



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

SILVIA LAYARA FLORIANI ANDERSEN

**APLICAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO PRODUZIDOS A
PARTIR DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA NA COMBUSTÃO
CATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS**

**Florianópolis/SC
2011**

SILVIA LAYARA FLORIANI ANDERSEN

**APLICAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO PRODUZIDOS A
PARTIR DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA NA COMBUSTÃO
CATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química

Área de Concentração:
Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos.

Orientador: Prof. Regina de F.P.M. Moreira, Dr.
Co-orientador: Prof. Humberto Jorge José, Dr. Rer.nat.

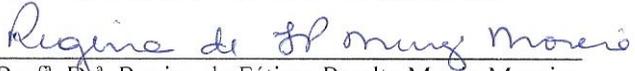
**Florianópolis / SC
Agosto de 2011**

Aplicação de óxidos de ferro produzidos a partir da drenagem ácida de mina na combustão catalítica de compostos orgânicos voláteis

Por

Silvia Layara Floriani Andersen

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina



Prof.^a. Dr.^a. Regina de Fátima Peralta Muñiz Moreira

Orientadora



Prof. Dr. Humberto Jorge José

co-orientador



Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto

Coordenador

Banca Examinadora:



Prof.^a. Dr.^a. Claudia Sayer



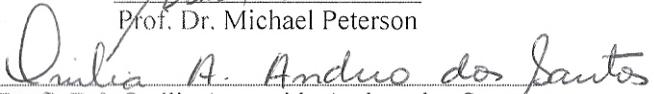
Prof. Dr. Humberto Gracher Riella



Prof. Dr. Henrique de Melo Lisboa



Prof. Dr. Michael Peterson



Prof.^a. Dr.^a. Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Florianópolis, 26 de agosto de 2011

Ao meu marido Romero.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força, saúde e inspiração.

Aos meus pais, Aidée e Oldoni, pela vida, por acreditarem em mim, pela paciência, pelo amor e amizade.

Aos meus irmãos Pedro e Adriana por fazerem dos momentos que estamos juntos sempre uma alegria.

À Professora Regina, por quem tenho grande admiração, pela orientação, pela oportunidade de trabalhar ao seu lado, pelos conhecimentos compartilhados, pelo incentivo e por acreditar na realização desta tese.

Ao Professor Humberto, por quem tenho grande admiração, pela co-orientação, pelas oportunidades, pelos conhecimentos transmitidos e pelo incentivo em realizar esta tese.

Ao senhor Stan Mack, *Business Manager, Stationary Source Business*, BASF (EUA), por enviar catalisadores como amostra para pesquisa.

Às queridas Rubia e Maria Rita, pela amizade, conversas e apoio.

À grande amiga Astrid, pela amizade e apoio.

Às bolsistas de iniciação científica Beatriz e Jéssica, pela disponibilidade, dedicação e ajudas experimentais.

Aos colegas do LEMA pela amizade, alegria e bom convívio.

Ao Edevilson, secretário da PGENQ, pelo apoio e ajuda.

Aos membros da banca pela participação e colaboração.

À Carbonífera Criciúma S.A. pelo fornecimento de matéria-prima.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À UFSC pela estrutura oferecida.

Ao Romero, meu querido marido, companheiro, incentivador, meu amor!

ANDERSEN, Silvia Layara Floriani. **Aplicação de óxidos de ferro produzidos a partir da drenagem ácida de mina na combustão catalítica de compostos orgânicos voláteis**. 2011. 144p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

RESUMO

Compostos orgânicos voláteis (COV) são substâncias que causam problemas para a saúde humana e dos animais, e são precursores na formação de poluentes de toxicidade elevada. Os catalisadores comerciais para a oxidação de COV geralmente são a base de Pd e/ou Pt, cujo custo é elevado devido á presença desses metais nobres. A substituição desses catalisadores por outros compostos por metais não-nobres tem sido objeto de estudo de vários trabalhos, e os óxidos de ferro têm se mostrado adequados. Os óxidos de ferro estão presentes em grande quantidade no lodo químico produzido no tratamento ativo da drenagem ácida de mina (DAM), e poderia constituir-se uma matéria-prima para a produção de catalisadores. Estima-se que são produzidos de 4 a 35 t/dia de óxidos de ferro em uma única mina de carvão do Estado de Santa Catarina. O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de catalisadores contendo metais não-nobres, a partir da goetita proveniente do tratamento ativo da DAM para a oxidação de COV. Foram preparados catalisadores de óxido de ferro a partir de 2 precursores: goetita (PL) e goetita acicular (AG). Dois catalisadores foram preparados a partir do tratamento térmico do PL: PL450 e PL600. A partir do AG, 11 catalisadores foram preparados, por meio do tratamento térmico do precursor (HCat) ou impregnação via úmida de outros metais (X = Mn, Cu, Zn e Ag), seguida de tratamento térmico (HCat_XY; HCat_XYXY). Os catalisadores foram caracterizados quanto à área superficial específica BET, análise de espectroscopia fotoeletrônica de raios X, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análises termogravimétricas. Testes de atividade catalítica mostraram que o catalisador PL450 alcança conversões de tolueno a CO₂ de 27%, o PL600 de 17%, e o HCat de 32% em temperatura de 450 °C. A atividade dos catalisadores bimetálicos, HCat_X5, foi avaliada e da melhor para a pior atividade seguiram a ordem: HCat_Cu5 > HCat_Mn5 > HCat_Ag5 > HCat_Zn5. A avaliação da quantidade de

manganês impregnada mostrou que quanto maior a quantidade, melhor o desempenho catalítico. Catalisadores trimetálicos foram preparados e mostraram efeito sinérgico entre as fases ativas. A cinética do catalisador HCat_Mn30 foi estudada e somente o modelo da lei de potência se ajustou aos resultados experimentais. Os catalisadores preparados neste trabalho são boas opções para aplicação na destruição de COV, pois podem ser produzidos a partir de matéria-prima abundante e de baixo custo em relação a metais nobres.

Palavras-Chave: combustão catalítica, compostos orgânicos voláteis, óxidos de ferro, drenagem ácida de mina.

ANDERSEN, Silvia Layara Floriani. **Application of iron oxides produced from acid mine drainage in the catalytic combustion of volatile organic compounds**. 2011. 144p. Thesis (Doctoral) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

ABSTRACT

Volatile organic compounds (VOC) can cause human and animal health problems, they can also be precursors to the formation of pollutants with high toxicity level. Commercial catalysts for the VOC oxidation usually have Pd and/or Pt, which costs are high due to the presence of noble metals. The substitution of those catalysts for the use of other non-noble metal catalysts has been studied and iron oxides have shown to be adequate. Iron oxides are present in great quantity present in the chemical sludge produced from the active treatment of the acid mine drainage (AMD), and could be raw material for the production of catalysts. It is estimated that 4 to 35 tons per day of iron oxides are produced from one coal mine in Santa Catarina State, Brazil. The aim of this work is the development of non noble metal catalysts from the goethite that comes from the active treatment of AMD for the catalytic combustion of VOC. Iron oxides catalysts were prepared from 2 precursors: goethite (PL) and acicular goethite (AG). Two catalysts were synthesized through thermal treatment of PL: PL450 and PL600. From the AG, 11 catalysts were prepared, through the thermal treatment of the precursor (HCat) or wet impregnation with other metals (X = Mn, Cu, Zn and Ag), followed by thermal treatment (HCat_XY; HCat_XYXY). All catalysts were characterized using BET surface area, X ray photoelectronic spectroscopy, X ray diffraction, scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis. Catalytic activity tests showed that the PL450 catalyst reaches conversions to CO₂ of 27%, PL600 reaches 17% and HCat reaches 32% at 450 °C. The bimetallic catalysts activity for HCat_X5, was evaluated and it followed the order from the best to the worst: HCat_Cu5 > HCat_Mn5 > HCat_Ag5 > HCat_Zn5. The manganese load evaluation showed that the higher load of Mn, the higher the catalytic activity of the catalyst is. Trimetallic catalysts were prepared and showed that there is a synergetic effect between active phases. Kinetics of the HCat_Mn30 was studied and only the power law model fitted experimental results. Catalysts prepared

in this piece of work are good candidates to be applied in VOC destruction since they come from a widely found low cost raw material compared to noble metal ones.

Keywords: catalytic combustion, volatile organic compounds, iron oxides, acid mine drainage.

ANDERSEN, Silvia Layara Floriani. **Aplicación de óxidos de hierro producidos a partir del drenaje ácido de minas en la combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles.** 2011. 144p. Tesis (Doctorado) – Programa de Posgrado en Ingeniería Química. Universidad Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

RESUMEN

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son sustancias que causan problemas para la salud humana y de los animales, y son precursores en la formación de contaminantes de toxicidad elevada. Los catalizadores comerciales para la oxidación de COV generalmente son de Pd y/o Pt, cuyo costo es alto por tratarse de metales nobles. El reemplazo de estos catalizadores por otros de metales no-nobles ha sido objeto de estudio de varios trabajos, y los óxidos de hierro se han mostrado como los más adecuados. Los óxidos de hierro están presentes en gran cantidad en el lodo químico producido en el tratamiento activo del drenaje ácido de minas (DAM), y podrían convertirse en materia prima para la producción de catalizadores teniendo en cuenta que son producidas de 4 a 35 t/día de óxidos de hierro en una única mina de carbón en Santa Catarina. El objetivo de este trabajo fue el desarrollo de catalizadores conteniendo metales no-nobles, a partir de la goetita proveniente del tratamiento activo del DAM para la oxidación de COV. Se prepararon catalizadores de óxidos de hierro a partir de 2 precursores: goetita (PL) y goetita acicular (AG). Como producto del tratamiento térmico del PL se obtuvieron los catalizadores PL450 y PL600; a partir del AG, fueron preparados 11 catalizadores, mediante tratamiento térmico del precursor (HCat) o por impregnación vía húmeda de otros metales ($X = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}$ e Ag) seguida de tratamiento térmico (HCat_{XY}; HCat_{XYXY}). Los catalizadores fueron caracterizados con relación a área superficial específica BET, análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y análisis termogravimétricos. Pruebas de actividad catalítica mostraron que, a una temperatura de 450°C, el catalizador PL450 alcanza conversiones de tolueno a CO₂ de 27%, el PL600 de 17%, y el HCat de 32%. La actividad de los catalizadores bimetálicos, HCat_{X5}, fue evaluada y su efecto sobre la conversión aumenta de acuerdo con el siguiente orden: HCat_{Cu5} > HCat_{Mn5} > HCat_{Ag5} > HCat_{Zn5}. La evaluación de la

cantidad de manganeso impregnada muestra que cuanto mayor es la cantidad de este elemento, mejor es el rendimiento catalítico. Catalizadores trimetálicos fueron preparados y mostraron efecto sinérgico entre las fases activas. La cinética del catalizador HCat_Mn30 fue estudiada y únicamente el modelo de ley de potencia se ajustó a los resultados experimentales. Los catalizadores preparados en este trabajo son buenas opciones para la aplicación en la destrucción de COV, porque pueden ser producidos a partir de una materia prima abundante y de bajo costo en comparación con los metales nobles.

Palabras Claves: combustión catalítica, compuestos orgánicos volátiles, óxidos de hierro, drenaje ácido de minas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Técnicas de remoção de COV	35
Figura 2: Curva de pressão de vapor do tolueno puro.....	37
Figura 3: Fluxograma da síntese da dos precursores PL e AG a partir do tratamento ativo da DAM.....	54
Figura 4: Rampa de aquecimento para análise de TGA.....	60
Figura 5: Esquema do forno e do reator com os termopares para controle de temperatura.....	61
Figura 6: Diagrama esquemático do aparato experimental para os testes de atividade catalítica.....	62
Figura 7: Resultados de experimentos realizados pela BASF.....	65
Figura 8: Isotermas de adsorção-dessorção com N ₂ a 77 K: (a) PL; (b) PL450; (c) PL600.....	71
Figura 9: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K do AG e HCat.....	72
Figura 10: MEV: (a) PL, (b) PL450, (c) PL600e (d) VOCat 5050.....	73
Figura 11: Imagens da análise de MEV: (a)AG; (b) HCat; (c)HCat_Ag5; (d) HCat_Mn30.....	74
Figura 12: Difratogramas de raios X das amostras PL, PL450 e PL600.....	76
Figura 13: Difratogramas DRX: (a) AG e (b) HCat.....	77
Figura 14: Difratogramas DRX: (a) HCat, (b) HCat_Mn5, (c) HCat_Cu5, (d) HCat_Ag5, (e) HCat_Zn5.....	78
Figura 15: Difratogramas DRX: (a) HCat, (b) HCat_Mn2,5, (c) HCat_Mn5, (d) HCat_Mn7,5, (e) HCat_Mn30, (•) MnO ₂	78
Figura 16: Difratogramas DRX: (a) HCat, (b) HCat_Cu2,5Ag2,5, (c) HCat_Mn2,5Ag2,5, (d) HCat_Mn2,5Cu2,5.....	79
Figura 17: XPS – Fe(2p) dos catalisadores PL450 e PL600 e do sólido PL.....	80
Figura 18: XPS – O(1s) dos catalisadores PL450 e PL600 e do PL.....	81
Figura 19: Separação dos picos de oxigênio para identificação de possíveis fases na superfície: (a) PL; (b) PL450; (c) PL600.....	82
Figura 20: Análise de TGA/DTA PL in natura em atmosfera de ar.....	85
Figura 21: Comparação dos catalisadores PL450 e PL600 (atmosfera oxidante).....	86
Figura 22: Análise TGA/DTA do precursor AG.....	87
Figura 23: Efeito da velocidade espacial na atividade do catalisador VOCat5050.....	89

Figura 24: Conversão a CO ₂ do tolueno em função da temperatura de reação nos catalisadores PL450 e PL600 (GHSV=30.000 h ⁻¹).	91
Figura 25: Repetibilidade de dados – PL450	93
Figura 26: Conversão de tolueno a CO ₂ com diferentes concentrações de entrada de tolueno a diferentes temperaturas (PL450; GHSV = 30.000 h ⁻¹).	94
Figura 27: Atividade catalítica do catalisador HCat	96
Figura 28: Influência da GHSV na conversão de tolueno a CO ₂ (HCat).	96
Figura 29: Influência da concentração de oxigênio na oxidação catalítica de tolueno com o HCat. (GHSV=30.000 h ⁻¹ ; C _{tol_in} =8868 ppmv)	97
Figura 30: Influência da impregnação de metais no AG	99
Figura 31: Influência da quantidade de manganês impregnada	100
Figura 32: Efeito da GHSV (HCat_Mn30; C _{tol_in} = 8868 ppmv).	101
Figura 33: Efeito da concentração de entrada de tolueno	102
Figura 34: Atividade catalítica catalisadores trimetálicos (C _{tol_in} =8868 ppmv; GHSV = 30.000 h ⁻¹).	103
Figura 35: Atividade catalítica catalisadores de óxidos de ferro impregnados com Mn e Ag (C _{tol_in} =8868 ppmv; GHSV = 30.000 h ⁻¹).	103
Figura 36: Atividade catalítica catalisadores de óxidos de ferro impregnados com Cu e Ag (C _{tol_in} =8868 ppmv; GHSV = 30.000 h ⁻¹).	104
Figura 37: Atividade catalítica catalisadores de óxidos de ferro impregnados com Mn e Cu (C _{tol_in} =8868 ppmv; GHSV = 30.000 h ⁻¹).	105
Figura 38: Ordem de reação	108
Figura 39: Gráfico de Arrhenius para determinação da energia de ativação.	111
Figura 40: Gráfico de Arrhenius com etapas limitantes da velocidade (C _{tol_in} = 6000 ppmv, GHSV = 30.000 h ⁻¹).	111
Figura 41: Verificação da influência da transferência de massa externa (350 °C).	113
Figura 42: Curvas de ignição para diferentes concentrações de entrada de tolueno (HCat_Mn30; GHSV = 30.000 h ⁻¹): As linhas correspondem ao modelo Lei de Potência e os pontos são experimentais.	121
Figura 43: Análise de TGA/DTA em atmosfera de N ₂ para o catalisador PL450 reagido a 450 °C durante 3 horas, comparado ao catalisador PL450.	122
Figura 44: TGA do HCat_Mn30 submetido à reação de oxidação de tolueno (atmosfera oxidante).	124
Figura 45: Análise de TGA do PL com atmosferas de N ₂ e CO ₂	125

Figura 46: Análise de TGA do HCat_Mn30 com atmosferas de N ₂ e CO ₂	126
Figura 47: Estabilidade dos catalisadores VOCat5050, PL450 e HCat durante reação isotérmica (350, 450 e 450 °C respectivamente).....	127
Figura 48: Estabilidade do catalisador HCat_Mn30.	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do tolueno.....	36
Tabela 2: Catalisadores de metais não-nobres aplicados na combustão de tolueno.....	42
Tabela 3: Interconversões entre os diferentes óxidos de ferro.	44
Tabela 4: Etapas da reação de oxidação do tolueno segundo o modelo de Eley-Rideal.....	48
Tabela 5: Leis de velocidade do modelo de Langmuir-Hinshelwood quando a reação é controlada pela reação na superfície.....	50
Tabela 6: Análise de fluorescência de raios X do precursor AG. Fonte: Madeira, 2010.	55
Tabela 7: Catalisadores preparados a partir do precursor AG.....	56
Tabela 8: Área superficial específica BET e volume de poros dos catalisadores.	69
Tabela 9: Análise elementar por meio de EDS*.....	75
Tabela 10: Tamanho do cristalito segundo a equação de Sherrer.	79
Tabela 11: Separação dos picos XPS do espectro O(1s).....	83
Tabela 12: Análise quantitativa XPS.....	83
Tabela 13: Análise termogravimétrica do AG impregnado com metais.	88
Tabela 14: Desempenho catalítico dos catalisadores.	106
Tabela 15: Energias de ativação e fatores pré-exponenciais (k_0) aparentes ($n=1$).....	112
Tabela 16: Fatores relativos à transferência de massa.....	1
Tabela 17: Conversões medidas e calculadas para limitação da velocidade essencialmente por transferência de massa externa (450 °C).	119
Tabela 18: Análise de TGA em atmosfera de N ₂ e ar sintético das amostras reagidas.	123

SIMBOLOGIA

Símbolos utilizados em equações matemáticas

Símbolo	Significado	Unidade
A	fator de frequência	s^{-1}
a_c	área externa por unidade de volume do reator	$m^2 \cdot m^{-3}$
A_{cs}	área da seção transversal da molécula de adsorbato	mm^2
C	constante BET	
C_i	concentração do composto i	ppmv
C_{COV}	concentração de COV	ppmv
C_{O_2}	concentração de oxigênio	mol%
CO_{2sai}	concentração de CO_2 na saída	ppmv
C_{tol_in}	concentração de entrada de tolueno	ppmv
C_{WP}	critério de Weisz-Prater	
D_{AB}	difusividade na fase gasosa	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_{eff}	difusividade efetiva	$m^2 \cdot s^{-1}$
$D_{Knudsen}$	difusividade Knudsen	$m^2 \cdot s^{-1}$
E_a	energia de ativação	$kJ \cdot mol^{-1}$
F_{tol}	fluxo molar de tolueno	$mol \cdot s^{-1}$
F_{tol_in}	fluxo molar de entrada de tolueno	$mol \cdot s^{-1}$
I_a/Is	intensidade do sinal da fase ativa pela intensidade do sinal do suporte	
K_A	constante de equilíbrio de adsorção de A	
K	fator de forma	
k	velocidade específica de reação	s^{-1}
k_0	fator pré-exponencial	h^{-1}
k_1	velocidade específica da reação	$m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
K_B	constante de equilíbrio de adsorção de B	
K_C	constante de equilíbrio de adsorção de C	
k_c	coeficiente de transferência de massa	$cm \cdot s^{-1}$
K_{CO_2}	constante de equilíbrio de adsorção de CO_2	
K_i	constante de equilíbrio de adsorção de COV	
k_i	constante da taxa de redução na superfície da espécie i	$cm^3 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$
K_{oi}	constante de equilíbrio de adsorção de O_2	
k_{oi}	constante da taxa de re-oxidação na superfície da espécie i	$cm^3 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$
L_s	diâmetro médio do cristalito	nm
M	peso molecular do adsorbato	$g \cdot gmol^{-1}$

m	ordem da reação em reação em relação a O ₂	
m _{cat}	massa de catalisador	g
MM _A	massa molecular de A	g.gmol ⁻¹
MM _B	massa molecular de B	g.gmol ⁻¹
N	número de Avogadro	mol ⁻¹
n	ordem da reação em relação a i	
P	pressão	atm
P ₀ /P	pressão relativa	
P _{tol}	pressão de tolueno	atm
P _{total}	pressão total	mmHg
P _v	pressão de vapor	mmHg
Q	vazão	cm ³ .min ⁻¹
R	constante dos gases ideais	cm ³ .MPa.K ⁻¹ .mol ⁻¹
Re	número de Reynolds	
R	taxa de reação	s ⁻¹
r _{AD}	velocidade de adsorção	mol.g ⁻¹ .s ⁻¹
r _D	velocidade de dessorção	mol.g ⁻¹ .s ⁻¹
-r _i	taxa de oxidação da espécie i	mol.g ⁻¹ .s ⁻¹
R _p	raio da partícula	m
r _{poro}	raio do poro	cm
r _s	velocidade da reação na superfície	mol.g ⁻¹ .s ⁻¹
-r _{tol}	velocidade de desaparecimento de tolueno	mol.g ⁻¹ .s ⁻¹
S	área superficial específica	m ² .g ⁻¹
S _{BET}	área superficial específica BET	m ² .g ⁻¹
Sc	número de Schmidt	
Sh	número de Sherwood	
S _t	área superficial	m ²
S _{totais}	número de sítios totais	
T	temperatura K	
t	espessura estatística de filme adsorvido	Å
T ₁₀	temperatura na qual a conversão é 10%	°C
T ₅₀	temperatura na qual a conversão é 50%	°C
T _{ign}	temperatura de ignição	°C
t _r	tempo de residência	s
v	velocidade linear	cm.min ⁻¹
V _{ads}	volume adsorvido	cm ³ .g ⁻¹
V _{cat}	volume do catalisador	cm ³
V _{deslocado}	volume de água deslocado	cm ³
V _{leito}	volume do leito	cm ³
V _{liq}	volume de nitrogênio líquido	cm ³ .mol ⁻¹
V _{MP}	volume de microporos	cm ³ .g ⁻¹

V_p	volume total de poros	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
V_{vazios}	volume de vazios do catalisador	cm^3
X	conversão	%
X_{CO_2}	conversão de tolueno a CO_2	%
w	massa de amostra	g
W	quantidade de gás adsorvido a uma P_0/P	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
W_c	massa de catalisador	g
W_m	quantidade de adsorbato na monocamada	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
y	fração de tolueno na fase gasosa	
Y	tamanho da partícula	mm
z	comprimento do reator	cm

Letras gregas

β	largura a meia altura	rad
θ	fração de catalisador oxidado a qualquer tempo	
ϵ_{cat}	porosidade do catalisador	
ϵ_{leito}	porosidade do leito	
λ	comprimento de onda do raio-X	Å
μ	viscosidade	Pa.s
η	fator de efetividade interno	
ϕ	porosidade do leito	
ϕ_1	módulo de Thiele	
ρ_b	massa específica do leito	$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_{cat}	densidade do catalisador	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
ρ_g	massa específica do gás	$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
σ_{AB}	diâmetro de colisão do sistema binário	Å
v_i	coeficiente estequiométrico do oxigênio na reação global	
$\Omega_{D,AB}$	integral de colisão	

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
2	OBJETIVOS	31
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	31
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	31
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
3.1	DRENAGEM ÁCIDA DE MINA.....	33
3.2	COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.....	34
3.3	COMBUSTÃO CATALÍTICA DE COV.....	37
3.3.1	Catalisadores monolíticos.....	39
3.3.2	Catalisadores de metais nobres.....	40
3.3.3	Catalisadores de metais não-nobres.....	41
3.4	ÓXIDOS DE FERRO.....	43
3.5	CINÉTICA DA COMBUSTÃO CATALÍTICA DE COV.....	45
3.5.1	Mecanismo de Eley-Rideal.....	47
3.5.2	Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.....	50
3.5.3	Mecanismo Mars-van-Krevelen.....	51
4	MATERIAL E MÉTODOS	53
4.1	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO.....	53
4.1.1	Preparação dos catalisadores PL450 e PL600.....	54
4.1.2	Preparação dos catalisadores bimetálicos e trimetálicos.....	55
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	57
4.2.1	Medidas de adsorção/dessorção de N ₂	57
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria por energia dispersiva.....	58
4.2.3	DRX - Difração de raios X.....	58
4.2.4	XPS – Espectroscopia fotoeletrônica de raios X.....	59
4.2.5	TGA - Análise térmica.....	59
4.3	ATIVIDADE CATALÍTICA.....	61
4.3.1	Atividade catalítica do catalisador VOCat5050.....	63
4.3.2	Atividade catalítica dos catalisadores de óxido de ferro: PL450 e PL600.....	65

4.3.3	Atividade catalítica dos catalisadores de óxido de ferro: Bimetálicos e Trimetálicos	66
4.4	CINÉTICA DO HCAT_MN30.....	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	69
5.1.1	Análise de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K.....	69
5.1.2	MEV e EDS	73
5.1.3	Análise de DRX.....	76
5.1.4	Análise de XPS.....	80
5.1.5	Análises de termogravimetria.....	84
5.2	ATIVIDADE CATALÍTICA - VOCAT5050	88
5.3	ATIVIDADE CATALÍTICA - PL450 E PL600	90
5.3.1	Repetibilidade dos dados	92
5.3.2	Efeito da concentração de inicial de tolueno (PL450)	93
5.4	ATIVIDADE CATALÍTICA HCAT E HCAT_XY.....	95
5.4.1	Influência da concentração de oxigênio.....	97
5.4.2	Influência da impregnação de metais.....	98
5.4.3	Influência da quantidade de Mn no catalisador (HCat_MnY).....	99
5.4.4	Efeito da concentração de entrada de tolueno (HCat_Mn30)....	101
5.4.5	Atividade catalítica – Catalisadores trimetálicos	102
5.5	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO CATALÍTICO	105
5.6	AVALIAÇÃO CINÉTICA DO HCAT_MN30.....	107
5.6.1	Ordem da reação e energia de ativação aparente	107
5.6.2	Limitações por transferência de massa	113
5.6.3	Ajuste de modelos teóricos.....	119
5.7	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS CATALISADORES REAGIDOS.....	122
5.8	ESTABILIDADE DOS CATALISADORES.....	126
6	CONCLUSÕES.....	129
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	135
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	137

1 INTRODUÇÃO

Compostos orgânicos voláteis (COV) são uma variedade de compostos químicos cujo interesse ambiental está relacionado aos efeitos tóxicos à saúde, e são emitidos por uma grande variedade de atividades e produtos, como por exemplo: tintas, produtos de limpeza, materiais de construção, equipamentos de escritório (como copiadoras e impressoras), colas e adesivos, etc. Conforme a Diretiva 2004/42/CE do Parlamento Europeu, COV são compostos orgânicos cujo ponto normal de ebulição inicial, à pressão normal de 101,3 kPa, é inferior a 250 °C. A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA) define COV como qualquer composto orgânico que participe de reações fotoquímicas na atmosfera.

Os COV são um dos maiores contribuintes para a formação de ozônio fotoquímico (Ojala, 2005). Dentre eles, se destaca o tolueno que é um dos solventes mais utilizados na indústria e é frequentemente encontrado em emissões gasosas. Além disso, pode ser formado na combustão incompleta de combustíveis de elevado peso molecular.

Existem muitas maneiras de reduzir a emissão de COV. Quando a concentração é elevada, a recuperação de COV pode ser vantajosa. Porém, as emissões de COV geralmente são uma mistura de compostos e em concentrações baixas. Nesses casos, tecnologias de destruição dos compostos, como a incineração térmica e a catalítica são as soluções mais apropriadas.

A combustão catalítica de COV é uma alternativa que pode ser mais viável economicamente, pois a temperatura necessária para a conversão completa é inferior comparada à temperatura necessária na incineração térmica. No entanto, o catalisador a ser utilizado também representa um custo no tratamento de gases contendo COV. Catalisadores comerciais são extremamente ativos, mostrando eficiências de destruição de 100% em temperaturas de até 300 °C. Porém, a fase ativa desses catalisadores é de metais nobres, como a platina e o paládio, que são, além de raros, muito caros. Outro fator que influencia negativamente o uso de catalisadores a base de metais nobres é a resistência baixa ao envenenamento por elementos como o enxofre e o cloro, que muitas vezes estão presentes nos efluentes gasosos. Por esses motivos, existe um interesse crescente em desenvolver alternativas eficientes baseadas em óxidos de metais não-nobres como catalisadores na combustão catalítica de COV, devido à abundância e menor custo em relação aos dos metais nobres.

As vantagens em desenvolver catalisadores de metais não-nobres (tais como o Fe, Ni, Cu, entre outros) estão associadas não somente ao fato de estes serem mais baratos e disponíveis, mas também pelo fato de serem mais estáveis termicamente, resistentes à umidade e ao envenenamento.

Alguns estudos recentes têm mostrado que os óxidos de ferro podem catalisar a oxidação de COV. Os óxidos de ferro são uma opção interessante, pois além do ferro ser o metal mais abundante no planeta existe diferentes formas dos óxidos em estados de oxidação que variam de Fe^0 a Fe^{6+} . Os óxidos de ferro apresentam uma facilidade de interconversão entre as fases, sendo os mais utilizados em reações catalíticas industriais a magnetita (Fe_3O_4) e a hematita (Fe_2O_3), ambos semicondutores e podem catalisar reações de oxidação e de redução (Cornell e Schwertmann, 2003).

A atividade catalítica na combustão de COV depende de muitas variáveis, tais como: a velocidade espacial, a temperatura de reação, a composição do gás a ser tratado e as características do catalisador (área superficial, a composição química, o tipo de suporte e a geometria). Além disso, quando a reação de oxidação envolve reações intermediárias com a formação de subprodutos, a seletividade do catalisador é um parâmetro a ser considerado.

Praticamente, todos os estudos reportados na literatura considerando os óxidos de ferro na oxidação catalítica de COV são realizados a partir de reagentes puros utilizando métodos diferentes de síntese. Em grande escala, a produção de catalisadores de óxido de ferro pode requerer matéria-prima abundante e de pureza inferior àquela dos estudos reportados na literatura.

Um importante e abundante recurso mineral do Estado de Santa Catarina é o carvão mineral que, nas etapas de beneficiamento e mineração, produz um resíduo líquido: a drenagem ácida de mina (DAM). A DAM caracteriza-se pelo baixo pH, elevada concentração de metais dissolvidos (especialmente o ferro) e acidez elevada.

A DAM é tratada por métodos passivos e ativos. O tratamento ativo baseia-se na precipitação dos íons metálicos dissolvidos produzindo um lodo químico rico em óxidos e hidróxidos metálicos.

Segundo Madeira (2010) somente em uma das minas de carvão do Estado de Santa Catarina faz-se o tratamento de $60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de DAM que geram um lodo químico com percentual de óxidos de ferro superior a 80%, à vazão de 4-35 t/dia de Fe_2O_3 .

A recuperação de metais do tratamento ativo da DAM já é realidade, e por causa do elevado teor de ferro, a recuperação deste é interessante para a produção de pigmentos, catalisadores, entre outros.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de catalisadores a base de metais não-nobres, a partir da goetita obtida pelo tratamento ativo da DAM. Estes catalisadores serão aplicados na oxidação catalítica do tolueno, usado neste trabalho como composto modelo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a atividade catalítica do catalisador comercial VOCat5050 (BASF) para validação do sistema experimental;
- Preparar catalisadores a base de óxidos de ferro a partir da goetita submetida a diferentes tratamentos térmicos;
- Preparar catalisadores a base de óxidos de ferro a partir da goetita acicular submetidos a tratamento térmico a 450 °C;
- Preparar catalisadores bimetálicos e trimetálicos a base de óxidos de ferro a partir da goetita acicular, pelo método de impregnação de diferentes metais não-nobres (Mn, Cu, Zn, Ag) e com diferentes cargas metálicas;
- Caracterizar os catalisadores por meio da área superficial BET; porosidade; difração de raios X; microscopia eletrônica de varredura; análise termogravimétrica e espectroscopia fotoeletrônica de raios X;
- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores de óxidos de Fe, preparados sob diferentes condições, na oxidação do tolueno e avaliar a influência das condições operacionais (temperatura, concentração de tolueno e ar, e a velocidade espacial);
- Avaliar a cinética das reações catalíticas e propor modelos cinéticos da oxidação catalítica do tolueno em óxidos de Fe;
- Avaliar a estabilidade dos catalisadores.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

A drenagem ácida de mina (DAM) é um problema de poluição das águas associado à indústria de mineração no mundo (Johnson e Hallberg, 2005; Marcello, *et al.*, 2008). Esta poluição é decorrente da percolação da água de chuva através dos rejeitos gerados nas atividades de lavra e beneficiamento, alcançando os corpos hídricos superficiais e/ou subterrâneos (Madeira, 2010).

