

Avaliação da Eficiência de Catalisadores à base de cobre, ferro, níquel e cobalto, suportados em Óxido de Nióbio, na Redução do Óxido Nítrico por Monóxido de Carbono.

Evaluation of Efficiency of copper, iron, nickel and cobalt based-catalysts, supported on niobium oxide, toward nitric oxide reduction by carbon monoxide.

Maria Elizabeth Guarino, Rodrigo V. T. de Albuquerque*

Laboratório de Físico-Química, Departamento de Química e Exatas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

45.206-190 Jequié-Ba, Brasil

elizabeth.guarino@gmail.com e rvtalbuquerque@uesb.edu.br

Cristiane A. Sierra Pereira, Ernesto A. Urquieta-González

Laboratório de Catálise, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos

13.565-905, São Carlos-SP, Brasil

creuzacris@yahoo.com.br e urquieta@ufscar.br

Resumo

O constante aumento nas emissões de poluentes na atmosfera tem motivado o interesse no desenvolvimento de novas tecnologias visando à geração de energia de forma limpa e sustentável. Nesse contexto, as limitações nas emissões de poluentes na atmosfera, impostas pelos órgãos governamentais, têm se tornado mais restritivas, o que leva à necessidade de constante pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias e materiais capazes de alcançar esses níveis regulamentados. O óxido de nióbio tem despertado interesse como suporte em catalisadores em um grande número de reações, mas existem poucas informações na literatura a cerca de sua aplicabilidade na reação de redução do óxido nítrico com monóxido de carbono. Nesse trabalho, foi estudado o efeito do tipo de fase ativa (cobre, ferro, níquel e cobalto) suportadas em óxido de nióbio. O suporte foi obtido por decomposição térmica do ácido nióbico e os catalisadores por impregnação, sendo caracterizados por diversas técnicas. Os resultados mostraram que somente os catalisadores contendo cobre e ferro foram ativos na reação entre 300 e 550 °C. Esses resultados relacionam-se à maior redutibilidade das espécies de cobre e ferro as quais participam do ciclo redox envolvido na ativação das moléculas de óxido nítrico e monóxido de carbono.

Palavras-chave: metais de transição, óxido de nióbio, redução de NOX, catálise ambiental

Abstract

The increasing of the pollutant emissions to the atmosphere has motivated the interest for the development of new technologies for cleaning and sustainable energy generation. In this context, restrictions on pollutants emissions in the atmosphere, imposed by government agencies, have become more restrictive which leads to the need for constant research and development of new technologies and properly materials for achieving these regulations levels. Niobium oxide has attracted attention as catalysts supported on several reactions, but there is

little information in the literature about its applicability toward nitric oxide reduction with carbon monoxide. In this work, the effect of active phase (copper, iron, nickel and cobalt) in the niobium-supported oxide was studied. The support was obtained by thermal decomposition of niobic acid and catalysts were obtained by impregnation, being characterized by using several techniques. The results showed that the only copper and iron based-catalysts were active in the reaction in the interval of 300 up to 550 °C. These results are related to higher reducibility of copper and iron active catalytic sites which participate in the redox cycle of the molecules involved in the activation of nitric oxide and carbon monoxide.

Keywords: : transition metals, niobium oxide, NO_x reduction, environmental catalysis.

Introdução

A problemática da poluição ambiental, oriunda da queima de combustíveis fósseis, tem ganhado atenção especial em todos os setores da sociedade. Entre os poluentes atmosféricos mais importantes destacam-se os óxidos de nitrogênio (NO_x) e o monóxido de carbono que contribuem na formação da fumaça fotoquímica, da chuva ácida, do efeito estufa e alterações na camada de ozônio. A emissão desses compostos se dá a partir de fontes móveis e estacionárias, tais como usinas geradoras de energia, incineradores e refinarias de petróleo. Regulamentações ambientais cada vez mais rigorosas fiscalizam os níveis de emissão atuais e cobram reduções significativas em um futuro próximo [1,2].

Desde o início da década de 1970, a redução catalítica seletiva dos óxidos de nitrogênio com amônia, com ureia e com hidrocarbonetos têm sido as tecnologias comumente empregadas [1,3]. A redução catalítica dos óxidos de nitrogênio com monóxido de carbono tem ganhado aplicabilidade recentemente, principalmente em tubos de exaustão de automóveis (fontes móveis) e em unidades de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC), onde os dois poluentes são gerados simultaneamente durante a etapa de regeneração dos catalisadores [4,5].

Esses processos utilizam materiais baseados em metais nobres suportados tais como paládio, platina, rutênio, irídio e mais recentemente o ouro vem sendo estudado [1]. No entanto, há uma tendência na substituição desses catalisadores por materiais mais baratos e também com alta atividade e seletividade, sendo que metais de transição tais como o cobre, o ferro, o níquel e o cobalto, os mais promissores [6,7].

É bem conhecido na literatura que os suportes possuem importância significativa na natureza dos sítios ativos e, conseqüentemente, na atividade dos catalisadores. Dentre os suportes estudados nas reações de redução do óxido nítrico destacam as zeólitas ZSM-5 [8]. Dentre os óxidos, destacam-se o óxido de titânio [9], as perovskitas [10], a alumina (Al₂O₃) e a zircônia (ZrO₂) [11], a hematita (Fe₂O₃) [12], a sílica (SiO₂) [13] e a céria (CeO₂) [14]. Nos últimos anos, a utilização do óxido de nióbio como suporte para catalisadores em reações de hidrogenação e desidrogenação de hidrocarbonetos, hidrotratamento, polimerização, alquilação e esterificação tem ganhado projeção [15]. Além disso, o óxido de nióbio possui propriedades oxi-redox e forte interação metal-suporte [16], as quais são interessantes para as reações de abatimento de poluentes, e pouca informação a cerca do desempenho desses materiais nas reações de redução de óxidos de nitrogênio são encontradas na literatura.

Nesse contexto, nesse trabalho foi estudado o desempenho de catalisadores baseados em cobre, ferro, níquel e cobalto, suportados em óxido de nióbio, na reação de redução do óxido nítrico usando o monóxido de carbono como agente redutor.

