

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA

BRUNA RODRIGUES FERREIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORS: Cu/NaY e
Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃. VISANDO A APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-
ÁGUA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2016

BRUNA RODRIGUES FERREIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES: Cu/NaY e
Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃. VISANDO A APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-
ÁGUA**

Trabalho de conclusão de curso apresentando à disciplina de TCC 2, do Curso Superior de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Roberta Carolina P. Rizzo Domingues

CURITIBA

2016

BRUNA RODRIGUES FERREIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES: Cu/NaY e
Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃. VISANDO A APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE DESLOCAMENTO
GÁS-ÁGUA**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Profa. Dra. Érika Pereira Felix
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, UTFPR

Membro 2 – Profa. Dra. Marcela Mohallem Oliveira
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, UTFPR

Orientadora – Profa. Dra. Roberta Carolina P. Rizzo Domingues
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, UTFPR

Coordenadora de Curso – Profa. Dra. Danielle Caroline Schnitzler

Curitiba, 04 de abril de 2016.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus, por ser essencial em minha vida, permitindo com que tudo isso acontecesse. Por ter me dado fé, perseverança, sabedoria para conquistar os meus objetivos e vencer as minhas dificuldades e por me ensinar que tudo tem o momento certo.

Agradeço enormemente a minha orientadora, Prof^a. Dra. Roberta Carolina P. Rizzo Domingues, pela oportunidade, por seus ensinamentos, paciência, confiança e dedicação de seu tempo no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Vander de Freitas Mello por nos permitir a utilização do equipamento de adsorção e dessorção de N₂; o professor Eduardo Lemos de Sá, pelo fornecimento de nitrogênio líquido e ao técnico Alexandre José Gonçalves, pela realização das análises de difração de raios X e Microscopia eletrônica de varredura.

As professoras Erika Pereira Felix e Marcela Mohallem Oliveira, por aceitarem participar da minha banca e pelas sugestões de melhoria do trabalho.

Agradeço a todos os professores que durante muito tempo me proporcionaram o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi), pela estrutura que oportunizaram a realização deste curso.

Não posso deixar de agradecer a minha família, pela capacidade de acreditar e investir em mim. Obrigada principalmente pela paciência e por terem compreendido a minha ausência na correria de cada semestre. Agradeço pelo incentivo, pela força e principalmente pelo carinho.

Ao Jansen Wonsovicz Ferreira, pessoa com quem amo partilhar a minha vida. Obrigada pelo incentivo e por nunca deixar que eu desistisse. Pela paciência em me esperar ao longo desses dois anos, pela força e apoio que você me dá todos os dias mesmo longe. E principalmente obrigada por acreditar em mim, por acreditar na gente e no nosso futuro.

Aos meus amigos Ana Sara Araújo, Ana Roberta Soares, Luis Schroeder, Patricia Balestrin e Tais Filipe, pela cumplicidade ao longo do percurso acadêmico. Tenho certeza que sem a ajuda de vocês, tudo teria sido mais difícil.

A todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.

RESUMO

FERREIRA, Bruna R. **Síntese e caracterização dos catalisadores: Cu/NaY e Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃, visando aplicação na reação de deslocamento gás-água.** 2016. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015

A emissão de gases tóxicos provenientes da combustão incompleta da biomassa tem sido um dos grandes problemas enfrentados pela população e o meio ambiente nos dias atuais, sendo que dentre os poluentes gasosos está o monóxido de carbono, o qual pode causar grandes danos à saúde quando inalado. Este gás pode ser eliminado do meio ambiente através da reação de deslocamento gás-água (*water gas shift reaction*), a qual tem como objetivo converter o monóxido de carbono em gás carbônico, sendo este um gás menos tóxico para a saúde. No entanto, para que esta reação se processe é necessário à utilização de um catalisador, sendo a caracterização deste, de grande importância para justificar alguma das principais propriedades, tais como: morfologia, cristalinidade e análise textural. Com base nisto, o presente estudo teve como propósito a síntese e a caracterização de dois catalisadores: Cu/NaY e Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃, ambos contendo a mesma fase ativa, mas com suportes distintos. Os mesmos foram preparados em forma de triplicata para o estudo da repetibilidade. O cobre como fase ativa já é empregada no catalisador comercial utilizado para esta reação, por apresentar elevada atividade catalítica e ser ao mesmo tempo viável economicamente. A síntese foi realizada por meio do método de impregnação úmida do metal, na zeólita NaY e no pentóxido de nióbio com alumina, partindo de uma solução de nitrato de cobre trihidratada (Cu(NO₃)₂.3H₂O). E a caracterização dos catalisadores realizada através de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado à um espectrômetro de dispersão de energia (EDS), difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e adsorção/dessorção de N₂. Os resultados das análises evidenciaram as características distintas entre os dois catalisadores, comprovando a influência dos suportes. Também se obteve valores semelhantes para as triplicatas comprovando a boa repetibilidade da síntese. A comparação entre os resultados de caracterização mostra que o Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃ foi o qual apresentou propriedades mais semelhantes ao catalisador comercial W230, o que o torna promissor para a aplicação na reação, porém para o Cu/NaY, os resultados identificaram ótimas propriedades catalíticas, como alta área superficial.

Palavras-chave: Monóxido de carbono. Reação de deslocamento gás-água. Cu/NaY. Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃. Impregnação úmida. Caracterização.

Aluna

Bruna Rodrigues Ferreira

Orientadora

Profa. Dra. Roberta Carolina P. Rizzo Domingues

ABSTRACT

FERREIRA, Bruna R. **Synthesis and characterization of catalysts: Cu / NaY and Cu / Nb₂O₅ / Al₂O₃, aiming application in gas-shift reaction water.** 2016. Completion of course work (Bachelor of Chemistry) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba 2015.

The emission of toxic gases from the incomplete combustion of biomass has been one of the major problems faced by the population and the environment today, and among the gaseous pollutants are carbon monoxide, which can cause major damage to health when inhaled. This gas can be eliminated from the environment by the water gas shift reaction, which aims to convert carbon monoxide into carbon dioxide, which is a less toxic gas to health. However, for this reaction to proceed it is necessary to use a catalyst, and the characterization thereof, of great importance to justify some of the key properties, such as : textural analysis, crystallinity and morphology. Based on this, the present study had as purpose the synthesis and characterization of two catalysts: Cu/NaY and Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃, both containing the same active phase, but with different supports. They were prepared in triplicate as for the study of repeatability. The copper as active phase, is already employed in the commercial catalyst used for this reaction, since it has high catalytic activity and be both economically viable. The synthesis carried out by means of wet impregnation of the metal, the zeolite NaY and niobium pentoxide with alumina starting from a solution of trihydrate copper nitrate (Cu(NO₃)₂.3H₂O). The characterization of the catalysts was performed by analysis of scanning electron microscopy (SEM) coupled to an energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy by Fourier transform (FT-IR) and N₂ adsorption / desorption. The analysis results show the different characteristics between the two catalysts, proving the influence of the supports. Also obtained similar values for triplicates proving the good repeatability of synthesis. The comparison between characterization results showed that Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃ was which had properties more similar to the commercial catalyst W230, which makes it promising for application in the reaction, but for Cu/NaY, the results indicate optimum properties catalytic, such as high surface area.

Keywords : Carbon monoxide. Water gas shift reaction. Cu/NaY. Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃. Wet impregnation. Caractérisation.

RÉSUMÉ

FERREIRA, Bruna R. **Synthèse et caractérisation de catalyseurs: Cu/NaY et Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃, visant l'application dans la réaction de conversion du gaz à l'eau, appelée également *Shift Conversion***. 2016. Travail de fin d'études. (Licence en chimie) – Universidade Tecnológica do Paraná. Curitiba 2015.

L'émission de gaz toxiques de la combustion incomplète de la biomasse a été l'un des principaux problèmes rencontrés par la population et l'environnement d'aujourd'hui. Parmi les polluants gazeux, il y a le monoxyde de carbone, ce qui peut causer des dommages importants à la santé en cas d'inhalation. Ce gaz peut être éliminé de l'environnement par la réaction de conversion du gaz à l'eau (*water gas shift reaction*), qui vise à convertir le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone qui est un gaz moins toxiques pour la santé. Cependant, pour cette réaction de se poursuivre, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur, et la caractérisation de celui-ci, est d'une grande importance pour justifier certaines des propriétés clés, telles que : la texture, la cristallinité et la morphologie. Sur cette base, la présente étude avait pour but la synthèse et la caractérisation de deux catalyseurs: Cu/NaY et Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃, contenant tous deux de la même phase active, mais avec différents supports. Ils ont été préparés en triple exemplaire que pour l'étude de la répétabilité. Le cuivre en tant que phase active, est déjà employé dans le catalyseur commercial utilisé pour cette réaction, car il a une activité catalytique élevée et être à la fois viable économiquement. La synthèse a été effectuée au moyen d'une imprégnation humide du métal, dans la zéolithe NaY et du pentoxyde de niobium avec d'alumine à partir d'une solution de nitrate de cuivre trihydrate (Cu(NO₃)₂.3H₂O). La caractérisation des catalyseurs a été effectuée par analyse par microscopie électronique à balayage (SEM) couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS), diffraction des rayons X (DRX), par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et N₂ d'adsorption / désorption. Les résultats des tests ont montré que les deux catalyseurs, ont des différentes caractéristiques, ce qui prouve l'influence des supports. En outre les valeurs similaires obtenu pour les triplicats prouvant la bonne répétabilité de la synthèse. La comparaison entre les résultats de caractérisation montrent que le Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃ a qui avait des propriétés similaires au catalyseur commercial W230, ce qui le rend prometteur pour l'application dans la réaction, mais pour Cu/NaY, les résultats indiquent des propriétés optimales catalytique, comme par exemple la grande surface.

Mots-clés : Monoxyde de carbone. Réaction de conversion gaz à l'eau. Cu/NaY. Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃. L'imprégnation humide. Caractérisation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 : Unidades estruturais básicas das zeólitas. A) Tetraedro com um átomo de Si (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. B) Tetraedro com átomo de Al, o Si é ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al.	24
Figura 2 : Representação da formação estrutural de zeólitas do tipo: sodalita (SOD), LTA, faujasita (FAU) e faujasita hexagonal (EMT)	25
Figura 3 : Etapas básicas para construção da zeólita Y.	27
Figura 4 : A) Estrutura cristalina da Zeólita Y	27
Figura 5 : Esquema estruturais do Nb ₂ O ₅ a) TT-fase b) T-fase e c) H-fase	29
Figura 6 : Fluxograma do método de impregnação úmida.....	32
Figura 7 : Ilustração das entidades que compõem um material.	33
Figura 8 : Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV.....	34
Figura 9 : Micrografia de Varredura da zeólita Y comercial, na ampliação de a) 20.000x (Fonte: Bortolatto, 2014) e b) 10.000x. Fonte: Boschetto, 2012, modificado	35
Figura 10 : Micrografia de Varredura do Nb ₂ O ₅ , na ampliação de a) 20.000x (Fonte: Própria), b) 2.000x (Fonte: Martins, A. D.; Costa, L. L., modificados)	35
Figura 11 : Micrografia de Varredura, na ampliação de 10.000x da alumina	36
Figura 12 : Micrografia de Varredura, na ampliação de 10.000x do CuO	36
Figura 13 : Corte num reticulo cubico esquemático e representação de diversos planos de repetição sistemática com respectiva distancias interplanares d, detectáveis por difração de raios X.....	37
Figura 14 : Padrões de DRX da zeólita NaY	39
Figura 15 : Padrão de DRX do ácido niobico e do TT-Nb ₂ O ₅	39
Figura 16 : Padrões de DRX da α -Alumina	39
Figura 17 : Padrão de DRX do CuO	39
Figura 18 : Perfil de difração de raios X (A) precursor do catalisador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (B) catalisador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ calcinado. Fonte: Melián-Cabrera, M. 2002, modificado	40
Figura 19 : Funcionamento do FTIR.	41
Figura 20 : Tipos de isotermas de adsorção	43
Figura 21 : Tipos de histerese.....	44
Figura 22 : Esquema das amostras de catalisadores que foram sintetizados.	47
Figura 23 : Etapas para a síntese dos catalisadores	48
Figura 24 : A) <i>Pellets</i> do catalisador Cu/NaY. B) <i>Pellets</i> dos catalisadores Cu/Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ 51	
Figura 25 : Catalisadores após a calcinação A) Cu/NaY B) Cu/Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	52

Figura 26 : Micrografias de Varredura do catalisador Cu/NaY, sendo 1) Amostra 1, 2) Amostra 2 e 3) Amostra 3. As imagens correspondem a ampliação de a) 20.000x e b) 4.000x.....	53
Figura 27 : Micrografias de Varredura do catalisador Cu/Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , sendo 1) Amostra 4, 2) Amostra 5 e 3) Amostra 6. As imagens a) correspondem a ampliação de 20.000x e b) de 4.000x	54
Figura 28 : Micrografia de Varredura do catalisador W230 comercial, na ampliação de a) 20.000x (Fonte: Própria) e b) 4.000x (Fonte: Própria)	55
Figura 29 : Mapeamento de distribuição de elementos (MAP), com ampliação de 4000x do catalisador Cu/NaY – Amostra 1 – Ponto 1	56
Figura 30 : Mapeamento de distribuição de elementos (MAP), com ampliação de 4000x do catalisador Cu/Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ – Amostra 4 – Ponto 1	56
Figura 31 : Mapeamento de distribuição de elementos (MAP), com ampliação de 4000x do catalisador W230 comercial.....	57
Figura 32 : DRX obtido das amostras do catalisador Cu/NaY, com os respectivos padrões fornecidos pelo banco de dados ICDD.	60
Figura 33 : DRX obtido das amostras do catalisador Cu/Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , com os respectivos padrões fornecidos pelo banco de dados ICDD.	63
Figura 34 : DRX das amostras do catalisador comercial W230.....	66
Figura 35 : Espectro de FT-IR das amostras do catalisador Cu/NaY e da Zeólita NaY	67
Figura 36 : Espectro de FT-IR das amostras do catalisador Cu/Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ e da Nb ₂ O ₅ calcinado.....	68
Figura 37 : Espectro de FT-IR do catalisador comercial W230	69
Figura 38 : Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ do catalisador Cu/NaY	71
Figura 39 : Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ do catalisador Cu/Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	72
Figura 40 : Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ do catalisador W230.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 : Classificação das zeólitas em relação ao tamanho dos poros	25
Tabela 2 : Espécies de nióbia aquoso na faixa de pH de 14,5 a 0,55	29
Tabela 3 : Estruturas da alumina.....	30
Tabela 4 : Propriedades físico-químicas e alguns métodos utilizados para caracterização de materiais	33
Tabela 5 : Sistema de cristais	38
Tabela 6 : Classificação dos poros segundo seu diâmetro.	43
Tabela 7 : Relação dos catalisadores e suas composições teóricas	47
Tabela 8 : Composição mássica de cada elemento na análise de EDS	58
Tabela 9 : Razão Si/Al para as amostras dos catalisadores de Cu/NaY	59
Tabela 10 : Dados das linhas de difração do catalisador Cu/NaY	61
Tabela 11 : Tamanho dos cristalitos das amostras do catalisador Cu/NaY.....	62
Tabela 12 : Dados das linhas de difração do catalisador Cu/Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	64
Tabela 13 : Tamanho dos cristalitos das amostras do catalisador Cu/Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	65
Tabela 14 : Resultado da análise de Adsorção/Dessorção de N ₂	70

LISTA DE SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
CH	Metano
COHb	Carboxihemoglobina
DAFIS	Departamento Acadêmico de Física
DAQBi	Departamento de Química e Biologia
DRX	Difração de Raios X
DS	Departamento de Solos
EDS	Espectrômetro de Dispersão de Energia
EMT	Faujasita hexagonal
FAU	Faujasita
FT-IR	Infravermelho com Transformada de Fourier
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
Hb	Hemoglobina
HK	Método Horvath e Kawazoe
HTS	<i>High Temperature Shift</i>
LTS	<i>Low Temperature Shift</i>
MAP	Mapeamento de distribuição de elementos
MATCH!	<i>Phase Identification from Powder Diffraction.</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OMS	Organização Mundial da Saúde
PSD	Distribuição do tamanho de poros
SCA	Setor de Ciências Agrárias
SOD	Sodalita
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
WGSr	<i>Water gas shift reaction</i>

LISTA DE SUBSTÂNCIAS

Al_2O_3	Óxido de Alumínio/Alumina
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
Cu	Cobre
H_2	Hidrogênio
H_2O	Água
KBr	Brometo de Potássio
NaY	Zéolita NaY
N_2	Nitrogênio
Nb_2O_5	Pentóxido de Níbio
O_2	Oxigênio
Pd	Paládio
Pt	Platina
Rh	Ródio
ZnO	Óxido de Zinco

1. SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	JUSTIFICATIVA.....	17
3.	OBJETIVO.....	18
3.1	OBJETIVO GERAL.....	18
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
4.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
4.1	COMBUSTÃO	19
4.2	MONÓXIDO DE CARBONO (CO).....	19
4.2.1	Legislação.....	20
4.3	REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GAS-AGUA.....	21
4.4	CATALISADORES.....	22
4.4.1	Catalisadores e Reação de Deslocamento gás-água	23
4.5	SUPORTES.....	24
4.5.1	Zeólitas	24
4.5.2	Pentóxido de Nióbio (Nb ₂ O ₅)	27
4.5.3	Oxido de Alumínio (Al ₂ O ₃).....	30
4.6	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	31
4.6.1	Método da Impregnação	31
4.7	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	32
4.7.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a um Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS)	33
4.7.2	Difração de Raios X (DRX).	36
4.7.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ...	40
4.7.4	Análises de Adsorção/Dessorção de N ₂	41
5	METODOLOGIA	47
5.1	SÍNTESES DOS CATALISADORES.....	47
5.1.1	Preparação do pentóxido de nióbio (Nb ₂ O ₅).	47
5.1.2	Preparo dos catalisadores.	47

5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	48
5.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a um Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS)	48
5.2.2	Difração de Raios X (DRX)	49
5.2.3	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) ...	49
5.2.4	Análises de Adsorção/Dessorção de N ₂	50
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
6.2	SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	51
6.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	52
6.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a um Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS).	52
6.3.2	Difração de Raios X (DRX)	60
6.3.3	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) ...	67
6.3.4	Análises de Adsorção/Dessorção de N ₂	69
7.	CONCLUSÃO	74
8.	REFERÊNCIAS	76

1. INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis fósseis em escala mundial tem gerado efeitos nocivos ao meio ambiente como o aquecimento global e a poluição atmosférica, sendo que grande parte dos agravos à saúde da população, é causada pelos altos níveis de poluição vivenciados atualmente (Manzoli, 2009).

Dentre os poluentes gasosos está o monóxido de carbono (CO), um gás tóxico e corrosivo produzido a partir da combustão incompleta de hidrocarbonetos (Narasimharao *et al.*, 2015), é um dos principais componentes da poluição gerada a partir de veículos, fumaça de tabaco, fogão a gás e sistemas de aquecimento (Raub, 1999). Esta substância é conhecida pelo seu efeito letal quando inalada, pois, combina-se com a hemoglobina do sangue diminuindo a capacidade de oxigenação do organismo, além de estar diretamente ligado ao aumento do efeito estufa devido à conversão de CO₂ (Narasimharao *et al.*, 2015).

Estudos epidemiológicos têm relatado associações do monóxido de carbono ambiente com a mortalidade diária e a morbidez de doenças cardiovasculares (Chen *et al.*, 2011), sendo este um dos principais motivos para eliminação deste gás, das correntes de ar respiráveis.

Uma das principais rotas para a eliminação do monóxido de carbono, é a reação de deslocamento gás-água, também conhecida como *water gas shift reaction* (WGSR), a qual tem como objetivo converter o monóxido de carbono em gás carbônico (CO₂), um gás menos tóxico para a saúde. (Choi *et al.*, 2003). Atualmente é crescente o desenvolvimento dos catalisadores que promovem esta reação, e vários estudos tem como objetivo a procura de melhoria das propriedades daqueles já existentes ou até mesmo a formulação de novos catalisadores.

Diversos catalisadores têm sido testados, e as fases ativas são desde metais nobres como a platina (Pt) e o rutênio (Rh); até metais não nobres como o cobre (Cu) (Marques *et al.*, 2005). Mas apesar do desempenho superior dos metais nobres, o alto custo e a disponibilidade limitada deles restringem a sua aplicação na indústria. Com isso, do ponto de vista das aplicações práticas, a utilização do metal cobre (Cu), mais barato, é uma opção preferível. (Li *et al.*, 2015),

Atualmente, uma variedade de catalisadores à base de Cu foi desenvolvida para a reação de oxidação, sendo relatado, como suporte catalítico, o uso de aluminas, zeólitas, dentre muitos outros óxidos (Marques *et al.*, 2005). Verificou-se que a atividade dos catalisadores de Cu está fortemente relacionada com a dispersão de Cu e a interação metal-suporte, que são significativamente afetadas pelo método de preparação e pela natureza do suporte catalítico. (Li *et al.*, 2015).

Uma boa dispersão do metal sobre o suporte pode ser obtida por meio do método de impregnação úmida, no qual os catalisadores assim preparados apresentam uma maior

atividade catalítica. Este método consiste em adicionar ao suporte, um volume superior ao seu volume de retenção, contendo a quantidade de metal desejada (Araújo, 2006); com isso o metal irá se depositar sobre a superfície do suporte (Silva, *et al* 2008).

Para se relacionar o desempenho de um catalisador, em uma dada reação, com o método empregado na sua preparação, é necessário obter algumas informações sobre a sua estrutura. As características consideradas essenciais são obtidas através da caracterização do catalisador, onde é possível identificar propriedades como: morfologia; estrutura porosa; estabilidade térmica, química e mecânica; acidez superficial; dispersão e localização do metal; componentes ativos; dentre outros (Silva, *et al* 2008).

As técnicas empregadas para a caracterização de catalisadores são de suma importância para as análises, sendo uma área de crescente interesse devido à necessidade de seleção adequada do material baseado no desempenho do sistema em estudo (Mansur, 2012). Existem inúmeras técnicas, sendo assim necessário enfatizar que no presente estudo serão abordadas apenas algumas delas.

2. JUSTIFICATIVA

A motivação para o presente estudo, está na crescente busca por catalisadores que sejam cada vez mais eficientes e principalmente viáveis economicamente. A escolha dos catalisadores envolvidos na reação de deslocamento gás-água deve-se ao fato desta reação possuir uma relevância tecnológica considerável na oxidação preferencial do monóxido de carbono.

O gás monóxido de carbono está presente no ar atmosférico, devido a emissões provenientes da exaustão de automóveis, sistemas de aquecimentos, fumaça de tabaco dentre outros, prejudicando assim a qualidade do ar respirado. Além deste gás ser um poluente atmosférico, devido as suas propriedades como cor e odor, ele é de difícil percepção, e quando inalado, pode causar inúmeros danos à saúde. Com isto, percebe-se a necessidade da eliminação deste poluente das correntes gasosas.

São inúmeros os estudos envolvendo catalisadores, porém existe uma escassez no meio acadêmico, quando se utilizada como suporte catalítico para esta reação, a zeólita Y e o nióbio, sendo este um dos motivos por optar-se por eles. Uma outra vantagem é a abundância de Nióbio que o Brasil apresenta, sendo ele o maior produtor mundial deste elemento, com 60% da produção total (Novak, I.; Ziokek, M., 2009). O cobre foi escolhido como fase ativa, devido ao seu baixo custo, alta atividade e seletividade de oxidação do CO, e também por ser a fase ativa empregado nos catalisadores comerciais.

Com base no exposto, procurou-se no presente trabalho analisar as características dos dois suportes distintos, porém impregnados com a mesma fase ativa, com o objetivo de obter uma nova alternativa catalítica para a reação de deslocamento gás-água. As características serão comparadas com as do catalisador comercial para se verificar a viabilidade e eficiência dos catalisadores sintetizados.

As técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X, Infra Vermelho por Transformada e Fourier (FTIR) e Adsorção/Dessorção de N₂, foram selecionadas para a determinação das propriedades dos catalisadores por serem técnicas de fácil operação, por oferecem resultados confiáveis e devido as suas disponibilidades.

