



CAROLINA APARECIDA DE ASSIS BERNINI

**DESEMPENHO DE CATALISADORES DE Pd/ γ -Al₂O₃ E
Ag/ γ -Al₂O₃ NA OXIDAÇÃO COMPETITIVA ENTRE NH₃ E CO**

**LAVRAS – MG
2021**

CAROLINA APARECIDA DE ASSIS BERNINI

**DESEMPENHO DE CATALISADORES DE Pd/ γ -Al₂O₃ E Ag/ γ -Al₂O₃ NA OXIDAÇÃO
COMPETITIVA ENTRE NH₃ E CO**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Profa. Dra. Cristiane Alves Pereira
Orientadora

**Lavras – MG
2021**

CAROLINA APARECIDA DE ASSIS BERNINI

**DESEMPENHO DE CATALISADORES DE Pd/ γ -Al₂O₃ E Ag/ γ -Al₂O₃ NA OXIDAÇÃO
COMPETITIVA ENTRE NH₃ E CO**

**PERFORMANCE OF Pd/ γ -Al₂O₃ AND Ag/ γ -Al₂O₃ CATALYSTS IN THE
COMPETITIVE OXIDATION BETWEEN NH₃ AND CO**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 19 de maio 2021.
Dra. Lidja Dahiane Menezes Santos Borél UFLA
Dra. Natália Maira Braga Oliveira UFLA

Prof (a). Dr (a). Cristiane Alves Pereira
Orientadora

**Lavras – MG
2021**

*Dedico aos meus amados pais e irmão.
E ao meu querido tio Ubiratan Eustáquio de
Assis (in memoriam).*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido oportunidades e forças para concluir este e muitos outros desafios de minha vida.

Aos meus pais Ana Maria de Assis Bernini e Domingos Sávio Bernini pelo apoio incondicional, amor e por terem sempre acreditado em mim e investido tanto esforço em minha educação.

Ao meu irmão Gabriel Henrique de Assis Bernini, que sempre esteve ao meu lado me dando suporte.

À Profa. Dra. Cristiane Alves Pereira pela orientação, ensinamentos, paciência, incentivo e dedicação do seu escasso tempo.

Ao meu colega Gabriel Vieira Oliveira pelo apoio durante a realização das etapas de sínteses.

Ao William Nova Castelblanco pelo auxílio na realização dos testes catalíticos.

A Monize Picinini, Ricardo José Passini e Vinícius de Macedo pelo auxílio nas análises de caracterizações.

Ao Prof. Dr. Ernesto A. Urquieta González pode ter possibilitado o acesso ao seu laboratório (LACAp - UFSCar) e uso de equipamentos.

Aos membros da banca examinadora, Dra. Lidja Dahiane Menezes Santos Borél e Dra. Natália Maira Braga Oliveira, pela disposição em contribuir com este trabalho.

Aos meus amigos Bruno Arley Barros das Dores, Paloma Carvalho Diniz e Aline Aparecida Bragança por me apoiarem em todas as fases do curso e pela amizade.

A toda a minha família. Em especial as minhas tias Maria das Graças Vidal e Maria das Graças Bernini por sempre acreditarem em mim e no meu potencial.

A todos que contribuíram indiretamente nessa caminhada.

“Devemos ter perseverança e acima de tudo confiança em nós próprios. Temos de acreditar que somos dotados de algo e que isto tem de ser alcançado.” (Marie Curie)

RESUMO

Efluentes gasosos de processos industriais se tornaram importantes por contribuírem para a poluição do ar, sendo o processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) nas refinarias de petróleo uma considerável fonte poluidora. Para reduzir a emissão de poluentes utilizam-se diversos métodos, como a combustão térmica. No FCC utilizam-se aditivos ao catalisador do processo para reduzir a emissão de CO e de NO, porém, não é usual utilizar aditivos que reduzam a emissão de NH₃ ao promover a sua oxidação catalítica seletiva a N₂. Sabe-se que as reações de oxidação, de CO e de NH₃, competem entre si, sendo a primeira mais facilmente alcançada. Neste contexto, o objetivo deste estudo consistiu em avaliar catalisadores de Pd e Ag sobre a γ -Al₂O₃ na oxidação competitiva entre NH₃ e CO. A obtenção do suporte ocorreu por meio da decomposição térmica de Al(OH)₃ (Synth) a 550°C, sendo que uma solução concentrada de nitrato de paládio di-hidratado e uma de nitrato de prata, precursores das fases ativas, foram suportadas por meio da técnica de impregnação a umidade incipiente. Foram preparados catalisadores com teores metálicos de Pd de 0,3 e 0,46% m/m e com teores metálicos de Ag de 1, 5 e 10 % m/m. A partir dos dados de DRX constatou-se a formação de γ -Al₂O₃, também foram verificados picos de difração relacionados à presença de PdO nos catalisadores Pd/ γ -Al₂O₃, Ag₂O nos catalisadores Ag/ γ -Al₂O₃ e Ag⁰ sobre o de 10% Ag/ γ -Al₂O₃. A existência de PdO e Ag₂O foi também evidenciada por meio dos perfis de TPR-H₂ obtidos. Resultados das medidas de fisissorção de N₂ mostraram uma redução de 34% na área superficial específica do catalisador 0,3% Pd/ γ -Al₂O₃ em relação a γ -Al₂O₃ e uma redução de 41% na área superficial específica do catalisador 10% Ag/ γ -Al₂O₃ em relação à γ -Al₂O₃. Tal resultado pode ser atribuído ao preenchimento dos poros da alumina pelas espécies metálicas. Dados de TPD-NH₃ para o suporte e catalisadores evidenciaram redução na acidez. O comportamento dos catalisadores Pd/ γ -Al₂O₃ e Ag/ γ -Al₂O₃ na oxidação competitiva entre NH₃ e CO foi avaliado entre 150 e 550°C e notou-se que os catalisadores Ag/ γ -Al₂O₃ são mais propensos e efetivos em oxidar preferencial NH₃ a CO que os catalisadores Pd/ γ -Al₂O₃. Dentre os catalisadores de Ag, o catalisador 10% Ag/ γ -Al₂O₃ apresentou melhor atividade catalítica para a oxidação de NH₃, alcançando 100% de conversão e 88,9% de seletividade à formação de N₂ a 550 °C.

Palavras-chaves: Atividade catalítica. Seletividade. PdO. Ag₂O. Ag⁰.

ABSTRACT

Gaseous effluents from industrial processes have become important as they contribute to air pollution, with the fluid catalytic cracking (FCC) process in oil refineries being a considerable source of pollution. Several methods, such as thermal combustion, are used to reduce the emission of pollutants. In FCC, additives to the process catalyst are used to reduce the emission of CO and NO, but it is unusual to use additives that reduce the emission of NH₃ by promoting its selective catalytic oxidation to N₂. It is known that the oxidation reactions, of CO and NH₃, compete with each other, the former being more easily achieved. In this context, the aim of this study was to evaluate Pd and Ag catalysts on γ -Al₂O₃ in the competitive oxidation between NH₃ and CO. The support was obtained by thermal decomposition of Al(OH)₃ (Synth) at 550°C, and a concentrated solution of palladium nitrate dihydrate and silver nitrate, precursors of the active phases, were supported by means of the incipient moisture impregnation technique. Catalysts were prepared with Pd metal contents of 0.3 and 0.46% m/m and with Ag metal contents of 1, 5 and 10 % m/m. From the XRD data the formation of γ -Al₂O₃ was found, also diffraction peaks related to the presence of PdO in the Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts, Ag₂O in the Ag/ γ -Al₂O₃ catalysts and Ag⁰ on that of 10% Ag/ γ -Al₂O₃ were verified. The existence of PdO and Ag₂O was also evidenced by means of the TPR-H₂ profiles obtained. Results of N₂ physisorption measurements showed a 34% reduction in the specific surface area of the 0.3% Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst over γ -Al₂O₃ and a 41% reduction in the specific surface area of the 10% Ag/ γ -Al₂O₃ catalyst over γ -Al₂O₃. Such a result can be attributed to the filling of the alumina pores by the metal species. TPD-NH₃ data for the support and catalysts showed a reduction in acidity. The behavior of Pd/ γ -Al₂O₃ and Ag/ γ -Al₂O₃ catalysts in the competitive oxidation between NH₃ and CO was evaluated between 150 and 550°C and it was noted that Ag/ γ -Al₂O₃ catalysts are more prone and effective in preferentially oxidizing NH₃ to CO than Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts. Among the Ag catalysts, the 10% Ag/ γ -Al₂O₃ catalyst showed better catalytic activity for NH₃ oxidation, achieving 100% conversion and 88.9% selectivity to N₂ formation at 550°C.

Keywords: Catalytic activity. Selectivity. PdO. Ag₂O. Ag⁰.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formação dos principais íons que compõem os $PM_{2,5}$	19
Figura 2 – Reações que ocorrem para a formação do <i>smog</i> fotoquímico	23
Figura 3 – Técnicas e equipamentos utilizados para reduzir a emissão de poluentes Atmosféricos	24
Figura 4 – Diagramas de blocos simplificado do processo de FCC	30
Figura 5 – Representação do conjunto conversor típico utilizado pela PETROBRAS	31
Figura 6 – Mecanismo simplificado da formação de NO_x no processo de FCC	34
Figura 7 – Formação de NO durante o processo de regeneração do catalisador FCC	38
Figura 8 – Representação da unidade de testes catalíticos	44
Figura 9 – Difractogramas de raios X do suporte e dos catalisadores à base de paládio	47
Figura 10 – Difractograma de raios X do suporte e dos catalisadores à base de prata	48
Figura 11 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores $Pd/\gamma-Al_2O_3$	49
Figura 12 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores $Ag/\gamma-Al_2O_3$	50
Figura 13 – Curvas de distribuição do diâmetro de poros por BJH do suporte e dos catalisadores $Pd/\gamma-Al_2O_3$	52
Figura 14 – Curvas de distribuição do diâmetro de poros por BJH do suporte e dos catalisadores $Ag/\gamma-Al_2O_3$	53
Figura 15 – Termogramas de redução com H_2 dos catalisadores $Pd/\gamma-Al_2O_3$	55
Figura 16 – Termogramas de redução com H_2 dos catalisadores $Ag/\gamma-Al_2O_3$	57
Figura 17 – Termogramas de dessorção de NH_3 dos catalisadores $Pd/\gamma-Al_2O_3$	58
Figura 18 – Termogramas de dessorção de NH_3 dos catalisadores $Ag/\gamma-Al_2O_3$	60
Figura 19 – Conversão total de NH_3 e conversão de CO para a $\gamma-Al_2O_3$	62
Figura 20 – Conversão total de NH_3 e conversão de CO para os catalisadores $Pd/\gamma-Al_2O_3$	63
Figura 21 – Seletividade à formação de N_2 para os catalisadores $Pd/\gamma-Al_2O_3$	64
Figura 22 – Conversão total de NH_3 e conversão de CO para os catalisadores $Ag/\gamma-Al_2O_3$	66
Figura 23 – Seletividade à formação de N_2 para os catalisadores $Ag/\gamma-Al_2O_3$	67
Figura 24 – Desempenho dos catalisadores à base de paládio e prata na oxidação competitiva entre NH_3 e CO	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades texturais dos catalisadores à base de paládio.....	52
Tabela 2 – Propriedades texturais dos catalisadores à base de prata.....	54

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Reagentes utilizados na síntese dos catalisadores de paládio e prata	41
---	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1	Poluentes atmosféricos.....	16
2.1.1	Monóxido de carbono	18
2.1.2	Amônia.....	19
2.1.3	Óxidos de nitrogênio	20
2.2	Abatimento de poluentes atmosféricos	23
2.2.1	Oxidação catalítica de CO.....	24
2.2.2	Oxidação catalítica seletiva de NH ₃	26
2.3	Processo de craqueamento catalítico fluido	30
2.3.1	Abatimento de poluentes atmosféricos no FCC.....	34
2.3.2	Oxidação competitiva entre CO e NH ₃ no FCC	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	Preparação dos catalisadores.....	41
3.2	Difratometria de raio X	42
3.3	Fisissorção de N ₂	43
3.4	Redução com H ₂ a temperatura programada	43
3.5	Dessorção de NH ₃ a temperatura programada	43
3.6	Testes catalíticos	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	Difratometria de raio X	46
4.2	Medidas de fisissorção de N ₂	49
4.3	Redução com H ₂ a temperatura programada	55
4.4	Dessorção de NH ₃ a temperatura programada	58
4.5	Avaliação catalítica	61
5	CONCLUSÃO	70
	REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

A crescente urbanização e industrialização impulsionou de forma significativa a economia e proporcionou qualidade de vida à população, entretanto, acarretou sérios problemas ambientais. No que tange a poluição do ar, compostos em qualquer estado físico, que possam vir a tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde são considerados poluentes atmosféricos, dentre os quais se destacam os óxidos de nitrogênio (NO_x) e amônia (NH_3), assim como os óxidos de enxofre (SO_x), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2).

Os poluentes podem ser emitidos na atmosfera tanto por fontes naturais quanto por fontes antropogênicas, porém, com o aumento das atividades industriais e pecuárias, a contribuição por fontes antropogênicas tornou-se muito mais expressiva. Como exemplos de fontes naturais têm-se as atividades vulcânicas e incêndios florestais, já como exemplo de fonte antropogênica tem-se a queima de combustíveis fósseis. As atividades industriais, por utilizarem combustíveis em seus processos, são, conseqüentemente, consideradas como fontes poluidoras. Pode-se citar como uma fonte considerável de poluentes, como de CO , CO_2 , SO_x , NH_3 , óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2), o processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) nas refinarias de petróleo.

