os gases tóxicos liberados ao meio ambiente são prejudiciais à saúde e causam inúmeras doenças. Dentre os compostos poluentes que merecem atenção, o NO_x destaca-se por contribuir para a formação da chuva ácida, além de provocar também a fumaça urbana e ainda favorecer o efeito estufa. Duas tecnologias são empregadas na redução da emissão de óxidos de nitrogênio na atmosfera. A primeira tecnologia trata-se do catalisador de três-vias (TWC) desenvolvido para fins automotivos. Este tem a desvantagem de não ser efetivo em atmosfera oxidante, como nos motores a diesel. A segunda constitui a redução catalítica seletiva utilizando amônia, H₂ ou hidrocarbonetos como agente redutor, aplicada principalmente nas emissões de termoeletricas. Esta última tecnologia se tornou atrativa porque pode ser utilizada em fontes estacionárias e móveis. Estudos recentes mostraram que a utilização do H₂ como agente redutor, em presença de O₂ favoreceu a formação de N₂ e N₂O em catalisadores de metal nobre suportados. Entretanto, a eficiência desse sistema depende das propriedades do suporte utilizado. O objetivo deste trabalho foi estudar a influência do suporte na redução seletiva do NO por H₂, utilizando paládio como metal ativo e também na presença de O₂ na carga reagente. Para tal, foram preparados catalisadores de Pd suportados em Al₂O₃, ZrO₂ e ZrO₂ sulfatada, e o teor de Pd utilizado foi de 1%(p/p). O sistema preparado foi caracterizado por medidas de redução a temperatura programada (TPR), difração de raios X (DRX) e dessorção a temperatura programada (TPD) após a adsorção de moléculas sonda como H₂ e NO e o sistema preparado mostrou potencial atividade para a reação em questão. A ênfase deste trabalho foi o estudo das propriedades catalíticas utilizando medidas de reação superficial a temperatura programada de NO-H₂ (TPSR). Os resultados mostraram que no sistema Pd/Al₂O₃ a formação de N₂ foi favorecida comprovando a performance deste catalisador em reduzir NO_x utilizando H₂ como redutor.

ÍNDICE

Introdução	01
Objetivos	07
Tecnologias empregadas na eliminação de NO_x em fontes móveis e estacionárias	08
1. <i>Os catalisadores de três vias</i>	08
2. <i>Redução Catalítica Seletiva (SCR) de NO_x utilizando Amônia como Agente Redutor</i>	09
3. <i>Redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio com hidrocarbonetos</i>	10
3.1. O Agente Redutor Metano	10
3.2. Emprego do Etanol como Agente Redutor	11
4. <i>Emprego do hidrogênio como Agente Redutor</i>	12
4.1. O Agente redutor H ₂	14
4.2. A Presença de O ₂ na carga reagente	14
4.3 A influência da temperatura	15
4.4 A influência da concentração de sulfato no suporte	16
Materiais e Métodos	19
1. <i>Preparação dos suportes</i>	19
2. <i>Preparação dos catalisadores</i>	19
3. <i>Caracterização dos suportes e catalisadores</i>	19
3.1. Fluorescência de Raios-X (FRX)	19
3.2. Área específica (Método BET)	20
3.3. Análise por Difração de Raios X (DRX)	20
3.4. Redução a Temperatura Programada (TPR)	21
3.5. Dessorção à Temperatura Programada (TPD)	21
3.5.1 Dessorção à Temperatura Programada de NO (TPD de NO)	22
3.5.2 Dessorção à Temperatura Programada de NH ₃ (TPD de NH ₃)	22
3.6 Espectroscopia de Infravermelho com Adsorção de Piridina	23
3.7. Avaliação de desempenho através da reação superficial à temperatura programada de NO-H ₂ (TPSR de NO-H ₂)	23
Estudo Termodinâmico	24
1. <i>Introdução</i>	24

2. <i>Estudo do caso</i>	24
3. <i>Simulação da Redução Catalítica Seletiva de NO por H₂</i>	25
3.1. <i>Influência da concentração de H₂ na carga</i>	25
3.2. <i>A presença de O₂ na carga reagente</i>	30
4. <i>Conclusão</i>	31
Resultados e discussão	32
1. <i>Fluorescência de Raios-X (FRX) e Área Específica (BET)</i>	32
2. <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	32
3. <i>Redução a Temperatura Programada (TPR)</i>	34
4. <i>Dessorção à temperatura programada de NH₃ (TPD de NH₃)</i>	36
5. <i>Espectroscopia de Infravermelho com Adsorção de Piridina</i>	38
6. <i>Dessorção à Temperatura Programada de NO (TPD de NO)</i>	41
7. <i>Reação Superficial à Temperatura Programada de NO-H₂ (TPSR NO-H₂)</i>	45
8. <i>Conclusão</i>	51
Conclusão	52
Referências Bibliográficas	53

Introdução

A habilidade da sociedade em causar significantes distúrbios ao meio ambiente é um fenômeno recente e fortemente influenciado pelo crescimento demográfico e desenvolvimento tecnológico. O homem primitivo vivendo em menor número e realizando sua prática cotidiana com baixo consumo de matéria e energia não alterou significativamente o seu ambiente natural.

A população total mudou muito pouco por milhares de anos e o domínio sobre o meio ambiente começou a se tornar um desafio à sobrevivência [1]. Essencial para aquele desafio foi o desenvolvimento da tecnologia que induziu o uso cada vez mais intenso de recursos materiais e energia. O homem, portanto, ao longo de sua trajetória e conseqüente intensificação no uso de materiais tem contribuído para o processo de poluição atmosférica através da liberação destes efluentes ou emissões gasosas.

A poluição atmosférica, entretanto, não é um processo recente e de inteira responsabilidade do homem, tendo a própria natureza se encarregado, durante milhares de anos, de participar ativamente deste processo com o lançamento de gases e materiais particulados originários de atividades vulcânicas e tempestades, dentre algumas fontes naturais de poluentes. A atividade antrópica, por sua vez, acaba por intensificar a poluição do ar com o lançamento contínuo de grandes quantidades de substâncias poluentes [2].

A carga de poluentes atmosféricos liberados se concentra principalmente na camada de ar mais próxima à superfície da Terra, a troposfera, onde gases tóxicos e materiais particulados em suspensão contribuem significativamente para a degradação da qualidade do ar. Na troposfera coexistem gases como o dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4) e o ozônio (O_3), que desempenham importante papel no equilíbrio térmico do planeta [2].

A intervenção humana, entretanto, não representava uma grande ameaça enquanto a população ainda era reduzida e o nível de tecnologia baixo, dando oportunidade para a atmosfera acionar seus mecanismos de controle internos e manter a estabilidade necessária.

As crescentes inovações tecnológicas, a partir da segunda metade do século dezoito, intensificaram a produção industrial, altamente dependente das fontes primárias

de energia fóssil, como o carvão, o que ocasionou um nível de poluição do ar capaz de comprometer os mecanismos regulatórios da atmosfera.

Durante centenas de anos os seres humanos vêm realizando atividades que modificaram a composição química da atmosfera. O conceito de poluição atmosférica inclui atividades humanas e/ou atividades naturais que levam à deterioração da qualidade original da atmosfera.

Em geral, a maior contribuição da carga de poluentes nas grandes metrópoles está associada ao setor de transportes, seguido do setor industrial assume importante contribuição nas regiões mais desenvolvidas de um país, estando quase sempre associado à alta densidade demográfica.

Os países desenvolvidos, movidos pelos freqüentes incidentes de poluição do ar, estruturaram sistemas de políticas ambientais com a adoção de padrões de qualidade ambiental que incluem os padrões de qualidade do ar e de emissão, que em conjunto com o desenvolvimento de sistemas de controle cada vez mais eficazes pudessem trazer benefícios à qualidade de vida da população urbana.

Nestes países se observou uma tendência à modernização das instalações industriais por ocasião do licenciamento ambiental, com o objetivo de abater as emissões atmosféricas. No Brasil, a exemplo do que ocorre com a maioria dos países em desenvolvimento, a maior parte das grandes instalações industriais como refinarias, pólos petroquímicos e siderúrgicas, responsáveis pelas emissões de poluentes para a atmosfera, está concentrada em áreas urbanas.

Algumas destas áreas, anteriormente classificadas como zonas estritamente industriais, foram conduzidas pelo crescimento desordenado das cidades a abrigar residências expondo uma parcela considerável da população das cidades brasileiras às emissões provenientes daquele tipo de instalações. As ações de controle em âmbito nacional estão concentradas na existência de padrões de qualidade ambiental estabelecidos pelas resoluções do CONAMA.

De acordo com o conceito de proteção atmosférica em alguns países industrializados, como a Alemanha, poluição atmosférica é a introdução direta ou indireta de materiais na atmosfera em quantidades que afetam sua qualidade e composição resultando em efeitos negativos para o bem estar humano, a natureza viva e não viva, aos ecossistemas, aos materiais, aos recursos naturais e à utilização do meio

ambiente [3]. Contudo, o conceito de poluição atmosférica foi ampliado pela Convenção da Comissão Económica Europeia sobre Poluição Atmosférica Transfronteiriça de Longo Alcance [4], que passou a considerar a poluição atmosférica não só a emissão de substâncias materiais no ar, como também a emissão de qualquer forma de energia capaz de causar efeitos nocivos. Poluente atmosférico é toda substância sólida, líquida ou gasosa que afeta prejudicialmente o meio ambiente após mudanças químicas na atmosfera ou pela ação sinérgica com outras substâncias [4].

As várias fontes de poluição do ar podem ser classificadas do seguinte modo [6]:

- Fontes estacionárias ou fontes fixas: que podem ser subdivididas em dois grupos: um abrangendo atividades pouco representativas nas áreas urbanas, como queimadas e queima de combustíveis em hotéis e outras atividades consideradas não industriais; outro formado por atividades individualmente significativas, em vista à variedade ou intensidade de poluentes emitidos, como a poluição dos processos industriais.
- Fontes móveis: são todos os meios de transporte aéreo, marítimo e terrestre que utilizam motores à combustão como força motriz.
- Fontes naturais: são todos os processos naturais de emissão que vêm ocorrendo durante milhares de anos, como atividades vulcânicas, os aerossóis marinhos, a liberação de hidrocarbonetos pelas plantas, a ação eólica entre outros.

A tabela 1 a seguir enquadra as fontes descritas e apresenta os principais poluentes originários.

Tabela 1 : Relação entre fontes e seus poluentes característicos [6].

Fonte		Poluente
Classificação	Tipo	
Fontes estacionárias	combustão	Material particulado
		Dióxido de enxofre e trióxido de enxofre
		Monóxido de carbono
		Hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio
	Processo industrial	Material particulado (fumos, poeiras, névoas).
		Gases: SO ₂ , SO ₃ , HCl e hidrocarbonetos
		Mercaptanas, HF, H ₂ S, NO _x
	Queima de resíduos sólidos	Material particulado
Gases: SO ₂ , SO ₃ , HCl e NO _x		
Outros	Hidrocarbonetos, material particulado.	
Fontes móveis	Veículos automotores	Material particulado, monóxido de carbono.
		Óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e óxidos de enxofre.

	Aviões e barcos	Óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio
	Locomotivas etc.	Ácidos orgânicos, hidrocarbonetos e aldeídos.
Fontes naturais		Material particulado - poeiras
		Gases – SO ₂ , SO ₃ , HCl, NO _x , hidrocarbonetos
Reações químicas		Poluentes secundários – O ₃ , aldeídos.
		Ácidos orgânicos, nitratos orgânicos.
		Aerossol fotoquímico etc.

No Brasil, a fim de reduzir e controlar a contaminação atmosférica por fontes móveis (veículos automotores), o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA criou os Programas de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores: PROCONVE (automóveis) e PROMOT (motocicletas) fixando prazos, limites máximos de emissão e estabelecendo exigências tecnológicas para veículos automotores, nacionais e importados. A tabela 2 mostra os limites máximos de emissão de veículos leves, onde é possível observar que a legislação se tornou cada vez mais restrita em relação à qualidade e aos níveis de emissões toleráveis.

Tabela 2: Emissões de veículos leves no Brasil [5].

<i>Ano</i>	<i>Combustível</i>	<i>Poluente (g/km)</i>			
		<i>CO</i>	<i>HC</i>	<i>NO_x</i>	<i>CHO</i>
1980	Gasolina	54,0	4,7	1,2	0,050
1986	Gasolina C	22,0	2,0	1,9	0,040
	Álcool	16,0	1,6	1,8	0,110
1995	Gasolina C	4,7	0,6	0,6	0,025
	Álcool	4,6	0,7	0,7	0,042
2000	Gasolina C	0,73	0,13	0,21	0,004
	Álcool	0,63	0,18	0,21	0,014
2002	Gasolina C	0,43	0,11	0,12	0,004
	Álcool	0,74	0,16	0,08	0,017
2004	Gasolina C	0,35	0,11	0,09	0,004
	Álcool	0,82	0,17	0,08	0,016
	Flex-Gasol.C	0,39	0,08	0,05	0,003

	<i>Flex-Álcool</i>	<i>0,46</i>	<i>0,14</i>	<i>0,14</i>	<i>0,014</i>
--	--------------------	-------------	-------------	-------------	--------------

Onde: CO - monóxido de carbono; HC - hidrocarbonetos; NO_x - óxidos de nitrogênio;
CHO - aldeídos; Gasolina C - 78% gasolina + 22% álcool.

Uma outra forma encontrada para controlar as emissões de poluentes foi utilizar combustíveis menos agressivos ao meio ambiente, como o etanol hidratado, que é considerado um combustível de queima limpa, por reduzir as emissões de hidrocarbonetos complexos, olefinas, compostos aromáticos, SO₂ e fuligem. No entanto, uma grande quantidade de álcool não reagido, aldeídos (produtos da oxidação parcial do álcool) e CO são emitidos. Sabe-se que o formaldeído e o acetaldeído, principais aldeídos encontrados na descarga de veículos a álcool, são cancerígenos e podem ser associados a diversos efeitos sobre a saúde, como provocar irritação nos olhos, nariz e garganta, causar bronquite e asma além de alergias na pele. Uma nova alternativa, também neste sentido, é a adição de etanol anidro a gasolina. O uso desta mistura, contendo 22% de etanol, denominada gasool.

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) provêm de fontes naturais, tais como atividade vulcânica, queima de biomassa (fundamentalmente queima de florestas provocada por fontes naturais) e atividade bacteriana. Porém, o tráfego automobilístico, assim como a combustão em caldeiras e fornos, constituem as principais fontes de formação destes óxidos, que são considerados importantes contaminantes ambientais, devido à sua participação na chuva ácida, responsável pela destruição das florestas, assim como no "smog" fotoquímico, que é intensamente irritante aos olhos e às mucosas [7].

As emissões de NO_x no mundo são de 10 milhões de toneladas por ano, provenientes de fontes naturais (1 milhão nos Estados Unidos) e 40 milhões de toneladas por ano, de fontes antropogênicas (6 milhões nos Estados Unidos) oriundas principalmente dos processos de combustão, tais como as emissões automotivas [8]. Entre os NO_x, o NO e o NO₂ são os que apresentam relevância quanto à poluição ambiental [9,10,11]. Destes, mais de 95% das emissões estão sob a forma de NO [12].

A liberação de poluentes requer um cuidado ou tratamento através de ações para que seus efeitos sejam minimizados. O homem, dependente que é dos recursos fósseis naturais, buscou o desenvolvimento de instrumentos de controle e gestão do ambiente atmosférico como meio de minimizar os rejeitos inerentes às suas atividades.

