

## REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO SOBRE HEMATITA CONTENDO COBRE

**Hadma Sousa Ferreira, Soraia Jesus Oliveira e Maria do Carmo Rangel\***

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Univ. de Ondina, 40170-280 Salvador - BA, Brasil

**Ernesto A. Urquieta-González e Leandro Martins**

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 1356-970 São Carlos - SP, Brasil

**José Luís Garcia Fierro**

Instituto de Catalisis y Petroleoquímica, Campus UAM, Cantoblanco, 28049 CSIC, Madrid, Espanha

**Sérgio G. Marchetti**

Universidad de La Plata, 1900, 47 y 115, La Plata, Argentina

Recebido em 12/5/06; aceito em 14/6/06; publicado na web em 19/1/07

THE SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO OVER COPPER-CONTAINING HEMATITE. The activity of copper-doped hematite in the SCR with propane, in the presence of oxygen, was evaluated in this work. It was found that copper sulfate led to the production of solids with different specific surface areas depending on the amount of copper. The sulfur and copper species were mainly located on the surface. The copper-containing catalysts were more active in the reduction of nitrogen oxides and less active in the propane oxidation as compared to pure hematite. This behavior was assigned to an association of both sulfur and copper species to produce new sites active for NO reduction.

Keywords: hematite; copper; nitrogen oxides.

### INTRODUÇÃO

Os processos industriais relacionados à queima de combustíveis em caldeiras e fornos industriais, plantas de energia e turbinas a gás, entre outros, produzem óxidos de nitrogênio (NOx)<sup>1</sup>. Por serem altamente reativos, esses poluentes participam de várias reações, que contribuem para formação da fumaça fotoquímica, precipitação ácida e aquecimento global, além de diminuírem as concentrações de ozônio na estratosfera<sup>2</sup>.

Ao longo das últimas décadas, o impacto ambiental causado pelas emissões dos óxidos de nitrogênio exigiu o desenvolvimento de tecnologias ou processos considerados ambientalmente “limpos”, que se adequassem à rigorosa legislação em vigor<sup>3,4</sup>. Entre eles, a redução catalítica seletiva (SCR) usando amônia, introduzida no final da década de 70 para controlar as emissões de óxidos de nitrogênio (NOx) de plantas de energia térmica e outros processos industriais, representou um grande avanço no contexto da catálise ambiental<sup>5</sup>.

Essa tecnologia empregava catalisadores de platina em um leito fixo, operando em temperaturas inferiores a 250 °C e com excesso de oxigênio<sup>6,7</sup>. Entretanto, devido à baixa seletividade da platina em temperaturas elevadas, o uso desses catalisadores foi restringido a processos que empregavam temperaturas mais baixas. Assim, surgiram sistemas comerciais à base de pentóxido de vanádio suportado em titânio ( $V_2O_5/TiO_2$ ), óxidos mistos de dióxido de titânio, óxido de tungstênio ( $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ ) ou trióxido de molibdênio ( $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ ) visando a remoção dos óxidos de nitrogênio em fontes estacionárias<sup>8</sup>.

Por ser um redutor seletivo, a amônia reage com os óxidos de nitrogênio, produzindo nitrogênio molecular e água<sup>5</sup>. Dessa forma, os óxidos de nitrogênio e também os óxidos de enxofre são removidos usando-se um catalisador conveniente. As limitações decorrentes do uso de amônia como agente redutor possibilitaram o avanço

das pesquisas na busca por novos catalisadores e incentivou a substituição da amônia por hidrocarbonetos na SCR<sup>6,9</sup>. Nesse sentido, propano e metano são os hidrocarbonetos mais empregados na redução seletiva do óxido nítrico. A utilização do propano como agente redutor deve-se ao fato deste hidrocarboneto ser o componente mais representativo dos gases de exaustão em veículos automotivos. Por outro lado, o uso do metano é incentivado devido à sua abundância, bem como sua aplicação como combustível em fontes estacionárias<sup>9,10</sup>.