A DAM é caracterizada por apresentar pH baixo, acidez elevada, e vários metais dissolvidos, como o ferro, alumínio, manganês, zinco, cobre, níquel, cálcio, magnésio e cromo, além de conter sulfato (Kim, *et al.*, 2002; Madeira, 2010). O tratamento da DAM pode ser difícil e caro para tratar (Cheng, *et al.*, 2011), sendo que o tratamento é geralmente composto de sistemas passivos para fluxos baixos, e sistemas ativos, para correntes contínuas e elevadas (Kirby, *et al.*, 1999).

O tratamento ativo da DAM envolve a adição de agentes neutralizantes para elevar o pH e precipitar metais, produzindo um lodo químico com elevado teor de ferro e outros hidróxidos metálicos (Kalin, *et al.*, 2006; Wei, *et al.*, 2005).

Por causa do elevado teor de ferro, a recuperação de óxidos de ferro de resíduos da DAM é interessante, para a produção de pigmentos, catalisadores, entre outros. O interesse da comunidade científica nos óxidos de ferro obtidos do tratamento da DAM tem sido recentemente relatado, merecendo menção os trabalhos de Kirby, *et al.* (1999), Kairies, *et al.* (2005), Wei e Viadero Jr. (2007) e Marcello, *et al.* (2008), que produziram pigmentos e material magnético a partir da DAM.

Wei e Viadero Jr. (2007) sintetizaram nanopartículas de magnetita da drenagem ácida de mina e sulfato ferroso de pureza elevada, por meio de coprecipitação em temperatura ambiente. Os autores concluíram que as características das nanopartículas de magnetita podem prover aplicações desses óxidos como adsorventes ou catalisadores para a engenharia ambiental. Cheng e co-autores (2011) mostraram que é possível usar soluções contendo ferro solúvel da DAM nas tecnologias de células a combustível criando nanopartículas esféricas de goetita.

No entanto, o lodo resultante ainda pode conter manganês, alumínio e outros metais, que podem representar dificuldades de

aplicação, quando se deseja obter o óxido de ferro puro (Cheng, *et al.*, 2011; Kirby, *et al.*, 1999). Esses metais (manganês, alumínio ou cobre) não causariam problemas se os óxidos de ferro fossem utilizados como catalisadores para a oxidação catalítica do COV, como será discutido no item 5.4.

3.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Compostos orgânicos voláteis (COV), de acordo com a Diretiva 2004/42/CE do Parlamento Europeu, são compostos orgânicos cujo ponto normal de ebulição, à pressão normal de 101,3 kPa, é inferior a 250 °C. Estes incluem álcoois, éteres, ésteres, hidrocarbonetos clorados, hidrocarbonetos aromáticos, compostos odorantes contendo enxofre, entre outros.

COV são emitidos por diversas atividades industriais ou até mesmo residenciais na forma de efluentes gasosos. Exemplos de atividades que emitem COV para a atmosfera são: indústrias químicas, refinarias de petróleo, indústrias farmacêuticas, indústria automobilística, indústria de alimentos, serviços de impressão, serviços de pintura, entre outros.

A emissão de COV causa não somente problemas para a saúde humana e dos animais, mas são precursores na formação de poluentes persistentes e com toxicidade elevada. A incineração de resíduos sólidos industriais, por exemplo, envolve a formação de muitos compostos orgânicos devido à combustão incompleta, incluindo os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) e as dioxinas e furanos (Dibenzo-p-dioxinas policloradas: PCDD e dibenzofuranos policlorados: PCDF). Esses hidrocarbonetos além de serem poluidores, são muito tóxicos, carcinogênicos e ambientalmente persistentes (Bertinchamps, Grégoire e Gaigneaux, 2006). Os compostos aromáticos, por exemplo, são reconhecidos como precursores na formação de dioxinas e furanos (Everaert e Baeyens, 2004).

Os COV podem ser removidos de correntes gasosas por meio de diferentes técnicas. A Figura 1 mostra algumas dessas técnicas, apresentadas por Khan e Ghoshal, 2000.

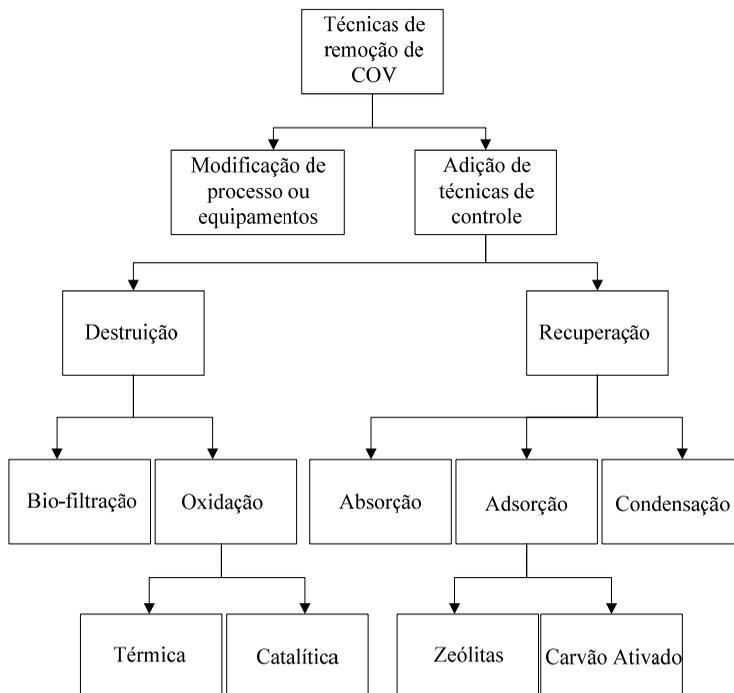


Figura 1: Técnicas de remoção de COV (modificado de Khan e Ghoshal, 2000).

Os COV nos gases de exaustão podem ser destruídos por incineração térmica ou oxidação catalítica, ou recuperados por condensação, absorção, adsorção, como mostra a Figura 1.

Dentre as técnicas de remoção de COV, a incineração térmica é o método frequentemente utilizado, que destrói os compostos por meio da combustão em temperaturas superiores a 1000 °C. Porém em altas temperaturas, vários subprodutos não desejados são formados como os óxidos de nitrogênio (NO_x) (Tsou, *et al.*, 2003).

As demais técnicas também apresentam desvantagens como a condensação que necessita de energia intensiva e é limitada para solventes evaporativos. Métodos bioquímicos são seletivos e sensíveis a concentrações diferentes; técnicas baseadas em adsorção são favoráveis para concentrações baixas de COV, porém o problema é somente transferido da fase gasosa para a fase sólida (Li, *et al.*, 2009).

A oxidação catalítica apresenta elevada eficiência de destruição, opera a baixas temperaturas quando comparadas com as temperaturas da

destruição térmica, além de proporcionar menor custo da planta por necessitar menores unidades. De fato, a combustão catalítica é realizada em temperaturas inferiores a 800 °C, reduzindo também, custos energéticos (Antunes, *et al.*, 2001).

Metais nobres como Pt, Pd e Rh são intensivamente estudados para o seu uso como catalisador devido a sua efetividade na combustão catalítica de hidrocarbonetos, porém têm custo elevado e disponibilidade limitada (Antunes, *et al.*, 2001).

Óxidos de metais de transição vêm apresentando atividades catalíticas comparáveis a catalisadores comerciais de metais nobres tanto para a combustão catalítica quanto para a oxidação seletiva de hidrocarbonetos (Popova, *et al.*, 2009; Spivey, 2005; Li, *et al.*, 2009).

O tolueno é um COV e faz parte dos solventes mais utilizados na indústria. O contato direto com o tolueno pode causar desde irritação nas vias respiratórias até a inconsciência e morte (Antunes, *et al.*, 2001).

A Tabela 1 mostra algumas propriedades físico-químicas do tolueno.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do tolueno.

Massa molar	92,14 g.gmol ⁻¹
Ponto de ebulição	110,6 °C
Ponto de fusão	-95 °C
Temperatura de ignição	536,5 °C

Além de ser emitido por meio da evaporação de solventes, como no caso das tintas, o tolueno também pode ser formado pela combustão incompleta de combustíveis de elevada massa molar.

A Figura 2 mostra a curva de pressão de vapor (P_v) do tolueno para diferentes temperaturas (Perry e Green, 2008). O conhecimento da P_v do tolueno é essencial para a predição de concentrações emitidas quando o tolueno puro é vaporizado.

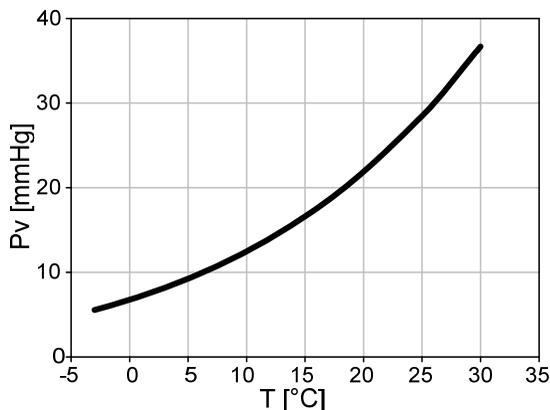
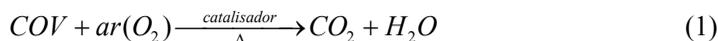


Figura 2: Curva de pressão de vapor do tolueno puro.

3.3 COMBUSTÃO CATALÍTICA DE COV

A combustão catalítica é uma das formas mais comuns de remoção de COV das emissões gasosas. A reação básica da combustão catalítica de uma molécula orgânica é mostrada na reação (1).



Hidrocarbonetos alifáticos apresentam eficiência de destruição superior quando oxidados isoladamente, ou seja, somente um composto. Quando existe uma mistura de hidrocarbonetos, especialmente com hidrocarbonetos aromáticos, a eficiência é drasticamente reduzida, porém depende das condições de operação. Deve-se também levar em conta que os experimentos para avaliar o desempenho de catalisadores geralmente são realizados em plantas-piloto, em condições de limitação por transferência de massa, e os resultados são influenciados pelo pré-aquecimento e variações de temperatura no reator (Barresi e Baldi, 1994).

O desempenho do processo de combustão catalítica depende do tipo de catalisador, da sua forma física, da resistência para trabalhar em diferentes temperaturas e da natureza das moléculas de COV (Gandía, Gil e Korili, 2001).

Os materiais utilizados no suporte de catalisador, também são de grande importância, pois se deseja um material termicamente estável, resistente à umidade, com elevada área superficial específica e habilidade de estabilizar partículas metálicas na estrutura porosa. As zeólitas têm se mostrado eficientes como suportes de catalisadores. A atividade catalítica de catalisadores suportados em zeólitas foi avaliada por alguns pesquisadores na combustão catalítica de COV, que obtiveram a completa destruição do composto testado (Kucherov, *et al.*, 1996; Antunes, *et al.*, 2001; Ribeiro, *et al.*, 2007).

Kim, 2002 testou a atividade do catalisador de Cu (5% m/m) em diferentes suportes e verificou que a atividade na ordem do melhor para o pior foi: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2$ (rutilo) $> \text{TiO}_2$ (anatase) $> \text{SiO}_2$. Além disso, mostrou que a atividade do catalisador na combustão catalítica de tolueno independe da área superficial específica quando a fase ativa do catalisador é suportada em diferentes materiais.

A velocidade espacial é uma variável importante em se tratando de reações catalíticas heterogêneas. Quando o fluido está na fase gasosa, então se utiliza a velocidade espacial horária de gás GHSV (*gas hourly space velocity*), que é a razão entre vazão total de gás pelo volume do leito de um reator. Em testes de atividade catalítica, é essencial verificar a influência da GHSV na atividade do catalisador, pois dependendo da aplicação o catalisador é mais efetivo em GHSV mais baixas ou mais elevadas. Em chaminés industriais, a GHSV é aproximadamente de 30.000 h^{-1} (Bertinchamps, Grégoire e Gaigneaux, 2006).

A seletividade de um catalisador é a habilidade de aumentar a velocidade de formação de um produto desejado quando duas ou mais reações competitivas podem acontecer (Cornell e Schwertmann, 2003). No caso de mais de um produto ou da ocorrência de reações intermediárias, é essencial verificar a seletividade do catalisador, especialmente quando se deseja a conversão completa, já que poderá ocorrer a produção de intermediários indesejáveis.

Para a síntese de um catalisador para a oxidação de COV, deve-se fazer uma análise criteriosa dos parâmetros: como a escolha do tipo de catalisador (fase ativa, suporte, forma física, tipo de síntese, entre outros), a molécula a ser tratada, a avaliação de parâmetros operacionais, como GHSV, concentrações de reagentes, desativação, estabilidade, entre muitos outros. Além disso, outro aspecto que deve ser levado em consideração é o modelo cinético, que permite prever a velocidade da reação. Essa informação também pode ser utilizada para o projeto de um reator catalítico confiável, ou ainda inspirar melhoras no desempenho de catalisadores existentes (Hu, 2011).

O uso de óxidos de metais de transição, como os óxidos de ferro, para a oxidação catalítica de compostos orgânicos voláteis (COV) tem sido amplamente estudado para substituir os metais nobres (Spivey, 2005; Li, *et al.*, 2009) e esses óxidos têm se mostrado eficientes e promissores (Popova, *et al.*, 2009).

3.3.1 Catalisadores monolíticos

Catalisadores monolíticos são amplamente utilizados pela sua boa resistência ao atrito e baixa queda de pressão em vazões volumétricas elevadas presentes nas emissões industriais (Burgos, *et al.*, 2002).

Materiais monolíticos são estruturas unitárias compostas de óxidos inorgânicos na estrutura de colmeia com canais paralelos de mesmo tamanho, que podem ser: quadrados, triangulares, hexagonais, entre outros. Essas estruturas são disponíveis comercialmente em material cerâmico ou metálico. Os monólitos cerâmicos comerciais possuem poros grandes e baixa área superficial ($\sim 0,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Catalisadores monolíticos oferecem formato vantajoso e por isso estão sendo amplamente utilizados em aplicações ambientais. A baixa queda de pressão leva a um menor custo com compressor em aplicações de fontes estacionárias e economia de energia em fontes móveis. Outras vantagens são: resistência ao atrito, resistência mecânica e térmica, o uso de reatores mais compactos, entre outros.

Os catalisadores monolíticos podem ser preparados por diferentes métodos, sendo que uma forma comum de preparação é, devido à baixa área superficial, o revestimento do monólito com um sólido de porosidade elevada para uma melhor adesão da fase ativa nas paredes do monólito, seguido do contato com uma solução contendo o elemento ativo. Por fim o monólito catalisador é seco e calcinado. Outra maneira de preparar o catalisador é a extrusão de compostos como o vanádio ou o titânio juntamente com sílica e aditivos diretamente em uma colmeia de baixa densidade (Heck e Farrauto, 2009).

Catalisadores monolíticos utilizando a Pt como fase ativa são os mais utilizados para a combustão catalítica de COV. Morales-Torres, *et al.*, 2009, compararam a combustão catalítica de benzeno, tolueno e xilenos usando Pt/Al₂O₃. A atividade catalítica na presença destes compostos decresceu na ordem: benzeno > tolueno > xilenos. Para catalisadores de Pd essa comparação ainda não existe.

O paládio como catalisador tem se mostrado promissor devido a sua resistência à umidade e sua elevada atividade a baixas temperaturas. Entretanto, a atividade do paládio é dependente da concentração de outros metais no suporte, afetando positivamente ou negativamente a sua atividade (Okumura *et al.*, 2003). Além disso, os autores concluíram que a atividade do paládio está relacionada com a característica ácida ou básica do suporte.

3.3.2 Catalisadores de metais nobres

Catalisadores comerciais utilizados para a destruição de COV geralmente utilizam metais nobres (platina ou paládio) dispersos nos poros de um suporte (alumina ou sílica). Apesar desses catalisadores serem muito ativos na combustão catalítica, eles são geralmente muito caros e suscetíveis à desativação por envenenamento, particularmente na presença de compostos contendo cloro, enxofre e fósforo, ou ainda na presença de água, um dos produtos da reação. Assim existe um interesse em substituir metais nobres por catalisadores mais baratos e resistentes à desativação (Zhou, *et al.*, 2009).

A platina e o paládio são utilizados como catalisadores, principalmente para a combustão de COV não-halogenados. Catalisadores a base de platina são extremamente ativos para a remoção oxidativa de hidrocarbonetos presentes em correntes gasosas ou líquidas. Com exceção do paládio no caso do metano, a platina é reconhecida como o metal mais ativo para a oxidação de hidrocarbonetos (Garetto e Apesteguía, 2000).

Zhou, *et al.* (2009), verificaram que catalisadores mistos compostos por metais nobres e metais não-nobres são muito ativos quando suportados em monólitos de alumina. Os catalisadores apresentaram estabilidade e atividade, não somente para altas velocidades espaciais, mas para uma grande variação da razão tolueno/oxigênio. A presença de mais de um tipo de sítio ativo no catalisador pode resultar em um catalisador mais ativo do que aqueles que têm apenas um tipo de sítio na superfície catalítica. Existe a hipótese de que a presença de mais uma fase ativa na superfície dos catalisadores cause um efeito sinérgico aumentando a atividade do catalisador na combustão catalítica de COV (Durán, *et al.*, 2009).

3.3.3 Catalisadores de metais não-nobres

Catalisadores a base de óxidos de metais não-nobres têm sido considerados como alternativas de baixo custo em substituição aos catalisadores de paládio e platina. Catalisadores compostos por metais de transição geralmente são mais resistentes ao envenenamento. Contudo, para se obter a mesma atividade catalítica obtida para um catalisador composto por metais nobres, a quantidade de fase ativa necessária geralmente é maior. Sendo assim, o fato de os catalisadores a base de metais de transição serem mais baratos, não garante que o custo total para a utilização destes será inferior ao custo de se utilizar um catalisador composto por metal nobre (Vigneron, Deprele e Hermia, 1996). Desta forma, é necessário um estudo mais completo para determinar o melhor custo-benefício.

A atividade catalítica na combustão dos COV e a resistência ao envenenamento têm se mostrado promissores na presença de catalisadores de Cu-CuNaHY, Cu/Mg/Al-hidrotalcita, Cu/TiO₂, Zn-Co/Al₂O₃, Au/CeO₂, Au/Fe₂O₃, V/MgAl₂O₄, óxidos mistos de Co-Fe-Cu, ZrO₂ dopado com manganês, ZrO₂ dopado com ferro, V₂O₅-WO₃/TiO₂, ou simplesmente óxidos metálicos puros, como os óxidos de ferro, óxidos de manganês, entre outros (Li *et al.*, 2009).

Contudo, vários desafios ainda requerem trabalhos de investigação. Por exemplo, Cr₂O₃/carvão ativado é muito ativo, mas a alta toxicidade do cromo requer um destino adequado para a disposição final do catalisador quando este estiver inativo. Outro exemplo são os catalisadores de vanádio que têm excelente atividade, seletividade, resistência ao envenenamento por SO_x e aos derivados de cloro, mas as propriedades corrosivas dos catalisadores de vanádio são um problema para a aplicação em larga escala, particularmente no tratamento de correntes gasosas contendo vapor de água (Bertinchamps, Grégoire e Gaigneaux, 2006).

A Tabela 2 mostra resultados de estudos com catalisadores de metais não-nobres aplicados na combustão catalítica de tolueno e a eficiência do mesmo em cada processo.

Tabela 2: Catalisadores de metais não-nobres aplicados na combustão de tolueno.

Catalisador	COV [ppmv]	Composto	T [°C]	X _{max} * [%]	Referência
AgHY	1.000	Tolueno	290	100	Baek <i>et al.</i> , 2004
Cu/Mn/Ag	8.900	Tolueno	350	95	Zhou <i>et al.</i> , 2009
Cu ₂ HY	800	Tolueno	450	100	Ribeiro <i>et al.</i> , 2007
Fe ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃	1.000	Tolueno	300	100	Kim e Shim, 2008
Mn _{0,67} Cu _{0,33} Mn _{0,4} Zr _{0,6} Mn ₂ O ₃ Mn _{0,4} Fe _{0,6}	3.500	Tolueno	220 280 280 300	100	Li <i>et al.</i> , 2004
9,5%MnO ₂ 500 °C 9,5%MnO ₂ 700 °C	1.000	Tolueno	350	92 28	Ozçelik, <i>et al.</i> , 2009
Ni-Fe Ni-Zn-Fe Mn-Fe	1.700	Tolueno	450	30 37 80	Florea, <i>et al.</i> , 2009
Óxidos mistos FeMn 1:3	10.000	Tolueno	300	100	Durán, <i>et al.</i> , 2009

*Conversão máxima [%].

Existem inúmeros trabalhos na literatura, porém cada um com suas particularidades. A Tabela 2 apresenta um resumo dos diferentes processos encontrados (somente para a oxidação de tolueno), porém devem-se levar em conta alguns outros fatores como a velocidade espacial utilizada nos testes, o tipo de síntese do catalisador, se ocorreu pré-tratamento, o tipo de suporte utilizado, o composto oxidante (oxigênio puro ou ar), carga metálica, entre outros.

Catalisadores baseados em metais de transição, como os óxidos de Ni, Cu, Co, Cr, Mn e Fe, vêm sendo amplamente estudados. Porém a sua atividade na combustão catalítica de COV é, geralmente, menor quando comparadas às obtidas na presença de catalisadores de metais

nobres. Dentre os óxidos de metais de transição, o óxido de manganês e o óxido de cobre têm se mostrado muito ativos, tornando-se promissores, para a combustão de COV (Zhou, *et al.*, 2009). Entretanto, a desativação de catalisadores a base de manganês ainda é um desafio (Li, *et al.*, 2004).

Quando o objetivo é sintetizar um catalisador de metal não-nobre para a combustão catalítica de algum COV, outros fatores são importantes e devem ser levados em consideração, como por exemplo, a concentração da fase ativa no catalisador. Alguns autores indicam que o teor de ferro no catalisador influencia na atividade. Quanto maior a quantidade de ferro, maior a atividade na oxidação do tolueno (Albonetti, *et al.*, 2010). Além disso, o estudo do efeito da velocidade espacial na conversão completa de tolueno deve ser avaliado, já que existem relatos de que alguns catalisadores perdem atividade em velocidades espaciais maiores e outros melhoram a atividade nas mesmas condições. Outros autores mostraram que catalisadores com maior área superficial mostraram melhores resultados de atividade catalítica com velocidades espaciais mais elevadas, concluindo então que a difusão nos poros do catalisador deixou de ser limitante na velocidade da reação (Li, Zhuang e Wang, 2008).

3.4 ÓXIDOS DE FERRO

O ferro é o elemento mais abundante da crosta terrestre, representando 30% da massa total do planeta. A maior parte de ferro presente na crosta encontra-se na forma de Fe^{2+} , porém é rapidamente oxidado a Fe^{3+} na superfície, devido à sua alta instabilidade (Cornell e Schwertmann, 2003).

Existem diferentes tipos de óxidos de ferro, que são classificados conforme o seu estado de oxidação pela presença de oxigênio ou de outros compostos. Os principais óxidos de ferro encontrados na natureza são:

a) Goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$): encontrada em rochas e em diversos compartimentos do ecossistema global. A goetita é um dos óxidos de ferro mais estáveis termodinamicamente em temperatura ambiente. A sua coloração é marrom escuro ou preto, no entanto o seu pó é amarelo o qual é responsável pela cor de rochas e solos;

b) Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): é um dos óxidos de ferro mais encontrado em rochas e solos. Tem coloração vermelho, é

termodinamicamente estável, e é geralmente o último estado de transformação de outros óxidos de ferro;

c) Magnetita (Fe_3O_4): de coloração preta é um mineral com propriedades ferromagnéticas contendo os dois estados de oxidação, Fe^{2+} e Fe^{3+} , ao mesmo tempo, podendo ser representado como $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$;

d) Maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$): é um mineral ferro magnético com a mesma estrutura da magnetita, porém com deficiência de cátions. Ocorre como produto entre a magnetita na presença de material orgânico.

Uma característica dos óxidos de ferro é a variedade das possíveis interconversões entre as diferentes fases. Em condições oxidantes a goetita e a hematita são os compostos mais termodinamicamente estáveis.

Algumas transformações entre as fases dos óxidos de ferro estão resumidas na Tabela 3 (Cornell e Schwertmann, 2003).

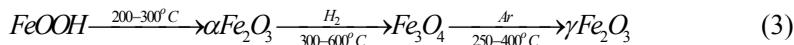
Tabela 3: Interconversões entre os diferentes óxidos de ferro.

Precursor	Produto	Tipo de transformação	Meio
Goetita	Hematita	Dehidroxilação térmica ou mecânica; Dehidroxilação hidrotérmica	Gás/vácuo; ar; Solução
	Maghemita	Dehidroxilação hidrotérmica	Ar + composto orgânico
Hematita	Magnetita	Redução; Redução – dissolução reprecipitação	Gás redutor; Solução alcalina com N_2H_4
Magnetita	Maghemita; Hematita	Oxidação	Ar
Maghemita	Hematita	Conversão térmica	Ar

A goetita, por exemplo, pode ser desidratada para formar Fe_2O_3 sob influência do calor ou por stress mecânico, como mostra a reação de dehidroxilação (2).



A dehidroxilação do FeOOH pode acontecer na faixa de temperatura entre 140-500 °C, dependendo da natureza do composto, da cristalinidade e da presença de impurezas químicas. A conversão de goetita para magnetita e maghemita está representada na reação (3).



Os óxidos de ferro são amplamente utilizados como catalisadores em diferentes reações químicas. Os principais óxidos de ferro utilizados em reações catalíticas industriais são a magnetita e a hematita. Ambos são semicondutores e podem catalisar reações de oxidação e de redução. Por terem propriedade anfótera, eles também podem ser utilizados como catalisadores ácido/base (Cornell e Schwertmann, 2003). A síntese de Fisher-Tropsch, a síntese de amônia e a oxidação parcial de alcoóis em aldeídos e cetonas, são exemplos de processos industriais que utilizam óxidos de ferro como catalisadores.

A utilização de óxidos de ferro para a combustão catalítica de COV vem sendo testada e apresentada em diversas fontes da literatura (Nogueira, *et al.*, 2011; Durán, *et al.*, 2009; Florea, *et al.*, 2009). Porém, a utilização destes óxidos puros, ou seja, sem a presença de outro metal, nem sempre apresenta bons resultados, mas quando combinados, podem mostrar resultados tão bons quanto os dos catalisadores comerciais a base de metais nobres (Escobar, *et al.*, 2004; Sciré, *et al.*, 2001; Arnone, *et al.*, 1998).

Nanopartículas de óxido de ferro, também mostraram bom desempenho como catalisador de oxidação (Li, *et al.*, 2003). O pequeno tamanho das partículas de goetita no catalisador contribui para um melhor desempenho na oxidação de compostos.

3.5 CINÉTICA DA COMBUSTÃO CATALÍTICA DE COV

Para a identificação de um mecanismo de reação para a oxidação catalítica de COV, deve ser realizado o estudo cinético das reações. Reações de oxidação catalítica de gases utilizando catalisadores sólidos podem apresentar mecanismos muito complexos, pois são muitos os fatores que influenciam na velocidade de cada etapa da reação além de poder existir mais de uma etapa limitante da reação tornando-se ainda mais difícil o equacionamento da lei de velocidade.

O primeiro passo no estudo cinético é a identificação da etapa limitante da velocidade (adsorção, reação na superfície ou dessorção), para isso, vários experimentos devem ser realizados a fim de identificá-la. Um exemplo de experimento é variar o volume do leito no reator e proporcionalmente variar a vazão de entrada de gases para que a GHSV se mantenha constante. Para que não exista limitação por transferência de massa externa, a conversão para esses testes deverá ser a mesma.

A eficiência na qual o catalisador vai exercer sobre certa reação química depende de qual etapa controla a reação global, ou seja, qual a etapa lenta. Se a cinética de um processo é medida e conclui-se que a etapa limitante é a reação na superfície do catalisador, então o catalisador deve ter a maior área superficial catalítica possível. Isso é possível aumentando a carga do componente catalítico ou melhorando a dispersão do mesmo, assim todos os sítios ficam disponíveis para os reagentes. Outros fatores físicos, como por exemplo, o aumento da temperatura também promove uma reação global controlada pela reação na superfície. Quando o processo é limitado pela difusão nos poros o suporte deve ter poros maiores e a fase ativa deve estar o mais próximo da superfície.

Se a limitação for por difusão externa, a reação na superfície é muito rápida e os compostos orgânicos que chegam à superfície são imediatamente oxidados. Assim os poros internos permanecem praticamente inativos. A velocidade de transferência de massa externa é descrita por uma relação empiricamente estabelecida entre os grupos adimensionais: número de Sherwood (Sh), Reynolds (Re) e Schmidt (Sc).

Em geral, a oxidação catalítica de COV ocorre através do ciclo redox na superfície, conhecido como mecanismo de Mars-van-Krevelen, especialmente quando o catalisador é de metal nobre. Porém, a oxidação completa de COV também pode ocorrer segundo o mecanismo de Langmuir-Hinselwood (reação entre o oxigênio adsorvido e o composto também adsorvido) ou ainda pelo mecanismo Eley-Rideal (reação entre o oxigênio adsorvido e o composto em fase gasosa ou vice-versa) (Gaur, Sharma e Verma, 2005; Everaert e Baeyens, 2004).

A lei de potência é simples e geralmente é utilizada para simular a maioria dos reatores. Porém dificilmente serve para descrever as reações na superfície do catalisador, pois a ordem de reação e a energia de ativação podem variar com a temperatura de operação (Tseng e Chu, 2001) quando houver mudança de mecanismo. A lei de potência pode ser representada pela equação (4), em que: $-r_i$ = velocidade de oxidação da espécie i ; C_i = concentração do composto i ; C_{O_2} = concentração de

oxigênio; k = velocidade específica de reação; n = ordem da reação em relação a i ; m = ordem da reação em relação a O_2 .

$$-r_i = \frac{dC_i}{dt} = kC_i^n C_{O_2}^m \quad (4)$$

A equação de Arrhenius é utilizada para calcular a energia de ativação da reação (5).

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

Sendo que: A = fator de frequência [s^{-1}];
 E_a = energia de ativação [$kJ.mol^{-1}$];
 R = constante dos gases ideais [$kJ.mol^{-1}.K^{-1}$];
 T = temperatura do gás [K].

3.5.1 Mecanismo de Eley-Rideal

O modelo de Eley-Rideal (Fogler, 1999) baseia-se na reação entre uma molécula adsorvida em um sítio ativo (S) do catalisador e uma molécula proveniente diretamente da fase gasosa conforme a reação (6).



Para a reação controlada pela reação na superfície, a lei da velocidade é descrita por (7), sendo que: K_A = constante de equilíbrio de adsorção do composto A; K_C = constante de equilíbrio de adsorção do componente C.

$$-r_A = \frac{kC_A C_B}{1 + K_A C_A + K_C C_C} \quad (7)$$

Um exemplo de modelo cinético é apresentado abaixo para encontrar a lei da velocidade quando a reação na superfície é a etapa controladora na reação de oxidação catalítica de tolueno. A Tabela 4 mostra as etapas da reação de oxidação de tolueno.

Tabela 4: Etapas da reação de oxidação do tolueno segundo o modelo de Eley-Rideal.