Atualmente, o controle da emissão de óxidos de nitrogênio na atmosfera é realizado pela utilização de duas tecnologias desenvolvidas na década de setenta. A primeira constitui a redução catalítica seletiva (SCR) utilizando amônia como agente redutor, aplicada principalmente nas emissões de fontes estacionárias, como nas termoelétricas. Porém, apresenta a desvantagem da toxicidade e manipulação da amônia. A segunda tecnologia trata-se do catalisador de três vias (TWC - Three Way Catalysts) desenvolvido para fins automotivos. Este tem a desvantagem de não ser efetivo em atmosfera oxidante, como nos motores a diesel. Portanto, além da platina, paládio e ródio é também comum o emprego de promotores aos catalisadores TWC, como por exemplo, o óxido de cério, o qual tem a capacidade de armazenar oxigênio durante as condições pobres em hidrocarboneto (excesso de O_2) e liberá-lo em condições ricas (excesso de combustível) [13]. Uma outra desvantagem dos catalisadores TWC é o alto custo e a disponibilidade dos metais, principalmente do ródio.

Estas desvantagens impulsionaram o desenvolvimento da técnica de redução catalítica seletiva (SCR) de óxidos de nitrogênio (NO_x) pelo hidrogênio, tendo como atrativo a abundância substância, mas apresentando como desafio o conhecimento das condições reacionais. Destacando-se, ainda, a necessidade de se encontrar um sistema que apresente resistência ao vapor d'água e enxofre, que são presentes nos gases de exaustão, e atividade em uma extensa faixa de temperatura [14].

O tema estudado refere-se ao desempenho dos catalisadores Pd/alumina, Pd/zirconia e Pd/zirconia sulfatada na redução do NO_x utilizando H_2 , assunto de grande relevância científica e social. O interesse científico deve-se à escassez de trabalhos na literatura. Quanto à relevância social, está a necessidade de reduzir as emissões poluentes provindas de fontes estacionárias que causam danos graves à natureza e a saúde.

Objetivos

Portanto, a meta deste trabalho é o estudo da redução do NO_x com o agente redutor H_2 utilizando catalisadores de paládio suportados em alumina, zirconia e zirconia sulfatada. Desta forma, este trabalho visa estudar a influência da acidez nesta reação. Somando-se a isto este agente redutor é de grande importância, pois quando queimado não produz emissões danosas de dióxido de carbono e gera como derivados somente o calor e a água pura. Para que estas metas fossem alcançadas foram realizadas as seguintes etapas:

- Preparação dos catalisadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Pd/A), Pd/ZrO_2 (Pd/Z) e Pd/ZrO_2 sulfatada (Pd/ZS) com o teor de 1,0% em peso da fase ativa.
- Investigação das estruturas dos catalisadores empregando difração de raios-X.
- Caracterização do suporte e dos catalisadores preparados quanto à acidez total, força ácida e natureza dos sítios com base em experimentos de TPD de NH_3 e infravermelho de piridina.
- Estudo qualitativo da reação através de TPSR.
- Estudo da influência do oxigênio na carga reagente ($\text{NO} + \text{H}_2$).
- Simulação utilizando um programa adequado para uma estimativa dos resultados na condição de equilíbrio.

Tecnologias empregadas na eliminação de NO_x em fontes móveis e estacionárias

1. Os catalisadores de três vias

O uso de conversores catalíticos automotivos teve início nos Estados Unidos, em meados da década de 70, para satisfazer uma legislação (criada no final dos anos 60), que restringia as emissões de origem veicular [15].

Assim, surgiram os catalisadores de três vias, compostos por uma mistura de Rh, Pt e/ou Pd, capazes de minimizar a níveis aceitáveis, e até mesmo eliminar, os principais contaminantes (NO_x, CO e HCs) presentes nos sistemas de exaustão dos automóveis. A princípio, os catalisadores de três vias foram utilizados em conjunto com os catalisadores de oxidação, nos chamados catalisadores de leito duplo. Nestes sistemas, o motor trabalhava em condições ricas em combustíveis para facilitar a reação de redução dos NO_x no primeiro leito catalítico, constituído pelo catalisador de três vias. A seguir, injetava-se ar na corrente de exaustão, para obter a combustão total do CO e HCs no segundo leito, constituído por um catalisador de oxidação (Pt e/ou Pd). Somente no início da década de 80, os catalisadores de três vias começaram a ser utilizados em um único leito obtendo-se, assim, uma conversão simultânea de CO, HCs e NO_x [15].

Os catalisadores chamados de três vias permitem o controle da emissão de NO_x dos motores de gasolina convencionais, sempre que a relação ar/combustível seja mantida perto da estequiométrica. Esses catalisadores são formados por um suporte, geralmente alumina modificada com promotores como o óxido de cério, zircônia e com cério/zircônia, e metais de transição, sendo os mais utilizados Pt e Rh. A alumina, por sua vez, é suportada sobre um monólito cerâmico, geralmente de cordierita [16].

Inicialmente, utilizavam-se catalisadores de oxidação, compostos principalmente por Pd e Pt suportados sobre alumina de elevada área superficial, com promotores e estabilizantes adicionados ao sistema. Estes catalisadores regulam, basicamente, as emissões de CO e hidrocarbonetos não-reagidos (HCs) e são ativos também na redução dos NO_x. As emissões de NO_x eram controladas empregando-se misturas pobres, ou seja, com uma elevada relação ar/combustível e diminuindo-se as temperaturas de combustão, mediante recirculação dos gases de exaustão [16]. A partir daí, pressionadas por diversas organizações de caráter ambiental, as legislações foram se tornando cada vez mais

restritas em relação à qualidade e aos níveis de emissões toleráveis, gerando a necessidade do desenvolvimento de catalisadores capazes de alcançar, não apenas os valores padrões para a remoção de CO e HCs, mas também, de remoção dos NO_x [16].

Para se adaptar às novas necessidades ambientais, surgiram catalisadores bimetálicos de Pd ou Pt. Utilizando-se um segundo elemento nesses catalisadores, aumentou-se a capacidade de decomposição dos gases, podendo estes atuar na oxidação de CO e HCs e na redução de NO_x. A escolha do ródio (Rh), que continua sendo utilizado até hoje, foi determinada levando-se em consideração a elevada capacidade desse elemento (superior a qualquer outro) de reduzir NO_x a N₂, com baixa formação de NH₃, em presença de H₂ [17].

2. Redução Catalítica Seletiva (SCR) de NO_x utilizando Amônia como Agente Redutor.

Uma operação sob grande excesso de O₂ é conhecida como queima pobre, obtendo-se quantidades de NO_x muito maiores que quando são utilizadas condições ricas. Fazendo parte deste processo estão os motores a diesel e fontes estacionárias, como caldeiras industriais [18].

Emissões dos motores a diesel são também associadas à presença de SO₂. Estas emissões são baixas nos motores à gasolina e diesel, pois ambos passam por um processo de hidrodesulfuração.

A redução catalítica seletiva de NO_x, em condições de queima pobre, é um processo que permite a decomposição dos óxidos de nitrogênio, utilizando um agente redutor apropriado no fluxo de gases.

A tecnologia mais utilizada comercialmente [19], para redução dos óxidos de nitrogênio em fontes estacionárias com excesso de oxigênio, utiliza amônia (NH₃) como agente redutor e catalisadores em forma de monolitos cerâmicos constituídos fundamentalmente por dióxido de titânio (TiO₂), trióxido de tungstênio (WO₃), pentóxido de vanádio (V₂O₅) e trióxido de molibdênio (MoO₃) [20].

Na presença do catalisador, a redução seletiva de NO com amônia produz nitrogênio e vapor de água [20]:



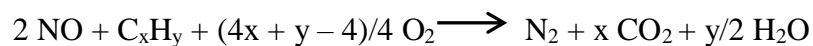


Este processo deveria utilizar quantidades de amônia segundo a razão molar $\text{NH}_3/\text{NO} = 1$, mas, na prática, nessas condições não é obtida uma mistura homogênea do agente redutor com os óxidos de nitrogênio. Desta forma, é necessário utilizar quantidades maiores de amônia. Isto gera um excesso de amônia que é descarregado na atmosfera contaminando o meio ambiente. Também o excesso de NH_3 pode gerar sulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ e bissulfato de amônio $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)$ na presença de SO_3 e vapor de água. Isto causa um aumento do material particulado no fluxo de gás, assim como a deposição na superfície do catalisador e no equipamento, ocasionando sérios problemas operacionais.

Existem inúmeros inconvenientes na utilização deste processo, tais como o elevado custo de operação e a emissão ao ambiente de excesso de NH_3 . Estes inconvenientes mostram que o controle das emissões de NO_x é um problema não resolvido, que faz com que muitos especialistas da área, no mundo inteiro, continuem trabalhando na busca de outros agentes redutores.

3. Redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio com hidrocarbonetos.

Os compostos mais estudados são os parcialmente oxigenados, como álcoois e cetonas e os não-oxigenados como hidrocarbonetos olefínicos e parafínicos, em especial, o propeno (C_3H_6). Os catalisadores geralmente utilizam alumina e zeólitas como suporte de metais e/ou óxidos de metais de transição. A reação simplificada é a seguinte [21]:



3.1. O Agente Redutor Metano

A redução catalítica seletiva (SCR) de óxidos de nitrogênio (NO_x) com hidrocarbonetos (HC), especialmente o metano, é atrativa pela possibilidade de ser empregada tanto em fontes estacionárias como em fontes móveis. O metano tem a

vantagem de ser facilmente acessível e apresentar baixo custo, além de estar presente nos gases de exaustão. Somando-se a isto, este agente redutor é bastante importante na substituição da amônia, a qual é utilizada principalmente no tratamento das emissões de termoelétricas oferecendo riscos de toxicidade e manipulação.

No entanto, a baixa seletividade do metano na reação de redução do NO quando em presença de oxigênio é um obstáculo considerável no emprego deste hidrocarboneto na conversão catalítica do poluente (NO). Este problema é, particularmente, relevante com metais como o paládio, o qual é bastante ativo na oxidação total do metano [22]. Apesar disso, recentemente, catalisadores de Pd foram altamente seletivos em presença de excesso de oxigênio, por exemplo, em razões $[O_2]/[CH_4] > 2$. Loughran e Resasco [22] mostraram que o paládio, quando suportado em materiais ácidos foram ativos na redução seletiva de NO com CH₄.

3.2. Emprego do Etanol como Agente Redutor

O século XX foi marcado pelo uso crescente de veículos automotores. Desde então se observa com maior frequência episódios críticos de poluição do ar. Com o aumento alarmante da poluição e a ameaça de escassez das reservas de petróleo, estudiosos de vários países investem esforços na procura de novas fontes alternativas de energia, como hidrogênio e biomassa.

Os impactos sócio-ambientais causados pelos mais de 800 milhões de veículos que existem em circulação em todo o mundo, dos quais seis milhões na região metropolitana de São Paulo, são objetos de estudo de fundamental importância hoje e pelo menos nos próximos 45 anos, uma vez que a estimativa para 2050 é que a frota mundial atinja dois bilhões de automóveis. Diminuir ou eliminar a emissão de poluentes produzida pelos veículos movidos a combustíveis fósseis é, portanto, o principal objetivo das pesquisas, associado à substituição dos motores de ignição por compressão ou centelha pelos combustíveis limpos como células de hidrogênio, biodiesel, gás natural e eletricidade.

Um dos agentes que mais contribui para a poluição do ar é o automóvel. Por ter sido adicionado 22% de etanol a gasolina, o Brasil passou a produzir um dos melhores combustíveis do mundo, do ponto de vista ambiental, tornando-se inclusive o país pioneiro na utilização, em larga escala, da adição de compostos oxigenados a gasolina.

A disponibilidade no mercado nacional, desde o princípio da década de 80, do etanol hidratado e da mistura gasool, trouxe benefícios para o meio ambiente e para a saúde pública, destacando-se a redução drástica das concentrações de chumbo na atmosfera, visto que o etanol é também um antidetonante substituto dos aditivos à base de chumbo retirados completamente do mercado nacional.

A adição de etanol a gasolina trouxe imediatamente reduções na ordem de 50% na emissão de monóxido de carbono (CO), proporcionando ainda redução na emissão de outros gases que colaboram para o efeito estufa [23] No entanto, o tipo e a composição do combustível usado nos automóveis influenciam, de modo significativo, nas diferentes formas de contaminação as quais o meio ambiente esta sujeito. Os carros movidos a álcool, por exemplo, produzem altas emissões de aldeídos (principalmente formaldeído e acetaldeído) em relação aqueles a gasolina. Os veículos movidos por misturas 22% etanol-gasolina (v/v) emitem mais aldeídos e óxidos de nitrogênio do que a gasolina. São também elevadas as emissões de álcool não carburado [24].

Dentro deste contexto, os catalisadores aliados a alterações nos projetos dos automóveis, tendem a solucionar de modo eficiente aos constantes desafios e são, atualmente, considerados como um componente indispensável dos automóveis. Assim sendo, esta área recebeu, nos últimos trinta anos, bastante atenção por parte da comunidade científica e continua aberta a investigação de novos materiais que venham atender às condições de redução dos metais nobres (menos disponíveis), redução na deterioração do catalisador (muito sensível a venenos, como compostos de enxofre, presentes na maioria dos combustíveis) e alta eficiência com misturas gasolina/etanol e com os aditivos presentes [24]. Porém, há poucos trabalhos na literatura que abordam a redução catalítica seletiva de NO_x por etanol.

4. Emprego do hidrogênio como Agente Redutor

O hidrogênio é o mais básico e onipresente elemento do universo. É o “combustível eterno”, que, quando queimado, não produz emissões danosas de dióxido de carbono e gera como derivados somente o calor e a água pura. Tudo que é preciso fazer é extrair o hidrogênio de vários elementos de forma que seja utilizável em células de combustível.

Atualmente, o hidrogênio utilizado comercialmente é extraído em grande parte do gás natural. Porém, fontes renováveis de energia – vento, hidro, geotermal e biomassa – cada vez mais estão sendo usadas para gerar eletricidade localmente.

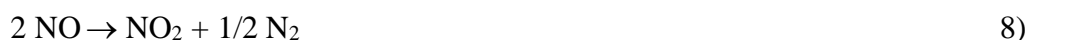
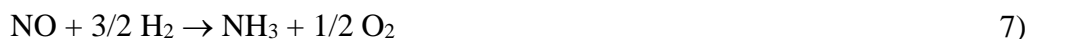
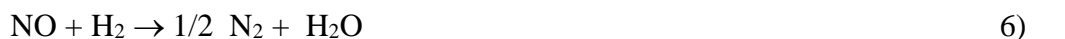
O uso do hidrogênio como combustível vem avançando rapidamente, havendo vários protótipos de carros nos países desenvolvidos que são movidos a hidrogênio, que geram eletricidade, e descarregam água em seus escapamentos. Calcula-se que já nesta década existirão modelos comerciais de automóveis elétricos cujo combustível será o hidrogênio líquido. Será uma fonte de energia barata e não poluidora.

O hidrogênio combustível quando armazenado adequadamente pode ser queimado tanto no estado gasoso quanto no líquido. Os motores de veículos e os fornos industriais podem ser convertidos para utilizar hidrogênio como combustível. Desde a década de 50, o hidrogênio abasteceu alguns aviões. Fabricantes de automóveis desenvolveram carros movidos a hidrogênio. A queima de hidrogênio é 50% mais eficiente que a da gasolina e gera menos poluição ambiental. O hidrogênio apresenta uma maior velocidade de combustão, limites mais altos de inflamabilidade, temperaturas de detonação mais altas, queima mais quente e necessita de menor energia de ignição que a gasolina. Isto quer dizer que o hidrogênio queima mais rapidamente, mas traz consigo o perigo de pré-ignição. Apesar de o hidrogênio apresentar suas vantagens como combustível para veículos, ainda tem um longo caminho de desenvolvimento a percorrer antes de poder ser utilizado como um substituto para a gasolina.