Nos últimos anos, vários catalisadores foram avaliados na redução catalítica seletiva usando hidrocarbonetos<sup>10-12</sup>. Os sistemas mais estudados nessa reação têm sido os materiais zeolíticos, com estruturas do tipo MFI ou BEA, trocados com cobre ou cobalto. Entre esses materiais, os catalisadores Cu-ZSM-5 e Co-ZSM-5 foram os primeiros empregados nessa reação. Entretanto, observou-se que esses sólidos apresentavam forte inibição da atividade catalítica em presença de vapor de água e/ou óxido de enxofre<sup>9</sup>. Recentemente, mostrou-se que a presença de ferro em zeólitas aumenta a estabilidade desses catalisadores em condições hidrotérmicas, mas forma monóxido de carbono como subproduto da reação<sup>13</sup>. Por outro lado, os catalisadores à base de óxidos metálicos têm mostrado elevada seletividade e estabilidade, sendo considerados promissores no controle das emissões de NOx. Em particular, os óxidos de zircônio, estanho, vanádio ou titânio foram empregados na SCR, com o objetivo de encontrar sistemas mais estáveis<sup>13-15</sup>. Em trabalho anterior, Hayhurst e Lawrence<sup>16</sup> mostraram que os óxidos de ferro e o ferro metálico também exibiam atividade na redução de óxido nítrico (NO) e óxido nítrico ( $N_2O$ ), usando monóxido de carbono como agente redutor.

Considerando esses aspectos, neste trabalho foi avaliada a atividade catalítica da hematita ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) impregnada com cobre na redução seletiva de óxidos de nitrogênio com propano, em presença de oxigênio.

\*e-mail: mcarmov@ufba.br

## PARTE EXPERIMENTAL

### Preparação dos catalisadores

As amostras foram obtidas a partir de 250 mL de uma solução de nitrato férrico que foi adicionada, simultaneamente com 250 mL de uma solução 25% de hidróxido de amônio, através de bomba peristáltica, a um béquer contendo água, sob agitação magnética e à temperatura ambiente. A primeira solução foi preparada por dissolução de 101,0 g de nitrato férrico  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  em 250 mL de água. Após a adição completa dos reagentes, a solução permaneceu sob agitação durante 30 min e o pH final foi ajustado para 11, por adição de solução 25% hidróxido de amônio. Em seguida, o sistema foi centrifugado (2000 rpm, 5 min). O gel obtido foi lavado com água e novamente centrifugado, até que toda a espécie nitrato fosse removida. O hidrogel obtido foi seco em estufa a 120 °C, durante 12 h. O sólido foi moído, passado em peneira de 100 mesh e, em seguida, impregnado com solução de sulfato de cobre 1 mol L<sup>-1</sup>, durante 3 h, sob agitação e à temperatura ambiente. O sólido foi separado por filtração, seco em estufa a 120 °C durante 12 h e calcinado a 550 °C, por 3 h, sendo identificado como Amostra HSC1. O procedimento foi repetido usando-se uma solução de sulfato de cobre 0,5 mol L<sup>-1</sup> para obter a amostra identificada como HSC05. Foi preparada também uma amostra de hematita pura (Amostra H) sem impregnação, para efeitos de comparação.

### Caracterização dos catalisadores

As amostras obtidas foram caracterizadas por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP/AES), medida do teor de enxofre, espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise térmica diferencial (DTA), termogravimetria (TG), difração de raios X (DRX), medidas de área superficial específica (Sg), espectroscopia Mössbauer e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

Os teores metálicos foram determinados com espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP/AES) ARL, modelo 3410. As amostras foram previamente dissolvidas em ácido clorídrico concentrado e mantidas sob refluxo durante 4 h. A solução obtida foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e avolumada com uma solução 1 mol L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico. Uma alíquota de 5 mL dessa solução foi transferida para um balão de 50 mL e novamente avolumada com uma solução de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup> e então analisada. O teor de enxofre nas amostras foi determinado utilizando-se um analisador elementar da Carlo Erba modelo EA112. Uma massa de 0,15 g da amostra foi introduzida em um tubo de quartzo e aquecida a 900 °C, sob atmosfera de oxigênio. O produto da combustão foi separado em coluna PorapakK, utilizando hélio como gás de arraste, e detectado por um detector de condutividade térmica a 65 °C. Os espectros de FTIR foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, em espectrofotômetro BOMEM Serie MB 100, usando as amostras sob a forma de pastilhas de brometo de potássio. Foi necessária a diluição das amostras em brometo de potássio, de modo a obter pastilhas transparentes, permitindo a obtenção dos espectros.