Adsorção	$T + S \xrightleftharpoons[k_{-A}]{k_A} T.S$
Reação na superfície	$T.S + O_2 \xrightleftharpoons[k_{-S}]{k_S} CO_2.S + H_2O_{(g)}$
Dessorção	$CO_2.S \xrightleftharpoons[k_{-D}]{k_D} CO_2 + S$

A velocidade de adsorção (r_{AD}) é descrita por (11), a partir de (8), (9) e (10).

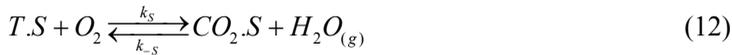


$$r_{AD} = k_A \cdot [T] \cdot [S] - k_{-A} \cdot [T.S] \quad (9)$$

$$K_A = \frac{k_A}{k_{-A}} \quad (10)$$

$$r_{AD} = k_A \left([T] \cdot [S] - \frac{[T.S]}{K_A} \right) \quad (11)$$

A velocidade da reação na superfície (r_s) é obtida por (12), (13) e (14).



$$r_s = k_S [T.S] \cdot [O_2] - k_{-S} [CO_2.S] \cdot [H_2O] \quad (13)$$

$$r_s = k_S \left([T.S] \cdot [O_2] - \frac{[CO_2.S] \cdot [H_2O]}{K_S} \right) \quad (14)$$

A velocidade de dessorção é dada por (15), (16), (17) e (18). Sendo que K_{CO_2} = constante de equilíbrio de adsorção de CO_2 .



$$r_D = k_D [CO_2.S] - k_{-D} [CO_2] \cdot [S] \quad (16)$$

$$K_{CO_2} = \frac{1}{K_D} \quad (17)$$

$$r_D = k_D ([CO_2 \cdot S] - K_{CO_2} [CO_2] \cdot [S]) \quad (18)$$

Se for limitado pela reação na superfície, tem-se (19) e (21).

$$\frac{r_{AD}}{K_A} \cong 0 \quad (19)$$

$$[T] \cdot [S] = \frac{[T \cdot S]}{K_A} \Rightarrow [T \cdot S] = [T] \cdot [S] \cdot K_A \quad (20)$$

$$\frac{r_D}{K_D} \cong 0 \quad (21)$$

$$[CO_2 \cdot S] = K_{CO_2} [CO_2] \cdot [S] \quad (22)$$

Balanco de sítios é descrito pelas equações (23)-(26).

$$S_{totais} = [S] + [T \cdot S] + [CO_2 \cdot S] \quad (23)$$

$$S_{totais} = [S] + [T] \cdot [S] \cdot K_A + [CO_2] \cdot [S] \cdot K_{CO_2} \quad (24)$$

$$S_{totais} = [S] (1 + [T] \cdot K_A + [CO_2] \cdot K_{CO_2}) \quad (25)$$

$$[S] = \frac{S_{totais}}{(1 + [T]K_A + [CO_2]K_{CO_2})} \quad (26)$$

Como a reação de oxidação não tem reação reversa, substituindo (20) em (14), tem-se (27).

$$r_s = k_s \cdot [T] \cdot [S] \cdot K_A \cdot [O_2] \quad (27)$$

Substituindo (26) em (27), tem-se (28).

$$r_s = k_s \cdot \frac{S_{totais}}{(1 + [T]K_A + [CO_2]K_{CO_2})} \cdot [T] \cdot [O_2] \cdot K_A \quad (28)$$

Considerando a concentração de O_2 constante, assume-se (29).

$$k' = k_s \cdot S_{totais} \cdot K_A \cdot [O_2] \quad (29)$$

Substituindo (29) em (28), tem-se a equação do modelo de Eley-Rideal dado por (30).

$$r_s = \frac{k' \cdot [T]}{1 + K_A [T] + K_{CO_2} [CO_2]} \quad (30)$$

3.5.2 Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

O modelo de Langmuir-Hinshelwood se baseia na adsorção dos reagentes para posterior reação e liberação do produto. A reação pode acontecer em sítio único ou em sítio duplo. As reações e as equações estão apresentadas na Tabela 5 (Fogler, 1999).

Tabela 5: Leis de velocidade do modelo de Langmuir-Hinshelwood quando a reação é controlada pela reação na superfície.

Sítio único $A.S \rightarrow B.S$	$-r_A = \frac{k.C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B}$
Sítio duplo $A.S + S \rightarrow B.S + S$	$-r_A = \frac{k.C_A}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)^2}$
$A.S + B.S \rightarrow C.S + S$	$-r_A = \frac{kC_A C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2}$

Duas rotas podem ser assumidas para a descrição do modelo de Langmuir-Hinshelwood para reações de combustão catalítica controladas pela reação na superfície: (i) a molécula de O_2 não dissocia; (ii) a molécula de O_2 dissocia a 2 átomos de O. O produto da reação, CO_2 não fica adsorvido no catalisador. A equação do modelo considerando que o oxigênio não dissocia pode ser representada por (31) (Tseng e Chu, 2001). Sendo que K_i = constante de equilíbrio de adsorção de COV e K_{oi} = constante de equilíbrio de adsorção de O_2 .

$$-r_i = \frac{kK_i C_i K_{oi} C_{oi}}{(1 + K_i C_i + K_{oi} C_{oi})^2} \quad (31)$$

A equação do modelo considerando a dissociação do oxigênio para oxigênio atômico é descrita por (32).

$$-r_i = \frac{kK_i C_i \sqrt{K_{oi} C_{oi}}}{\left(1 + K_i C_i + \sqrt{K_{oi} C_{oi}}\right)^2} \quad (32)$$

3.5.3 Mecanismo Mars-van-Krevelen

Muitos pesquisadores propuseram que o mecanismo de oxidação catalítica completo depende do tipo de catalisador. Na oxidação de hidrocarbonetos aromáticos, geralmente é assumido que a oxidação ocorre via redox na superfície em um ciclo conhecido como modelo da taxa redox de dois estágios, este modelo foi proposto por Mars-van Krevelen, como mostram as equações (33) e (34) (Gangwal, *et al.*, 1988).

(a) Redução de um catalisador oxidado pelo COV:



(b) Oxidação do catalisador pelo oxigênio na fase gasosa:



No estado estacionário, as taxas de oxidação e redução devem ser iguais, assim, as etapas descritas pelas equações (33) e (34) são assumidas de primeira ordem para cada espécie gasosa. Tendo que θ é a fração de catalisador oxidado em qualquer tempo, têm-se as equações (35) e (36):

$$r_i = k_i C_{COV} \theta \quad (35)$$

$$r_{O_2} = k_{oi} C_{O_2} (1 - \theta) \quad (36)$$

Eliminando θ , têm-se as equações (37), (38) e (39):

$$r_{O_2} = k_{oi} C_{O_2} \left(1 - \frac{r_i}{k_i C_{COV}}\right) \quad (37)$$

$$k_i C_{COV} (v_i r_i) = k_{O_2} k_i C_{O_2} C_{COV} - k_{O_2} C_{O_2} r_i \quad (38)$$

$$r_i = \frac{k_{oi} k_i C_{O_2} C_{COV}}{k_{oi} C_{O_2} + v_i k_i C_{COV}} \quad (39)$$

Sendo que v_i é o coeficiente estequiométrico do oxigênio na reação global ($v_i = 9$ para a oxidação completa de tolueno).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Tolueno é um composto frequentemente encontrado dentre os COV e, por este motivo, neste trabalho foi selecionado como molécula teste para a avaliação da atividade dos catalisadores.

Além de novos catalisadores de metais não nobres preparados nesta tese, foi também utilizado o catalisador VOCat5050 (BASF). Este catalisador contém os metais nobres (paládio e platina na proporção mássica 1:1), e são suportados em um monólito cerâmico na proporção mássica total de 2%. Este sólido é disponível em blocos de 1.000 g contendo 24 g em proporções iguais de platina e paládio e porosidade igual a 78%.

4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO

Neste trabalho foram preparados catalisadores de óxidos de ferro a partir de 2 tipos de precursores (PL e AG), ambos recebidos da Carbonífera Criciúma S.A., sintetizados a partir do lodo do tratamento ativo da drenagem ácida de mina. A diferença essencial entre os dois precursores, conforme será apresentado está na morfologia e na cristalinidade, resultantes do processo de sua produção.

O método de preparação dos precursores é bem descrito por Madeira (2010) e é baseado na precipitação seletiva dos metais presentes na drenagem ácida de mina de carvão. A primeira etapa é a neutralização parcial pela adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, até $\text{pH} < 3,0$, resultando na precipitação seletiva de alumínio (na forma de hidróxidos) e sulfato de cálcio (CaSO_4). O sobrenadante, rico em íons Fe^{2+} , é então neutralizado pela adição de NaOH (até $\text{pH} 4,5$) precipitando $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (lodo químico).

O precursor PL (goetita) foi sintetizado por meio de secagem do lodo químico a $110\text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera de ar sob agitação durante 24 h. O precursor AG (goetita acicular), foi sintetizado a partir da aeração controlada do lodo químico ($0,017\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\text{ ar/g Fe}^{2+}$). Após oxidação completa, o sólido foi lavado até a completa remoção dos sais incorporados, seco a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, moído e peneirado ($<0,074\text{ mm}$). O fluxograma da síntese dos precursores está apresentado na Figura 3.

Mais detalhes da síntese dos precursores estão apresentados em Madeira, 2010.

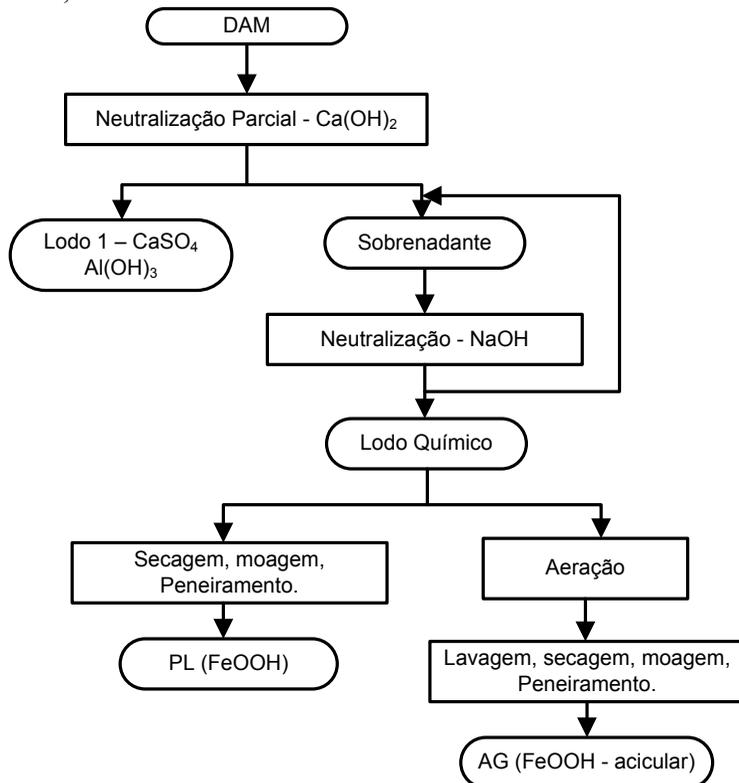


Figura 3: Fluxograma da síntese da dos precursores PL e AG a partir do tratamento ativo da DAM.

4.1.1 Preparação dos catalisadores PL450 e PL600

A faixa granulométrica das partículas do precursor PL selecionada neste trabalho foi de 0,5 mm a 0,7 mm. O precursor foi submetido a tratamento térmico às temperaturas 450 e 600 °C por 2 h em atmosfera de ar sintético ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), produzindo os catalisadores PL450 e PL600, respectivamente.

4.1.2 Preparação dos catalisadores bimetálicos e trimetálicos

A impregnação de metais sobre AG foi realizada por via úmida na qual o AG foi imerso em uma solução aquosa contendo nitratos de metais desejados. A concentração dos sais de nitrato foi calculada para se ter a quantidade desejada da segunda e terceira fase ativa. As dispersões contendo AG foram mantidas sob agitação durante 24 h e posteriormente secas a 110 °C durante pelo menos 24 h, moídas e peneiradas (<0,074 mm). A caracterização química do precursor AG foi realizada por Madeira (2010) e é mostrada na Tabela 6.

Tabela 6: Análise de fluorescência de raios X do precursor AG. Fonte: Madeira, 2010.

	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	BaO	Outros	LOI ^a
%, massa	83,07	1,40	0,80	0,32	0,10	0,72	0,58	13,01

^aLOI: Perda ao fogo.

Verifica-se que o AG apresenta 83,07% de ferro em massa, e 13% de perda ao fogo que pode estar relacionada à presença de água de constituição da goetita (FeOOH). Os demais elementos quantificados têm concentrações relativamente baixas comparadas a concentração de ferro.

O precursor AG foi utilizado para preparar 11 catalisadores, conforme resumido na Tabela 7.

Tabela 7: Catalisadores preparados a partir do precursor AG.

Catalisador	Descrição
HCat	Tratamento isotérmico do AG a 450 °C durante 2 h em fluxo de ar sintético (50 mL.min ⁻¹);
HCat_Mn2,5	Catalisador bimetalico com base em óxido de ferro (AG), impregnado com 2,5% de Mn, pré-tratado a 450 °C durante 2 h em fluxo de ar sintético (50 mL.min ⁻¹).
HCat_Mn5	Catalisador bimetalico com base em óxido de ferro (AG), impregnado com 5% Mn, pré-tratado a 450 °C durante 2 h em fluxo de ar sintético (50 mL.min ⁻¹).
HCat_Mn7,5	Catalisador bimetalico com base em óxido de ferro (AG), impregnado com 7,5% Mn, pré-tratado a 450 °C durante 2 h em fluxo de ar sintético (50 mL.min ⁻¹).
HCat_Mn30	Catalisador bimetalico com base em óxido de ferro (AG), impregnado com 30% Mn, pré-tratado a 450 °C durante 2 h em fluxo de ar sintético (50 mL.min ⁻¹).
HCat_Cu5	Catalisador bimetalico com base em óxido de ferro (AG), impregnado com 5% Cu, pré-tratado a 450 °C durante 2 h em fluxo de ar sintético (50 mL.min ⁻¹).
HCat_Zn5	Catalisador bimetalico com base em óxido de ferro (AG), impregnado com 5% Zn, pré-tratado a 450 °C durante 2 h em fluxo de ar sintético (50 mL.min ⁻¹).
HCat_Ag5	Catalisador bimetalico com base em óxido de ferro (AG), impregnado com 5% Ag, pré-tratado a 450 °C durante 2 h em fluxo de ar sintético (50 mL.min ⁻¹).
HCat_Mn2,5Cu2,5	Catalisador trimetalico com base em óxido de ferro (AG), impregnado com Mn (2,5%) e Cu (2,5%), pré-tratado a 450 °C durante 2 h em fluxo de ar sintético (50 mL.min ⁻¹).
HCat_Cu2,5Ag2,5	Catalisador trimetalico com base em óxido de ferro (AG), impregnado com Cu (2,5%) e Ag (2,5%), pré-tratado a 450 °C durante 2 h em fluxo de ar sintético (50 mL.min ⁻¹).
HCat_Mn2,5Ag2,5	Catalisador trimetalico com base em óxido de ferro (AG), impregnado com Mn (2,5%) e Ag (2,5%), pré-tratado a 450 °C durante 2 h em fluxo de ar sintético (50 mL.min ⁻¹).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização físico-química dos sólidos precursores e dos catalisadores foi realizada por meio de análises de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) (somente PL, PL450 e PL600) e análises de termogravimetria (TGA).

4.2.1 Medidas de adsorção/dessorção de N₂

A adsorção (fisissorção) de N₂ a 77 K foi utilizada como técnica de caracterização textural.

O volume total de poros, o volume de microporos e a área superficial BET foram determinados no equipamento Autosorb-1, *Quantachrome*, na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. O Autosorb-1 determina a quantidade de N₂ adsorvido à temperatura de 77 K e/ou dessorvido na superfície de um sólido, em condições de equilíbrio, pelo método volumétrico estático. O equipamento tem a capacidade de medir volumes adsorvidos ou dessorvidos de N₂ em pressões relativas com limite inferior de 1x10⁻⁶. Para a determinação da área BET, a região de pressão relativa foi limitada na região de 0,10 até 0,30 (*Quantachrome*, 2000).

O método BET (Brunauer-Emmett-Teller) é o mais utilizado para a determinação de área superficial de materiais sólidos porosos e envolve a equação de BET (40).

$$\frac{1}{W \left(\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (40)$$

Sendo que: W = quantidade de gás adsorvido a uma pressão relativa; P₀/P = pressão relativa; W_m = quantidade de adsorbato na monocamada; C = constante BET, que está relacionada com a energia de adsorção da primeira camada adsorvida.

Por este método a equação para o cálculo da área superficial é dada por (41).

$$S_t = \frac{W_m \cdot N \cdot A_{cs}}{M} \quad (41)$$

Sendo que: N = número de Avogadro; M = peso molecular do adsorbato e A_{cs} = área da seção transversal da molécula de adsorbato. Assim, o cálculo da área superficial específica, BET, é dado pela equação (42), sendo que w = massa da amostra utilizada na análise.

$$S_{BET} = \frac{S_t}{w} \quad (42)$$

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria por energia dispersiva

Para a avaliação de tamanho e morfologia de partícula, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, utilizando o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV. Análises de espectrometria por energia dispersiva (EDS) foram realizadas para a avaliação da composição química das amostras e verificação das quantidades impregnadas utilizando o NORAN microanálise de raios X acoplado ao microscópio.

4.2.3 DRX - Difração de raios X

As fases cristalinas dos catalisadores foram identificadas pela análise de difração de raios X (DRX). As análises de DRX foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC utilizando um Difratômetro X'Pert Multi-Purpose, *Philips*, com *scan* de 0,038/s e radiação de Cu K α . Os dados foram coletados na faixa de 2 θ de 3-80 graus.

As fases cristalinas foram identificadas com referência nos dados de difração de pó (JCPDS 1993). O diâmetro médio dos cristalitos (L_s) foi determinado pela ampliação do pico de maior intensidade dos

difratogramas de raio X por meio da equação de Sherrer (Park e Ledford, 1998) mostrada em (43).

$$L_s = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (43)$$

Sendo que λ é o comprimento de onda do raio X ($\lambda=1,546 \text{ \AA}$); K é o fator de forma, adotado como 0,9, e β é a largura a meia altura do maior pico, em radianos.

A equação de Sherrer prevê o tamanho dos cristalitos desde que eles sejam menores que 1.000 \AA .

4.2.4 XPS – Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

Os espectros de XPS das amostras sólidas foram realizados no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. As análises foram feitas em um espectrômetro VG Microtech ESCA 3000, utilizando fonte de raios X Mg K α de 1253,6 eV, que é a linha mais intensa, a uma corrente de emissão de 20 mA e um potencial de 15 kV. Os fotoelétrons foram coletados em um analisador semi-hemisférico com resolução 0,8 eV. A calibração da energia foi feita utilizando-se a energia de emissão do C(1s) fixada em 284,6 eV. As análises dos dados e a decomposição dos espectros gerados foram feitas utilizando o programa SPD32 e o software VGX900-W, acoplado ao equipamento.

As análises de XPS foram realizadas somente para o PL, PL450 e PL600.

4.2.5 TGA - Análise térmica

Para caracterizar os catalisadores quanto aos seus comportamentos térmicos, as análises térmicas foram realizadas no equipamento DTG60/60H, *Shimadzu*, em condições de atmosfera de N₂ ou ar sintético (21% v/v O₂; 79% v/v N₂) a fim de verificar presença de adsorção de produtos além da decomposição do material.

Foram caracterizadas amostras dos catalisadores preparados neste trabalho, além de seus precursores.

Também foram caracterizados os catalisadores PL450 e HCat_Mn30 submetidos à reação de oxidação do tolueno durante 3 horas: nas seguintes temperaturas: 300, 350, 400 e 450 °C (reações isotérmicas do PL450) e de 250 a 450 °C (reação não isotérmica para o HCat_Mn30). As condições de análise foram: a partir da temperatura ambiente até 900 °C numa velocidade de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de N₂ e/ou ar sintético, ou seja, atmosfera inerte e/ou oxidante, para facilitar a identificação dos compostos liberados durante o aquecimento da amostra.

No intuito de verificar possível reação do CO₂, que é produto da reação, com o catalisador, foram realizados testes termogravimétricos com o PL, o HCat e o HCat_Mn30 variando-se a atmosfera de forma que o processo de análise simulasse uma reação de combustão catalítica, porém sem reagentes. Para este fim, a análise ocorreu nas seguintes condições operacionais: a partir da temperatura ambiente até 450 °C numa velocidade de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ permanecendo por 2 h em atmosfera inerte (pré-tratamento); permaneceu isotérmico a 450 °C durante 3 h em atmosfera de CO₂; por fim a uma velocidade de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera inerte (N₂) até 900 °C, temperatura na qual permaneceu constante por 10 min (suficiente para a massa permanecer constante).

A Figura 4 mostra a rampa de aquecimento do equipamento TGA para a verificação de adsorção ou reação com o CO₂ que é produto da reação.

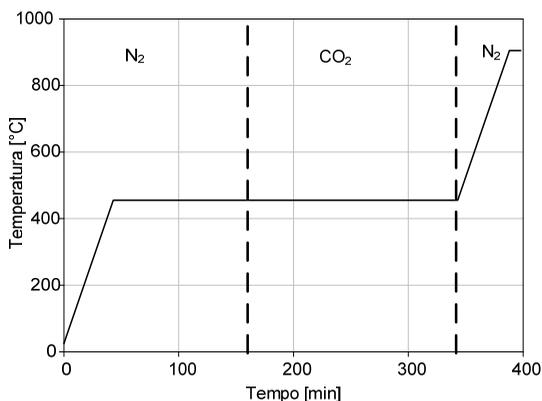
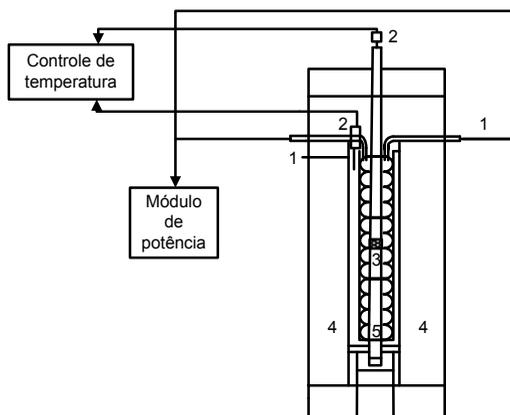


Figura 4: Rampa de aquecimento para análise de TGA.

O grau de pureza do N_2 , do ar sintético e do CO_2 utilizados nas análises termogravimétricas era de 99,99%.

4.3 ATIVIDADE CATALÍTICA

O sistema reacional para a avaliação da atividade catalítica consiste de um reator tubular de aço inox de volume total de $11,31\text{ cm}^3$ no qual foi colocado o catalisador de forma em que este estivesse posicionado no centro do reator, para evitar contato com possíveis zonas frias. Um forno de aquecimento com controle de temperatura ON/OFF via software, envolve o reator, e este contém dois termopares: um para a medida da temperatura da massa de catalisador, e outro para a medida da temperatura da resistência elétrica. A Figura 5 mostra um esquema do reator e do forno com os termopares e a resistência elétrica para controle da temperatura do sistema de reação.



(1) resistência elétrica; (2) termopar; (3) catalisador; (4) isolamento térmico; (5) reator.

Figura 5: Esquema do forno e do reator com os termopares para controle de temperatura.

Ar sintético de pureza 99,999% era saturado com tolueno pela passagem em um saturador à temperatura controlada. A concentração de tolueno na entrada do reator foi calculada por meio da pressão de vapor (P_v) à temperatura do saturador e pelo balanço de massa, quando diluições da corrente de gás eram desejadas.

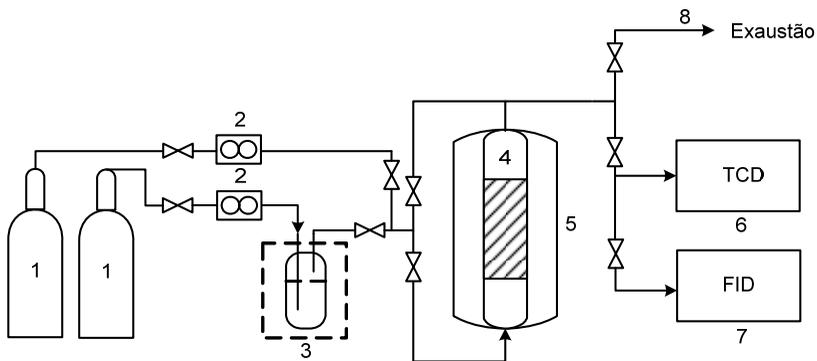
A concentração de tolueno saturado no ar foi calculada segundo a equação (44).

$$P_V = y \cdot P_{total} \quad (44)$$

Como a pressão do sistema era de 1 atm, a concentração de tolueno em ppmv foi calculada conforme (45).

$$C_{tol_in}[ppmv] = \frac{P_V[mmHg]}{760[mmHg]} \cdot 100.10000 \quad (45)$$

A mistura gasosa reacional passava através do reator em fluxo ascendente e a vazão de saída do reator foi verificada periodicamente para a garantia de que a velocidade espacial permaneceu constante. A Figura 6 mostra um esquema do aparato experimental utilizado para experimentos de atividade catalítica.



(1) cilindro de ar sintético; (2) regulador de vazão; (3) saturador; (4) reator catalítico; (5) forno; (6) cromatógrafo a gás – detector TCD; (7) cromatógrafo a gás – detector FID; (8) exaustão.

Figura 6: Diagrama esquemático do aparato experimental para os testes de atividade catalítica.

Para a avaliação da atividade catalítica em diferentes temperaturas de reação, o saturador foi mantido a 0 °C e a concentração de entrada de tolueno foi de 8868 ppmv. A concentração de entrada foi medida utilizando-se um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama FID, CG37, a coluna utilizada foi a DB-5 (30 m x 0,53 mm x 0,5 µm), Agilent, e as condições de análise foram: temperatura da

coluna = 120 °C; temperatura do injetor = 220 °C; temperatura do detector = 250 °C e vazão de N₂ como gás de arraste = 30 mL.min⁻¹.

A análise da concentração de CO₂ a saída do reator foi realizada em um cromatógrafo a gás CG35, Cromacon, com detector de condutividade térmica (TCD). A coluna utilizada foi a Porapaq-Q empacotada com 1,8 metros e as condições de análise foram: temperatura da coluna = 65 °C; temperatura do injetor = 65 °C; temperatura do detector = 220 °C e vazão de He como gás de arraste = 30 mL.min⁻¹. Para verificar a formação eventual de CO amostras de gases da exaustão dos testes de oxidação catalítica foram analisadas periodicamente no mesmo cromatógrafo a gás com detector TCD na coluna Peneira Molecular 5A, empacotada, com 1,8 m nas mesmas condições de análise do CO₂. A conversão a CO₂ do tolueno foi calculada conforme a equação (46), que foi obtida estequiometricamente.

$$X = \frac{CO_{2,sai}}{7.C_{tol,in}} \cdot 100 \quad (46)$$

O produto da reação foi analisado a cada 2 min nos primeiros 10 minutos de reação e a cada 5 minutos durante pelo menos 3 horas de reação. Após cada teste, o fluxo de reagentes era interrompido, impedindo assim que a reação continuasse ou que ocorresse a liberação de compostos que poderiam estar adsorvidos no catalisador.

Um teste branco, ou seja, sem catalisador no reator foi realizado nas mesmas condições experimentais e nenhuma reação, ou seja, presença de CO₂ ou CO foi observada.

4.3.1 Atividade catalítica do catalisador VOCat5050

Para os ensaios de combustão catalítica, o catalisador VOCat5050, foi cortado em pedaços para se ajustar à geometria do reator. Para este sólido, antes de cada reação propriamente dita, o reator foi aquecido a temperatura de 450 °C durante 1 h em corrente de ar sintético (período de ativação). Após a ativação, o catalisador era resfriado até a temperatura desejada para a reação isotérmica.

Como este catalisador é suportado em um monólito, para garantir a velocidade espacial (em condições de 1 atm e 25 °C) constante no

sistema, a vazão utilizada foi obtida a partir da equação da velocidade espacial conforme dedução abaixo.

$$GHSV = \frac{Q}{V_{leito}} \quad (47)$$

$$V_{cat} = V_{leito} \cdot (1 - \varepsilon_{leito}) \quad (48)$$

$$\rho_{cat} = \frac{m_{cat}}{V_{cat}} \quad (49)$$

Substituindo-se as equações (48) e (49) na equação (47), obtém-se a equação (50), que foi utilizada para o cálculo da vazão.

$$GHSV = \frac{Q \cdot \rho_{cat} \cdot (1 - \varepsilon_{leito})}{m_{cat}} \quad (50)$$

Considerando que os espaços vazios entre a parede do reator e o catalisador são aproximadamente iguais aos espaços vazios do próprio catalisador, foi considerado que a porosidade do leito (ε_{leito}) é aproximadamente igual à porosidade do catalisador (ε_{cat}). Sendo que: Q = vazão [$\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$]; m_{cat} = massa de catalisador [g]; V_{cat} = volume do catalisador [cm^3]; V_{leito} = volume do leito [cm^3].

Os testes de atividade catalítica do VOCat5050 foram realizados nas seguintes GHSV (em condições de 1 atm e 25 °C): 28.000, 30.000 e 118.000 h^{-1} . A massa de catalisador era de 0,3 g e a altura do leito de aproximadamente 0,7 cm. Os testes de atividade catalítica do VOCat5050 foram realizados isotermicamente nas temperaturas de 280, 300, 350 e 400 °C. Para não ocorrer interferências de desativação do catalisador ou casual envenenamento, o catalisador utilizado em cada teste era novo, ou seja, sem que este tivesse sido submetido a testes anteriores.

A Figura 7 mostra os resultados obtidos pela empresa BASF¹ do catalisador VOCat5050 para a combustão catalítica do tolueno em diferentes temperaturas para diferentes concentrações de entrada de tolueno e diferentes velocidades espaciais.

¹ Resultados enviados pela empresa.

VOCat 5050 (PD Lab L/N 47010-004)

Test @ 30K & 60K hr⁻¹, 10% O₂, 10% H₂O, balance N₂

Toluene Performance (ppmv as C1)

BASF
The Chemical Company

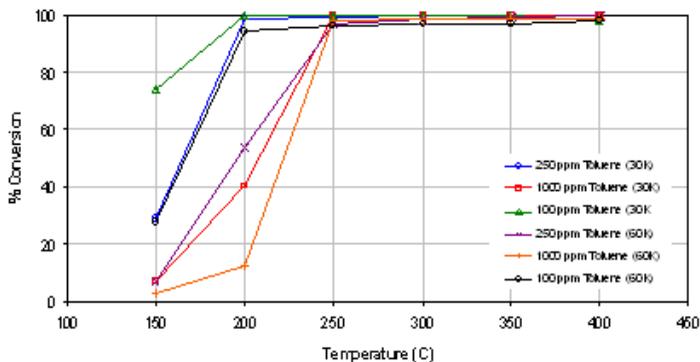


Figura 7: Resultados de experimentos realizados pela BASF.

A Figura 7 mostra que a conversão de tolueno é 100% para temperaturas superiores a 250 °C, independente da concentração inicial de tolueno. Os resultados apresentados pelo fornecedor mostram que para baixas concentrações de tolueno e baixas velocidades espaciais, a conversão do poluente atinge mais rapidamente o valor máximo, ou seja, 100% de destruição de tolueno.

4.3.2 Atividade catalítica dos catalisadores de óxido de ferro: PL450 e PL600.

A atividade dos catalisadores PL450 e PL600 foi avaliada experimentalmente, utilizando a GHSV (em condições de 1 atm e 25 °C) de 30.000 h⁻¹, que é típica de uma chaminé industrial (Bertinchamps, Grégoire e Gaigneaux, 2006), em condições isotérmicas.

A massa de catalisador utilizada nos testes foi de 1,0 g e a altura do leito de aproximadamente 1,0 cm. Para não ocorrer interferências causadas pela desativação do catalisador ou envenenamento, o catalisador utilizado em cada teste era novo, ou seja, sem que este tivesse sido submetido a testes anteriores.