4.1. O Agente redutor H₂

Os sistemas catalíticos empregados atualmente para atingir os níveis aceitáveis de emissão de NO utilizam temperaturas superiores à 300°C. Contudo, a operação em altas temperaturas (>300°C) pode ser considerada como uma desvantagem. Isto ocorre porque a temperatura típica de descarga de caldeiras e pequenos motores a diesel é inferior a 200°C. Assim, os catalisadores ativos nestas condições se tornaram muito interessantes. Como o H₂ é um redutor muito efetivo tem sido testado com alternativa na redução catalítica seletiva (SCR) de óxidos de nitrogênio (NO_x) em fontes estacionárias.

Na redução seletiva de NO por H₂ pode ocorrer a formação de N₂, H₂O, NH₃, N₂O e/ou NO₂, como pode ser observado nas equações 6 a 9 a seguir.



Barrera et al [25] estudaram o H₂ como agente redutor na presença de catalisadores de Pd suportados em Al₂O₃ e La₂O₃ onde foi observado que a interação das espécies de Pd com as espécies do suporte foram responsáveis pelo aumento da atividade e seletividade a N₂ em temperaturas menores que 250°C.

A redução catalítica seletiva de NO por H₂ é fortemente influenciada pela natureza do suporte e pelo tratamento térmico de pré-ativação que se faz anteriormente à reação em atmosfera redutora ou oxidante [26].

4.2. A Presença de O₂ na carga reagente

A redução seletiva do NO na presença de O₂ sobre catalisadores de Pd e Pt, em baixas temperaturas, ocorre em uma faixa muito estreita. Na faixa de temperatura

compreendida entre 50 e 200°C a reação do NO pelo H₂ é mais favorecida do que a oxidação do H₂ pelo O₂ nesta mesma faixa de temperatura [27].

O catalisador Pd/Al₂O₃ com 0,1% em peso de fase ativa se mostrou efetivo na redução seletiva do NO por H₂ na presença de O₂ em baixas temperaturas. A seletividade foi favorecida no sentido da formação de N₂O e NH₃. Isto porque o O_{2(g)} favorece a formação de compostos NH adsorvidos [28].

4.3 A influência da temperatura

Yang *et al.* [26], um catalisador Pd/Al₂O₃ com 0,1% em peso de metal apresentou menor seletividade à formação de N₂ e N₂O do que à NH₃ em temperaturas superiores a 110°C em uma corrente contendo 0,1% NO e 0,8% H₂, conforme a tabela 3. Foi possível observar que sob estas condições a seletividade à formação de NH₃ foi favorecida.

Tabela 3: Dependência da conversão e seletividade com a temperatura de reação [26]

Temperatura (°C)	70	110	150	190	230	270	310
Conversão do NO _x (%)	100	100	100	100	100	100	100
Seletividade a N ₂ O (%)	75,4	22,0	11,1	0	0	0	0
Seletividade a NH ₃ (%)	0	0	45,5	77,2	87,5	89,6	91,5
Seletividade a N ₂ (%)	24,6	78,0	43,4	22,9	12,5	10,4	8,5

Na presença de O₂ na carga reagente, a mesma amostra foi testada em condições reacionais de 0,1% NO, 0,8% H₂ e 3,0% O₂ em um catalisador com 0,1% em peso de paládio suportado em alumina, sendo observada uma diminuição da conversão do NO com o aumento da temperatura (tabela 4).

Tabela 4: Dependência da conversão e seletividade na temperatura da reação [26]

Temperatura (°C)	70	110	150	190	230	270	310
Conversão de NO _x (%)	19,2	100	100	95,0	78,1	50,7	38,4
Conversão de H ₂ (%)	8,3	100	100	100	100	100	100
Seletividade a O ₂ (%)	4	10	11,7	10	10	10	13,3

Seletividade a N ₂ O (%)	4,4	32,0	15,6	11,3	23,1	38,4	38,5
Seletividade a NH ₃ (%)	0	5,1	7,9	19,4	7,8	0	0
Seletividade a N ₂ (%)	55,6	62,9	76,5	69,3	69,1	61,6	61,5

O autor [26] relacionou a dependência da temperatura a dois mecanismos de reação distintos. O primeiro mecanismo se refere às baixas temperaturas, onde a reação direta do NO com H₂ envolve os sítios metálicos de Pt e Pd; visto que, os óxidos de platina e paládio protegem a reação direta do H₂ com O₂. Em altas temperaturas, a reação pode ocorrer entre NO₂ e H₂ ou através de compostos nitritos e nitratos.

Estas são algumas das características deste catalisador que fizeram despertar um grande interesse em seu estudo. A investigação de catalisadores de paládio suportados em alumina, zircônia e zircônia sulfatada, além da utilização do hidrogênio como redutor do NO_x foram, também, alguns dos tópicos abordados. A importância do hidrogênio como agente redutor reside no fato deste gás ser bastante abundante e pouco estudado na redução catalítica seletiva do NO_x.

4.4 A influência da concentração de sulfato no suporte

Chin *et al.* [27] investigaram a variação da conversão do NO e combustão de metano em função da concentração nominal de sulfato impregnada em um precursor Zr(OH)₄ (área BET de 180 m²/g e volume de poros igual a 0,28 cm³/g) com solução aquosa (NH₄)₂SO₄. Após secagem a 110°C e calcinação a 600°C, sob condição ambiente, os suportes obtidos foram submetidos à impregnação úmida com uma solução aquosa Pd(NO₃)₂.H₂O, seguida de aquecimento sob He a 500°C, resultando em catalisadores Pd/ZS com 0,1% em peso de metal e área de superfície igual a 103 m²/g. A Figura 1 mostrou que a presença de sulfato no catalisador foi essencial na redução do NO, pois a amostra Pd/ZrO₂ (não sulfatada) apresentou conversão de NO menor do que 5%, além da atividade elevada na combustão do metano. O aumento da quantidade de sulfato adicionado ao suporte ocasionou uma rápida elevação na conversão de NO, mas a partir de 5% em peso de sulfato a modificação da atividade foi menos pronunciada.

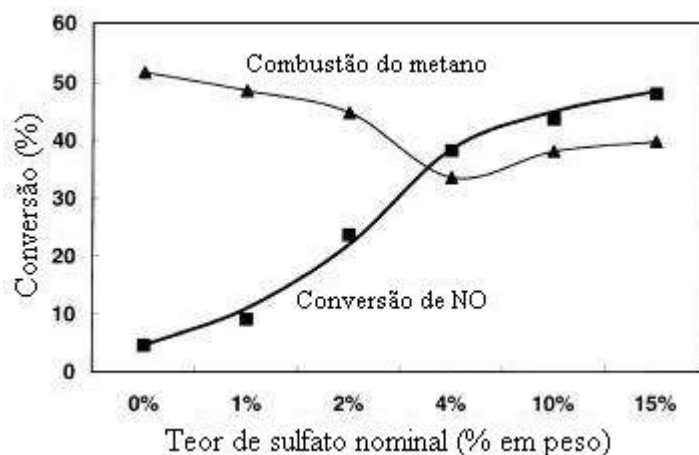


Figura 1: Conversão de NO e combustão de CH₄ em função do teor nominal de sulfato em catalisadores 0,1%

Segundo a literatura [27], a 500°C o sulfato foi estável na zirconia sulfatada sob atmosfera de ar, mas pode ser instável em atmosfera redutora ou, ainda, sob He. Portanto, Chin *et al.* [27] analisaram a quantidade de sulfato que permaneceu nos catalisadores após a reação na temperatura de 500°C em atmosfera levemente oxidante. Os catalisadores mais ativos, ou seja, amostras com teores nominais de sulfato de 10 e 15% em peso, apresentaram cerca de 2,9% de sulfato após 6 h de reação. A Figura 2.2 mostra que este teor de 2,9% de sulfato representa um valor crítico, pois, em teores inferiores a este a atividade na redução do NO foi quase linearmente proporcional à concentração nominal de sulfato. Chin e colaboradores [18] constataram, então, que o sulfato foi essencial em promover o aumento da conversão do NO, possivelmente, proporcionando sítios que ancoram os íons Pd²⁺.

Córdoba *et al.* [28] verificaram a influência de diferentes razões S/Co em catalisadores Pd-Co/ZS com o teor de paládio fixo em 0,06%. Na Figura 2.3, a qual mostra a conversão de NO_x versus a temperatura, foi observado o aumento na conversão de NO com a elevação do teor de cobalto até a razão S/Co igual a 2,4. A sugestão dos pesquisadores [27] foi que a quantidade de sulfato é um fator determinante na obtenção de seletividade elevada a N₂, possivelmente, proporcionando sítios que ancoram os íons Co²⁺. Eles acreditam que pelo fato do número de sítios ácidos na zirconia sulfatada ser limitado a capacidade deste suporte em ancorar os sítios Co ativos é finita e, em

conseqüência, com teores de cobalto elevados ocorre a agregação de espécies Co_3O_4 , as quais são responsáveis pela queda na redução de NO_x .

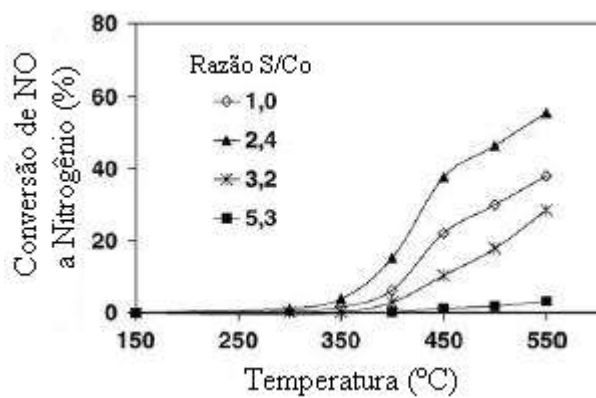


Figura 2: Conversão de NO_x sobre a amostra Pd/Co-ZS-2. Efeito do teor de sulfato [28].

Materiais e Métodos

1. Preparação dos suportes

Foi utilizada uma alumina comercial do tipo gama.

A ZrO_2 foi obtida pela hidrólise do cloreto de zircônia (IV) com o hidróxido de amônio, observando-se a formação de um precipitado gelatinoso, permanecendo a $30^\circ C$ por 48 h. Em seguida, a amostra foi seca a $100^\circ C$ durante 12 h, sendo posteriormente calcinada a $500^\circ C$ por 24 h [31].

A ZrO_2 sulfatada foi preparada através da adição de uma solução de $(NH_4)SO_4$ ao $Zr(OH)_4$ seguida pela agitação da mesma por 2 h. Após a decantação, a amostra foi seca a $110^\circ C$ durante 24 h, sendo posteriormente calcinada a $550^\circ C$ por 5 h [29].

2. Preparação dos catalisadores

Foram preparados catalisadores de paládio suportados em Al_2O_3 , ZrO_2 e ZrO_2 sulfatada pelo método de impregnação seca, cujo teor de paládio utilizado foi de 1 %, utilizando como precursor de paládio o $PdCl_2$. As amostras foram calcinadas a uma temperatura de $500^\circ C$ por 2 h [26].

3. Caracterização dos suportes e catalisadores

3.1. Fluorescência de Raios-X (FRX)

Esta análise utiliza-se de uma fonte geradora de raios-X, onde a radiação X tem energia suficiente para expulsar elétrons dos sub-níveis mais internos de um átomo. Deste modo, quando esta radiação é absorvida pela amostra, causa à expulsão de elétron (elétron primário) dos sub-níveis mais internos dos átomos formando espécies excitadas. Estas, após um breve período de tempo, devem retornar ao estado fundamental, o que ocorre quando um elétron de um sub-nível mais externo ocupa o vazio deixado. O processo é acompanhado de liberação de energia sob a forma de radiação X ou ejeção de um segundo elétron. As radiações emitidas, que apresentam comprimentos de onda característicos dos elementos que compõe a amostra, são coletadas e a medida dos seus

comprimentos de onda é feita fazendo com que elas incidam sobre um cristal analisador conhecido e medindo-se os ângulos de difração. Com isso é possível a identificação e a quantificação dos elementos presentes na amostra, sendo necessário, contudo, o uso de padrões apropriados.

As análises de FRX foram realizadas em um aparelho Rigaku modelo RIX 3100. As amostras foram analisadas quanto ao teor de Pd presente na mesma, a fim de verificar a composição real dos catalisadores.

3.2. Área específica (Método BET)

Esta técnica baseia-se na propriedade que têm as moléculas de um gás de serem atraídas por uma superfície sólida de tal forma que a concentração de moléculas na interface do sólido é maior do que na fase gasosa. Este enriquecimento na superfície é chamado de adsorção. No caso do interesse ser a caracterização textural, busca-se analisar a adsorção física, que se caracteriza por envolver interações adsorvente/adsorbato relativamente fracas e ser pouco seletiva. O adsorbato normalmente empregado é o N₂. Embora qualquer gás condensável possa ser usado, as medidas são mais confiáveis para moléculas pequenas e esféricas. A idéia básica é variar a pressão parcial do N₂ gasoso em contato com a amostra e medir a quantidade de gás adsorvido

Os catalisadores foram analisados quanto à área específica, utilizando adsorção de nitrogênio, à temperatura de 77 K, numa aparelhagem volumétrica tipo ASAP 2010, da marca Micromeritics. As áreas específicas foram obtidas empregando-se o método de Brunauer-Emmet-Teller – BET. Inicialmente as amostras foram submetidas a vácuo na temperatura de 523 K, durante uma noite.

3.3. Análise por Difração de Raios X (DRX)

A análise por difração de raios X mostra o grau de cristalinidade dos sólidos analisados e a natureza das fases formadas na superfície de um suporte. Esta medida, foi realizada em um difratômetro modelo MINIFLEX, da marca RIGAKU, utilizando a radiação K_α do Cu. A varredura foi realizada de 5 a 90°, ângulo 2θ, com passo de 0,05° a cada 2 segundos.

3.4. Redução a Temperatura Programada (TPR)

As análises de TPR têm a finalidade de verificar as diferentes espécies de Pd presentes nos catalisadores, avaliando-se o grau de interação metal-suporte. Essa técnica consiste em submeter o catalisador a uma mistura redutora com um aumento linear de temperatura.

Inicialmente, as amostras, pesando cerca de 300 mg, foram submetidas a um tratamento térmico a 400°C, por 30 minutos, sob fluxo de 30 cm³/min de Ar, com taxa de aquecimento de 10°C/min, a fim de eliminar a quantidade excessiva de água presente no suporte. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. As reduções foram efetuadas sob fluxo de uma mistura contendo 1,53% H₂/Ar (vazão de 30 cm³/min) a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As amostras foram aquecidas até 500°C, exceto o catalisador Pd/ZrO₂ sulfatada pois, de acordo com a literatura [30], há uma região de redução em temperaturas superiores a 500°C. Desta forma, o catalisador Pd/ZrO₂ sulfatada foi aquecido a uma taxa de 10°C/min até 1000°C. A variação da concentração de H₂ do gás efluente do reator foi acompanhada através de medida em um detector de condutividade térmica, o qual envia o sinal para um sistema de aquisição de dados.

3.5. Dessorção à Temperatura Programada (TPD)

Esta análise tem a finalidade de avaliar as interações e a força de adsorção entre moléculas sonda apropriadas e a superfície do catalisador. No caso específico de suportes sulfatados, esta técnica é freqüentemente usada para caracterização de sua acidez, estudando-se a dessorção de bases previamente adsorvidas sobre os sítios ácidos do suporte.

A unidade para a realização das análises de TPD consiste, basicamente, de um microreator de vidro aquecido por um forno cuja temperatura foi controlada por um programador de temperatura. Os gases efluentes do reator foram analisados por um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA), acoplado a um computador para aquisição de dados. Durante o TPD, várias massas foram monitoradas (m/e=2, 4, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 44 e 46). Para os cálculos da quantidade de cada gás dessorvido foram feitas as correções, levando-se em conta a participação dos

fragmentos secundários de um determinado composto na área dos demais e, também, os fatores de sensibilidade de cada gás que serão determinados através de injeção de pulsos de uma quantidade conhecida do gás.