Sabe-se que quando o regenerador do catalisador do processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) opera sob condições de combustão total, ocorre a formação e emissão de, especificamente, NO (90%) e de NO_2 (10%) (BABICH; SESHAN; LEFFERTS, 2005). Segundo Babich, Seshan e Lefferts (2005), a emissão de óxidos de nitrogênio pelo processo de regeneração no FCC é responsável por 50% da emissão total desses óxidos em uma refinaria de petróleo. O mecanismo de formação de NO_x está associado, principalmente, ao teor de nitrogênio presente no petróleo e ao excesso de oxigênio que, durante a queima do coque sobre o catalisador, também favorecem a formação desses óxidos (LI; LUO; WEI, 2011). Ademais, quando o regenerador opera sob condições de combustão parcial, CO é significativamente produzido devido à alimentação pobre em O_2 sendo insuficiente para oxidar todo o coque a CO_2 . O efluente gasoso rico em CO oriundo da etapa de regeneração é então alimentado a uma caldeira para oxidá-lo a CO_2 e, conseqüentemente, recuperar energia para o processo durante a queima. Durante o processo de oxidação na caldeira de CO , pode também ocorrer a formação de N_2 e/ou NO_x , que são gerados a partir de NH_3 e HCN formados no regenerador do FCC (HARDING; PETERS; NEE, 2001).

Para reduzir a emissão de alguns poluentes em atividades industriais são utilizados diversos métodos, como absorção, combustão térmica e reações de oxidação ou redução catalítica, sendo estes dois últimos, muitas vezes, os mais eficientes e utilizados. Já em uma

refinaria de petróleo e, especificamente, em uma unidade FCC, segundo Brasil, Araújo e Souza (2014), são utilizados os seguintes métodos para controlar a emissão de alguns poluentes do processo:

- a) Controle de emissão de CO_2 : diferentemente dos demais contaminante não existe até então nenhuma tecnologia viável que possa ser aplicada ao FCC para o abatimento deste poluente em gases residuais deste processo;
- b) Técnicas de abatimento de CO: é feito, basicamente, nas caldeiras de CO das unidades de FCC ou a partir da redução de óxido nítrico com monóxido de carbono no próprio regenerador ao usar um aditivo adequado. Para minimizar a emissão deste poluente em outros equipamentos onde ocorre a queima de combustíveis, pode-se utilizar queimadores eficientes e realizar uma operação com adequado ajuste na razão ar/combustível;
- c) Técnicas de abatimento de NO_x : podem ser utilizados tanto métodos preventivos, como, por exemplo, a combustão por etapas, quanto métodos corretivos, como, por exemplo, o uso de catalisadores específicos para promover uma redução catalítica;
- d) Técnicas de abatimento de emissão de particulados: pode-se utilizar técnicas secas, ciclones, filtros e eletrofiltros; técnicas úmidas, coletores úmidos e lavadores; ou uma combinação entre estas duas;
- e) Controle de emissão e abatimento de SO_x : por exemplo, cita-se tratar o gás combustível com aminas para reduzir o teor de H_2S e técnicas específicas para dessulfurizar os gases de combustão com intuito de remover os gases SO_x , como a técnica SNO_x que promove a remoção combinada de SO_x e NO_x , neste último, por meio de redução catalítica;
- f) Controle de emissões de compostos orgânicos voláteis (COV): Brasil, Araújo e Souza (2014) citam que “no caso de liberações fugitivas de componentes do processo, a única opção real é a implementação de um programa permanente de detecção e reparo de vazamentos”.

Usualmente, utilizam-se aditivos ao catalisador FCC para reduzir a emissão de CO ao promoverem a sua oxidação, eles são chamados de promotores de combustão, e outros para reduzir a emissão de NO com CO ou até mesmo a emissão de SO_x . Entretanto, não é usual utilizar aditivos que reduzam a emissão de NH_3 ao promover a sua oxidação catalítica seletiva a N_2 , uma vez que, não se tem um controle tão rigoroso quanto à emissão de NH_3 como a de CO e dos gases NO_x . Além do mais ambas as reações de oxidação, de CO e de NH_3 , podem competir entre si, sendo a primeira mais facilmente alcançada. A emissão de NH_3 pode gerar

impactos negativos ao meio ambiente, assim como formar os gases NO_x quando presente em atmosfera oxidante.

Diante da problemática apresentada, esta monografia tem como objetivo principal avaliar o desempenho de catalisadores à base de paládio (Pd) e prata (Ag) suportados em gamma-alumina na oxidação competitiva entre NH_3 e CO , entre 150 a 550°C. Como objetivos específicos cita-se obter a fase metaestável $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir da decomposição de hidróxido de alumínio (Synth), sintetizar os catalisadores à base de paládio e prata pela técnica de impregnação a umidade incipiente e avaliar as propriedades físico-químicas e texturais do suporte e dos catalisadores por meio das técnicas de difratometria de raios X, medidas de adsorção/dessorção de N_2 , redução com H_2 a temperatura programada e dessorção de NH_3 a temperatura programada. Os catalisadores reportados neste trabalho poderão ser utilizados em situações que possam configurar uma possível oxidação competitiva entre NH_3 e CO , como, por exemplo, em uma unidade FCC, quando o regenerador operar em combustão parcial.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção são apresentados os principais poluentes atmosféricos, as suas principais fontes emissoras e os efeitos destes poluentes sobre o meio ambiente e a saúde humana, tem-se seções específicas para o CO, NO_x e NH₃. Os principais métodos utilizados para abater esses poluentes atmosféricos também serão apresentados, principalmente, os métodos catalíticos utilizados para reduzir a emissão de CO e NH₃ em atividades industriais. O processo de FCC, importante fonte poluidora, é brevemente descrito com intuito de pontuar onde ocorre a formação dos gases NH₃ e CO. Por fim, são apresentados os principais catalisadores utilizados para o abatimento de poluentes atmosféricos no FCC.

2.1 Poluentes atmosféricos

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) n° 491 de 19 de novembro de 2018 define no Art. 2° poluentes atmosféricos como matéria, em qualquer quantidade, estado físico, concentração ou outras características, que torne o ar impróprio ou nocivo à saúde, atente ao bem-estar público, que sejam danosos aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança e que iniba o usufruto da propriedade ou atividades normais da comunidade (CONAMA, 2018). Ressalta-se que esta resolução também estabelece padrões para qualidade do ar, segundo o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR), considerando como referência níveis de qualidade recomendados pela Organização Mundial da Saúde (OMS).

De acordo com Baird e Cann (2011), pode-se classificar os poluentes quanto:

- a) Ao estado físico em que se apresentam na troposfera: os quais são inicialmente divididos em dois grupos - materiais particulados e gases e vapores;
- b) À origem e formação: classificados como primários ou secundários. Chama-se poluentes primários aqueles que são emitidos diretamente na atmosfera por fontes estacionárias ou/e móveis, por exemplo os gases dióxido de enxofre (SO₂), NO₂ e CO que são emitidos por atividades industriais e queimadas ao ar livre. Os poluentes formados na atmosfera a partir de reações químicas ou por reações de oxidação são denominados como secundários, como o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ozônio (O₃).

Os poluentes considerados mais danosos à troposfera são CO, os NO_x (NO, NO₂ e N₂O), SO₂, O₃, aldeídos (acetaldeído e formaldeído), fumaça e materiais particulados representados

por partículas que podem ser inaladas (PM_{10} e $PM_{2,5}$), além de aerossóis, como os íons SO_4^{2-} , HSO_4^{-2} , NH^4 e H^+ (BRITO; ARAÚJO; SILVA, 2018).

Adicionalmente, inclui-se também substâncias decorrentes da queima de combustíveis fósseis, especificamente compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), como poluentes gasosos uma vez que são danosos à saúde humana em indivíduos com doenças respiratórias pré-existentes. Os COVs são altamente reativos, por possuírem elevado caráter tóxico que, ao reagirem na atmosfera, podem formar poluentes secundários, como ácido nítrico (HNO_3), nitratos e compostos orgânicos particulados (CASELLI *et al.*, 2010; POCEIRO, 2012).

Compostos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, conhecidos como BTEX, são emitidos para o ar como poluentes dos motores de combustão interna, de atividades industriais químicas e petroquímica (POCEIRO, 2012). Quando estes compostos estão presentes em áreas urbanas podem tornar-se danosos para a saúde humana, além de serem agentes precursores na formação de oxidantes, como ozônio troposférico e nitrato peroxiacetilo, sendo este último o produto da oxidação dos BTEX na atmosfera (ZHANG *et al.*, 2012; TERESZCHUK *et al.*, 2013;).

Os aldeídos são COVs que podem ser caracterizados como poluentes primários ou secundários e são precursores fundamentais para radicais livres, ozônio troposférico (O_3) e *smog* fotoquímico. Os aldeídos possuem efeitos negativos sobre a saúde humana, como irritação nos olhos e pulmões, e, especificamente, o formaldeído, o acetaldeído e a acroleína também apresentam propriedades cancerígenas e características mutagênicas (SILVA, 2014). Dentre os aldeídos, o formaldeído (CH_2O) é o poluente mais presente na atmosfera devido à queima de combustíveis fósseis em veículos automotores, além de destruir radicais OH na atmosfera por meio de reações fotoquímicas, as quais encontram-se apresentadas nas equações 1, 2, 3 e 4 (XIAOYAN; HUIXIANG; SHAOLI, 2010).



A presença de ozônio na troposfera acarreta prejuízos à saúde humana, uma vez que a molécula de O_3 consegue quebrar as ligações $C \equiv C$ presentes nos compostos orgânicos e, se presente em altas concentrações, tecidos humanos, vegetais e animais poderão ser totalmente

destruídos (SOUZA JR, 2003). Quanto à saúde humana, verificou-se irritação do sistema respiratório, tosse e dores no peito para os casos de baixo tempo de exposição (CASTRO, 2012); também foram constatadas variações fisiológicas e alterações no crescimento vegetal ocasionada pela fitotoxicidade do ozônio sobre a vegetação (FOWLER *et al.*, 2008).

A amônia é também considerada um poluente atmosférico, visto que a sua concentração na atmosfera vem aumentando devido à sua crescente emissão por fontes antropogênicas, como atividades industriais e queima de biomassa. Ademais, a amônia atmosférica é um dos principais precursores de aerossóis inorgânicos secundários (AIOs) -partículas que compõem cerca de 40 a 60% da massa de $PM_{2,5}$ em neblinas severas de poluição (JIANG *et al.*, 2020).

2.1.1 Monóxido de carbono

O monóxido de carbono é um poluente primário altamente tóxico, sem cor e inodoro que é produzido pela queima incompleta de hidrocarbonetos, equação 5. Ressalta-se que em qualquer reação de combustão incompleta poderá ocorrer a formação de monóxido de carbono ou de fuligem (C), conforme as reações representadas nas equações 5 e 6, respectivamente, as quais mostram as possíveis reações que ocorrem durante a combustão incompleta de hidrocarbonetos.



Segundo Sandilands e Bateman (2016), o CO é uma causa importante de morbidade e mortalidade por intoxicação em muitos países desenvolvidos. Casos de contaminação por este poluente, quando não diagnosticados e tratados corretamente, levarão o paciente a quadros crônicos que poderão culminar em danos neurológicos severos (PROCKOP; CHICHKOVA, 2007).

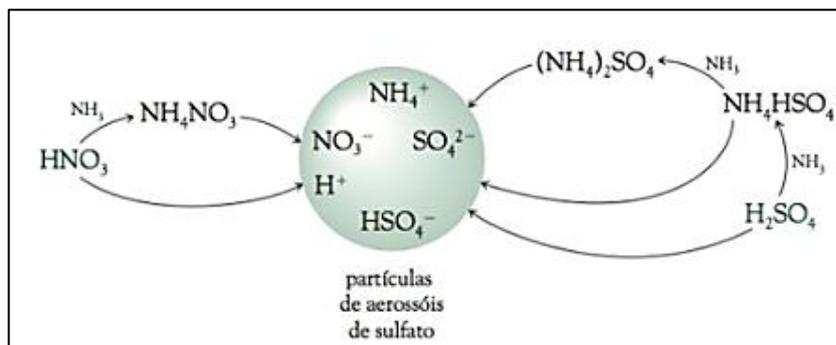
Incêndios, degradação de matéria orgânica nos solos e em sedimentos marinhos são as principais fontes naturais de emissão de CO na atmosfera (BAIRD; CANN, 2011). Os veículos automotores são responsáveis por emitirem grande quantidade deste poluente para a atmosfera e estudos apontam que os veículos movidos à gasolina produzem mais monóxido de carbono do que aqueles à diesel (GALLARDO *et al.*, 2012). Como dito anteriormente, a emissão de CO por fontes antropogênicas está associada, principalmente, às atividades que possam promover a queima incompleta de combustíveis fósseis, como as atividades industriais que utilizam o processo de combustão em seus processos (JORGE; SÁ MAZZAROTTO; ROCHA, 2019).