Parte Experimental

Preparação do Suporte

Antes da preparação do suporte, o precursor do óxido de nióbio, fornecido pela CBMM (Companhia Brasileira de Mineralogia e Metalurgia), também conhecido comercialmente como ácido nióbico (HY-340) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, foi lavado diversas vezes com água deionizada à temperatura ambiente, visando à remoção das impurezas por meio de decantação. Após essa etapa, a mistura foi filtrada a vácuo e o material resultante seco em estufa a 120°C , por 12 h. O material lavado e seco foi submetido a um tratamento térmico (calcinação) a 550°C , por 2h, a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, gerando-se assim, o óxido de nióbio (Nb_2O_5).

Preparação dos Catalisadores

Na preparação dos catalisadores, o óxido de nióbio obtido foi impregnado com solução de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Em todos os casos, foi utilizado um volume de solução impregnante de $1,5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ de suporte e o teor metálico foi ajustado para a obtenção de 5% (m/m) de cada metal, na forma do seu respectivo óxido. Os materiais foram secos em estufa a 120°C , por 12 h, calcinados a uma taxa fixa de aquecimento de $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até 550°C , sendo mantidos nessa temperatura por 2 h, sendo geradas assim, as amostras (catalisadores suportados): $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{NiO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Caracterização dos Catalisadores

O suporte e os catalisadores foram caracterizados por Análise Química Elementar por Espectrometria de Absorção Atômica induzida por chama (FAAS), Análise Termogravimétrica (ATG), Análise Térmica Diferencial (ATD), Medidas de Área Específica (Sg-BET), Difratometria de Raios X (DRX) e Redução por Hidrogênio a Temperatura Programada (H_2 -RTP).

O teor de cobre, ferro, níquel e cobalto foram determinados em uma espectrômetro VARIAN, modelo SpectrAA 220 FS. As medidas de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial das amostras foram conduzidas em uma balança Thermal Analyst 2100 (TA Instruments), sob fluxo de ar ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), numa faixa de temperatura de 25 a 1000°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

As áreas específicas foram determinadas em um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. Os catalisadores, cerca de 0,25 g, foram ativados por aquecimento a 200°C por 2 h, sob vácuo de 10^{-6} torr e os experimentos de adsorção foram realizados a uma temperatura de 77 K.

Os difratogramas de raios X foram obtidos à temperatura ambiente em um difratômetro Rigaku (Multiflex) modelo XRD 6000. Foram utilizados um filtro de níquel em uma fonte de radiação do tipo $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV e 30 mA, a uma taxa de aquisição de dados de $2\theta = 2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, atenuação de 1000 cps e entre 2θ igual a 10 e 80° .

Os perfis de Redução por Hidrogênio a Temperatura Programada (H_2 -TPR) foram obtidos em um equipamento Chemisorb 2705 da Micromeritics. Visando ao tratamento preliminar das amostras, 0,15 g do material foi colocado em uma cela de quartzo e aquecido sob fluxo de nitrogênio ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) até 200°C por 1 h, a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Logo após, os sólidos foram aquecidos sob uma atmosfera de 5% de hidrogênio (v/v), em nitrogênio como balanço, a uma taxa de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, de 25 até 1000°C .

Avaliação da Atividade Catalítica

A atividade dos catalisadores preparados foi avaliada na reação de redução do óxido nítrico por monóxido de carbono. Foi usado um reator tubular de quartzo, com leito fixo e fluxo contínuo de reagentes de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ($\text{GHSV} = 25.000 \text{ h}^{-1}$), 0,15 g de catalisador e uma mistura reagente com composição fixa de 1,00% de óxido nítrico (NO) e 1,00% de monóxido de carbono (CO), em hélio como balanço, que ao serem injetados no reator, em volumes iguais, a concentração caiu a 0,5% de óxido nítrico e 0,5% monóxido de carbono. Não houve etapa prévia de redução dos metais, visto que as fases ativas nessa reação são compostas pelos respectivos óxidos de ferro, cobre, níquel e cobalto. Os experimentos foram realizados entre 25 e 550°C e os efluentes gasosos foram analisados por cromatografia a gás em um equipamento Shimadzu 17-A, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e duas colunas cromatográficas empacotadas, uma Haysep D e uma peneira molecular 13X.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra os resultados de análise química dos catalisadores preparados. Os resultados mostraram que o teor das fases ativas foram próximos ao valor nominal, indicando que a etapa de incorporação da fase ativa foi apropriada.

Tabela 1: Medidas do teor de metal presentes nos catalisadores preparados.

Amostra	Teor de fase ativa / %
Nb_2O_5	---
$\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	$5,12 \pm 0,20$
$\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	$4,87 \pm 0,32$
$\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	$4,91 \pm 0,12$
$\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	$5,05 \pm 0,22$

A Figura 1 mostra a curva de análise termogravimétrica (TG) do óxido de nióbio hidratado (precursor), HY-340, fornecido pela Companhia Brasileira de Mineralogia e Metalurgia (CBMM). O perfil obtido mostrou uma perda de massa acentuada, de cerca de 20 %, quando a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até cerca de 300°C . Para temperaturas maiores, não foi observada perda de massa significativa. Essa queda está relacionada à perda de água e material volátil na superfície do material e posteriormente a saída de água de coordenação, presente no interior (bulk) do precursor que irá gerar área específica e porosidade no sólido após o processo de tratamento térmico [17].

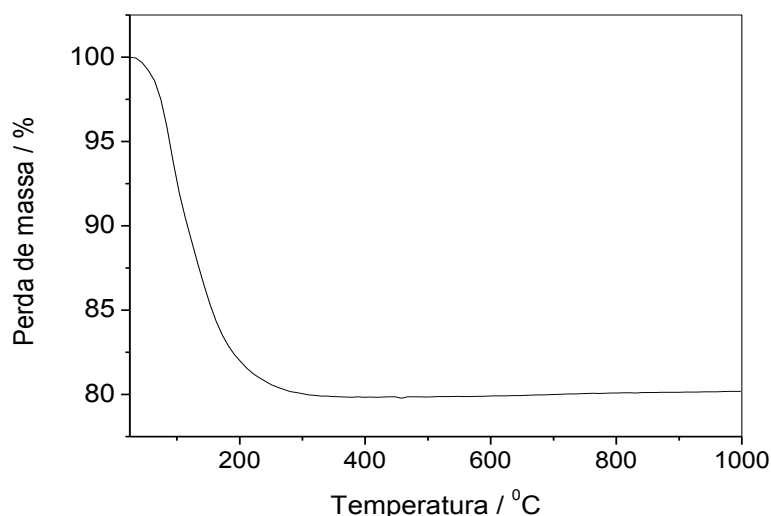


Figura 1: Análise Termogravimétrica do óxido de nióbio hidratado (HY-340)

A Figura 2 mostra a curva de análise termodiferencial do óxido de nióbio hidratado. Pode-se observar, pelo perfil da curva, um evento endotérmico entre 80 e 200 °C, com máximo em 143 °C, relacionado à saída do material volátil do sólido durante o aquecimento. Observa-se também um pico exotérmico e intenso entre 500 e 600 °C, com máximo em 565 °C, relacionado à cristalização do óxido de nióbio [17].