3.5.1 Dessorção à Temperatura Programada de NO (TPD de NO)

Esta análise tem a finalidade de avaliar a dessorção da molécula de NO, bem como o potencial de decomposição desta molécula em outras espécies que sejam interessantes para o estudo da redução catalítica seletiva do NO por H₂.

As amostras foram reduzidas por uma mistura contendo 10% H₂/Ar com vazão de 50 cm³/min a uma taxa de 10°C/ min até 400°C, permanecendo nesta temperatura durante 1 hora. Em seguida, passou-se fluxo de He puro durante 30 minutos. O NO foi adsorvido ao catalisador através de uma mistura contendo 1% NO/He, com fluxo de 50cm³/min a temperatura ambiente. Após a adsorção, passou-se fluxo de He puro durante 1 hora e depois foram aquecidas a uma taxa de 20°C/ min até a temperatura de 400°C.

3.5.2 Dessorção à Temperatura Programada de NH₃ (TPD de NH₃)

A escolha de NH₃ para estudar a acidez do suporte deve-se ao fato dela apresentar forte basicidade, ser uma molécula pequena, reagir tanto com sítio de Brönsted quanto de Lewis e dessorver sem sofrer decomposição.

Previamente às análises de TPD, as amostras foram reduzidas por uma mistura contendo 10% H₂/Ar com vazão de 50 cm³/min a uma taxa de 10°C/min até 400°C, permanecendo nesta temperatura durante 30 minutos. Posteriormente, a NH₃ foi adsorvida à amostra através de uma mistura contendo 4% NH₃/He com vazão de 30 cm³/min a uma temperatura de 150°C, por 30 minutos. Após a adsorção, passou-se fluxo de He puro durante 1 hora e depois foram aquecidas a uma taxa de 20°C/min até a temperatura de 400°C.

3.6 Espectroscopia de Infravermelho com Adsorção de Piridina

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho da molécula de piridina adsorvida permite a caracterização quanto à forma com que as moléculas se ligam quimicamente à superfície dos catalisadores.

Em uma unidade de vidro sob vácuo, a amostra na forma de pastilha auto suportada foi reduzida sob fluxo de H₂ a uma vazão de 50 mL/min a uma taxa de 10°C/min até 400°C, permanecendo nesta temperatura durante 1 hora. Após a redução, a piridina foi adsorvida a 150°C durante 30 minutos. Em seguida, foram feitas duas dessorções, uma a 250 e outra a 350°C. Os discos foram analisados na região do infravermelho *in situ* após cada etapa. O equipamento usado foi um Perkin Elmer FT-IR modelo System 2000. Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm⁻¹ com 50 varreduras. O espectro da amostra reduzida foi utilizado como referência.

3.7. Avaliação de desempenho através da reação superficial à temperatura programada de NO-H₂ (TPSR de NO-H₂).

Os testes foram feitos em um microreator de vidro, à pressão atmosférica. A unidade se encontra acoplada em linha a um espectrômetro de massas (Balzers, PRISMA). As amostras, pesando cerca de 200 mg, sofreram um pré-tratamento sob fluxo de He puro com uma vazão de 50 cm³/min a uma taxa de 10°C/min até 400°C, permanecendo nesta temperatura durante 1 hora. Em seguida, as amostras foram reduzidas sob fluxo de H₂ puro com uma vazão de 30cm³/min a uma taxa de 10°C/min até 400°C por 1 h e 30 min. As análises foram realizadas através do aquecimento a uma taxa de 10°C/min, até 400°C, sob fluxo de uma mistura contendo 1% NO/He, 2% H₂/He, 5% O₂/He e He puro com vazão total de 100cm³/min.

Estudo Termodinâmico

1. Introdução

Os modelos de simulação são programas de computadores que tentam simular os diversos sistemas ambientais de um projeto. A resposta destes programas são valores que representam o comportamento dos sistemas dentro de parâmetros definidos. Este tipo de método foca o objetivo da pesquisa apenas nos fatores essenciais para a definição do seu comportamento.

Os modelos de simulação utilizam modelagem matemática que tende a simplificar a realidade. O objetivo destes modelos é fornecer dados que permitam a análise da reação dentro de uma determinada área de influência do projeto.

Uma análise de otimização para a redução catalítica seletiva de NO por H₂ inclui, por exemplo, a influência da temperatura ou composição da carga na conversão de NO_x e seletividade a formação de N₂.

Atualmente, existe uma quantidade grande de modelos de simulação específicos para as mais diversas áreas, sistemas e tipos de projeto. Para o estudo da SCR NO-H₂ foi utilizado o simulador HYSYS 3.2[®].

É possível obter-se as propriedades dos componentes puros usando-se o simulador HYSYS 3.2[®]. Estas propriedades, juntamente com outros parâmetros termodinâmicos, que o simulador usa nos distintos pacotes termodinâmicos, são parte do banco de dados do simulador. Portanto, o potencial do simulador no que se refere a tipos de cálculos para aplicação na área em estudo é grande.

2. Estudo do caso

A configuração possível para o processo é única, a unidade principal se caracteriza pela alimentação da fase gasosa e obtenção da mesma; sendo, a composição de entrada e saída da fase líquida nula.

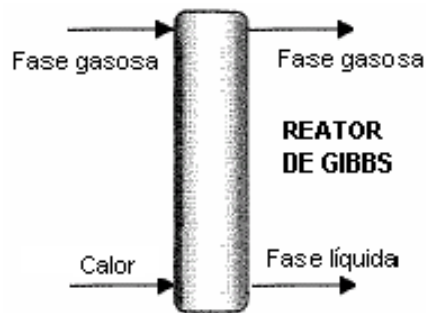


Figura 3: Fluxograma da SCR NO-H₂

Como caso estudo para as simulações, usou-se como variáveis na corrente de alimentação um fluxo molar com vazão total de 100 Kgmol/h a 1 atm no estado estacionário. O pacote termodinâmico utilizado foi o de Perg-Robinson. A partir daqui, algumas variáveis foram trabalhadas para verificar a conversão e seletividade na condição de equilíbrio utilizando o reator de Gibbs. Para selecionar o melhor resultado para o caso em estudo proposto, foram comparadas as condições equimolar, em atmosfera redutora e na presença de O₂.

3. Simulação da Redução Catalítica Seletiva de NO por H₂.

3.1. Influência da concentração de H₂ na carga

a) NO:H₂ com razão molar igual a 1:1

Foi utilizada uma corrente de entrada contendo uma vazão molar de NO, H₂ e He de 0,4, 0,4 e 99,2 Kmol/h, respectivamente. As figuras 2 e 3, mostram os resultados obtidos na condição estequiométrica.

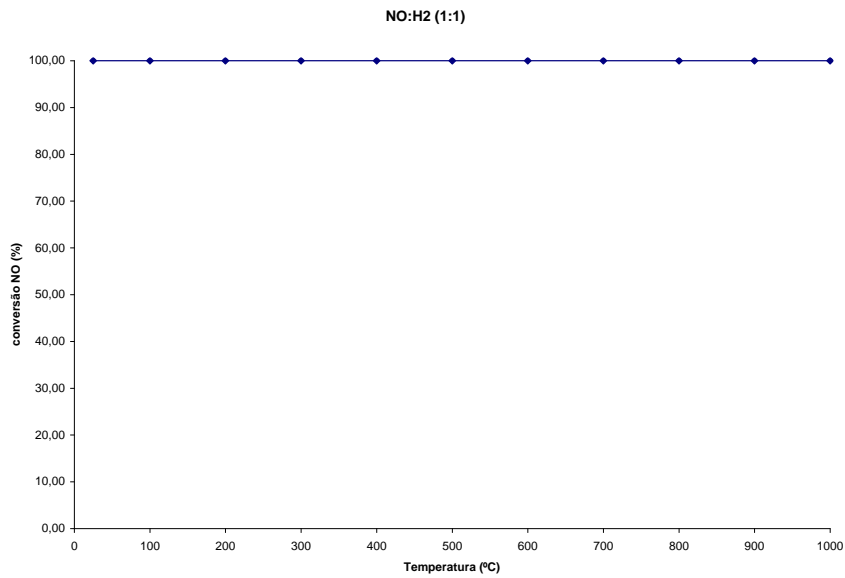


Figura 4: Influência da temperatura na conversão de equilíbrio de NO utilizando uma razão molar de 1:1

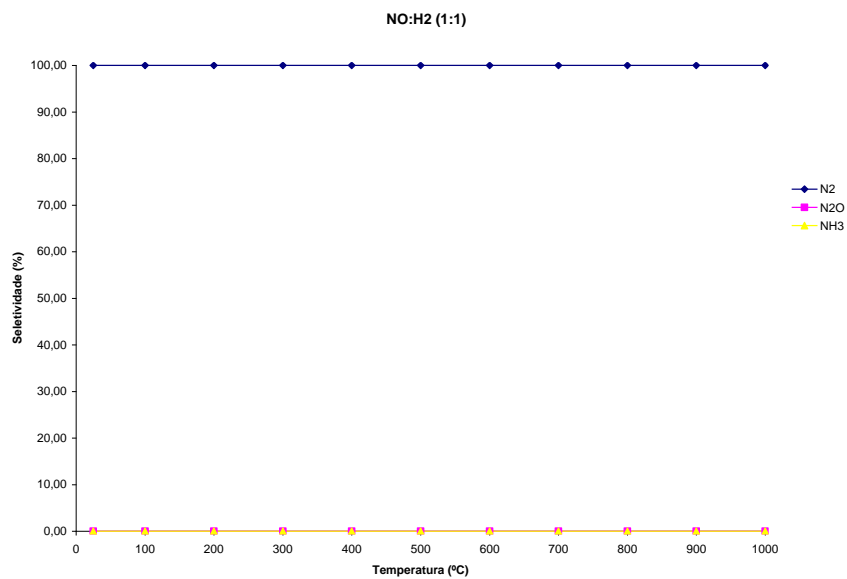


Figura 5: Influência da temperatura na seletividade utilizando uma razão molar de 1:1

Neste caso, pode-se observar que esta condição favorece a conversão total do NO_x em N_2 , pois os resultados de conversão de NO_x e seletividade à formação de N_2 apresentaram valores máximos em todas as temperaturas analisadas.

b) NO:H₂ com razão molar igual a 1:1,25

Foi utilizada uma corrente de entrada com vazão de 0,4, 0,5 e 99,1 Kmol/h de NO, H₂ e He, respectivamente. As figuras 4 e 5 mostram os resultados obtidos através da simulação em condições redutoras de uma mistura contendo NO e H₂ com razão molar de 1:1,25.

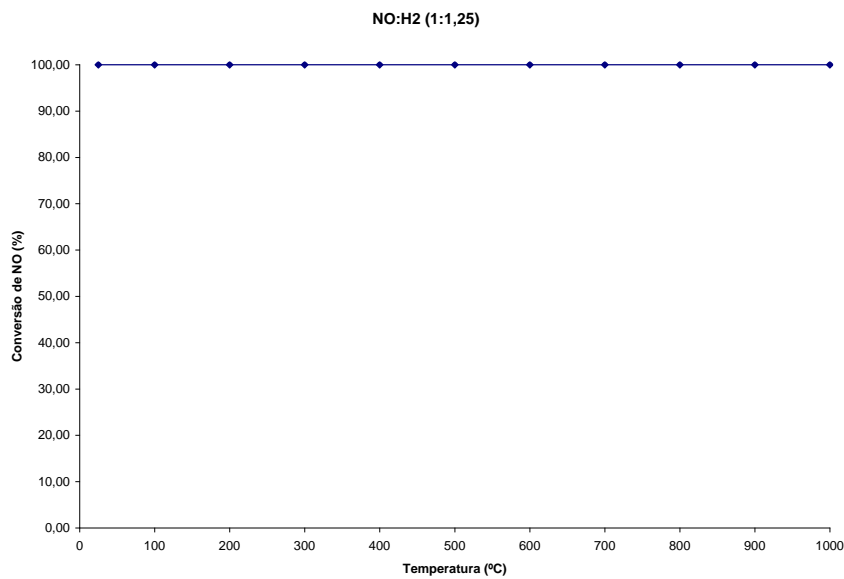


Figura 6: Influência da temperatura na conversão de equilíbrio de NO utilizando uma razão molar de 1:1,25

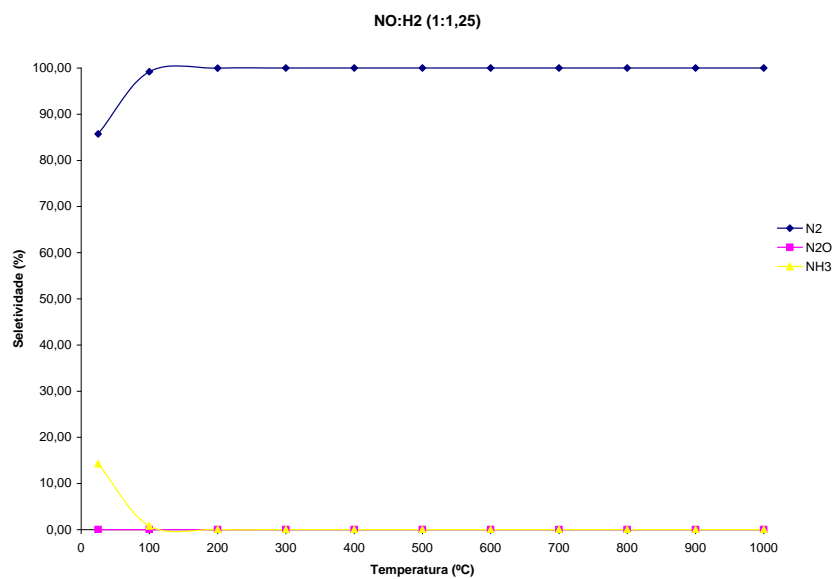


Figura 7: Influência da temperatura na seletividade utilizando uma razão molar de 1:1,25

Em condições redutoras a baixas temperaturas há um pequeno favorecimento à formação de NH_3 . Contudo, acima de $100\text{ }^\circ\text{C}$ observou-se 100% de formação de N_2 .

c) $\text{NO}:\text{H}_2$ com razão molar igual a 1:1,5

Foi utilizada uma corrente de entrada contendo uma vazão molar de NO , H_2 e He de 0,4, 0,6 e 99,0 Kmol/h , respectivamente. Os resultados obtidos com a simulação deste terceiro caso são mostrados nas figuras 6 e 7.