Em atividades industriais, operações inadequadas em fornos de recozimento e em caldeiras permitem a formação e liberação de monóxido de carbono para atmosfera. Em caldeiras, a formação de CO está associada a três fatores – à condição de queima inapropriada, à composição da matéria-prima combustível e à pureza do ar utilizado ou ao teor de ar presente durante a queima (JORGE; SÁ MAZZAROTTO; ROCHA, 2019).

2.1.2 Amônia

A amônia é um poluente primário de alta toxicidade em ambientes internos e possui um odor característico extremamente desagradável. Exposições a baixas concentrações de NH_3 poderão resultar em irritação cutânea e ocular; em altas concentrações poderão ocasionar ferimentos graves, queimaduras no trato respiratório e até mesmo dificuldade ou insuficiência respiratória (CHMIELARZ; JABŁOŃSKA, 2015). Em rios, a amônia é um composto tóxico restritivo à vida dos peixes e, se presente em concentrações superiores a 0,01 mg/L, levará a mortandade deles (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB, 2009). Já na troposfera, ela atua como precursora de alguns materiais particulados finos ($\text{PM}_{2.5}$), conforme esquematizado na Figura 1 (BAIRD; CANN, 2011).

Figura 1 – Formação dos principais íons que compõem os $\text{PM}_{2.5}$.



Fonte: Baird e Cann (2011, p. 158).

Segundo Felix e Cardoso (2004), o material particulado formado a partir da neutralização da amônia possui um maior tempo de residência na atmosfera, é de fácil dispersão e, dependendo da concentração, poderá afetar o equilíbrio do ecossistema atingido. Entretanto, Felix e Cardoso (2004) apontam que a amônia também é capaz de atenuar a acidez atmosférica, já que NH_3 emitida na troposfera consegue neutralizar cerca de 32% da produção anual de H^+ provenientes de fontes naturais e antropogênica.

A amônia presente na troposfera, ao sofrer oxidação, poderá formar NO e NO₂, os quais são extremamente prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. As reações de oxidação de NH₃ encontram-se esquematizadas nas equações 7 e 8, onde são apresentadas a formação de monóxido de nitrogênio e dióxido de nitrogênio, respectivamente, a partir da oxidação de NH₃.



Fontes naturais e antropogênicas são responsáveis pela emissão de NH₃ na atmosfera. De acordo com dados divulgados pela Comissão Econômica das Nações Unidas para a Europa (UNECE, 2019), estima-se que a pecuária seja responsável por 70% das emissões de NH₃ devido a grandes quantidades de excrementos produzidos, principalmente, pelo gado. O uso de fertilizantes minerais na agricultura contribui com 20% das emissões, enquanto os 10% restantes estão associados à queima de biomassa, à queima de combustíveis fósseis e às atividades industriais (CHMIELARZ; JABŁOŃSKA, 2015).

A aplicação de conversores catalíticos de três vias para a purificação de gases provenientes do processo de combustão em automóveis movidos a diesel também favorece a formação de NH₃ e a sua emissão na atmosfera (CHMIELARZ; JABŁOŃSKA, 2015; COMISSÃO ECONÔMICA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A EUROPA - UNECE, 2019). As unidades de conversão de óxidos de nitrogênio produzidos em caldeiras industriais e de resíduos sólidos podem ser também responsáveis pela emissão de NH₃ em áreas urbanas, uma vez que, utiliza-se a amônia como agente redutor para a conversão de gases NO_x em N₂ em um processo denominado DeNO_x, a formação desses óxidos se dá por reações de oxidação e estão relacionadas à condição reacional ao ou próprio combustível (VERGNHANINI FILHO, 2017).

Em refinarias de petróleo, há a formação de NH₃ como subproduto quando as unidades de regeneração do catalisador empregado no processo de FCC são operadas em condições de combustão parcial e, conseqüentemente, caso não ocorra tratamento prévio do efluente gasoso deste processo, ocorrerá emissão direta de NH₃ na atmosfera (HARDING; PETERS; NEE, 2001).

2.1.3 Óxidos de nitrogênio

O óxido nítrico, também conhecido como monóxido de nitrogênio, o dióxido de nitrogênio e o óxido nitroso (N₂O) compõem o grupo de poluentes atmosféricos denominado como NO_x. O NO é um gás incolor e inodoro, enquanto o NO₂ apresenta coloração marrom-

avermelhada, é altamente tóxico e irritante para as membranas das vias respiratórias (FREEDMAN, 1995). Já o N_2O é um gás inerte e incolor que possui efeitos deletérios no clima (POMOWSKI *et al.*, 2011).

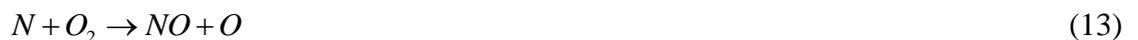
Segundo Freedman (1995, p. 18), as principais fontes naturais de emissão de NO_x são resultantes da fixação de gás nitrogênio (N_2) por descargas elétricas, isto é, a oxidação do gás nitrogênio a NO_x ocorre em alta temperatura e pressão; desnitrificação bacteriana de nitrato no solo e nos oceanos. As atividades vulcânicas são também consideradas fontes emissoras naturais destes compostos (SIGNORETTI, 2008). Entretanto, as maiores fontes emissoras de NO_x são antropogênicas, fixas e móveis, oriundas principalmente dos processos de combustão (SOUZA JR, 2003). Nestes processos, os gases NO_x são formados, especificamente, pela oxidação de compostos nitrogenados presentes nos combustíveis fósseis e pela oxidação do nitrogênio atmosférico, os quais são denominados, respectivamente, como NO de constituição e NO térmico (BAIRD; CANN, 2011).

Segundo Souza Jr (2003), a composição do combustível, o modo de operação e o projeto de câmaras de combustão ditará qual NO_x será emitido durante o processo de queima. A formação de NO_x relacionada à queima de combustíveis poderá seguir três mecanismos, a saber:

- a) NO_x térmico: ocorre quando há excesso de oxigênio na chama, promovendo a combustão do gás N_2 , descrito pelas equações 9 e 10, na primeira é descrita a formação de NO e na segunda é descrito a oxidação de NO;



- b) NO_x direto ou NO_x *prompt*: ocorre quando há pouco oxigênio no processo de combustão, a partir da reação entre o N_2 e os radicais de hidrocarbonetos e em baixas temperaturas (SHI *et al.*, 2016). É descrito pelo mecanismo reacional apresentado nas equações 11, 12 e 13;



- c) NO_x de constituição: resultantes da reação de compostos nitrogenados existentes no combustível durante o processo de queima, o que segundo Castro (2011) corresponde à uma contribuição mínima para formação de óxidos de nitrogênio.

A combustão do gás nitrogênio a 1200°C produz NO térmico. Alguns gases contendo nitrogênio e oxigênio se combinam para formar óxido nítrico sob altas temperaturas durante este processo, equação 9. Ressalta-se que quanto maior a temperatura da chama, maior é a produção de NO. Este processo ocorre, principalmente, em motores de combustão de veículos automotores e em plantas geradoras de energia. Após ser lançado na atmosfera, o óxido nítrico é gradualmente oxidado a NO₂, reação descrita na equação 10 (BAIRD; CANN, 2001).

Quanto ao impacto da emissão de NO_x na atmosfera cita-se a possibilidade de formação de chuva ácida, uma vez que ao entrarem em contato com vapor d'água formarão o ácido nítrico, um dos principais precursores da mesma (SOUZA JR, 2003), segue o mecanismo reacional representado pelas equações 14 e 15.



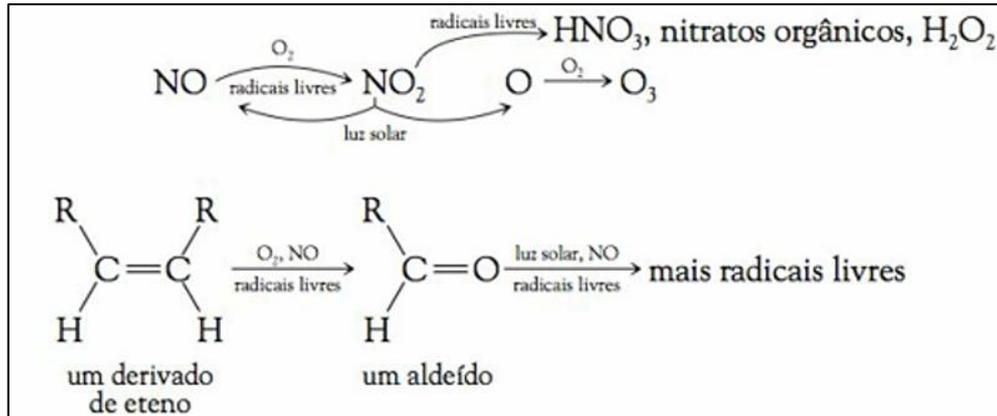
Ademais, NO₂ ao sofrer transformações fotoquímicas pela ação de raios ultravioleta (UV) formará ozônio (O₃) troposférico (CASTRO, 2011). O mecanismo reacional é apresentado abaixo nas equações 16 e 17.



Os NO_x ao participarem de complexas reações fotoquímicas contribuem com o aumento de poluentes secundários na atmosfera, como os seguintes oxidantes fotoquímicos - ozônio, peróxidos e formaldeído (VERGNHANINI FILHO, 2017).

Ademais, a presença de altas concentrações de NO na atmosfera concomitantemente a presença de COVs reativos e em condições específicas de calor e luminosidade propiciará a formação do *smog* fotoquímico (BAIRD; CANN, 2011). O *smog* fotoquímico caracteriza-se por uma névoa marrom que encontra-se próximo ao solo e é composta por diferentes tipos de poluentes secundários e radicais livres, além do O₃ troposférico. Na Figura 2 encontra-se um resumo das reações que ocorrem durante a formação do mesmo (ALBARELLI; SANTOS; SILVA, 2007).

Figura 2 – Reações que ocorrem para a formação do *smog* fotoquímico.



Fonte: Baird e Cann (2011, p.124).

2.2 Abatimento de poluentes atmosféricos

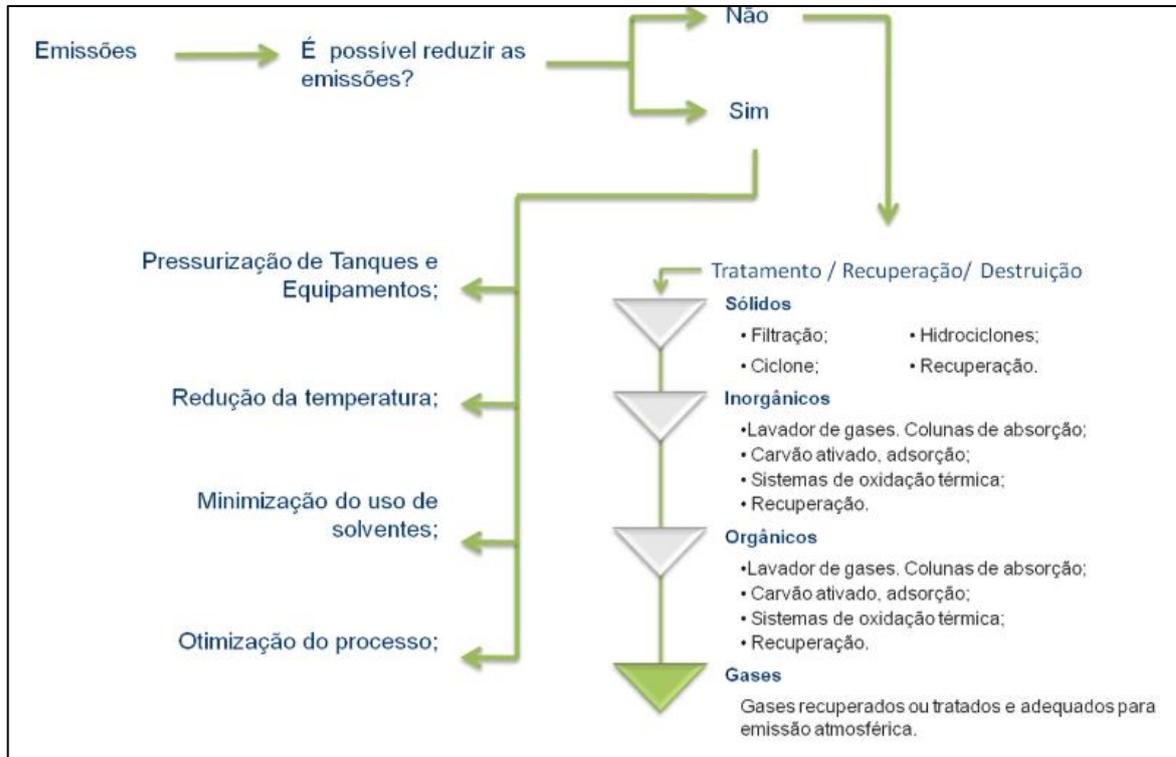
Para que efluentes, sejam gasosos ou líquidos, provenientes de fontes emissoras estacionárias sejam descartados corretamente deve-se realizar o seu tratamento prévio, evitando assim a emissão de altas concentrações de poluentes na atmosfera e em recursos hídricos.

Na maioria das grandes cidades ou centros urbanos são adotadas as seguintes medidas de controle para manter uma certa qualidade do ar (UTBR, 2018):

- Instalação de equipamentos de retenção de poluentes;
- Controle da emissão de gases a partir dos veículos;
- Controle de queima do lixo e de outros materiais;
- Substituição das matérias-primas;
- Otimização dos processos produtivos;
- Melhorias nos processos de manutenção;
- Coleta, tratamento ou destruição dos poluentes emitidos.