3. OBJETIVO

3.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a análise comparativa das propriedades de dois catalisadores que foram sintetizados, Cu/NaY e o Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃, com aquelas do catalisador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃, já empregado na reação de deslocamento gás água.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Visando atingir o objetivo principal, alguns objetivos específicos foram requeridos, entre eles:

- Promover a síntese dos catalisadores Cu/NaY e Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃, por meio do método de impregnação úmida com metal cobre, nos suportes zeólita NaY e pentóxido de nióbio com alumina;
- Caracterizar os catalisadores sintetizados
- Analisar e comparar os resultados obtidos, avaliando a repetibilidade das triplicatas de cada catalisador pelo método de comparação.
- Comparar as propriedades dos catalisadores sintetizados com aquelas do catalisador comercial.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.

4.1 COMBUSTÃO

A combustão é um processo químico pelo qual um material reage rapidamente com o oxigênio do ar produzindo luz e calor intenso. Ela é a maior fonte de produção de gases tóxicos, material particulado e gases do efeito estufa no planeta, sendo que exposição dos seres vivos a muitos desses elementos pode produzir, a curto e em longo prazo efeitos deletérios à saúde (Arbex, M. *et al*, 2004).

A combustão pode ser completa ou incompleta. A combustão do material é completa ou perfeita quando o hidrogênio e carbono do material são totalmente oxidados a dióxido de carbono e água, conforme Equação 1. Porém isso acontece somente sob condições ideais. Já combustão incompleta ocorre quando o combustível não encontra quantidades necessárias de ar para a sua queima e nem temperaturas ideais, ocorrendo uma queima imperfeita com geração de poluentes com compostos não oxidados totalmente, sendo eles: o monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, material particulado, hidrocarbonetos, dentre outros. A Equação 2 ilustra o processo de combustão incompleta (Arbex, 2004)(Rocha, J. *et al*, 2009).



Os compostos derivados da combustão são encontrados na fumaça, a qual apresenta partículas respiráveis e gases. Os produtos emitidos durante a queima da biomassa dependem da eficiência da combustão (proporção de carbono liberado como dióxido de carbono, dividido pela soma do dióxido de carbono e do monóxido de carbono), está por sua vez depende das características físicas e químicas do ecossistema associadas com fatores do meio ambiente (umidade, temperatura, velocidade e direção dos ventos), tipo de ignição e composição do combustível (Arbex, M. *et al*, 2004))(Rocha, J. *et al*, 2009).

4.2 MONÓXIDO DE CARBONO (CO)

O monóxido de carbono é um gás incolor e inodoro, e dependendo da concentração no ar respirado, ele pode ser venenoso para os seres humanos. Como ele não é irritante e é imperceptível, a exposição muitas vezes não é reconhecida, sendo a toxicidade aguda deste gás comumente mal diagnosticada (Levy, 2015).

As fontes de monóxido de carbono exteriores, incluem a exaustão de veículos que respondem por cerca de 89 % das emissões (Flachsbart, 1999), as caldeiras de vapor, os processos industriais e a disposição de resíduos sólidos. Já as fontes interiores estão relacionadas ao fumo do tabaco (a partir de cigarros, charutos e narguilé), fogões a gás, aquecedores, fogões a carvão ou lenha, e uso indevido de geradores e grelhas a carvão vegetal (Levy, 2015).

Os níveis de monóxido de carbono variam no tempo e no espaço ao redor do mundo, devido a fatores latitudinais e sazonais. As médias globais de nível de fundo mostram cerca de 130 ppb no hemisfério norte e 50 ppb no hemisfério sul (Flachsbart, 1999). E mesmo a exposição ao monóxido de carbono ocorrendo durante todo o ano, os picos de intoxicações ocorrem principalmente nos meses de inverno devido ao aumento do uso de dispositivos de aquecimentos em espaços fechados e aos fenômenos de inversão térmica. (Levy, 2015).

4.2.1 Legislação

Os objetivos da qualidade do ar de um país são representados por normas ou diretrizes que definem uma “exposição segura” do ar para a sua população (Flachsbart, 1999). A Organização Mundial da Saúde (OMS) estabeleceu diretrizes para a exposição ao monóxido de carbono ponderada no tempo a fim de evitar toxicidade. A OMS recomenda limitar a exposição a 9 ppm de CO durante 8 h, 35 ppm de CO durante 1 h, 52 ppm de CO, durante 30 min, e 87 ppm de CO para 15 min. Estes valores são os mesmos da resolução do CONAMA nº003/1990.

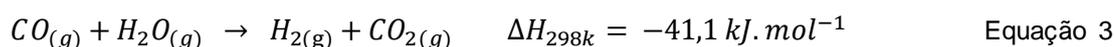
Quando o monóxido de carbono é inspirado ele difunde-se rapidamente através da membrana capilar alveolar (Levy, 2015), formando um complexo lentamente reversível com a hemoglobina (Hb), conhecido como carboxihemoglobina (COHb) (Raub, 01999). Os limites acima foram determinados com base na previsão de que os níveis de COHb não ultrapassaria 2,5% quando um adulto saudável estivesse exposto a esforço moderado durante a exposição. (Levy, 2015).

A afinidade da hemoglobina com o monóxido de carbono é 240 vezes maior do que para o oxigênio. (Levy, 2015). Assim, os resultados evidentes de toxicidade do monóxido de carbono é a distribuição prejudicada de oxigênio no organismo, que podem interferir com a respiração celular e provocar hipóxia dos tecidos. A quantidade de COHb formado depende da concentração e duração da exposição ao monóxido de carbono, da pressão ambiente, do estado de saúde, e do metabolismo específico do indivíduo exposto (Raub, 1999), e esse complexo pode ser revertido com a alteração do pH do organismo.

4.3 REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA

A reação de deslocamento gás-água ou reação shift (WGSR – *Water Gas Shift Reaction*), foi descoberta pelo físico italiano Felice Fontana, em 1780 (Reddy, G.; Smirniotis, P., 2015), e é um dos processos catalíticos mais antigos utilizados na indústria química. É uma reação de grande importância em muitos processos industriais tais como: a reforma de vapor do gás natural, metanação e produção de hidrogênio. Esta reação também é uma das reações mais significativas no processo de gaseificação, onde materiais carbonosos são convertidos em produtos gasosos que podem ser usados para produção de energia. (Smith, B., 2010); (Cong, V. T. *et al* 2016).

Ela consiste em uma reação reversível e exotérmica entre o monóxido de carbono e água, tendo como produto o dióxido de carbono e o hidrogênio, conforme Equação 3 (Reddy, G.; Smirniotis, P., 2015).



O hidrogênio (H₂) é um importante gás industrial usado para diversas aplicações tais como a síntese da amônia e metanol, como agente redutor de minérios de ferro, reação de hidrogenação e reforma catalítica de nafta e petróleo e, atualmente, está sendo empregado na alimentação direta de células a combustível como fonte alternativa de energia. (Alcântara, 2006)

O gás dióxido de carbono (CO₂), é um gás do efeito estufa pelo qual há interesse ambiental pela sua captura e armazenamento em reservatórios seguros. Ele vem agregando valor na indústria de petróleo a partir de sua utilização em projetos de melhoria de recuperação de petróleo em campos maduros, nos quais o CO₂ injetado é dissolvido e desloca o óleo aprisionado nos poros das rochas para fora e parte deste gás passa a ocupar este espaço, permanecendo armazenado com segurança. (Alcântara, 2006) (Bressan, 2008).

A reação *shift* é conduzida basicamente em dois estágios, sendo que o primeiro é a chamada reação de deslocamento gás-água de altas temperaturas (HTS – High Temperature Shift) e o outro estágio é denominado reação de deslocamento gás-água de baixas temperaturas (LTS – Low Temperature Shift). O primeiro estágio da reação *shift* ocorre entre 350-450°C; onde o nível de CO é reduzido de 8-10% para níveis menores de 3-5%. O segundo estágio reduz este nível para 0,3-1% CO, operando a temperatura de 180-240°C (Mattos, 2010). Porém, em geral, existe uma temperatura ótima para esta reação, que está entre 200 e 280°C (Tanaka *et al.*, 2003).

Os catalisadores para esta reação devem apresentar atividade entre 200-400°C. Como a reação é exotérmica, então a conversão máxima no equilíbrio é atingida em temperaturas

baixas, mas são necessárias altas temperaturas para se alcançar velocidades para fins industriais, porque os gases reagentes não estão ativos o suficiente para alcançar o equilíbrio químico a baixas temperaturas, assim a reação é favorável cineticamente a temperaturas elevadas (Mattos, 2010).

4.4 CATALISADORES

Os catalisadores são a chave para as transformações químicas. A síntese industrial e quase todas as reações biológicas, requerem catalisadores. Além disso, eles são a tecnologia mais importante na proteção do ambiente, isto é, na prevenção de emissões (Hagen, J. 2015).

Segundo a definição de Ostwald 1895, a qual ainda hoje é válida, “um catalisador acelera uma reação química, sem afetar a posição do equilíbrio”. Sendo que além disto, o catalisador tem uma outra propriedade de grande importância industrial: ele pode influenciar na seletividade de uma reação química (Hagen, J. 2015).

Em teoria, um catalisador ideal não seria consumido, mas isto não é o caso na prática. Devido à concorrência de reação, o catalisador sofre modificações químicas, e a sua atividade torna-se menor (desativação do catalisador). Assim, o catalisador deve ser regenerado ou substituído eventualmente (Hagen, J. 2015).

O número de catalisadores conhecidos hoje podem ser classificados de acordo com vários critérios: composição, área de aplicação, modo de preparo ou estado de agregação. Este último é a classificação mais utilizada, no qual existe dois grandes grupos: (Hagen, J. 2015).

- Catalisadores Homogêneos: são geralmente compostos químicos ou complexos de coordenação, o qual, em conjunto com os reagentes, estão molecularmente dispersos no meio de reação.
- Catalisadores Heterogêneos: são aqueles que quando em conjunto com os reagentes, encontram-se em fases distintas. Neste caso geralmente os catalisadores são sólidos e os reagentes são gases ou líquidos.

Há também formas intermediárias, tais como catalisadores homogêneos ligados a sólidos, conhecidos como catalisadores imobilizados, onde a substância cataliticamente ativa é aplicada a um material de suporte que tem uma grande área de superfície e é geralmente poroso. Porém de longe, os catalisadores mais importantes são os catalisadores heterogêneos (Hagen, J. 2015).

Os catalisadores são desenvolvidos visando sua aplicação em uma reação específica, e um bom catalisador tem que reunir algumas propriedades fundamentais, tais como:

- Morfologia;

- Resistência mecânica: resistências ao atrito, a friabilidade e ao esmagamento;
- Estabilidade térmica: em algumas reações endotérmicas ou exotérmicas, uma boa condutividade térmica permite diminuir o gradiente de temperatura, favorecendo as transferências de calor;
- Regenerabilidade;
- Reprodutibilidade;
- Preço: mesmo que um catalisador possua todas as características citadas nos itens anteriores, ainda assim, ele precisa ter um custo de produção atrativo industrialmente. (Silva, *et al* 2008)

4.4.1 Catalisadores e Reação de Deslocamento gás-água

É relatado que a atividade da reação de deslocamento gás-água depende de um número de fatores, como por exemplo, da natureza do metal utilizado como catalisador, pois este favorece a absorção/dessorção dos reagentes e produtos assim como a decomposição de intermediários. Por outro lado, já é aceito na comunidade científica que o suporte também participa da reação, e que a estrutura do suporte pode afetar a adsorção dos reagentes e as propriedades catalíticas do metal. Portanto a atividade dos catalisadores também está relacionada com a interação metal-suporte (Caldas, 2013), que são significativamente afetadas pelo método de preparação bem como a natureza do suporte (Li *et al.*, 2015).

Na prática, em indústria química e petroquímica, são utilizados para esta reação, desde o início da década de 1960, o catalisador ternário Cu/ZnO/Al₂O₃ (Wang C. *et al*, 2016), devido ao baixo custo, alta atividade e seletividade do Cu em relação a outros metais nas condições de baixa temperatura e baixa concentração de monóxido de carbono. As indústrias utilizam principalmente aqueles com um elevado teor de CuO (50-70 wt.%) obtidos a partir de precursores de hidroxicarbonato (Kowalik, P. *et al* 2014).

A preparação dos materiais catalíticos à escala industrial é geralmente levada a cabo por meio de co-precipitação a pH constante, com envelhecimento do precipitado no licor mãe, após a lavagem e secagem do precursor a partir da solução de sais de metal adequados, com a solução de carbonato de sódio e/ou hidróxido de sódio ou aluminato, seguido pelo tratamento térmico, que conduz à formação dos melhores materiais, com alta área de superfície de cobre ativa (Kowalik, P. *et al* 2014). Neste catalisador, o óxido de zinco é geralmente utilizado como estabilizador estrutural e promotor e o óxido de alumínio, embora inativo para esta reação, é adicionado para melhorar a dispersão do catalisador (Wagner, J. P.; Ratnasamy, C. 2009)

Geralmente este catalisador é denominado comercialmente como HiFUEL W230 ou R120 (quando utilizado para reforma de metanol). Ele é fabricado pela empresa Alfa Aesar e apresenta composição de 50,2% do metal cobre, 30,8% de óxido de zinco, 18,7% de alumina e 0,3% de outros tais como óxido de ferro III e óxido de sódio (Ferrari *et al.*, 2014).

4.5 SUPORTES

4.5.1 Zeólitas

Desde sua aplicação nos anos de 1960, como novos ácidos sólidos no craqueamento catalítico do petróleo até os dias atuais, a aplicação de catalisadores à base de zeólita no refino de petróleo e indústria petroquímica ganhou um impulso considerável. Em refinarias de óleo o impacto dos catalisadores a base de zeólitas, nomeadamente em fluido catalítico (FCC), é substancial. Na indústria química, a aplicação de catalisadores zeolíticos é claramente menor, mas no processamento de aromáticos, por exemplo, eles são utilizados extensivamente (Naber, J. E. *et al.*, 1994).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, geralmente contendo metais alcalinos ou alcalinos terrosos como contraíons. Ela é composta por tetraedros do tipo TO_4 , onde T são átomos de silício e de alumínio que se encontram nos centros dos tetraedros numa razão Si:Al que pode variar de 1 : 1 até ∞ : 1. As Figuras 1A e 1B ilustram a estrutura básica das zeólitas. (Luz, 1995) (Braga, A. A. C; Morgon, N. H., 2007)

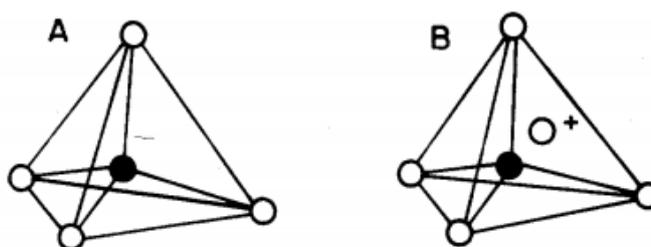


Figura 1 : Unidades estruturais básicas das zeólitas. A) Tetraedro com um átomo de Si (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. B) Tetraedro com átomo de Al, o Si é ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al.

Fonte: (Luz, 1995)

Os blocos tetraédricos de SiO_4 e AlO_4 , podem ser organizados em estruturas com truncamento octaédrico, produzindo a unidade caixa sodalita β ou supercaixa α que serve de base para a obtenção de diferentes tipos de zeólitas, como pode ser observado na Figura 2 (Xavier, 1998). A fórmula da célula unitária cristalográfica de uma zeólita é representada pela Equação 4 (Braga, A. A. C; Morgon, N. H., 2007).

$$M \frac{x}{n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot m H_2O$$

Equação 4

Onde:

M = é o cátion de valência n (geralmente metal alcalino ou metal alcalino terroso)

m = número de moléculas de água.

x + y = número total de tetraedros na célula unitária.

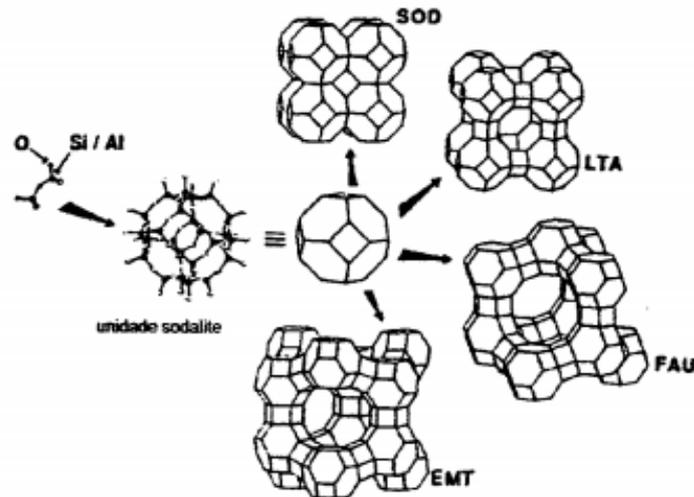


Figura 2 : Representação da formação estrutural de zeólitas do tipo: sodalita (SOD), LTA, faujasita (FAU) e faujasita hexagonal (EMT)

Fonte: (Xavier, C. 1998)

A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros que varia de uma zeólita a outra, conforme classificação da Tabela 1 (Luz, 1995).

Tabela 1 : Classificação das zeólitas em relação ao tamanho dos poros

Classificação do Poro	Estrutura	Nome	Diâmetro de Poro (Å)	Dimensionalidade
Pequeno	LTA	Zeólita A	4,1	3
	MFI	ZSM-5, TS-1	5,3 x 5,6	3
Médio	MEL	ZSM-11, TS-2	5,3 x 5,4	3
	TON	Theta-1	4,4 x 5,5	1
Grande	MOR	Mordenita	6,5 x 7,0	2
	BEA	Zeólita β	7,6 x 6,4	3
	FAU	Zeólita X, Y	7,4	3
	AET	AIPO4-8	7,9 x 8,7	1
Extra Grande	CLO	Cloverita	13,2 x 4,0	3
	VFI	VPI-5	12,1	1

Fonte : (Luna, F. J. 2001, modificado)

Além do tamanho de poros apropriado, a afinidade por água (hidrofilicidade) do substrato e da zeólita devem ser coincidentes: um substrato altamente polar não entraria nos poros de uma zeólita Y desaluminada, por exemplo. (Santos *et al.*, 2012).

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais, tais como:

- Alta área superficial e capacidade de adsorção;
- Propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- Uma estrutura que permite a criação de sítios ativos.
- Tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria;
- Uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade. (Santos *et al.*, 2012)

4.5.1.1 Zeólita faujasita

A zeólitas do tipo Y é a versão sintética da zeólita natural faujasita, apresentando uma estrutura idêntica à célula natural, a qual é constituída por 192 sítios tetraédricos por célula unitária, e é descrita como um arranjo espacial que combina dois tipos de poliedros:

- Octaedros truncados: formado pela combinação de vinte e quatro tetraedros. Essa estrutura denomina-se cavidade sodalita.
- Prismas hexagonais: formados pela união de seis anéis duplos.

A estrutura pode ser vista como a estrutura do diamante, com as cavidades sodalite desempenhando o papel de átomos de carbono, e os seis anéis duplos o papel das ligações C-C (Kaduk, J. A e Faber, J, 1995).

A estrutura dos poros é caracterizada por supercavidades α , com aproximadamente 12Å de diâmetro, que são ligadas através de janelas de cerca de 8 Å de diâmetro composta por anéis com 12 tetraedros ligados (12 aneis). Esses poros permitem o acesso de moléculas grandes, tornando esta estrutura útil em aplicações catalíticas. (Kaduk, J. A e Faber, J, 1995)

Uma representação esquemática das etapas básicas de formação da zeólita Y é mostrada na Figura 3 (Luna, F. J. 2001) e a fórmula sódica da cela da zeólita é representada pela equação 5 (Araújo, 2006), sendo a razão Si/Al igual a 2,43.



Equação 5

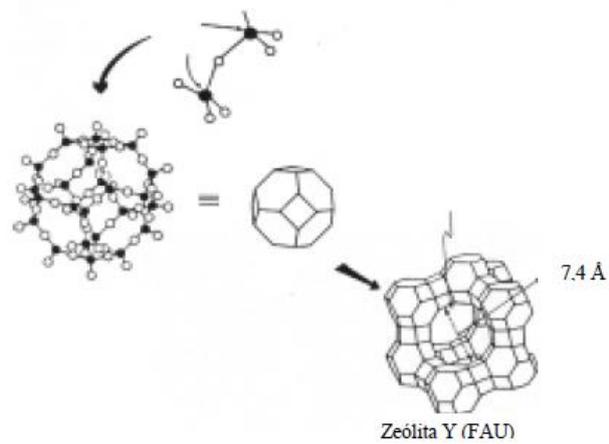


Figura 3 : Etapas básicas para construção da zeólita Y.

Fonte: Luna, F. J. 2001, modificado

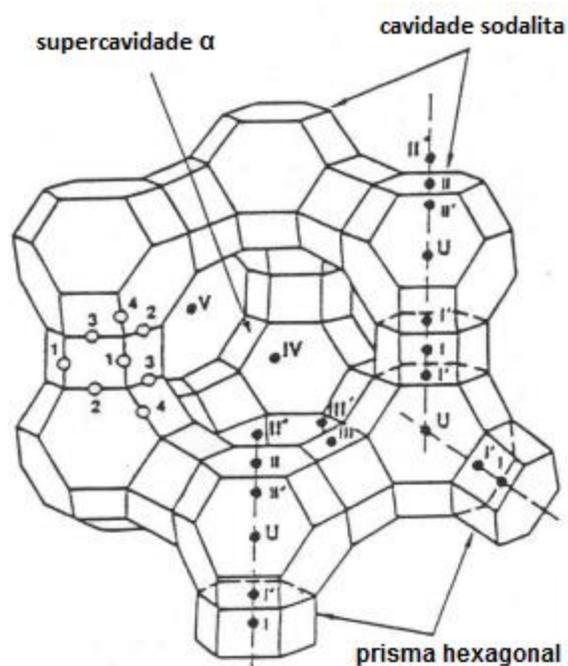


Figura 4 : A) Estrutura cristalina da Zeólita Y

Fonte: (Xavier, 1998, modificado)

O uso de zeólitas, principalmente a do tipo Y, na catálise, se aplica pelas suas características de associar atividade, seletividade e estabilidade, condições principais para se ter um catalisador eficiente. (Araújo, 2006)

4.5.2 Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5)

O pentóxido de nióbio, ou nióbia (Nb_2O_5), é um sólido insolúvel, de cor branca, sendo estável ao ar e podendo muitas vezes ser descrito como anfótero (Silva, J. B., 2010). Este

óxido possui propriedades físicas e químicas, dentre elas as propriedades redox que o tornam promissor e eficaz para a aplicação em reações de oxidação seletivas, (Jardim *et al*, 2015).

Sua ocorrência natural e sua abundância relativamente elevada na crosta terrestre, que é de aproximadamente 20 mg. Kg⁻¹, propiciam o seu uso como material de baixo custo. Porém ele não se encontra no estado livre, sendo usualmente encontrada com tântalo presente no mineral (Fe, Mn)M₂O₆ (M=Nb, Ta). Os principais países produtores de nióbia são Brasil, com 60 % da produção total, seguido por Canadá, Nigéria e Zaire (Nowak, I.; Ziolek, M. 1999).

Nos últimos anos, sistemas baseados em Nb₂O₅ tem recebido especial atenção, devido à sua atividade catalítica em vários processos químicos importantes, particularmente quando a alta acidez e tolerância à água são necessárias nos processos (Carvalho, 2009). O Nb₂O₅ tem sido extensamente utilizado como catalisador em diferentes processos, tais como no controle da poluição, oxidação seletiva, hidrogenação e desidrogenação, desidratação, hidratação, condensação, esterificação e polimerização (Silva, A. C., 2010).

Os compostos de nióbio exibem propriedades especiais, importantes para a boa qualidade do catalisador, como estabilidade, boa interação do metal suporte, que os componentes vizinhos (V, Zr, Mo) na tabela periódica não possuem. Além disso, óxidos de nióbio aumentam significativamente a atividade catalítica, a seletividade e prolongam o tempo de vida do catalisador (Bolzon; Prado, 2011). O efeito promotor e o efeito suporte do nióbio no desempenho catalítico de muitas reações são surpreendentes, nas quais as propriedades redox e ácida dos compostos de nióbio desempenha papéis importantes (Carvalho, 2009).