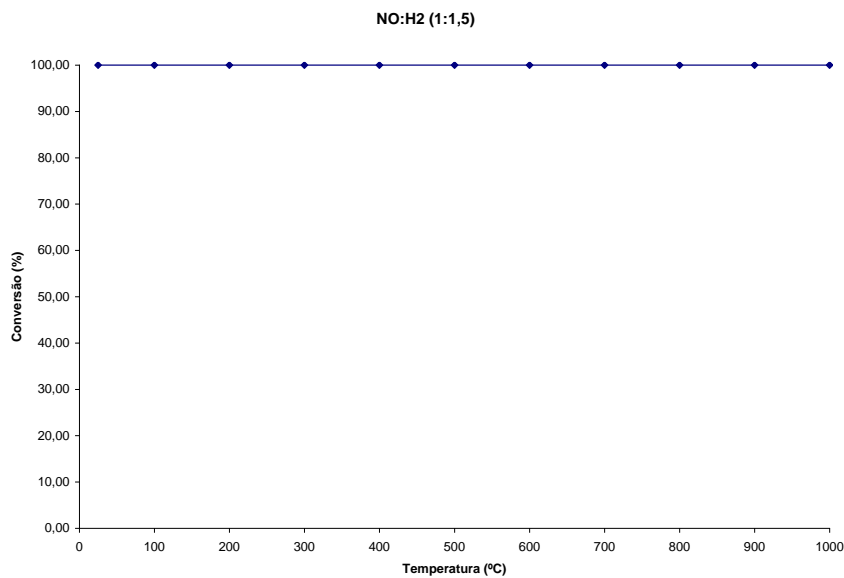


Figura 8: Influência da temperatura na conversão de equilíbrio de NO utilizando uma razão molar de 1:1,5

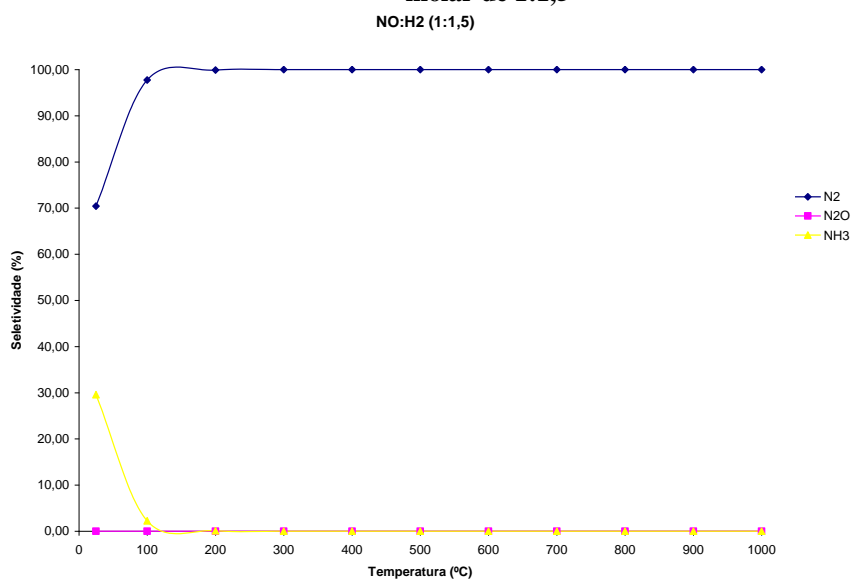


Figura 9: Influência da temperatura na seletividade utilizando uma razão molar de 1:1,5

Os resultados obtidos nesta condição são semelhantes aos que foram anteriormente apresentados, onde em temperaturas baixas há um pequeno favorecimento à formação de NH_3 , efeito que acima de 100°C desaparece.

d) $\text{NO}:\text{H}_2$ com razão molar igual a 1:2

Foi utilizada uma corrente de entrada contendo uma vazão molar de NO , H_2 e He de 0,4, 0,8 e 98,8 Kmol/h , respectivamente. Os resultados obtidos através da simulação deste quarto caso são mostrados nas figuras 8 e 9.

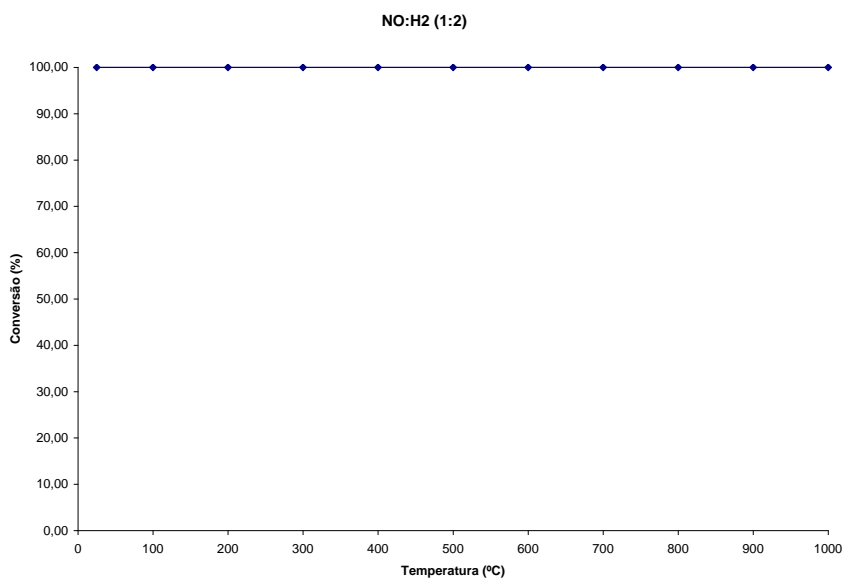


Figura 10: Influência da temperatura na conversão de equilíbrio de NO utilizando uma razão molar de 1:2

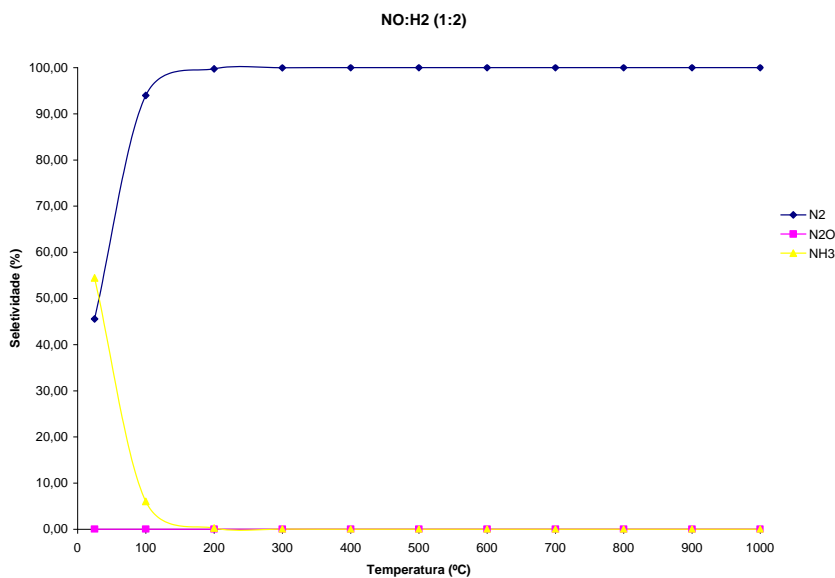


Figura 11: Influência da temperatura na seletividade utilizando uma razão molar de 1:2

Com o aumento da concentração de H_2 observou-se o mesmo efeito sobre a seletividade à formação dos produtos. Em temperaturas mais baixas houve um pequeno favorecimento à formação de NH_3 . Contudo, foi possível observar que a temperatura não influencia a conversão de equilíbrio do NO, que atingiu 100%.

3.2. A presença de O_2 na carga reagente.

Uma simulação foi realizada com o intuito de verificar a influência da presença de O_2 na carga reagente. Neste caso, foi utilizada como carga uma mistura contendo 0,4% NO, 0,4% H_2 , 0,2% O_2 e 99,0% He. Os resultados obtidos foram transformados em dados de seletividade à formação dos possíveis produtos desta reação e conversão do NO, sendo posteriormente plotados em função da faixa de temperatura estudada (figura 10 e 11).

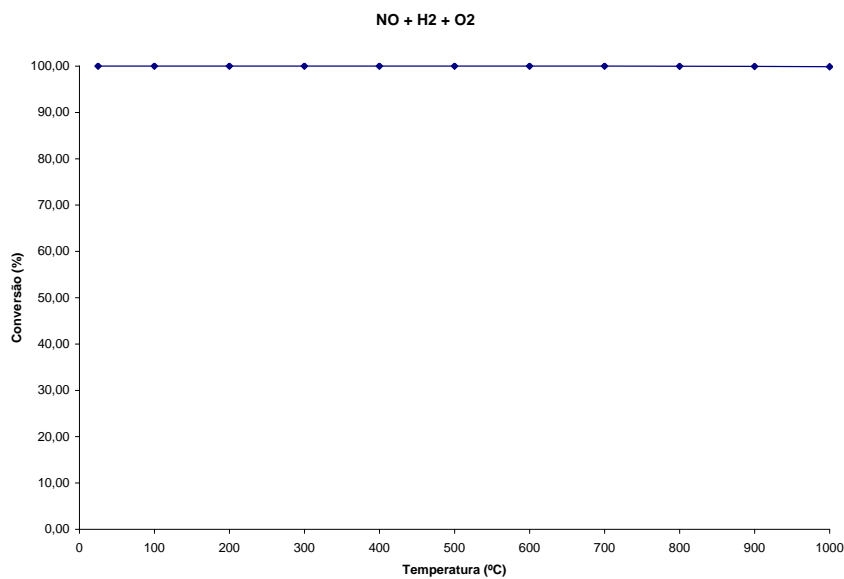


Figura 12: Influência da temperatura na conversão de equilíbrio de NO em uma mistura contendo NO, H_2 e O_2 na carga reagente

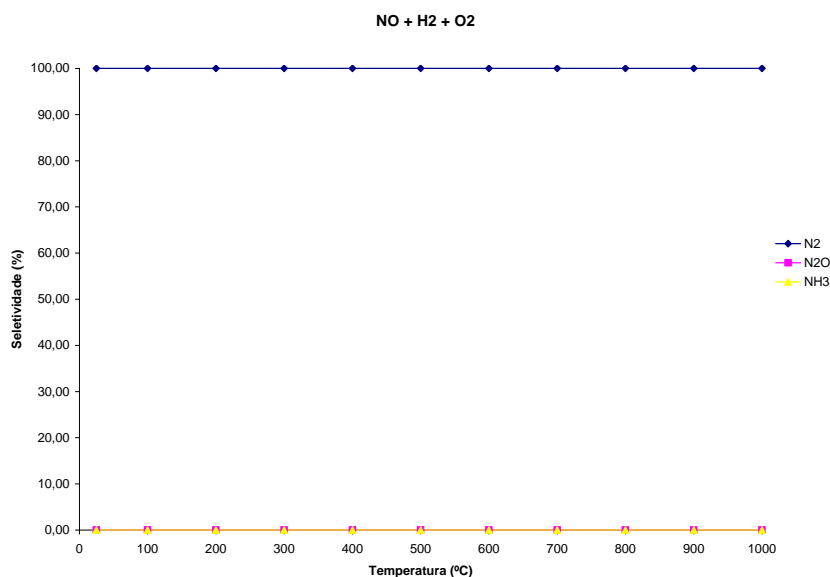


Figura 13: Influência da temperatura na seletividade em uma mistura contendo NO, H₂ e O₂ na carga reagente

A simulação na presença de O₂ resultou no favorecimento à conversão do NO em N₂. Observando-se, ainda, que não houve influência da temperatura.

4. Conclusão

Os cálculos termodinâmicos utilizando o programa HYSYS 3.2[®] foram importantes na compreensão do sistema estudado; visto que, na condição de equilíbrio a redução catalítica seletiva do NO por H₂ não é influenciada pela temperatura em quaisquer condições.

Em condições redutoras há um pequeno favorecimento à formação de NH₃ a baixas temperaturas (T < 100°C). A faixa de temperatura foi pouco aumentada quando foi utilizado um sistema com razão molar NO:H₂ de 1:2, se estendendo até 200°C este resultado. Contudo, sempre há um elevado favorecimento à formação de N₂. Foi possível observar, ainda, que a concentração de H₂ influencia muito pouco o resultado obtido.

Na presença de O₂, nota-se o favorecimento à conversão do NO em N₂.

Resultados e discussão

1. Fluorescência de Raios-X (FRX) e Área Específica (BET)

A tabela 5 mostra os resultados obtidos pelas análises de área específica BET da alumina (A), zirconia (Z) e zirconia sulfatada (ZS), além da fluorescência de raios-X dos catalisadores Pd/Al₂O₃ (Pd/A), Pd/ZrO₂ (Pd/Z) e Pd/ZrO₂ sulfatada (Pd/ZS). Os suportes foram analisados somente quanto à área específica, visto que esta característica fica praticamente inalterada quando uma pequena quantidade do metal paládio é adicionada ao suporte. A técnica de FRX foi empregada com o intuito de verificar se o teor de paládio obtido pelo método de impregnação seca era semelhante ao nominal.

Tabela 5: Resultados obtidos das análises de FRX e área específica BET

<i>Amostra</i> <i>Resultado</i>	A	Pd/A	Z	Pd/Z	ZS	Pd/ZS
<i>Pd (%)</i>	-	1,2	-	1,0	-	1,0
<i>SO₃ (%)</i>	-	0	-	0,2	-	3,9
<i>Área BET (m²/g)</i>	200	-	370	-	166	-

Os teores metálicos dos catalisadores suportados em alumina, zirconia e zirconia sulfatada estão próximos do teor nominal pretendido que era de aproximadamente 1,0% em peso de paládio.

2. Difração de Raios-X (DRX)

A figura 14 mostra o espectro de difração de raios-X da alumina (A).

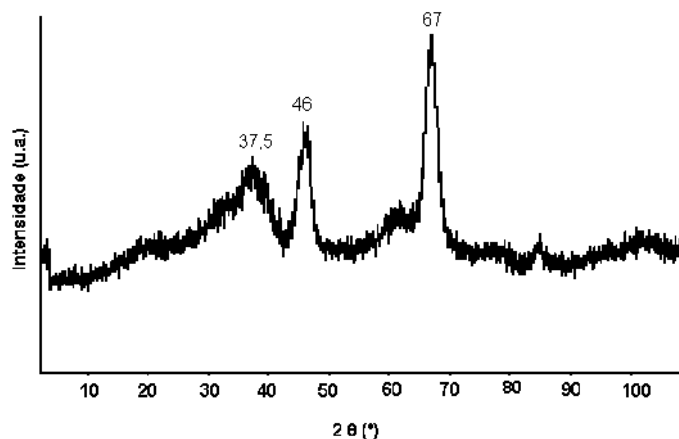


Figura 14: Espectro de DRX da Al₂O₃

As reflexões mais intensas ocorreram em $2\theta = 67$ e 46° que são característicos de uma alumina do tipo gama.

A figura 15 apresenta o espectro obtido através da análise de difração de raios-X da zirconia (Z).

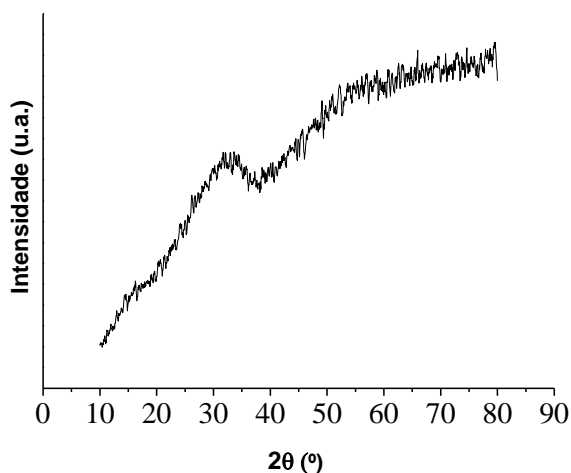


Figura 15: Espectro de DRX da ZrO_2

O espectro de difração de raios-X da ZrO_2 apresentou um perfil característico de uma amostra amorfa.

A figura 16 mostra o espectro de difração de raios-X da ZrO_2 sulfatada (ZS).

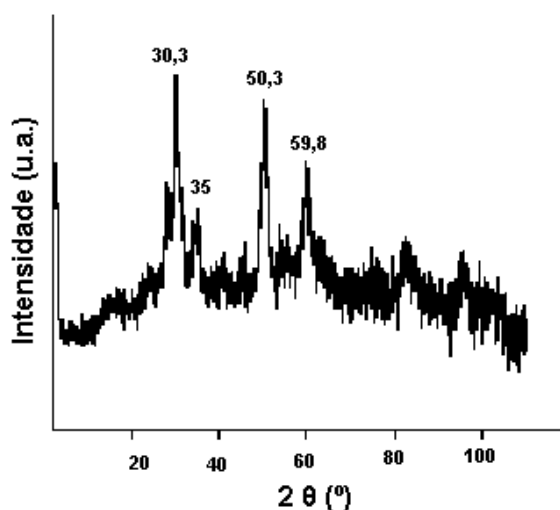


Figura 16: Espectro de DRX da ZrO_2 sulfatada

A análise de difração de raios-X da ZS mostra que esta apresentou as reflexões mais intensas em $2\theta=30,25$ e $50,3$ que de acordo com a literatura [31] são característicos de uma ZrO_2 sulfatada com fase tetragonal.