Com intuito de adequar a concentração dos poluentes atmosféricos presentes em efluentes industriais aos padrões estabelecidos por órgãos fiscalizadores e protetivos ao meio ambiente, utiliza-se diversas técnicas de recuperação para tratá-los. Dentre estas técnicas, cita-se o uso de colunas de absorção, adsorção, sistemas de combustão e recuperação de vapores (UTBR, 2018). Na Figura 3 são apresentadas, resumidamente, algumas dessas técnicas e suas aplicações.

Figura 3 – Técnicas e equipamentos utilizados para reduzir a emissão de poluentes atmosféricos.



Fonte: UTBR (2018).

Algumas técnicas são utilizadas preferencialmente a outras para abater poluentes específicos. Por exemplo, para controlar a emissão de NO_x utiliza-se, por exemplo, o método de redução catalítica seletiva (SCR); para o abatimento de COVs utilizam-se lavadores de gases, sistemas de condensação e unidades de recuperação de vapores; já para radicais livres e outros compostos perigosos emprega-se sistemas de combustão e oxidação térmica.

2.2.1 Oxidação catalítica de CO

Com o objetivo de reduzir a emissão de monóxido de carbono proveniente da queima de combustíveis fósseis na atmosfera têm-se realizado estudos para analisar a eficiência de diversos catalisadores na oxidação catalítica de CO.

Sabe-se que em catalisadores metálicos suportados, a interação entre as espécies metálicas e o suporte apresenta alguns efeitos sobre a oxidação de CO. Por exemplo, An *et al.* (2013), associam o aumento significativo na taxa de oxidação de CO sobre os catalisadores de Pt suportados em CaO , Mn_3O_4 e CeO_2 à interface óxido-metal, a qual é favorecida,

principalmente, pelo comportamento redox dos óxidos, uma vez que, superfícies de platina pura apresentaram taxas de oxidação insignificante.

As diferentes espécies ativas presentes nos catalisadores desempenham papel crucial na oxidação de monóxido de carbono em baixas temperaturas. Por exemplo, Gonçalves *et al.* (2014) estudaram e confirmaram a influência das fases ativas Ta^{2+} , Ta^{3+} , Ta^{4+} e Ta^{5+} sobre o desempenho catalítico de nanotubos de pentóxido de tântalo (Ta_2O_5NTs) na oxidação de CO. Os Ta_2O_5NTs foram preparados por anodização e calcinados a diferentes temperaturas, o que originou, conseqüentemente, diferentes cátions sobre a superfície catalítica. Dentre os catalisadores estudados, os calcinados a $800^\circ C$ apresentaram melhor atividade catalítica que os demais em baixa temperatura ($259^\circ C$). Tal fato, segundo os autores, está relacionado não só a sua maior área superficial específica e ao seu maior volume de poros, como também ao maior teor de cátions Ta^{4+} sobre sua superfície. Gonçalves *et al.* (2014) pontuam também que os nanotubos de Ta_2O_5 apresentaram maior atividade catalítica na oxidação de CO do que óxidos mistos de $CeO_2-Al_2O_3$.

Os processos de oxidação de monóxido de carbono em baixas temperaturas (inferiores a $300^\circ C$) são também desejados por representarem bom custo benefício. Segundo Liao *et al.* (2019), “catalisadores de prata suportados em SiO_2 têm recebido atenção considerável por serem altamente eficientes e relativamente baratos para a oxidação de CO”.

Estudos específicos sobre a oxidação de CO sobre catalisadores de Ag apontam que o método de preparação do catalisador e a razão hidroxila/prata (OH/Ag) sobre o catalisador promovem alta atividade catalítica para oxidação de CO em baixas temperaturas. Por exemplo, Qu *et al.* (2014)¹ produziram catalisadores à base de prata com excelentes atividades catalíticas e 98% do CO foi oxidado a $20^\circ C$ ao modificar o método de preparação e empregar dodecilamina para sintetizar nanopartículas de Ag suportadas em SiO_2 . Dutov *et al.* (2018) apontam que a quantidade de OH e a proporção de OH/Ag sobre catalisadores de Ag/ SiO_2 , contendo 5 e 8% (m/m) de Ag, tiveram impacto significativo e positivo na distribuição, tamanho e estrutura das nanopartículas de Ag, resultando em catalisadores altamente eficientes na oxidação de CO.

Catalisadores bimetálicos suportados são apontados como altamente eficientes para reações de oxidação (LIAO *et al.*, 2019). Atualmente, pesquisas estão sendo realizadas para observar o efeito da interação entre as espécies metálicas sobre a oxidação catalítica. Por exemplo, Nagy *et al.* (2015) apontam que a interação entre as espécies Au e Ag apresentam excelente efeito sinérgico na oxidação de CO, já que os catalisadores bimetálicos sintetizados pelos autores com diferentes proporções molares de Ag/Au, cita-se $23Ag77Au/SiO_2$ e $13Ag87Au/SiO_2$, mostraram-se mais ativos em baixas temperaturas (entre 55 e $350^\circ C$) dos que

os análogos monometálicos (Au/SiO₂ e Ag/SiO₂), uma vez que, ambos apresentaram uma conversão de 82%, superior à apresentada pelos catalisadores monometálicos.

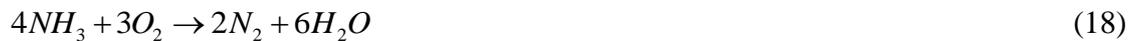
Ivanova *et al.* (2010) avaliaram a influência da temperatura de calcinação do suporte, alumina, e dos catalisadores de Pt e Pd sobre as suas propriedades físico-químicas e o desempenho catalítico deles na oxidação de CO. Os autores pontuam que a deposição de Pt e Pd sobre a γ -Al₂O₃ não alterou a estrutura do suporte e que o aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores de Pd permitiu que as partículas de paládio se tornassem maiores devido à perda de interação entre elas e o suporte. Ademais, a atividade catalítica do catalisador 1,2% Pd/ γ -Al₂O₃, onde o suporte foi calcinado a 800°C e catalisador a 1200°C, foi bastante inferior à dos outros catalisadores estudados, o que, segundo os autores, está relacionado a presença única da espécie PdO sobre a superfície catalítica

Murata *et al.* (2019) avaliaram o efeito do tamanho das partículas de Pd presentes em uma gama de catalisadores de Pd/Al₂O₃ sobre a oxidação de CO e a influência do suporte sobre a deposição da espécie Pd e, conseqüentemente, sobre a oxidação de CO. Os catalisadores estudados possuíam um teor de 0,1 a 2% m/m, foram preparados pelo método de impregnação e calcinados em ar a 500°C por 3h e a 800, 850 e 900°C por 10 h. Como suporte, utilizaram a alumina na fase Gamma e na Theta, γ -Al₂O₃ e θ -Al₂O₃, a primeira foi obtida através da decomposição térmica de boehmita a 500°C por 1 h e segunda foi obtida comercialmente e calcinada a 500° por 1 h. Os autores constataram que o aumento no tamanho das partículas de Pd de, aproximadamente, 1 para 2 nm promoveu um aumento na atividade catalítica para ambos os suportes analisados, entretanto, quando o tamanho das partículas aumentaram de 2 para 4 nm houve um decréscimo considerável na atividade catalítica, já os catalisadores com partículas de Pd de 19 nm apresentaram um ligeiro aumento em sua atividade catalítica. Os autores também observaram que a estrutura do suporte também alterou a oxidação de CO sobre a superfície catalítica, uma vez que, catalisadores Pd/ γ -Al₂O₃ apresentaram uma maior atividade catalítica que os catalisadores Pd/ θ -Al₂O₃, nos quais os tamanhos de partículas de Pd variavam de 4 a 19 nm, o que, segundo os autores, está associado ao fato de que nos primeiros ocorreu uma maior fração de sítios de canto altamente ativos para oxidação de CO, enquanto no segundo as partículas de Pd eram esféricas ou bem facetadas.

2.2.2 Oxidação catalítica seletiva de NH₃

Diversos métodos têm sido empregados com intuito de reduzir eficientemente a emissão de amônia, como a absorção, combustão térmica e sua oxidação catalítica seletiva, SCO-NH₃

(LI *et al.*, 2018). Dentre estes métodos, a SCO é o mais empregado para eliminar NH₃ em exaustões gasosas, visto que, apresenta boa eficiência, além de fornecer certa praticidade e permitir a formação de gases não nocivos, como N₂, conforme as reações representadas pelas equações 7 e 8 descritas no tópico 2.1.2, que descrevem a formação de NO e NO₂, respectivamente; e as apresentadas nas equações 18 e 19 que descrevem a formação de N₂ e N₂O a partir da oxidação de NH₃. Tendo em vista a adequação das exigências ambientais de emissão de poluentes, têm-se buscado catalisadores que apresentem excelente seletividade à conversão de NH₃ a N₂, equação 18, uma vez que, este composto não é nocivo à saúde humana ou acarreta algum dano para a atmosfera.



Gang *et al.* (2003), apontam que a atividade e a seletividade à formação de NH₃ a N₂ é diretamente afetada pela concentração de amônia, uma vez que, ao reduzirem a concentração de NH₃ na alimentação para 1000 ppm houve redução tanto na conversão quanto na seletividade a N₂ em todos os catalisadores reportados, quando compara-se aos valores obtidos nos testes cuja alimentação foi de 11.400 ppm de NH₃. Também segundo os autores, o incremento da razão de O₂/NH₃ na alimentação aumenta a atividade, mas diminui a seletividade à formação de N₂ para os catalisadores, tal efeito é explicado pelo possível bloqueio parcial dos sítios ativos pela adsorção ou condensação de água nos poros dos catalisadores.

As características físico-químicas dos catalisadores aplicados na SCO-NH₃, como a interação da fase ativa dos metais com o suporte, o tamanho médio dos cristalitos das espécies metálicas e a acidez do suporte, podem influenciar tanto na atividade catalítica quanto na seletividade a N₂. Por exemplo, Yang *et al.* (2004), associam a baixa seletividade a N₂ de seus catalisadores Ag/Al₂O₃ à formação de cristais de HAZLETT sobre a superfície catalítica, uma vez que, catalisadores de prata dopados com Cu apresentaram menor formação de cristais de Ag₂O e melhoria na seletividade a N₂.

Gang *et al.* (2003) atribuem a melhor atividade catalítica e seletividade dos catalisadores de Ag/Al₂O₃ em relação aos catalisadores de prata suportados em sílica, a maior interação entre a Ag e o suporte, devido aos sítios ativos ácidos presentes na superfície da alumina.

Zhang, Zhang e He (2009) comprovaram que a atividade catalítica e a seletividade a N₂ são influenciadas tanto pelas espécies de prata presentes sobre os catalisadores 10% Ag/ γ -Al₂O₃ quanto pelo tamanho de seus cristalitos e a sua dispersão sobre o suporte. Os autores prepararam os catalisadores usando o método de impregnação úmida, impregnação a umidade incipiente e

o método de sol-gel, todos os catalisadores impregnados foram calcinados a 600°C por 3 h ao ar. Os autores explicam as diferentes atividades em diferentes temperaturas ao estado de oxidação das partículas de Ag, pois em temperaturas inferiores a 140°C a principal espécie ativa foi Ag⁰, enquanto, em temperaturas superiores a 140°C foi a Ag⁺. Catalisadores de 10% Ag/ γ -Al₂O₃ preparados pelo método de impregnação e impregnação a umidade incipiente com alta área superficial, 249 e 248 m²/g, respectivamente, e com grandes partículas de Ag⁰ bem dispersas apresentaram alta seletividade a N₂ em baixas temperaturas, porém, baixa atividade catalítica se comparados aos catalisadores com partículas menores de Ag⁰. Por fim, Zhang, Zhang e He (2009) afirmaram que a alta conversão de NH₃ a 160°C sobre os catalisadores 10% Ag/ γ -Al₂O₃ poderá ser mantida por 50 h se os mesmos forem pré-tratados com H₂, já que a prata metálica pode ser estabilizar nesta condição.

A temperatura de calcinação dos catalisadores é um fator determinante na obtenção de uma SCO-NH₃ com alta seletividade a N₂ em baixas temperaturas, pois a mesma influencia diretamente no estado de oxidação das espécies metálicas e na distribuição de O₂ sobre o suporte. Por exemplo, Lee, Lee e Hong (2014), constataram que o catalisador Ce/TiO₂ calcinado a 400°C apresentou maior conversão e rendimento a N₂ que os catalisadores calcinados em temperaturas superiores, característica associada pelos autores à maior formação de Ce⁴⁺ sobre a superfície catalítica e à presença de O₂ adsorvido, uma vez que, os demais catalisadores formaram mais Ce³⁺.

Segundo Chmielarz e Jabłoński (2015), catalisadores à base de metais nobres, como Pt, Ag e Pd, apresentam melhor oxidação de NH₃ que os à base de metais não nobres, como Cu e Fe, entretanto, apresentam baixa seletividade a N₂ em altas temperaturas, superiores a 500°C, devido à formação de óxidos de nitrogênio. Por isso, muitos pesquisadores têm buscado desenvolver catalisadores que possuam alta atividade e seletividade a N₂ em baixas temperaturas.