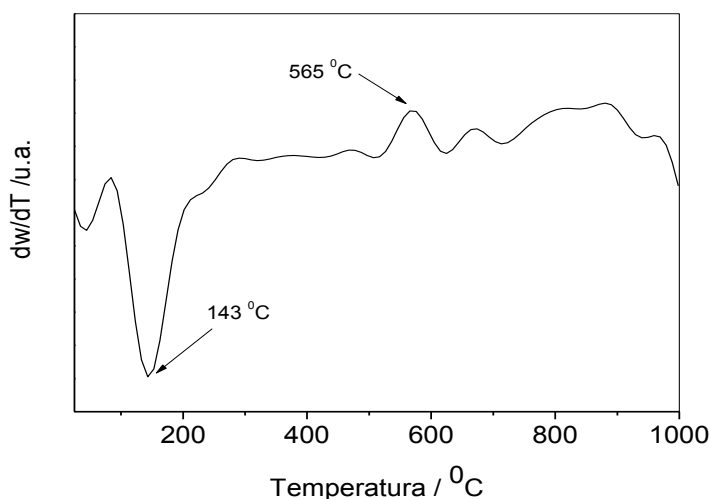


Figura 2: Análise Termodiferencial do óxido de nióbio hidratado (HY-340)

A Figura 3 mostra os difratogramas de raios X do ácido nióbico e do óxido de nióbio calcinado a 550 °C, (a) e (b), respectivamente. Quando o material não foi calcinado, não foram observadas fases cristalinas, sendo observada somente a formação de um halo-amorfo. Por outro lado, quando o material foi calcinado a 550 °C o sólido adquire cristalinidade pela presença de picos de difração característicos e bem definidos em $2\theta = 22,5^\circ, 28,4^\circ, 36,6^\circ, 46^\circ, 55,3^\circ$, relacionada à fase ortorrômbica (JCPDS 30-0873), em concordância com trabalhos anteriores [17-18].

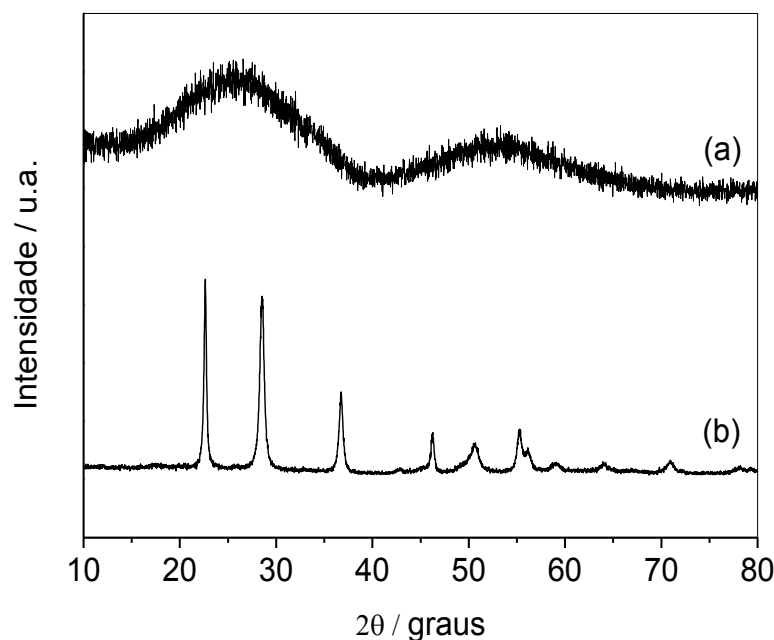


Figura 3: Difratoograma de raios X: (a) ácido nióbico e (b) óxido de nióbio calcinado a 550°C .

A Figura 4 mostra os perfis de difração de raios X dos catalisadores preparados, ou seja, do óxido de nióbio impregnado com 5 % (m/m) de óxido de cobre, óxido de ferro, óxido de níquel e óxido de cobalto, Figura 4 (a) até (d), respectivamente.

Não foram observadas modificações significativas nas fases cristalinas observadas no óxido de nióbio após a impregnação dos metais. Além disso, não foram observadas fases de compostos de cobre, ferro, níquel e cobalto nos catalisadores preparados.

A Tabela 2 mostra os resultados de área específica do suporte e dos catalisadores preparados. Foi observado que a impregnação das fases ativas (cobre, ferro, níquel e cobalto) levou a uma diminuição da área específica do suporte. Essa diminuição no valor observado, nesse parâmetro, pode estar relacionada ao segundo tratamento térmico aos quais os catalisadores foram submetidos após a etapa de impregnação dos metais, que pode levar ao aumento do tamanho médio das partículas expostas na superfície do óxido de nióbio ou à diminuição na porosidade do material. Por outro lado, comparando os diferentes metais impregnados nos catalisadores, não foram observadas diferenças significativas, dentro do erro experimental de 10% entre as amostras.