Li *et al.* [32] desenvolveram um trabalho com catalisadores de manganês suportados em zirconia e zirconia sulfatada e submeteram estas amostras à técnica de difração de raios-X observando nos espectros que os catalisadores contendo íons SO_4^{2-} , ou seja, as amostras sulfatadas apresentaram a zirconia em fase tetragonal. Mas, o suporte ZrO_2 e o catalisador Mn/ZrO_2 mostraram em seus espectros, além da fase tetragonal, a fase monoclinica. Os autores concluíram que o processo de sulfatação beneficia a estabilização da estrutura da zirconia na fase tetragonal. Segundo a literatura [28] a fase tetragonal é a cataliticamente ativa na redução do NO, sendo a fase monoclinica inativa para esta reação.

3. Redução a Temperatura Programada (TPR)

As figuras 17 a 19 apresentam os perfis de redução dos catalisadores Pd/ Al_2O_3 (Pd/A), Pd/ ZrO_2 (Pd/Z) e Pd/ ZrO_2 sulfatada (Pd/ZS).

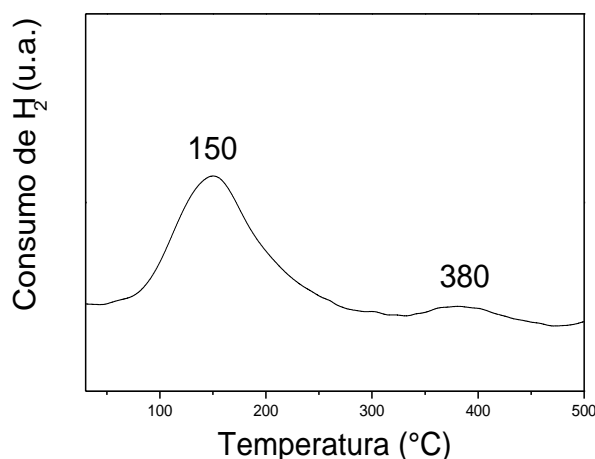


Figura 17: Perfil de TPR do catalisador Pd/A

A Figura 17 mostra o perfil de redução do catalisador suportado em alumina, o qual apresentou duas regiões de redução com picos de consumo de hidrogênio à 150°C e 380°C.

Quincoces *et al.* [33] atribuíram o consumo de H₂ na faixa de temperatura que se estende de 60 a 210°C à redução de espécies Pd²⁺. Noronha *et al.* [33] verificaram em seu trabalho, que os catalisadores preparados utilizando PdCl₂ como precursor e que sofreram algum tratamento oxidativo, podem apresentar uma região de consumo de H₂ na faixa de temperatura que se estende de 330 a 500°C, o que pode ser atribuído à redução de espécies PdO_xCl_y.

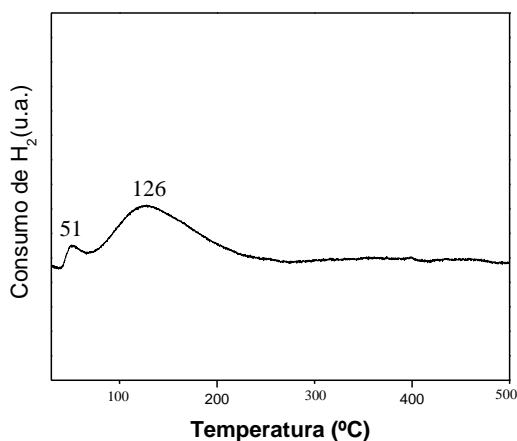


Figura 18: Perfil de TPR da amostra Pd/Z

O catalisador Pd/Z mostrado na figura 16 apresentou uma região de consumo de H₂ em uma faixa de temperatura que segundo a literatura [33] pode ser atribuída à redução de espécies Pd²⁺.

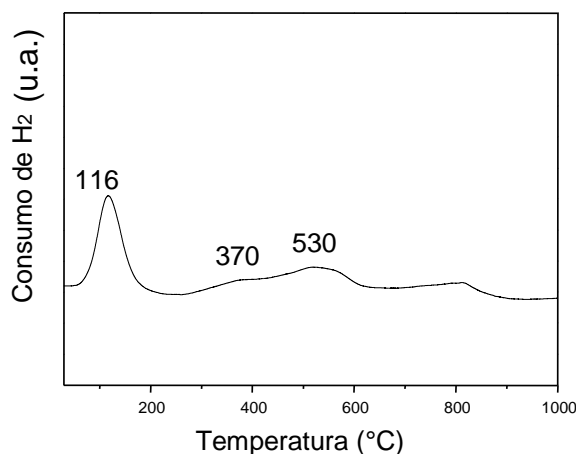


Figura 19: Perfil de TPR do catalisador Pd/ZS

A figura 19 mostra o perfil de redução à temperatura programada do catalisador Pd/ZS, o qual apresentou duas regiões de consumo de hidrogênio com três picos de redução a 116, 370 e 530°C.

A primeira região de redução de H₂ pode, segundo a literatura [33], ser atribuída à presença de espécies Pd²⁺ [33]. Ainda, segundo a literatura [33], o pico de redução de H₂ a 370°C pode ser relativo à redução de espécies PdO_xCl_y. Córdoba *et al.* [28] em outro trabalho verificaram a redução de uma zirconia sulfatada a 450°C, que apresentou um pico situado em 632°C que foi atribuído a decomposição do sulfato. Portanto, o pico de redução apresentado neste trabalho, a 530°C, pode ser atribuído à decomposição do sulfato.

Os catalisadores Pd/A, Pd/Z e Pd/ZS apresentaram grau de redução igual a 25, 32 e 37%, respectivamente.

4. Dessorção à temperatura programada de NH₃ (TPD de NH₃)

Os resultados de TPD de NH₃ são mostrados na tabela 6. Os dados de acidez foram obtidos a partir da integração da área abaixo da curva do perfil obtido em cada amostra.

Tabela 6:Acidez obtida através da análise de TPD NH₃

Amostra	Acidez (μmol/g cat)
Al ₂ O ₃	135,87
Pd/Al ₂ O ₃	206,30
ZrO ₂	679,43
Pd/ZrO ₂	793,59
ZrO ₂ sulfatada	820,48
Pd/ZrO ₂ sulfatada	584,61

Foi possível observar, como era de se esperar, que as amostras analisadas possuem diferentes graus de acidez, o que pode lhes conferir características reacionais diferenciadas, pois segundo a literatura [35] o processo de sulfatação aumenta a acidez dos catalisadores.

A figura 20 mostra o perfil de desorção a temperatura programada de NH₃ das amostras Al₂O₃, Pd/ Al₂O₃, ZrO₂ sulfatada e Pd/ ZrO₂ sulfatada. Enquanto que, a figura

21 mostra o perfil de TPD de NH_3 das amostras ZrO_2 e Pd/ZrO_2 , Vale ressaltar, que estes perfis, apresentados nas figuras 20 e 21, foram obtidos em épocas diferentes, resultando em intensidades de corrente diferentes, o que impossibilitou que estes resultados fossem agrupados em um único gráfico.

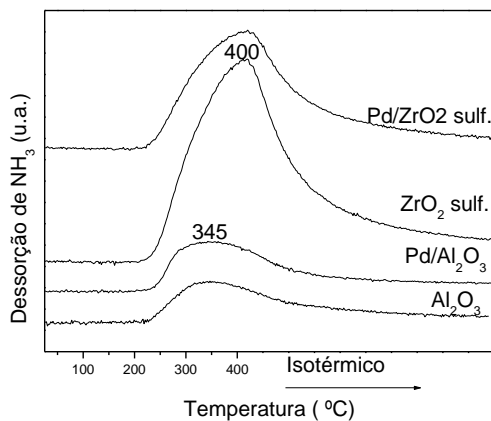


Figura 20: Perfil de TPD de NH_3 das amostras Al_2O_3 , $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 sulfatada e Pd/ZrO_2 sulfatada.

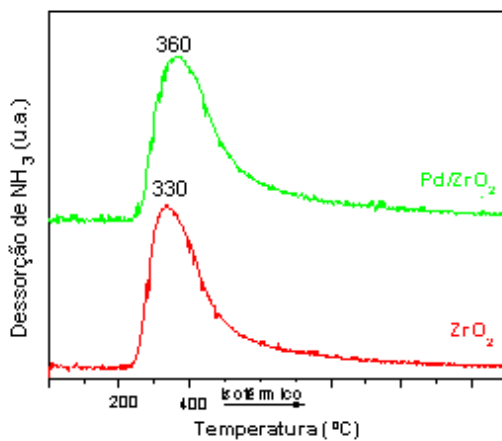


Figura 21: Perfil de TPD de NH_3 das amostras ZrO_2 e Pd/ZrO_2 .

É possível observar através das figuras 20 e 21 que a dessorção de NH_3 começa a aproximadamente 200°C . Foi possível observar, também, que quanto maior a força ácida da amostra, maiores são as temperaturas necessárias para a dessorção da NH_3 .

Ali *et al.* [36] demonstraram que a morfologia das espécies de paládio, sob condições de redução catalítica seletiva (SCR), dependem fortemente do teor de metal e

da acidez do suporte. Em catalisadores com baixo teor de metal e suportes ácidos, as partículas metálicas de paládio, inicialmente presentes, são transformadas rapidamente em íons Pd^{2+} pela mistura reacional. Em contraste, sobre suportes não ácidos, as partículas de paládio são transformadas em grupos PdO [37].

5. Espectroscopia de Infravermelho com Adsorção de Piridina

Os perfis de Infravermelho com adsorção de piridina das amostras A, Pd/A, Z, ZS e Pd/ZS são mostrados pelas Figuras 22 a 26, respectivamente. Vale ressaltar que as bandas características dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted são observadas em comprimento de onda de 1450 e 1540cm^{-1} , respectivamente.

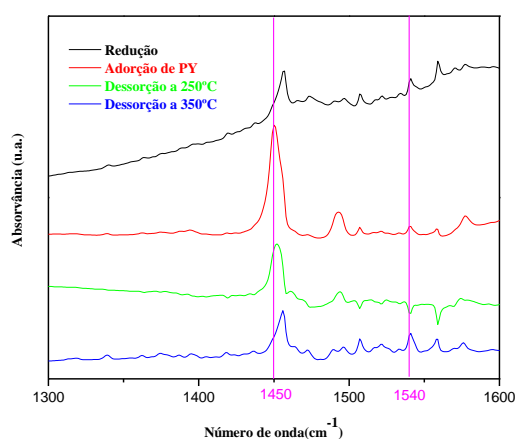


Figura 22: Perfil de infravermelho com Adsorção de Piridina na Al_2O_3

O espectro de infravermelho de piridina indicou que a Al_2O_3 consiste apenas de bandas características de sítios ácidos de Lewis e o aumento da temperatura durante a análise teve como consequência a diminuição da intensidade dessas bandas.

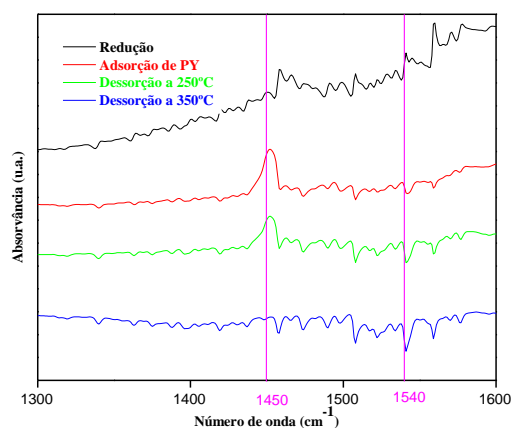


Figura 23: Perfil de infravermelho com adsorção de piridina no catalisador Pd/Al₂O₃

O espectro de infravermelho de piridina indicou que a adição de paládio ao suporte não alterou as características dos sítios ácidos, apenas se diferenciando pela menor intensidade dos picos a 1440 cm⁻¹.

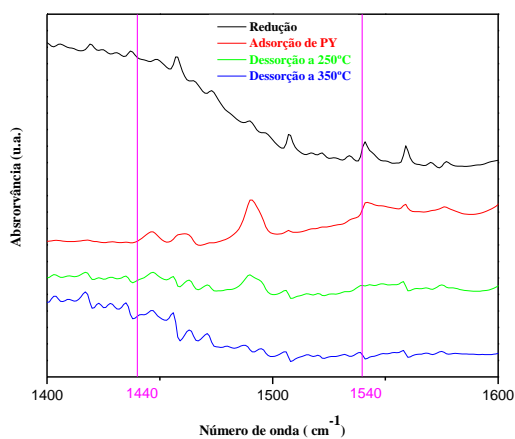


Figura 24: Perfil de infravermelho com adsorção de piridina da ZrO₂

O perfil de infravermelho da figura 24 mostrou que a ZrO₂ possui bandas características de sítios ácidos de Lewis de pequena intensidade e Brønsted, bem como a contribuição de ambas, como é possível verificar através da presença de bandas entre 1450 e 1540 cm⁻¹.

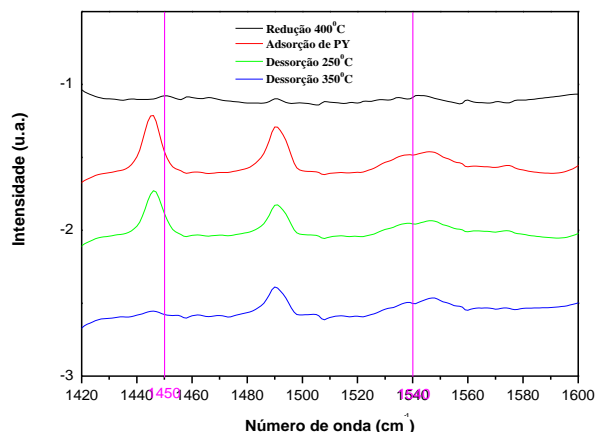


Figura 25: Perfil de Infravermelho com adsorção de piridina na amostra ZrO₂ sulfatada

O perfil de infravermelho da figura 25 mostrou que a amostra ZrO₂ sulfatada possui bandas características de sítios ácidos de Lewis, um pouco deslocadas, Brønsted e a contribuição de ambas.

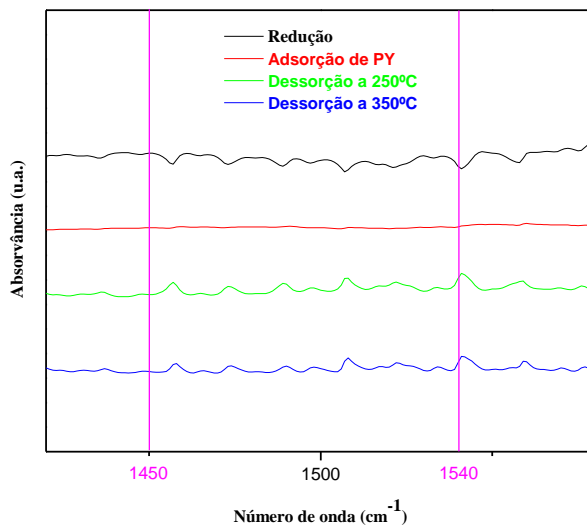


Figura 26: Perfil de Infravermelho com adsorção de piridina do catalisador Pd/ZrO₂ sulfatada

O perfil de infravermelho do catalisador Pd/ZrO₂ sulfatada (figura 24) não apresentou a presença de sítios ácidos de Lewis ou Brønsted. A acidez demonstrada na análise de TPD de NH₃ pode ser atribuída à reação da amônia com o sulfato do suporte.

Um estudo semelhante foi realizado por Li *et al.* [38]. Neste estudo foram analisadas por esta mesma técnica as amostras Z, Co/Z, ZS e Co/ZS. Os espectros de infravermelho de piridina indicaram que as amostras Z e Co/Z consistem apenas de bandas características de sítios ácidos de Lewis e o aumento da temperatura durante a análise teve como consequência a diminuição da intensidade dessas bandas. No entanto, as amostras ZS e Co/ZS mostraram no espectro de infravermelho, bandas características de Lewis e Brönsted.