A nióbia existe em muitas formas polimórficas, sendo as fases mais comum TT-Nb₂O₅ (pseudo-hexagonal), T-Nb₂O₅ (orthorhombic) and H-Nb₂O₅ (monoclinic). Esta última é a fase mais estável termodinamicamente, enquanto que a fase TT-Nb₂O₅ é a menos estável. Uma fase pode se transformar em outra através da aplicação de tratamentos térmicos, em diferentes temperaturas. Sendo que o ácido nióbico amorfo pode ser convertido em TT-Nb₂O₅, à baixas temperaturas, TT-Nb₂O₅ muda quase continuamente em T-Nb₂O₅ ao ser aquecido a 600 – 800° e a fase H-Nb₂O₅ começa a surgir a temperaturas de aquecimento a cerca de 1.100°. A figura 5, ilustra a disposição dos átomos em uma célula unitária nas diferentes fases. (Zhao, Y. *et al* 2012)

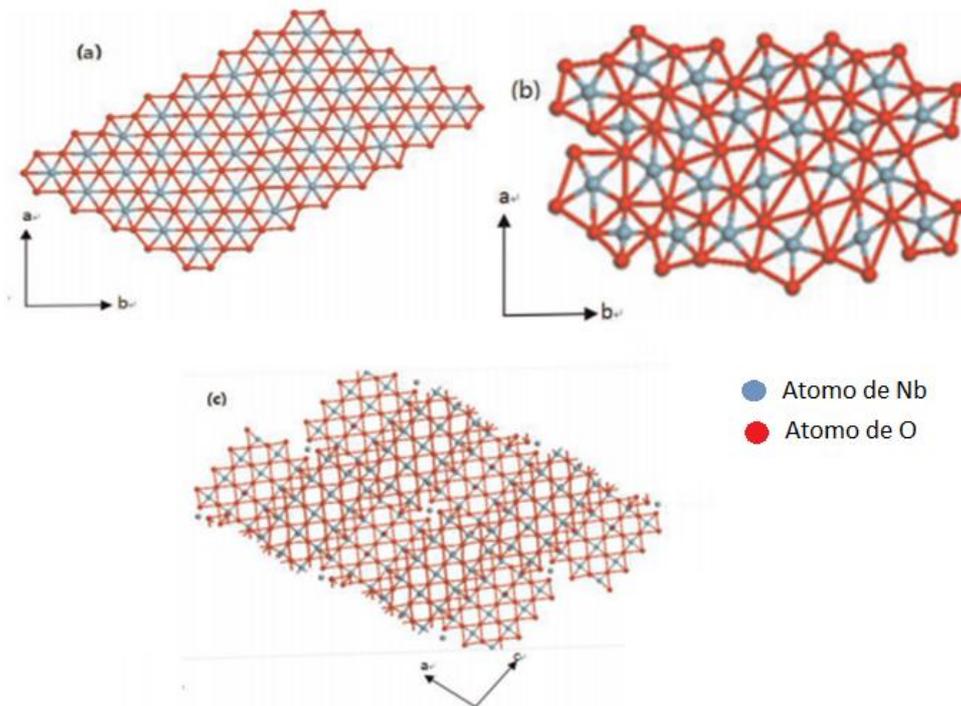


Figura 5 : Esquema estruturais do Nb_2O_5 a) TT-fase b) T-fase e c) H-fase

Fonte: (Zhao, Y. *et al* 2012, modificado)

O pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), conhecido como ácido nióbico, é obtido como um precipitado branco com uma quantidade de água indeterminada, quando os complexos solúveis do metal são hidrolisados ou quando a solução de óxido de nióbio é acidificada. O ácido nióbico é um óxido polimérico, insolúvel e parece que essa polimerização ocorre através da eliminação intermolecular da água entre unidades tais como: $\text{Nb}(\text{OH})_5$ ou $\text{NbO}(\text{OH})_3$

Diferentes tipos de espécies iônicas do óxido de nióbio estão presentes na solução aquosa, como $(\text{NbO}_2(\text{OH})_4)^{3-}$, $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$, $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{(8-x)-}$ ($x = 1, 2$ ou 3) e $\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{12-}$. Estas espécies presentes são determinadas em função do pH da solução e da concentração do óxido de nióbio, como mostra a Tabela 2. (Silva, J. B., 2010).

Tabela 2: Espécies de nióbia aquoso na faixa de pH de 14,5 a 0,55

pH da solução	Espécies
>14,5	$\text{NbO}_2(\text{OH})_4^{3-}$
14,5	$\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$
11,5	$\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{(8-x)-}$
6,5	$\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{12-}, \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
3,65	$\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{12-}, \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
0,55	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Fonte: (Silva, J. B., 2010)

4.5.3 Óxido de Alumínio (Al_2O_3)

Alumina (Al_2O_3) tem um potencial considerável para uma ampla gama de aplicações, incluindo: adsorventes, revestimento, cerâmica, catalisador e suporte do catalisador. Ela é aplicada em diversas áreas, desde a área de produção energética até área farmacêutica, isto porque ela apresenta uma boa combinação de propriedades mecânicas e elétricas (Mekasuwandumrong, O. *et al* 2008).

Em comparação com os outros óxidos, alumina tem atraído grande interesse devido ao seu tamanho de partícula finas, a área de superfície elevada, boa atividade catalítica e porque uma variedade de alumina além de possuir todos esses requisitos, são comercialmente disponíveis. Ela também pode ser produzida em diferentes percentuais de pureza e/ou formar outros compósitos cerâmicos, aprimorando suas propriedades (Mekasuwandumrong, O. *et al* 2008); (Costa, M. *et al*, 2014).

A diversidade de aplicações envolvendo alumina, está relacionada a sua vasta gama de propriedades, que por sua vez está relacionada à suas diferentes fases cristalinas. A alumina é conhecida por existir em várias estruturas metaestáveis transitórias (aluminas de transição) como as fases γ -, η -, θ -e δ -, e a forma pura mais estável termodinamicamente a α - Al_2O_3 , também chamada de coríndon, sendo esta a fase mais comum da alumina, Tabela 3 (Zhao, Y. *et al*, 2011)

Tabela 3 : Estruturas da alumina

Fases	Γ	η	θ	δ	α
Al^{3+}	Cubica	Cubica	Monoclinica	Tetragonal	Trigonal
O^{2-}	FCC (cubico de fase centrada)	HCP (hexagonal compacto)			

Fonte: (Zhao, Y. *et al*, 2011, modificado)

O óxido de alumínio é o principal componente da bauxita, que industrialmente, é purificada através do processo Bayer para a obtenção do óxido de alumínio, sendo que o tipo de alumina formada no final do processo varia de acordo com o tipo de bauxita (Constantino, V. R, L *et al*, 2002).

Apesar de ser frequentemente descrita como o minério de alumínio, a bauxita não é uma espécie de mineral propriamente dita mas um material heterogêneo formado de uma mistura de hidróxidos de alumínio hidratados ($[\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}]$, $0 < x < 1$) contendo impurezas. Os principais constituintes deste material são a gibbsita, γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$, e os polimorfos boehmita,

γ -AlO(OH), e diasprório, α -AlO(OH)₃, sendo que as proporções das três formas variam dependendo da localização geográfica do minério (Constantino, V. R, L *et al*, 2002)

As principais reservas de bauxita, perfazendo um total de 55 a 75 bilhões de toneladas, são encontradas na América do Sul (33%), África (27%), Ásia (17%) e Oceania (13%). O Brasil possui a segunda maior reserva de bauxita mundial, além de ser um dos maiores produtores do minério, ocupando lugar de destaque no cenário mundial. (Constantino, V. R, L *et al*, 2002)

4.6 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

O método de preparação pode exercer um impacto significativo sobre as propriedades estruturais dos catalisadores, como a área de superfície, tamanho de partícula, a dispersão do componente ativo e força de interação, que por sua vez, determinam as propriedades redox e reatividade dos catalisadores finais. (Narasimharao *et al*, 2015).

A obtenção de catalisadores ativos, seletivos e estáveis depende da força relativa da função metálica e do grau de interação metal-suporte. Em geral, procura-se dispersar o metal o melhor possível sobre o suporte, sendo necessário observar as condições desse metal e do suporte. Essas condições são conseguidas por impregnação a umidade incipiente ou impregnação úmida dos precursores metálicos, os catalisadores assim preparados têm maior atividade catalítica (Araújo, 2006).

Os tratamentos térmicos visam obter melhor dispersão possível do agente ativo sobre o catalisador, sendo que condição operatória da calcinação e redução tem uma enorme influência sobre esta. (Araújo, 2006).

4.6.1 Método da Impregnação

O método da impregnação é muito utilizado, consiste em impregnar o suporte com uma solução de algum composto da espécie catalítica e envolve basicamente três etapas: primeiramente, é realizado o contato do suporte com a solução por certo período de tempo, permitindo uma completa homogeneização. Na segunda etapa, faz-se a secagem do sistema para a remoção dos solventes e, por último, a ativação do catalisador através da calcinação, redução ou outro tratamento apropriado (Perego, C.; Villa, P. 1997)

Existem duas diferentes formas de impregnação e essas são classificadas de acordo com o volume da solução adicionada ao suporte:

- Impregnação incipiente: consiste em colocar o suporte em contato com um determinado volume de solução contendo o sal precursor do agente ativo, correspondente ao volume de saturação dos poros do suporte. Sob a ação de forças capilares, a solução penetra nos poros do suporte.

- Impregnação úmida: o suporte é colocado com um excesso de solução do sal precursor, obtendo-se uma suspensão do sólido em meio líquido. A solução irá penetrar nos poros do suporte através do fenômeno de difusão. Neste caso, pode-se controlar o pH do meio, através da adição de soluções básicas ou ácidas, Figura 6. (Zanutelo, 2013).

A calcinação do suporte seco impregnado com os precursores metálicos tem como objetivo romper os íons precursores e fixar os óxidos metálicos correspondentes. O processo acontece sobre baixa taxa de aquecimento, e alto fluxo de oxigênio para se evitar a auto redução dos íons do metal, e assim evitar a subsequente migração do metal para as cavidades sodalita ou prismas hexagonais, (pela formação de complexos instáveis de grande mobilidade) ou a formação de grandes partículas metálicas. (Araújo, 2006)

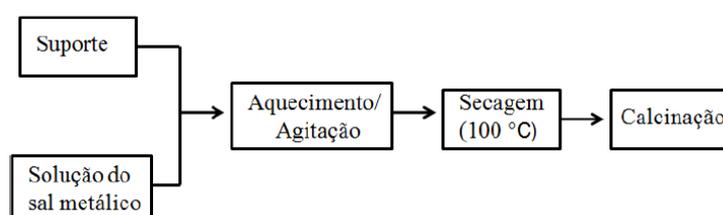


Figura 6 : Fluxograma do método de impregnação úmida.

Fonte: (Zanutelo, 2011)

4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.

A determinação da relação existente entre as propriedades físico-químicas de um catalisador e o seu comportamento catalítico é o objetivo essencial dos estudos dirigidos para a caracterização de materiais catalíticos (Cardoso, D. *et al*, 2001). Dependendo das condições a que este material ou sistema será submetido, a caracterização poderá abranger a avaliação de propriedades mecânicas, elétricas, bioatividade, imunogenicidade, eletrônicas, magnéticas, ópticas, químicas, térmicas e até mesmo a combinação de 2 ou mais. A caracterização destas propriedades visa principalmente estimar o desempenho no período de “vida útil” do material, minimizando a possibilidade de degradação e falhas indesejáveis durante a utilização do produto (Mansur, 2012).

Assumindo-se que os sistemas são compostos de materiais, onde encontramos muitas vezes recobrimentos e filmes, o processo de caracterização pode-se tornar extenso e complexo. Por clareza e abordagem didática, divide-se o material sob análise em 4 entidades: superfície, recobrimento (filme), interface e volume. A figura 8 ilustra o sistema detalhado com as 4 entidades a serem caracterizadas (Mansur, 2012).

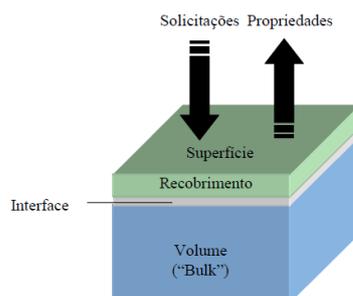


Figura 7: Ilustração das entidades que compõem um material.

Fonte: (Mansur, 2012)

As técnicas empregadas na caracterização são inúmeras e a Tabela 4 é uma tentativa de resumir alguns métodos utilizados no estudo das propriedades físico-químicas em um material catalítico.

Tabela 4: Propriedades físico-químicas e alguns métodos utilizados para caracterização de materiais

Propriedades	Métodos de Medidas
1 – Composição química elementar	Métodos químicos clássicos, fluorescência de raio X, espectrometria de emissão, adsorção atômica, espectrometria de chama.
2 – Natureza e estrutura cristalina das composições químicas dos catalisadores.	Difração de raios X, difração de elétrons, ressonância paramagnética eletrônica, ressonância magnética nuclear, espectrometria de infravermelho, espectrometria Raman, espectroscopia ultra violeta e visível, métodos magnéticos, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial.
3 – Textura do catalisador e do suporte (área específica, volume e distribuição do tamanho de poros)	Método BET, porosimetria, quimissorção, difração de raio X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, métodos magnéticos, métodos químicos, microsonda eletrônica.
4 - Superfície ativa	Cinética da quimissorção, calorimetria (calor de adsorção), ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia de infravermelho.
5 – Propriedades eletrônicas	Ressonância paramagnética eletrônica, condutividade e semi-condutividade.

Fonte: (Silva, J. B. et al, 2008)

4.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a um Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS)

Um equipamento imprescindível à caracterização de minérios e materiais é o microscópio eletrônico de varredura (MEV), principalmente se estiver acoplado a um

espectrofotômetro de energia (EDS) para permitir a determinação de elementos químicos em pontos de até 2 μm de diâmetro (Da Luz, A. B. *et al* 2012).

O funcionamento do MEV consiste em utilizar um feixe de pequeno diâmetro de elétrons para explorar a superfície da amostra e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. A maioria dos instrumentos utilizam como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe de elétrons é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Esse feixe interage com a amostra e produz elétrons e fótons, que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo. Figura 8. (Dedavid, B. A. 2007)

A imagem formada resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra, sendo que os mais utilizados são originários dos:

- Elétrons secundários (SE): são elétrons de baixa energia gerados pelas interações elétron-átomo e formam imagens com alta resolução (3-5 nm). O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra; e/ou
- Elétrons retroespalhados (BSE): possuem energia que varia entre 50eV até o valor da energia do elétron primário. O sinal é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário (Dedavid, B. A. 2007).

Através destas imagens é possível se realizar um estudo da estrutura de um material, sendo que a sua maior aplicação para tecnologia mineral é para se verificar a morfologia. (Teixeira *et al*, 2001) (Da Luz, A. B. *et al* 2012).

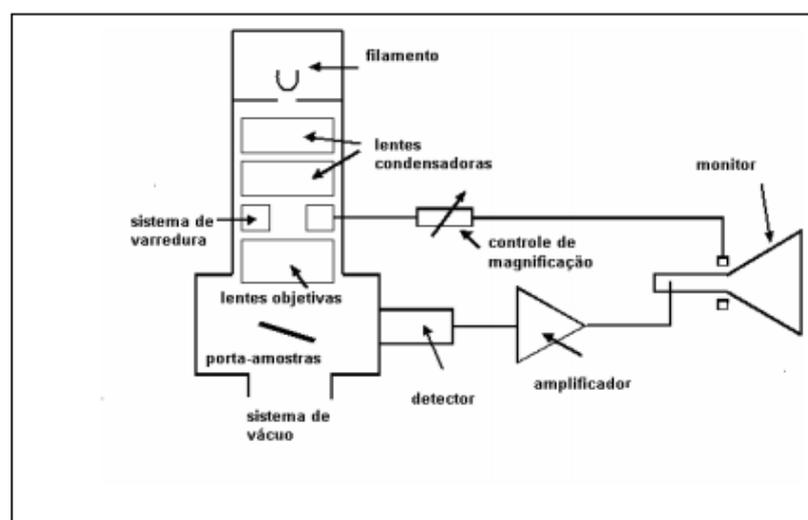


Figura 8 : Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV
 Fonte: (Dedavid, B. A., 2007)

Os microscópios eletrônicos de varredura apresentam, atualmente, resoluções de até 0,5 nm (SE, 30kV e aumento 600.000X), possibilidade de aumento de até 2.000.000X e são extensivamente utilizados nas pesquisas das áreas biomédicas e de materiais, nas indústrias de semicondutores, em laboratórios de pesquisas avançadas e em muitas outras aplicações (Mansur, 2012).

Quanto à técnica EDS, apesar de esta ser uma análise de espectroscopia, ela é usualmente apresentada juntamente com a microscopia eletrônica de varredura pela sua disponibilidade nestes equipamentos (Mansur, 2012).

Este tipo de análise, denominado espectroscopia de energia dispersiva (EDS), usa um material semicondutor, para detectar os raios X, e um analisador multicanal e converte a energia de raios X em uma contagem eletrônica. A partir do valor acumulado destas contagens é criado um espectro que representa a análise química da amostra. Assim os raios X característicos permitem a obtenção de um mapa de imagem da distribuição de um elemento em uma amostra (Mansur, 2012).

As Figuras 9, 10, 11 e 12, ilustram as microscopias de varredura dos precursores utilizados para a sintetização dos catalisadores em estudo. Com elas é possível observar a morfologia e o tamanho das partículas destes materiais.

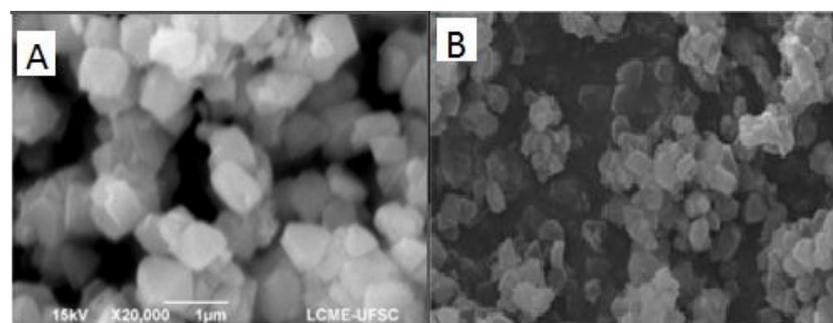


Figura 9 : Micrografia de Varredura da zeólita Y comercial, na ampliação de a) 20.000x (Fonte: Bortolatto, 2014) e b) 10.000x. Fonte: Boschetto, 2012, modificado

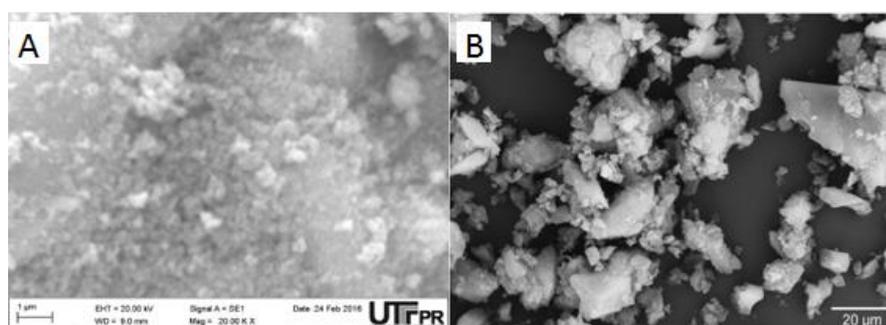


Figura 10 : Micrografia de Varredura do Nb₂O₅, na ampliação de a) 20.000x (Fonte: Própria), b) 2.000x (Fonte: Martins, A. D.; Costa, L. L., modificados)

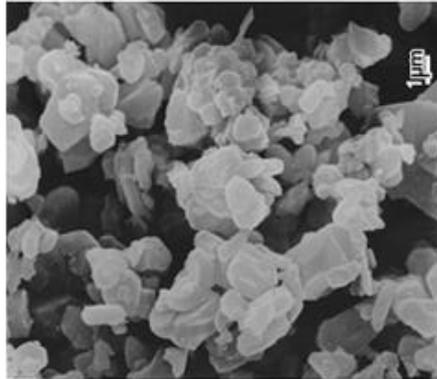


Figura 11 : Micrografia de Varredura, na ampliação de 10.000x da alumina
Fonte: Santos, P. S. *et al*, 2000, modificado

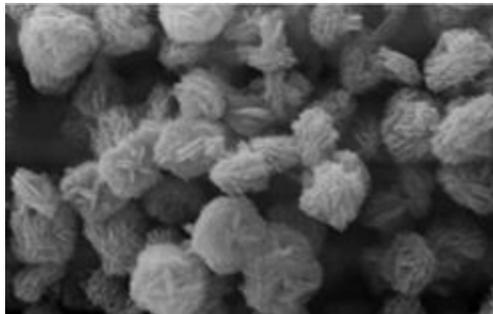


Figura 12 : Micrografia de Varredura, na ampliação de 10.000x do CuO
Fonte: Medeiros, J. A. 2014, modificado

4.7.2 Difração de Raios X (DRX).

Os raios X são ondas eletromagnéticas consideradas radiações ionizantes. Os raios são gerados a partir de elementos que emitem determinada quantidade de fótons que são colimados e direcionados sobre o material a ser caracterizado que então os difrata em determinado ângulo; estes raios X difratados são detectados e transformados em sinais. Esses sinais, no caso de identificação de materiais, são comparados na literatura de forma que se confirma a presença da fase desejada e/ou a presença de outras fases. Os sinais emitidos são dados representados como um gráfico de intensidade, em função do ângulo de varredura (2θ , conhecido como ângulo de Bragg) (Fávero *et al.*, 2009).

As principais aplicações dessa técnica na caracterização de materiais sólidos são identificar se determinado material é ou não cristalino, verificar a pureza desse material (se a fase desejada e/ou quanto dela se encontra na superfície do material), determinar a cristalinidade desse material. (Fávero *et al.*, 2009).

Para determinar os parâmetros da cela unitária é necessário primeiro conhecer as distâncias interplanares do cristal, Figura 13, sendo esta determinada pela lei de Bragg, a qual é dada pela Equação 6, fornecendo a base teórica do método (Fávero *et al.*, 2009).

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Equação 6

Onde:

λ = comprimento de onda da radiação

d = distância interplanar

θ = ângulo de refração igual ao de incidência

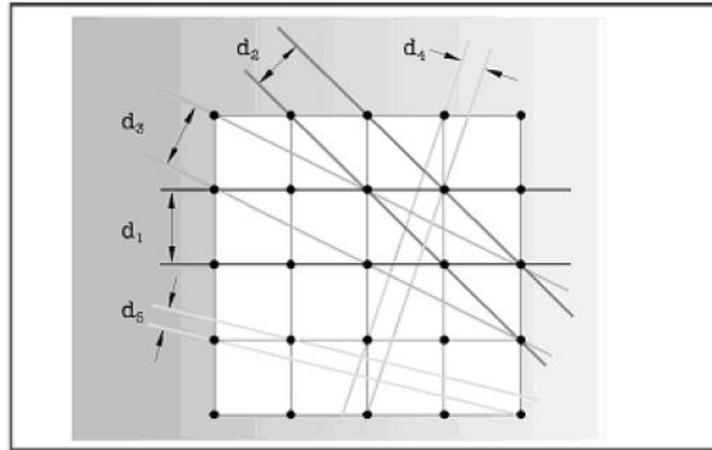


Figura 13 : Corte num reticulo cubico esquemático e representação de diversos planos de repetição sistemática com respectiva distancias interplanares d , detectáveis por difração de raios X

Fonte: (Da Luz, A. B. et al 2012)

Um conjunto das diversas distâncias interplanares d é típica para cada mineral, e estão tabuladas em diversas referências, sendo a mais difundida e utilizada a do ICDD/JPCDS (International Center for Diffraction Data).

A estrutura de um cristal é uma rede tridimensional de átomos que estão dispostos segundo um padrão simétrico. Cada sistema cristalino é constituído por um conjunto de três eixos numa disposição geométrica especial. Todos os cristais são classificados por sete sistemas cristalinos, Tabela 5, os quais são definidos usando células unitárias primitivas (Zhang, S. et al 2008).