As curvas de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) foram obtidas com os precursores dos catalisadores, em aparelho Mettler Toledo TG/DTA 50, aquecendo-se a amostra a uma velocidade de 10 °C/min, sob fluxo de nitrogênio, desde a temperatura ambiente até 1000 °C. Os experimentos de difração de raios X foram realizados em um equipamento Siemens, modelo D500, utilizando-se radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ), com velocidade de varredura no gonímetro de 2°(2 $\theta$ )/min e registrados no intervalo de 2 $\theta$  =

10-90°. As medidas de área superficiais específicas foram realizadas em aparelho Micromeritics, modelo TPD/TPO 2900. Utilizou-se uma massa de cerca de 0,30 g da amostra, previamente aquecida em atmosfera de nitrogênio a 160 °C, por 1 h. As medidas foram conduzidas com uma mistura 30% N<sub>2</sub>/He, à temperatura do nitrogênio líquido, usando o método de BET.

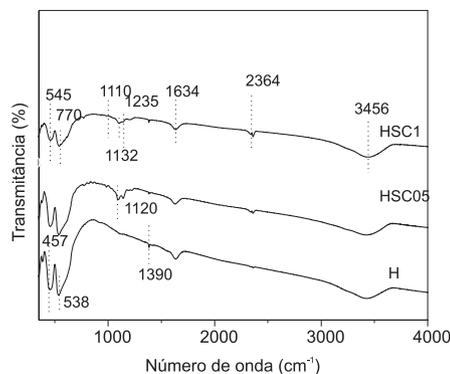
Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente, com um espectrômetro padrão de doze canais com aceleração constante e geometria de transmissão. Foi utilizada uma fonte de <sup>57</sup>Co em uma matriz de Rh de 50 mci normais. Todos os deslocamentos isoméricos foram referidos a este padrão a 298 K e ajustados para quatro dubletos. As análises de XPS foram realizadas em espectrômetro FISIONS modelo Escalab 200R, com analisador de elétrons hemisférico e uma fonte de raios X MgK $\alpha$  ( $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ ). A energia de ligação do C 1s a 284,9 eV foi usada como referência interna.

### Avaliação dos catalisadores

Os catalisadores foram avaliados na redução catalítica de óxido nítrico com propano. Os experimentos foram conduzidos em reator tubular, alimentado com fluxo contínuo e uma composição de alimentação de 0,3% NO, 1,8% O<sub>2</sub>, 0,3% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e He balanço (v/v). Empregou-se uma vazão total da mistura gasosa de 50 mL min<sup>-1</sup> e 0,15 g do catalisador. A temperatura de reação foi variada na faixa 150 a 500 °C. As amostras foram ativadas *in situ*, sob fluxo de oxigênio a 500 °C, por 1 h. Os produtos foram analisados em cromatógrafo Shimadzu modelo GC-17A, usando uma coluna capilar (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl, 30 m x 0,32 mm) e duas colunas empacotadas (Chromosorb 102 operando a -79 °C e uma Hayesep D, ambas de 3 m x 1,8"). A atividade catalítica foi calculada em função da conversão total de propano e da conversão de óxido nítrico em nitrogênio.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de FTIR dos catalisadores são mostrados na Figura 1. Observa-se, em todos os casos, a presença de uma banda larga em 3456-3440 cm<sup>-1</sup>, associada às vibrações de estiramento da ligação O-H e uma banda em 1635-1630 cm<sup>-1</sup>, atribuída à ligação H-O-H, típicas dos modos de deformação na molécula de água adsorvida no sólido<sup>17</sup>. A banda em 2364 cm<sup>-1</sup> pode ser associada à vibração assimétrica da molécula de dióxido de carbono, provavelmente devido à contaminação pelo meio ambiente. As bandas entre 1235-1130 cm<sup>-1</sup>, presentes nos espectros das amostras após impregnação com sulfato de cobre, são típicas da vibração de estiramento de grupos sulfato em complexos inorgânicos, com diferentes modos de coordenação na superfície do óxido de ferro<sup>18</sup>. Isto indica que a