6. Dessorção à Temperatura Programada de NO (TPD de NO)

As figuras 27 a 32 apresentam os perfis de dessorção a temperatura programada de NO das amostras A, Pd/A, Z, Pd/Z, ZS e Pd/ZS, respectivamente. Vale ressaltar que a contribuição dos fragmentos secundários, ou seja, as massas $m/e=44$, $m/e=28$ e $m/e=30$ foram descontadas destes perfis.

A tabela 7 mostra as frações molares de NO, N₂O e N₂ obtidos a partir dos gráficos apresentados a seguir através da integração da área sob a curva e calculados através de pulsos de compostos padrão.

Tabela 7: Fração molar na corrente de saída

Amostra	Fração molar na corrente de saída (%)		
	N ₂	NO	N ₂ O
A	2	50	48
Pd/A	31	60	9
Z	12	52	36
Pd/Z	6	68	26
ZS	26	49	25
Pd/ZS	2	78	20

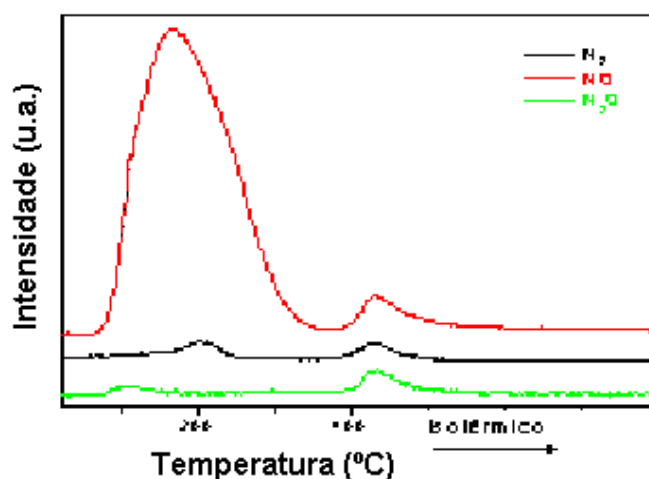


Figura 27: Perfil de TPD NO na amostra Al₂O₃

A Al₂O₃ mostrou uma dessorção significativa de NO a baixa temperatura (em torno de 200°C) e um segundo pico com máximo em 400°C que provavelmente é devido à fragmentação das massas 44 (N₂O) em 30 e 28.

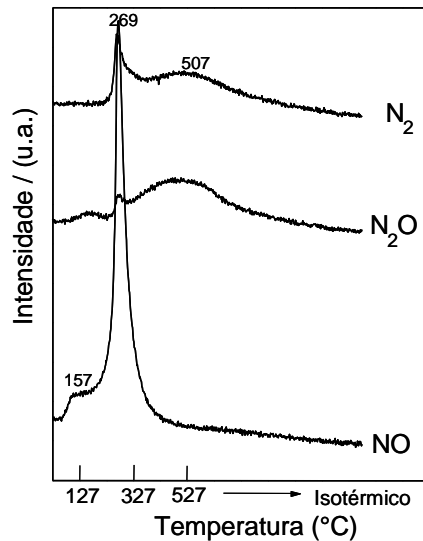


Figura 28: Perfil de TPD NO na amostra Pd/Al₂O₃

No perfil apresentado na figura 28 foi observada a decomposição do NO com maior seletividade a formação de N₂ (Tabela 7) em relação aos catalisadores estudados. Verificou-se, ainda, uma elevada dessorção de NO e baixa formação de N₂O. Foi, então,

observado que a adição de paládio à Al_2O_3 aumentou a intensidade do pico de decomposição do NO em N_2 em temperatura próxima (aproximadamente 200°C) a que havia sido obtida com o suporte.

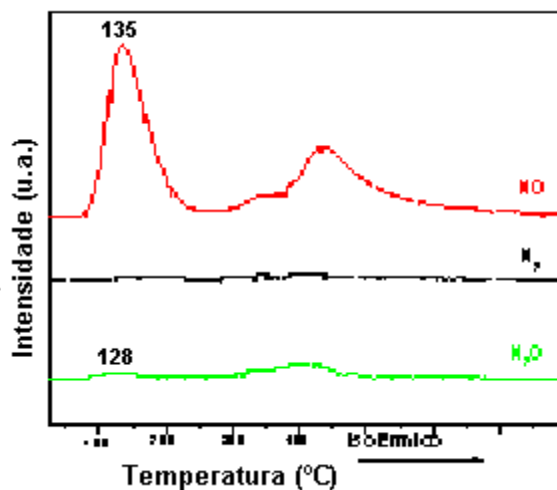


Figura 29: Perfil de TPD de NO da ZrO_2

O perfil de dessorção à temperatura programada da ZrO_2 (figura 29) mostrou dois picos de dessorção de NO e a formação de N_2O na mesma faixa de temperatura, não sendo observada formação significativa de N_2 .

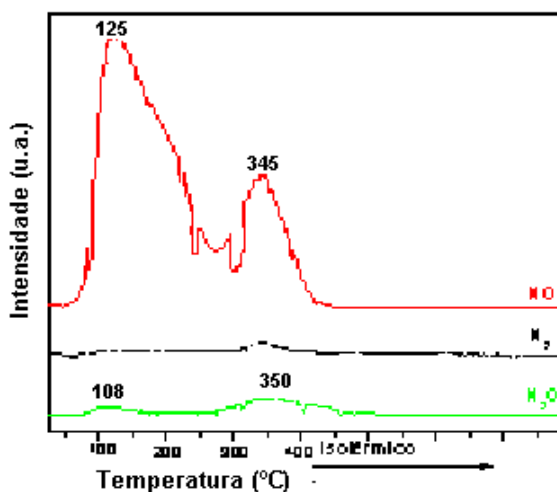


Figura 30: Perfil de TPD de NO do catalisador Pd/ZrO_2

A figura 30 mostra o perfil de dessorção à temperatura programada de NO na amostra Pd/ZrO₂. Neste perfil foi observado que a adição de paládio à ZrO₂ praticamente não modificou as características de dessorção do NO. Entretanto, pode-se notar que a temperatura do segundo pico de dessorção do NO foi menor que o da ZrO₂.

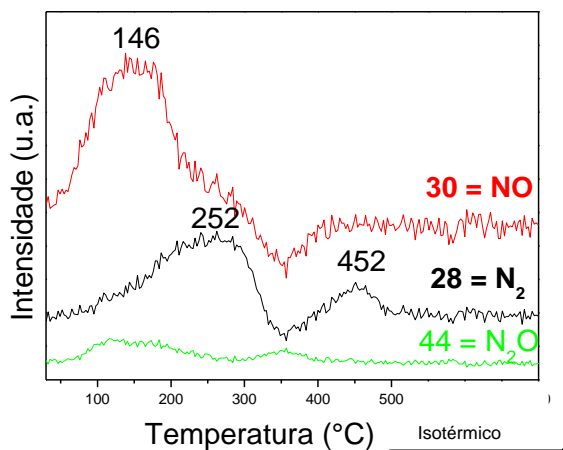


Figura 31: Perfil de TPD de NO da amostra ZrO₂ sulfatada

No perfil apresentado na figura 31 e nos valores da Tabela 7 observa-se que a ZrO₂ sulfatada apresentou uma significativa formação de N₂ em relação às outras amostras estudadas. Pode-se observar, ainda, neste perfil que houve a dessorção do NO com um pico a 146°C.

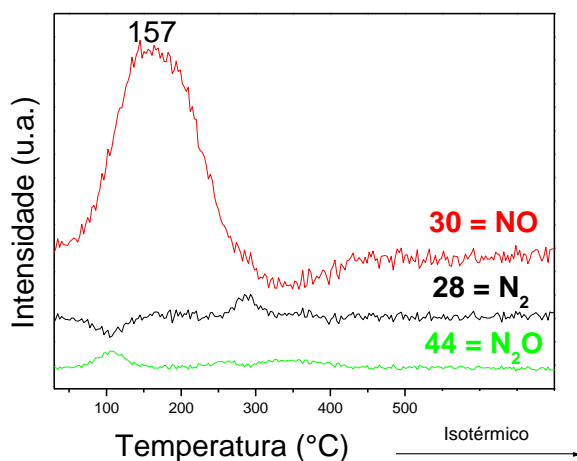


Figura 32: Perfil de TPD NO da amostra Pd/ZrO₂ sulfatada

A figura 32 mostra o perfil de dessorção de NO na amostra Pd/ZS. Neste perfil foi observada a dessorção de NO a 157°C e a formação de N₂O a baixa temperatura. Além disto, observou-se que a adição de paládio desfavoreceu a formação de N₂ da ZrO₂ sulfatada.

7. Reação Superficial à Temperatura Programada de NO-H₂ (TPSR NO-H₂)

As figuras 33 a 37 mostram os TPSR NO-H₂ contínuos realizados em condição equimolar utilizando uma carga contendo 0,4% NO + 0,4% H₂ e vazão total de 100 cm³/min.

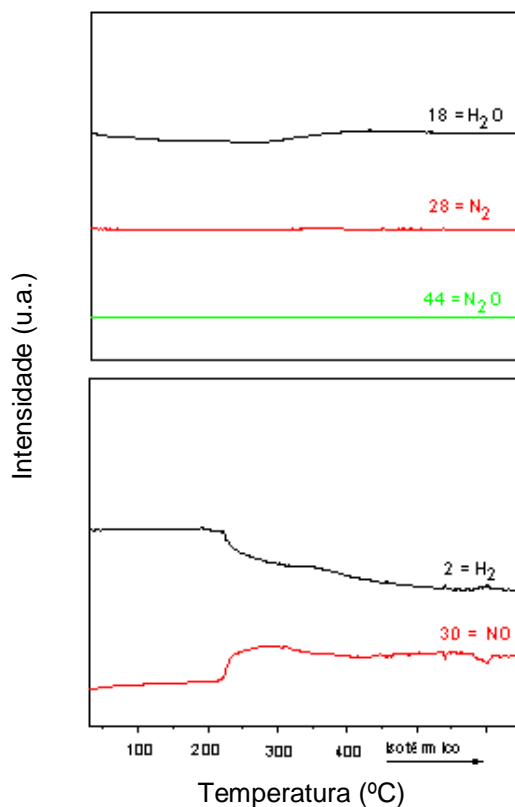


Figura 33: Perfil do TPSR de NO-H₂ da Al₂O₃

Na análise da Al₂O₃ foi possível observar um significativo consumo de H₂, a partir de 200°C, contudo não houve a formação de N₂ e N₂O. Por outro lado, foi observada a dessorção de NO. Pode se relacionar este resultado com a elevada capacidade deste suporte em dessorver o NO, como foi verificado na análise de dessorção à temperatura programada de NO.

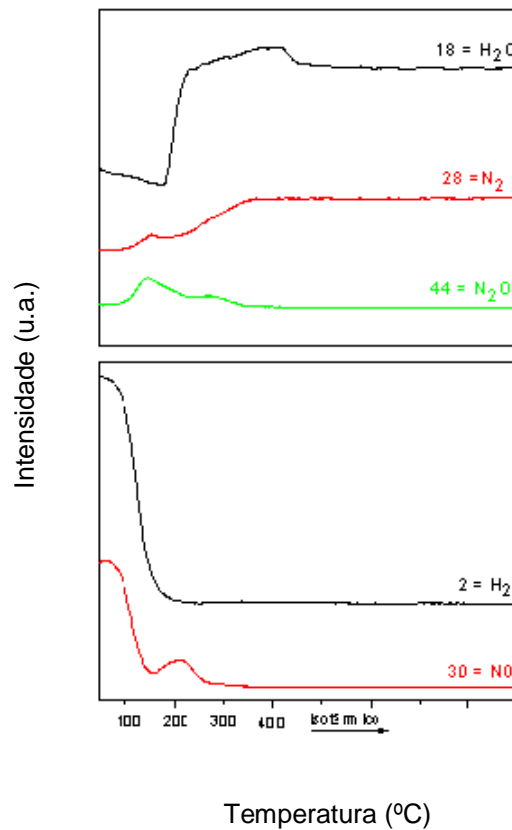


Figura 34: Perfil de TPSR NO-H₂ do catalisador Pd/Al₂O₃

Na análise realizada no catalisador de Pd/Al₂O₃ observou-se a formação de N₂, N₂O e H₂O e o consumo do H₂ e NO. Podemos concluir que este catalisador é efetivo em temperaturas acima de 200°C para a redução catalítica de NO por H₂, pois a quantidade de N₂ formado foi superior à de N₂O. É importante ressaltar, que a formação de N₂ se deu em uma faixa de temperatura superior à da formação de N₂O. A literatura [26] relata uma maior eficiência deste sistema em baixas temperaturas com um teor menor de paládio, porém com uma condição reacional diferente da apresentada neste trabalho.

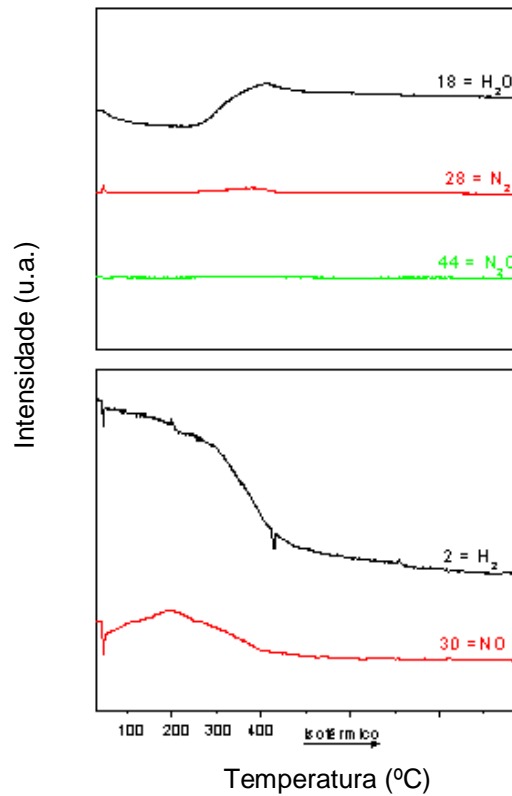


Figura 35: Perfil de TPSR NO-H₂ da ZrO₂

A figura 35 mostra o perfil de TPSR da ZrO₂, nesta foi observada a formação de H₂O e um pequeno consumo de NO e H₂. Entretanto não foi observada nenhuma formação de produtos (N₂ ou N₂O).

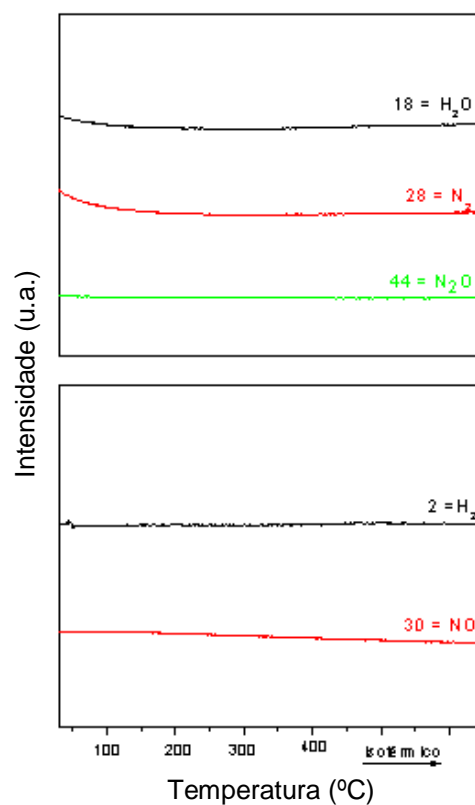


Figura 36: Perfil de TPSR NO-H₂ do catalisador Pd/ZrO₂

Já, após a adição de Pd, à ZrO_2 observa-se na figura 36 que o catalisador Pd/ ZrO_2 não apresentou nenhum consumo de reagentes ou formação de qualquer produto. Neste caso, a adição de paládio à ZrO_2 alterou a característica de dessorção de NO apresentada na figura 35.