Tabela 5 : Sistema de cristais

Crystal Systems	Axial Length and Angles	Bravais Lattices	Lattice Symbol
Cubic	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Body-centered	I
		Face-centered	F
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Body-centered	I
Orthorhombic	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Body-centered	I
		Base-centered	C
		Face-centered	F
Rhombohedral	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple	R
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Simple	P
Monoclinic	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	Simple	P
		Base-centered	C
Triclinic	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simple	P

FONTE: Zhang, S. et al 2008

Nos metais são observadas microdeformações elásticas que também modificam a forma da curva de difração. Portanto, esses parâmetros podem ser medidos analisando a forma dos picos de difração. O primeiro tratamento desta análise foi realizado por Scherrer, que após algumas simplificações obteve uma relação simples para a determinação do tamanho do cristalito (Cardoso, D. 2001).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

D = tamanho do cristalito

θ = ângulo de Bragg em graus

λ = comprimento de onda da radiação

K= constante (em geral igual a 0,94)

β = largura a meia-altura do pico de difração de maior intensidade da amostra.

As Figuras 14, 15, 16, 17 apresentam os perfis de difração dos precursores utilizados para a sintetização dos catalisadores em estudo e o a Figura 18, do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃, sendo que com elas é possível observar o perfil de cristalinidade destes materiais.

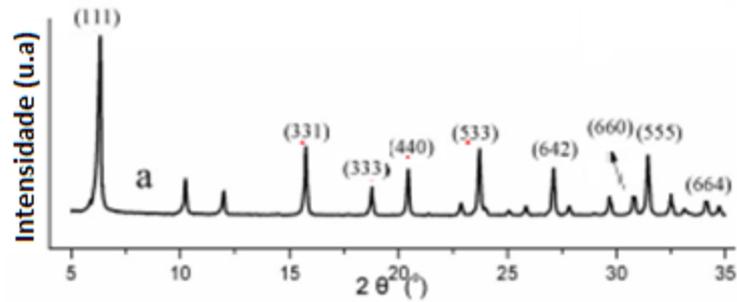


Figura 14: Padrões de DRX da zeólita NaY

Fonte: Zhao, J. *et al* 2016 apud JCPDS 43-0168, modificado

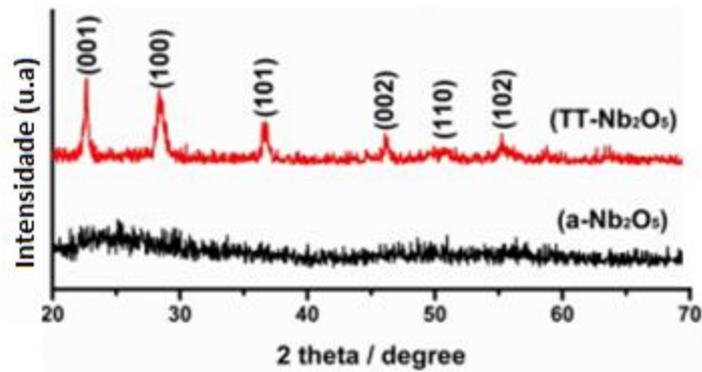


Figura 15 : Padrão de DRX do ácido niobico e do TT-Nb₂O₅

Fonte: Li, S. *et al* 2013 apud JCPDS 28-317, modificado

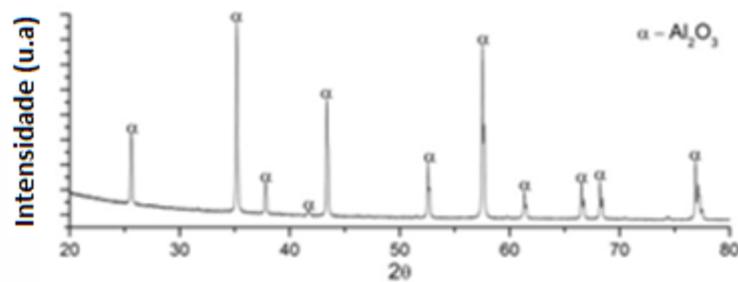


Figura 16 : : Padrões de DRX da α-Alumina

Fonte: Vahrus, M. 2015 apud JCPDS 10-173, modificado

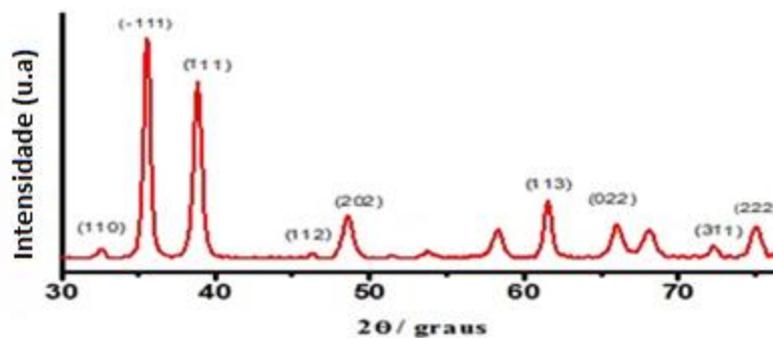


Figura 17: Padrão de DRX do CuO

Fonte: Medeiros, J. A. *et al* 2014 apud JCPDS 89-5899, modificado

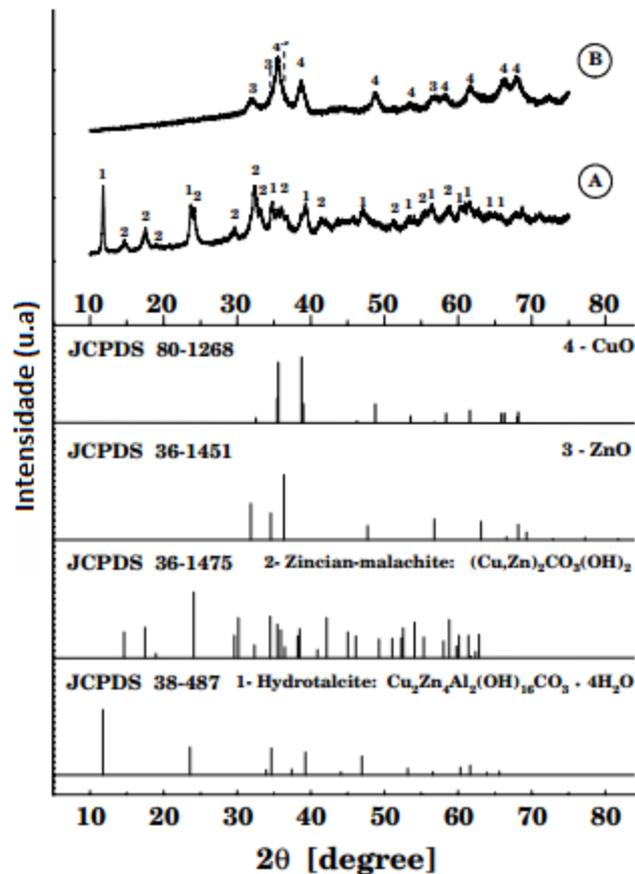


Figura 18 : Perfil de difração de raios X (A) precursor do catalisador $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ (B) catalisador $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ calcinado. Fonte: Melián-Cabrera, M. 2002, modificado

4.7.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectrômetros são amplamente utilizados em muitos campos, incluindo análises química, monitoramento ambiental e exploração espacial, desempenhando um papel importante na indústria e na pesquisa (Madejová, J. 2003)

Um espectro de infravermelho representa uma impressão digital de uma amostra com picos de absorção que correspondem às frequências das vibrações entre as ligações dos átomos que constituem o material. Cada material é uma combinação única de átomos, assim dois compostos não produzem exatamente o mesmo espectro de infravermelho. (ThermoNicolet Business)

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi desenvolvido a fim de ultrapassar as limitações encontradas com os instrumentos de dispersão. Ele é um método para a medição de todas as frequências de infravermelhos simultaneamente, através de um dispositivo óptico chamado de um interferômetro. O interferômetro produz um único tipo de sinal que tem todas as frequências de infravermelhos

"codificados" nele. O sinal pode ser medido muito rapidamente, normalmente na ordem de um segundo ou menos, Figura 19. (ThermoNicolet Business)

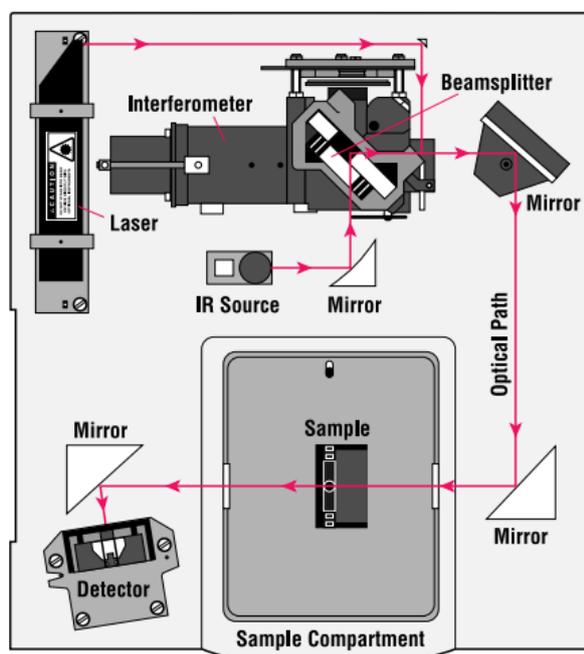


Figura 19 : Funcionamento do FTIR.

Fonte : (ThermoNicolet Business)

4.7.4 Análises de Adsorção/Dessorção de N₂.

As medidas de adsorção de gás são métodos importantes para a caracterização de uma variedade de diferentes materiais sólidos, tais como adsorventes industriais, catalisadores, pigmentos, materiais de construção e cerâmica. Elas permitem avaliar a área superficial específica, volume total, volume de poros, tamanho dos poros e estudar as propriedades da superfície destes materiais (Jaroniec *et al*, 1999)

A adsorção, também chamada de fisiossorção, é um fenômeno físico que ocorre quando um gás (o adsorbato) entra em contato com a superfície de um sólido (o adsorvente). A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, sendo, portanto, dependente da natureza dessas espécies. O processo de adsorção pode ser classificado como um processo físico ou químico, dependendo do tipo de força envolvido. Na adsorção física a força de atração entre o adsorbato e o adsorvente são resultado da interação de van der Waals; e na adsorção química, as moléculas do adsorbato unem-se à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas (Magalhães, 2011).

Neste processo, um sólido é exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, onde o gás preenche a superfície do sólido camada por camada,

ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás (Teixeira, V. G. *et al* 2001).

O primeiro estágio corresponde ao preenchimento dos microporos e os outros dois estágios que ocorrem nos mesoporos são menos distintos (adsorção mono/multicamada e condensação capilar). Na adsorção monocamada todas as moléculas adsorvidas estão em contato com a superfície do adsorvente enquanto que na adsorção multicamada, uma camada de molécula se sobrepõe a outra de modo que nem todas as moléculas adsorvidas estão em contato direto com a superfície do adsorvente. A condensação capilar ocorre após a multicamada, em que os poros restantes são preenchidos com o gás condensado separados da fase gasosa. Este processo envolve a formação de um menisco líquido (Magalhães, 2011).

A condensação capilar é quase sempre acompanhada da histerese, fenômeno que ocorre quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem, devido a pressões de saturação não serem iguais para a condensação e para a evaporação no interior dos poros (Teixeira, V. G. *et al* 2001).

A área superficial do material pode ser obtida após o preenchimento da monocamada, pois a quantidade de gás adsorvido nesta camada é proporcional a área superficial total da amostra. Para facilitar a comparação dos dados de adsorção/dessorção do gás, é aconselhável a construção de um gráfico chamado isoterma de adsorção/dessorção, a qual mostra a relação entre a quantidade molar de gás (n) adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em diferentes pressões relativa. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V_a em condição padrão de temperatura e pressão (0°C e 760 torr), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa p/p^0 , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada (Teixeira, V. G. *et al* 2001).

As isotermas podem ser agrupadas em seis classes, Figura 20, sendo que cada tipo de isoterma está interligado a um determinado mecanismo.

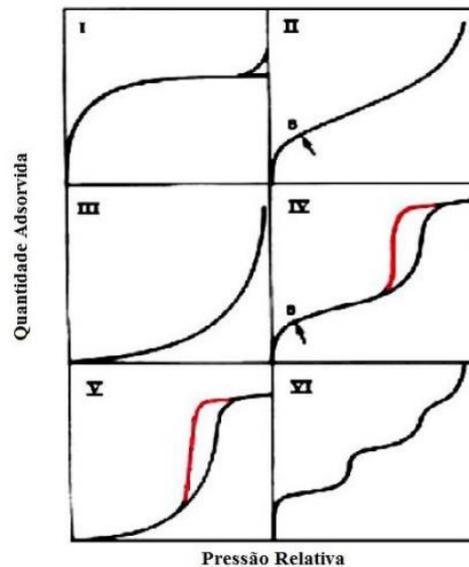


Figura 20 : Tipos de isotermas de adsorção

Fonte: Cardoso, D. et al/2001

As isotérmicas do tipo I caracterizam-se pela existência de um patamar, que é definido a partir de pressões relativas baixas. Correspondem a um mecanismo de adsorção em microporos e são característicos de sólidos essencialmente microporosos e com áreas externas desprezíveis. As isotermas II e III são características da adsorção em multicamadas, e podem ocorrer em sólidos não porosos, sólidos macroporosos ou materiais com mesoporos. As isotermas IV e V apresentam patamares bem definidos indicam a condensação capilar, esse patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com o adsorvido no estado líquido. E a isoterma VI ocorre em superfícies uniformes não porosos, indicando uma adsorção camada a camada (Cardoso, D. et al 2001).

Assim é possível observar que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas, foi estabelecida uma classificação dos poros em função de seu diâmetro, Tabela 6 (Teixeira, V. G. et al 2001).

Tabela 6 : Classificação dos poros segundo seu diâmetro.

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	$\Phi < 20$
Mesoporo	$20 < \Phi < 500$
Macroporo	$\Phi > 500$

Fonte: Teixeira, V. G. et al/2001

Os fenômenos de histereses presentes nas isotermas do tipo IV e V, podem ser identificados de quatro formas, como ilustrado na Figura 21.

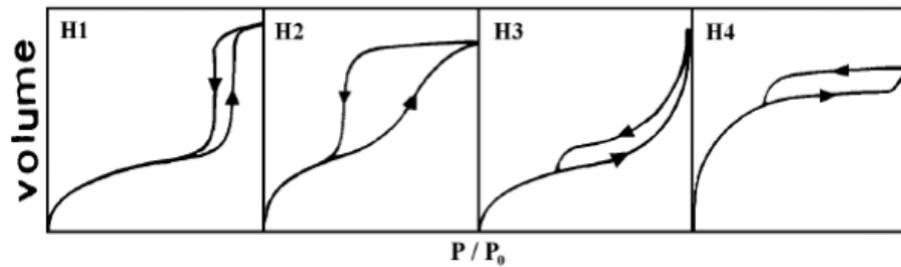


Figura 21 : Tipos de histerese.

Fonte : Adaptado de Magalhães, 2011

- Tipo H1: geralmente é associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme.
- Tipo H2: associada a em poros com gargalo estreito e corpo largo.
- Tipo H3: associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda.
- Tipo H4: associada a poros estreitos em forma de fenda (Magalhães, 2011).

4.7.4.1 Modelo de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T)

Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram na década de 30, uma equação para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos. A equação, denominada BET, baseia-se no princípio da isoterma de Lagmuir, que admite equilíbrio dinâmico adsorção-dessorção, mas inclui-se a possibilidade de se formarem multicamadas adsorvidas. A dedução assenta nas seguintes hipóteses:

- em cada camada, a velocidade de adsorção é igual a velocidade de dessorção;
- o calor de dessorção a partir da segunda camada é constante e igual ao calor de condensação
- quanto $p=p_0$ (pressão de saturação do vapor na temperatura de adsorção), vapor condensa como um líquido ordinário e o número de camadas adsorvidas é infinito (Teixeira, V. G. *et al* 2001); (Cardoso, D. *et al* 2001).

Desconsiderando o longo desenvolvimento matemático, obtém-se assim a equação de B.E.T:

$$\frac{p}{V \cdot (p^0 - p)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \left(\frac{C-1}{C \cdot V_m} \right) \cdot \frac{P}{p^0} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

p = pressão;

p^0 = pressão de saturação do gás;

V = quantidade de gás adsorvido;

V_m = capacidade de adsorção na monocamada;

C = constante relacionada com o tamanho do poro.

O C representa a constante que relaciona os calores de adsorção e de liquefação do gás.

$$C = e^{\frac{(q_a - q_l)}{R \cdot T}} \quad \text{Equação 9}$$

q_a = calor de adsorção na primeira camada;

q_l = calor de liquefação do adsorbato em todas as outras camadas

R = constante universal dos gases ($R = 8,314598 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T = temperatura.

Essa expressão pode descrever as isotermas dos tipos I, II e III, dependendo da magnitude da constante C (Teixeira, V. G. *et al* 2001); (Cardoso, D. *et al* 2001).

4.7.4.2 Método Horvath e Kawazoe (HK)

Horvath e Kawazoe descreveram um método analítico semi-empírico para o cálculo da distribuição efetiva do tamanho dos poros nos materiais microporosos, a partir de dados experimentais de isotermas de adsorção de nitrogênio. A abordagem original é baseada no trabalho de Everett e Fowl e considera um fluido (nitrogênio) confinado em um poro de fenda (Silvestri, L. *et al* 2013); (Cardoso, D. *et al* 2001).

O método HK para a determinação da distribuição do tamanho de poro (PSD) baseia-se na ideia de que a pressão relativa necessária para encher os microporos de um certo tamanho e forma é diretamente proporcional à energia de interação entre o adsorbato e adsorvente (Silvestri, L. *et al* 2013); (Cardoso, D. *et al* 2001)..

Isto significa que os microporos são preenchidos progressivamente com o aumento da pressão adsorbato. Na prática, só os poros com um tamanho menor do que um determinado valor será preenchido para um adsorbato em relação determinado valor de pressão (Silvestri, L. *et al* 2013); (Cardoso, D. *et al* 2001).

Assim, o método HK permite o cálculo do PSD dos microporos a baixas pressões. O método HK baseia-se na seguinte Equação 8, incluindo apenas as interações de van der Waals, calculada com a ajuda do potencial de Lennard-Jones (SILVESTRI, L. *et al* 2013); (Cardoso, D. *et al* 2001):

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p^0} = U_0 + P_a \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

U_0 = é a função potencial que descreve a interação adsorvente-adsorbato ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$);

P_a = descreve a interação adsorbato-adsorbato-adsorbato ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$). Pode ser estimado utilizando as distancias atuais entre as moléculas que interagem entre si.

Visto a importância da eliminação do monóxido de carbono, da reação de deslocamento de gás-água, assim como dos catalisadores e das técnicas para análise, a seguir será descrita a metodologia desenvolvida durante a execução deste trabalho.

5 METODOLOGIA

5.1 SÍNTESES DOS CATALISADORES

Cada espécie de catalisador foi sintetizada em três bateladas, onde em cada batelada foi preparado uma amostra contendo 30g de catalisador, conforme Figura 22.

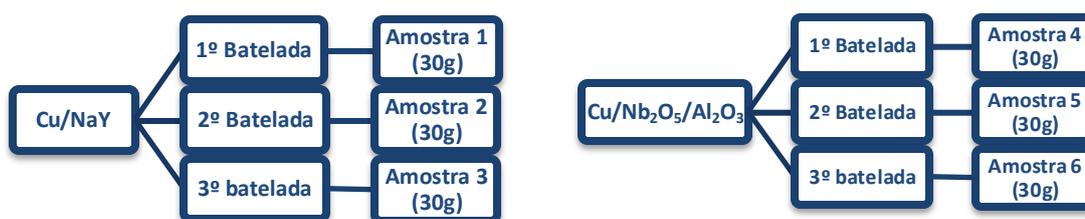


Figura 22: Esquema das amostras de catalisadores que foram sintetizados.

Fonte: Própria

5.1.1 Preparação do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5).

Segundo a metodologia descrita por Rizzo-Domingues 2007, o suporte Nb_2O_5 foi obtido a partir de um tratamento térmico do ácido nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Inicialmente realizou-se três lavagens deste ácido, com água deionizada, em temperatura ambiente, em seguida o ácido foi seco em estufa a 373K durante uma noite, e depois calcinado em mufla a 673,15K por 3h e 773,15K por 4h.

5.1.2 Preparo dos catalisadores.

A porcentagem da composição dos catalisadores sintetizados seguiu a mesma proporção de composição do catalisador comercial HIFUL W230, alterando apenas a composição dos suportes, conforme Tabela 7.

Tabela 7 : Relação dos catalisadores e suas composições teóricas

Catalisadores	Cu (%)	Nb_2O_5 (%)	ZnO (%)	Zeólita NaY (%)	Al_2O_3 (%)
HiFUL W230	50,2	0	30,8	0	18,7
Cu/NaY	50,2	0	0	49,8	0
Cu/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	50,2	30,9	0	0	18,9

Fonte: Própria.

Ambos os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida, seguindo a metodologia descrita por Rizzo-Domingues 2007. Foi utilizado como precursor do metal o sal de nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), o qual foi misturado junto com o(s) suporte(s) em um balão para rotaevaporador. A mistura foi dissolvida em água deionizada a um volume suficiente para a total cobertura dos materiais. O balão foi acoplado a um evaporador rotativo, onde permaneceu por aproximadamente 2 h a uma temperatura de 343K, após evaporação total da água, o balão foi retirado e colocado em uma estufa a 353K por cerca de 10 h.

Após a secagem, o material foi triturado e peneirado em peneiras com diâmetro de 1,41 mm para promover a uniformização das partículas, antes da formação dos *pellets*. Os *pellets* foram elaborados com o auxílio de uma matriz de 20 mm com $5 \text{ ton} \cdot \text{m}^2$ e na sequência, foram calcinados a 773,15K por 5 horas, com uma rampa de aquecimento de 10K/min.

O material calcinado foi triturado e peneirado, de modo que os catalisadores possuíssem uma granulometria específica a qual obedece a regra de Trimm, 1980, que enuncia que o diâmetro médio ideal das partículas catalíticas deve ser de 1/30 do diâmetro do reator, sendo, portanto, 0,7 mm para o reator utilizado, que possui diâmetro de 21 mm.

As etapas do processo de síntese dos catalisadores estão simplificadas no esquema da Figura 23.



Figura 23: Etapas para a síntese dos catalisadores

Fonte: Própria

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a um Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV – EDS) da marca Zeiss, modelo EVO MA15, pertencente à Universidade

Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, do Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica (DAEM).

As amostras foram montadas em suporte de alumínio com 10 mm de diâmetro através de fita adesiva de carbono. A camada condutora foi formada a partir da interação entre um alvo de Au puro e íons de Ar (gás argônio), durante 2 min, resultando na deposição de uma película com espessura média de ± 15 nm (manômetros) sobre as amostras. As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários, utilizando-se voltagem de 20KV

Para as análises das estruturas dos catalisadores foi utilizado uma ampliação de 20.000X e 4.000X, sendo que as imagens foram formadas utilizando o princípio de funcionamento de elétron secundário (*secondary electron* – SE) e de elétron retroespalhado (*backscattering electron*- BSE).

A porcentagem e a distribuição dos elementos foram determinadas através de Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS) e do Mapeamento da Distribuição de Elementos (MAP), respectivamente.

5.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X dos catalisadores foi realizada em difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XDR-700, pertencente à Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, do Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica (DAEM).

As análises foram realizadas em um tubo de cobre com comprimento de onda (λ) de 1,541838 Å·m, com energia (E) de $1,29 \cdot 10^{-15}$ N·m, na verredura de 2θ de 0 a 80°.

Esta técnica possibilitou a identificação qualitativa dos compostos, já que cada substância cristalina possui um padrão único de difração de raios X e, também, observar as fases cristalinas dos catalisadores através dos difratogramas obtidos.

5.2.3 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

As análises de Infravermelho por Transformada de Fourier foram executadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, utilizando o espectrômetro Varian 640- IR, pertencente ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi), utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr), como agente dispersante.

As pastilhas foram preparadas de modo a atingir uma concentração de aproximadamente 2% de massa de amostra em KBr. A mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferida para o empastilhador e submetida a uma pressão de 8 ton·m², formando uma pastilha fina e translúcida. Os espectros foram obtidos na região de 4300 a 100 cm⁻¹.