Para estudar o efeito da concentração de entrada de tolueno na atividade catalítica, experimentos foram realizados somente para o catalisador PL450 o qual foi submetido a testes de reação catalítica em diferentes temperaturas de reação (processo isotérmico) e diferentes concentrações de entrada de tolueno: 4000, 4500, 6000, 7500 e 8868 ppmv.

4.3.3 Atividade catalítica dos catalisadores de óxido de ferro: Bimetálicos e Trimetálicos

Para os testes de atividade catalítica dos catalisadores bimetálicos e trimetálicos, foi utilizado 0,1 g de catalisador ($<0,074$ mm) misturados a pérolas de vidro (2 mm). A inserção de pérolas de vidro tinha por finalidade evitar gradientes de temperatura no leito devido à reação exotérmica. Além disso, como cada catalisador pode apresentar uma densidade diferente, é necessário manter o mesmo volume de leito e mesma massa para estudo comparativo entre os catalisadores.

Os testes de atividade catalítica foram realizados de maneira não-isotérmica na faixa de temperatura de 250-450 °C, com passos de 20 ou 30 °C, e para cada teste uma nova amostra de catalisador (ou seja, que não foi submetida a testes catalíticos) foi utilizada, para evitar interferências de desativação. As conversões foram medidas, a cada 5 min, após a temperatura desejada atingir o equilíbrio, durante 40 min. Após este tempo, a temperatura foi elevada para o próximo nível.

A velocidade espacial utilizada para a avaliação da atividade catalítica dos bimetálicos foi de 30.000 h⁻¹.

Para todos os catalisadores testados, nenhuma formação de CO foi identificada.

4.4 CINÉTICA DO HCat_Mn30

O estudo da cinética de reação foi realizado para o catalisador HCat_Mn30. O reator foi considerado diferencial para a determinação da velocidade de reação e a determinação da ordem de reação. Também foi determinada a energia de ativação (E_a), utilizando o balanço de material de um reator de leito fixo e a equação de Arrhenius. Assim foi possível identificar os regimes controladores da velocidade. As

equações e descrição completa serão apresentadas no Capítulo 5 (Resultados e Discussão).

Para a determinação do modelo cinético, a lei de potência (empírica), o modelo de Mars-van-Krevelen, o modelo de Langmuir-Hinshelwood e o modelo de Eley-Rideal foram usados para o ajuste aos resultados experimentais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1 Análise de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K.

A Tabela 8 mostra os resultados de área superficial específica BET, o volume total de poros dos catalisadores e o volume de microporos.

Tabela 8: Área superficial específica BET e volume de poros dos catalisadores.

Catalisador	S _{BET} ^a [m ² .g ⁻¹]	V _p ^b [cm ³ .g ⁻¹]	V _{mp} ^c [cm ³ .g ⁻¹]	Metal [% , massa]
PL	175	0,179	0,155	-
PL450	158	0,165	6,22x10 ⁻²	-
PL600	70	0,152	0,62x10 ⁻²	-
VOCat5050	25	0,072	1,02x10 ⁻²	2
AG	67	0,143	1,79x10 ⁻²	-
HCat	108	0,154	2,69x10 ⁻²	-
HCat_Mn2,5	123	0,256	3,23x10 ⁻²	2,5
HCat_Mn5	116	0,193	3,58x10 ⁻²	5,0
HCat_Mn7,5	102	0,175	3,52x10 ⁻²	7,5
HCat_Mn30	77	0,125	1,92x10 ⁻²	30,0
HCat_Cu5	123	0,235	4,15x10 ⁻²	5,0
HCat_Zn5	94	0,173	2,76x10 ⁻²	5,0
HCat_Ag5	87	0,180	3,00x10 ⁻²	5,0
HCat_Mn2,5Cu2,5	109	0,194	4,24x10 ⁻²	5,0 (2,5/2,5) ^d
HCat_Cu2,5Ag2,5	83	0,176	1,85x10 ⁻²	5,0 (2,5/2,5) ^d
HCat_Mn2,5Ag2,5	96	0,184	2,42x10 ⁻²	5,0 (2,5/2,5) ^d

^a Área superficial específica BET;

^b Volume total de poros a P/P₀ = 0,99;

^c Volume de microporos (*t*-plot);

^d Cada metal impregnado = 2,5% em peso.

Pode-se observar que a área superficial específica BET dos catalisadores preparados neste trabalho são maiores que a área do catalisador comercial.

Verifica-se que os catalisadores sintetizados a partir do PL apresentaram área superficial específica BET inferiores ao sólido de origem, porém ainda superiores ao catalisador comercial de metal nobre

VOCat5050. O catalisador comercial apresentou menor volume total de poros e apenas 14% do volume de poros são referentes à microporos. Para o PL450, pode-se observar que ocorreu coalescência dos microporos e para o PL600 ocorreu a redução de 55% na área superficial BET. O sólido PL apresentou um volume de microporos que corresponde a quase sua totalidade do volume de poros.

Tem sido reportado que, quando a hematita é produzida a partir da goetita na presença de sulfato – como é o caso dos catalisadores estudados nesta tese, ocorre formação de poros orientados e vazios devido a uma desordem estrutural. A presença de sulfato promove a estabilização dos poros, especialmente os menores evitando a aglomeração resultando em mais mesoporos no aquecimento (Cornell e Schwertmann, 2003). Este fato poderia explicar a pequena variação de área superficial quando o precursor PL foi aquecido a 450 °C (PL450). A decomposição térmica do sulfato inicia a partir de 600 °C (Cornell e Schwertmann, 2003), o que poderia estar relacionado com a desestabilização dos poros do catalisador PL600, e que apresentou menor área BET e menor volume de microporos.

Pode-se observar que o tratamento térmico do AG ocasionou em um aumento da área superficial específica BET de 62% do AG para o HCat, contrário do que se observou nos catalisadores PL. Um fato comum na dehidroxilação da goetita é inicialmente o desenvolvimento de microporosidades devido à expulsão da água e por isso ocorre um aumento de área superficial. Conforme a temperatura aumenta, ocorre a coalescência dos microporos que se transformam em mesoporos. Somente acima de 600 °C o produto poderia sinterizar e a área superficial diminuiria consideravelmente (Cornell e Schwertmann, 2003).

Observa-se que com a impregnação de manganês ocasionou um pequeno aumento na área superficial (13% do HCat para o HCat_Mn_{2,5}) e seqüente diminuição com o aumento da quantidade de Mn impregnada. O mesmo efeito foi observado quando a impregnação foi de 5% em massa de cobre (aumento de 13,7%), já para a impregnação de zinco e prata, ocorreu a diminuição da área superficial BET (13 e 19%).

Os catalisadores trimetálicos apresentaram área BET entre 82 e 109 m².g⁻¹, mesma faixa observada para os catalisadores bimetálicos.

A caracterização quanto ao sólido ser mais microporoso ou macroporoso pode ser observada nas isotermas de adsorção. A Figura 8 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção das amostras PL, PL450, PL600.

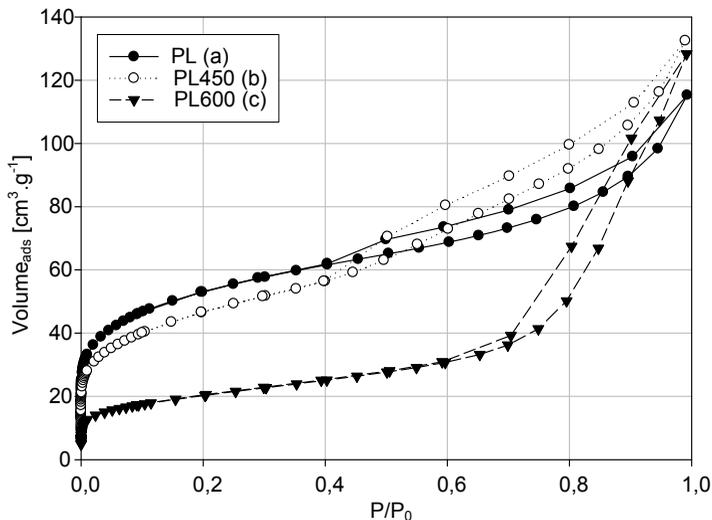


Figura 8: Isothermas de adsorção-desorção com N₂ a 77 K: (a) PL; (b) PL450; (c) PL600.

Essas isothermas de adsorção de N₂ sobre PL, PL450 ou PL600 são do tipo II (Figura 8) típicas de adsorventes não-porosos ou macroporosos, um brusco aumento na quantidade de gás adsorvido em pressões relativas baixas indica a presença de microporos associados à presença de macroporos. Pela forma estreita e inclinada da histerese apresentada na desorção, esta pode ser classificada como do tipo H3 para o PL e o PL450, o que indica a presença de microporos mais largos e principalmente de mesoporos/macroporos na forma de fendas e H1 para o PL600, que indica a presença de mesoporos/macroporos em quase sua totalidade na forma de cilindros (IUPAC, 1994). Essas histereses são ocasionadas pela resistência na transferência de massa dos microporos para a fase gasosa, e são usadas para identificar o formato das aberturas de poros.

A temperatura do pré-tratamento resultou numa diminuição de microporos no catalisador, tornando-se mais macroporoso. Este resultado é verificado devido ao baixo volume de N₂ adsorvido em P/P₀ baixas, seguido de uma inclinação muito baixa na isoterma em pressões relativas intermediárias, mostrando que quase não ocorre adsorção, finalizando com uma inclinação maior e mais rápida em pressões relativas maiores, o que caracteriza os sólidos como essencialmente macroporosos.

A Figura 9 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do AG e HCat.

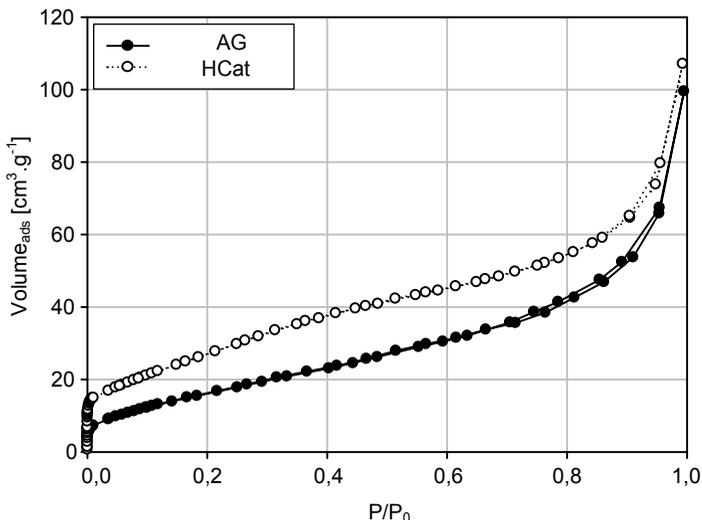


Figura 9: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K do AG e HCat.

Verifica-se que os sólidos AG e HCat praticamente não apresentam histerese, característico da ausência de mesoporos. As isotermas também podem ser classificadas como do tipo II que é típica de adsorventes não-porosos ou macroporosos. Todos os catalisadores bimetalícos e trimetalícos apresentaram mesma forma de isoterma, sem histerese.

O tratamento térmico do AG resultou em um aumento do volume de microporos devido à liberação de água estrutural. Este volume se manteve praticamente o mesmo para os catalisadores bimetalícos, com exceção do HCat_{Mn30} que, juntamente com a área BET, apresentou menor volume de microporos.

O volume de microporos para os catalisadores preparados a partir do AG foi de mesma ordem de grandeza, porém comparando os precursores, o HCat apresentou volume de microporos 10 vezes menor que o PL.

Para a combustão catalítica de COV, indica-se que os catalisadores sejam preferencialmente mesoporosos ou macroporosos do que microporosos, pois o processo de oxidação pode gerar coque, que por ocupar a superfície do catalisador, desativa os sítios ativos

microporosos impedindo assim que os reagentes entrem em contato com estes. Recentemente foi reportado que os catalisadores mais mesoporosos apresentam maior atividade catalítica comparados a catalisadores microporosos para a combustão catalítica de tolueno com excesso de oxigênio devido à redução da formação de coque nos poros do catalisador (Li, Zhuang e Wang, 2008).

5.1.2 MEV e EDS

A Figura 10 mostra as imagens da análise de MEV do sólido PL e catalisadores PL450, PL600 e VOCat5050.

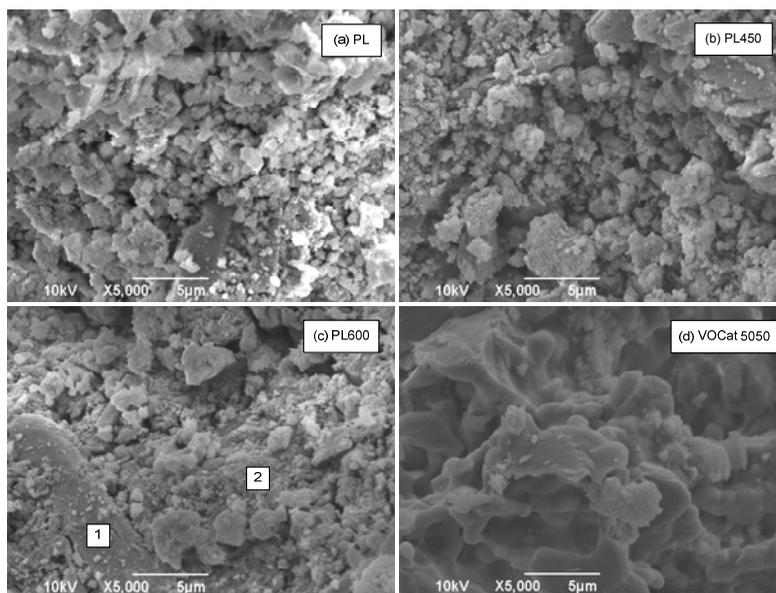


Figura 10: MEV: (a) PL, (b) PL450, (c) PL600e (d) VOCat 5050.

Observa-se que a morfologia do PL, PL450 e PL600 não é bem definida e mostra partículas irregulares e aglomeradas. A Figura 10 (c) mostra um grande fragmento que parece mais cristalino. A imagem do VOCat5050 mostra uma morfologia mais uniforme sem presença de poros pequenos, como também mostra a análise de poros.

A Figura 11 mostra as imagens da análise de morfologia do precursor AG e dos catalisadores produzidos a partir deste (HCat, HCat_Ag5 e HCat_Mn30).

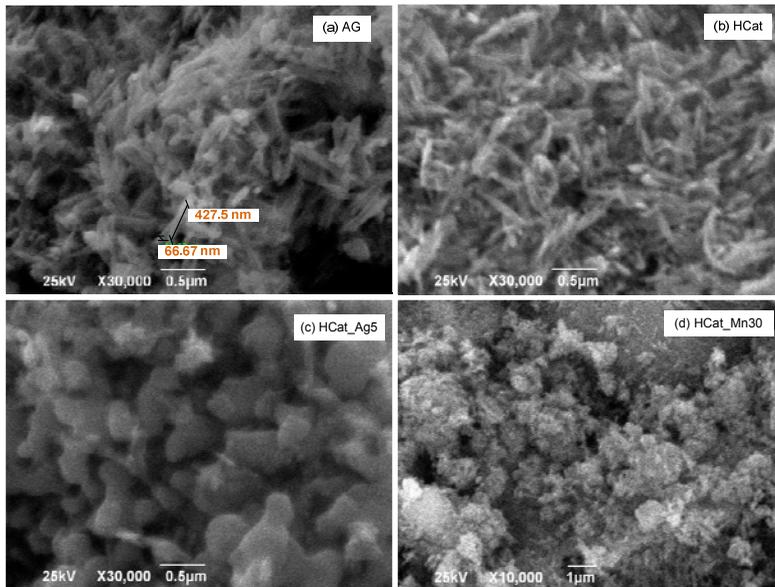


Figura 11: Imagens da análise de MEV: (a)AG; (b) HCat; (c)HCat_Ag5; (d) HCat_Mn30.

É possível observar que o precursor AG é formado por partículas aciculares. As partículas são homogêneas, porém aglomeradas. As partículas do AG foram medidas e apresentaram tamanho em torno de de 66,7 x 427,5 nm, confirmando serem nanopartículas. Apesar de não existir uma única definição do termo nanopartículas, tem sido aceito o conceito de que as nanopartículas têm uma ou mais dimensões menor do que 100 nm (PAS71, 2005).

A morfologia do HCat é a mesma de seu precursor AG e a mesma ocorreu para os demais catalisadores bimetalicos exceto para o HCat_Ag5 e o HCat_Mn30. O HCat_Ag5 apresentou morfologia menos uniforme que seu precursor (mais aglomerada) justificando a menor área superficial e o HCat_Mn30 apresentou aglomerados maiores e menos definidos, provavelmente pela quantidade de manganês impregnada. Todos os catalisadores trimetalicos apresentaram a mesma morfologia do precursor AG.

A Tabela 9 mostra os resultados da análise quantitativa pontual por meio de EDS. Todas as amostras foram analisadas por varredura nas imagens apresentadas na Figura 10 e na Figura 11, com exceção da amostra PL600 que foi analisada pontualmente para distinção das composições em cada posição.

Tabela 9: Análise elementar por meio de EDS*.

Amostra	Fe	O	Al	S	Ca	C	Si
PL	79,20	8,29	2,23	3,88	3,44	3,15	-
PL450	75,69	7,48	2,67	4,97	5,08	2,94	0,88
PL600 1 ^a	28,07	11,03	-	17,96	31,22	4,8	-
PL600 2 ^b	67,64	13,30	3,37	4,54	4,19	5,26	-
Amostra	Fe	O	Al	Cu	Ag	Mn	Zn
AG	82,90	15,29	1,81	-	-	-	-
HCat	83,06	15,55	1,39	-	-	-	-
HCat Cu5	79,99	15,24	1,78	2,99	-	-	-
HCat Mn5	77,21	17,49	1,18	-	-	4,13	-
HCat Mn2,5	80,79	15,83	0,91	-	-	2,48	-
HCat Mn7,5	71,95	19,20	1,77	-	-	7,09	-
HCat Mn30	55,56	11,10	0,69	-	-	31,49	-
HCat Ag5	68,44	25,94	-	-	5,63	-	-
HCat Zn5	77,64	16,41	1,10	-	-	-	4,83

*Valores em % massa;

^aAnálise ponto 1 (Figura 10.c);

^bAnálise ponto 2 (Figura 10.c).

Os resultados apresentados na Tabela 9 mostram que o precursor PL e os catalisadores preparados a partir deste, apresentaram presença de enxofre e cálcio, comprovando a contaminação por sulfato de cálcio. O PL600 foi analisado pontualmente em dois pontos e comprova que o fragmento é referente à presença do contaminante. A análise também mostrou presença de carbono como contaminante.

Os catalisadores bimetálicos mostraram composição condizente à calculada para a preparação, mostrando uma boa dispersão dos metais impregnados.

5.1.3 Análise de DRX

A Figura 12 mostra os difratogramas de raios X obtidos para as amostras PL, PL450 e PL600.

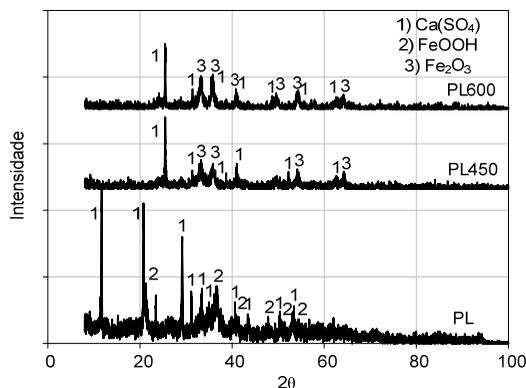
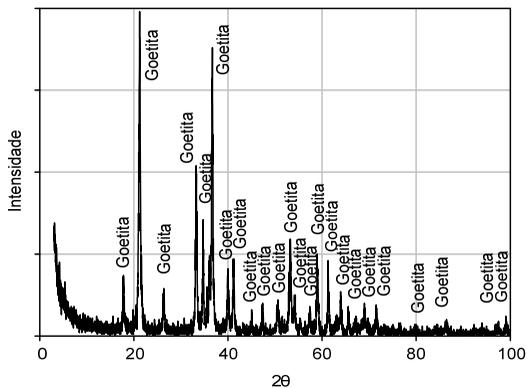


Figura 12: Difratogramas de raios X das amostras PL, PL450 e PL600.

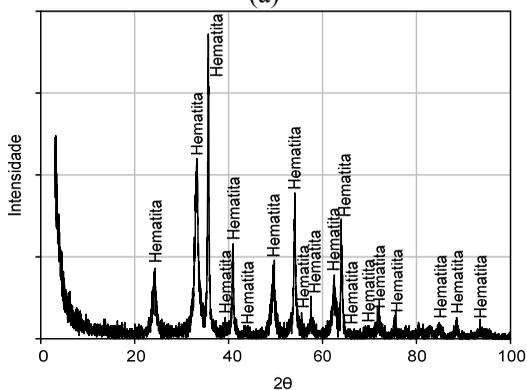
Verifica-se que o sólido PL apresenta picos característicos de goetita (FeOOH) com menos intensidade e de $\text{Ca}(\text{SO}_4)$ com maior intensidade, o que indica que a maior parte dos óxidos de ferro está presente como fase amorfa. Com o tratamento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$ verifica-se que os picos de sulfato diminuíram e os de óxido de ferro representam somente a fase (hematita) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O tratamento térmico a $600\text{ }^\circ\text{C}$ resulta num aumento da cristalinidade (PL600), com diminuição da cristalinidade associada à presença de $\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y$.

A Figura 13 mostra os difratogramas de raios X das amostras AG e HCat. A amostra AG apresentou como fase cristalina somente picos relativos à goetita e o tratamento térmico do mesmo a $450\text{ }^\circ\text{C}$ mostrou que toda amostra mudou de fase para hematita.

Os picos identificados referentes à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ são para $2\theta = 24,35; 33,27; 35,7; 40,93; 49,78$ e $54,09; 62,55$ e $64,02$ (JCPDS - 01-089-0598) também identificados por Nogueira, *et al.* (2011) que caracterizou lamas impregnadas com óxidos de ferro.



(a)



(b)

Figura 13: Difratoformas DRX: (a) AG e (b) HCat.

Os catalisadores HCat_X5 foram analisados e os difratogramas resultantes estão apresentados na Figura 14.

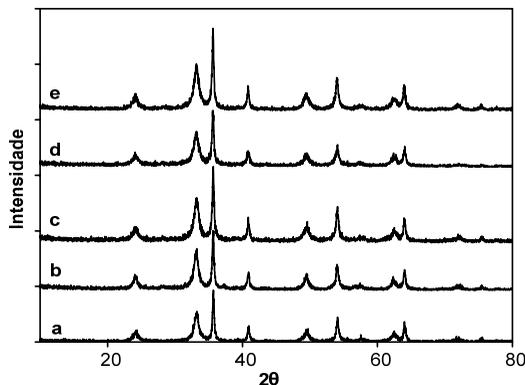


Figura 14: Difratomogramas DRX: (a) HCat, (b) HCat_Mn5, (c) HCat_Cu5, (d) HCat_Ag5, (e) HCat_Zn5.

A partir dos difratogramas observa-se que somente os picos relativos ao HCat aparecem como fase cristalina, o que pode indicar uma boa dispersão da segunda fase ativa. A Figura 15 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores HCat_MnY.

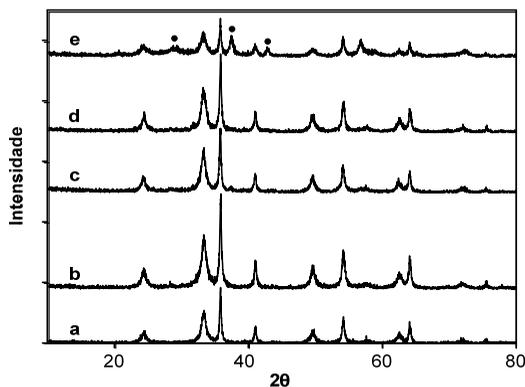


Figura 15: Difratomogramas DRX: (a) HCat, (b) HCat_Mn2,5, (c) HCat_Mn5, (d) HCat_Mn7,5, (e) HCat_Mn30, (•) MnO₂.

Os difratogramas dos catalisadores HCat_Mn2,5, HCat_Mn5 e HCat_Mn7,5 apresentaram somente os picos característicos do suporte HCat. Entretanto, o catalisador HCat_Mn30 apresentou picos característicos de MnO₂ (Figura 15). A intensidade dos picos mostrou um leve acréscimo comparando o HCat para o HCat_Mn2,5 porém diminuíram com o acréscimo da quantidade de Mn impregnada.

A Figura 16 mostra os difratogramas de raios X para os catalisadores trimetálicos. Da mesma forma que os bimetálicos, os catalisadores trimetálicos apresentaram somente picos referentes ao HCat, o que leva a crer que as fases estão dispersas na goetita acicular calcinada a 450 °C.

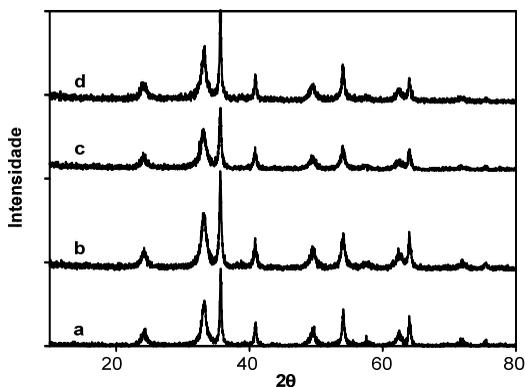


Figura 16: Difratogramas DRX: (a) HCat, (b) HCat_Cu_{2,5}Ag_{2,5}, (c) HCat_Mn_{2,5}Ag_{2,5}, (d) HCat_Mn_{2,5}Cu_{2,5}.

Os tamanhos dos cristallitos (diâmetro médio) foram calculados pela equação de Sherrer utilizando o maior pico ($2\theta \sim 35,5^\circ$) e estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Tamanho do cristallito segundo a equação de Sherrer.

Catalisador	L_s^a [nm]	Catalisador	L_s^a [nm]
AG	16,22	HCat Cu5	35,49
HCat	27,92	HCat Zn5	29,91
HCat Mn2,5	27,16	HCat Ag5	23,93
HCat Mn5	21,33	HCat Mn _{2,5} Cu _{2,5}	26,17
HCat Mn7,5	15,13	HCat Cu _{2,5} Ag _{2,5}	22,39
HCat Mn30	25,38	HCat Mn _{2,5} Ag _{2,5}	21,47

^a Tamanho do cristallito calculado pela equação de Sherrer.

A faixa de tamanho dos cristallitos dos catalisadores calculado (Tabela 10) ficou entre 15 e 36 nm.

5.1.4 Análise de XPS

Por meio da análise de XPS verificou-se a presença dos picos de S(2p), de baixa intensidade, de C(1s), de O(1s), e de dois picos que representam o Fe(2p_{3/2}) e o Fe(2p_{1/2}). Para a interpretação dos resultados de análise por XPS o pico C(1s) foi tomado como referência com energia de ligação 284,6 eV, para a correção das demais energias de ligação. Conforme Correa, 2004, o pico de carbono C(1s) se refere às ligações do tipo C-C ou C-H, tendo-se como consenso na literatura que a presença de carbono em óxidos de ferro é muito comum (Yamashita e Hayes, 2008). Os desvios encontrados nas amostras podem se referir à presença de ligações C-O ou estruturas mais complexas com a participação de oxigênio. Os espectros do Fe(2p_{3/2}) e Fe(2p_{1/2}) estão mostrados na Figura 17.

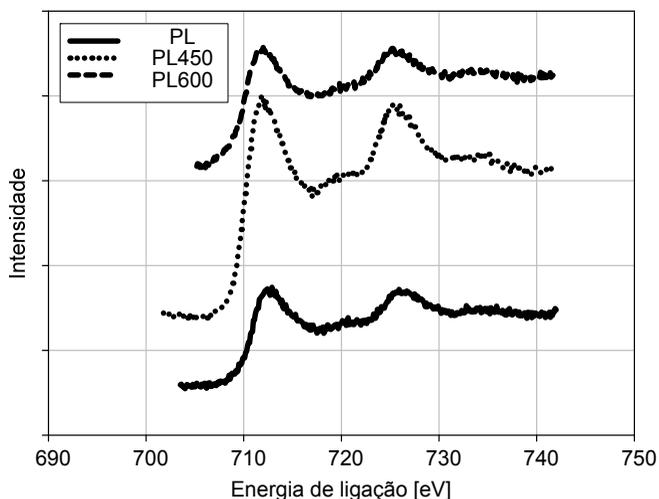


Figura 17: XPS – Fe(2p) dos catalisadores PL450 e PL600 e do sólido PL.

Os dois picos se referem à soma de picos que representam estados de oxidação do ferro de Fe³⁺ e Fe²⁺, que aparecem nas energias de ligação de 711 eV e 709,8 eV, respectivamente para o pico Fe(2p_{3/2}) (Albonetti, *et al.*, 2010). A quantificação de cada estado de oxidação é complexa e necessita simulação de picos para a quantificação de cada estado de oxidação dos compostos separadamente (Aronniemi, Sainio e

Lahtinen, 2007). A Figura 17 mostra também que em sua maioria o ferro está no estado de oxidação Fe^{3+} , pois o pico é de aproximadamente 711 eV que é relativo ao Fe^{3+} .

A Figura 18 mostra o espectro do O(1s) resultante da análise de XPS. Os picos do PL450 e do PL600 apresentam pequeno alargamento e sugere que estes podem ser resultantes de dois picos representando estados diferentes do oxigênio. Um que corresponde ao O^{2-} (530,3 eV) presente nos óxidos de ferro, e outro a uma energia de ligação mais elevada podendo representar a ligação do oxigênio no grupo hidroxila (OH^-), presente na goetita, ou ainda proveniente da umidade. Essa defasagem pode aparecer com diferença entre 0,7 eV até 2,0 eV (Aronniemi, Sainio e Lahtinen, 2007).

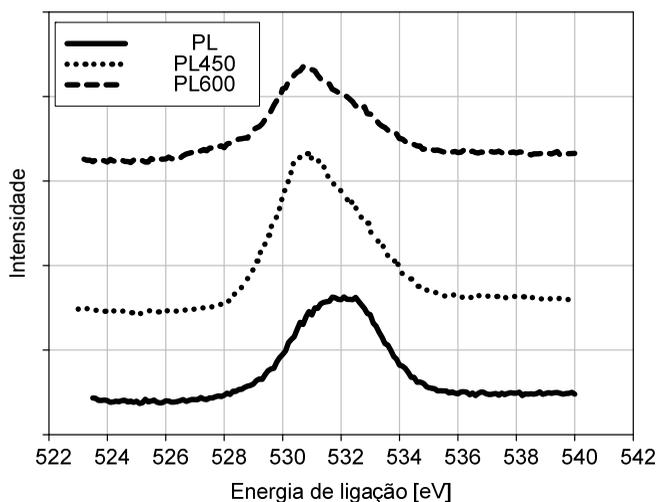


Figura 18: XPS – O(1s) dos catalisadores PL450 e PL600 e do PL.

Para a verificação da presença de ligações O^{2-} , majoritariamente hematita e OH^- proveniente da goetita ou da umidade, a separação dos picos de oxigênio foi realizada por método de Gauss, utilizando-se o *software* Origin 5.0. A Figura 19 mostra a separação de picos de oxigênio para a identificação das possíveis fases de óxido de ferro na superfície dos catalisadores.