Estudos apontam que catalisadores à base de irídio e platina são mais seletivos à formação de gás nitrogênio, especialmente o primeiro, uma vez que libera, predominantemente, N₂ e O₂ (ZHANG; ZHANG; HE, 2009). Outros estudos apontam que catalisadores de platina, paládio e ródio suportados em materiais inorgânicos, como CeO₂ e γ -Al₂O₃, podem ser utilizados na SCO-NH₃, entretanto, a seletividade à formação de N₂ dependerá da quantidade de O₂ na mistura reacional e da natureza do metal nobre utilizado (BAHRAMI *et al.*, 2013).

Li *et al.* (2017) sugerem que os sítios ácidos de Brønsted são essenciais para uma melhor seletividade em temperaturas inferiores a 300°C. Os autores associam a alta seletividade a N₂ de seus catalisadores de Pt e Pd suportados em pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) à presença,

principalmente, de sítios ativos ácidos de Brønsted, pois quando são tratados com uma solução de NaOH, a seletividade de ambos reduziu de 98 e 100% a 74%, o que segundo os autores, ocorre devido ao possível bloqueio destes sítios ácidos.

Sabe-se que as propriedades catalíticas e as condições reacionais influenciam nas etapas de reação elementares nos mecanismos de SCO-NH₃. Logo, diversas vias reacionais promovem diferentes atividades catalíticas e seletividades de produtos. No momento, o mecanismo de imida, mecanismo de hidrazina e o i-SCR são os mais utilizados para descrever a oxidação catalítica seletiva de NH₃. O mecanismo de imida é geralmente reportado em catalisadores de Pt; o mecanismo de hidrazina ocorre quando há baixa concentração de O₂ na corrente de alimentação ou quando há oxigênio ativo sobre o catalisador; já o i-SCR é o mais aplicado para explicar a reação SCO-NH₃ em catalisadores de Ag e a oxidação de NH₃ a NO é a primeira etapa, seguida pela redução catalítica de NO em N₂ ou N₂O (LAN *et al.*, 2020).

Por exemplo, Sun *et al.* (2019) associam uma melhora na seletividade a N₂ de seus catalisadores suportados de Pt ao mecanismo reacional, uma vez que, o catalisador 1% Pt/CeZrO₂ apresentou seletividade a N₂ superior ao 1%Pt/Al₂O₃, pois o mecanismo reacional reportado para estes catalisadores foi o hidrazina e imida, respectivamente.

Com o objetivo de obter um catalisador com desejável atividade catalítica e seletividade a N₂ em temperaturas inferiores a 350°C, têm-se buscado métodos eficientes para alterar os mecanismos de reação envolvidos no SCO-NH₃. Dentre as estratégias de promoção mais eficazes para promover uma adequada oxidação catalítica seletiva têm-se a dopagem, a aplicação de diferentes métodos de síntese e ajustes nas interações metal-suporte (LAN *et al.*, 2020).

Por exemplo, Li *et al.* (2017) relatam a influência significativa da dopagem de catalisadores de LaFeO₃ com espécies de paládio nas propriedades catalíticas, assim como no rendimento da reação e na seletividade a N₂. Tais características só foram possíveis devido à mobilidade limitada do oxigênio no material dopado com Pd. Também evidenciaram a importância deste metal no mecanismo SCO-NH₃, uma vez que, ele favoreceu a dissociação de oxigênio. Assim, diante do apresentado, nota-se que ainda há grande espaço para o estudo destes catalisadores buscando compreender e relacionar suas características físico-químicas e seu comportamento na reação.

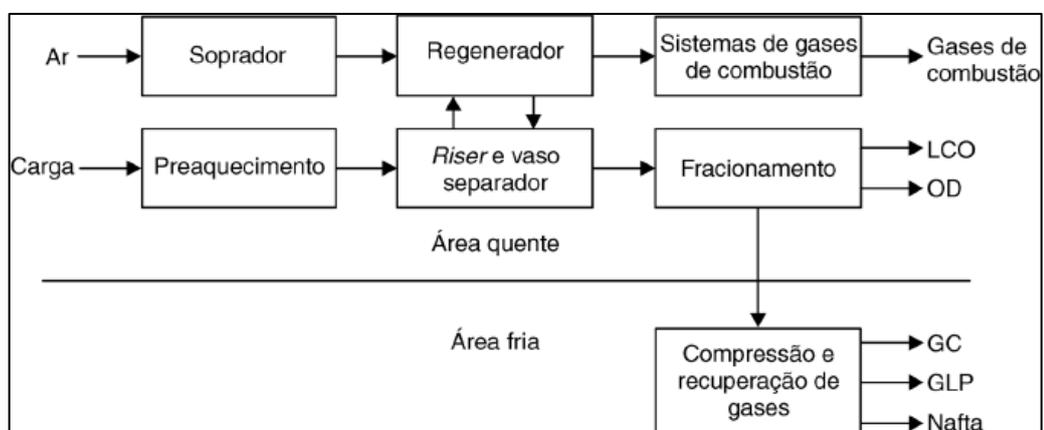
2.3 Processo de craqueamento catalítico fluido

Em refinarias de petróleo utiliza-se o processo de craqueamento catalítico fluido (do inglês, *Fluid Catalytic Cracking*), para maximizar o rendimento da produção de combustíveis. Neste processo cíclico, na maioria das configurações, utilizam-se catalisadores sólidos para converter gasóleos pesados provenientes da unidade de destilação e/ou os resíduos de torres de destilação à vácuo em produtos mais leves, como gases C₁ a C₄, gasolina e gasóleo (PINHEIRO *et al.*, 2012; BRASIL; ARAÚJO; SOUZA, 2014.).

Os catalisadores utilizados no processo de FCC são multicomponentes, ou seja, são compostos, geralmente, por uma zeólita na forma ácida HUSY, uma matriz de alumina ativa e uma matriz inerte (caulim). Também são adicionados alguns aditivos a ele para direcionar o rendimento do processo e/ou reduzir a emissão de poluentes. Durante o processamento, ocorre a deposição de uma mistura de compostos sobre a superfície do catalisador por meio de uma série de reações de polimerização e desidrogenação, denominada coque, promovendo a desativação de seus sítios ativos e, conseqüentemente, a perda significativa de sua atividade. Com intuito de remover o coque e restaurar a atividade catalítica, realiza-se a combustão do coque para promover a regeneração do catalisador na própria unidade de FCC (PINHEIRO *et al.*, 2012).

O processo de FCC consiste em quatro seções – de reação ou conversão, de gases de combustão, de fracionamento e de compressão e recuperação de gases. Na Figura 4 é apresentado o diagrama de blocos simplificado do processo de FCC.

Figura 4 – Diagramas de blocos simplificado do processo de FCC.



Legenda: A seção de reação é composta pelo regenerador, riser e vaso separador. A seção de gases de combustão corresponde ao sistema “Gases de combustão”. As demais seções estão descritas adequadamente.

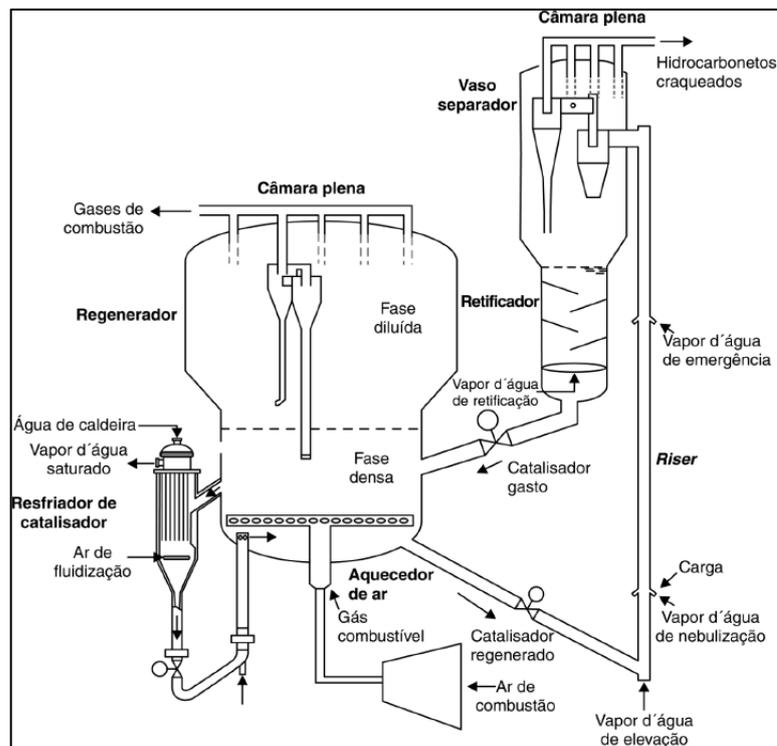
Fonte: Brasil, Araújo e Souza (2014, p.140).

As reações do processo de FCC ocorrem na seção de reação ou conversão, a qual, apesar de apresentar diferentes conformações, é sempre composta por um reator tipo *riser*, regenerador e vaso separador (BRASIL; ARAÚJO; SOUZA, 2011). A título de curiosidade, é representado na Figura 5 o sistema de reação projetado e utilizado pela PETROBRAS.

Segundo Brasil, Araújo e Souza (2014), o processo de fluidização que ocorre dentro do *riser* permite que o catalisador em alta temperatura (650 a 710°C) entre em contato com a carga do processo e, assim, ocorra a vaporização instantânea da mesma gerando um grande volume de vapores que carregam também partículas sólidas em altas velocidades em direção ao topo do equipamento. Ao longo deste percurso, também ocorre a deposição de coque nos poros do catalisador, promovendo assim a sua desativação. O tempo de residência nesta etapa é de 2 a 3 segundos, tempo suficiente para que os produtos desejados sejam gerados.

O efluente do *riser* é então direcionado ao vaso separador, o qual é acoplado a um ou mais pares de ciclones, para promover a rápida separação entre o catalisador desativado e os gases produzidos no *riser*. Os hidrocarbonetos (gases) são então direcionados para o topo do vaso e posteriormente ascendem até o último ciclone, por fim serão então direcionados à fracionadora (BRASIL; ARAÚJO; SOUZA, 2011).

Figura 5 – Representação do conjunto conversor típico utilizado pela PETROBRAS.



Legenda: A carga do processo, previamente preaquecida em trocadores de calor e em um forno, é introduzida ao *riser* para que ocorra o craqueamento.

Fonte: Brasil, Araújo e Souza (2014, p.141).

No fundo do vaso separador, há uma válvula que regula a passagem do catalisador gasto para o vaso regenerador, entretanto, antes de ser direcionado para este equipamento, o catalisador passa por um processo de retificação com vapor d'água para recuperar parte dos hidrocarbonetos retidos em seus poros (BRASIL; ARAÚJO; SOUZA, 2011).

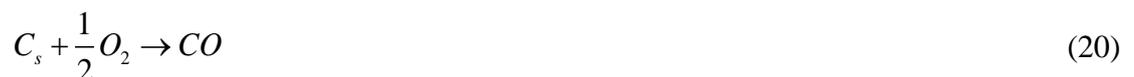
No vaso regenerador ocorre a queima a altas temperaturas (650 a 730°C) do coque depositado sobre a superfície catalítica para restabelecer parte da atividade catalítica do catalisador. Segundo Brasil, Araújo e Souza (2011), a queima do coque nesta seção permite não só a regeneração, como também a recuperação de energia para o processo, pois aquece e vaporiza a carga e supre a necessidade térmica das reações de craqueamento.

Um soprador de ar é utilizado para suprir o ar durante a queima do coque. O sistema também conta com um aquecedor de ar, o qual é utilizado apenas para elevar a temperatura do regenerador e dar início ao processo de combustão. O contato entre ar e catalisador mantém a fluidização do leito e a formação de duas fases distintas dentro do regenerador, a densa – corresponde a massa de sólidos, e a diluída – nesta fase há predominância de gases de combustão e uma quantidade considerável de finos de catalisador (BRASIL; ARAÚJO; SOUZA, 2011).

Os gases de combustão, gases inertes e finos de catalisador que não são recuperados alcançam a câmara plena do regenerador, enquanto o catalisador acumulado na fase densa retorna ao *riser* por uma tubulação denominada *standpipe* de catalisador regenerado (BRASIL; ARAÚJO; SOUZA, 2011).