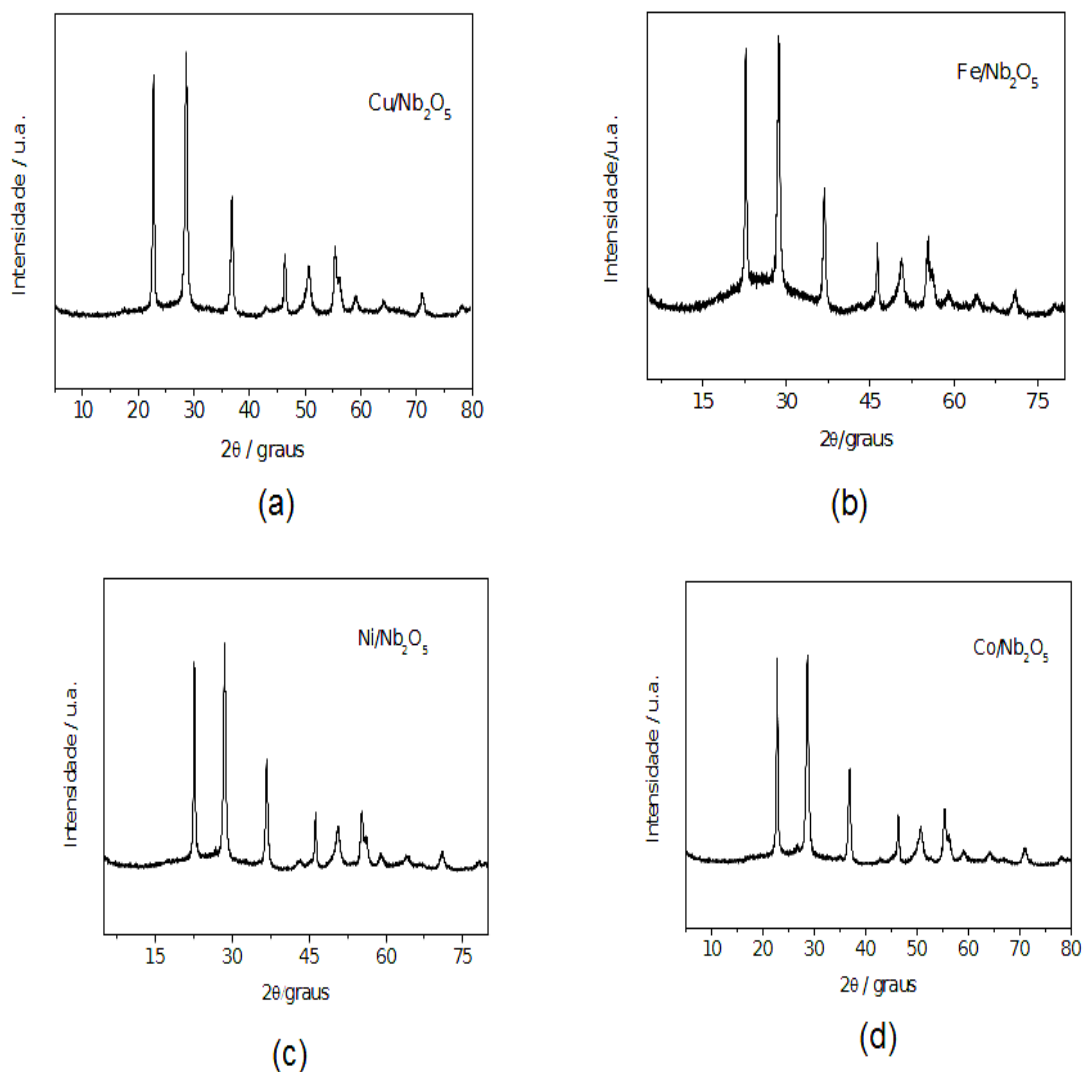


Figura 4: Difrátogramas de Raios X dos catalisadores preparados. Figura 4 (a) até (d): óxido de cobre, óxido de ferro, óxido de níquel e óxido de cobalto suportados em óxido de nióbio, respectivamente.

Tabela 2: Medidas de Área Superficial Específica para o suporte e catalisadores preparados

Amostra	$\text{Sg} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Nb_2O_5	47
$\text{Cu/Nb}_2\text{O}_5$	30
$\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5$	25
$\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$	26
$\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$	27

As propriedades redutivas do óxido de nióbio foram estudadas e o perfil de Redução por Hidrogênio a Temperatura Programada é mostrado na Figura 5. O óxido de nióbio mostrou-se redutível nas condições experimentais utilizadas nesse trabalho. No termograma de redução pode ser observado um pico de redução do óxido de nióbio com início em cerca de 850 °C, com máximo em 952 °C, relacionado à redução superficial do material. Em temperaturas próximas a 1300 °C, ocorre a redução do interior do óxido de nióbio (bulk) [19,20]. No entanto, devido à limitações experimentais, não foi possível ser observado esse evento.

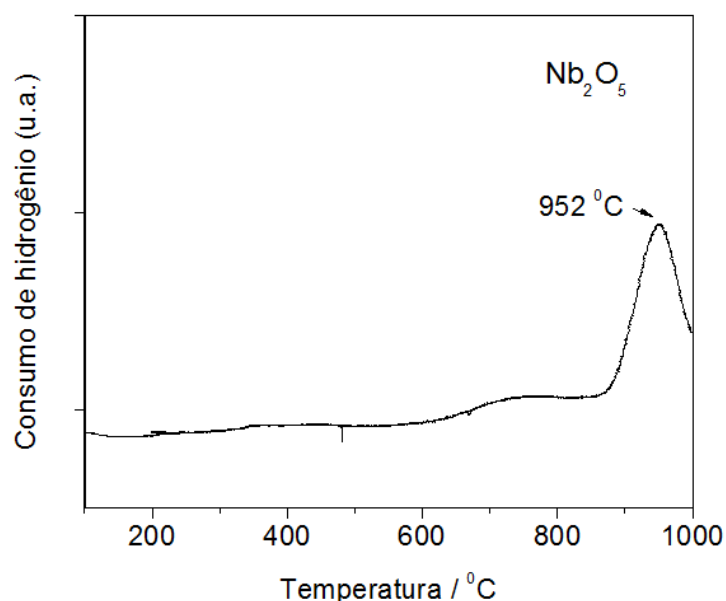


Figura 5: Termograma de redução por hidrogênio a temperatura programada do óxido de nióbio.

Na Figura 6 é mostrado o perfil de redução do material impregnado com níquel (Ni/Nb₂O₅). Podem ser observados um conjunto complexo de eventos de redução, com início em cerca de 300 °C, estendendo-se até mesmo a temperaturas superiores a 1000 °C. Os dois primeiros picos com máximos em 336 e 471 °C estão relacionados à redução das espécies de níquel em fraca interação com o suporte, seguido por um pico de menor intensidade, com máximo em cerca de 653 °C, relacionado à redução de espécies em forte interação com o óxido de nióbio [15,21]. Logo após esses picos, são observados eventos de redução relacionados à redução do suporte que, nessa amostra, aparecem deslocados para temperaturas menores.