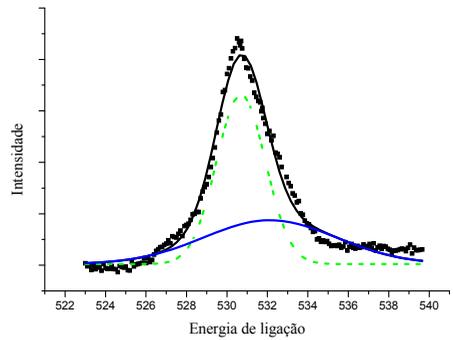
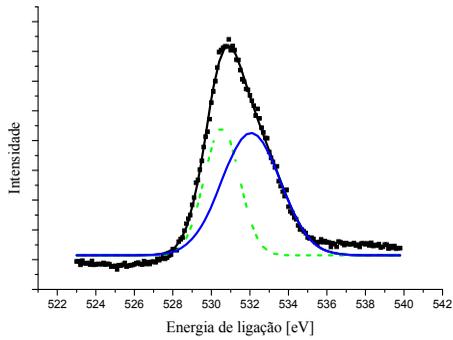
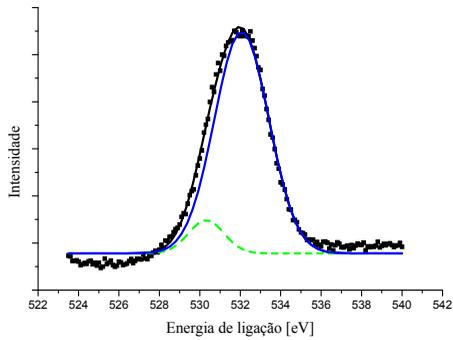


Figura 19: Separação dos picos de oxigênio para identificação de possíveis fases na superfície: (a) PL; (b) PL450; (c) PL600.

O primeiro componente: pico a aproximadamente 530,3 eV, corresponde à presença de O^{2-} , e o segundo componente, defasado de 1,5 eV até 2,3 eV é atribuído a presença de OH^- que pode ser devido à presença de goetita ou a presença de água na superfície. Quando o segundo pico é defasado de valores superiores a 1,5 eV pode ocorrer a presença de O^- ou O_2^{2-} juntamente com o OH^- (Aronniemi, Sainio e Lahtinen, 2007).

A Tabela 11 mostra a energia de ligação referente aos picos e a porcentagem de cada componente por meio da integração dos picos.

Tabela 11: Separação dos picos XPS do espectro O(1s).

	Energia pico O^{2-} [eV]	% O^{2-}	Energia pico OH^- [eV]	% OH^-
PL	530,3	8,9	532,0	91,1
PL450	530,5	38,6	532,0	61,4
PL600	530,6	58,7	532,1	41,2

Verifica-se que o sólido PL, precursor dos catalisadores apresentou na superfície em sua quase totalidade goetita, visto que 91,1% são referentes ao pico de OH^- na separação do espectro O(1s). Essa quantidade diminuiu para 61,4% para o PL450 e para 41,2% para o PL600, significando que ainda existe goetita além de umidade na superfície.

A Tabela 12 mostra os resultados de quantificação de átomos na superfície por meio da análise de XPS.

Tabela 12: Análise quantitativa XPS.

Fotoelétrons	Sólido	Concentração [%]	Energia de ligação [eV]*
Fe(2p _{3/2})	PL	27,36	711,5
	PL450	35,38	711,8
	PL600	32,06	711,5
O(1s)	PL	67,61	532
	PL450	56,96	530,8
	PL600	64,68	530,7
S(2p)	PL	5,03	169,5
	PL450	7,66	169,1
	PL600	3,26	169,2

*Valores corrigidos para a energia de ligação do C(1s) de 284,6 eV.

Observa-se que as energias de ligação dos picos apresentados são superiores às apresentadas em dados de algumas referências bibliográficas para catalisadores de óxidos de ferro (Cornell e Schwertmann, 2003; Florea, *et al.*, 2009), fato este que acontece com todos os átomos analisados. Esta ocorrência deve-se a possível existência de ligações mais fortes entre os elementos e o oxigênio, pois este também apresentou energia de ligação superior a 530 eV, energia esta que corresponde a ligações de Fe-O.

Avaliando a composição superficial, verifica-se que a preparação do PL450 resultou em um catalisador com maior teor de fase ativa na superfície, o que já era esperado por apresentar maior intensidade de picos. O carbono estava presente nas três amostras analisadas em quantidades que podem ser contaminação, por contato direto da amostra com a pele ou ainda com superfícies não adequadamente limpas.

O sulfato se decompõe em temperaturas superiores a 600 °C, assim, a preparação do PL450 resultou na eliminação da umidade e do carbono presente na superfície, concentrando a presença de ferro e de enxofre. Porém a preparação do PL600 por ser em temperatura de 600 °C resultou em uma superfície com menor concentração de enxofre quando comparada a superfície do PL450.

5.1.5 Análises de termogravimetria

A Figura 20 mostra a análise termogravimétrica em atmosfera oxidante do sólido PL.

Observa-se (Figura 20) que existem três picos endotérmicos, relacionados a perdas de massa, que aparecem até 300 °C, sendo o primeiro na temperatura de 98,95 °C, que representa a liberação de umidade, o segundo na temperatura de 143,41 °C que representa eliminação e água de constituição e o terceiro na temperatura de 270,04 °C. Este pico endotérmico a 270 °C representa a mudança de fase de goetita para hematita. Segundo Cornell e Schwertmann (2003), a temperatura de mudança de fase da goetita para a hematita varia conforme a cristalinidade de cada fase podendo ser entre 260 °C até 320 °C, ou seja, quanto maior a cristalinidade da fase, maior a temperatura para que ocorra a mudança de fase. Neste caso, a temperatura de mudança de fase foi de 270 °C o que mostra uma baixa cristalinidade da fase goetita, como anteriormente apresentado nos difratogramas de raios X.

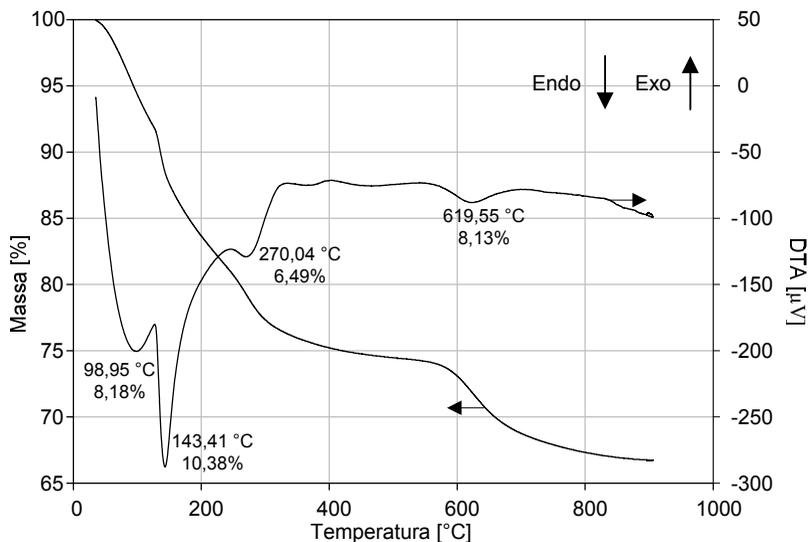


Figura 20: Análise de TGA/DTA PL in natura em atmosfera de ar.

À temperatura de 620 °C apareceu um pico endotérmico, que pode ser atribuído à decomposição de sulfato presente no sólido. A perda de massa associada a este pico é de 8,13%.

Não ocorreram mudanças significativas de comportamento quando o PL foi submetido à análise em atmosfera inerte, sendo assim, seria praticamente indiferente a atmosfera utilizar para o pré-tratamento do sólido para a síntese dos catalisadores.

O comportamento térmico dos catalisadores, PL450 e PL600, foram analisados e comparados entre si. A Figura 21 mostra as análises de TGA em atmosfera oxidante dos catalisadores PL450 e PL600.

Verificou-se que mesmo após a calcinação dos catalisadores, ocorreu a presença de um pico endotérmico em temperaturas baixas referente à liberação de umidade adquirida por contato com a atmosfera ambiente. Para o catalisador PL450, ocorreu um pico de decomposição de sulfato, na temperatura de 618 °C, enquanto que o pré-tratamento não foi suficiente para a decomposição deste. A perda de massa associada a este pico é de 8,5%.

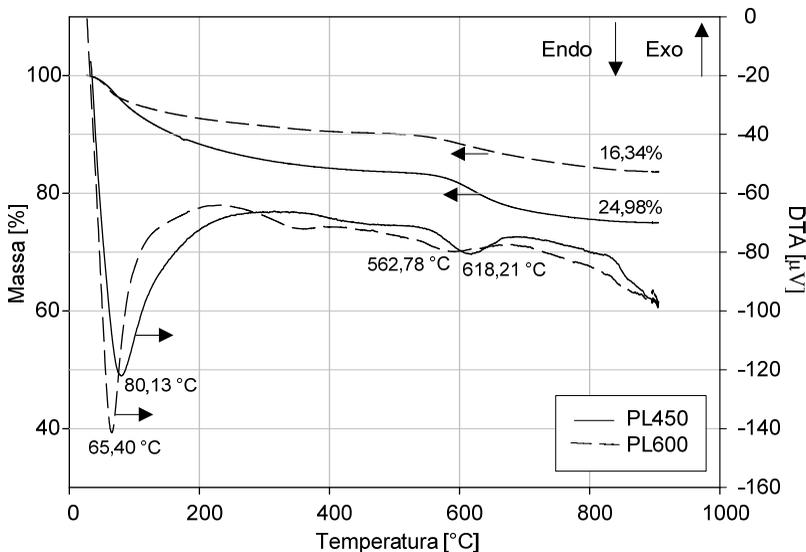


Figura 21: Comparação dos catalisadores PL450 e PL600 (atmosfera oxidante).

Na análise do catalisador PL600, o pico é menos evidente, porém a perda de massa na temperatura de 592 °C foi de 6,4% o que mostra que nem todo o sulfato da amostra foi decomposto com o pré-tratamento a 600 °C durante duas horas. Para que isto ocorresse, seria necessário um pré-tratamento em temperatura superior a 620 °C e o tempo do pré-tratamento deve ser verificado. Entretanto, o tratamento térmico às temperaturas mais elevadas produziu uma grande redução da área superficial (Tabela 7), o que poderia resultar na redução da atividade catalítica.

A Figura 22 mostra o resultado da análise TGA da amostra AG.

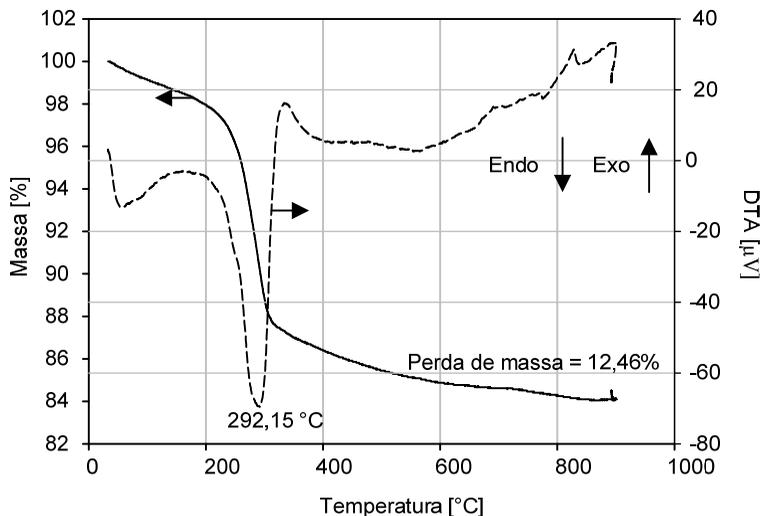


Figura 22: Análise TGA/DTA do precursor AG.

Observa-se uma pequena liberação de umidade, em temperaturas inferiores a 100 °C, devido ao contato com a atmosfera.

A segunda perda de massa que começa abaixo de 230 °C e tem o seu máximo em 292,15 °C, é associada à perda estrutural de quantidade de grupos hidroxila e a transformação da goetita em hematita que ocorre na faixa de 200-300 °C (Cornell e Schwertmann, 2003). Este pico aparece como resultado da formação de uma goetita intermediária de maior cristalinidade seguida da expulsão de moléculas de H₂O que transforma a goetita em α -Fe₂O₃ (Subbana, *et al.*, 2003).

A perda de massa do AG determinado pelo TGA, entre as temperaturas de 110-900 °C foi de 12,46%. Este valor é um pouco acima do ideal para mudança de fase da goetita para hematita (10,1%) (Ruan, *et al.*, 2001), indicando que existe um excesso de aproximadamente 2% de grupos hidroxila no AG.

Os sólidos AG impregnados com metais foram analisados para definição da temperatura de pré-tratamento para o seu uso como catalisador. Estes sólidos apresentaram curvas muito semelhantes à de seu precursor AG, com a presença de dois picos apenas, com exceção do AG impregnado com 30% em massa de Mn, que apresentou 3 picos endotérmicos referentes às perdas de massa. A Tabela 13 mostra os resultados da análise de termogravimetria para os sólidos AG impregnados.

Tabela 13: Análise termogravimétrica do AG impregnado com metais.

Sólido ^a	TP1 ¹ [°C]	PM1 ²	TP2 ¹	PM2 ²
Mn2,5%	37,07	1,99	287,09	10,24
Mn5%	35,74	1,79	287,23	10,00
Mn7,5%	39,71	2,64	287,55	10,32
Mn30%	64,24	14,25	277,25	9,09
Cu5%	62,39	3,83	297,95	12,65
Ag5%	39,45	1,27	283,20	10,92
Zn5%	72,53	6,85	297,34	11,56
Mn2,5%Cu2,5%	47,76	2,97	288,48	11,96
Mn2,5%Ag2,5%	39,50	1,99	276,44	11,68
Cu2,5%Ag2,5%	37,03	2,00	285,17	12,96

^a Sólido AG impregnado (antes do tratamento térmico);

¹Pico: Temperatura do pico DTA [°C];

²PM: perda de massa referente aos picos [%].

Todas as amostras apresentaram liberação de umidade ($T < 100$ °C, TP1). O segundo pico, apareceu em temperaturas entre 276 e 298 °C, que é superior à encontrada no PL mostrando a maior cristalinidade dos sólidos.

A presença de MnO₂ que é verificada na análise de DRX, para o HCat_Mn30, é confirmada na análise de TGA pois um terceiro pico que aparece na temperatura de 588 °C, é endotérmico e referente à mudança de fase do MnO₂ para Mn₂O₃ (Reddy e Reddy, 2003), a perda de massa relativa ao pico é de 1,8%.

A análise de TGA dos catalisadores preparados a partir do precursor AG (ou seja, após o tratamento térmico a 450 °C durante 2 h) não apresentou nenhuma perda de massa significativa e nenhum pico endotérmico ou exotérmico, nas temperaturas entre 110 e 900 °C, com exceção do HCat_Mn30 que manteve o pico na temperatura de 580 °C referente à presença do MnO₂.

5.2 ATIVIDADE CATALÍTICA - VOCat5050

A existência de períodos de indução, ou seja, um tempo maior para que ocorra a presença de CO₂ na saída do reator, durante a oxidação completa de hidrocarbonetos foram reportados tanto para catalisadores de Pt quanto de Pd. No caso da oxidação do metano, alguns autores propuseram que o período de ativação inicial dos

catalisadores é causado pela re-oxidação do Pd metálico ou PdO_x com deficiência de oxigênio para espécies mais ativas como o PdO (Burch, Loader e Urbano, 1996; Fujimoto, *et al.*, 1998). Por outro lado, alguns autores publicaram que catalisadores de platina também apresentam um período de indução, porém o motivo ainda é desconhecido (Garetto e Aspesteuguía, 2000). Nos testes catalíticos apresentados nesta tese, não foram verificados períodos de indução, como reportado acima.

A Figura 23 mostra a atividade do catalisador VOCat5050 em diferentes velocidades espaciais para a concentração inicial de tolueno de 8868 ppmv. Os resultados fornecidos pelo fabricante com velocidade espacial de 30.000 h⁻¹ e concentração inicial de tolueno de 1000 ppmv são também mostrados na Figura 23.

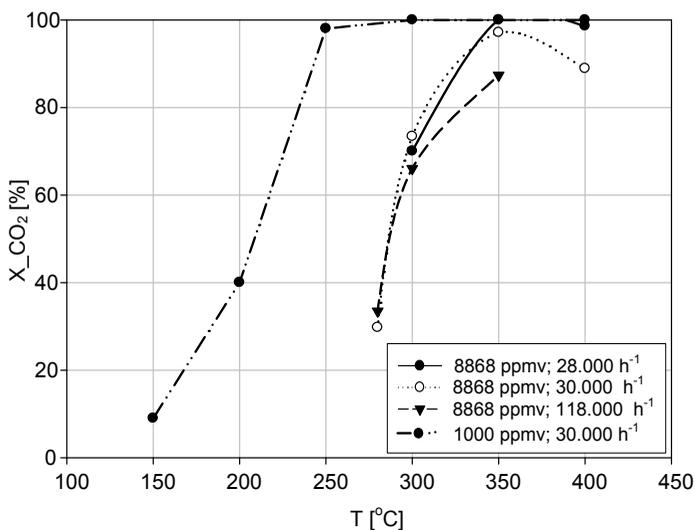


Figura 23: Efeito da velocidade espacial na atividade do catalisador VOCat5050.

Observa-se que quanto maior a concentração de tolueno, na velocidade espacial 30.000 h⁻¹, menor a conversão do tolueno. Segundo alguns autores (Ordoñez, *et al.*, 2002; He, *et al.*, 2010), a adsorção de tolueno e oxigênio na superfície de catalisadores de metais nobres seria competitiva. Isto significa que, com o aumento da concentração de tolueno na fase gasosa, uma maior quantidade do composto aromático seria adsorvida e a concentração superficial de oxigênio diminuiria,

tornando-se assim, um fator controlador, e que explicaria os resultados do presente trabalho.

Entretanto, não existe consenso sobre a co-adsorção de tolueno e oxigênio, como relatado por Burgos, *et al.* (2002). Os autores verificaram que a oxidação completa do tolueno não é afetada pela presença de outros COV o que sugere que ele é oxidado diretamente na fase gasosa com os átomos de oxigênio quimissorvidos na platina.

O vapor de água produzido na oxidação catalítica de tolueno também poderia resultar num decréscimo da atividade catalítica pela ocorrência de adsorção competitiva. Também já foi mostrado que existe a formação de radicais hidroxil na superfície do suporte Al_2O_3 em catalisadores de Pd e Pd-Pt durante a combustão do metano a 200 °C (Morales-Torres, *et al.*, 2009).

Verificou-se que existe influência da velocidade espacial na conversão de tolueno em CO_2 sendo que quanto maior a velocidade espacial menor a conversão, especialmente para temperaturas superiores a 300 °C. Em temperaturas inferiores a 300 °C a conversão para diferentes GHSV é praticamente a mesma para concentração de tolueno de 8868 ppmv.

5.3 ATIVIDADE CATALÍTICA - PL450 E PL600

A Figura 24 mostra os resultados de atividade catalítica (para a oxidação completa do tolueno a CO_2 e H_2O) dos catalisadores PL450 e PL600 em diferentes temperaturas. Este tipo de curva também é chamado de curva de ignição (*light-off curve*).

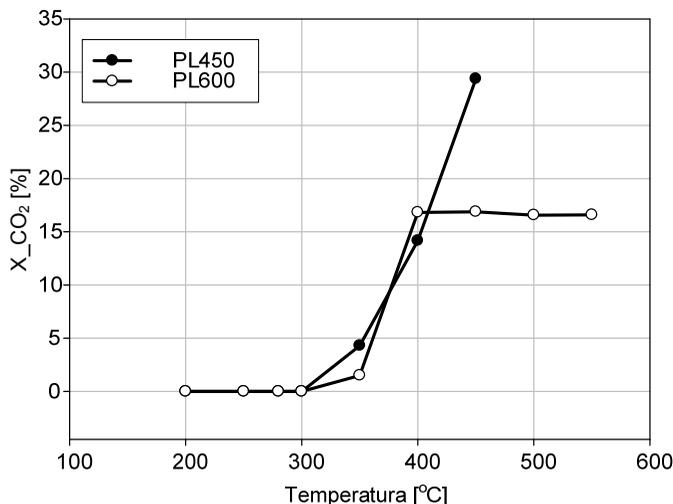


Figura 24: Conversão a CO₂ do tolueno em função da temperatura de reação nos catalisadores PL450 e PL600 (GHSV=30.000 h⁻¹).

O estudo do efeito da temperatura de calcinação de catalisadores é de grande importância, visto que altas temperaturas podem ocasionar sinterização de algum componente do suporte ou do próprio material bloqueando sítios ativos e levando a conversões extremamente baixas ou até mesmo nulas. Para avaliar esse efeito, os testes catalíticos foram realizados de modo que a máxima temperatura de teste não ultrapassasse a temperatura de pré-tratamento, garantindo que a estrutura do catalisador não fosse modificada. Não foi identificada a presença de CO como produto em nenhum dos testes de atividade catalítica.

Como pode ser observado na Figura 24, quando o pré-tratamento do catalisador se deu a 450 °C, a conversão atingiu aproximadamente 30% na temperatura de reação de 450 °C. No entanto, quando o catalisador foi pré-tratado a 600 °C, a conversão atingiu o máximo de 17% a 400 °C e manteve a mesma conversão nas temperaturas mais altas. Esta queda pode ser devido à sinterização do catalisador e possível destruição dos sítios ativos, como mostrado na Tabela 8, pois o catalisador PL450 tem aproximadamente o dobro de área BET comparado ao catalisador PL600 e um volume de microporos cerca de 10 vezes maior.

De fato, Ozçelik, Soylu e Boz (2009), verificaram este mesmo efeito ao testarem a combustão catalítica de tolueno na presença de catalisadores de Fe, Co e Mn suportados em clinoptilolita. Os autores

observaram uma redução de 94% para 28% na conversão de tolueno com o catalisador de MnO_2 , quando a temperatura de calcinação passou de 500 para 700 °C. O mesmo aconteceu para catalisadores de Fe_2O_3 e Co_3O_4 , porém na presença destes catalisadores as conversões máximas já eram relativamente baixas.

Li, Zhuang e Wang (2008), também verificaram a perda de atividade em catalisadores de metais não nobres quando a temperatura calcinação do catalisador foi de 800 °C, quando a conversão de tolueno foi nula, sendo que quando a temperatura de calcinação foi 300 °C a conversão de tolueno era de 87% na temperatura de reação de 300 °C.

Kim (2002), também concluiu que existe influência da temperatura de calcinação dos catalisadores na conversão completa de tolueno. O autor explica por meio de análises de DRX e área BET, que a diminuição da conversão em temperaturas maiores acontece devido ao aumento da cristalinidade do catalisador, e a diminuição da área superficial, o que ocasionou perda de sítios ativos.

5.3.1 Repetibilidade dos dados

Para a avaliação do sistema experimental, a repetibilidade de dados foi testada em diferentes condições com o catalisador PL450.

A Figura 25 mostra a repetibilidade de dados em reações realizadas em condições de operação iguais, com o catalisador PL450 quando a temperatura de reação era 450 °C, porém em datas de experimento defasadas de um mês. Verifica-se que o pico inicial se repetiu seguido da estabilização da conversão do tolueno, que em média foi muito semelhante para os dois experimentos.

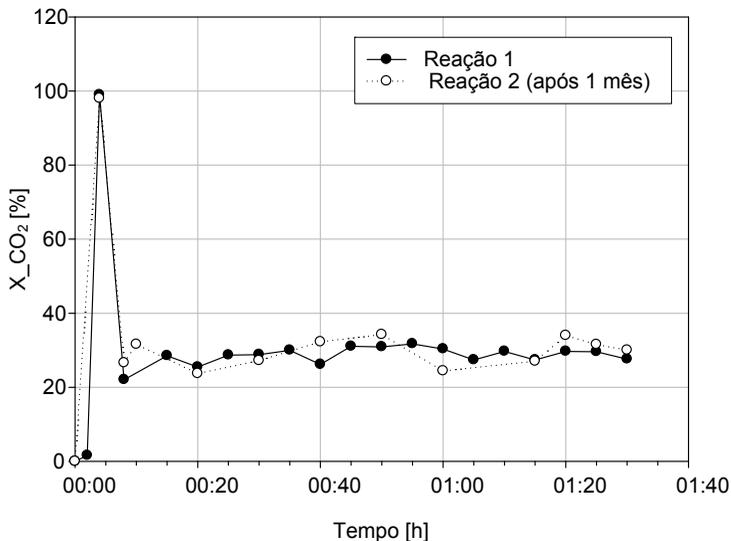


Figura 25: Repetibilidade de dados – PL450 (Reação isotérmica a 450 °C; T = 450 °C).

Todos os experimentos de combustão catalítica com o catalisador PL450 apresentaram o pico inicial, algumas vezes superior a 100% de conversão, o que mostra que o catalisador necessita entrar em estado estacionário e possivelmente adsorve tolueno e/ou CO₂, e vapor de água que são em seguida liberados até atingir o estado estacionário. Este comportamento também pode ser atribuído a um forte acúmulo inicial de subprodutos ou reagentes não dessorvíveis dentro dos poros do catalisador seguido de sua oxidação e liberação, até um regime permanente (Antunes, *et al.*, 2001).

5.3.2 Efeito da concentração de inicial de tolueno (PL450)

A Figura 26 mostra os resultados de conversão a CO₂ e H₂O em diferentes temperaturas para diferentes concentrações de entrada de tolueno.

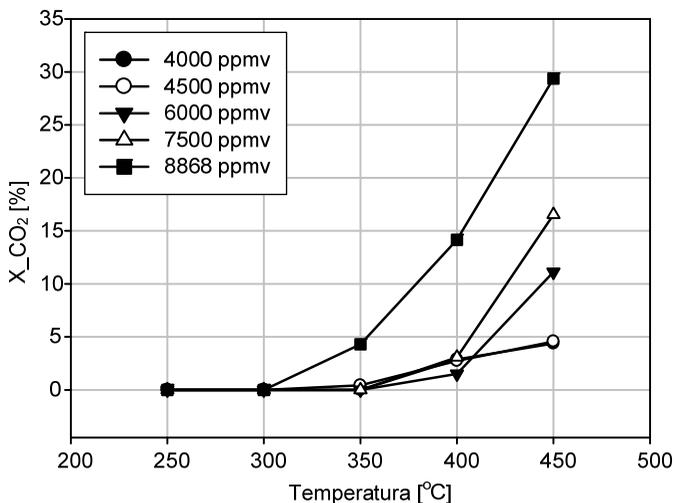


Figura 26: Conversão de tolueno a CO₂ com diferentes concentrações de entrada de tolueno a diferentes temperaturas (PL450; GHSV = 30.000 h⁻¹).

Verifica-se que o aumento da concentração de tolueno de 4000 para 4500 ppmv não alterou a conversão a CO₂ em toda a faixa de temperatura avaliada, sugerindo que nessas condições um mecanismo de pseudo-primeira ordem poderia ser proposto. Entretanto, os testes realizados com maiores concentrações iniciais de tolueno resultaram em maiores conversões a CO₂, fato este incomum em reações de oxidação catalítica de COV (Li, Zhuang e Wang, 2008; Kim, 2002) e também inverso ao encontrado neste trabalho com o catalisador VOCat5050.

Este resultado pode estar relacionado à possível competição entre os reagentes pelos sítios ativos. Quanto maior a concentração inicial de tolueno, maior a quantidade adsorvida nos sítios ativos do catalisador, permitindo assim que a reação ocorra mais efetiva que quando as concentrações de tolueno eram mais baixas. Há também a possibilidade de competição de sítios com o produto ou subprodutos formados.

Em catalisadores de elevada área superficial pode existir um período de transição elevado, no qual as moléculas de COV são adsorvidas. Autores verificaram este fenômeno em micro balança, na combustão catalítica de butanol em catalisador de Pt/ γ -Al₂O₃. Constatou-se que nenhum butanol foi detectado na saída do reator, porém a conversão a CO₂ foi extremamente baixa. Dependendo da

concentração de entrada e do catalisador, este período transiente pode durar de 10-15 h (Papaefthimiou, Ioannides e Verykios, 1997).

Esses fatores dependem de qual etapa é limitante na cinética de reação heterogênea, além do tipo de catalisador, da área superficial, da porosidade, entre outros, para que qualquer conclusão seja verdadeira.

Não foi realizado estudo com diferentes concentrações de oxigênio na alimentação para o PL450 e o PL600, e o detalhado estudo cinético das reações exigiria esta avaliação. Esta decisão foi baseada na baixa atividade catalítica dos catalisadores PL450 e PL600 em relação ao catalisador comercial. Assim, outros catalisadores deveriam ser preparados com o objetivo de se alcançar atividades catalíticas semelhantes às do catalisador comercial. Cumpre ressaltar que, ainda que os catalisadores PL450 e PL600 apresentem atividade catalítica inferior à do catalisador comercial, o custo do catalisador comercial contendo os metais nobres Pd e Pt é muitas vezes superior aquele dos catalisadores PL450 e PL600.

5.4 ATIVIDADE CATALÍTICA HCat E HCat_XY

Os resultados experimentais da atividade catalítica dos catalisadores preparados a partir do precursor AG, serão apresentados a seguir. A Figura 27 mostra os resultados de atividade catalítica do catalisador HCat.

Pode-se observar que o HCat apresenta um aumento na atividade quando a temperatura é elevada de 350 para 450 °C, alcançando aproximadamente 32% de conversão de tolueno a CO₂. Verifica-se que a 380 °C a conversão de tolueno é inferior a 5%, mas ainda assim, nenhum produto de combustão incompleta, tal como o CO foi detectado nas diferentes condições experimentais.

O estudo da influência da GHSV nas reações de oxidação catalítica de tolueno é importante, pois além de avaliar o tempo de contato entre reagentes e catalisador, pode indicar a existência de efeitos difusionais (Li, *et al.*, 2008). A Figura 28 mostra a influência da GHSV na atividade catalítica do HCat.

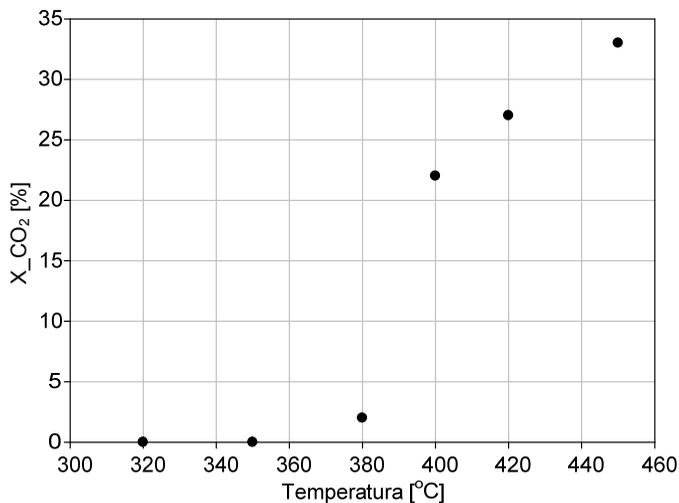


Figura 27: Atividade catalítica do catalisador HCat
($C_{tol_in} = 8868 \text{ ppmv}$; 30.000 h^{-1}).

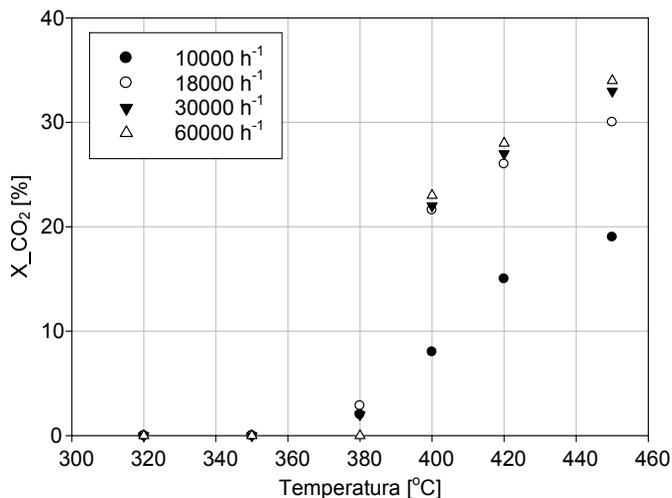


Figura 28: Influência da GHSV na conversão de tolueno a CO₂ (HCat).

Observa-se (Figura 28) que o aumento da velocidade espacial, resultou em um aumento da conversão de tolueno a CO₂, especialmente para temperaturas superiores a 400 °C. Entretanto, para GHSV maior do que 30.000 h⁻¹ os efeitos difusionais são desprezíveis em toda a faixa de temperatura avaliada nesta tese.