De acordo com o avanço da queima, o regenerador pode ser classificado como:

- a) Regenerador de combustão total: quanto há uma alta vazão de ar e o carbono é oxidado integralmente a CO₂, equação 21. Requer maior capacidade operacional do soprador;
- b) Regenerador de combustão parcial: a vazão de ar alimentada é baixa, fornecendo volume ineficiente de ar para promover a queima completa, ou seja, nem todo carbono será convertido a CO₂ e formará CO, o mecanismo reacional é apresentado nas equações 20 e 21;



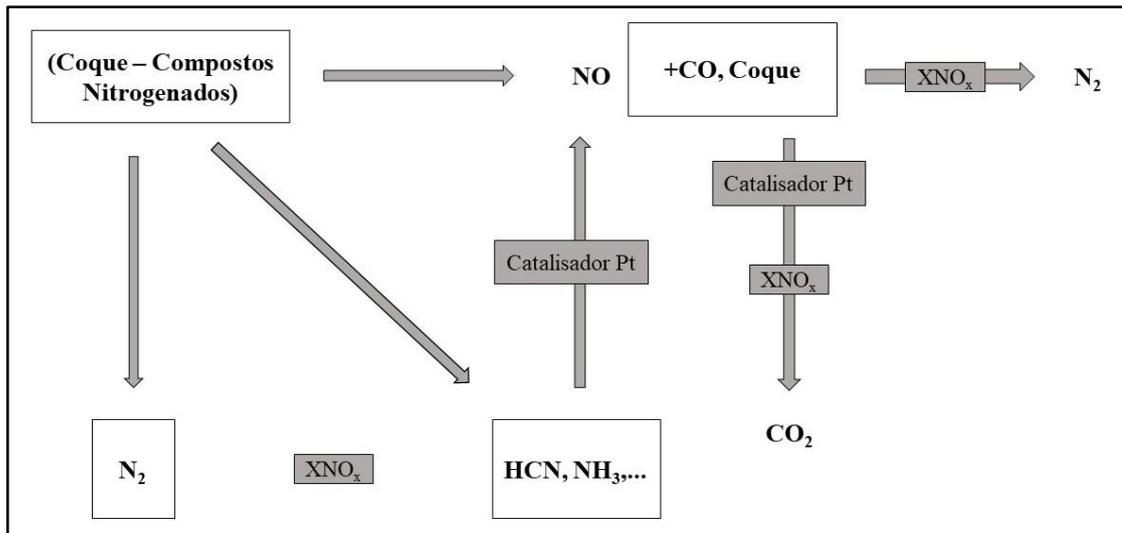
O efluente do regenerador é, então, direcionado para a seção dos gases de combustão para recuperar a energia dos gases, reduzir a quantidade de particulados e, caso a combustão no regenerador seja parcial, converter todo o CO em CO₂. Para realizar a conversão do monóxido em dióxido de carbono utiliza-se uma caldeira, denominada como caldeira de CO, e para reduzir a emissão de particulados, emprega-se, normalmente um terceiro estágio de ciclones. (BRASIL; ARAÚJO; SOUZA, 2011).

Segundo Brasil, Araújo e Souza (2011), nas caldeiras de CO é utilizado um conjunto de queimadores a gases combustíveis, alimentando uma quantidade adicional de ar para que o CO oxide a CO₂.

Além do CO, o processo de oxidação do coque depositado sobre o catalisador FCC pode gerar uma grande variedade de poluentes atmosféricos, como os gases SO_x, NO_x, CO₂, N₂, COVs, HPAs e cianeto de hidrogênio (HCN). Segundo Lima (2016), os gases SO_x e NO_x são provenientes da queima de compostos sulfurados e nitrogenados que estão presentes na carga da unidade de FCC. Por exemplo, segundo Babich, Seshan e Lefferts (2005), a emissão de NO_x pelo processo de regeneração é responsável por 50% da emissão total desses óxidos em uma refinaria de petróleo. Tal fato faz com que em muitos países tenham regulamentações ambientais rigorosas que obrigam as refinarias à reduzirem as emissões de SO_x e NO_x, em contrapartida as emissões de HCN neste processo são consideradas irrelevantes (JU *et al.*, 2020).

Segundo Harding, Peters e Nee (2001), “as espécies que contém nitrogênio no coque são uma das últimas espécies a serem queimadas no catalisador devido à forte interação ácido-base entre nitrogênio e o sítio ativo ácido do catalisador”. O processo de oxidação vai converter uma porção significativa destes compostos nitrogenados em N₂, uma outra porção gera os demais gases NO_x, os quais poderão sofrer oxidação na atmosfera; outra HCN e NH₃, conforme esquematização apresentada na Figura 6. O HCN, no processo de regeneração de FCC, é normalmente considerado um intermediário volátil que ao sofrer oxidação na caldeira de CO também gera gases NO_x (JU *et al.*, 2020). A fácil hidrólise de HCN na presença de água permite que uma quantidade considerável de NH₃ seja formada na etapa de regeneração e, portanto, também direcionada para a caldeira de CO (STOCKWELL, 2010). É importante destacar que a formação destes compostos ocorre apenas se a queima no regenerador for parcial, ou seja, se ele for operado com uma quantidade de O₂ insuficiente para promover a completa oxidação do carbono do coque, caso contrário, apenas os gases NO_x são formados (BAHRAMI *et al.*, 2013). Em muitas refinarias, escolhe-se operar o regenerador em combustão parcial do total.

Figura 6 – Mecanismo simplificado da formação de NO_x no processo de FCC.



Fonte: Adaptada de Harding, Peters e Nee (2001).

2.3.1 Abatimento de poluentes atmosféricos no FCC

Para adequar a concentração de poluentes emitidos pelo processo FCC às exigências ambientais utilizam-se catalisadores par minimizar a emissão de CO , NO_x e SO_x . Estes catalisadores podem ser incorporados ao catalisador FCC, como aditivos, ou serem usados independentemente, como um material à parte (RONCOLATTO, 2007).

Além das caldeiras de CO , normalmente, utilizam-se promotores de combustão, como a platina (Pt), para promover a combustão de CO em CO_2 . Estudos apontam que catalisadores de platina suportados apresentam uma melhor atividade na oxidação de CO , quando comparados ao desempenho catalítico do catalisador FCC contendo aditivo à base de Pt (LIMA; 2016). Silverman e Speronello em patente de Engelhard Corporation (1986 citado por LIMA; 2016, p.24-25) reportaram que catalisadores de Pd apresentaram uma ótima atividade na oxidação de CO se comparados com os catalisadores de Pt . Entretanto, o uso de ambos os catalisadores apresenta algumas inconveniências, por exemplo, os catalisadores de Pd são facilmente desativados por sinterização na presença de vapor de água e os catalisadores de Pt podem favorecer a formação produtos indesejáveis, como os gases NO_x . Catalisadores à base de metais não nobres apresentam boa atividade na oxidação de CO , entretanto sua boa atividade é dificilmente mantida nas condições do regenerador (LIMA, 2016).

Segundo Roncolato (2007), embora seja custoso, utiliza-se um lavador de gases com hidróxido de sódio (NaOH) para reter SO_x na forma de Na_2SO_4 e, assim, reduzir a emissão destes gases na atmosfera.

Patente da Mobil mostra também ser possível a redução de emissão de NO_x em unidades de combustão parcial quando antes da caldeira de CO se insere uma etapa de conversão de compostos reduzidos de N a N_2 , a temperaturas na faixa de 1000 a 1500°C e com quantidade estequiométrica de O_2 sendo em seguida o gás de combustão resfriado e dirigido para a caldeira de CO para completar a oxidação do CO com injeção controlada de O_2 . Na zona de alta temperatura as concentrações de NO_x e espécies reduzidas vão para zero na presença de quantidade estequiométrica de O_2 (RONCOLATTO, 2007).

Além do método descrito no parágrafo acima, realizam-se as seguintes técnicas para reduzir a emissão de NO_x pelo processo de FCC:

- a) Redução catalítica seletiva: em uma unidade anexa ao regenerador FCC onde a exaustão gasosa é tratada, as reações ocorrem em um leito catalítico à base de dióxido de titânio (TiO_2), trióxido de tungstênio (WO_3), pentóxido de vanádio (V_2O_5) e trióxido de molibdênio (MoO_3). Esta técnica é aplicada em situações em que se faz necessário adequar a emissão de NO_x a padrões muito rígidos (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014);
- b) Redução seletiva não catalítica (SNCR) – o gás que sai do regenerador é misturado com NH_3 , segue para a caldeira de CO, onde a redução em fase gasosa ocorrerá em altas temperatura, entre 500 a 900°C (RONCOLATTO; 2007). Já Brasil, Araújo e Sousa (2014) citam que a reação ocorre entre 800 e 1200°C e tem como objetivo converter NO_x em N_2 . Os autores citam também que o uso deste método promove uma redução de 40 a 70% na emissão de NO_x ;
- c) Redução de NO_x por CO no leito denso do regenerador FCC – nesta técnica, NO é catalisado para reagir com CO na presença de óxidos de metal suportados ou metais nobres (LI *et al.*, 2014). Entretanto, segundo Li, Luo e Wei (2011), é usual adicionar promotores de combustão de CO em refinarias de petróleo, como compostos à base de Pt, entretanto, eles aumentam substancialmente a emissão de NO;
- d) Oxidação de NO_x a baixa temperatura: injeta-se O_3 na corrente do gás efluente, em temperaturas abaixo de 200°C, para oxidar NO e NO_2 a N_2O_5 , com intuito de transformar os primeiros, que são insolúveis, em um composto altamente solúvel em H_2O . A separação é realizada por absorção com água e no final do processo têm-se uma solução diluída de ácido nítrico que poderá ser usada em processos ou simplesmente neutralizada. A aplicação desta técnica permite a remoção de 90 a 95% de NO_x no processo de FCC (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014).

As técnicas citadas acima são denominadas como métodos de pós-combustão e aplicadas como corretivos. Já as técnicas utilizadas como fim preventivo são chamadas de

métodos de pré-combustão. Segundo Brasil, Araújo e Sousa (2014), estes métodos incluem a recirculação dos produtos da combustão para o queimador, a combustão por etapas, o uso de queimadores com baixa emissão de NO_x (LNB - Low NO_x Burners, em tradução livre “queimadores de baixo NO_x ”), a injeção de água e vapor d’água no queimador e a queima de combustíveis sólidos em leito fluidizado.

E por fim, com intuito de minimizar especificamente a concentração de NH_3 no efluente alimentado à caldeira de CO e, conseqüentemente, reduzir a emissão de NO_x na atmosfera pode-se utilizar catalisadores que promovam no próprio regenerador a oxidação preferencial de NH_3 a N_2 .

2.3.2 Oxidação competitiva entre CO e NH_3 no FCC

Não raro, alguns dos aditivos ou catalisadores utilizados no processo de FCC para reduzir a emissão de um determinado composto, pode também aumentar a formação de algum outro poluente. Por exemplo, a emissão de gases NO_x pode ser aumentada devido ao emprego de alguns promotores de combustão e aditivos SO_x , por meio da oxidação de intermediários contendo N, como NH_3 e HCN. Por outro lado, a redução NH_3 e HCN em um regenerador operado em combustão parcial, ou seja, quando é fornecido pouco O_2 para o processo, pode ser favorecida pela adição de um promotor de combustão de CO (RONCOLATTO; 2007).

Yaluris e Peters (1999 citado por RONCALLATO; 2007 p.23-24) realizaram um estudo para avaliar o efeito da concentração de O_2 e da temperatura na concentração dos gases de combustão. Eles concluíram que o aumento da temperatura aumenta a oxidação do CO e, conseqüentemente, a emissão de NO, pois há menos CO para reduzi-lo. Os autores associam este comportamento à maior formação de compostos intermediários (HCN e NH_3) e à redução dos compostos redutores no regenerador, os quais são utilizados quando o regenerador opera em condições de combustão parcial.

A combinação de Pd e Ru em um promotor de combustão proporcionou um aumento na oxidação de CO e uma menor emissão de NO_x se comparado a um promotor de combustão com Pt (LORNTSON; MEGUERIAN; VASALOS, 1981). Os catalisadores estudados e, posteriormente, patenteados por Lorntson, Meguerian e Vasalos (1981) foram sintetizados pelo método de impregnação sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, calcinados a 550°C e misturados com o catalisador FCC. Posteriormente, eles foram avaliados em uma planta piloto do processo FCC com reação e regeneração contínuas. Os promotores com Pd-Ru e Pt apresentaram uma maior oxidação de CO e considerável emissão de NO_x , entretanto, os primeiros apresentaram uma menor emissão

se comparados ao segundo, cerca de 40% inferior. Ressalta-se ainda que nenhum promotor de combustão que possuía apenas Pd foi avaliado neste estudo.

Iliopoulou, Efthimiadis e Vasalos (2004), por meio de um extenso estudo sobre aditivos à base de Ag na redução simultânea de emissões de NO e CO de um regenerador FCC, constataram que aditivos de Ag suportados em alumina são eficientes para reduzirem as emissões de NO e de CO. Os autores também constataram que a presença de determinadas espécies de Ag afeta o desempenho dos catalisadores quanto à queda na emissão de poluentes do processo. Por exemplo, catalisadores com baixa carga metálica de prata (inferiores a 3% Ag) foram promissores para a redução da emissão de NO e favoreceram a oxidação de CO. Segundo os autores, tal fato foi associado à maior formação e presença das espécies Ag_2O sobre o suporte catalítico. Já os aditivos com carga metálica mais alta ($\geq 10\%$ Ag) apresentaram uma oxidação de CO elevada e mantiveram a redução de NO em níveis superiores a 36%, o que segundo os autores, está associado à presença de Ag^0 sobre a superfície catalítica.

Para reduzir os compostos nitrogenados a N_2 no regenerador de FCC são utilizados aditivos de redução NO_x . Desde da década de 90, têm-se realizados estudos sobre estes aditivos, assim como vários estudos têm sido realizados para compreender o mecanismo de formação destes compostos durante a queima do catalisador FCC na etapa de regeneração, pois a formação de N_2 e gases NO_x a partir do nitrogênio presente no coque é pouco conhecida (RONCOLATTO; 2007).

Estudos apontam que há uma maior emissão de NO em regeneradores que operam em combustão total e/ ou usam promotor de combustão, uma vez que, existe uma maior facilidade de oxidação dos compostos precursores de NO (HCN e NH_3), além de existir uma menor quantidade de CO ou C disponíveis, compostos que atuam como agentes redutores de NO. Já em unidades de queima parcial, os aditivos NO_x também possuem compostos que favorecem a oxidação de compostos de N que possam vir a ser formados e depois reduzidos (RONCOLATTO, 2007).