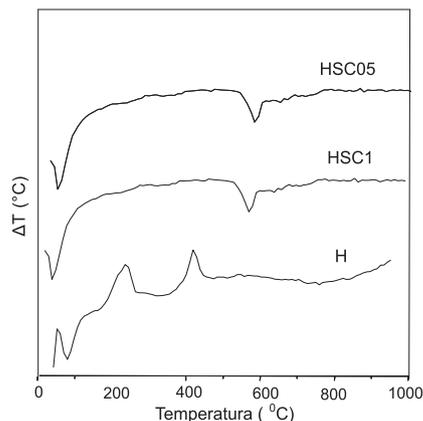
**Figura 1.** Espectros de FTIR dos catalisadores obtidos. Amostra H: hematita; Amostras HSC05 e HSC1: hematita impregnada com soluções 0,5 e 1 mol L<sup>-1</sup> de sulfato de cobre, respectivamente

presença de espécies  $\text{SO}_4^{2-}$  nas amostras aumenta a vibração da ligação metal-oxigênio, provavelmente devido ao efeito indutivo produzido pela ligação S=O, que intensifica o caráter eletrodeficiente do metal e aumenta a acidez de Lewis do cátion metálico<sup>19</sup>. É conhecido que o forte caráter ácido da ligação formada entre cátions de metais de transição e espécies sulfato nos óxidos metálicos sulfatados é característica de sólidos superácidos<sup>20</sup>. As bandas em  $538\text{-}467\text{cm}^{-1}$  correspondem à vibração da ligação Fe-O<sup>17</sup>.

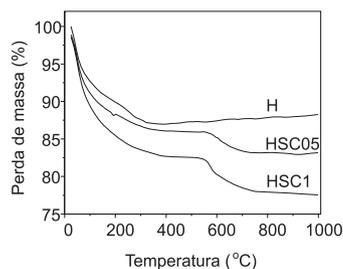
A Figura 2 mostra as curvas de DTA obtidas em atmosfera de ar, usando os precursores dos catalisadores. Em todos os casos, observou-se um pico endotérmico em temperaturas inferiores a  $100^\circ\text{C}$ , atribuído à perda de material volátil adsorvido no sólido. Este processo é confirmado pelos termogramas de TG (Figura 3) que mostram uma perda de massa nessa região. O precursor da hematita pura (Amostra H) mostrou uma curva com dois picos exotérmicos a  $240$  e  $425^\circ\text{C}$  referentes à formação desse óxido, na superfície e no volume das partículas, respectivamente<sup>10</sup>. No caso dos materiais sulfatados, esses picos não aparecem devido ao processo endotérmico de perda dos compostos sulfatados. Acima de  $700^\circ\text{C}$ , as curvas não apresentam mais eventos térmicos, indicando a estabilidade da estrutura formada. As amostras sulfatadas exibiram em todos os casos, uma perda de massa mais acentuada em torno de aproximadamente  $580^\circ\text{C}$ .

Estes resultados indicam que a presença do sulfato de cobre altera o processo de formação da hematita, a partir do hidróxido de ferro e que parte das espécies sulfato impregnadas são perdidas durante a calcinação.

A Figura 4 mostra os difratogramas de raios X e a Tabela 1, as distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas. Comparando-se os perfis das curvas, bem como os valores das distâncias interplanares, das amostras sulfatadas com o sólido não sulfatado,

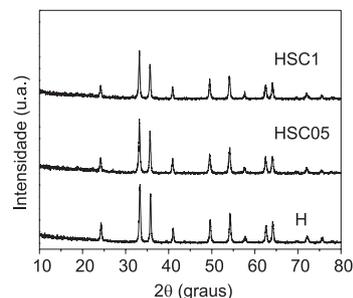


**Figura 2.** Termogramas de análise térmica diferencial (DTA) dos precursores dos catalisadores obtidos. Amostra H: hematita; Amostras HSC05 e HSC1: hematita impregnada com soluções  $0,5$  e  $1\text{ mol L}^{-1}$  de sulfato de cobre, respectivamente



**Figura 3.** Termogramas de termogravimetria (TG) dos precursores dos catalisadores obtidos. Amostra H: hematita; Amostras HSC05 e HSC1: hematita impregnada com soluções  $0,5$  e  $1\text{ mol L}^{-1}$  de sulfato de cobre, respectivamente

nota-se que a impregnação com o sulfato de cobre não alterou a natureza da hematita formada, não sendo detectado nenhum pico associado a compostos de cobre ou de enxofre. Isto sugere que o cobre e/ou o sulfato estão presentes como espécies iônicas isoladas ou como uma fase isolada amorfa, ou ainda, como uma fase isolada cristalina, presente em pequenas quantidades. Em todos esses casos, a fase não seria detectável por difração de raios X<sup>21</sup>.