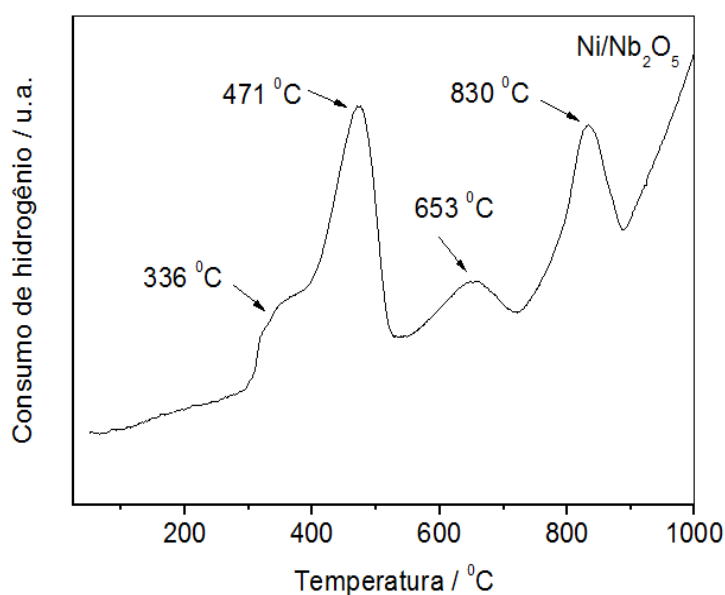


Figura 6: Termograma de redução por hidrogênio a temperatura programada do catalisador $\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$.

A Figura 7 mostra o perfil de redução do material impregnado com cobre ($\text{Cu/Nb}_2\text{O}_5$). O catalisador contendo cobre mostrou-se mais redutível do que a amostra contendo níquel. Além disso, foi observado somente um pico de redução da fase ativa. Esse pico de redução simétrico, com máximo em cerca de 227 °C, está relacionado à redução de espécies cristalinas de óxido de cobre II (CuO) a cobre metálico em uma única etapa [16,20]. Em cerca de 851 °C foi observado o pico de redução superficial do óxido de nióbio.

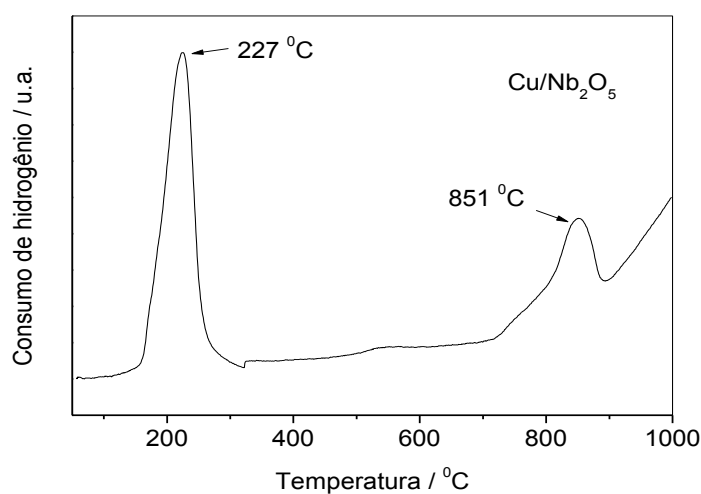


Figura 7: Termograma de redução por hidrogênio a temperatura programada do catalisador $\text{Cu/Nb}_2\text{O}_5$.

A Figura 8 mostra o perfil de redução do material impregnado com cobalto ($\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$). É conhecido na literatura de que espécies de cobalto, quando suportadas em óxidos metálicos, reduzem-se em etapas. Primeiramente, em temperaturas mais baixas, os íons cobalto (III) são reduzidos a cobalto (II), como observado pelo ombro em 356°C no termograma de redução obtido experimentalmente. Após a primeira etapa de redução os íons cobalto (II) e/ou os íons cobalto (III) em forte interação com o suporte são reduzidos, como pode ser visto no termograma pela presença do pico com máximo em 430°C [19].

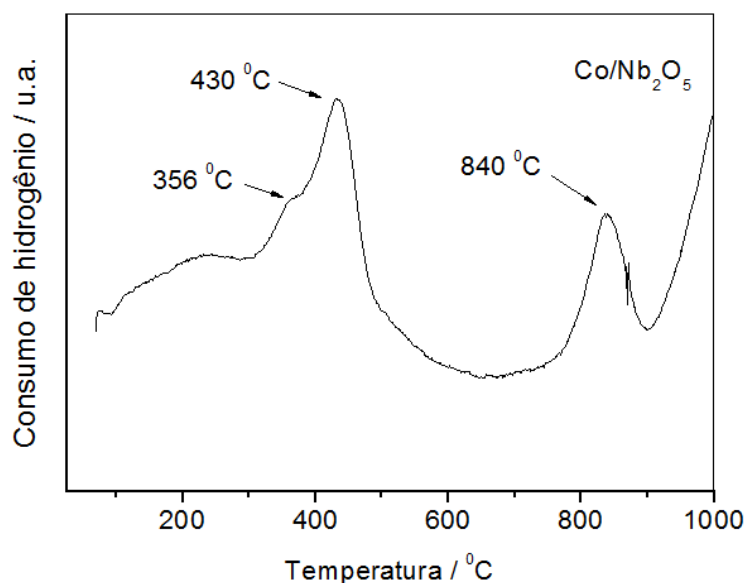


Figura 8: Termograma de redução por hidrogênio a temperatura programada do catalisador $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$.

O catalisador baseado em ferro apresentou um perfil de redução complexo, ou seja, em etapas como foi observado no material contendo cobalto ($\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$), como pode ser observado na Figura 9. As espécies superficiais de ferro começaram a ser reduzidas já em temperaturas próximas a 300°C , com máximo do primeiro pico (relacionado à redução de espécies de Fe (III) a Fe (II) em 395°C , seguido pela redução do Fe (II) a ferro metálico, quando a temperatura foi de cerca de 570°C . Logo após a redução da fase ativa, o suporte começou a ser reduzido, apresentando um pico com máximo em cerca de 840°C [9].