Com intuito de compreender o mecanismo de formação dos gases NO_x e HCN nas unidades de FCC, diversos estudos do tipo TPO (oxidação a temperatura programada) em leito fluidizado com catalisador coqueado vêm sendo desenvolvidos.

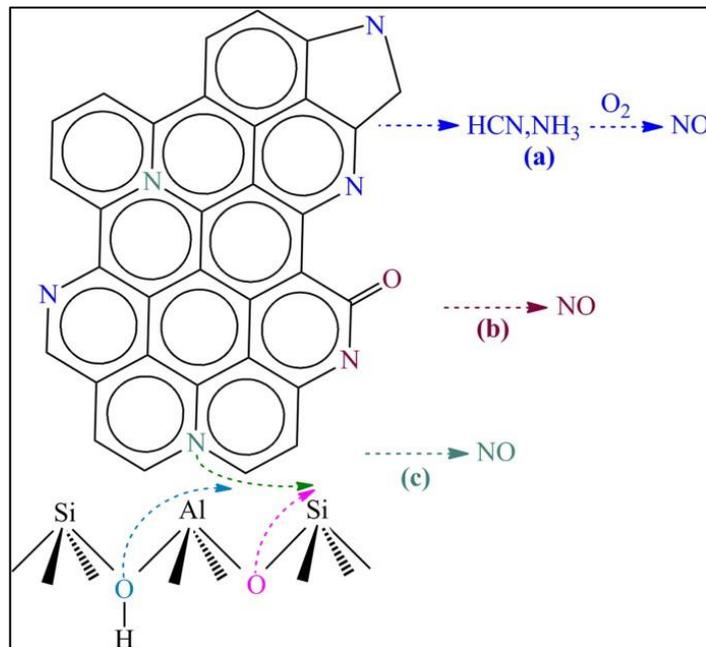
Roncolatto (2007), ao apresentar estudos sobre TPO em leito fluidizado com catalisador coqueado, cita que a primeira espécie a ser formada no regenerador é HCN, seguida de N_2O e, posteriormente, NO. Por fim, o autor resume de forma sucinta que:

De uma maneira geral, pode-se observar que nitrogênio no coque aparece primeiro no regenerador como HCN ou NH_3 para então reagir e formar N_2 ou NO. Quando NO é formado, ele pode reagir com coque, CO ou outros

reduzores no regenerador e ser reduzido a N_2 . No entanto, quando se usa promotor de combustão à base de Pt ou o excesso de O_2 aumenta, a reação de HCN e outras espécies reduzidas de N para NO aumenta. Além disso, a quantidade de agentes redutores no regenerador diminui.

Shi *et al.* (2016) estudaram a formação de compostos contendo N e C durante a regeneração térmica de um catalisador industrial coqueado FCC. Os autores identificaram dois tipos de coque, um rico em compostos de C e outro em composto de N, os quais foram denominados como coque-C e coque-N. Em suas pesquisas, três espécies de N foram encontradas no coque-N, a saber, N-pirrônico, N-piridínico e N-quaternário (Q-N), sendo o primeiro extremamente instável e convertido rapidamente nas outras duas espécies citadas. As rotas de formação dos compostos nitrogenado propostas encontram-se apresentadas na Figura 7.

Figura 7 – Formação de NO durante o processo de regeneração do catalisador FCC.



Legenda: O N-piridínico e N-pirrônico, localizados na borda da estrutura de carbono são decompostos, principalmente, em intermediários voláteis, como HCN e NH_3 , rota (a), a reação de oxidação entre estes compostos e oxigênio presente no regenerador poderá gerar NO. A piridona também é capaz de gerar NO na própria reação entre o coque-N e átomos de oxigênio adjacentes, rota (b). A boa estabilidade térmica do Q-N, faz com que a espécie tenda a reagir com grupos hidroxila da rede do catalisador FCC, rota (c).

Fonte: Shi *et al.* (2016, p.8).

Os testes de oxidação a temperatura programada realizados indicaram que uma maior formação de espécies de nitrogênio ocorre entre 650 e 800°C e as temperaturas máximas de geração de HCN e NO foram 692 e 697°C, respectivamente. A maior queda de massa de C presente no coque ocorreu na faixa de temperatura de 500 a 650°C, o que foi associado, pelos

autores, às taxas máxima de formação de CO_2 e CO , que ocorreram, respectivamente, a 613 e 627°C. A retenção de nitrogênio no coque foi observada durante a sua oxidação por meio dos testes de TPO e de espectroscopia fotoeletrônica de raios (XPS), os autores associam esta retenção à ligação das moléculas contendo N básico em sítios ácidos do catalisador de FCC. Os autores associam a baixa concentração de NH_3 detectada durante os experimentos de TPO ao fato de que é necessária uma quantidade razoável de radicais H para formar amônia, os quais foram facilmente oxidados na presença de O_2 (SHI *et al.*, 2016).

Em resumo e com base nas investigações apresentadas em suas pesquisas, Shi *et al.* (2016) propuseram duas rotas para a formação de NO que vão de acordo com o que é concluído por Roncolato (2007). A primeira rota está relacionada, inicialmente, à conversão de N-pirrólico e N-piridínico em intermediários voláteis, principalmente HCN e NH_3 , os quais são então facilmente oxidados, rotas apresentadas em (a) e (c) na Figura 7. Já a segunda rota, rota descrita em (b) na Figura 7, está associada a formação de NO pela reação direta entre o N do coque e O_2 presente na superfície do próprio coque.

Além de CO e CO_2 , uma considerável quantidade de NH_3 e HCN é formada quando um regenerador FCC opera em regime de combustão parcial. Os gases de combustão oriundos deste regime de queima são alimentados à caldeira de CO , que gerará gases NO_x durante a oxidação de CO (LIMA; 2016). Pensando nesta condição de queima e com intuito de evitar a formação de NO_x na caldeira de CO , alguns aditivos são utilizados para remover as espécies NH_3 e HCN formadas no regenerador ao convertê-lo, preferencialmente, a N_2 .

É descrito na patente desenvolvida por Krishnamoorthy *et al.* (2011) que alguns metais nobres suportados em zeólita ferrierita (75%) e Al_2O_3 (25%) mostraram-se mais promissores do que outros na redução da emissão de NH_3 na presença de CO e em diferentes níveis de O_2 ou na redução de NO com CO na presença de O_2 . Por exemplo, aditivos que continham Ir, Ru e até mesmo uma mistura deles apresentaram um desempenho superior ao desempenho apresentado pelos metais Pt, Pd e Rh. Os estudos desenvolvidos pelos autores em uma unidade piloto operada em queima parcial mostraram que a adição de 0,5% de aditivos proporcionou uma redução na emissão de NH_3 em cerca de 50%.

Segundo Roncolato (2007), a partir de estudos desenvolvidos sobre o desempenho de catalisadores de Rh e Pd com intuito de reduzir NO a N_2 tanto no tratamento de gás de combustão de carros quanto no do gás efluente de incineração, pode-se supor que Rh e Pd “seriam capazes tanto de oxidar compostos reduzidos de N, como NH_3 e HCN, e em seguida capazes de catalisar a reação de NO com CO reduzindo assim a formação final de NO que ocorreria na caldeira de CO ”.

Em resumo, alguns metais de transição possuem um caráter mais oxidante do que outros, como Ru, Rh, Pd, Ir e Pt. Estes metais são mais aplicados em regeneradores que operam em combustão parcial. Já os metais de transição que possuem um caráter mais redutor são geralmente aplicados quando ocorre a combustão total, como exemplo, cita-se Ag, Cu, Ni e Co. Por fim, para a aplicação de um determinado aditivo, não basta somente reduzir a emissão de NO_x , como também não aumentar a emissão de outros componentes, não interferem na conversão do catalisador de FCC, não alterar os rendimentos dos produtos e nem promover reações indesejáveis, como a de desidrogenação (RONCOLATTO, 2007).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O suporte foi preparado por método de decomposição térmica e os catalisadores pelo método de impregnação a umidade incipiente. As análises de difratometria de raio X, medidas de fisissorção de N₂, redução com H₂ a temperatura programada e dessorção de NH₃ a temperatura programada foram empregadas para caracterizar suporte e catalisadores. Avaliou-se também o desempenho catalítico dos catalisadores Pd/ γ -Al₂O₃ e Ag/ γ -Al₂O₃, assim como do suporte, na oxidação competitiva entre NH₃ e CO. Ressalta-se ainda que as análises de caracterização, bem como os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Adsorção e Catálise Aplicada (LACAp) do Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

3.1 Preparação dos catalisadores

Os reagentes utilizados no preparo e sintetização dos catalisadores Pd/ γ -Al₂O₃ e Ag/ γ -Al₂O₃ encontram-se apresentados abaixo na Quadro 1. Ressalta-se que os reagentes utilizados não receberam nenhum tratamento prévio.

Quadro 1 – Reagentes utilizados na síntese dos catalisadores de paládio e prata.

Reagente	Marca comercial
Al(OH) ₃	Synth 99,5%
Pd(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	Aldrich, 40% Pd
AgNO ₃	Aldrich, ACS \geq 99,0%

Legenda: Al(OH)₃ é a fórmula molecular do hidróxido de alumínio; Pd(NO₃)₂·2H₂O do nitrato de paládio di-hidratado e AgNO₃ do nitrato de prata.

Fonte: Da Autora (2021).

A fase metaestável gamma-alumina foi obtida a partir da calcinação de hidróxido de alumínio (Synth) em uma mufla a 550 °C durante 6 horas, em rampa média de 7°C/min com incrementos de 50 °C.

Os catalisadores preparados foram designados como x% Pd/ γ -Al₂O₃ e Ag/ γ -Al₂O₃, em que x se refere ao teor metálico (% m/m) escolhido. No preparo dos catalisadores usou-se o método de impregnação a umidade incipiente, uma vez que, este método é de fácil aplicação.

Para avaliar a influência do teor metálico nas propriedades texturais e, conseqüentemente, no desempenho catalítico, aumentou-se o teor metálico de Pd em 50%, logo,

foram sintetizados catalisadores à base de paládio com teores de 0,3 e 0,46% m/m, os quais foram preparados a partir de uma solução concentrada de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para impregnar o suporte. Ao final do procedimento, os sólidos foram secos em uma estufa à 110°C por 15 h. Calcinaram-se as amostras impregnadas em uma mufla adotando procedimento semelhante àquele empregado para a obtenção do suporte, exceto que o período de patamar a 550°C foi de 2 h.

Para as amostras à base de prata, em uma balança analítica pesou-se a quantidade necessária de AgNO_3 para obter teores iguais a 1, 5 e 10% m/m. A escolha dos teores metálicos de prata foi pautada no que é, geralmente, abordado em literatura para avaliar a influência dos teores nas propriedades texturais e no desempenho catalítico. Posteriormente, preparou-se uma solução concentrada AgNO_3 correspondente a cada teor e impregnou-se o suporte com a mesma. Utilizou-se o mesmo procedimento descrito para os catalisadores à base de paládio.

Ressalta-se que as etapas de obtenção do suporte, impregnação, secagem e calcinação do suporte e catalisadores suportados ocorreram no Laboratório de Catálise de Biocombustíveis (LCAB), localizado no Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras.

3.2 Difratomia de raio X

As análises por difratometria de raios X (DRX) foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro Rigaku (Miniflex) com tubo de Cu e filtro de Ni operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,1542$ nm). A velocidade do goniômetro utilizada foi de 2° ($2\theta \text{ min}^{-1}$), com variação do ângulo na faixa de 10 a 80° (2θ).

A partir da comparação com dados da literatura e da base de dados, é possível realizar a identificação dos picos relacionados às espécies metálicas presentes nos catalisadores, caracterizar a superfície catalítica e calcular o tamanho dos cristalitos.

Calculou-se o tamanho médio dos cristalitos a partir do pico de difração mais intenso presente no difratograma utilizando a equação de Scherrer (Cullity, 1978), equação 22. Em que, D_s é o tamanho do cristalito em nm; k é o fator de forma, neste trabalho usou-se k igual a 0,9; λ é o comprimento da onda usado na análise; β é a largura à meia altura (FWHM), enquanto θ é o ângulo de Bragg em graus 2θ do pico de difração considerado.

$$D_s = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos(\theta)} \quad (22)$$

3.3 Fisissorção de N₂

As análises de fisissorção de N₂ foram utilizadas para a determinação da área superficial específica (S_{BET}), distribuição do diâmetro dos poros e determinação do volume dos poros (V_p) do suporte e catalisadores preparados. As medidas foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196°C), em um equipamento da Micromeritics modelo ASAP 2420.

Para a eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos, as amostras foram acondicionadas no porta amostra e tratadas sob vácuo à temperatura de 200°C por 2 horas. Em seguida, elas foram transferidas à câmara de adsorção, em que o nitrogênio, na temperatura do nitrogênio líquido, entra em contato com a amostra a pressões relativas (P/P_0) variadas entre 0 e 1, faixa em que o fenômeno de adsorção ocorre. A área superficial específica foi determinada pela equação de BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e a distribuição de diâmetro dos poros e o volume de poros foram determinados a partir da isoterma de dessorção de nitrogênio pelo método BJH (BARRET; JOYNER; HALENDA, 1951).