Esta técnica auxiliou na comparação das triplicatas de cada catalisador, através do estudo dos espectros fornecidos e também identificação das ligações presentes e as alterações causadas após o processo de impregnação.

5.2.4 Análises de Adsorção/Dessorção de N₂.

A análise de adsorção/dessorção de N₂ foi realizada no departamento de Solos (DS) do Setor de Ciências Agrárias (SCA) da Universidade Federal do Paraná – UFPR, utilizando o analisador de adsorção da marca NOVA 4000e- Quantachrome.

As amostras foram pré-tratadas em um sistema a vácuo, com temperatura de 423K durante 3h e 30 min, de modo a remover todos os contaminantes adsorvidos, como por exemplo a água.

A análise textural foi realizada utilizando como adsorbato o gás nitrogênio e como líquido refrigerante o nitrogênio líquido, por meio de 20 pontos de adsorção e 20 de dessorção. A análise de cada amostra durou cerca de 4h, e foi realizada a temperatura ambiente, na faixa de pressão relativa (p/p^0) entre 0,04 – 1,0.

Por meio desta técnica foi possível extrair alguns parâmetros de interesse dos materiais estudados, tais como informações sobre a área superficial específica e sobre a distribuição do tamanho dos poros.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo serão apresentados os resultados e suas discussões baseando-se nos dados experimentais e da literatura. A organização está conforme as técnicas de caracterizações utilizadas (MEV, DRX, FTIR e Adsorção/Dessorção de N_2).

6.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES.

As sínteses de ambos os catalisadores seguiram em todos os passos a metodologia descrita por Rizzo-Domingues 2007, sendo que os dois catalisadores apresentaram a mesma textura até o processo de calcinação, conforme Figura 24.

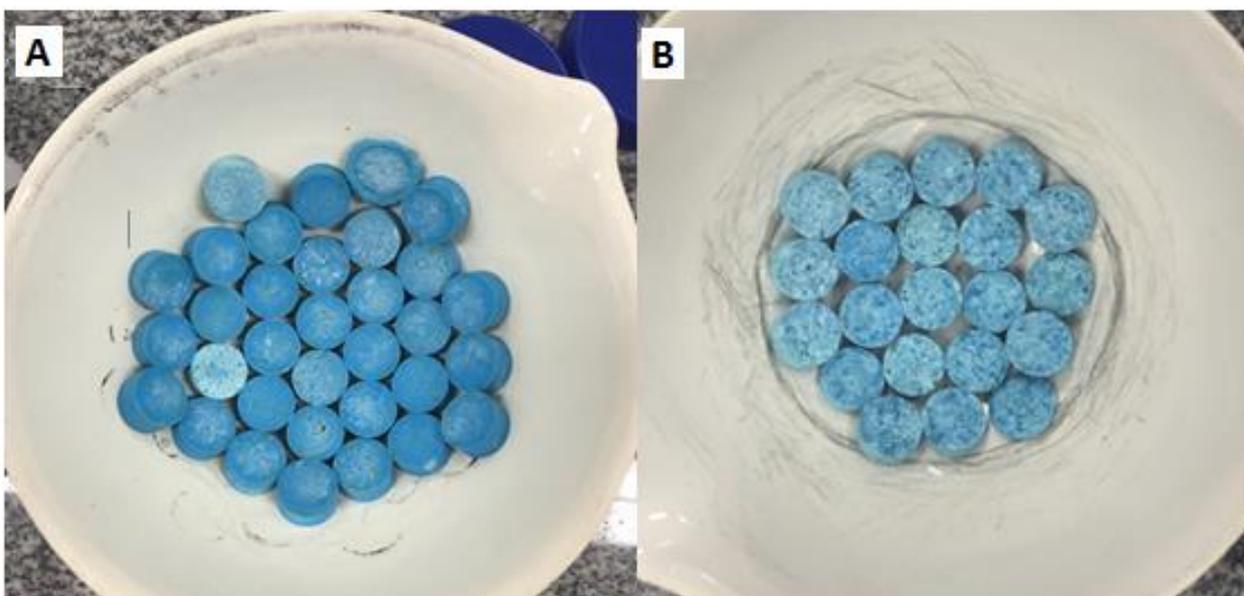


Figura 24 : A) *Pellets* do catalisador Cu/NaY. B) *Pellets* dos catalisadores Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃
Fonte: Própria

A primeira evidência da diferença entre os dois catalisadores sintetizados pode ser observada após o processo de calcinação. No catalisador de Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃ as partículas estavam menos agregadas, ocorrendo a fragmentação das mesmas no momento da transferência para a etapa de peneiramento, ao contrário do catalisador de Cu/NaY, que as partículas estavam mais aglomeradas e compactas, quebrando em apenas em duas partes, Figura 25.

Outra característica distinta entre os dois catalisadores, foi a coloração, o que pode ser atribuído ao elemento de transição, cobre, o qual fornece produtos coloridos cuja cor varia com o número de oxidação do cobre. O catalisador Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃, apresentou uma

coloração mais esverdeada, o que indica a presença de Cu_2O e o catalisador Cu/NaY , com coloração preta, o que é característico do CuO .

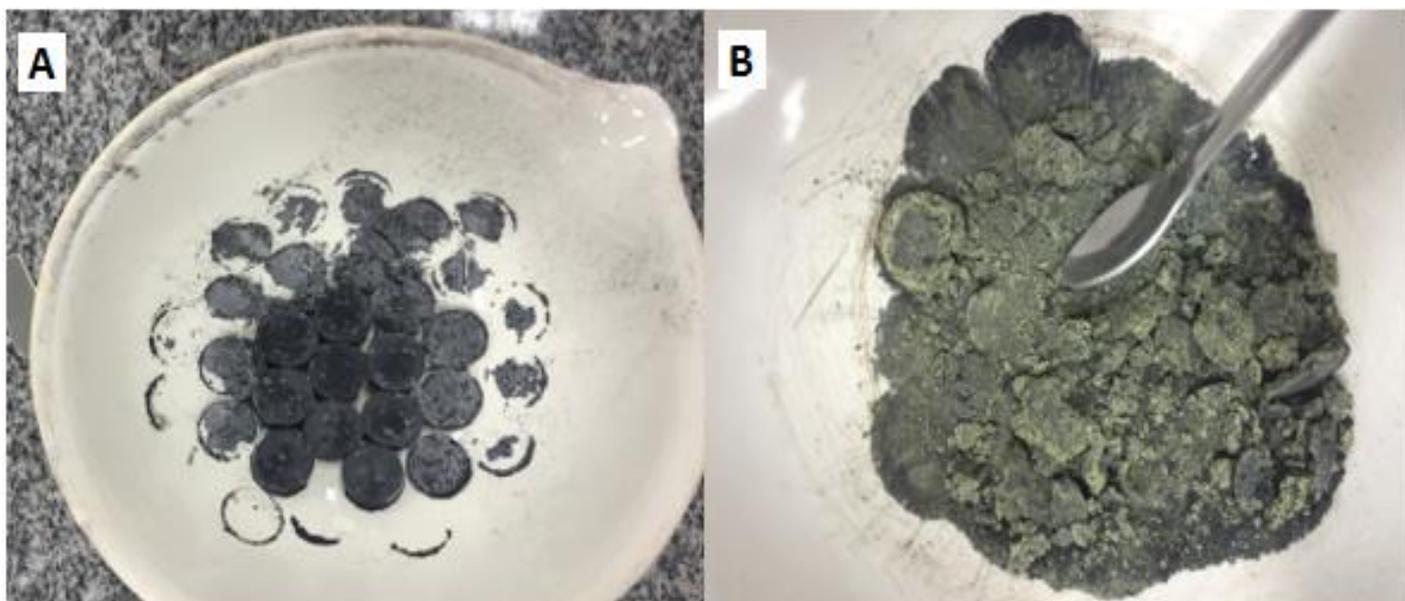


Figura 25 : Catalisadores após a calcinação A) Cu/NaY B) $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Fonte: Própria

A característica específica de cada catalisador, evidenciada após o processo de calcinação, pode ser atribuída à provável influência das características distintas de cada suporte utilizado.

6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.

6.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a um Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS).

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos, fornecendo rapidamente informações sobre a sua morfologia e identificação de elementos químicos (Dedavid, B. A. 2007).

A morfologia dos dois catalisadores sintetizados assim como do comercial, obtidos através das análises de MEV estão apresentadas nas Figuras 26, 27 e 28 respectivamente.

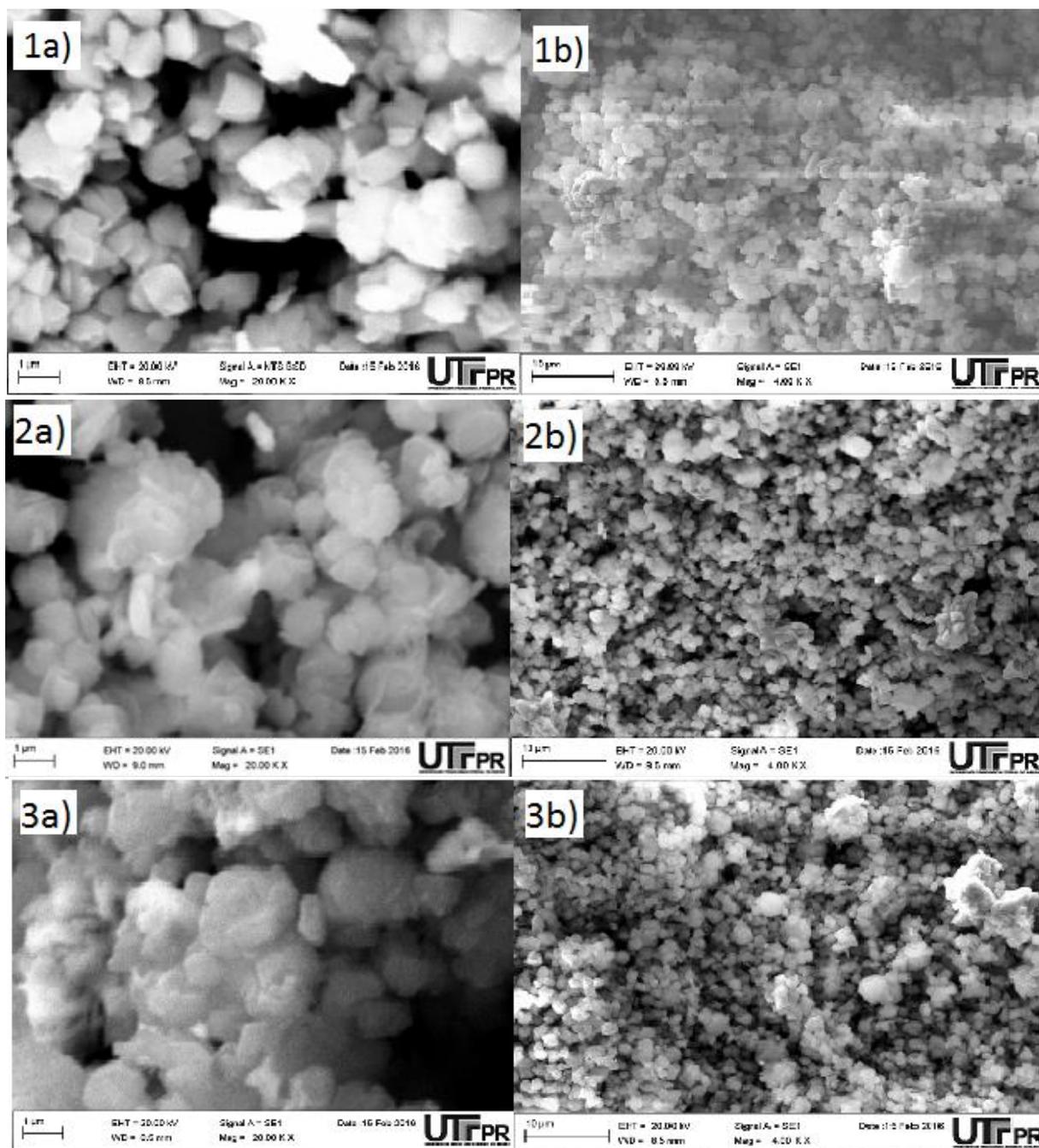


Figura 26 : Micrografias de Varredura do catalisador Cu/NaY, sendo 1) Amostra 1, 2) Amostra 2 e 3) Amostra 3. As imagens correspondem a ampliação de a) 20.000x e b) 4.000x

Por meio da Figura 26, é visto que as três amostras do catalisador sintetizado de Cu/NaY, preparadas em momentos distintos, apresentaram o mesmo padrão morfológico, com formas poliédricas regulares, e que eles possuem uma homogeneidade quanto ao tamanho das partículas. Com a ampliação de 20.000x, Figura 21a) nota-se que as partículas apresentam um diâmetro próximo a 1,0 μm.

Ao comparar as micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Cu/NaY sintetizado, Figura 26, com as micrografias da zeólita Y comercial apresentadas por Bortolatto (2014) e Boschetto (2012), Figura 9, é interessante observar que o processo de impregnação

úmida do metal cobre, não alterou a morfologia da zeólita de partida NaY, pois nas imagens, pode-se identificar a forma hexagonal característica desta zeólita.

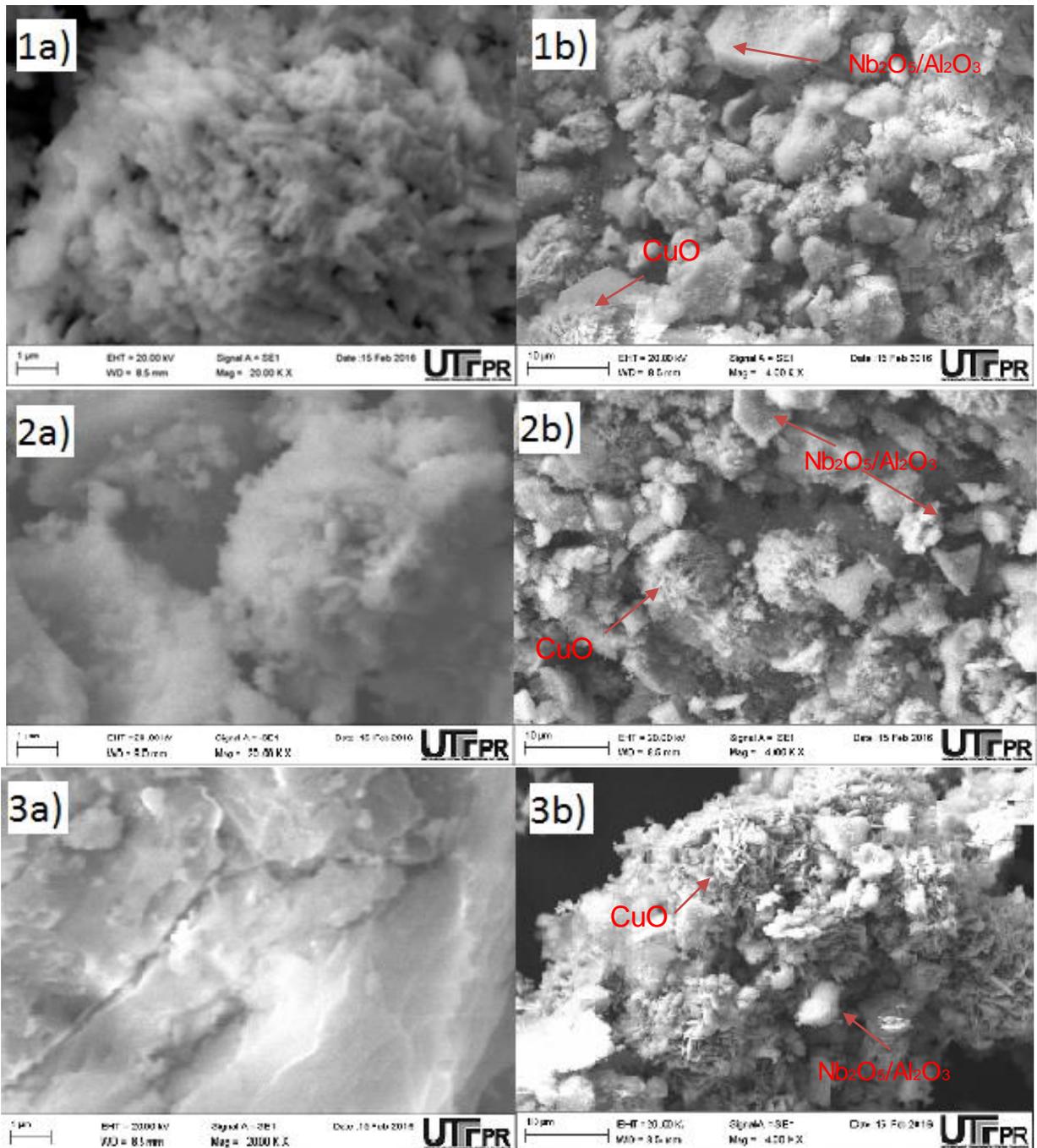


Figura 27 : Micrografias de Varredura do catalisador $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, sendo 1) Amostra 4, 2) Amostra 5 e 3) Amostra 6. As imagens a) correspondem a ampliação de 20.000x e b) de 4.000x

Com relação as amostras do catalisador $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, Figura 27, é visto que eles, ao contrário dos catalisadores Cu/NaY , não se dispõem de maneira uniforme e não apresentam um tamanho único, sendo possível verificar que as partículas estão distribuídas aleatoriamente, com geometrias variadas em tamanhos distintos. Mas, é possível evidenciar que mesmo com formas irregulares, as três amostras deste catalisador, apresentam o mesmo

padrão morfológico, o que significa que neste caso também houve uma repetibilidade da síntese.

O caráter morfológico irregular deste catalisador pode ser atribuído à natureza dos suportes utilizados, Nb_2O_5 e Al_2O_3 , pois estes, como pode ser observado pelas micrografias apresentadas por Martins, A. D.; Costa, L. L., Figura 10 e Santos, P. S *et al* 2000, Figura 11, também não apresentam morfologia e nem tamanhos bem definidos.

Outra característica notável nas micrografias deste catalisador, é a identificação dos locais onde há a presença do metal cobre. Este pode ser distinguido dos outros materiais devido a sua estrutura diferenciada, formada pela união de pequenas placas que resultam em um aglomerado de estrutura quase esféricas de tamanho variando, característica essa que pode ser observada na micrografia apresentada por Medeiros, J. A. 2014, Figura 12, do óxido de cobre. Estes locais podem ser melhor visualizados por meio da técnica de EDS/MAP, nas imagens a seguir.

Com as análises acima, pode se dizer que o processo de impregnação úmida não alterou a morfologia do suporte utilizado, ocorrendo apenas a dispersão de aglomerados do metal sobre a superfície do mesmo.

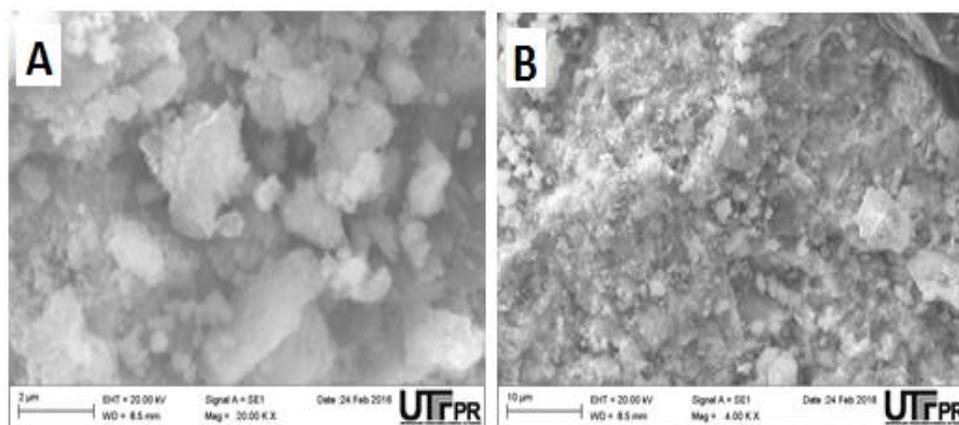


Figura 28 : Micrografia de Varredura do catalisador W230 comercial, na ampliação de a) 20.000x (Fonte: Própria) e b) 4.000x (Fonte: Própria)

Para o catalisador comercial W230, Figura 30, não é possível distinguidas visualmente, através das imagens fornecidas pelas análises de MEV, os seus precursores, devido ao fato deste catalisador ser composto por óxidos, tais como óxido de cobre, zinco e alumínio, que são materiais em pó, sem forma definida que se encontram homogeneamente distribuídos.

Ao comparar a micrografia deste catalisador com as dos catalisadores sintetizados, é visto que o $\text{Cu/Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ é aquele apresenta uma maior semelhança com o comercial, com tamanhos e formas irregulares.

As Figuras 29, 30 e 31 ilustram o mapeamento por elemento de um ponto, com ampliação de 4.000x, de uma das amostras de cada catalisador sintetizado, tais como CuNaY - Amostra 1, $\text{Cu/Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - Amostra 4, assim como do catalisador comercial e W230

respectivamente. As imagens foram fornecidas através da técnica de espectroscopia de emissão de raios X por dispersão de energia EDS.