**Figura 4.** Difratogramas de raios X dos catalisadores obtidos. Amostra H: hematita; Amostras HSC05 e HSC1: hematita impregnada com soluções  $0,5$  e  $1\text{ mol L}^{-1}$  de sulfato de cobre, respectivamente

**Tabela 1.** Distâncias interplanares (d) encontradas para as amostras. Amostra H: hematita; Amostras HSC05 e HSC1: hematita impregnada com soluções  $0,5$  e  $1\text{ mol L}^{-1}$  de sulfato de cobre, respectivamente

FICHA JCPDF n° 02-0915 Hematita	d (Å) ( $\pm 0,05$ )		
	H	HSC05	HSC1
3,66	3,70	3,70	3,70
2,69	2,71	2,71	2,67
2,51	2,49	2,49	2,46
2,20	2,20	2,20	2,17
1,83	1,84	1,84	1,86
1,69	1,67	1,67	1,68
1,48	1,46	1,48	1,49
1,44	1,45	1,45	1,45

A Tabela 2 mostra os resultados da análise química dos catalisadores no sólido (ICP/OES) e na superfície (XPS). Pode-se observar que os valores da razão molar cobre/ferro das duas amostras, obtidos por ICP foram próximos entre si, considerando o erro envolvido na técnica (5%). Isto indica que a adsorção de espécies de cobre, quando se usou a solução  $0,5\text{ mol L}^{-1}$ , atingiu o limite de saturação e, então, o aumento da concentração da solução de sulfato de cobre aumentou pouco a adsorção dessas espécies. Comparando-se a razão atômica Cu/Fe na superfície (XPS) com aquela do volume do sólido (ICP), nota-se que há uma tendência das espécies de cobre em se concentrar na superfície. O mesmo ocorre com as espécies de enxofre.

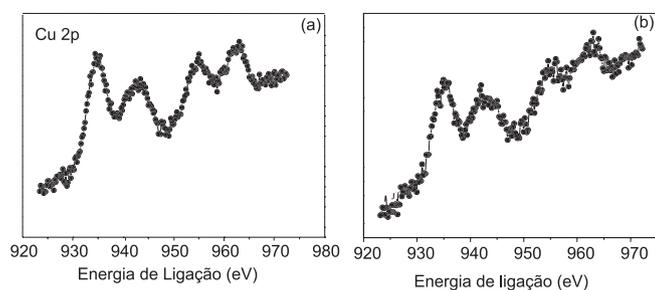
Os resultados de área superficial específica dos sólidos também são mostrados na Tabela 2. Nota-se que a presença das especi-

**Tabela 2.** Razão atômica no sólido (obtida por ICP) e na superfície (obtida por XPS) e área superficial específica (Sg) dos catalisadores obtidos. Amostras: H = hematita; HSC1 = hematita impregnada com solução  $1\text{ mol L}^{-1}$  de sulfato de cobre; HSC05 = hematita impregnada com solução  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  de sulfato de cobre

Amostras	S/Fe		Cu/Fe		Sg ( $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ )
	(ICP)	(XPS)	(ICP)	(XPS)	
H	–	–	–	–	21
HSC05	0,016	3,632	0,014	0,136	37
HSC1	0,035	4,133	0,019	0,226	18

es sulfato e cobre levou a um aumento desse parâmetro, no caso da amostra contendo o teor mais baixo de cobre na superfície e a uma diminuição, no material contendo maior quantidade desse metal na superfície. O primeiro efeito pode ser atribuído à presença de espécies sulfato, na rede da hematita, criando tensões e favorecendo a formação de partículas menores pois, dessa forma, a razão tensão/superfície é diminuída<sup>22</sup>. O segundo efeito pode ser explicado admitindo-se a presença de agregados de sulfato de cobre com pobre organização estrutural, não detectáveis por difração de raios X, que bloqueiam os poros do sólido e diminuem a área superficial específica, em concordância com trabalhos anteriores<sup>14</sup>.