Óxidos de ferro têm sido utilizados como catalisadores puros ou impregnados com outros metais e a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vem apresentando elevadas conversões quando combinada com outros metais (Ozçelik, *et al.*, 2009; Florea, *et al.*, 2009).

De fato, a literatura reporta que os óxidos de ferro podem ser bons suportes de catalisadores, mas sua atividade catalítica quando usado isoladamente, é geralmente baixa em comparação aos catalisadores contendo os metais nobres. A atividade catalítica do HCat poderia ser melhorada com a adição de outro metal não-nobre (como Cu, Mn, Ni) (Li, Wang e Gong, 2009; Durán, *et al.*, 2009; Li, Zhuang, Wang, 2008).

5.4.1 Influência da concentração de oxigênio

A Figura 29 mostra a influência da concentração de O_2 na atividade catalítica do HCat e mostra que quando a concentração de oxigênio é superior a 15%, não ocorre interferência na atividade catalítica.

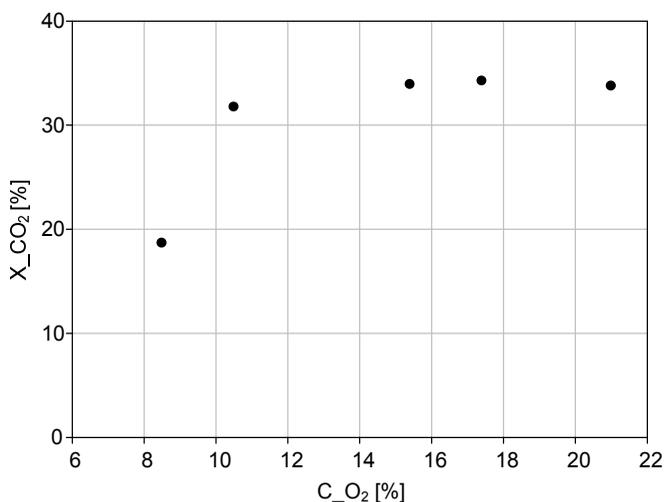


Figura 29: Influência da concentração de oxigênio na oxidação catalítica de tolueno com o HCat. (GHSV=30.000 h⁻¹; C_{tol_in}=8868 ppmv)

Em toda faixa de concentração de O₂ avaliada, a proporção molar oxigênio/tolueno era muito maior do que a estequiométrica, contribuindo para a conversão do tolueno para formar CO₂ e água (produtos da combustão completa) (Zhou *et al.*, 2009).

Entretanto, a quantidade excessiva de oxigênio pode ocupar sítios ativos impedindo a adsorção de tolueno produzindo um efeito negativo na conversão. Li, Zhuang e Wang (2008), também verificaram que em concentrações muito baixas de oxigênio, ocorreu a presença de um produto preto e pegajoso nos testes de combustão catalítica de tolueno, referindo-se à ocorrência da polimerização parcial do tolueno. Sendo assim, é fundamental que a quantidade de oxigênio fornecida seja suficiente para que ocorra combustão completa, como mostrado neste trabalho.

Estes resultados concordam com Burgos, *et al.* (2002) que propuseram que a oxidação do tolueno ocorreria diretamente na fase gasosa com os átomos de oxigênio quimissorvidos até a saturação dos sítios superficiais. Posterior aumento da concentração de oxigênio na fase gasosa não produziria aumento na conversão do tolueno.

5.4.2 Influência da impregnação de metais

No intuito de melhorar a atividade do HCat, foi impregnado no precursor AG, metais (para a preparação de catalisadores bimetálicos): Mn, Cu, Zn e Ag a 5% em massa, uma vez que estes metais têm demonstrado produzir efeitos catalíticos sinérgicos com os óxidos de ferro.

Para avaliar o catalisador mais ativo dentre os HCat_X5, reações de oxidação do tolueno a CO₂ foram realizadas em concentração de entrada de tolueno de 8868 ppmv, velocidade espacial de 30.000 h⁻¹, variando a temperatura de 250-450 °C. As conversões em função da temperatura estão mostradas na Figura 30.

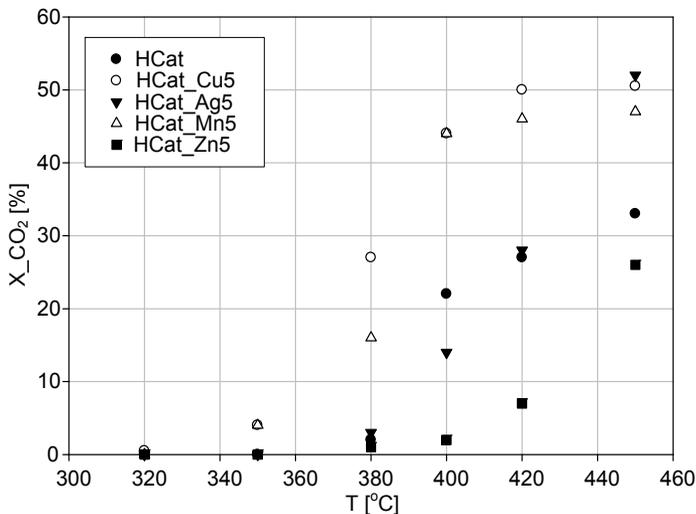


Figura 30: Influência da impregnação de metais no AG
($C_{tot_in} = 8868 \text{ ppmv}$; 30.000 h^{-1}).

Pode-se observar que o HCat sem impregnação de outros metais, apresentou atividade catalítica inferior a 5% a 380 °C, enquanto o HCat_Cu5 e o HCat_Mn5 apresentaram conversões de 27 e 16% na mesma temperatura. No caso do HCat_Ag5, a conversão a 380 °C, 3%, foi ligeiramente superior à conversão do HCat nesta temperatura, 2%, porém a conversão na temperatura de 450 °C foi superior aos demais catalisadores. A presença de zinco no catalisador produziu um efeito deletério à atividade catalítica, assim como também reportado por Kim (2002).

5.4.3 Influência da quantidade de Mn no catalisador (HCat_MnY)

Embora o catalisador impregnado com Cu tenha apresentado atividade catalítica ligeiramente superior àquele contendo manganês, este último foi selecionado para este trabalho para estudos posteriores, uma vez que o manganês é um elemento frequentemente encontrado no lodo químico produzido no tratamento ativo da DAM (Madeira, 2010), em concentrações que podem exceder 10%. Desta forma, o precursor AG foi impregnado com 2,5; 5; 7,5 e 30% de Mn, originando os catalisadores HCat_Mn2,5, HCat_Mn5, HCat_Mn7,5 e HCat_Mn30.

A conversão do tolueno em CO_2 em diferentes temperaturas utilizando esses catalisadores é mostrada na Figura 31.

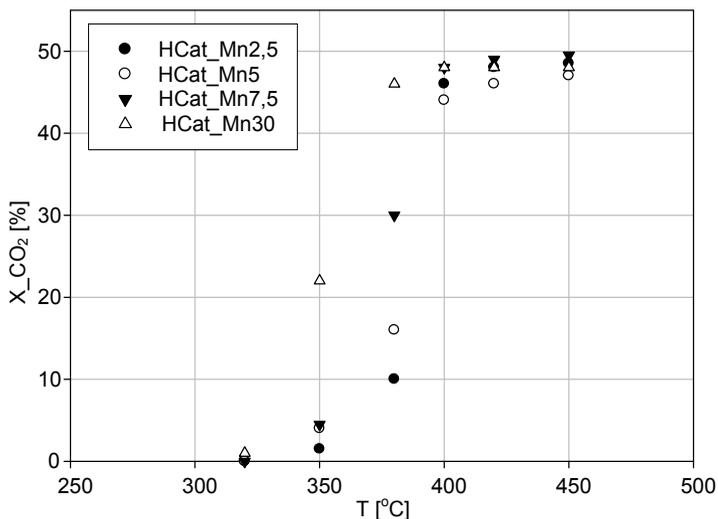


Figura 31: Influência da quantidade de manganês impregnada ($C_{\text{tol_in}}=8868$ ppmv; $\text{GHSV} = 30.000 \text{ h}^{-1}$).

Observa-se que a conversão de tolueno a CO_2 aumenta com o aumento da concentração de manganês em toda a faixa de temperatura avaliada, assim como reportado por Li e co-autores (2004). É importante ressaltar que no trabalho de Li, *et al.* (2004), os óxidos de ferro foram preparados a partir de reagentes de pureza analítica, enquanto que no presente trabalho o precursor AG foi obtido do lodo químico do tratamento da DAM. Na temperatura de $380 \text{ }^\circ\text{C}$, as conversões foram de 13, 14, 15,5 e 27% para os HCat_Mn2,5, HCat_Mn5, HCat_Mn7,5 e HCat_Mn30 respectivamente.

A caracterização textural dos catalisadores contendo manganês mostrou que há uma redução da área superficial específica BET com o aumento da quantidade de Mn. Assim, o fato de a conversão a CO_2 aumentar com o aumento da quantidade de Mn impregnada, sugere que a conversão não está associada à área superficial disponível e concorda com os trabalhos reportados por Kim (2002) e Park e Ledford (1998).

A Figura 32 mostra o efeito da GHSV na atividade catalítica do HCat_Mn30 (8868 ppmv). Observa-se que efeitos difusionais tornam-se importantes somente às temperaturas superiores a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ e GHSV menor que 30.000 h^{-1} .

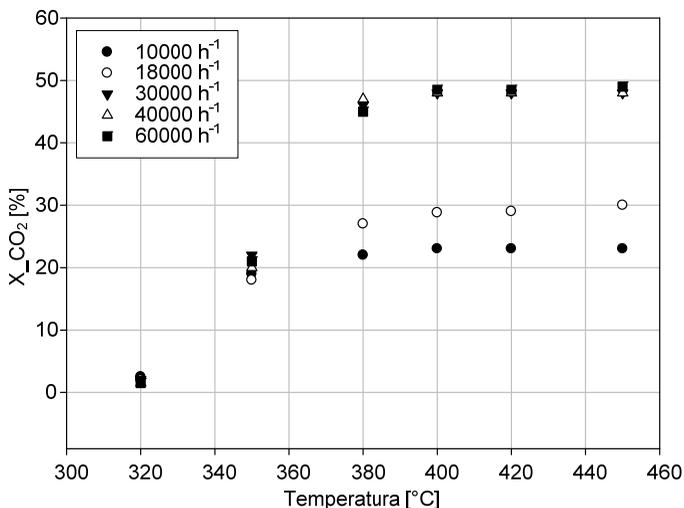


Figura 32: Efeito da GHSV (HCat_Mn30; Ctol_in = 8868 ppmv).

5.4.4 Efeito da concentração de entrada de tolueno (HCat_Mn30)

O efeito da concentração de entrada de tolueno foi estudado somente para o HCat_Mn30, que foi o catalisador que apresentou melhor desempenho catalítico dentre os catalisadores bimetalícos. A Figura 33 mostra a conversão de tolueno a CO₂ em função da temperatura, para o catalisador HCat_Mn30 para as concentrações de entrada de tolueno de 4000, 5000, 6000, 7500 e 8868 ppmv.

Nas temperaturas inferiores a 340 °C, a conversão de tolueno a CO₂ é praticamente a mesma e inferior a 10%, sugerindo que a reação seja de pseudoprimeira ordem.

Para a concentração de entrada de tolueno de 4000 ppmv, a conversão, na temperatura de 400 °C, foi de 21,5% enquanto para as concentrações de 5000, 6000, 7500 e 8868 ppmv as conversões, na mesma temperatura foram de 31, 36, 41,5 e 48% respectivamente. Esse resultado mostra que o aumento da concentração de entrada de tolueno resultou em um aumento da atividade catalítica. Este comportamento é atípico quando comparado com o comportamento descrito na literatura para a oxidação catalítica de COV (Li, Zhuang e Wang, 2008; Kim, 2002), e, pode estar relacionado com interações entre as moléculas de COV com a superfície do catalisador (Ordoñez *et al.*, 2002; He, *et al.*,

2010.) A concentração de tolueno na superfície pode ser um fator controlador, assim, quanto maior a concentração de tolueno, maior a conversão a CO_2 .

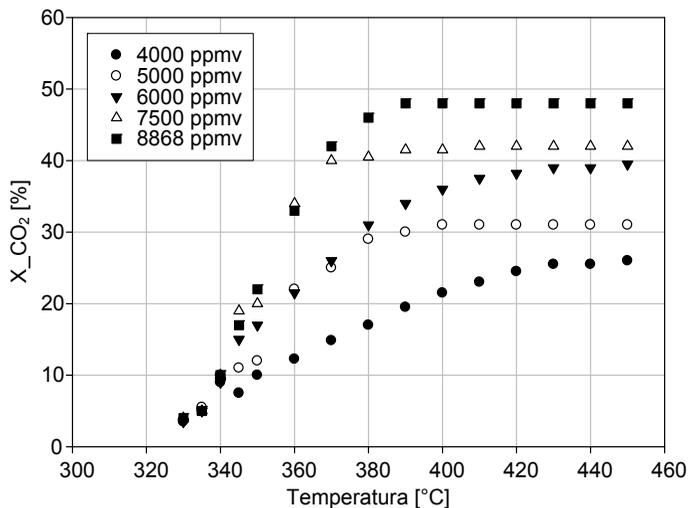


Figura 33: Efeito da concentração de entrada de tolueno (HCat_Mn30; GHSV=30.000 h⁻¹).

5.4.5 Atividade catalítica – Catalisadores trimetálicos

A Figura 34 mostra as curvas de atividade catalítica dos catalisadores trimetálicos preparados neste trabalho.

Verifica-se que óxido de ferro impregnado com dois metais pode ter eficiência catalítica superior a catalisadores somente de óxido de ferro ou bimetálicos, o que implica em menor carga de cada metal a ser impregnado. Além disso, a atividade catalítica do HCat_Mn2,5Ag2,5 foi inferior que a do HCat_Mn2,5Cu2,5 e do HCat_Cu2,5Ag2,5. Os dois últimos tiveram atividade catalítica muito próxima uma da outra sendo que o HCat_Cu2,5Ag2,5 foi levemente mais ativo.

Pode-se comparar a atividade de cada catalisador trimetálico com os catalisadores bimetálicos com mesma carga de metal impregnado. A Figura 35 mostra a comparação do catalisador HCat_Mn2,5Ag2,5 com o HCat_Mn5 e o HCat_Ag5.

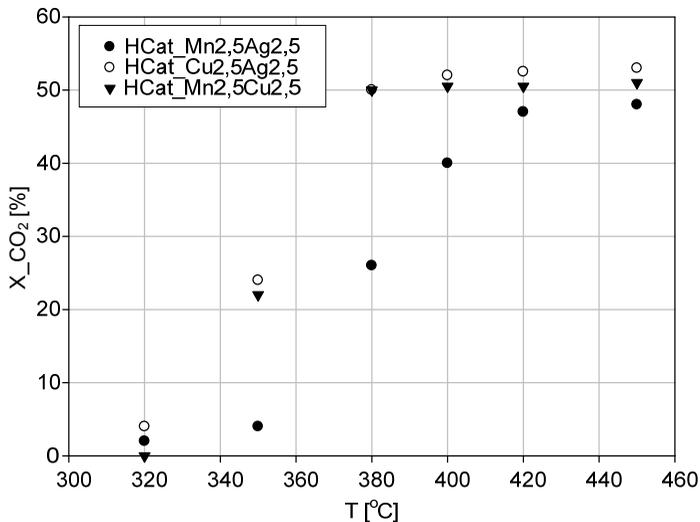


Figura 34: Atividade catalítica catalisadores trimetálicos ($C_{tol_in}=8868$ ppmv; $GHSV = 30.000$ h⁻¹).

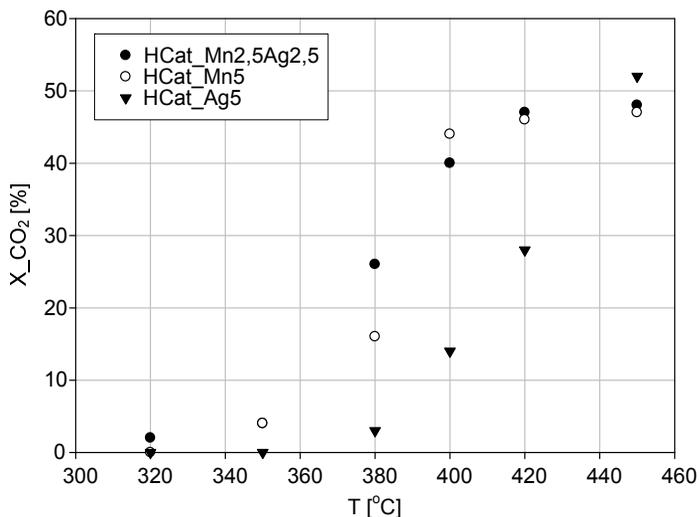


Figura 35: Atividade catalítica catalisadores de óxidos de ferro impregnados com Mn e Ag ($C_{tol_in}=8868$ ppmv; $GHSV = 30.000$ h⁻¹).

Verifica-se que existe um efeito sinérgico na impregnação de dois metais em relação aos seus similares bimetálicos. É possível dizer

que menos massa de cada metal impregnado permite conversões superiores em temperaturas inferiores, ou seja, a região cinética da reação de oxidação catalítica de tolueno ocorre a uma velocidade superior. A 380 °C pode-se observar que as conversões seguem a seguinte ordem decrescente: HCat_Mn2,5Ag2,5 (26%) > HCat_Mn5 (16%) > HCat_Ag5 (3%).

A Figura 36 e a Figura 37 mostram a variação da conversão com a temperatura dos catalisadores trimetálicos HCat_Cu2,5Ag2,5 e HCat_Mn2,5Cu2,5 respectivamente, comparadas com as curvas dos catalisadores bimetálicos com a mesma carga de metal.

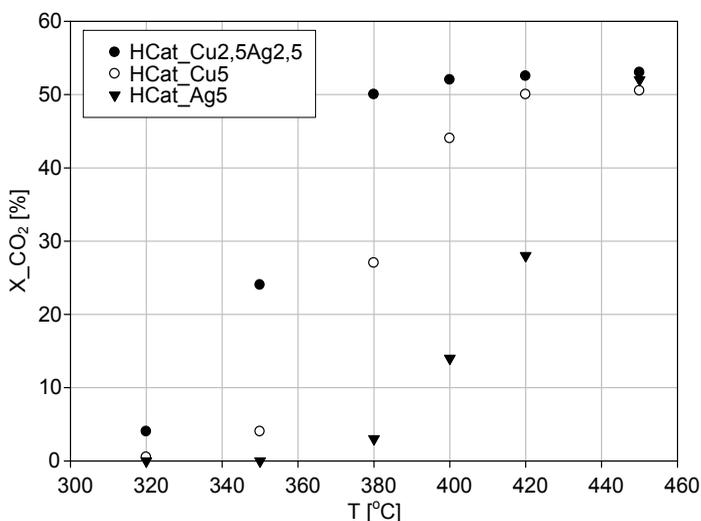


Figura 36: Atividade catalítica catalisadores de óxidos de ferro impregnados com Cu e Ag ($C_{\text{tol_in}}=8868$ ppmv; $\text{GHSV} = 30.000 \text{ h}^{-1}$).

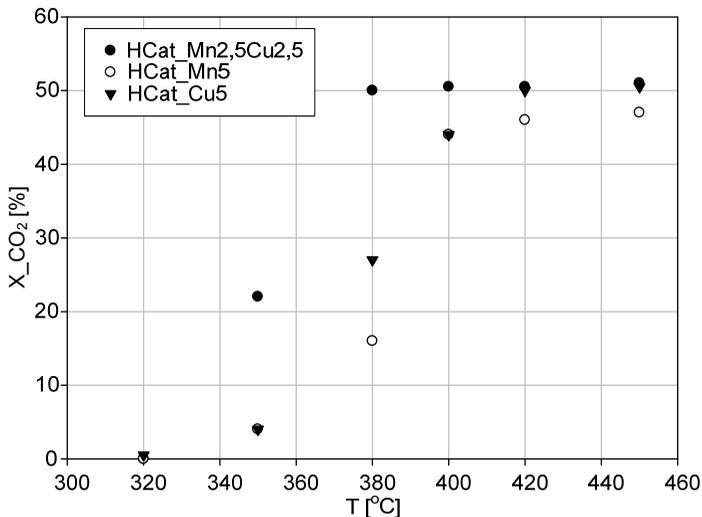


Figura 37: Atividade catalítica catalisadores de óxidos de ferro impregnados com Mn e Cu ($C_{\text{tol_in}}=8868$ ppmv; GHSV = 30.000 h⁻¹).

Observa-se o mesmo efeito sinérgico quando dois metais são impregnados no óxido de ferro, as conversões são maiores em temperaturas inferiores, o que indica que o fato de existir mais tipos de sítios ativos beneficia a atividade catalítica de tolueno. A avaliação do desempenho catalítico de cada catalisador será discutida no item (5.5) a seguir.

5.5 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO CATALÍTICO

O desempenho catalítico dos catalisadores estudados pode ser comparado em termos de temperatura de ignição (T_{ign}), T_{10} e T_{50} , ou seja, temperaturas nas quais conversões de 3, 10 e 50% foram obtidas respectivamente (Ordoñez, *et al.*, 2002; Gandía, *et al.*, 2002; Ribeiro, *et al.*, 2007). As T_{ign} e T_{10} dos catalisadores preparados estão apresentadas na Tabela 14 utilizando GHSV = 30.000 h⁻¹ e $C_{\text{tol_in}} = 8868$ ppmv.

Tabela 14: Desempenho catalítico dos catalisadores.

Catalisador	S_{BET}^a [m ² .g ⁻¹]	T_{ign}^b [°C]	T_{10}^c [°C]
VOCat5050	25	< 280	< 280
PL450	175	340	380
PL600	158	355	380
HCat	70	385	396
HCat_Mn2,5	25	355	380
HCat_Mn5	67	345	372
HCat_Mn7,5	108	345	357
HCat_Mn30	123	320	330
HCat_Cu5	116	340	360
HCat_Zn5	102	410	428
HCat_Ag5	77	380	393
HCat_Mn2,5Cu2,5	123	325	335
HCat_Cu2,5Ag2,5	94	315	330
HCat_Mn2,5Ag2,5	87	340	360
FeMn 1:3 ^d	60	262	285

^a Área superficial BET;

^b Temperatura de ignição: temperatura em que a conversão atinge 3%;

^c Temperatura em que a conversão atinge 10%;

^d Durán, *et al.*, 2009.

A atividade dos catalisadores com 5% em massa de metais impregnados foi observada seguindo a sequência decrescente: HCat_Cu5 > HCat_Mn5 > HCat_Ag5 > HCat > HCat_Zn5. Verifica-se que o catalisador bimetálico obtido com a impregnação do Cu foi o mais ativo e foi o que apresentou maior área superficial, seguido do Mn e da Ag. Porém, a área superficial específica do HCat e do HCat_Zn5 são superiores à do HCat_Ag5, mostrando que não existe a relação entre área superficial e atividade catalítica neste caso.

Avaliando a temperatura de ignição e a T_{10} e comparando os catalisadores preparados pelo método da impregnação com diferentes cargas mássicas de Mn observa-se que a atividade catalítica decresce da seguinte maneira: HCat_Mn30 > HCat_Mn7,5 > HCat_Mn5 > HCat_Mn2,5. A T_{ign} dos HCat_Mn5 e HCat_Mn7,5 foi praticamente a mesma. Porém, a T_{10} do HCat_Mn7,5 foi inferior à do HCat_Mn5 (357 °C e 372 °C respectivamente), concluindo-se que a quantidade de manganês na superfície catalítica influencia na atividade catalítica de maneira crescente com o aumento da carga de Mn impregnada.

Com relação aos catalisadores trimetálicos, verifica-se que a atividade catalítica decresce seguindo a ordem: HCat_Cu_{2,5}Ag_{2,5} > HCat_Mn_{2,5}Cu_{2,5} > HCat_Mn_{2,5}Ag_{2,5}; pois tanto a temperatura de ignição quanto a T₁₀ são superiores para o catalisador trimetálico menos ativo.

As T_{ign} e T₁₀ são maiores do que os valores reportados na literatura, também apresentado na Tabela 14, que variam entre 262 °C e 280 °C respectivamente (Durán, *et al.*, 2009) para a combustão catalítica de tolueno, porém novamente ressalta-se que existem diferenças nas condições experimentais e concentração de entrada de tolueno, além de o próprio catalisador ser diferente. Em suma, a comparação de resultados se torna difícil devido à ampla diversidade de condições experimentais, desde o tipo de reator, até as concentrações de entrada de tolueno.

É, portanto, possível afirmar que os catalisadores preparados neste trabalho, são boas alternativas aos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados a partir de reagentes de pureza analítica; e que o precursor AG obtido do tratamento ativo da DAM pode ser utilizado como matéria-prima desses catalisadores, pois em todos os casos, as temperaturas de ignição foram inferiores à temperatura de auto-ignição do tolueno.

5.6 AVALIAÇÃO CINÉTICA DO HCat_Mn30

5.6.1 Ordem da reação e energia de ativação aparente

Como o catalisador HCat_Mn30 foi aquele que apresentou a atividade catalítica mais alta daqueles preparados neste trabalho, os estudos cinéticos mais detalhados foram realizados para este catalisador.

A equação cinética mais simples é o modelo de velocidade lei de potência. Este modelo é útil para rápidas comparações de comportamentos cinéticos entre catalisadores.

Para a determinação da ordem de reação foram utilizados os resultados já mostrados na Figura 33, porém somente para conversões inferiores a 10% que é a região no qual se pôde considerar o reator diferencial sob condições nas quais, a velocidade da reação é limitada exclusivamente pela cinética intrínseca. A velocidade da reação observada (velocidade de desaparecimento de tolueno) foi calculada

segundo a equação (51), considerando que todo o tolueno converteu a CO_2 .

$$-r_A = \frac{F_{tol_in} - F_{tol}}{W} \quad (51)$$

A partir da equação linearizada da lei de potência (52), considerando que a concentração de oxigênio se manteve praticamente a mesma durante a reação, foi possível determinar a ordem da reação em relação ao tolueno (Figura 38).

$$\ln(-r_A) = \ln(k) + n \cdot \ln(P_{tol}) \quad (52)$$

Verifica-se que a ordem de reação é de aproximadamente 1 em relação ao tolueno, o que era esperado visto que a conversão é independente da concentração de entrada a faixa avaliada. Porém, observou-se que há uma pequena variação da ordem da reação com a temperatura, assim como observado por Hu (2011), que mostrou que a ordem da reação de oxidação de tolueno utilizando catalisador de Cu e Ce, variou entre 0,81-0,9 para temperaturas entre 150 e 200 °C.

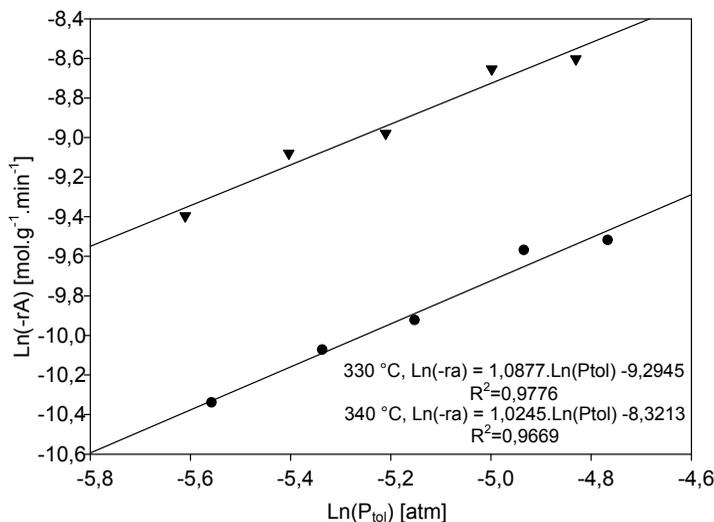


Figura 38: Ordem de reação
(HCat_Mn30; GHSV=30.000 h⁻¹; T = 330 e 340 °C).

Para a determinação da energia de ativação foi considerado o reator de leito fixo, no qual o balanço de material é dado pela equação (53).

$$\frac{d(vC)}{dz} = -r \quad (53)$$

Sendo:

v = velocidade [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$];

C = concentração molar [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$];

z = comprimento do reator [cm];

r = taxa da reação [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$].

Quando a conversão do reagente é baixa, o reator é considerado isotérmico (eq. (54)).

$$v \frac{dC}{dz} = -r \quad (54)$$

Assumindo um grande excesso de oxigênio, a taxa de reação é insensível a pequenas mudanças de concentração, assim pode-se assumir que a taxa é independente da concentração de O_2 obtendo-se a equação (55).

$$v \frac{dC_{(C_7H_8)}}{dz} = -kC_{(C_7H_8)}^n \quad (55)$$

Em que k = velocidade específica da reação [s^{-1}] e n = ordem de reação.

Integrando, obtém-se (56) e (57).

$$\ln \frac{C_{out}}{C_{in}} = -\frac{kz}{v} = -kt_r \quad \text{para } n=1 \quad (56)$$

$$\frac{C_{out}^{1-n}}{1-n} - \frac{C_{in}^{1-n}}{1-n} = -\frac{kz}{v} = -kt_r \quad \text{para } n \neq 1 \quad (57)$$

Sendo que t_r = tempo de residência do tolueno no leito de catalisador [s].

A GHSV é dada por (58).

$$GHSV = 1 / t_r \quad (58)$$

A expressão da taxa de reação é descrita por (59) e (60).

$$\ln \frac{C_{out}}{C_{in}} = - \frac{k}{GHSV} \quad \text{para } n=1 \quad (59)$$

$$\frac{C_{out}^{1-n}}{1-n} - \frac{C_{in}^{1-n}}{1-n} = - \frac{k}{GHSV} \quad \text{para } n \neq 1 \quad (60)$$

Utilizando as equações (59) e (60) foram determinados os k para cada temperatura e cada concentração de entrada de tolueno. Graficando $\ln(k)$ em função de $1/T$ resulta em uma série de linhas cujas inclinações estão diretamente relacionadas com as etapas limitantes da velocidade. Na Figura 39 tem-se o gráfico de Arrhenius para a oxidação de tolueno utilizando o HCat_Mn30 para as concentrações de entrada de tolueno de 4000, 5000, 6000, 7500 e 8868 ppmv, onde se observa claramente as mudanças de mecanismos que ocorrem em função do aumento da temperatura.

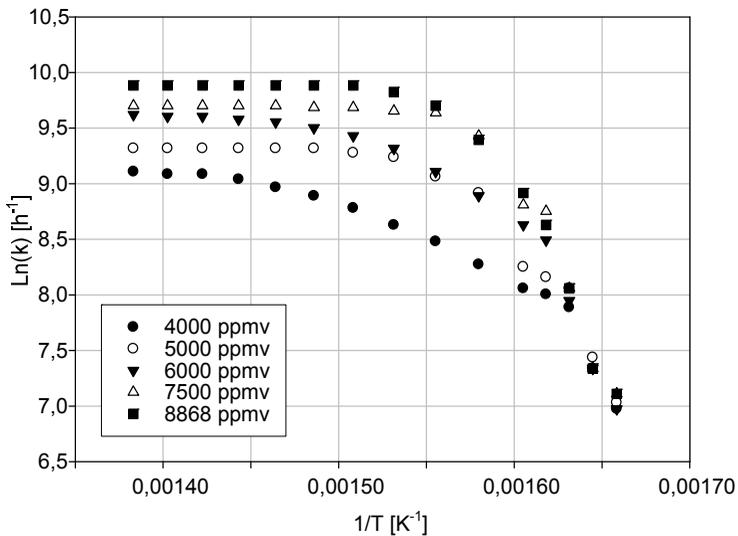


Figura 39: Gráfico de Arrhenius para determinação da energia de ativação.

A Figura 40 mostra, como um exemplo, a identificação da etapa limitante na velocidade da reação.