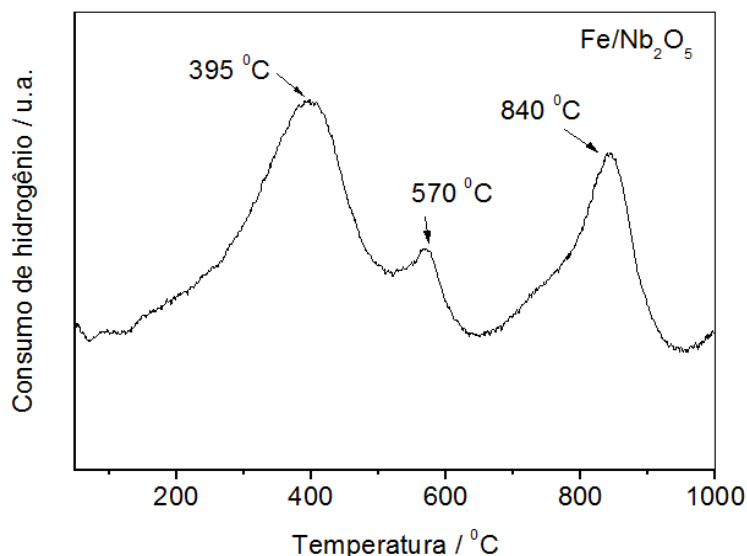


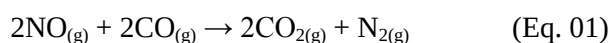
Figura 9: Termograma de redução por hidrogênio a temperatura programada do catalisador Fe/Nb₂O₅.

Foi observado, em todos os perfis de redução dos catalisadores, um deslocamento do pico de redução do suporte, que no óxido de nióbio puro aparece em cerca de 952 °C, para menores temperaturas, em média cerca de 840 °C, para os catalisadores baseados em níquel, cobre, ferro e cobalto. Esse fenômeno pode ser explicado considerando que a introdução de espécies com raios e cargas iônicas menores do que o nióbio é capaz de se deslocar para camadas adjacentes à superfície do suporte, criando modificações estruturais e facilitando a migração de espécies oxigênio para a superfície, aumentando, dessa forma, a redutibilidade do suporte e o deslocamento dos eventos de redução para menores temperaturas [22,23]. A Tabela 3 mostra os valores dos raios iônicos dos cátions metálicos em questão. Pode-se observar que todos os metais de transição apresentam raios iônicos menores do que o nióbio.

Tabela 3: Raios iônicos dos cátions metálicos [24].

Espécie	Raio iônico (Å)	Diferença relativa / %
Nb ⁵⁺	0,79	---
Ni ²⁺	0,69	13
Cu ²⁺	0,72	9
Co ³⁺	0,61	23
Fe ³⁺	0,64	19

As Figuras 10 e 11 mostram os resultados de atividade catalítica no que se refere à conversão do óxido nítrico e a conversão do monóxido de carbono, respectivamente. A reação global envolvida no processo está representada na Equação 01.



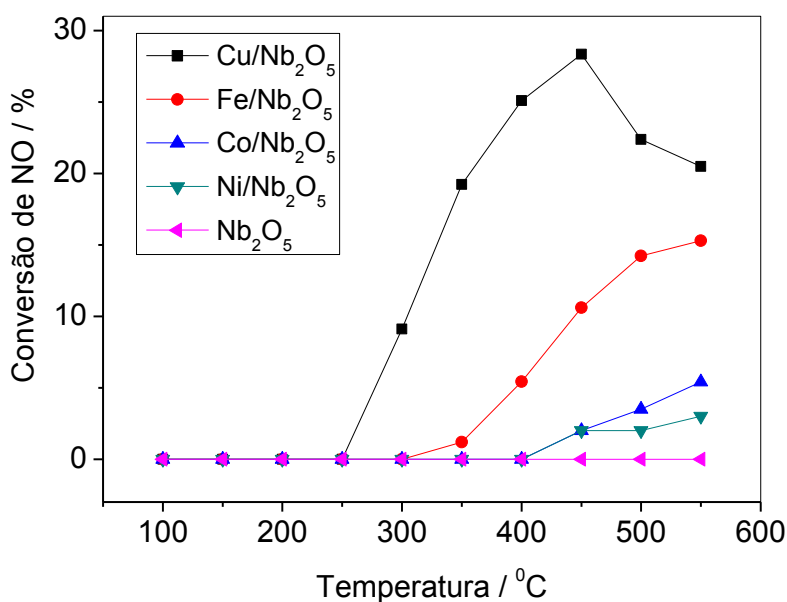


Figura 10: Curvas de conversão do óxido nítrico entre 100 e 550 °C para os catalisadores preparados.

Os resultados mostraram que o óxido de nióbio puro não foi ativo na conversão do óxido nítrico entre 100 e 550 °C. Observou-se também que os catalisadores baseados em níquel e cobalto não apresentaram atividade até cerca de 450 °C, quando os mesmos foram capazes de converter cerca de 3% do óxido nítrico que foi alimentado no leito catalítico. Quando a temperatura de reação foi aumentada para 500 e 550 °C as conversões de óxido nítrico para os catalisadores baseados em níquel e cobalto aumentaram de forma discreta, alcançando valores de cerca de 4 e 5%, respectivamente. Por outro lado, os catalisadores contendo cobre e ferro foram mais ativos na conversão do óxido nítrico. No caso do material contendo cobre, já foi observado conversão desse reagente em 300 °C, cerca de 10%. A conversão continuou aumentando em função do aumento da temperatura de reação até 450 °C, quando alcançou 29%. A partir dessa temperatura foi observada uma queda na conversão em 500 °C (23%) e 550 °C (20%). Quando a fase ativa avaliada foi o ferro, o material apenas apresentou atividade catalítica significativa quando a reação foi conduzida a, pelo menos, 450 °C. Nesse caso, as conversões observadas foram: 450 °C (5%), 500 °C (12%) e 550 °C (15%) e não sendo observada queda na conversão com o aumento da temperatura de reação como foi observado com o material contendo cobre.

Pode ser observado que o catalisador baseado em cobre, o mais ativo entre os preparados, sofreu uma diminuição na atividade a altas temperaturas de reação (temperaturas maiores do que 450 °C). Trabalhos anteriores demonstraram que catalisadores baseados em cobre, quando suportados em zircônia e alumina apresentam desativação quando submetidos a longos ciclos de operação [6,11]. O cobre é um metal bastante suscetível ao fenômeno conhecido como sinterização da fase metálica, em que as altas temperaturas de operação promovem uma aglomeração dos sítios ativos na superfície dos catalisadores, diminuindo assim a superfície exposta para a ativação das moléculas do óxido nítrico e do monóxido de carbono. Nesse contexto, deve-se ressaltar que o ciclo completo de reação no qual esses materiais estavam sujeitos, ao longo do teste microcatalítico, era próximo a 8 h de reação. Assim sendo, essa queda na atividade do catalisador contendo cobre deve estar relacionada, provavelmente, à sinterização da fase ativa.