Os espectros de XPS do nível 2p do cobre na faixa de 934,6-934,9 eV (Figura 5) indicam a presença da espécie Cu<sup>2+</sup>, em concordância com os valores encontrados para essa espécie no composto CuSO<sub>4</sub><sup>22</sup>. Esses valores são mais elevados que o correspondente ao óxido de cobre, CuO (933,8 eV), sendo pouco provável a presença dessa espécie na superfície. A presença do pico satélite (Figura 5) no espectro do nível Cu 2p<sub>3/2</sub> confirma a presença dessa espécie. Dessa forma, os valores são característicos da espécie Cu<sup>2+</sup> em ambiente octaédrico, indicando que essas espécies estão dispersas nos sítios de um octaedro distorcido na superfície do sólido<sup>23,24</sup>. A superfície é rica em Cu<sup>2+</sup>, como mostrado pela razão Cu/Fe, indicando uma tendência dessa espécie em se concentrar na superfície. As energias de ligação dos níveis Fe 2p<sub>3/2</sub> e S 2p<sub>3/2</sub>, apresentadas na Tabela 3, são características da espécie Fe<sup>3+</sup> no com-

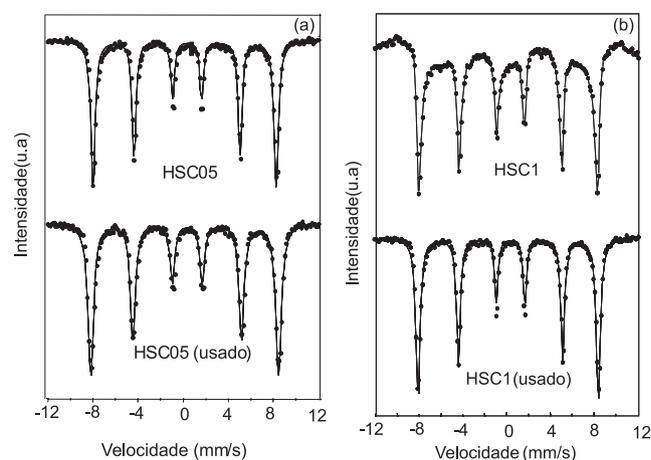


**Figura 5.** Espectros do nível 2p do Cu dos catalisadores obtidos. (a) amostra HSC05: hematita impregnada com solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de sulfato de cobre e (b) amostra HSC: hematita impregnada com solução 1 mol L<sup>-1</sup> de sulfato de cobre

posto  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e da espécie S<sup>6+</sup>, característica de grupos SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, respectivamente, na superfície do sólido<sup>25</sup>.

Os espectros Mössbauer (Figura 6) mostraram a presença de ferro no estado de oxidação +3. Os valores de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar foram característicos de cátions férrico em ambiente octaédrico, presentes na hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>26</sup>. Esses resultados estão em concordância com aqueles obtidos por difração de raios X. Isto indica que os processos de preparação e impregnação das amostras produziram somente a fase hematita e, dessa forma, não alteraram a natureza das espécies de ferro formadas. Comparando-se os resultados de XPS e de espectroscopia Mössbauer, dos catalisadores antes e após o teste catalítico, observa-se que a espécie Fe<sup>3+</sup>, presente na superfície e no volume do sólido, não sofreu redução durante a reação, indicando que a estrutura local e o estado de oxidação não foram influenciados pelas condições de reação.

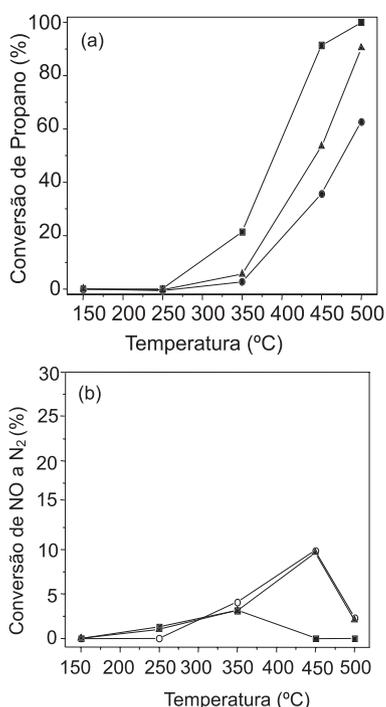
A Figura 7 mostra as curvas de conversão do propano e do óxido de nitrogênio em função da temperatura. Observa-se que todos os catalisadores foram ativos na conversão do propano, exibindo



**Figura 6.** Espectros Mössbauer dos catalisadores antes e após a redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio com propano: (a) amostra HSC05: hematita impregnada com solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de sulfato de cobre e (b) amostra HSC1: hematita impregnada com solução 1 mol L<sup>-1</sup> de sulfato de cobre