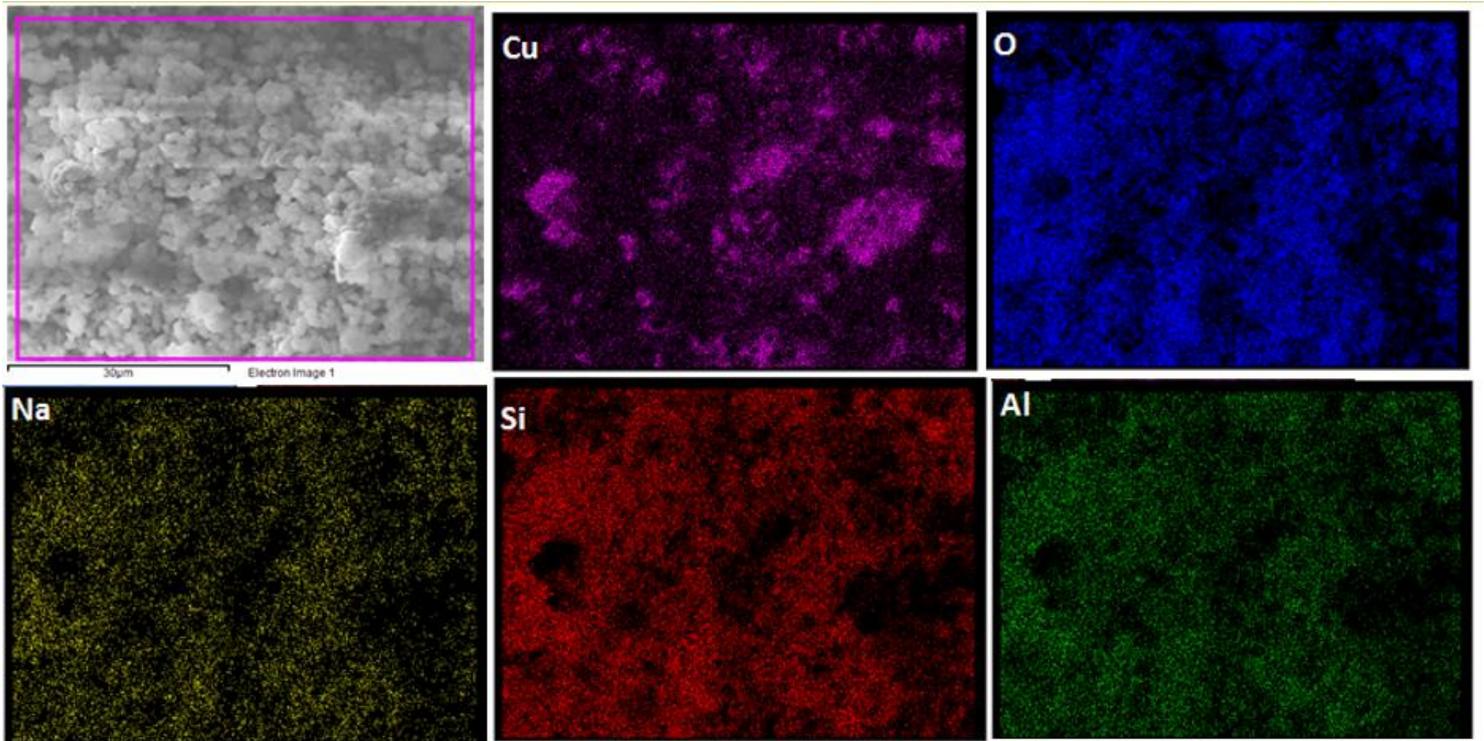


Figura 29 : Mapeamento de distribuição de elementos (MAP), com ampliação de 4000x do catalisador Cu/NaY – Amostra 1 – Ponto 1

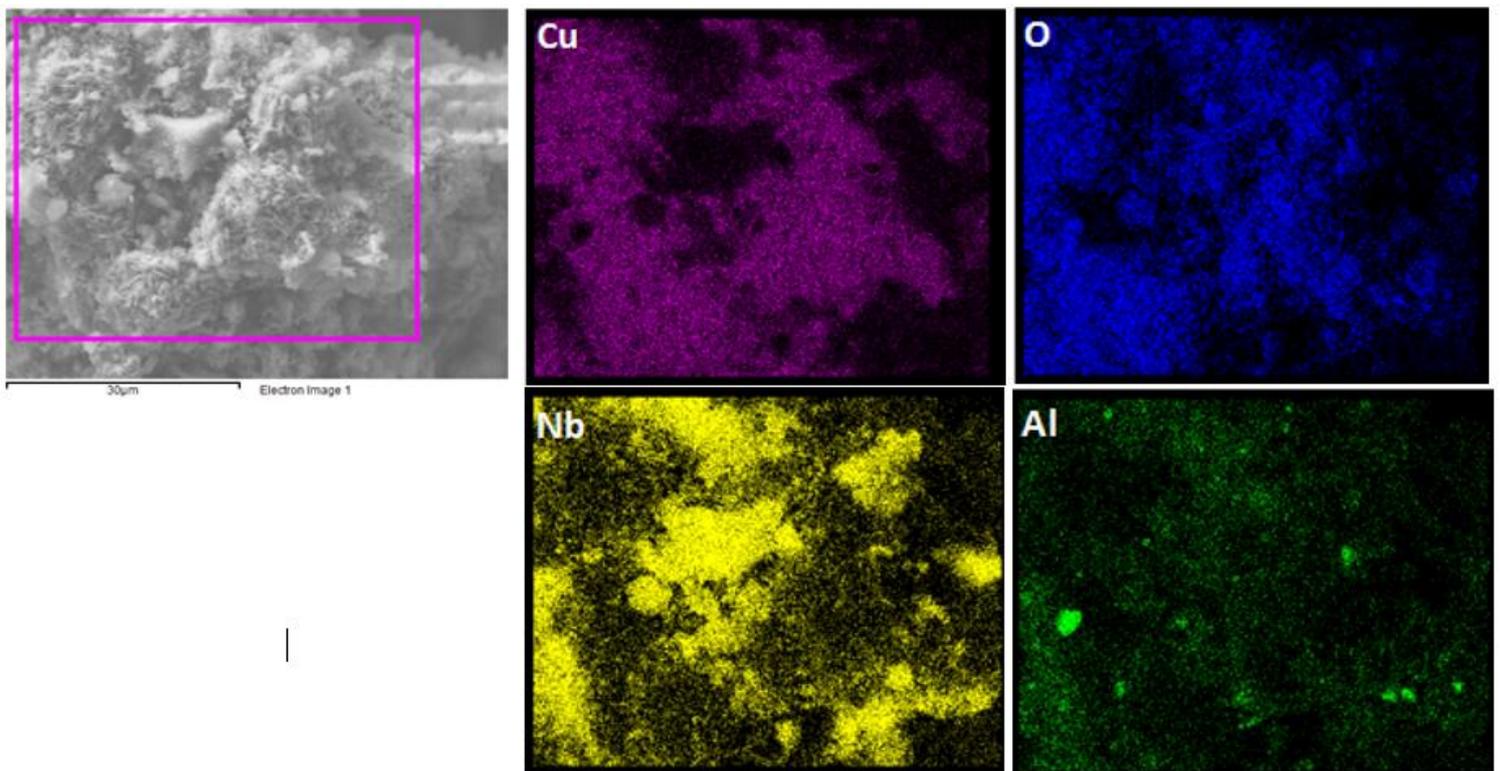


Figura 30 : Mapeamento de distribuição de elementos (MAP), com ampliação de 4000x do catalisador Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃ – Amostra 4 – Ponto 1

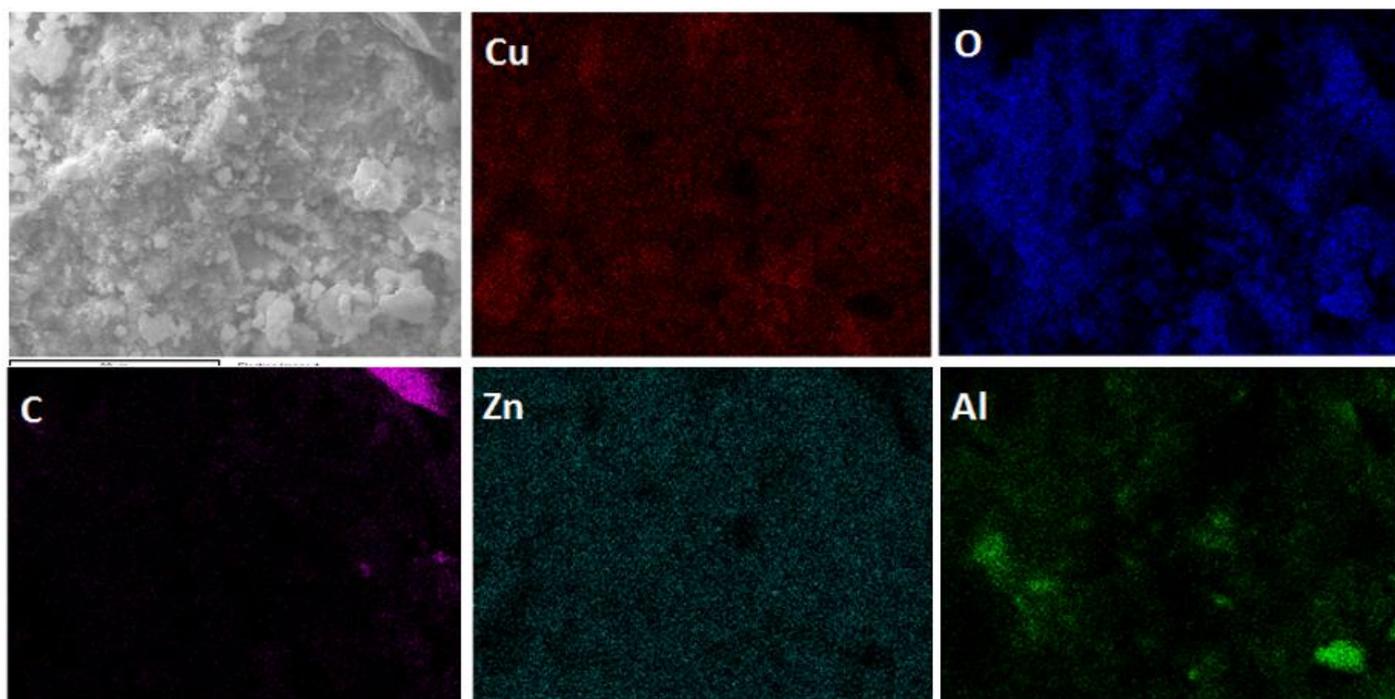


Figura 31 : Mapeamento de distribuição de elementos (MAP), com ampliação de 4000x do catalisador W230 comercial

As imagens de mapeamento fornecidas pela técnica EDS, atuam como uma ferramenta complementar as micrografias do MEV. A princípio com elas é possível identificar a presença de todos os elementos propostos, de ambos os catalisadores sintetizados, o que significa que o procedimento de impregnação úmida foi efetivo, na amostra 1 do catalisador Cu/NaY e na amostra 4 do Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃.

As imagens também fornecem detalhes sobre a dispersão de cada material sobre a superfície dos catalisadores, e com isso é possível identificar que a dispersão do metal cobre sobre o suporte NaY foi mais efetivo, pois nele o metal está melhor disperso, quando comparado com o outro catalisador sintetizado Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃, onde pode-se observar uma elevada concentração de cobre sobre uma mesma região. Assim quanto a distribuição dos elementos, o catalisador Cu/NaY, é o qual mais se assemelha ao catalisador comercial, apresentando boa dispersão da fase ativa de óxido de cobre.

Porém vale a pena ressaltar que os resultados das análises de MAP acima, representam apenas um ponto dos catalisadores e não podem ser, obrigatoriamente, levadas em conta para o catalisador como um todo.

Na Tabela 8, estão apresentadas as composições mássicas de cada elemento presente nos catalisadores, através das análises elementares semiquantitativas, fornecidas também pela técnica de EDS, as quais forem realizadas em três pontos distintos da superfície de cada catalisador, de cada uma das amostras sintetizadas.

Tabela 8 : Composição mássica de cada elemento na análise de EDS

Composto	Pontos	Cu/NaY			Cu/Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃			W230 (%peso)
		Amostra 1 (wt.%)	Amostra 2 (wt.%)	Amostra 3 (wt.%)	Amostra 4 (wt.%)	Amostra 5 (wt.%)	Amostra 6 (wt.%)	
Cu Medidas	1	6,51	17,93	17,49	17,53	18,78	2,53	12,97
	2	10,86	17,68	4,22	10,61	12,45	18,74	13,18
	3	17,28	5,08	10,10	6,05	6,65	7,16	35,30
	Média	11,55	13,56	10,60	11,40	12,63	9,48	20,48
Na Medidas	1	4,49	3,09	3,62	-*	-	-	0,00
	2	5,08	2,70	2,46	-	-	-	0,89
	3	4,31	3,49	5,62	-	-	-	1,13
	Média	4,63	3,09	3,90	-	-	-	0,67
Al Medidas	1	3,79	2,21	2,80	0,79	1,30	10,00	1,43
	2	3,45	1,94	2,83	1,82	0,79	0,43	4,37
	3	2,94	2,98	4,07	9,56	0,29	0,59	2,60
	Média	3,39	2,38	3,23	4,06	0,79	3,67	2,80
Si Medidas	1	10,16	5,26	6,53	-	-	-	-
	2	9,33	4,73	8,19	-	-	-	-
	3	7,14	8,00	10,55	-	-	-	-
	Média	8,88	6,00	8,42	-	-	-	-
O Medidas	1	30,78	22,77	25,99	13,14	18,88	16,64	27,47
	2	31,31	17,18	21,16	18,57	18,49	10,94	30,73
	3	31,28	22,83	37,47	18,57	16,18	10,08	23,02
	Média	31,12	20,93	28,21	16,76	17,85	12,55	27,07
Nb Medidas	1	-	-	-	8,34	10,26	2,77	-
	2	-	-	-	16,14	14,23	7,22	-
	3	-	-	-	5,75	19,80	12,91	-
	Média	-	-	-	10,08	14,76	7,63	-
C Medidas	1	0,00	3,99	2,73	0,00	3,03	2,08	49,27
	2	3,93	2,07	2,26	0,00	0,00	2,81	31,25
	3	5,06	2,06	5,04	0,00	0,00	0,00	7,43
	Média	3,00	2,71	3,34	0,00	1,01	1,63	29,32
Zn Medidas	1	-	-	-	-	-	-	8,84
	2	-	-	-	-	-	-	13,42
	3	-	-	-	-	-	-	30,50
	Média	-	-	-	-	-	-	17,59

*- Não contém este elemento

Fonte: Própria.

Por meio da tabela 8, é possível analisar a composição mássica dos elementos propostos. Como esta análise é realizada de maneira pontual, é possível observar que em cada ponto, de uma mesma amostra, os valores da composição mássica de um elemento diferenciam-se entre si, caracterizando uma distribuição mássica heterogênea sobre a superfície dos catalisadores. Esta característica está presente em todas as amostras dos dois catalisadores sintetizados assim como no catalisador comercial.

A Tabela 9, contendo da razão Si/Al, de três pontos de cada amostra do catalisador Cu/NaY, ilustra que a média dos três pontos ficaram muito próximas do valor de referência de 2,42 determinado pela equação 5 de Araujo (2006), uma outra evidência de que a processo de impregnação úmida não alterou a fórmula molecular do suporte zeolítico.

Tabela 9 : Razão Si/Al para as amostras dos catalisadores de Cu/NaY

Razão	Pontos	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Si/Al	1	2,68	2,38	2,33
	2	2,70	2,44	2,89
	3	2,10	2,68	2,59
Média		2,50	2,50	2,61
Desvio padrão		0,278	0,132	0,230

Fonte: Própria.

6.3.2 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de Raios X (DRX) permite o estudo da estrutura de um sólido a um nível atômico, fornecendo informações importantes como a identificação da estrutura cristalina. Neste trabalho esta técnica auxiliou para observar as fases cristalinas dos catalisadores, identificando as possíveis fases presentes nas amostras após o processo de impregnação.

As Figuras 32, 33 e 34, mostram os resultados das análises de DRX, na varredura 2θ de 0 a 80° , dos dois catalisadores sintetizados e do catalisador comercial, respectivamente.

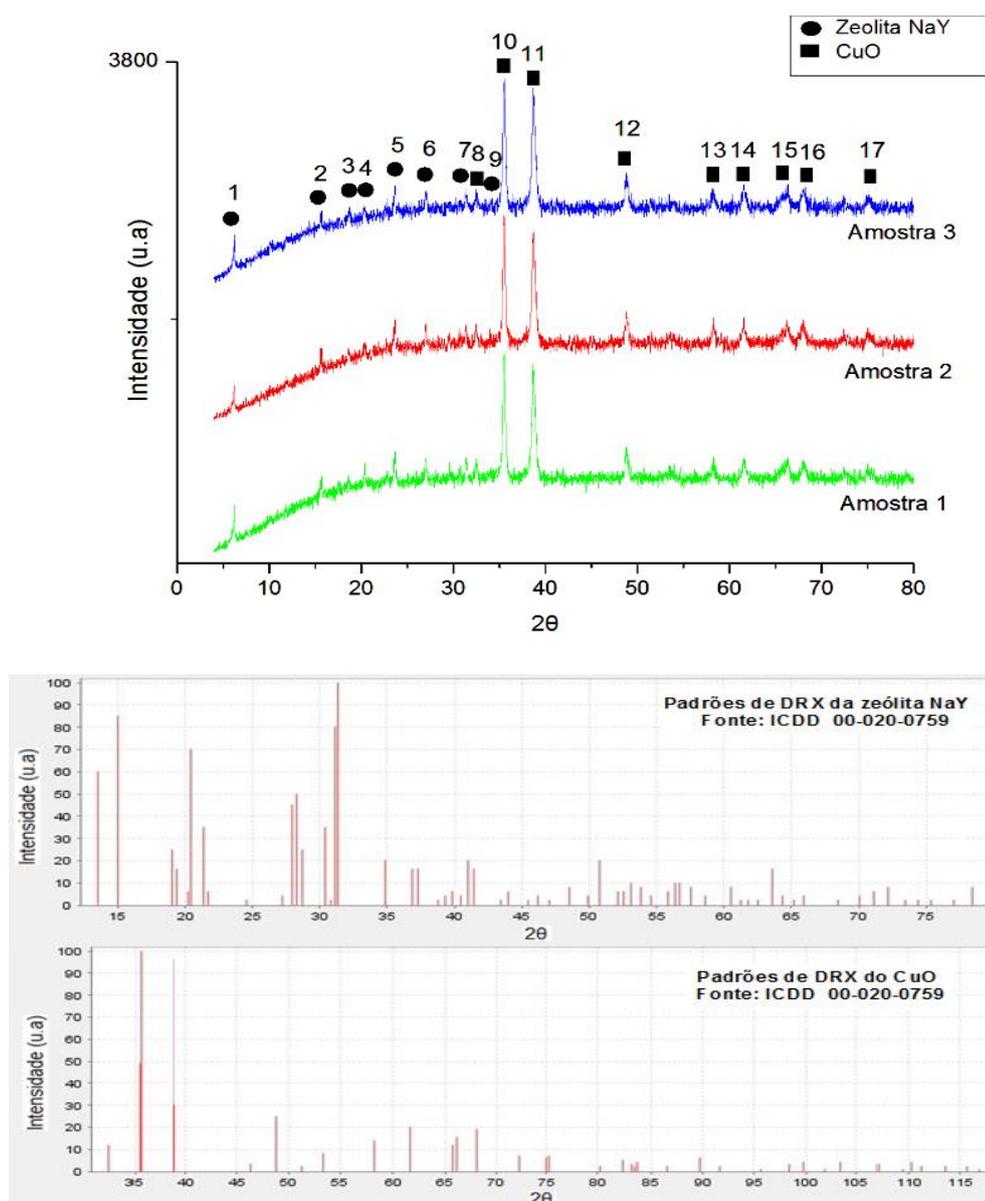


Figura 32 : DRX obtido das amostras do catalisador Cu/NaY, com os respectivos padrões fornecidos pelo banco de dados ICDD.

Os resultados de DRX, Figura 32, mostram picos correspondentes para as três amostras sintetizadas do catalisador Cu/NaY, o que implica que a síntese realizada em triplicata manteve a mesma cristalinidade em todas as amostras.

Com base nos difratogramas apresentados pelo banco de dados ICDD (*Internacional Centre for Diffraction Data*), foi possível realizar um estudo do difratograma do catalisador preparado e identificar a natureza cristalina das amostras, a presença de duas fases e ausência de qualquer pico de difração referente a impureza. Nota-se também que a impregnação com cobre não alterou o padrão de difração do suporte zeolítico

Todos os difratogramas obtidos apresentam picos em ângulos característicos da fase faujasita da zeólita NaY e da fase Tenorite de CuO. A primeira é constituída por sistema cristalino de célula cubica (Kaduk, J. A.; Faber, J., 1995) e a segunda com célula monoclinica, sendo estas, assim como os parâmetros de célula, contidos na Tabela 10, determinadas com o auxílio do programa *Match! Phase Identification from Powder Diffraction*, sendo este de acordo com os dados apresentados por Wong-Ng, W. 2013 e Xu, Y. 2005.

Tabela 10 : Dados das linhas de difração do catalisador Cu/NaY

Composto	Picos	Média ângulo (2 θ)	d (Å)	h	k	l	Média Intensidade (u.a)	Sistema cristalino	Parametros de célula
Zeólita NaY (Faujasite)	1	6,25	14,13	1	1	1	368	Cubica	a = b = c = 24,9460 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	2	15,64	5,66	3	3	1	701		
	3	18,61	4,77	3	3	3	669		
	4	20,28	4,38	4	4	0	719		
	5	23,62	3,77	5	3	3	882		
	6	26,97	3,31	6	4	2	812		
	7	31,43	2,85	6	6	0	817		
	8	34,01	2,64	6	6	4	744		
	CuO (Tenorite)	8	32,43	2,76	1	1	0		
10		35,49	2,53	-1	1	1	1419		
11		38,62	2,33	1	1	1	1411		
12		49,21	1,85	1	1	2	852		
13		58,30	1,58	2	0	2	811		
14		61,55	1,51	1	1	3	854		
15		66,12	1,41	0	2	2	803		
16		67,92	1,38	3	1	1	825		
17		75,13	1,26	2	2	2	776		

Fonte: Própria.

A tabela 8 também contém os valores para as distâncias entre planos de reflexão d_{hkl} , os quais foram calculados com base na Lei de Bragg, equação 6, utilizando a média dos ângulos de refração (θ) das três amostras. Os índices do Miller hkl, em angstroms (Å), foram determinados como base nos difratogramas apresentados nas Figura 14 e 17.

O tamanho do cristalito tem implicações importantes na taxa de difusão molecular intercristalito, bem como na contribuição da área da superfície externa para as taxas de adsorção e dessorção. Ele foi calculado por meio da Equação 6 de Debye-Scherrer, para todas as amostras do catalisador Cu/NaY, sendo que para a fase faujasite da zeólita NaY utilizou-se o pico de difração (533) e para a tenorite do óxido de cobre o pico (-111), os quais possuem maior intensidade, ou seja, maior cristalinidade. Os resultados estão ilustrados Tabela 11.

Tabela 11 : Tamanho dos cristalitos das amostras do catalisador Cu/NaY

Composto	Amostra	Largura a $H_{1/2}$ (2θ)	Tamanho do cristalito (nm)
NaY (533)	1	0,1550	105,0
	2	0,1378	118,0
	3	0,1378	118,0
CuO (-111)	1	0,2841	55,7
	2	0,2842	55,7
	3	0,2870	55,1

Fonte: Própria.

Nota-se que os valores obtidos para o tamanho dos cristalitos de cada fase apresentam aproximadamente o mesmo tamanho em todas as amostras. Segundo os experimentos realizados por Tao, Y. *et al* 2003 e Etefagh, R.*et al* 2013, os valores obtidos para o tamanho dos cristalitos da zeólita NaY e do CuO, puros, foram de 80 nm e de 44 nm respectivamente. Assim, percebe-se que as interações entre estas espécies, durante a síntese das amostras do catalisador Cu/NaY, promoveram a formação de cristalitos com tamanhos um pouco maiores, que quando puros.

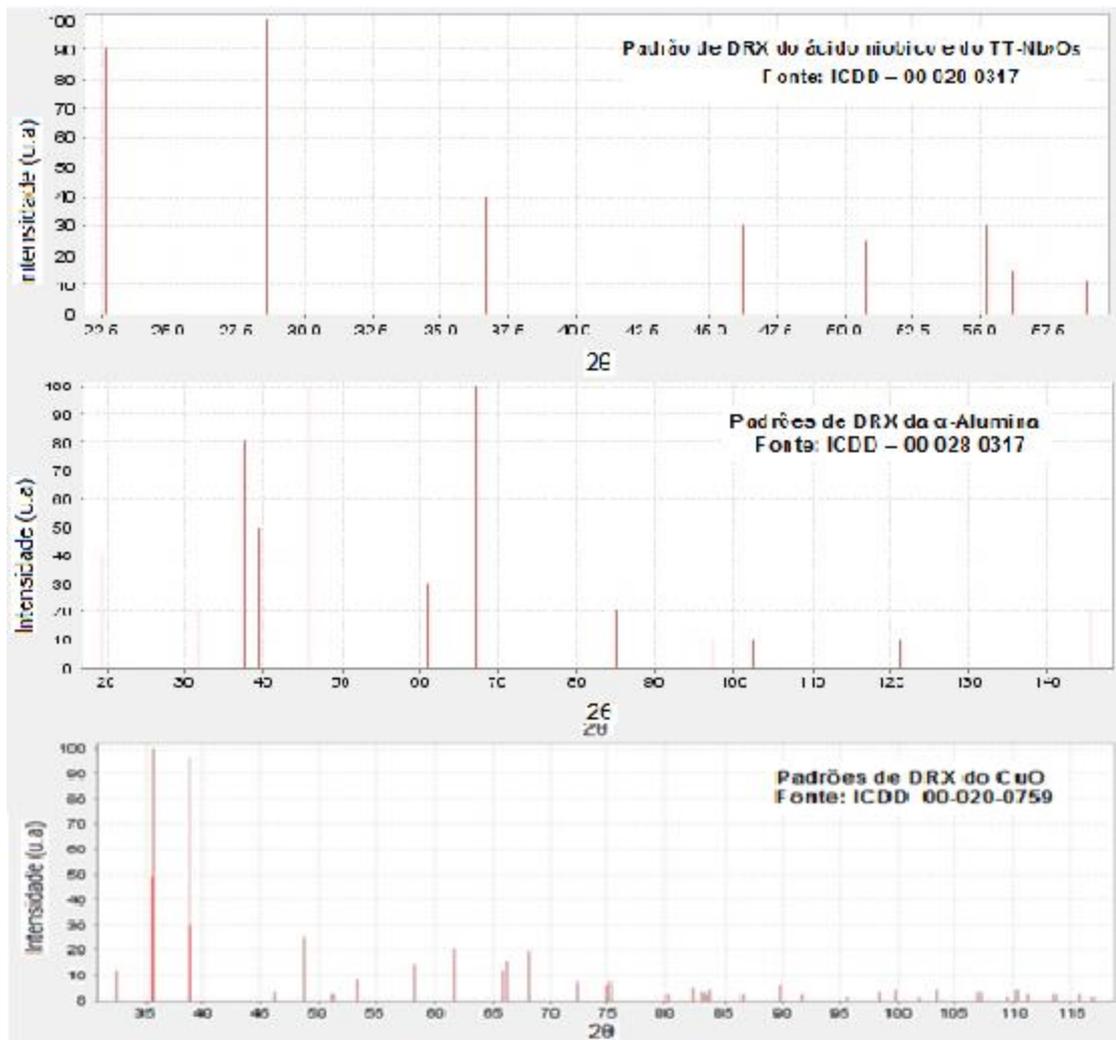
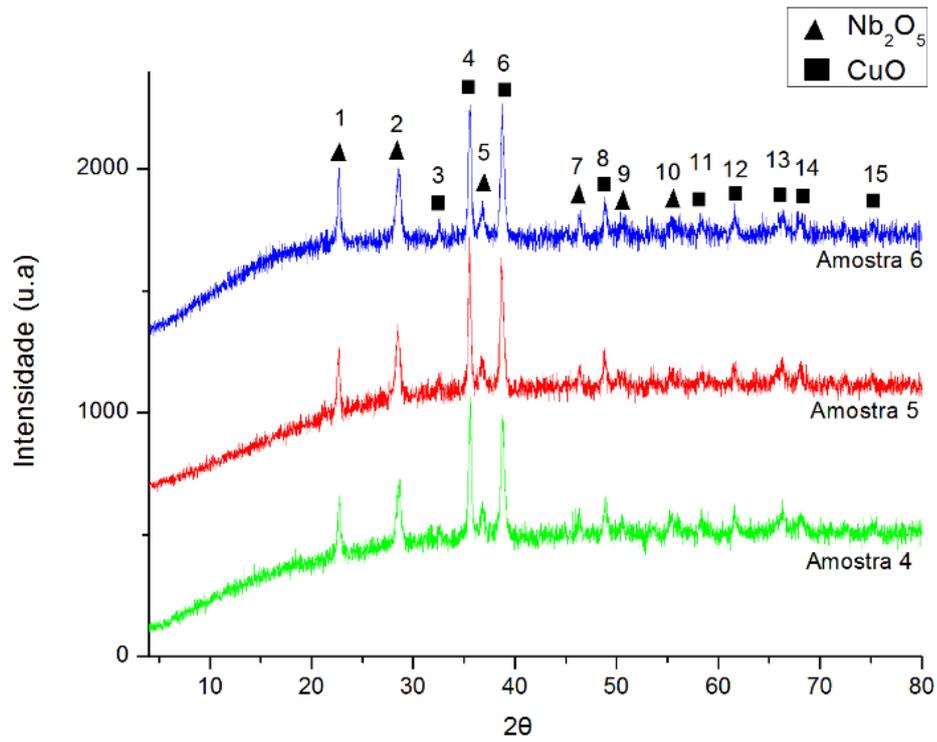


Figura 33 : DRX obtido das amostras do catalisador $\text{Cu/Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, com os respectivos padrões fornecidos pelo banco de dados ICDD.