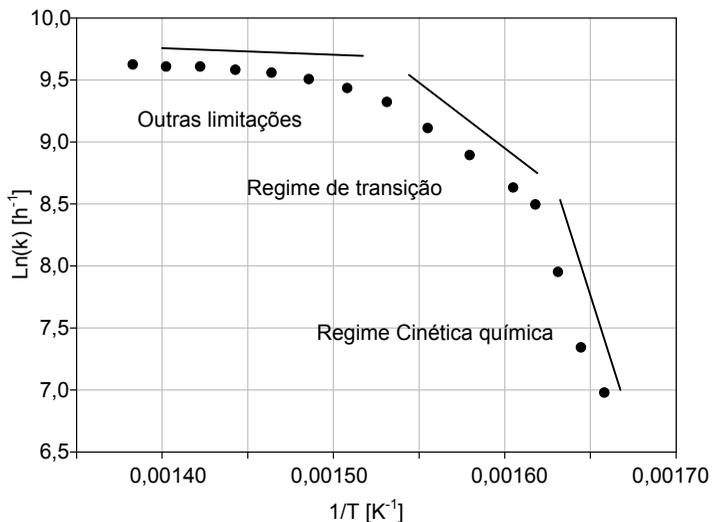


Figura 40: Gráfico de Arrhenius com etapas limitantes da velocidade ($C_{\text{tol_in}} = 6000 \text{ ppmv}$, $\text{GHSV} = 30.000 \text{ h}^{-1}$).

Quando a reação é controlada pela reação química, a transferência de massa dos reagentes para os sítios ativos é rápida e a concentração dos reagentes dentro do catalisador é essencialmente uniforme. Quando o controle é por difusão nos poros, a concentração dos reagentes decresce da periferia externa do catalisador até o centro do mesmo. Se a transferência de massa externa controla, a concentração dos reagentes se aproxima de zero na superfície externa do catalisador (Heck e Farrauto, 2009).

A energia de ativação aparente foi calculada para cada concentração de entrada de tolueno somente nos casos onde a etapa limitante é a cinética intrínseca (Tabela 15).

Tabela 15: Energias de ativação e fatores pré-exponenciais (k_0) aparentes ($n=1$).

$C_{tol\ in}$ [ppmv]	E_a [kJ.mol ⁻¹]	k_0 [h ⁻¹]
4000	177,49	$2,65 \times 10^{+18}$
5000	248,49	$4,05 \times 10^{+24}$
6000	298,81	$8,07 \times 10^{+28}$
7500	290,81	$1,78 \times 10^{+28}$
8868	290,81	$1,78 \times 10^{+28}$

Verifica-se que a energia de ativação aparente variou na faixa de 177 a 299 kJ.mol⁻¹. A dependência da E_a aparente com a concentração inicial de tolueno indica que o mecanismo de reação é muito mais complexo do que o proposto inicialmente nesta tese. Estudos posteriores devem ser conduzidos especialmente para a verificação do efeito dos produtos de reação na cinética de oxidação catalítica.

Não existem muitas publicações tratando da energia de ativação para a oxidação catalítica de tolueno utilizando catalisadores de óxidos de ferro. Os valores da energia de ativação encontrados por Tseng e Chu (2001), que utilizaram catalisador de MnO/Fe₂O₃, por exemplo, situam-se na faixa de 80-150 kJ.mol⁻¹, e as energias de ativação encontradas para o caso do HCat_Mn30, são maiores. A energia de ativação para a oxidação de tolueno utilizando catalisadores de metais nobres, tendem a apresentar energias de ativação inferiores às energias dos catalisadores de metais não-nobres, podendo variar entre 80-100 kJ.mol⁻¹ (He, *et al.*, 2010). Embora o comportamento cinético da oxidação catalítica do tolueno seja bem conhecido e descrito na literatura utilizando baixas concentrações de tolueno, muito pouco foi descrito sobre o comportamento em concentrações elevadas (acima de 4000 ppmv) de

COV (Ordoñez, *et al.*, 2002), sendo este aspecto, uma importante contribuição do presente trabalho.

5.6.2 Limitações por transferência de massa

Para uma avaliação cinética completa de uma reação química envolvendo catalisador e proposição de um modelo, são necessários estudos preliminares para verificar influências e limitações de velocidade devido à transferência de massa externa e difusão interna nos poros. A resistência à transferência de massa externa foi verificada experimentalmente variando-se a velocidade linear (v), mantendo a GHSV. Verificou-se que até a temperatura de 350 °C a influência da transferência de massa externa na velocidade da reação pode ser desprezada, pois a conversão foi independente da mudança da velocidade do gás, como mostra a Figura 41.

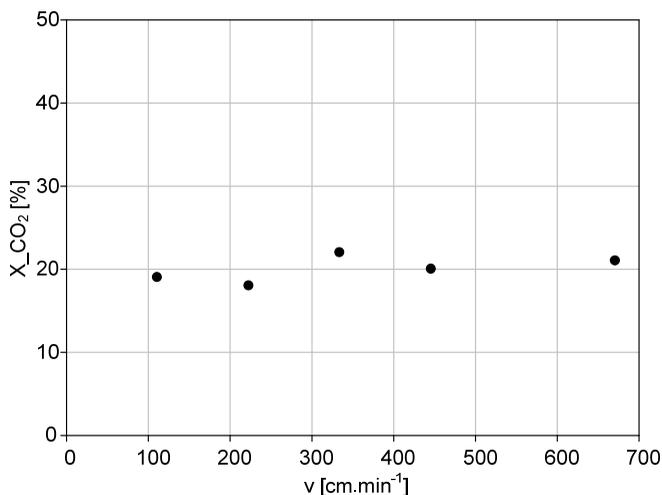


Figura 41: Verificação da influência da transferência de massa externa (350 °C).

A influência das resistências difusionais foi verificada teoricamente utilizando o critério de Weisz-Prater para determinar se a difusão interna era a etapa controladora. O parâmetro de Weisz-Prater

(C_{WP}) é dado pelas equações (61) e (62), e representa a razão entre a velocidade observada pela velocidade de difusão interna (Fogler, 1999).

$$C_{WP} = \frac{-r_a(\text{obs})\rho_{cat}R^2}{D_{eff}C_{As}} \quad (61)$$

$$C_{WP} = \eta \cdot \phi_1^2 \quad (62)$$

Sendo que: η = fator de efetividade interno [adimensional];

ϕ_1 = módulo de Thiele [adimensional].

Assim, se $C_{WP} \ll 1$, não existe limitação difusiva e não há gradiente de concentração no interior da partícula e se $C_{WP} \gg 1$, então a velocidade da reação é controlada pela difusão nos poros.

O fator de efetividade interno também indica a importância da difusão nos poros do catalisador na velocidade da reação, e foi determinado pela equação (63) que é para reação de primeira ordem.

$$\eta = \frac{3}{\phi_1^2}(\phi_1 \coth \phi_1 - 1) \quad (63)$$

O módulo de Thiele é dado por (64), sendo a reação de primeira ordem.

$$\phi_1 = R_p \sqrt{\frac{k_1 \cdot \rho_{cat} \cdot S_{BET}}{D_{eff}}} \quad (64)$$

Sendo que:

R_p = raio da partícula [m];

k_1 = velocidade específica da reação [$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$];

ρ_{cat} = massa específica do catalisador [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$];

S_{BET} = área superficial específica do catalisador [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$];

D_{eff} = difusividade efetiva [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$].

Observando que k_1 é a velocidade específica da reação por unidade de área superficial e é dado por (65). Sendo que k = velocidade específica da reação [s^{-1}].

$$k_1 = \frac{k}{S_{BET} \cdot \rho_{cat}} \quad (65)$$

Para o cálculo da D_{eff} usou-se a relação (Ruthven, 1984) (66), em que a difusividade Knudsen ($D_{Knudsen}$) é dada por (67).

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_{Knudsen}} + \frac{1}{D_{AB}} \quad (66)$$

$$D_{Knudsen} = 9700 \cdot r_{poro} \cdot \sqrt{\frac{T}{MM}} \quad (67)$$

Sendo que:

r_{poro} = raio do poro [cm];

T = temperatura [K];

MM = massa molecular [g.gmol⁻¹];

$D_{Knudsen}$ = difusividade Knudsen [m².s⁻¹];

D_{AB} = difusividade na fase gasosa [m².s⁻¹].

O raio médio do poro (13,8 Å) foi determinado por meio de análise de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K. A densidade do catalisador (4,0 g.cm⁻³) foi medida por meio da análise de picnometria.

A difusividade do sistema binário na fase gasosa (D_{AB}) foi calculada pela equação de Chapman e Enskog (68).

$$D_{AB} = 0,0018583 \sqrt{\frac{T^3 \left(\frac{1}{MM_A} + \frac{1}{MM_B} \right)}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}}} \quad (68)$$

No qual:

σ_{AB} = diâmetro de colisão do sistema binário [Å];

$\Omega_{D,AB}$ = integral de colisão [adimensional].

O diâmetro de colisão do sistema binário e a integral de colisão (Parâmetros de Leonard-Jones para componentes (Bird, *et al.*, 2004)) foram calculados a partir de dados na literatura: $D_{AB} = 8,44 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

a 298 K e 1 atm (Cremasco, 2002; Welty, *et al.*, 1984). Assim tem-se que $\sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{D,AB} = 24,1284 \text{ \AA}^2$, para o sistema ar-tolueno.

O fator de efetividade global indica a influência do transporte de massa interfase e intrafase ocorrendo simultaneamente com a reação química sobre a taxa de reação global. Da mesma maneira do fator de efetividade interno, se Ω próximo de 1, a reação é limitada pela reação na superfície, e se $\Omega < 1$, existem limitações por transferência de massa. Para avaliação do fator de efetividade global (Ω) utilizou-se a equação (69), que é para reação irreversível de primeira ordem.

$$\Omega = \frac{\eta}{1 + \frac{\eta \cdot k_1 \cdot S_{BET} \cdot \rho_b}{k_c \cdot a_c}} \quad (69)$$

Sendo que:

k_c = coeficiente de transferência de massa [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$];

a_c = área externa por unidade de volume do reator [$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$] (70);

ρ_b = massa específica do leito [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$] (71).

$$a_c = \frac{6(1-\phi)}{d_p} \quad (70)$$

$$\rho_b = \rho_{cat}(1-\phi) \quad (71)$$

Para o cálculo do coeficiente de transferência de massa, k_c , foi utilizada a correlação de Frossling (72).

$$Sh = 2 + 0,6 \text{Re}^{1/2} \cdot Sc^{1/3} = \frac{k_c \cdot d_p}{D_{AB}} \quad (72)$$

Sendo que o número de Reynolds (Re) e o número de Schmidt (Sc) são dados por (73) e (74) respectivamente (Fogler, 1999).

$$\text{Re} = \frac{\rho_g \cdot v \cdot d_p}{\mu} \quad (73)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_g \cdot D_{AB}} \quad (74)$$

A densidade do gás (ρ_g) foi calculada considerando gás ideal por (75).

$$\rho_g = \frac{MM.P}{R.T} \quad (75)$$

No qual:

ρ_g = densidade do gás [g.cm^{-3}];

MM = massa molecular [g.gmol^{-1}];

P = pressão total do sistema [atm];

R = constante universal dos gases ideais [$\text{cm}^3.\text{atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$];

T = temperatura [K];

v = velocidade da corrente [m.s^{-1}].

A viscosidade do gás foi calculada a partir da equação de Sutherland (76). Como a concentração de tolueno é relativamente baixa, a viscosidade do gás assumida foi a viscosidade do ar.

$$\mu = 1,73 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{273} \right)^{1,5} \left(\frac{398}{T + 125} \right) \quad (76)$$

No qual:

μ = viscosidade do ar [Pa.s];

T = temperatura [K];

A Tabela 16 mostra os resultados dos cálculos de fatores de transferência de massa: módulo de Thiele, fator de efetividade interno, critério de Weisz-Prater e fator de efetividade global.

Avaliando os fatores de efetividade, e considerando que as resistências podem ser completamente desprezadas quando estes fatores são superiores a 0,95 (Fogler, 1999); verifica-se que para todas as concentrações avaliadas, até a temperatura de 350 °C, estas resistências podem ser desprezadas, confirmando assim a ordem de reação intrínseca igual a 1, e as energias de ativação mostradas na Tabela 15.

A conversão esperada se a velocidade global estivesse sendo limitada totalmente por transferência de massa externa foi calculada através da equação (77) (Fogler, 1999). Espera-se que em temperaturas elevadas, a velocidade da reação se torna muito rápida e o controle da velocidade global passa a ser por transferência de massa externa.

Tabela 16: Fatores relativos à transferência de massa.

T [°C]	4000 ppmv				5000 ppmv				6000 ppmv				7500 ppmv				8868 ppmv			
	ϕ	η	C_{wp}	Ω																
300	0,26	0,99	0,07	0,99	0,27	0,99	0,07	0,99	0,26	1	0,07	1	0,28	0,99	0,08	0,99	0,28	0,99	0,08	0,99
335	0,31	0,99	0,1	0,99	0,33	0,99	0,11	0,99	0,31	0,99	0,1	0,99	0,31	0,99	0,1	0,99	0,31	0,99	0,1	0,99
340	0,41	0,99	0,17	0,99	0,45	0,99	0,2	0,99	0,42	0,99	0,18	0,99	0,45	0,99	0,2	0,99	0,45	0,98	0,2	0,99
345	0,43	0,99	0,19	0,99	0,47	0,98	0,22	0,98	0,55	0,98	0,3	0,98	0,63	0,97	0,39	0,97	0,59	0,98	0,35	0,98
350	0,45	0,98	0,19	0,99	0,49	0,98	0,24	0,98	0,59	0,98	0,34	0,98	0,65	0,97	0,41	0,97	0,69	0,97	0,46	0,97
360	0,49	0,98	0,24	0,98	0,68	0,97	0,45	0,97	0,67	0,97	0,44	0,97	0,88	0,95	0,74	0,95	0,87	0,95	0,72	0,95
370	0,55	0,98	0,29	0,98	0,73	0,96	0,52	0,96	0,75	0,96	0,54	0,96	0,98	0,94	0,9	0,94	1,01	0,94	0,95	0,93
380	0,59	0,98	0,34	0,98	0,79	0,96	0,61	0,96	0,83	0,96	0,66	0,95	0,98	0,94	0,91	0,94	1,07	0,93	1,06	0,93
390	0,63	0,97	0,39	0,97	0,81	0,96	0,62	0,96	0,87	0,95	0,72	0,95	0,99	0,94	0,92	0,94	1,1	0,93	1,11	0,92
400	0,66	0,97	0,43	0,97	0,82	0,96	0,65	0,95	0,9	0,95	0,77	0,95	0,99	0,94	0,92	0,94	1,09	0,93	1,11	0,92
410	0,69	0,97	0,46	0,97	0,82	0,96	0,64	0,95	0,92	0,95	0,8	0,94	0,99	0,94	0,92	0,94	1,09	0,93	1,1	0,92
420	0,71	0,97	0,49	0,97	0,81	0,96	0,64	0,96	0,93	0,95	0,81	0,94	0,99	0,94	0,92	0,94	1,08	0,93	1,09	0,92
430	0,72	0,97	0,5	0,96	0,81	0,96	0,63	0,96	0,94	0,94	0,82	0,94	0,98	0,94	0,91	0,94	1,08	0,93	1,08	0,92
440	0,72	0,96	0,5	0,96	0,81	0,96	0,63	0,96	0,93	0,94	0,83	0,94	0,98	0,94	0,91	0,94	1,08	0,93	1,08	0,93
450	0,72	0,96	0,51	0,96	0,8	0,96	0,62	0,96	0,94	0,94	0,83	0,94	0,98	0,94	0,9	0,94	1,07	0,93	1,07	0,93

$$X = 1 - \exp(k_c \cdot a_c \cdot t_r) \quad (77)$$

Sendo t_r = tempo de residência [s].

A Tabela 17 mostra as conversões medidas e as previstas para a temperatura de 450 °C.

Tabela 17: Conversões medidas e calculadas para limitação da velocidade essencialmente por transferência de massa externa (450 °C).

	X medida [%]	X calculada [%]
4000 ppmv	26	59,34
5000 ppmv	31	59,35
6000 ppmv	39,5	59,35
7500 ppmv	42	59,36
8868 ppmv	48	59,36

Verifica-se que existem outras limitações além da transferência de massa externa, pois as conversões medidas foram inferiores às calculadas. Essas limitações podem ser da própria velocidade da reação químicas ou outros fatores como adsorção/dessorção nos poros. Um estudo mais completo e rigoroso é necessário para descrever todo o processo de oxidação catalítica utilizando o HCat_Mn30, além de se obter um modelo que descreva o processo.

5.6.3 Ajuste de modelos teóricos

Quando a conversão é de até 10% o reator pode ser considerado diferencial e fora do equilíbrio permitindo o estudo da reação em si, sem influência de reações reversas ou transferências de calor e massa. Assim, a velocidade da reação foi calculada por meio da equação (78), para a região no qual a conversão foi menor ou igual a 10%.

$$-r'_{tol} = \frac{F_{tol_in} - F_{tol}}{W_c} \quad (78)$$

Sendo que:

$-r'_{tol}$ = velocidade de desaparecimento de tolueno [$\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$];

F_{tol_in} = fluxo molar de entrada de tolueno [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$];

F_{tol} = fluxo molar de tolueno [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$];

W_c = massa de catalisador [g].

O modelo de potência vem se apresentando adequado para estudos preliminares e está apresentado na equação (79).

$$-r_{tol} = k \cdot P_{tol}^n \quad (79)$$

Sendo que:

k = constante cinética [$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{atm}^{-n}$];

P_{tol} = pressão parcial de tolueno [atm].

Considerando o reator integral, a equação de projeto (80) e substituindo a equação da velocidade da reação tem-se (81).

$$-r_{tol} = F_{tol_in} \cdot \frac{dX}{dW_c} \quad (80)$$

$$W_c = F_{tol_in} \int_0^X \frac{dX}{-r_{tol}} = F_{tol_in} \int_0^X \frac{dX}{k \cdot (P_{tol_in} (1-X))^n} \quad (81)$$

Integrando e isolando X obteve-se (82) e (83).

$$X = 1 - \left[1 - \frac{k \cdot P_{tol_in}^n \cdot W_c \cdot (1-n)}{F_{tol_in}} \right]^{1/(1-n)} \quad \text{para } n \neq 1 \quad (82)$$

$$X = 1 - \exp \left[\left(\frac{-k \cdot P_{tol_in} \cdot W_c}{F_{tol_in}} \right) \right] \quad \text{para } n=1 \quad (83)$$

A velocidade específica, k , segue dependência com a temperatura segundo a equação de Arrhenius.

A equação (82) foi utilizada para ajustar os parâmetros experimentais e as curvas estão apresentadas na Figura 42. Os ajustes foram realizados somente para a faixa de temperatura entre 300 e 350 °C (região em que a velocidade global da reação é limitada pela velocidade

da reação química). Pode-se perceber que são poucos os pontos experimentais, porém o modelo ajustou-se bem para todas as concentrações de entrada de tolueno testadas neste trabalho. Além disso, verifica-se que o fator R^2 aumentou com o aumento da concentração o que mostra que o modelo é mais apropriado para concentrações maiores. Apesar de simples, o modelo aplicado é preciso para a faixa de conversão e temperatura considerada e é útil para comparação com outros catalisadores.

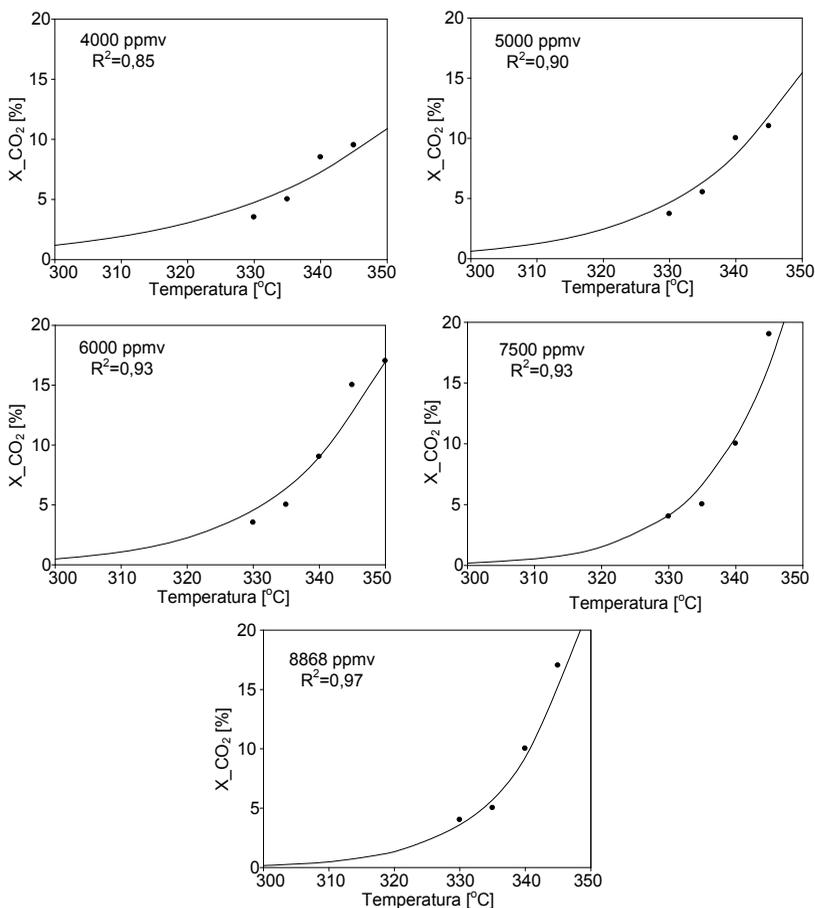


Figura 42: Curvas de ignição para diferentes concentrações de entrada de tolueno (HCat_Mn30; GHSV = 30.000 h⁻¹): As linhas correspondem ao modelo Lei de Potência e os pontos são experimentais.

Os modelos de Langmuir, Eley-Rideal e Mars van Krevelen também foram testados, porém o ajuste resultava em constantes cinéticas negativas o que invalida estes modelos para descrever a oxidação catalítica de tolueno utilizando o HCat_Mn30.

5.7 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS CATALISADORES REAGIDOS

Para a verificação de deposição de coque ou adsorção irreversível de reagente, produtos ou subprodutos da combustão catalítica do tolueno, o catalisador PL450 utilizado previamente em reações de oxidação foi submetido a testes termogravimétricos. A Figura 43 mostra a análise de TGA em atmosfera de N_2 da amostra do catalisador PL450 reagido à temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$ (PL450_450) comparada à análise do PL450 virgem.

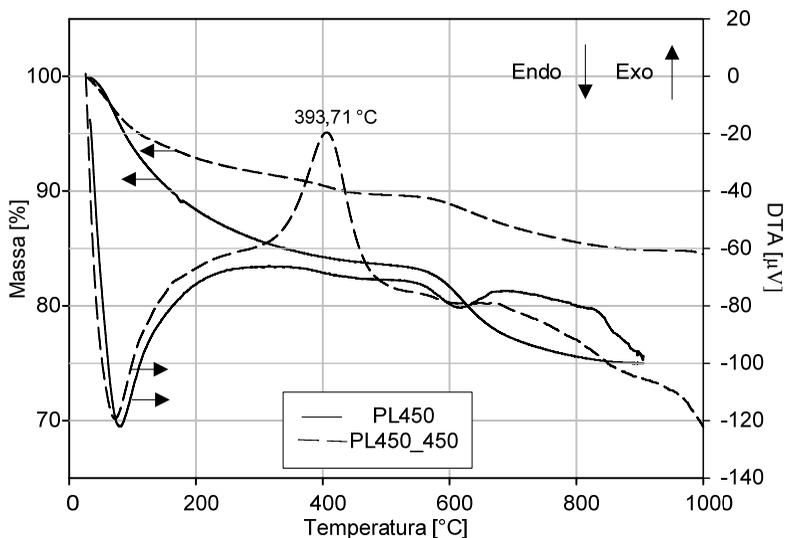


Figura 43: Análise de TGA/DTA em atmosfera de N_2 para o catalisador PL450 reagido a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas, comparado ao catalisador PL450.

O comportamento da análise DTA dos catalisadores que foram utilizados em testes de combustão catalítica foi semelhante, sendo

caracterizado pelo aparecimento de um primeiro pico endotérmico em temperatura inferior a 100 °C (pico 1), um segundo pico exotérmico em temperaturas entre 400 °C e 450 °C (pico 2) e o pico de decomposição de sulfato em temperaturas próximas de 600 °C (pico 3).

Em atmosfera inerte e em oxidante, o comportamento das curvas DTA foi semelhante, aparecendo os mesmos 3 picos. As perdas de massa referentes a cada pico estão apresentadas na Tabela 18, a qual mostra os resultados das análises de TGA do catalisador PL450 reagido isotermicamente nas temperaturas de 300, 350, 400 e 450 °C; em atmosfera inerte e em atmosfera oxidante.

Para as duas atmosferas, as temperaturas de pico e a perda de massa associada a cada pico, não variaram consideravelmente nos catalisadores PL450 utilizados nos testes. O pico exotérmico (pico 2) indica que algum composto sendo ele reagente ou produto da reação ficou adsorvido no catalisador e com o aumento da temperatura este se decompôs ou desorveu gerando uma liberação de energia. Descarta-se a hipótese de ser coque depositado ou combustão do tolueno, pois o pico exotérmico também apareceu em atmosfera inerte.

Tabela 18: Análise de TGA em atmosfera de N₂ e ar sintético das amostras reagidas.

Sólido	Atm.	TP1 ¹	PM1 ²	TP2 ¹	PM2 ²	TP3 ¹	PM3 ²	PM total
PL450	N ₂	90,70	12,35	NA	NA	626,92	10,74	23,09
	ar	80,13	15,78	NA	NA	618,21	9,14	24,92
PL450_300	N ₂	94,35	2,36	428,95	2,30	638,17	1,66	6,32
	ar	84,73	3,29	411,56	2,87	622,30	1,13	7,29
PL450_350	N ₂	80,81	1,99	468,07	0,72	649,86	1,11	3,82
	ar	63,44	2,26	391,48	1,25	613,85	1,27	4,78
PL450_400	N ₂	77,62	6,73	413,09	2,52	621,82	4,79	14,04
	ar	74,23	6,91	402,33	1,71	643,59	3,78	12,40
PL450_450	N ₂	78,11	8,50	417,83	2,86	597,37	5,77	17,13
	ar	67,29	8,38	393,71	3,46	611,38	5,69	17,53

¹Pico: Temperatura do pico DTA [°C];

²PM: perda de massa referente aos picos [%].

A Figura 44 mostra a análise TGA, em atmosfera oxidante, do catalisador HCat_Mn30 depois de submetido à reação de oxidação de

tolueno. Neste caso, a reação foi não isotérmica seguindo condições descritas anteriormente no capítulo Material e Métodos.

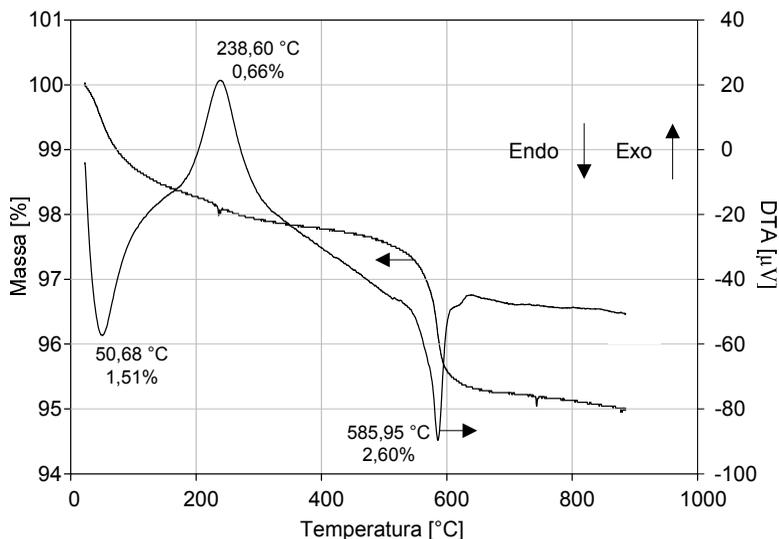


Figura 44: TGA do HCat_Mn30 submetido à reação de oxidação de tolueno (atmosfera oxidante).

Pode-se observar que o catalisador mostrou 3 regiões de perda de massa. A primeira relativa à perda de umidade por contato com a atmosfera na temperatura de 50,68 °C, a segunda região, que apresentou pico exotérmico (238,60 °C), que analogamente com o ocorrido com o PL450, deve-se a tolueno e/ou subprodutos intermediários da reação que estariam adsorvidos, e uma terceira região (585,95 °C), que se refere à perda de massa devido à decomposição do MnO₂.

Os resultados de atividade catalítica do catalisador PL450 mostraram um pico de conversão no início do teste, levantando a hipótese de que o catalisador poderia adsorver o CO₂, que é o produto desejado. Para comprovar o fenômeno, uma análise TGA/DTA foi realizada simulando a reação, porém o catalisador foi submetido à atmosfera de CO₂ na temperatura de 450 °C como explicado no item 4.2.4.

A Figura 45 mostra o resultado da análise de TGA no sólido PL em atmosfera de N₂ e CO₂. Verifica-se que no período inicial o comportamento da curva DTA foi o mesmo apresentado na Figura 20, e,

após entrar no período isotérmico a 450 °C, houve um pequeno aumento na massa (1,18%), isso indica que o sólido adsorve um pouco de N₂.

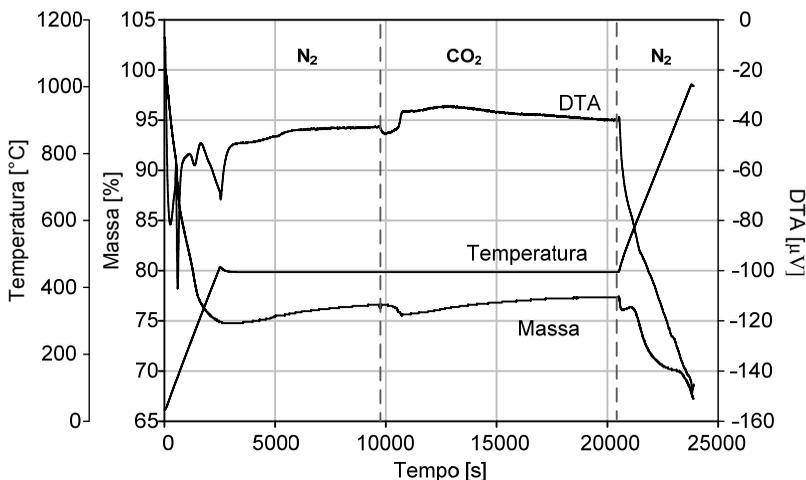


Figura 45: Análise de TGA do PL com atmosferas de N₂ e CO₂.

No momento em que a atmosfera mudou para CO₂, foi observada uma perda de massa de 0,46%, seguida de um acréscimo de 1,67%. Isso mostra que existe, mesmo que em pequena escala, adsorção de CO₂ no catalisador. Na fase final da análise, na qual a temperatura voltou a subir e a atmosfera mudou para N₂, ocorreu uma perda total de massa de 10,13%, que envolve a decomposição de sulfato (8,44%) juntamente com a liberação dos gases adsorvidos (1,67% - 0,458% + 1,18% + 8,44% = 10,83%).

A Figura 46 mostra a análise referente ao HCat_Mn30. No período inicial, analogamente ao PL, ocorreram os mesmos picos de liberação de umidade e água estrutural. A partir do momento em que a análise foi isotérmica, ocorreu uma adsorção insignificante de N₂, seguida de uma perda de massa quando a atmosfera passou a ser CO₂ e uma adsorção de CO₂ (0,4% de aumento de massa), sendo que a massa permaneceu constante durante o tempo restante da análise. O aquecimento final resultou em perda relativa à decomposição do MnO₂ (2,6%) e liberação do CO₂ adsorvido.