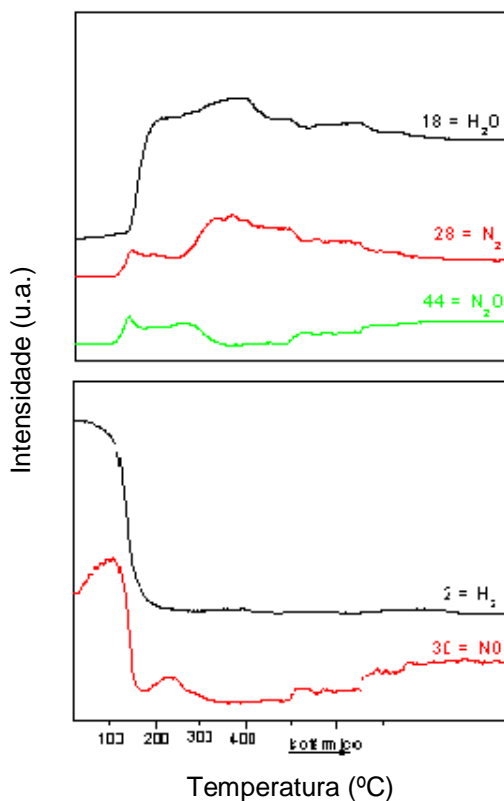


Figura 37: Perfil de TPSR NO- H_2 do catalisador Pd/ ZrO_2 sulfatada

A adição de paládio à ZrO_2 sulfatada favoreceu a formação de N_2 , N_2O e H_2O e o consumo do H_2 e NO. Contudo, a formação dos produtos, principalmente o N_2 , se mostrou instável. Isto porque o SO_4^{2-} presente no suporte pode ter sido reduzido pelo H_2 , formando H_2S , fazendo com que o catalisador perdesse sua atividade.

Assim, pode-se concluir que o catalisador Pd/ Al_2O_3 apresentou o melhor desempenho em condição equimolar para a redução catalítica seletiva do NO por H_2 ; visto que, neste catalisador foi observada a formação de N_2 e N_2O em faixas de temperatura diferentes. Então, a partir deste dado, foram realizados testes em condições redutoras e na presença de O_2 com esta amostra a fim de se observar o comportamento mediante as diferentes condições reacionais.

O perfil da figura 38 mostra o perfil de TPSR NO-H₂ em condição redutora, que utilizou uma carga com 0,4% NO + 0,8% H₂.

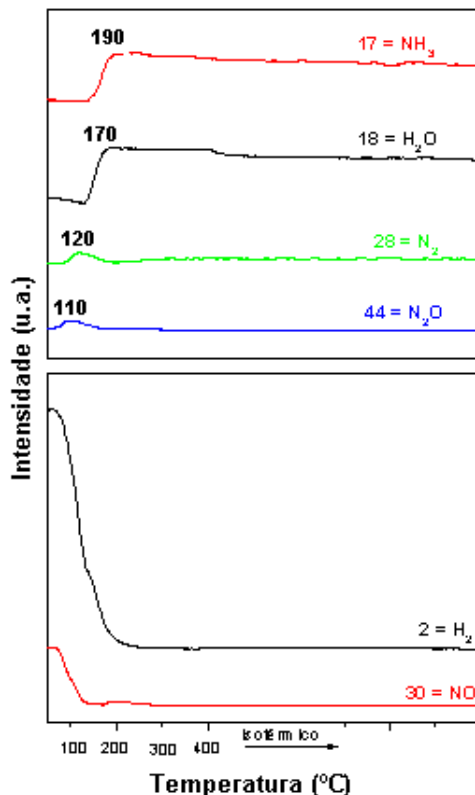


Figura 38: Perfil de TPSR de NO-H₂ em condições redutoras do catalisador Pd/Al₂O₃

A análise da figura 38 apresenta um intenso consumo de reagentes iniciando a baixa temperatura e ficando estável desde 100°C até o fim do experimento a 400 °C. Entretanto a formação de N₂ e N₂O (produtos de interesse) é apenas observada em um pequeno pico em torno de 100°C. Sugere-se que possa estar havendo formação de amônia cujo fragmento principal (m/e=17) é mascarado pela formação significativa de água. A massa que comprovaria essa formação seria a m/e=15, contudo o equipamento utilizado não possui sensibilidade suficiente para essa comprovação.

Em um estudo anterior realizado por Yang *et al.* [26], um catalisador Pd/Al₂O₃ com 0,1% em peso de metal apresentou uma pequena seletividade à formação de N₂ e N₂O. Sendo observado no presente estudo um resultado similar à literatura, destacando-se ainda a diferença do teor metálico dos catalisadores.

A figura 39 mostra o perfil de TPSR de NO-H₂ na presença de O₂, que utilizou uma carga com 0,4% NO + 0,4% H₂ + 0,2% O₂.

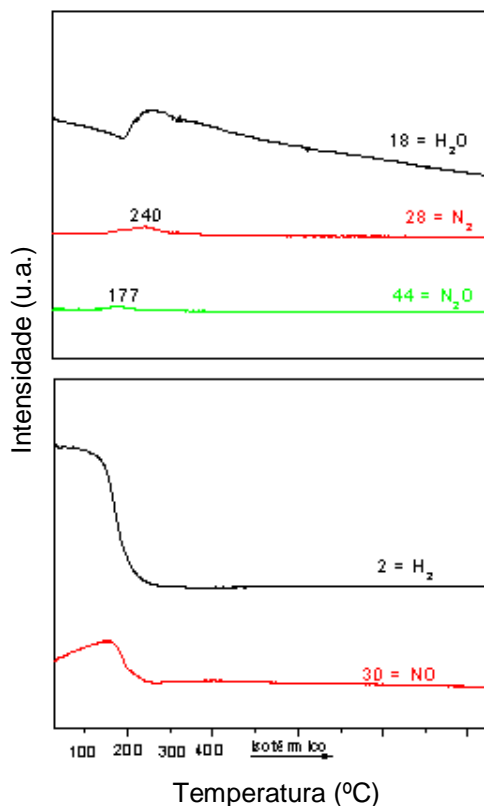


Figura 39: Perfil de TPSR de NO-H₂ do catalisador Pd/Al₂O₃ na presença de O₂

A figura 39 mostra o perfil de TPSR de NO-H₂ na presença de O₂, nesta foi observada a formação de H₂O e o consumo de H₂ e NO. Foi possível observar, ainda, que não houve formação significativa de N₂ e N₂O. Yang *et al.* [26] verificaram que para um teor de paládio menor há uma elevada seletividade à formação de N₂ e N₂O. O consumo de H₂ e a formação de H₂O pode ser atribuído à redução das espécies de oxidadas de paládio presentes no catalisador.

A literatura [26] mostrou que a formação de N₂ e N₂O é favorecida na presença de O₂ no catalisador de Pd/Al₂O₃ com teor de 0,1% (em peso) de fase ativa. Entretanto, este trabalho estudou o mesmo catalisador com teor de paládio maior (1% em peso), não sendo observada nenhuma formação significativa de N₂ e N₂O.

De acordo com Chin *et al.* [27] o suporte ZrO₂ pode adsorver fortemente o NO, podendo formar um composto nitrato na superfície. A adição de sulfato a ZrO₂ reduz significativamente a adsorção destas espécies NO inativas, enquanto a introdução do

paládio a ZS aumenta novamente a adsorção de NO, mas esta adsorção resulta em uma espécie ativa, a qual na maioria está relacionada aos sítios Pd²⁺.

8. Conclusão

Portanto, com base nestes resultados podemos concluir que o catalisador Pd/Al₂O₃ é o mais adequado para a SCR de NO-H₂. Isto mostra que esta reação é favorecida pela presença de sítios ácidos de Lewis e que os íons Pd⁰ são os sítios responsáveis pela reação do NO com hidrogênio.

A avaliação de desempenho através da reação superficial à temperatura programada de NO-H₂ mostrou a capacidade das amostras em dessorver o NO, o que foi comprovado através da técnica de dessorção a temperatura programada.

O sistema estudado na presença do catalisador Pd/Al₂O₃ em condição redutora favoreceu a formação de NH₃. Na presença de O₂ não foi observada a formação de N₂ e N₂O.

É importante ressaltar que resultados mais concretos e precisos só poderiam ser obtidos através da análise de cromatografia de forma complementar à avaliação do desempenho através do TPSR de NO-H₂.

Conclusão

Os cálculos termodinâmicos utilizando o programa HYSYS 3.2[®] foram importantes na compreensão do sistema estudado; visto que, na condição de equilíbrio a redução catalítica seletiva do NO por H₂ não é influenciada pela temperatura em quaisquer condições.

Em condições redutoras há um pequeno favorecimento à formação de NH₃ a baixas temperaturas (T<100°C). A faixa de temperatura foi pouco aumentada quando foi utilizado um sistema com razão molar NO:H₂ de 1:2, se estendendo até 200°C este resultado. Contudo, sempre há um elevado favorecimento à formação de N₂. Foi possível observar, ainda, que a concentração de H₂ influencia muito pouco o resultado obtido.

Na presença de O₂, nota-se o favorecimento à conversão do NO em N₂.

Contudo, a análise dos resultados experimentais mostrou que a acidez do suporte é um fator relevante na redução catalítica seletiva do NO por H₂. Observou-se que o sistema estudado encontra-se distante da condição de equilíbrio, cujas condições reacionais foram avaliadas através dos cálculos termodinâmicos que utilizaram o programa HYSYS 3.2[®].

Podemos concluir a partir dos experimentos que o catalisador Pd/Al₂O₃ é o mais adequado para a SCR de NO-H₂. Isto mostra que esta reação é favorecida pela presença de sítios ácidos de Lewis e que os íons Pd⁰ são os sítios responsáveis pela reação do NO com hidrogênio. O TPSR de NO-H₂ mostrou, ainda, a capacidade das amostras em dessorver o NO, o que foi comprovado através da técnica de dessorção à temperatura programada de NO.

O sistema estudado na presença do catalisador Pd/Al₂O₃ em condição redutora favoreceu a formação de NH₃. A literatura [26] mostrou que a formação de N₂ e N₂O é favorecida na presença de O₂ no catalisador de Pd/Al₂O₃ com teor de 0,1% (em peso) de fase ativa. Entretanto, este trabalho estudou o mesmo catalisador com teor de paládio maior (1% em peso), não sendo observada nenhuma formação significativa de N₂ e N₂O.

É importante ressaltar que resultados mais concretos e precisos só poderiam ser obtidos através da análise de cromatografia de forma complementar à avaliação do desempenho através do TPSR de NO-H₂.

Referências Bibliográficas

- [1] Kemp, D. D., *Global Environment Issues - A Climatological Approach*, Routledge, 2 ed., USA, 1994.
- [2] Oliveira, J.L.F., Tese de M. Sc. , COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1997.
- [3] Bretschneider, B., Kurfurst, J., *Air Pollution Control Technology*, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, 1987.
- [4] UNECE (United Nations Economic Commission for Europe), 2006. Site Internet www.unece.org (Acessado em Julho/2006).
- [5] IBAMA Proconve, 2006. Site Internet www.ibama.gov.br/proconve/home.htm (Acessado em Julho/2006).
- [6] Cavalcanti, P.M.S., Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- [7] Alloway B. J., Ayres D. C., *Chemical Principles of Environmental Pollution*, Blackie Academic & Professional, London, 1994.
- [8] Atkinson, R.; *Atmospheric Environmental*, 34, 2063, 2000.
- [9] Pimentel, A. S., Arbilla, G., *Química Nova*, 20, 252, 1997.
- [10] Egues, S., Peterson, M., José, H. J., Kuhnen, N. C., *Anais da Associação Brasileira de Química*, 46, 142, 1997.
- [11] Harrison, B., Wyatt, M., Gough, G., *Royal Society of Chemical*, 5, 127, 1982.
- [12] Moulijn, J. A.; van Leeuwen, P. W. N. M.; van Santen, R. A., *Catálisis - An integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis*, Elsevier Science, 1993.
- [13] Traa, Y., Burger, B., Weitkamp, J., *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 30, 3-41, 1999.
- [14] Keshavaraja, A., She, X., Flytzani-Stephanopoulos, M., *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 27, L1-L9, 2000.
- [15] Fritz, A.; Pitchon, V.; *Applied Catalysis B: Environmental*, 13, 125, 1997.
- [16] Stern, A. C., *Air pollution, their transformation and transport*, vol. I, Academic Press, New York, 1976.
- [17] Muraki, H.; Shinjoh, H.; Fujitani, Y.; *Industry Engineer Chemical Products Resources Devices*, 25, 419, 1986.

- [18] Seinfeld, J. H.; Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, Wiley, New York, 1986.
- [19] Chafik, T.; Kameoka, S.; Ukisu, Y.; Miyadera, T.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 136, 203, 1998.
- [20] Nalven, G. F.; The Environment: Air, Water, and Soil, American Institute of Chemical Engineers, Alche, New York, 1997.
- [21] Armor, J. N.; *Catalysis Today*, 26, 99, 1995.
- [22] Loughran, C.J., Resasco, D.E., *Applied Catalysis B: Environmental*, 7, 113-126, 1995.
- [23] FEEMA Proconve, 2006. Site Internet www.feema.rj.gov.br/proconve.htm (Acessado em Julho/2006).
- [24] Rangel, M.C., Carvalho, M.F.A., *Química Nova*, v. 26, n. 2, 265-277, 2003.
- [25] Barrera, A.; Viniegra, M.; Bosch, P.; Lara, V.H.; Fuentes, S.; *Applied Catalysis, B: Environmental*, 34, 97-111, 2001.
- [26] Yang, J., Fu, O., Wu, D., Wang, S., *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 61-65, 2004.
- [27] Chin, Y.-H., Alvarez, W.E., Resasco, D.E., *Catalysis Today*, 62, 159-165, 2000.
- [28] Córdoba, L.F., Sachtler, W.M.H., Montes de Correa, C., *Applied Catalysis B: Environmental*, 56, 269-277, 2005.
- [29] Stichert, W., Schüth, F., Kuba, S., Knözinger, H., *Journal of Catalysis*, 198, 277-285, 2001.
- [30] Engelmann-Pirez, M., Granger, P., Leclerq, G., *Catalysis Today*, 107-108, 315-322, 2005.
- [31] Chuah, G.K., Jaenicke, S., Cheong, S.A., Chan, K.S., *Applied Catalysis A: General*, 145, 267-284, 1996.
- [32] Li, N., Wang, A., Wang, X., Zheng, M., Cheng, R., Zhang, T., *Applied Catalysis B: Environmental*, 48, 259-265, 2004.
- [33] Quincoces, C.E., Guerrero, S., Araya, P., González, M.G., *Catalysis Communications*, 6, 75-80, 2005.
- [34] Noronha, F.B., Baldanza, M.A.S., Monteiro, R.S., Aranda, D.A.G., Ordine, A., Schmal, M., *Applied Catalysis A: General*, 210, 275-286, 2001.

- [35] Seinfeld, J. H.; Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, Wiley, New York, 1986.
- [36] Ali, A., Alvarez, W., Loughran, C.J., Resasco, D.E., *Applied Catalysis B: Environmental*, 14, 13-22, 1997.
- [37] Chin, Y.-H., Pisanu, A., Serventi, L., Alvarez, W.E., Resasco, D.E., *Catalysis Today*, 54, 419-429, 1999.
- [38] Li, N., Wang, A., Zheng, M., Wang, X., Cheng, R., Zhang, T, *Journal of Catalysis*, 225, 307-315, 2004.