Ao observar o difratograma das amostras do catalisador Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃, Figura 33, nota-se que também houve uma boa repetibilidade da síntese, a qual é evidenciada pela correspondência dos picos de difração para as três amostras.

Segundo Li, S. et al 2013, o ácido nióbio usado como matéria prima para a síntese do catalisador Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃, apresenta uma nanoestrutura organizada, mas como pode ser visto na Figura 15, não há formação de rede cristalina definida, pois este material é amorfo aos raios X, por isso a necessidade da calcinação a 773K antes da síntese das amostras, pois dessa forma irão ser formados os cristais de Nb₂O₅.

Após a preparação dos catalisadores com o Ac. Niobico calcinado, é possível observar pela Figura 33, a presença de cristalinidade no catalisador. Ao comparar este perfil de DRX com os padrões de difrações dos precursores apresentados pelo banco de dados ICDD, foi possível identificar a presença de picos de difração do pentóxido de nióbio na fase TT, característico da calcinação a 773K, e de óxido de cobre. Porém nota-se que os picos de difração da α -alumina não estão presentes nos difratogramas das amostras, o que indica que a impregnação úmida pode ter alterado os cristalitos do mesmo, ou mesmo não deixando os cristais de alumina expostos para serem detectados.

O óxido de cobre permanece, assim como no outro catalisador, com sistema cristalino de célula monoclinica, já a fase TT do pentóxido de nióbio, indica que este é constituído por célula pseudo-hexagonal. Estas características assim como os parâmetros de célula foram determinadas também pelo programa *Match! Phase Identification from Powder Diffraction*, e estão de acordo com os dados apresentados por Lima, C. L. et al 2015 e Xu, Y. 2005.

Tabela 12 : Dados das linhas de difração do catalisador Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃

Composto	Picos	Média ângulo (2 θ)	d (Å)	h	k	l	Média Intensidade (u.a)	Sistema cristalino	Parametros de célula
Nb ₂ O ₅ (TT)	1	22,68	3,92	0	0	1	684	Pseudo-hexagonal	a = b = 3,607 Å c = 3,925 Å $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
	2	28,61	3,12	1	0	0	711		
	5	36,79	2,44	1	0	1	609		
	7	46,28	1,96	0	0	2	542		
	9	50,50	1,81	1	1	0	544		
	10	55,30	1,66	1	0	2	563		
CuO (Ternorite)	3	32,58	2,75	1	1	0	513	Monoclinica	a = 4,6837 Å b = 3,4226 Å c = 5,1288 Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 99,540^\circ$
	4	35,48	2,53	-1	1	1	933		
	6	38,64	2,33	1	1	1	857		
	8	48,88	1,86	1	1	2	638		
	11	58,23	1,58	2	0	2	563		
	12	61,58	1,51	1	1	3	611		
	13	66,23	1,41	0	2	2	572		
	14	67,95	1,38	3	1	1	567		
15	75,22	1,26	2	2	2	530			

Fonte: Própria.

A média dos ângulos dos picos de difração característicos das estruturas para cada amostra, assim como as distâncias interplanares d_{hkl} , calculadas pela Lei de Bragg (equação 6), e os índices de Miller hkl (Å), determinados pelos difratogramas de referências (Figura 15,16 e 17), estão expostos na Tabela 12.

Para o cálculo do tamanho dos cristalitos do catalisador $\text{Cu/Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, foi utilizado o pico de difração característico da fase TT- Nb_2O_5 (100) e para a fase tenorite do óxido de cobre, também foi utilizado o pico de difração (111). Os resultados estão expostos na Tabela 13.

Tabela 13 : Tamanho dos cristalitos das amostras do catalisador $\text{Cu/Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$

Composto	Amostra	Largura a $H_{1/2}$ (2θ)	Tamanho do cristalito (nm)
Nb_2O_5 (100)	4	0,342	47,1
	5	0,361	45,0
	6	0,468	34,7
CuO (-111)	4	0,287	54,6
	5	0,233	68,0
	6	0,296	53,5

Fonte: Própria.

Nota-se que para este catalisador, o valor do tamanho dos cristalitos apresenta uma pequena variação de amostra para amostra. Porém uma característica considerável é que o tamanho dos cristalitos da fase tenorite do óxido de cobre ficaram muito semelhantes aos do catalisador Cu/NaY , significando que a mudança do suporte utilizado não causou alteração no tamanho dos cristalitos desta fase. Quanto a fase TT- Nb_2O_5 , Li, Shuang. *et al*, 2016, obteve nos seus experimentos cristalito com aproximadamente 25,5 nm, para esta fase no Nb_2O_5 puro, aproximadamente metade dos valores obtidos, indicando que neste caso, a síntese também promoveu um aumento no tamanho dos cristalitos.

A Figura 34, ilustra o perfil de difração de Raios X do catalisador comercial $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ denominado igualmente como W230, utilizado como parâmetro de comparação dos catalisadores sintetizados.

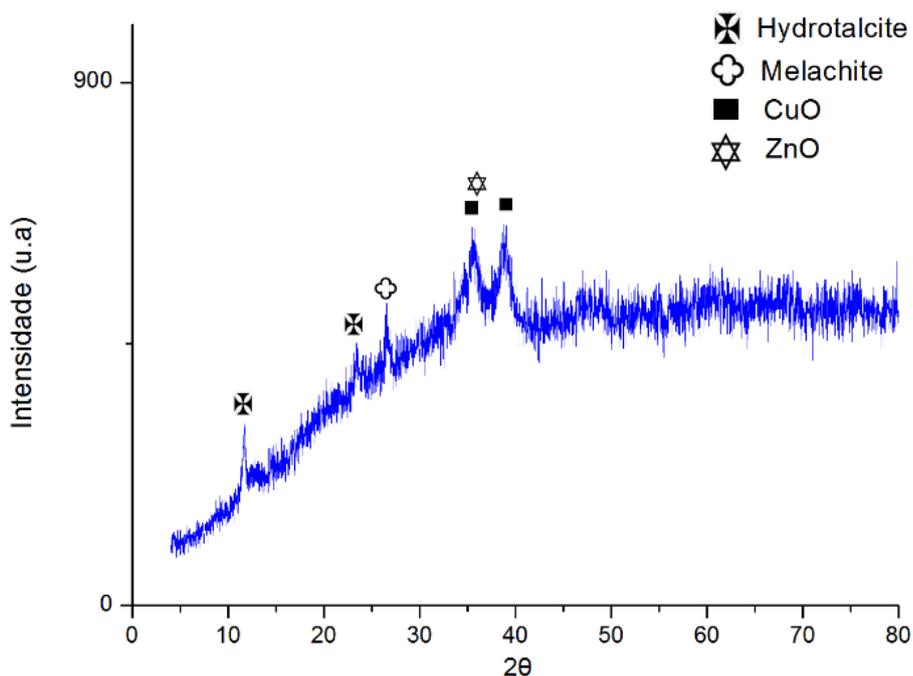


Figura 34 : DRX das amostras do catalisador comercial W230

Para se determinar as fases referentes a cada pico de difração, utilizou-se os resultados do estudo de Melián-Cabrera, M. 2002, Figura 18, a qual contém o difratograma dos precursores do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃, assim como ele após o tratamento térmico, através da calcinação, com os devidos padrões determinados pelo banco de dados JCPDS.

Por meio deste, foi possível identificar que o catalisador comercial W230, apresenta picos característicos das fases de CuO e ZnO, em $2\theta \approx 35,41$ e $38,86$. Porém também se observa em $2\theta \approx 11,60$ e $23,40$, picos com o padrão típico do Zn-Cu de estrutura hidrotalcite, [Cu₂Zn₄Al₂(OH)₁₆CO₃ · 4H₂O] e o pico em $2\theta \approx 26,38$ atribuído a uma fase zincian-malaquite [(Cu,Zn)₂CO₃(OH)₂], que são característicos do catalisador precursor. Hammond, D. *et al* 2014, descreve que este catalisador possui um sistema cristalino de célula do tipo hexagonal, onde os ângulos α e β são iguais a 90° e o ângulo $\gamma' = 120^\circ$, os resultados para os parâmetros de célula calculados são de a e b igual a 3,073 e 22,995 Å respectivamente.

Por meio dos difratogramas nota-se que o catalisador comercial apresenta menos picos de difração, quando comparado com os dois catalisadores sintetizados, o que indica um grau relativamente baixo de cristalinidade deste catalisador.

A ausência direta do pico de difração da alumina no catalisador Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃, também pode ser observada no catalisador comercial, sendo que neste o Al é visto apenas como elemento da estrutura Hidrotalcite.

Tendo em vista que a característica comum dos dois catalisadores sintetizados e o comercial, é a presença da mesma fase ativa, constituída do metal cobre, é visto que a semelhança entre os três resultados de DRX é a presença da fase Tenorite de CuO, o que

implica que a mudança do material utilizado como suporte não altera o perfil de cristalinidade da fase ativa de óxido de cobre, sendo que este também permanece sendo a fase cristalina com elevado pico de difração, em todos os difratogramas.

6.3.3 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica de FT-IR foi empregada para obter informações sobre o quadro vibracional, bem como as ligações presente nos catalisadores.

As Figuras 35, 36 e 37, mostram os resultados das análises de FT-IR, na verredura do número de onda de 2800 a 1000 cm^{-1} , dos dois catalisadores sintetizados e do catalisador comercial, respectivamente

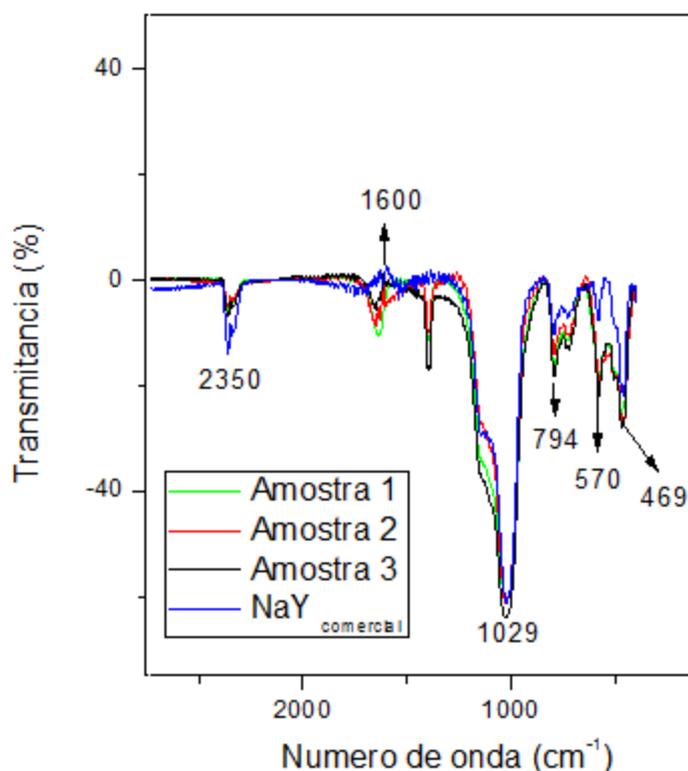


Figura 35 : Espectro de FT-IR das amostras do catalisador Cu/NaY e da Zeólita NaY

O espectro de FT-IR da zeólita NaY tem como características algumas bandas principais, tais como: ampla e forte banda de 1.029 cm^{-1} e o pico de 469 cm^{-1} que são causadas por vibrações internas das unidades tetraédricas da zeólita, que tendem a ser insensíveis a vibrações estruturais; e as bandas 794 cm^{-1} e 570 cm^{-1} devidos a vibrações relacionadas com ligações externas entre os tetraedros de $(\text{Si}/\text{Al})\text{O}_4$ (Naeimi, H. *et al*, 2013), (El-Bahy, Z. M. 2007)

As bandas acima foram detectadas em todas as amostras do catalisador Cu-NaY. As bandas sensíveis não mostraram mudanças significativas nos espectros das amostras em

comparação com os do NaY comercial. Por outro lado, a banda de absorção em 570 cm^{-1} , atribuído ao anel poliédrico na estrutura da zeólita, apresentou uma ligeira alteração, o que pode representar a ligação com o metal cobre, pois segundo Xu, Y. 2005, as bandas de óxido de cobre (CuO), estão presentes entre o comprimento de onda de 610 e 500 cm^{-1} . Porém como nas análises de DRX não foi observado a presença de nenhum pico de difração referente a esta ligação, pode se dizer que esta interação não formou cristalitas.

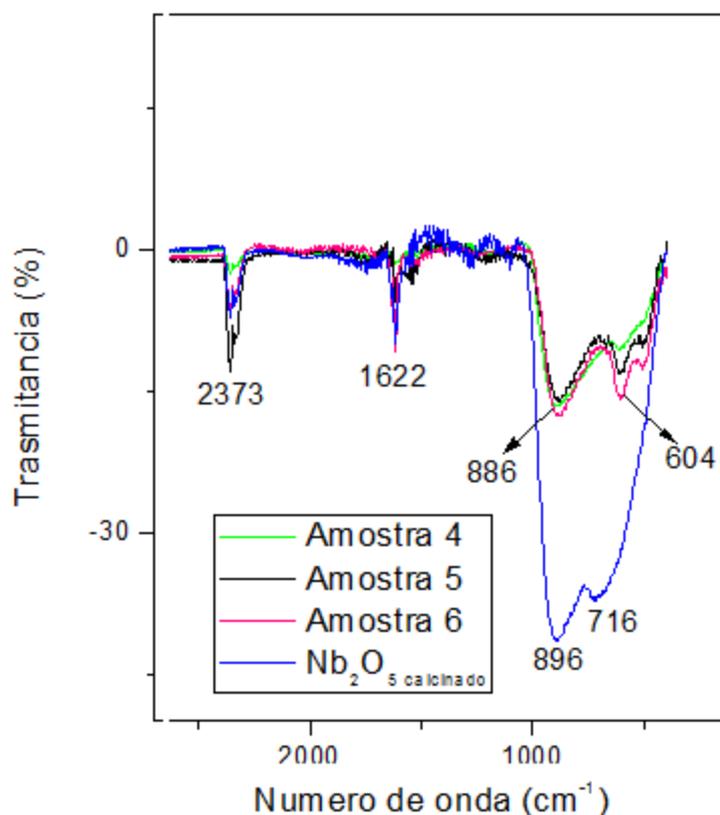


Figura 36 : Espectro de FT-IR das amostras do catalisador $\text{Cu/Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ e da Nb_2O_5 calcinado

Os dados do FTIR para o Nb_2O_5 calcinado, mostram bandas fortes e largas entre 500 e 900 cm^{-1} . A banda localizada na região de 896 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações do Nb-O-Nb e a banda em 716 cm^{-1} a vibração Nb-O. O pico de 1.622 cm^{-1} é devido às vibrações angulares da molécula de H_2O adsorvidas na superfície. (Ristic, M. *et al* 2004).

Para as três amostras do catalisador $\text{Cu/Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, também foi possível visualizar todas as bandas descritas acima, confirmando a presença das ligações do pentóxido de nióbio. Porém neste caso é visível a alteração ocasionada nas duas bandas entre 500 e 900 cm^{-1} , onde a transmitância ficou menos intensa e a separação entre elas ficou mais nítida, quando comparada com o espectro do Nb_2O_5 calcinado. Esta alteração pode ser característica da ligação com o metal cobre, pois neste caso a banda das bandas de óxido de cobre também

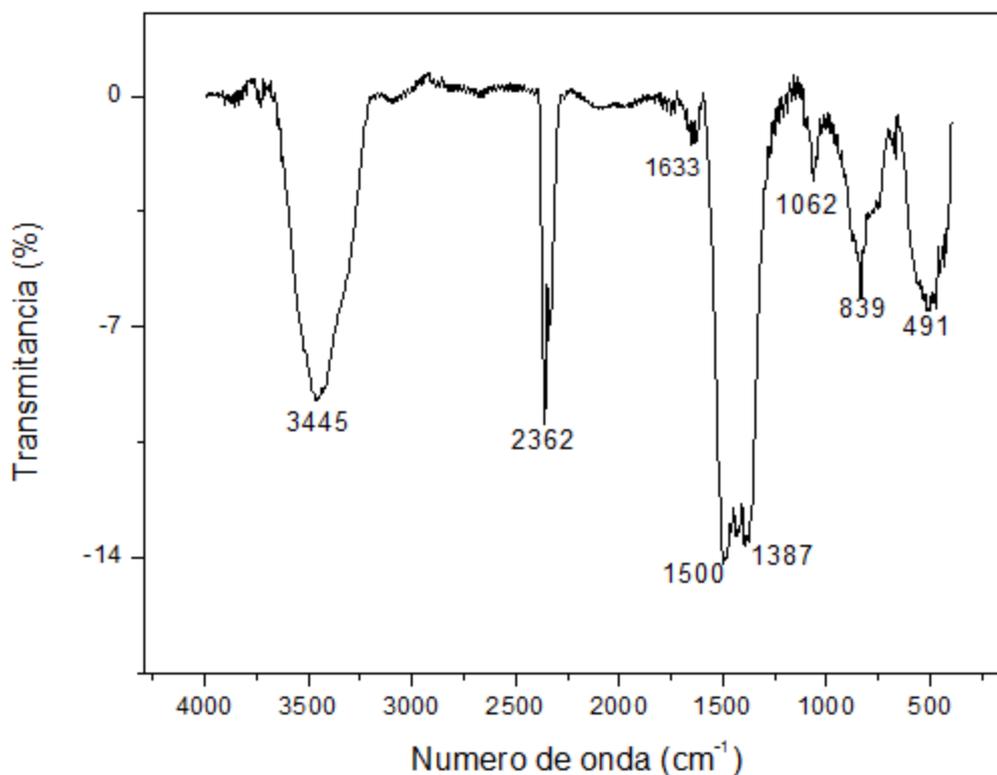


Figura 37 : Espectro de FT-IR do catalisador comercial W230

O resultado do Infravermelho do catalisador comercial W230, apresenta bandas em regiões específicas de determinadas ligações. Segundo Hammoud, D. *et al* 2015 e Turco, M. *et al* 2004, a banda centrada na região 3445 cm^{-1} é característica do alongamento antissimétrico da ligação OH da molécula de água adsorvida na superfície e grupos hidroxilados ligados quimicamente.

Em $1633\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ está presente o alongamento vibracional simétrico e antissimétrico, respectivamente, dos íons carbonato (grupo COO^-), o que evidencia a presença das espécies precursoras, as quais também foram observadas pela técnica de DRX. O alargamento da banda 1387 cm^{-1} corresponde ao grupo NO_3 indicando que a maioria dos íons nitratos não foram removidas durante os passos de preparação anteriores.

A banda 1062 cm^{-1} está presente devido a deformação da ligação simples entre Al-OH; 839 cm^{-1} a deformação no plano do tipo out-of-plane (OOP) dos íons carbonatos e em 491 cm^{-1} a banda característica da ligação simples Zn-OH.

6.3.4 Análises de Adsorção/Dessorção de N_2 .

Baseado na determinação da área superficial, volume de poros e distribuição do tamanho de poros, os dados de adsorção fornecem, de forma precisa e realista, as características estruturais e morfológicas do sólido poroso.

Os resultados da análise de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores sintetizados, comercial e reagentes, foram calculados pelo método de BET e método HK. As respostas experimentais da análise textural estão ilustrados na Tabela 14.

Tabela 14 : Resultado da análise de Adsorção/Dessorção de N₂.

Compostos		S _g (m ² /g)	V _{Total} (cm ³ /g)	V _{microporos} (cm ³ /g)	D _{médio} poros (Å)
Cu/NaY	Amostra 1	218,00	0,1231	0,1140	22,58
	Amostra 2	198,10	0,1118	0,1012	22,58
	Amostra 3	215,20	0,1191	0,1106	22,14
Cu/Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	Amostra 4	30,33	0,0680	0,0118	89,66
	Amostra 5	25,52	0,0601	0,0105	94,24
	Amostra 6	22,12	0,0570	0,0096	103,04
Comercial	W230	64,10	0,1185	0,0251	73,96
Reagentes	NaY	588,49	0,3700*	0,3200*	17,46
	Al ₂ O ₃	99,26	0,1799	0,0389	72,48
	Nb ₂ O ₅	71,73	0,1479	0,0281	82,46
	Acido niobico	177,10	0,2039	0,0668	46,06

Fonte: Própria e *Zhao, J. *et al* 2016

Por meio dos dados nota-se que em ambos os catalisadores sintetizados o processo de impregnação úmida promoveu uma redução da área superficial (cerca de 60%) e do volume total dos suportes puros utilizados. Este efeito pode, em parte, ter sido causado pela obstrução de poros de menor diâmetro (microporos), devido à ocupação, por óxidos de cobre, no interior dos catalisadores, pois também ocorreu uma a redução do volume dos microporo.

Vale a pena ressaltar que o processo de calcinação para obtenção do pentóxido de nióbio também causou as mesmas reduções no ácido nióbico, porém segundo Policano, M. D. *et al* 2014, isso pode ser atribuído à formação de cristais, que por sua vez diminui o número de sítios ativos ácidos do material. Esse caráter cristalino do Nb₂O₅ está melhor exposto nas análises de DRX dos catalisadores e na Figura 31 de Li, S. *et al* 2013.

Mesmo com a redução significativa da área superficial e do volume total durante o processo de impregnação, é possível observar uma grande variação das propriedades texturais entre os catalisadores sintetizados assim como no catalisador comercial, o que demonstra a grande interferência dos suportes utilizados. Para Rinaldi, R. *et al* 2004, o conhecimento dessas propriedades é de grande importância para determinação da atividade catalítica, desde que o número de sítios ativos e sua reatividade dependem fortemente da geometria, da área das partículas e dos espaços vazios entre elas.