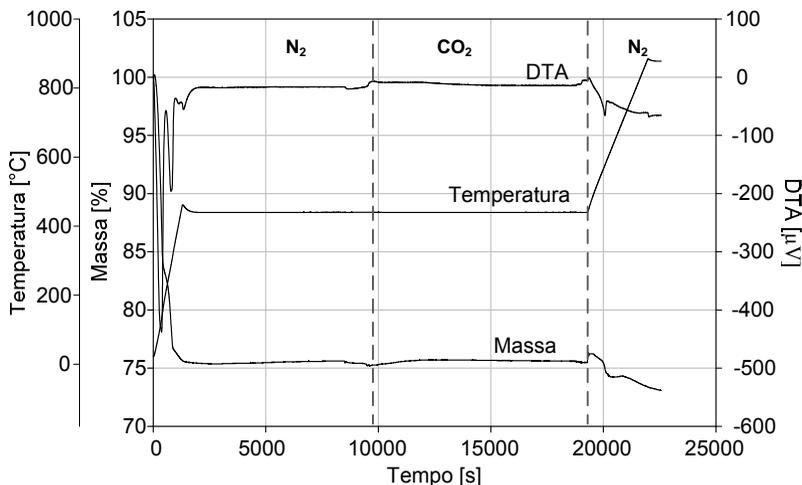


Figura 46: Análise de TGA do HCat_Mn30 com atmosferas de N₂ e CO₂.

5.8 ESTABILIDADE DOS CATALISADORES

A estabilidade dos catalisadores foi avaliada durante 3 horas em condições isotérmicas. A Figura 47 mostra a estabilidade dos catalisadores PL450, HCat e VOCat5050 em testes de oxidação catalítica para a concentração de entrada de tolueno de 8868 ppmv e temperaturas de reação isotérmica de 450 °C para o PL450 e o HCat; e 350 °C para o VOCat5050.

Pode-se observar que a conversão à CO₂ oscila com o tempo, no entanto, a média tende a ser constante. O fenômeno oscilatório é frequentemente associado à oxidação de compostos que não desorveram e permaneceram presos nos poros do catalisador durante a reação (Legodi e de Waal, 2007; Tsou, *et al.*, 2003). Além disso, o controle de temperatura é do tipo ON/OFF, sendo que a oscilação da conversão era sincronizada com as oscilações na temperatura.

Verifica-se que o catalisador comercial VOCat5050 em 60 min atinge conversão a CO₂ superior a 90% logo atingindo 100% de conversão a CO₂ e se manteve constante por todo o período até os 180 min.

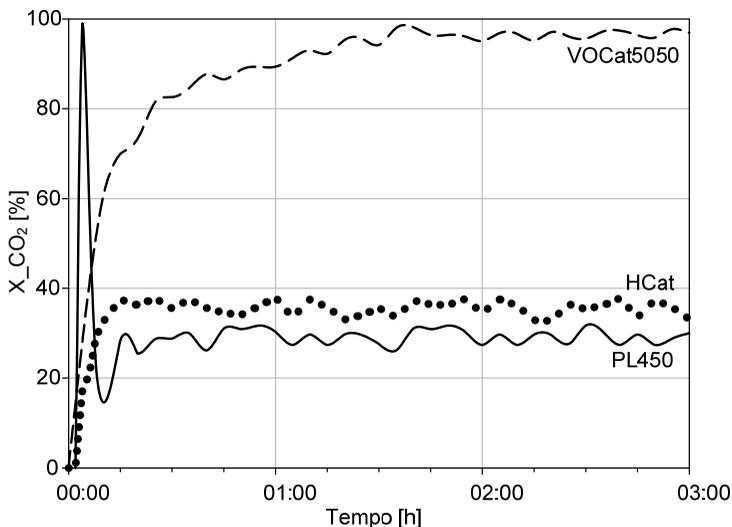


Figura 47: Estabilidade dos catalisadores VOCat5050, PL450 e HCat durante reação isotérmica (350, 450 e 450 °C respectivamente).

Com relação a metais nobres, alguns autores apontam uma pequena perda de atividade nas primeiras 5 horas de operação em catalisadores de platina, seguido de estabilidade por pelo menos 50 horas. Segundo Burch e Loader (1994), esse comportamento acontece devido a uma oxidação parcial das partículas de platina. Hwang e Yeh, (1999), defendem que dependendo da temperatura de operação, três espécies de platina coexistem além da platina metálica. Como exemplo a Pt, como Pt/Al_2O_3 , em condições oxidantes pode se apresentar como PtO , PtO_2 e $PtAl_2O_4$ e essas três espécies são essencialmente inativas. Hurtado *et al.* (2004) reportou o mesmo acontecimento na oxidação de metano em diversas condições. Esta desativação também ocorreu para o catalisador bi-metálico Pd-Pt com uma pequena desativação nas primeiras 2 h de processo seguida de uma desativação contínua.

Já o catalisador PL450 logo em 5 min de reação apresenta um pico de 100% de conversão completa diminuindo até atingir em média 30% em aproximadamente 20 min, mantendo-se constante até o final dos 180 min.

O catalisador HCat teve comportamento semelhante ao catalisador comercial, porém atingindo o máximo de conversão

(aproximadamente 35%) em 15 min, mantendo-se constante até o final dos 180 min. O mesmo comportamento para catalisadores contendo ferro é observado na literatura porém com conversões muito superiores (90-100%) (Albonetti, *et al.*, 2010).

Poucos estudos, entretanto, reportam a estabilidade do catalisador em testes de longa duração. Por este motivo, neste trabalho foi realizado um teste com duração de 24 h utilizando o catalisador HCat_Mn30 ($C_{\text{tol, in}} = 8868$ ppmv; $\text{GHSV} = 30.000 \text{ h}^{-1}$). Os resultados são mostrados na Figura 48.

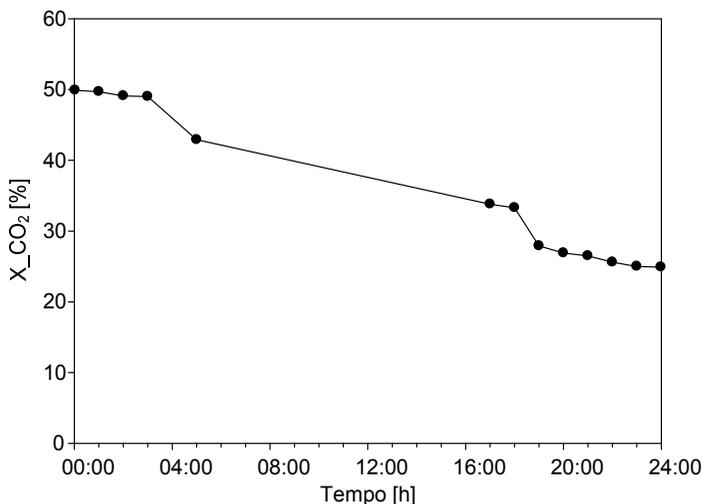


Figura 48: Estabilidade do catalisador HCat_Mn30.

Observa-se que em 3 horas de teste contínuo o catalisador manteve-se estável, mas após 4 horas de reação há uma progressiva perda de atividade, que tem sido atribuída na literatura à progressiva desativação causada pela adsorção de água (produto da reação) nos sítios ativos do catalisador (Gandía, *et al.*, 2002).

6 CONCLUSÕES

Um catalisador comercial, VOCat5050, foi utilizado a fim de comparação de eficiência de atividade catalítica, e, por meio dos resultados de atividade deste, foi possível confirmar a funcionalidade do aparato experimental.

Dois sólidos precursores foram utilizados para a preparação dos catalisadores: PL (goetita) e AG (goetita acicular).

Foram preparados dois catalisadores de óxidos de ferro, que tiveram como precursor o sólido PL: PL450 e PL600. A partir do precursor AG foram preparados 11 catalisadores sendo eles: HCat, HCat_Mn5, HCat_Cu5, HCat_Ag5, HCat_Zn5, HCat_Mn2,5, HCat_Mn7,5, HCat_Mn30, HCat_Mn2,5Cu2,5, HCat_Mn2,5Ag2,5 e HCat_Cu2,5Ag2,5. A preparação do PL450 e do PL600 foi por meio do tratamento térmico do PL a 450 °C e 600 °C respectivamente. A preparação dos catalisadores a partir do AG foi por meio de impregnação via úmida do segundo e/ou terceiro metal seguido e tratamento térmico a 450 °C.

Todos os catalisadores e seus precursores foram caracterizados por meio de análises de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análises termogravimétricas. O PL, o PL450 e o PL600 foram também caracterizados por meio de espectroscopia fotoeletrônica de raios X.

A análise de área BET mostrou que a área superficial dos catalisadores preparados são superiores à área do VOCat5050, o mesmo acontece para o volume de microporos. As isotermas de adsorção podem ser classificadas como do tipo II, ou seja, típicas para sólidos não porosos ou macroporosos com presença de poucos microporos. Somente o VOCat, o PL e os catalisadores PL450 e PL600 apresentaram histerese, que mostram que sólido PL e o catalisador PL450 apresentam poros cilíndricos classificados como H3 e o PL600 e o VOCat5050 apresentam poros no formato de fendas classificados como H1. O sólido AG teve área superficial específica BET ($67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) inferior ao PL ($175 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

As análises de DRX mostraram que sólido PL apresenta picos de goetita com menos intensidade e de Ca(SO₄) com maior intensidade e com o tratamento térmico a 450 °C e a 600 °C verifica-se que os picos de sulfato diminuíram e os de óxido de ferro representam somente a fase (hematita) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Os difratogramas do AG mostraram que existe somente a goetita como fase cristalina e o tratamento térmico que deu origem ao HCat resultou em um catalisador com somente hematita como fase cristalina. Os catalisadores bimetálicos e trimetálicos apresentaram fase somente referente à hematita, pelo motivo de a quantidade impregnada ter sido pequena e mostrando que a dispersão dos metais impregnados foi boa. Somente o HCat_Mn30 apresentou picos referentes à presença de MnO_2 .

As análises de MEV mostraram que morfologia do PL, PL450 e PL600 não é bem definida mostrando partículas irregulares e aglomeradas e o precursor AG é formado por partículas aciculares homogêneas, porém aglomeradas. As partículas do AG foram medidas e apresentaram tamanho de 66,7 x 427,5 nm, confirmando serem nanopartículas. A morfologia dos catalisadores preparados a partir do AG foi a mesma com exceção do HCat_Ag5 e do HCat_Mn30. O HCat_Ag5 apresentou morfologia menos uniforme e mais aglomerada, e o HCat_Mn30 apresentou aglomerados maiores e menos definidos provavelmente pela quantidade de manganês impregnada.

As análises de EDS mostram que o precursor PL e os catalisadores preparados a partir deste, apresentaram presença de enxofre e cálcio. A análise do AG mostrou concentração de 82,9% de ferro e os catalisadores bimetálicos mostraram composição condizente à calculada para a preparação, mostrando uma boa dispersão dos metais impregnados.

As análises XPS dos catalisadores PL450 e PL600 mostraram a presença de sulfato na superfície além de mostrar energias de ligação do ferro que mostram que em sua quase totalidade o ferro está no estado de oxidação Fe^{3+} . O espectro do O(1s) foi separado pelo método de Gauss e verificou-se que nas amostras analisadas existe presença de O^{2-} , que caracteriza a ligação do composto Fe_2O_3 e a presença de OH^- que é proveniente da goetita e a água na superfície. Verificou-se que o sólido precursor PL, era composto de 91% goetita e umidade e os catalisadores PL450 e PL600 mostraram uma redução da presença de OH^- mostrando que na superfície a goetita passou para hematita.

A atividade catalítica dos catalisadores PL450 e PL600 mostrou que a utilização do PL450 resulta em conversões a CO_2 maiores que o PL600 sendo que a maior conversão a CO_2 se dá na temperatura de reação de 450 °C e é de 27%. A conversão a CO_2 de tolueno utilizando o catalisador PL600 resultou em 17% mantendo-se constante nas temperaturas superiores a 400 °C. A avaliação do desempenho catalítico

quanto à temperatura de ignição e a T_{10} , mostrou que o PL450 é mais ativo que o PL600.

A influência da concentração de entrada de tolueno na atividade do PL450 foi verificada e concluiu-se que a atividade do catalisador melhora com o aumento da concentração de tolueno, o que é atípico quando se trata de combustão catalítica de COV, isso pode indicar a possibilidade de competição de sítios ativos entre reagentes e produtos ou somente entre reagentes.

O HCat apresentou um aumento na atividade, alcançando aproximadamente 32% de conversão de tolueno a CO_2 e verificou-se que a $380\text{ }^\circ\text{C}$ a conversão de tolueno foi inferior a 5%. Apesar de a conversão não atingir 100%, nenhuma formação de CO foi verificada.

O estudo da influência da velocidade espacial no HCat, resultou em um aumento da conversão de tolueno a CO_2 , com o aumento da GHSV.

A influência da concentração de O_2 na atividade catalítica foi somente estudada para o HCat e mostrou que quando a concentração de oxigênio é superior a 15%, não ocorre interferência na atividade catalítica.

A atividade dos catalisadores bimetálicos, HCat_X5, foi avaliada e foi verificada seguindo a ordem decrescente, da melhor para a pior atividade: HCat_Cu5 > HCat_Mn5 > HCat_Ag5 > HCat_Zn5. A conversão nas temperaturas testadas para o HCat_Zn5, foi inferior comparada a todos os demais catalisadores preparados neste trabalho.

A quantidade de manganês impregnado foi avaliada e verificou-se que o aumento da quantidade de manganês aumentou a atividade do catalisador. A avaliação do desempenho destes catalisadores mostrou a seguinte ordem decrescente de atividade: HCat_Mn30 > HCat_Mn7,5 > HCat_Mn5 > HCat_Mn2,5.

O efeito da GHSV na atividade catalítica do HCat_Mn30 (8868 ppmv) foi estudado e verificou-se que em conversões inferiores a 20%, a GHSV não influenciou no resultado, porém acima de 20% o aumento da GHSV provocou um aumento na conversão mostrando que pode existir interferência da transferência de massa externa sobre a velocidade da reação. Para GHSV superiores a 30.000 h^{-1} , observou-se que não houve mudança nas conversões medidas em toda a faixa de temperatura estudada. Do ponto de vista prático, os catalisadores HCat e HCat_Mn30 são úteis para a combustão de tolueno em elevadas velocidades espaciais.

O efeito da concentração de entrada de tolueno foi estudado para o HCat_Mn30 e da mesma forma que para o PL450, o aumento da

concentração de entrada de tolueno proporcionou um aumento da conversão. Esse comportamento é atípico quando comparado com o comportamento descrito na literatura para a oxidação catalítica de COV, e, pode estar relacionado com interações entre as moléculas de COV com a superfície do catalisador e a concentração de tolueno na superfície pode ser um fator controlador.

Em se tratando dos catalisadores trimetálicos, verificou-se que o óxido de ferro impregnado com dois metais pode ter eficiência catalítica superior a catalisadores somente de óxido de ferro ou bimetálicos, o que indica sinergia entre as fases ativas. Verificou-se também que a atividade catalítica decresce seguindo a ordem: HCat_Cu_{2,5}Ag_{2,5} > HCat_Mn_{2,5}Cu_{2,5} > HCat_Mn_{2,5}Ag_{2,5}.

A cinética de reação foi avaliada para o catalisador HCat_Mn30 que se mostrou mais ativo dentre os preparados neste trabalho. Foi possível concluir que a ordem de reação foi de 1,09 para temperatura de 330 °C e de 1,02 para temperatura de 340 °C.

A energia de ativação para a região controlada pela reação química foi determinada para as concentrações de entrada de tolueno testadas e verificou-se que elas variam entre 177 e 291 kJ.mol⁻¹. Esses valores são superiores aos encontrados na literatura para catalisadores que são utilizados para o mesmo processo, porém deve-se levar em conta que as concentrações testadas são elevadas e pouco se sabe sobre o comportamento dos catalisadores nesta faixa de concentração de tolueno.

As possíveis limitações por transferência de massa foram determinadas a partir do fator de efetividade interno, critério de Weisz-Prater e fator de efetividade global, para todas as concentrações de entrada de tolueno testadas e toda a faixa de temperatura. Os resultados mostraram que até a temperatura de 350 °C, as limitações podem ser desprezadas.

Para ajuste dos modelos teóricos, foram utilizados os modelos de Eley-Rideal, Langmuir, Mars van Krevelen e o modelo de Potência, porém somente o modelo de Potência se ajustou aos resultados experimentais.

As estabilidades dos catalisadores VOCat5050, PL450 e HCat foram avaliadas e foram boas durante o tempo de reação de 3 horas, além disso, ocorreu repetibilidade dos resultados mostrando a confiabilidade do aparato experimental.

A estabilidade do HCat_Mn30 foi testada por 24 horas e verificou-se que nas primeiras 4 horas o catalisador se mantém estável e

na sequência começa a perder atividade gradativamente chegando a perder aproximadamente 50% no final das 24 horas.

Em suma, os catalisadores preparados neste trabalho, especialmente os catalisadores que tiveram como precursor a goetita acicular, são boas opções para uso em processos de destruição de COV, visto que a origem desses catalisadores foi a matéria-prima produzida do tratamento de uma grande fonte poluidora.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Preparar catalisadores bimetálicos e trimetálicos utilizando precipitação direta;
- Impregnar as nanopartículas de óxidos de ferro em suportes monolíticos;
- Avaliar formação de compostos intermediários;
- Preparar catalisadores mistos de Fe_2O_3 com CeO_2 , TiO_2 , entre outros de forma a diminuir a T_{10} ;
- Avaliar os catalisadores para uma aplicação específica tal como os gases de combustão de veículos com motor de combustão interna, avaliando o CO, C_xH_y , dioxinas, etc.;
- Fazer testes de oxidação com CO e outros hidrocarbonetos;
- Propor modelos cinéticos a partir de dados experimentais com misturas gasosas contendo CO, CO_2 , H_2O , SO_x , NO_x e possível envenenamento e perda de atividade.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBONETTI, S. *et al.* *Catalytic combustion of toluene over cluster-derived gold/iron catalysts.* Applied Catalysis A: General, v. 372, p. 138-146, 2010.

ANTUNES, A. P., *et al.* *Catalytic oxidation of toluene over CuNaHY zeolites Coke formation and removal.* Applied Catalysis B: Environmental, v. 33, p. 149-164, 2001.

ARNONE, S., *et al.* *Catalytic combustion of methane over transition metal oxides.* Natural gas conversion V Studies in Surface Science and Catalysis, v. 119 A, p. 65-70, 1998.

ARONNIEMI, M., SAINIO, J., LAHTINEN, J. *XPS study on the correlation between chemical state and oxygen-sensing properties of an iron oxide thin film.* Applied Surface Science, v. 253, p. 9476-9482, 2007.

BAEK, S-W., KIM, J-R., SON-KI, S. *Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC's by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites.* Catalysis Today, v. 93-95, p. 575-581, 2004.

BARRESI, A.A., BALDI, G. *Deep catalytic oxidation of aromatic hydrocarbon mixtures: reciprocal inhibition effects and kinetics.* Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 33, p. 2964-2974, 1994.

BERTINCHAMPS, F., GRÉGOIRE, C., GAIGNEAUX, E.M. *Systematic investigation of supported transition metal oxide based formulations for the catalytic oxidative elimination of (chloro)-aromatics. Part I: Identification of the optimal main active phases and supports.* Applied Catalysis B: Environmental, v. 66, p. 1-9, 2006.

BIRD, R.B., STEWART, W.E., LIGHTFOOT, E.N. *Fenômenos de Transporte.* 2ª edição, LTC, Rio de Janeiro, 2004.

BURCH, R., LOADER, P.K. *Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ for the combustion of methane at low concentrations.* Applied Catalysis B: Environmental, v. 5, p. 149-164, 1994.

BURCH, R., LOADER, P.K., URBANO, F.J. *Some aspects of hydrocarbon activation on platinum group metal combustion catalysts*. Catalysis Today, v. 27, p. 243-248, 1996.

BURGOS, N., PAULIS, M., ANTXUSTEGI, M., MONTES, M. *Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al₂O₃/Al monoliths*. Applied Catalysis B: Environmental, v. 38, p. 251-258, 2002.

CHENG, S., JANG, J.H., DEMPSEY, B.A., LOGAN, B.E. *Efficient recovery of nano-sized iron oxide particles from synthetic acid-mine drainage (AMD) water using fuel cell technologies*. Water Research, v. 45, p. 303-307, 2011.

CORNELL, R.M., SCHWERTMANN, U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. 2ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

CORREA, W.L. *Contribuição para a síntese de diamante com dopagem de boro, nitrogênio ou enxofre*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Campinas-SP, 2004.

CREMASCO, M.A. *Fundamentos de transferência de massa*. 2^a edição. Campinas: Unicamp, 2002.

DURÁN, F. G. *et. al.*, *Manganese and iron oxides as combustion catalysts of volatile organic compounds*. Applied Catalysis B: Environmental, v. 92, p. 194-201, 2009.

ESCOBAR, G.P., BEROY, A.Q., IRITIA, M.P.P., HUERTA, J.H. *Kinetic study of the combustion of methyl-ethyl ketone over α -hematite catalyst*. Chemical Engineering Journal, v. 102, p. 107–117, 2004.

EU VOC DIRECTIVE (2004/42/CE). *Limitation on emissions on VOC due to use of organic solvents in certain activities and installations*. European Union, 2004.

EVERAERT, K., BAEYENS, J. *Catalytic combustion of volatile organic compounds*. Journal of Hazardous Materials, v. B109, p. 113-139, 2004.

- FLOREA, M. *et al.* *Total oxidation of toluene on ferrite-type catalysts.* Catalysis Today, v. 141, p. 361-366, 2009.
- FOGLER, H.S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas.* 3ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.
- FUJIMOTO, K., RIBEIRO, F., AVALOS-BORJA, H.M., IGLESIA, J. *Structure and reactivity of PdO_x/ZrO₂ catalysts for methane oxidation at low temperatures.* Journal of Catalysis, v. 179, p. 431-442, 1998.
- GANDÍA, L.M., GIL, A., KORILI, S.A. *Effects of various alkali-acid additives on the activity of a manganese oxide in the catalytic combustion of ketones.* Applied Catalysis B: Environmental, v. 33, p. 1-8, 2001.
- GANDÍA, L.M., VICENTE, M.A., GIL, A. *Complete oxidation of acetone over manganese oxide catalysts supported on alumina- and zirconia- pillared clays.* Applied Catalysis B: Environmental, v. 38, p. 295-307, 2002.
- GANGWAL, S.K. *et al.* *Kinetics and selectivity of deep catalytic oxidation of n-hexane and benzene.* Applied Catalysis, v. 36, p. 231-247, 1988.
- GARETTO, T.F., ASPESTEGUÍA, C.R. *Oxidative catalytic removal of hydrocarbons over Pt/Al₂O₃ catalysts.* Catalysis Today, v. 62, p. 189-199, 2000.
- GAUR, V., SHARMA, A., VERMA, N. *Catalytic oxidation of toluene and m-xylene by activated carbon fiber impregnated with transition metals.* Carbon, v. 43, p. 3041-3053, 2005.
- HE, C., LI, P., CHENG, J., HAO, Z-P., XU, Z-P. *A comprehensive study of deep catalytic oxidation of benzene, toluene, ethyl acetate, and their mixtures over Pd/ZSM-5 catalyst: mutual effects and kinetics.* Water Air Soil Pollution, v. 209, p. 365-376, 2010.
- HECK, R.M., FARRAUTO, R.J. *Catalytic air pollution control: commercial technology.* 3rd edition, John Wiley and Sons Inc., NJ, 2009.

HU, C. *Catalytic combustion kinetics of acetone and toluene over $Cu_{0.13}Ce_{0.87}O_y$ catalyst*. Chemical Engineering Journal, v. 168, p. 1185-1192, 2011.

HURTADO, P., ORDOÑEZ, S., VEGA, A., DÍEZ, F.V. *Catalytic combustion of methane over commercial catalysts in presence of ammonia and hydrogen sulphide*. Chemosphere, v. 55, p. 681-689, 2004.

HWANG, C-P., YEH, C-T. *Platinum-oxide species formed on progressive oxidation of platinum crystallites supported on silica and silica-alumina*. Journal of Catalysis, v. 182, p. 48-55, 1999.

IUPAC, *Recommendations for the characterization of porous solids*. Pure and Applied Chemistry, v. 66, p. 1739-1758, 1994.

JOHNSON, D. B., HALLBERG, K. B. *Acid mine drainage remediation options: a review*. Science of The Total Environment, v. 338, p. 3-14, 2005.

KAIRIES, C.L., CAPO, C.L., WATZLAF, G.R. *Chemical and physical properties of iron hydroxide precipitates associated with passively treated coal mine drainage in the Bituminous regions of Pennsylvania and Maryland*. Applied Geochemistry, v. 20, p. 1445-1460, 2005.

KALIN, M., FYSON, A., WHEELER, W.N. *The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage*. Science of The Total Environment, v. 366, p. 395-408, 2006.

KHAN, F. I., GHOSHAL, A. K. *Removal of volatile organic compounds from polluted air*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, v. 13, p. 527-545, 2000.

KIRBY, C.S, DECKER, S.M., MACANDER N.K. *Comparison of color, chemical and mineralogical compositions of mine drainage sediments to pigment*. Environmental Geology, v. 37, p. 243-254, 1999.

KIM, S.C. *The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide*. Journal of Hazardous Materials, v. B91, p. 285-299, 2002.

KIM, J.J., KIM, S.J., TAZAKI, K. *Mineralogical characterization of microbial ferrihydrite and schwertmannite, and non-biogenic Al-sulfate precipitates from acid mine drainage in the Donghae mine area, Korea.* Environmental Geology, v. 42, p. 19-31, 2002.

KIM, S.C., SHIM, W.G. *Influence of physicochemical treatments on iron-based spent catalyst for catalytic oxidation of toluene.* Journal of Hazardous Materials, v. 154, p. 310-316, 2008.

KUCHEROV, A.V., HUBBARD, C.P., KUCHEROVA, N., SHELEF, M. *Stabilization of the ethane oxidation catalytic activity of Cu-ZSM-5.* Applied Catalysis B: Environmental, v. 7, p. 285-298, 1996.

LEGODI, M.A., DE WAAL, D. *The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste.* Dyes and Pigments, v. 74, p. 161-168, 2007.

LI, P., MISER, D.E., RABIEI, S., YADAV, R.T., HAJALIGOL, M.R. *The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles.* Applied Catalysis B: Environmental, v. 43, p. 151-162, 2003.

LI, W.B., CHU, W.B., ZHUANG, M., HUA, J. *Catalytic oxidation of toluene on Mn-containing mixed oxides prepared in reverse microemulsions.* Catalysis Today, v. 93-95, p. 205-209, 2004.

LI, W.B., WANG, J.X., GONG, H. *Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts.* Catalysis Today, v. 148, p. 81-87, 2009.

LI, W.B., ZHUANG, M., WANG, J.X. *Catalytic combustion of toluene on Cu-Mn/MCM-41 catalysts: Influence of calcinations temperature and operating conditions on the catalytic activity.* Catalysis Today, v. 137, p. 340-344, 2008.

MADEIRA, V. S. *Aproveitamento de resíduos da mineração de carvão para a fabricação de produtos com elevado valor agregado.* Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Florianópolis-SC, 2010.

MARCELLO, R.R., GALATO, S., PETERSON, M., RIELLA, H.G., BERNARDIN, A.M. *Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge*. Journal of Environmental Management, v. 88, p.1280-1284, 2008.

MORALES-TORRES, S., PÉREZ-CADENAS, A.F., KAPTEIJN, F., CARRASCO-MARÍN, F., MOLDONADA-HÓDAR, F.J., MOULIJN, J.A. *Palladium and platinum catalysts supported on carbon nanofiber coated monoliths for low-temperature combustion of BTX*. Applied Catalysis B: Environmental, v. 89, p. 411-419, 2009.

NOGUEIRA, F.G.E. *et al.* *Catalysts based on Clay and iron oxide for oxidation of toluene*. Applied Clay Science, v. 51, p. 385-389, 2011.

OJALA, S. *Catalytic oxidation of volatile organic compounds and malodorous organic compounds*. Faculty of Technology, Department of Process and Environmental Engineering, University of Oulu, Finland. Oulu University Press, 2005.

OKUMURA, K., KOBAYASHI, T., TANAKA, H., NIWA, M. *Toluene combustion over palladium supported on various metal oxide supports*. Applied Catalysis B: Environmental, v. 44, p. 325-331, 2003.

ORDÓÑEZ, S., BELLO, L., SASTRE, H., ROSAL, R., DÍEZ, F.V. *Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on γ -alumina catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, v. 38, p. 139-149, 2002.

OZÇELIK, Z., SOYLU, G. S. P., BOZ, I. *Catalytic combustion of toluene over Mn, Fe and Co-exchanged clinoptilolite support*. Chemical Engineering Journal, v. 155, p. 94-100, 2009.

PAPAEFTHIMIOU, P., IOANNIDES, T., VERYKIOS, X.E. *Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over group VIII metal catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, v. 13, p. 175-184, 1997.

PARK, P. W., LEDFORD, J. S. *The influence of surface structure on the catalytic activity of alumina supported copper oxide catalysts: Oxidation of carbon monoxide and methane*. Applied Catalysis B: Environmental, v. 15, p. 221-231, 1998.

PERRY, R.H., GREEN, D.W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

POPOVA, M., SZEGEDI, A., CHERKEZOVA-ZHELEVA, C., MITOV, I., KOSTOVA, N., TSONCHEVA, T. *Toluene oxidation on titanium- and iron-modified MCM-41 materials*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 226-232, 2009.

Publicly Available Specification. Vocabulary – Nanoparticles. PAS71:2005, British Standards, UK.

QUANTACHROME, *An Introduction to BET Theory*, Quantachrome Corporation Catalogue, p. 4-6, 2000.

REDDY, R. N., REDDY, R.G. *Sol-gel MnO₂ as an electrode material for electrochemical capacitors*. *Journal of Power Sources*, v. 124, p. 330-337, 2003.

RIBEIRO, M.F., *et al.* *Improvement of toluene catalytic combustion by addition of cesium in copper exchanged zeolites*. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 70, p. 384-392, 2007.

RUAN, H.D., FROST, R.L., KLOPROGGE, J.T. *The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite*. *Spectrochimica Acta A*, v. 57, p. 2575-2586, 2001.

RUTHVEN, D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. 1st edition, John Wiley and Sons Inc., NJ, 1984.

SCIRE, S., MINICO, S., CRISAFULLI, C., GALVAGNO, S. *Catalytic combustion of volatile organic compounds over group IB metal catalysts on Fe₂O₃*. *Catalysis Communications*, v. 2, p. 229-232, 2001.

SPIVEY, J. J. *Catalysis in the development of clean energy technologies*. *Catalysis Today*, v. 100, p. 171-180, 2005.

SUBBANNA, G.N., SUDAKAR, C., KUTTY, T.R.N. *Precipitation of acicular hydrogoethite (α -FeOOH·xH₂O; 0.1 < x < 0.22) using morphology controlling cationic additives*. *Materials Chemistry and Physics*, v. 78, p. 43-50, 2003.

TSENG, T.K., CHU, H. *The kinetics of catalytic incineration of styrene over a MnO/Fe₂O₃ catalyst*. The Science of the Total Environment, v. 275, p. 83-93, 2001.

TSOU, J, PINARD, L., MAGNOUX, P., FIGUEIREDO, L., GUISET, M. *Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs): oxidation of o-xylene over Pt/HBEA catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, v. 10, p. 371-379, 2003.

VIGNERON, S., DEPRELE, P., HERMIA, J. *Comparison of precious metals and base metal oxides for catalytic deep oxidation of volatile organic compounds from coating plants: test results on an industrial pilot scale incinerator*. Catalysis Today, v. 27, p. 229-236, 1996.

WEI, X., VIADERO JR., R. *Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: implications for environmental engineering*, Colloids and Surfaces A, v. 294, p. 280-286, 2007.

WEI, X., VIADERO JR., R.C., BUZBY, K.M. *Recovery of iron and aluminum from acid mine drainage by selective precipitation*. Environmental Engineering Science, v. 22, p. 745-755, 2005.

WELTY, J.R., WICKS, C.E., Wilson, R.E. *Fundamentals of momentum, heat and mass transfer*. 3rd edition, John Wiley and Sons Inc., NJ, 1984.

YAMASHITA, T., HAYES, P. *Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials*. Applied Surface Science, v. 254, p. 2441-2449, 2008.

ZHOU, J., WU, D., JIANG, W., LI, Y. *Catalytic combustion of toluene over a copper-manganese-silver mixed-oxide catalyst supported on a washcoated ceramic monolith*. Chemical Engineering Technology, v. 32 n. 10, p. 1-8, 2009.