**Tabela 3.** Energias de ligação (eV) e composição superficial dos catalisadores antes e após a reação catalítica. Amostras: H = hematita; HSC05 = hematita impregnada com solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de sulfato de cobre; HSC1 = hematita impregnada com solução 1 mol L<sup>-1</sup> de sulfato de cobre

Amostras	Fe2p <sub>3/2</sub>	O1s	S2p	Cu2p <sub>3/2</sub>	S/Fe	Cu/Fe
H	710,6	529,9	-	-	-	-
H(usado)	710,6	531,7 (24) 531,0(86) 531,8 (22) 531,4(14)	-	-	-	-
HSC05	182,5	530,1(72) 531,8 (39) 531,5(28)	168,8	934,6	3,632	0,226
HSC05(usado)	182,6	530,0(70) 531,8 (36) 531,7(30)	168,9	934,8	0,923	0,520
HSC1	182,4	530,0(63) 531,8 (31) 531,4(37)	168,7	934,7	4,133	0,136
HSC1(usado)	182,5	530,1(65) 531,9 (34) 531,6(35)	168,8	934,9	2,100	0,320



**Figura 7.** (a) Conversão de propano e (b) conversão de NO a N<sub>2</sub> em função da temperatura sobre os catalisadores obtidos: ■ amostra H (hematita); ▲ amostra HSC1 (hematita impregnada com solução 1 mol L<sup>-1</sup> de sulfato de cobre); ○ amostra HSC05 (hematita impregnada com solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de sulfato de cobre)

baixas conversões em temperaturas inferiores a 350 °C e atingindo valores superiores a 30% acima desta temperatura. A hematita foi mais ativa nessa reação que as amostras contendo cobre e enxofre. Esses resultados podem ser explicados considerando-se que tanto as espécies S<sup>6+</sup> como as espécies Cu<sup>2+</sup>, ou a associação de ambas, diminuem a adsorção do hidrocarboneto pelos sítios ativos, durante a oxidação do propano, como observado em trabalhos anteriores<sup>21,27</sup>.

Por outro lado, a associação dessas espécies aumenta a atividade na redução do óxido nítrico, como mostra a Figura 7b. Nota-se, também, que a conversão de óxido nítrico a nitrogênio molecular sobre as amostras contendo essas espécies atingiu valores máximos a 450 °C e que, a partir dessa temperatura, a atividade diminuiu atingindo valores próximos a zero. O mecanismo de atuação dessas espécies têm sido investigado por vários autores<sup>21,24,26,28</sup>. Esses estudos mostraram que a atividade do cobre nessa reação pode ser explicada com base na maior mobilidade eletrônica na ligação Cu-O, causada por uma transição eletrônica do nível Cu 1s para orbitais moleculares anti-ligantes não ocupados, formados pelos orbitais Cu 2p e O 2p. Devido à densidade eletrônica desses orbitais moleculares anti-ligantes, a ligação Cu-O torna-se mais lábil, aumentando a atividade na reação, porque favorece a adsorção do óxido nítrico nos sítios ativos, promovendo a produção de nitrogênio<sup>28,29</sup>. Por outro lado, a forte interação na ligação Cu-O também favorece um aumento da estabilidade térmica das espécies sulfato na superfície e, em consequência, aumenta a acidez do catalisador. É conhecido que a acidez desempenha um papel crucial na seletividade a nitrogênio e que a capacidade redutora e oxidante do cobre é afetada pela presença de espécies sulfato<sup>28</sup>. As propriedades ácidas geradas pela impregnação das espécies sulfato e a presença de cobre no catalisador favorecem a formação do dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) em uma primeira etapa e na etapa posterior ocorre a reação dessa espécie com o hidrocarboneto ativado, que é favorecida também com o aumento da temperatura. A de-

composição do nitrocomposto formado em nitrogênio e dióxido de carbono ocorre através de diferentes intermediários na superfície. Dessa forma, a atividade é favorecida pela presença de sítios ácidos e de sítios ativos de Cu<sup>2+</sup> na superfície do catalisador<sup>30</sup>.

## CONCLUSÕES

A impregnação da hematita com sulfato de cobre conduz à formação de catalisadores com áreas superficiais específicas distintas, em função do teor desse metal na superfície dos sólidos. Nesses materiais, o enxofre e o cobre estão mais concentrados na superfície na forma das espécies S<sup>6+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, que aumentam a atividade de redução e diminuem a atividade de oxidação dos catalisadores à base de óxido de ferro na redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio com propano. Esse comportamento foi atribuído à capacidade dessas espécies em diminuir a adsorção do hidrocarboneto e aumentar a adsorção das espécies NO, promovendo a formação do composto intermediário responsável pela produção do nitrogênio.