Nota-se pelos dados da análise que o catalisador Cu/NaY apresentou uma área superficial cerca de três vezes maior que a área do catalisador comercial W230, e o catalisador Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃ a metade desta área. Com isso, a princípio o comportamento catalítico esperado para o catalisador Cu/NaY deve ser maior que os demais devido a sua maior área superficial específica. Esta propriedade favorável, pode ser atribuída a morfologia apresentada pela zeólita NaY, a qual possui uma geometria, com estrutura tridimensional bem definida, que pode ser evidenciada através das análises de MEV.

Por meio dos valores obtidos para o diâmetro médio dos poros de cada catalisador e a classificação dos poros em função do diâmetro, apresentada na Tabela 6, constatou que os dois catalisadores sintetizados assim como o comercial, enquadram-se em materiais de mesoporos, com diâmetros entre 20-500 Å. Esta classificação determina o nível de acessibilidade de interpenetração do adsorbato (reagente) na superfície interna do adsorvente (catalisador). Porém mesmo fazendo parte da mesma classificação, nota-se que o diâmetro de poros do catalisador do Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃ é maior do que o Cu/NaY e o comercial, o que faz sentido já que o suporte possui por natureza baixo valor de área superficial, e baixo volume de microporos.

Quanto a propriedade textural das amostras, sintetizadas em momentos distintos, em ambos os catalisadores é possível observar que os resultados para todos os parâmetros, apresentaram uma mínima variação, confirmando o que já vem sendo discutido com as análises anteriores, a eficiência durante a repetibilidade da síntese.

As isotermas obtidas por meio da análise de adsorção e dessorção de N₂, para os dois catalisadores sintetizados e comercial estão representadas nas figuras 38, 39 e 40, respectivamente.

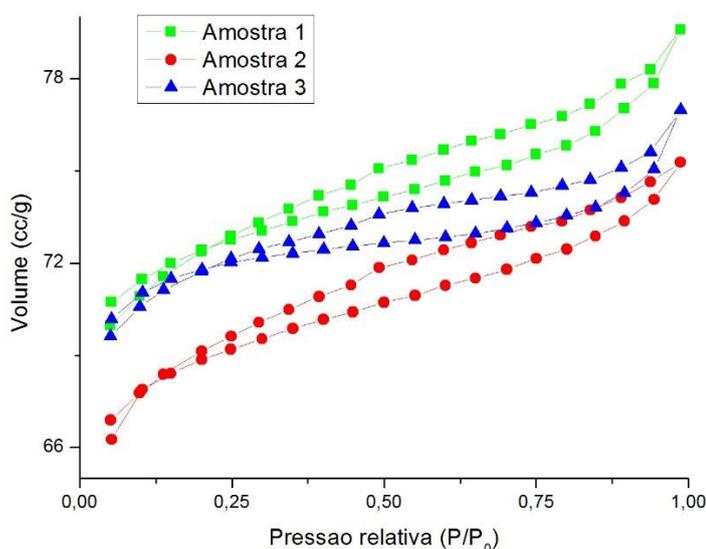


Figura 38: Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do catalisador Cu/NaY

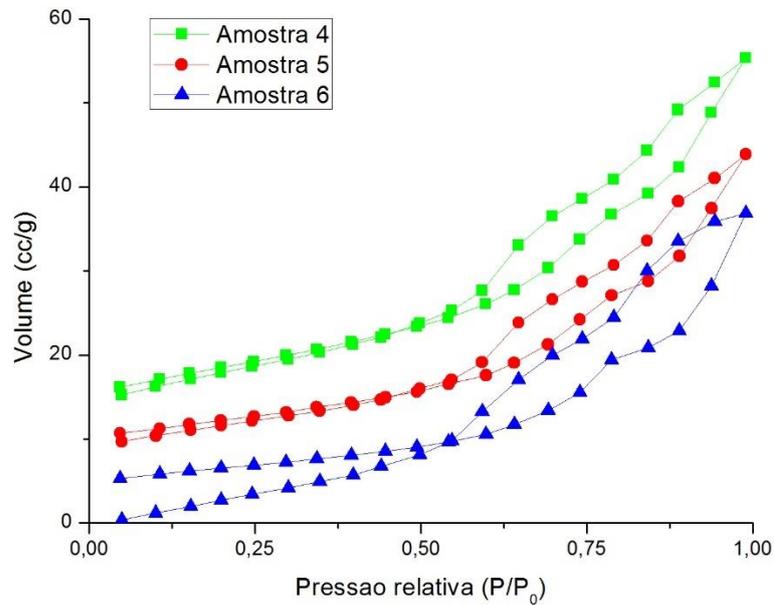


Figura 39 : Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do catalisador Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃

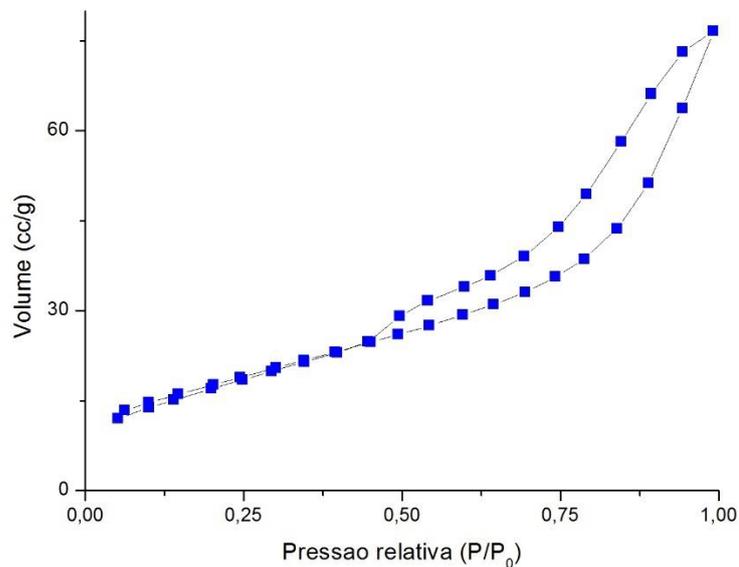


Figura 40 : Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do catalisador W230

A isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. Por meio da comparação das curvas obtidas acima, com a Figura 20, a qual ilustra a classe das isotermas, é possível identificar que o catalisador Cu/NaY apresenta isoterma do tipo IV e o catalisador Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃, assim como o comercial W230, apresentam isoterma do tipo V, sendo a diferença determinada por meio da presença de joelho arredondado, na isoterma do tipo IV, indicando a localização aproximada da formação da monocamada. Estas isotermas

são características de sólidos com mesoporos de geometria tal que permite a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas inferiores.

Ambas as isotermas apresentam o fenômeno de histerese, característico da condensação capilar que, neste caso, ocorrem no interior dos mesoporos. Com base na Figura 21, com os tipos de histerese, é possível identificar que para a catalisador CuNaY, a histerese característica é a do tipo H4, associada a poros estreitos em fenda. Já os catalisadores Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃ e W230 apresentam histerese do tipo H3, associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa originando poros em fenda, típica de poros de tamanhos e formatos não uniformes, o que é característicos, conforme análises de MEV, destes dois catalisados

7. CONCLUSÃO

Demonstrou-se por meio deste trabalho que as técnicas de caracterizações são fundamentais para conhecimento do material de estudo. Os resultados fornecidos por algumas das técnicas empregadas, evidenciaram a eficiência do método de impregnação úmida na preparação dos catalisadores, proporcionando a obtenção de materiais catalíticos com excelentes propriedades morfológicas e estruturais.

O catalisador Cu/NaY, apresentou uma estrutura bem definida com tamanhos homogêneos e uma boa dispersão do metal cobre sobre a superfície da zeólita. As análises texturais, indicaram valores de elevada área superficial, sendo esta três vezes maior do que o comercial, o que pode atribuir uma elevada atividade catalítica para este catalisador.

Para o catalisador Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃, notou-se que este não apresenta uma estrutura definida e tamanhos irregulares, porém estas características também são observadas no catalisador comercial. Neste caso a análise de DRX mostrou a ausência dos cristais de alumina, o que indica que estes podem ter sido mascarados durante o preparo devido a interações com o metal cobre. Para as análises texturais, este catalisador apresentou baixo volume de microporos e de área superficial, e como consequência o seu diâmetro médio dos poros foi maior.

Em ambos os catalisadores, não foi possível observar uma uniformidade na composição mássica nas superfícies dos materiais, o que também foi característico do comercial, preparado por co-precipitação, indicando que as duas técnicas de preparação não influenciaram neste parâmetro. Em relação ao tamanho dos cristalitos, os catalisadores impregnados apresentaram valores maiores do que os valores de seus precursores citados por algumas referências, o que significa que a impregnação com o metal cobre favoreceu o crescimento dos cristalitos. Com base no tamanho médio dos poros, os três catalisadores enquadraram-se como materiais mesoporosos, e por meio das isotermas nota-se que nos três casos ocorre o fenômeno de histerese.

Por meio do estudo dos dados, concluiu-se que os três catalisadores apresentam características distintas um do outro, o que comprova a influência dos suportes nas propriedades dos catalisadores, pois algumas das propriedades dos suportes continuaram presentes mesmo após o preparo.

Todas as técnicas de caracterização empregadas, forneceram resultados muito semelhantes, e em alguns casos idênticos, para as triplicatas de cada catalisador, mostrando que as sínteses apresentaram uma boa repetibilidade.

Quanto a comparação com o catalisador comercial, percebeu-se que o catalisador Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃, foi o qual apresentou características mais próximas do W230 já empregado hoje na reação de *shift*, o que torna este catalisador promissor para aplicação nesta reação. Esta semelhança pode ser atribuída ao fato de que o zinco e o nióbio são metais de transição e formam semicondutores do tipo n, apresentando o mesmo tipo de óxido. Porém o catalisador Cu/NaY, não pode ser desconsiderado, pois a presença do suporte zeolítico lhe conferiu ótimas propriedades catalíticas, o que pode lhe atribuir uma boa performance.

O presente trabalho serviu como base de previsões para os estudos de catalise da reação de deslocamento gás-água. Porém para se determinar o desempenho de cada catalisador, de modo a confirmar os dados das caracterizações, o indicado é a aplicação direta deles na reação catalítica.

5. 8. REFERÊNCIAS

ALCÂNTARA, Anelise F. **Modelagem, simulação e otimização de um sistema de conversão de monóxido de carbono e produção de hidrogênio**. Dissertação de Mestrado. Mestrado em regulamentação da Indústria de energia. Departamento de Engenharia e Arquitetura, Universidade de Salvador, Salvador, 2006, p.10-11.

ARBEX, Marcos. A. et al. Queima de biomassa e efeito sobre a saúde humana. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**. v. 30. p.158-175, 2004

ARAÚJO, Alfredina. S. **Desenvolvimento de catalisadores Zeolíticos destinados a reforma de metano**. Tese de Doutorado. Pós graduação em engenharia de processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006, p. 38-41.

BRAGA, Ataulpa. A. C.; MORGON, Nelson H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**. São Paulo. v.30, n.1, p. 178-188. 2007.

BRESSAN, Lia W. Geoquímica e integridade mineralógica de amostra de campo de Buracica, reservatório potencial para armazenamento geológico de CO₂. **III Mostra de Pesquisa de Pós Graduação - PUCRS**, 2008. p.2

BOLZON, Lucas B., PRADO, Alexandre G. S. Effect of protonation and deprotonation on surface charge density of Nb₂O₅. **J Therm Anal Calorim**. v.106, p.427-430. 2011.

BORTOLATTO, Larissa B. **Síntese e caracterização da zeólita Y com fontes alternativas de silício e alumínio**. Dissertação de Mestrado. Programa de pós graduação em engenharia química, Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 20014, p.67.

BOSCHETTO, Daiane L. et al. Preparation and antimicrobial activity of polyethylene composite films with silver exchanged zeolite-Y. **Chemical Engineering Journal**. v. 204-206, p. 210-216. 2012

CALDAS, Paula. C. P. **Estudo das propriedades estruturais dos catalisadores de Cu e Cu-Ce suportados em Alumina aplicados a reação de deslocamento gás-água**. Dissertação de Mestrado. Programa de pós graduação em engenharia química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013. p.4

CARDOSO, Dilson. et al. **Caracterização de materiais com propriedades catalíticas e adsorventes**. 2º Curso Ibero-americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes. Editora CNPq/UFSCar. São Carlos. 2001

CARVALHO, Kale. T. G. **Síntese e modificação de óxido de nióbio para uso como catalisadores em reações de oxidação: estudo por cálculo teórico e evidências experimentais**. Dissertação de Mestrado. Curso de mestrado em agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009 p. 3-5.

CHEN, Renjie. et al. Ambient carbon monoxide and daily mortality in three Chinese cities: The China Air Pollution and Health Effects Study (CAPES). **Science of The Total Environment**, v. 409, n. 23, p. 4923-4928, 2011.

CHOI, Yongtaek. et al. Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen. **Journal of Power Sources**, v. 124, n. 2, p. 432-439, 2003.

CONG, Vo Thanh et al. Density function theory study of water gas shift reaction on 2Cu/ZnO (1010) surface. **Computational and Theoretical Chemistry**. v. 1081, p.62. 2016

CONSTANTINO, Vera R. L. et al. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**. Vol. 25, No, 3, p.490-491. 2002

DA LUZ, Adão B. et al. **Tratamento de minérios**. 5.ed. Rio de Janeiro. Editora CETEM. Capítulo 3 – Caracterização Mineralógica de Materiais. 2012.

DEDAVID, Berenice A. et al. **Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre. Editora EDIPUCRS. 2007

EL-BAHY, Zeinhom M. Oxidation of carbon monoxide over Cu- and Ag-NaY catalysts with aqueous hydrogen peroxide. **Materials Research Bulletin**. v.42, p.2174-2175. 2007

FERRARI, T. C. et al. Caracterização de catalisadores utilizados na Reação Shift. **COBEQ - Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Universidade Estadual de Maringá e Universidade Federal do Paraná. Florianópolis. 2014.

FLACHSBART, P. G. Human exposure to carbon monoxide from mobile sources. **Chemosphere - Global Change Science**, v. 1, n. 1–3, p. 301-329, 1999.

FÁVERO, Cláudio V. B. et al. Caracterização e análise de catalisadores industriais de reforma a vapor de metano e *shift*. **VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química e Iniciação Científica**, n. VIII, Uberlândia. 2009.

HAMMOUD, D. et al. Steam reforming of methanol over x% Cu/ZnAl 400 500 based catalysts for production of hydrogen: Preparation by adopting memory effect of hydrotalcite and behavior evaluation. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.40, p.1283-1297. 2015

JARDIM, Erika. O. et al. High performance of Cu/CeO₂-Nb₂O₅ catalysts for preferential CO oxidation and total combustion of toluene. **Applied Catalysis A: General**. v. 502. p. 502. 2015

JARONIEC, Mietek et al. Standard Nitrogen Adsorption Data for Characterization of Nanoporous Silicas. **Langmuir**. v. 15, p.5410-5413. 1999

KADUK, James A.; FABER, John. Crystal Structure of Zeolite Y as function of ion exchange. **The Rigaku Journal**. v.12. No. 2. 1995

KOWALIK, Pawel et al. The effect of the precursor ageing on properties of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for low temperature water-gas shift (LT-WGS). **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v.392, p. 127-133. 2014

KUMARI, Durga. V. et al. Correlation of activity and stability of CuO/ZnO/Al₂O₃ methanol steam reforming catalysts with Cu/Zn composition obtained by SEM-EDAX analysis. **Catalysis Communications**. v.3, Issue 9, p. 423. 2002.

LEVY, Richard J. Carbon monoxide pollution and neurodevelopment: A public health concern. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 49, p. 31-40, 2015

LI, Dalin et al. Layered double hydroxides as precursors of Cu catalysts for hydrogen production by water-gas shift reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 32, p. 10016-10025, 2015.

LI, Shuang et al. Comparison of Amorphous, Pseudo-hexagonal and Orthorhombic Nb₂O₅ for High-Rate Lithium Ion Insertion. **The Royal Society of Chemistry**. V.00, p. 1-3. 2013

LIMA, C. L. et al. Thermal, Structural and Crystallization Study of Niobium Potassium Phosphate Glasses. **Materials Research**. v.18. 2015

LUNA, Fernando J. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**. v.24, No. 6, p. 887. 2001

LUZ, Adão. B. **Zéolitas: Propriedades e usos industriais**. Série Tecnológica Federal CETEM. 68. Rio de Janeiro: 1995. p. 5-9.

MADEJOVA, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**. v.31, p. 1-10. 2003

MAGALHÃES, Dulce. **Síntese, caracterização e aplicação de Sílica mesoporosa esférica como adsorvente**. Tese de doutorado. Programa de pós-graduação em química, Universidade de São Paulo, São Paulo 2011. p. 29

MANSUR, Herman. S. **Biomateriais Fundamentos & Aplicações** Técnicas de Caracterização de Materiais. 2012. capítulo 7.

MANZOLI, Anderson. **Análise de emissões veiculares em trajetos urbanos curtos com localização por GPS**. Tese de Doutorado. Escola de engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009. p.5

MARQUES, Priscila. et al. Estudo de catalisadores suportados em Nióbia para oxidação seletiva de CO em baixas temperaturas. **Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, n. 3º, 2005.

MARTINS, A. D.; COSTA, L. L. Utilização do catalisador pentóxido de nióbio na fotodegradação de contaminantes. **II Simpoets – Simpósio de Educação**,

Tecnologia e Sociedade. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – Campus Inhumas

MATTOS, Luciana. V. **Catalisadores Bimetálicos Pt-Fe/CeO₂ para a reação de oxidação preferencial do CO.** Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em engenharia química. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2010. p. 21

MEDEIROS, J. A. et al. Síntese de nanoestruturas de CuO em curto tempo utilizando o método hidrotermal de micro-ondas (HMO). **54º Congresso Brasileiro de Química.**

MELIÁN-CABRERA, M. Reverse Topotactic Transformation of a Cu–Zn–Al Catalyst during Wet Pd Impregnation: Relevance for the Performance in Methanol Synthesis from CO₂/H₂ Mixtures. **Journal of Catalysis.** v.210, p.273-284. 2002

MEKASUWANDUMRONG, Okorn, et al. Impact of concentration and Si doping on the properties and phase transformation behavior of nanocrystalline alumina prepared via solvothermal synthesis. **Materials Chemistry and Physics.** Vol. 107, p. 208. 2008

NABER, J. E. et al. Industrial applications of zeolite catalysis. **Studies in Surface Science and Catalysis.** v. 84, p. 2197-2219. 1994

NAEIMI, Hossein, et al. Encapsulation of copper(I)-Schiff base complex in NaY nanoporosity: An efficient and reusable catalyst in the synthesis of propargylamines via A³-coupling (aldehyde-amine-alkyne) reactions. **Applied Catalysis A: General.** v.467, p.402. 2013

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Review.** v.99, No.12, p. 3603-3624. 1999

PEREGO, Carlo; VILLA, Pierluigi. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today.** v.34, p.293. 1997.

POLICANO, M. D. et al. Desenvolvimento de catalisador óxido de nióbio sulfatado para a síntese de ésteres etílicos a partir óleo de elevada acidez. **COBEQ – XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química.** Florianópolis. p.4. 2014

RAUB, J. A. Health effects of exposure to ambient carbon monoxide. **Chemosphere - Global Change Science,** v. 1, n. 1–3, p. 331-332, 1999.

REDDY, Gunugunuri K.; SMIRNIOTIS, Panagiotis G. **Water Gas Shift Reaction – Research, Developments and Applications.** Amsterdam. Editora Elsevier. 2015. Chapter 1 – Introduction About WGS Reaction. p. 2-6

RINALDI, R. et al. Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of cis-cyclooctene with aqueous H₂O₂. **Journal of catalysis.** v.227, p. 109. 2004

RISTIC, M. et al. Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. **Materials Letter**. v.58, p 2658-2663. 2004.

RESOLUÇÃO Nº003 de 28 de junho de 1990 Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA – Padrões Nacionais de Qualidade do Ar. Disponível em < <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html> > Acesso em 08/11/2015

RIZZO-DOMIGUES, Roberta C. P. Estudo de catalisadores a base de cobre e níobio na reação de reforma a vapor de etanol reforma a vapor de etanol. **Acta Sci. Technol.** v.29, n.1, p.1-7. 2007

ROCHA, Julio C. et al. **Introdução a Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre. Editora Bookman. 2009 p. 105

SANTOS, Haroldo. J. et al. Estudo do desempenho catalítico de quatro diferentes amostras de Au/ZnO₂ na reação WGS. **Revista Eletrônica Multidisciplinar Pindorama do Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia**, v. Ano 3, n. 2, 2012.

SANTOS, P. Souza et al. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. **Materials Research**. vol.3, No.4. 2000

SILVA, Janiciara. B. **Síntese, caracterização e avaliação de compostos de níobio como catalisador ácido em reação modelo**. Tese de Doutorado. Pós-graduação em engenharia e Tecnologia. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - São José dos Campos. 2010. p.26

SILVA, Janiciara. B. et al. **Caracterização de materiais catalíticos**. Qualificação de Doutorado. Programa de pós graduação de engenharia e tecnologia. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos. 2008. p.18-22.

SILVESTRI, Laura. et al. **Caratterizzazione di materiali porosi mediante adsorbimento di gás: evoluzione del composito nitroru di boro – grafite ottenuto mediante high energy ball milling**. Agenzia Nazionale per le nuove tecnologie – ENEA. p.21. 2013

SMITH, Byron R. J. et al. A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**. v.8 p.2 2010

TANAKA, Yohei. et al. Water gas shift reaction over Cu-based mixed oxides for CO removal from the reformed fuels. **Applied Catalysis A: General**, v. 242, n. 2, p. 287-295, 2003.

TAO, Y. et al. Uniform Mesopore-Donated Zeolite Y Using Carbon Aerogel Templating. **The Journal of Physical Chemistry**. v.107, No.40, p.10975. 2003

TEIXEIRA, Viviane G. et al. Principais métodos de caracterização da porosidade de resina à base de divinilbenzeno. **Química Nova**. v. 24, No.6, p.808-818. 2001

THERMONICOLET BUSINESS. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. ISO9001.

TRIMM D. L. **Design of Industrial Catalysts**, Editora Elsevier Scientific Publishing Company, New York – NY. 1980

TURCO. M. et al. Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol: I. Preparation and characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from a hydrotalcite-like LDH precursor. **Journal of catalysis**. v.228, p. 43-55. 2004

XAVIER, Cláudia. R. **Estudo do encapsulamento de metaloporfirinas na zeólita NaY. Caracterização dos produtos e estudo da atividade catalítica**. Dissertação de Mestrado. Curso de pós-graduação em química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 1998. p.21

ZANUTELO, Cristiane. **Estudo da preparação de catalisadores de Ni e Ru suportados em carvão ativado para hidrogenólise da sacarose**. Tese de Doutorado. Programa de pós-graduação em engenharia química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2013. p.35

ZHANG, S; et al. **Materials Characterization Techniques**, Editora CRC Press, New York. p.129 - 2008

ZHAO, Yongchun et al. Transformation of aluminum-rich minerals during combustion of a bauxite-bearing Chinese coal. **Coal Geology**. p.1-4. 2011

ZHAO, Yun et al. Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. **Nano Reviews**. p. 3 2012

ZHAO, Jun et al. Synthesis and characterization of mesoporous zeolite Y by using block copolymers as templates. **Chemical Engineering Journal**. v. 284, p. 406-411. 2016

VAHTRUS, Mikk. Mechanical and structural characterizations of gamma- and alpha-alumina nanofibers. **Materials Characterization**. v.107, p.119-124. 2015

XU, Yanyan et al. Fabrication of CuO Pricky Microspheres with Tunable Size by a Simple Solution Route. **J. Phys. Chem**, China, v. 109, n. 28, p.13561-13566. 2005.

WAGNER, J. P.; RATNASAMY, C. Water Gas Shift Catalysis. **Catalysis Review**. v. 51, p.325-440. 2009

WONG-NG. W. et al. Investigation of NaY Zeolite with adsorbed CO₂ by neutron powder diffraction. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.172, p. 95-104. 2013