O perfil de conversão do monóxido de carbono com a temperatura de reação apresentou pequenas diferenças quando comparado aquele observado pelo óxido nítrico, Figura 11. Primeiramente, observou-se que o catalisador contendo cobre apresentou uma pequena conversão de monóxido de carbono já em cerca de 250 °C e a conversão desse reagente aumentou rapidamente com a temperatura: 13% (300 °C), 19% (350 °C), 24% (400 °C) e 28% a 450 °C. Como observado no caso da conversão de óxido nítrico, a conversão do monóxido de carbono diminuiu quando a temperatura de reação foi de 500 (26%) e 550 °C (25%). No entanto, essa diminuição foi menos acentuada do que àquela que foi observada para a conversão do óxido nítrico. A amostra contendo ferro foi menos ativa na conversão do monóxido de carbono do que a outra contendo cobre. Essa amostra apresentou baixa conversão quando a reação foi conduzida a 300 e 350 °C, mas rapidamente apresentou atividade até 500 e 550 °C, quando converteu cerca de 16% do monóxido de carbono. Por outro lado, as amostras contendo níquel e cobalto apresentaram atividade muito baixa, menor do que 5% de conversão, como observado também na conversão do óxido nítrico.

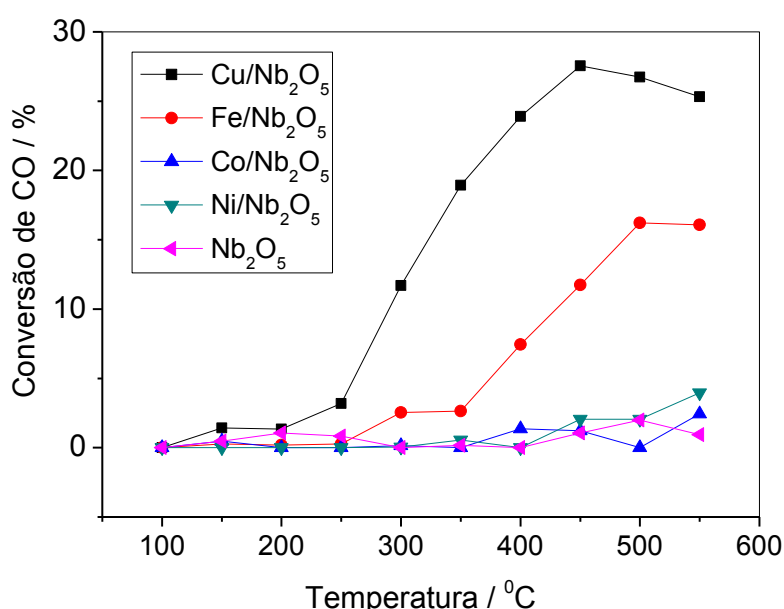
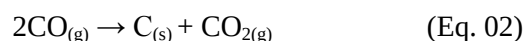


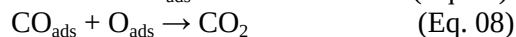
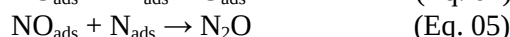
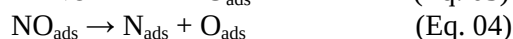
Figura 11: Curvas de conversão do monóxido de carbono entre 100 e 550 °C para os catalisadores preparados.

Como já foi mencionado acima, foi observada uma pequena conversão de monóxido de carbono em baixas temperaturas, destacando-se a amostra contendo cobre. Esse fenômeno pode ser explicado considerando a presença de reações paralelas que são favorecidas termodinamicamente a baixas temperaturas. Nesse caso, destaca-se a reação de Boudouard (Equação 02) que é favorecida em baixas temperaturas. Nessa reação, duas moléculas de monóxido de carbono reagem, entre si, para formar uma molécula de dióxido de carbono e outra de coque (carbono) [25].



A maior atividade dos materiais contendo cobre e ferro pode ser explicada considerando-se uma particularidade observada quando a fase ativa usada são esses dois metais. De acordo com Parvulesco e colaboradores [26]. Esses autores sugeriram que o processo de redução do óxido nítrico em presença do monóxido de carbono ocorreria em duas etapas: a primeira corresponde à redução parcial do NO a N₂O, seguida pela redução a nitrogênio molecular, sendo que cada uma dessas etapas corresponderia à

oxidação de um sítio catalítico parcialmente reduzido na superfície, como mostra um esquema nas Equações 03 a 08, respectivamente, em que o símbolo $\square$ representa um sítio catalítico. Esses autores propuseram um processo de quimissorção seletiva onde os sítios com alto estado de oxidação atuam como aceptores de moléculas do óxido nítrico. Por outro lado, os sítios parcialmente reduzidos funcionariam como centros ativos para a quimissorção das moléculas do monóxido de carbono e também atuam como receptores de átomos de oxigênio, provenientes da dissociação da molécula do óxido nítrico. Nesse contexto, considerando os sítios ativos com maiores estados de oxidação (Cu^{2+} e Fe^{3+}), haveria uma quimissorção seletiva em que esses sítios funcionariam como aceptores de moléculas de óxido nítrico (NO), possivelmente pela transferência de um elétron de um orbital antiligante a um orbital 3d disponível. Por outro lado, os sítios parcialmente reduzidos (Cu^+ e Fe^{2+}) funcionariam como aceptores para a quimissorção de moléculas de monóxido de carbono e de átomos de oxigênio provenientes das moléculas de óxido nítrico. Dessa forma, os catalisadores contendo cobre e ferro seriam os mais ativos, em concordância com os resultados de redução por hidrogênio a temperatura programada que mostraram a existência de espécies de cobre facilmente redutíveis e espécies de ferro que ao se reduzirem, apresentam diferentes estados de oxidação.



Dentro desse contexto e a partir dos perfis de redução por hidrogênio a temperatura programada, pode-se inferir que as maiores atividades catalíticas mostradas pelos catalisadores baseados em cobre e ferro estão relacionadas à maior redutibilidade das fases ativas presentes nesses materiais as quais são responsáveis pela quimissorção, ativação e conversão do óxido nítrico e do monóxido de carbono, formando o nitrogênio e dióxido de carbono.