## AGRADECIMENTOS

H. S. Ferreira agradece ao CNPq pela bolsa de mestrado. Os autores agradecem à FINEP, FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- Carroni, R.; Schmidt, V.; Griffin, T.; *Catal. Today* **2002**, *75*, 287.
- Cônsul, J. M. D.; Thiele, D.; Veses, R. C.; Baibich, I. M.; Dallago, R. M.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 432.
- Silva, F. M.; Lacerda, P. S. B.; Jones, J. J.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 103.
- Swisher, J. N.; McAlpin, M. C.; *Energy* **2005**, *1*.
- Centi, G.; Ciambelli, P.; Perathoner, S.; Russo, P.; *Catal. Today* **2002**, *75*, 3.
- Kaspar, J.; Fornasiro, P.; Hickiey, N.; *Catal. Today* **2003**, *77*, 419.
- Heck, R. M.; Farrauto, R. J.; *Catalytic Air Pollution Control Commercial Technology*, Nostrand Reinhold: New York, 1995, p. 175.
- Chae, H. J.; Nam, I.-S.; Ham, S.-W.; Hong, S. B.; *Appl. Catal.*, **2004**, *53*, 117.
- Castagnola, M. J.; Neylon, M. K.; Marshall, C. L.; *Catal. Today* **2004**, *61*, 70.
- Imai, H.; Ogawa, T.; Sugimoto, K.; Kataoka, M.; Tanaka, Y.; Ono, T.; *Appl. Catal.*, **2005**, *55*, 259.
- Zhu, Z.; Liu, Z.; Liu, S.; Niu, H.X.; *Appl. Catal.*, **2001**, *30*, 267.
- Anunziata, O. A.; Costa, M. G.; Beltramone, A. R.; *Appl. Catal.*, **2006**, *307*, 263.
- Belver, C.; Vicente, M. A.; Arias-Martínez, A.; Fernández-García, M.; *Appl. Catal.*, **2004**, *50*, 227.
- Delahay, G.; Coq, B.; Kieger, S.; Neveu, B.; *Catal. Today* **1999**, *54*, 431.
- Bennici, S.; Gervasini, A.; Lazzarin, M.; Ragaini, V.; *Ultrason. Sonochem.* **2005**, *12*, 307.
- Hayshurt, A. N.; Laurence, A. D.; *Combust. Flame* **1997**, *110*, 351.
- Bentley, F.; Smithson, L. D.; Rzek, A. L.; *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies-700-300cm<sup>-1</sup>. A Collection of Spectral, Interpretation and Bibliography*, Interscience Publishers: New York, 1968.
- Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience: New York, 1976.
- Tanabe, K.; Misono, M.; Ono, Y.; Hattori, H.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *51*, 199.
- Jung, S. M.; Grange, P.; *Catal. Today* **2000**, *59*, 305.
- Delahay, G.; Ensuque, E.; Coq, B.; Figueras, F.; *Catal. Lett.* **1996**, *39*, 105.
- Quadro, E. B.; Dias, M. L. R.; Amorim, A. M. M.; Rangel, M. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 51.
- Agudo, A. L.; Palacios, J. M.; Fierro, J. L. G.; Laine, J.; Severino, F.; *Appl. Catal.*, **1992**, *91*, 43.
- Severino, F.; Brito, J. L.; Laine, J.; Fierro, J. L. G.; Agudo, A. L.; *J. Catal.* **1998**, *177*, 82.
- García, E. A.; Rueda, E. H.; Rouco, A. J.; *Appl. Catal.*, **2000**, *210*, 363.
- Millet, J. M. M.; Signoretto, M.; Bonville, P.; *Catal. Lett.* **2000**, *64*, 135.
- Jung, S. M.; Grange, P.; *Appl. Catal.*, **2002**, *228*, 65.
- Simizu, K.; Maeshima, H.; Kawabata, H.; Yoshida, H.; Satsuma, A.; Hattori, T.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130*, 1403.
- Burch, R.; Hollins, P.; *Catal. Today* **1992**, *12*, 107.
- Delahay, G.; Ensuque, E.; Coq, B.; Figueras, F.; *J. Catal.* **1998**, *175*, 7.