Conclusões

A preparação de catalisadores suportados em óxido de nióbio destinados à reação de redução do óxido nítrico pelo monóxido de carbono levou a materiais ativos, entre 300 e 550 °C, somente quando o cobre e o ferro foram utilizados como fases ativas. A deposição do cobalto e do níquel sobre o óxido de nióbio não levou a materiais com atividade catalítica. O melhor desempenho desses materiais parece estar relacionado à presença de sítios metálicos parcialmente reduzidos na superfície do catalisador, os quais possuem propriedades eletrônicas apropriadas para a quimissorção e ativação das moléculas do óxido nítrico e do monóxido de carbono.

2 Considerações Finais

Os autores agradecem à FINEP e à PETROBRAS pelo apoio financeiro e à CBMM pelo fornecimento do Óxido de Nióbio.

Referências

1. J.L.C. Fajín; M.N.D.S. Cordeiro; J.R.B. Gomes, Unraveling the mechanism of NO reduction by CO on gold based catalysts, *Journal of Catalysis*, 289 (2012) 11-20.
2. R. Nickolov, I. Spassova, N. Velichkova, M. Khristova, V. Dimitrova, P. Tzvetkova, Hybrid materials as catalyst support in NO reduction with CO, *Microporous and Mesoporous Materials*, 165 (2013) 193-190.
3. J. Li; G. Luo; F. Wei, Experimental and modeling analysis of NO reduction by CO for a FCC regeneration process, *Chemical Engineering Journal* 184 (2012) 168-175.
4. J. Li; G. Luo; F. Wei, A multistage NO_x reduction process for a FCC regenerator, *Chem. Eng. Journal* 173 (2011) 296-302.
5. W. S. Epling, L.E. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier, J.E. Parks II, *Catalysis Reviews* 46 (2004) 163.
6. H. Gotoh; Y. Okamoto, Copper-zirconia catalysts for NO-CO reactions *Catalysis Today* 36 (1997) 71-79.
7. I. Spassova; N. Velichkova; D. Nihtianova; M. Khristiva, Influence of Ce addition on the catalytic behavior of alumina-supported Cu-Co catalysts in NO reduction with CO, *J. Coll. Interf. Sci* 354 (2011) 777-784.
8. L. Martins; R.P.S. Peguin; M. Wallau; E.A. Urquieta-Gonzalez, Selective Catalytic Reduction of NO to N₂ with copper and cobalt Exchanged ZSM-5 zeolite: the effect of Calcium addition, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 38 (2005) 589-596.
9. C.A. Sierra-Pereira; E.A. Urquieta-Gonzalez, Reduction of NO with CO on CuO or Fe₂O₃ catalysts supported on TiO₂ in the presence of O₂, SO₂ and water steam, *Fuel* 118 (2014) 137-147.
10. E.Y. Tanabe; E.M Assaf, Óxidos do Tipo Perovskita para a reação de redução de No com CO, *química Nova* 32 (2009) 1129-1133.
11. J.D.A Bellido; E.M. Assaf, Reduction of NO by CO on Cu/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts: Characterization and catalytic activity, *Fuel* 88 (2009) 1673-1679.
12. H.S. Ferreira; S.J. Oliveira; L. Martins; S.G. Marchetti, J.L.G. Fierro, E.A. Urquieta-Gonzalez, M.C. Rangel, Redução Catalítica Seletiva de Óxidos de Nitrogênio sobre Hematita Contendo Cobre, *Química Nova*, 30(3) (2007) 611-615.
13. T. Tamai, M. Haneda, T. Fujitani, H. Hamada, Promotive effect of Nb₂O₅ on the catalytic activity of Ir/SiO₂ for NO reduction with CO under oxygen-rich conditions, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 885- 888.
14. Y. Wang; A. Zhu; Y. Zhang; C.T. Au; X. Yang; C. Shi, Catalytic reduction of NO by CO over NiO/CeO₂ catalyst in stoichiometric NO/CO and NO/CO/O₂ reaction, *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 141-149.

15. R. Wojcieszak, A.Jasik; S. Monteverdi; M. Ziolek; M.M. Bettahar, Nickel niobia interection in non-classic Ni/Nb₂O₅ catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 256 (2006) 225-233.
16. C.E.M. Guarido; D.V.Cesar; M.M.V.M. Souza, M. Schmal, Ethanol reforming and partial oxidation with Cu/Nb₂O₅ catalysts, *Catalysis Today* 142 (2009) 252-257.
17. K.V.R. Chary; C.S. Srikanth; V.V. Rao, Characterization and reactivity of Nb₂O₅ supported Ru catalysts, *Catalysis Communications* 10 (2009) 459-463.
18. J. He; Q-J Li; Y-N Fan, Dispersion states and acid properties of SiO₂-supported Nb₂O₅. *Journal of Solid State Chemistry* 202 (2013) 121-127.
19. F.M.T Mendes; C.A.C. Perez, F.B. Noronha; M. Schmal, TPSR of Co Hydrogenation on Co/Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts, *Catalysis Today* 101 (2005) 45-50.
20. C.G. Alonso; A.C. Furtado; M.P.Cantão; O.A.A.Santos; N.R.C.Fernandes-Machado, Reactions over Cu/Nb₂O₅ catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009), 3333-3341.
21. A. Jasik; R. Wojcieszak; S. Monteverdi; M. Ziolek; M.M. Bettahar, Study of Nickel catalysts supported on Al₂O₃, SiO₂ or Nb₂O₅ oxides, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 242 (2005) 81-90.
22. S.K. Tadokoro; E.N.S. Mucillo, Microestrtrura e condutividade elétrica em Ce_{0,85}Y_{0,15-x}R_xO_{2-y} (R=Pr, Tb), *Cerâmica* 53 (2007) 89-98.
23. G. Balducci; M.S. Islan; J. Kaspar; P. Fornasieiro; M. Grazianni, Reduction Process in CeO₂-MO and CeO₂-M₂O₃ Mixed Oxides: A Computer Simulation Study, *Chemical Materials* 15 (2003) 3781-3785.
24. J.D LEE, Química Inorgânica não tão concisa. Tradução da 5ª edição inglesa: Henrique E. Toma, Koiti Araki, Reginaldo C. Rocha. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.
25. D.L. Trimm, Catalysts for the control of coking during steam reforming, *Catalysis Today* 49 (1999) 3-10.
26. V.L. Parvulesco; P. Grange; B. Delmon, Catalytic Removal of NO, *Catalysis Today* 46 (1998) 233-316.