3.4 Redução com H₂ a temperatura programada

As análises de redução com hidrogênio a temperatura programada (RTP-H₂), também conhecida como TPR-H₂, foram realizadas em um equipamento Micromeritics modelo AutoChem 2920. Para isso, 50 mg de amostra foram acondicionados em um reator de quartzo tipo “U” e aquecidos sob fluxo de nitrogênio (20 mL min⁻¹) até 200°C por 0,5 h (taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹). Após o pré-tratamento, a amostra foi resfriada até 50°C e novamente aquecida até 500°C (10°C min⁻¹), sob fluxo de uma mistura contendo 10% de H₂ em N₂ (V/V). O consumo do agente redutor foi acompanhado utilizando-se um detector de condutividade térmica. Esta técnica foi empregada com intuito de investigar o comportamento de redução dos óxidos metálicos nos catalisadores.

3.5 Dessorção de NH₃ a temperatura programada

As análises de dessorção de NH₃ a temperatura programada (DTP-NH₃), também conhecida como TPD-NH₃, foram realizadas também em um equipamento Micromeritics modelo AutoChem 2920. Inicialmente, 100 mg de amostra foram serem pré-tratadas sob fluxo de He (20 mL min⁻¹), desde a temperatura ambiente até 300 °C por 0,5 hora (taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹). Após o pré-tratamento, as amostras foram resfriadas até 200°C

sendo submetidas a um fluxo de uma mistura contendo 5% NH_3/He durante 30 min. Posteriormente, cada amostra ficou sob fluxo de He, na mesma temperatura durante 60 min para a remoção do excesso de NH_3 adsorvido e, então, foi submetido ao aquecimento de 200 até 550°C (taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$), permanecendo nessa temperatura durante 30 min. A dessorção foi acompanhada utilizando-se um detector de condutividade térmica. Empregou-se esta técnica para identificar a acidez tanto do suporte quanto dos catalisadores suportados, bem como a afinidade dos catalisadores com a molécula de NH_3 .

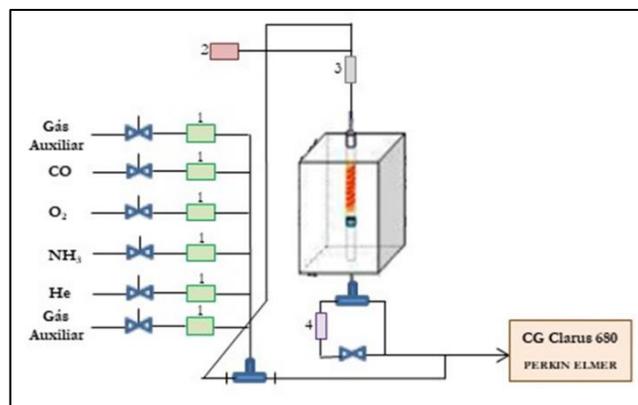
3.6 Testes catalíticos

O desempenho dos catalisadores foi avaliado na reação de oxidação competitiva entre NH_3 e CO. Nos ensaios foi utilizado um reator tubular de leito fixo contendo 100 mg de catalisador misturado a 100 mg de carvão de silício. O reator foi alimentado com fluxo gasoso contínuo ($85 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), contendo 29.500 ppm de CO, 11.765 ppm de O_2 e 2.940 ppm de NH_3 com balanço em He (V/V).

A temperatura da reação variou entre 150 e 550°C em intervalos de 50°C , com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Os gases N_2O , CO_2 , NH_3 , O_2 , N_2 e CO foram analisados em um cromatógrafo a gás (PERKIN ELMER GC-680) customizado e equipado com dois detectores de condutividade térmica.

Salienta-se que a unidade de testes catalíticos, representada na Figura 8, está instalada no Laboratório de Catálise e Adsorção Aplicada (LACAp) do Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Figura 8 – Representação simplificada da unidade de testes catalíticos.



Legenda: 1-controlador de fluxo mássico; 2-bomba de água da unidade; 3-condensador; 4-armadilha de NH_3 .

Fonte: Acervo Pessoal de Profa. Cristiane Alves Pereira (2021).

As conversões (X) de NH₃ total e de CO foram calculadas de acordo com as equações 23 e 24, nas quais [CO]_{entrada} e [NH₃]_{entrada} representam, respectivamente, a concentração inicial de CO e NH₃, enquanto [CO]_{saída}, [NH₃]_{saída} e [N₂]_{saída} representam as concentrações de CO, NH₃ e N₂. A equação 23 foi desenvolvida considerando as reações apresentadas nas equações 7 e 8 na seção 2.1.2.

$$X_{NH_3} = 100 * \left(\frac{[NH_3]_{entrada} - [NH_3]_{saída}}{[NH_3]_{entrada}} \right) \quad (23)$$

$$X_{CO} = 100 * \left(\frac{[CO]_{entrada} - [CO]_{saída}}{[CO]_{entrada}} \right) \quad (24)$$

A seletividade à formação de N₂ foi calculada conforme equação apresentada em 25, onde [NO_x]_i representa a concentração dos gases NO_x calculada em uma temperatura “i”. Por conta da limitação da técnica de detecção e quantificação dos gases, o valor foi encontrado por balanço de N.

$$S_{N_2} = 100 * \left(1 - \frac{[NO_x]_i}{[NH_3]_{inicial}} \right) \quad (25)$$

Com a expectativa de identificar os catalisadores mais propensos a oxidar NH₃, foi calculado a relação entre a conversão de NH₃ total elevado ao quadrado e a conversão de CO conforme equação 26. Este parâmetro foi desenvolvido de forma empírica, considerando a conversão total de NH₃ e de CO calculadas entre 150 a 550°C, ressalta-se que dentre as fórmulas desenvolvidas, escolheu-se a apresentada na equação 26 por melhor representar a oxidação competitiva entre as espécies.

$$B = \frac{(X_{NH_3})^2}{X_{CO}} \quad (26)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades físico-químicas e texturais do suporte e catalisadores e a avaliação catalítica na oxidação competitiva entre NH_3 e CO dos catalisadores de $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ serão apresentadas nesta seção.

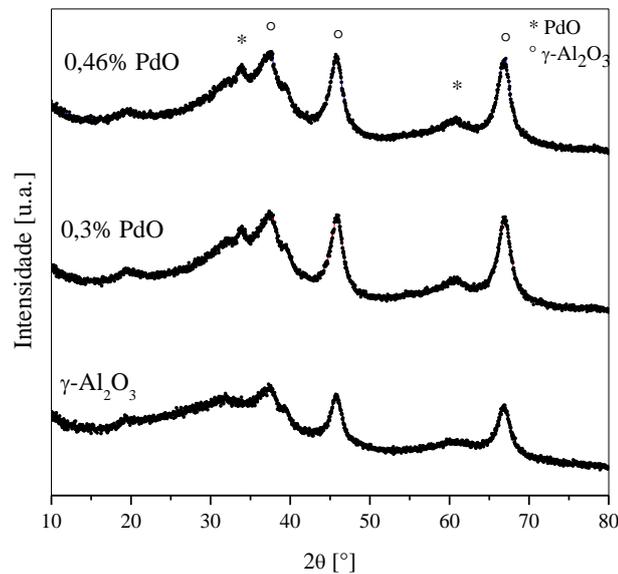
4.1 Difractometria de raio X

É possível observar, tanto na Figura 9 quanto na 10, que sobre o suporte identificou-se apenas a presença da espécie metaestável gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), uma vez que, verificou-se picos com difração em ângulos 2θ iguais a $38,1^\circ$; $39,2^\circ$; $45,8^\circ$ e $66,8^\circ$ (2θ), referentes aos planos cristalinos (103), (202), (220) e (2,2,4) (CRYSTMET – ID: 472864).

O tamanho médio dos cristalitos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ determinado pela Equação de Scherrer, equação (21), sobre o suporte puro foi de 5,5 nm, enquanto sobre os catalisadores à base de paládio e de prata foi, respectivamente iguais a 5,4 e 4,7 nm. A redução do tamanho médio de cristalito do suporte nos catalisadores contendo prata pode estar associada a erros de medida ou até mesmo a uma certa desorganização da superfície devido à introdução do sal precursor e tratamento térmico (TOY *et al.*, 2014).

Como é possível observar na Figura 9, identificou-se apenas a espécie PdO sobre os catalisadores de 0,3 e 0,46% $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em 2θ iguais a $33,8^\circ$ e $66,8^\circ$, referentes aos planos cristalinos (002) e (210) (CRYSTMET - ID: 35406 e ID:858049, respectivamente), conforme picos ilustrados na Figura 9. Os picos observados sobre os ângulos 2θ iguais a $37,5^\circ$; $45,8^\circ$ e $66,8^\circ$ são referentes à fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ressalta-se que o pico em 2θ igual a $66,8^\circ$ (2θ) apresentou maior intensidade para os catalisadores em relação ao suporte devido à contribuição da espécie de PdO.

Figura 9 – Difratomogramas de raios X do suporte e dos catalisadores à base de paládio.



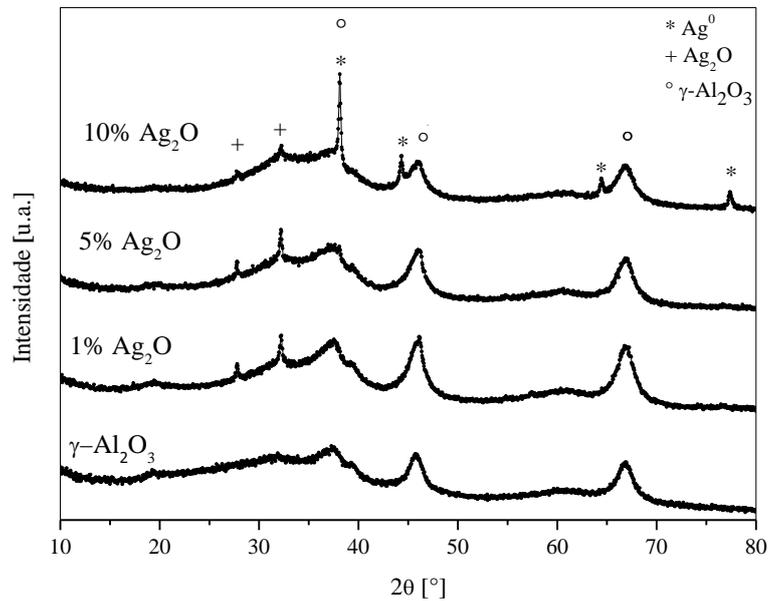
Fonte: Da autora (2021).

O tamanho do cristalito de PdO sobre os catalisadores 0,3 e 0,46% Pd/ γ -Al₂O₃ foi de 4,2 e 4,3 nm, respectivamente. A título de comparação, buscou-se na literatura catalisadores de baixo teor m/m de paládio sobre alumina, o teor mais próximo aos aqui preparados foi de 4,3% m/m Pd/Al₂O₃ e o tamanho do cristalito de PdO identificado sobre ele foi de 7,3 nm, o catalisador foi calcinado a 500°C por 2h (LI; ARMOR, 1997). Há concordância quanto ao padrão esperado para o tamanho dos cristalitos de PdO encontrados aqui com o relatado por Li e Armor (1997), pois ao comparar os catalisadores de 0,3 e 0,46% Pd/ γ -Al₂O₃ àquele 4,3% Pd/Al₂O₃, espera-se que este último apresente um maior tamanho de cristalito, já que apresenta maior teor mássico sobre o suporte e, portanto, espera-se a formação de cristalitos maiores.

Na Figura 10 é possível observar que foi identificada a presença da espécie Ag₂O em todos os catalisadores à base de prata com picos com difração em 2θ iguais a 27,7° e 32,2°, referentes aos planos cristalinos (110) e (111), respectivamente (CRYSTMET - ID: AL4553). Ao comparar o difratograma do catalisador de 10% Ag/ γ -Al₂O₃ aos dos demais percebe-se uma leve redução na intensidade de quase todos os picos referentes à fase γ -Al₂O₃, este comportamento pode estar associado à absorção de raios X pelos átomos de prata presentes nos catalisadores. Averiguou-se a presença de prata metálica (Ag⁰) apenas sobre o catalisador de 10% Ag/ γ -Al₂O₃ em 2θ iguais a 38,1°; 44,3°; 64,4° e 77,4°, referentes aos planos cristalinos (110), (200), (220) e (311), respectivamente, (CRYSTMET - ID: 35881 e ID: 561013). Os picos

observados sobre os ângulos 2θ iguais a $38,1^\circ$; $45,8^\circ$ e $66,8^\circ$ são referentes à fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. O pico de $38,1^\circ$ (2θ) presente no catalisador de 10% $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ indica a presença tanto da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ quanto de prata metálica, o que o torna mais intenso se comparado aos picos com mesma angulação 2θ sobre os demais catalisadores devido à maior contribuição da espécie metálica (Ag^0).

Figura 10 – Difratoograma de raios X do suporte e dos catalisadores à base de prata.



Fonte: Da autora (2021).

O tamanho do cristalito de Ag^0 , observado sobre o catalisador de 10% $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, foi de 21,6 nm. Contudo, o catalisador de 10% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ produzido por Toy *et al.* (2014), apresentou um cristalito de Ag^0 de 40 nm. Ao analisarem catalisadores de $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de diversos teores metálicos (%m/m), os autores associam que a redução na área específica promoveu a aglomeração de prata e, conseqüentemente, o crescimento dos cristalitos de Ag^0 (TOY *et al.*, 2014).

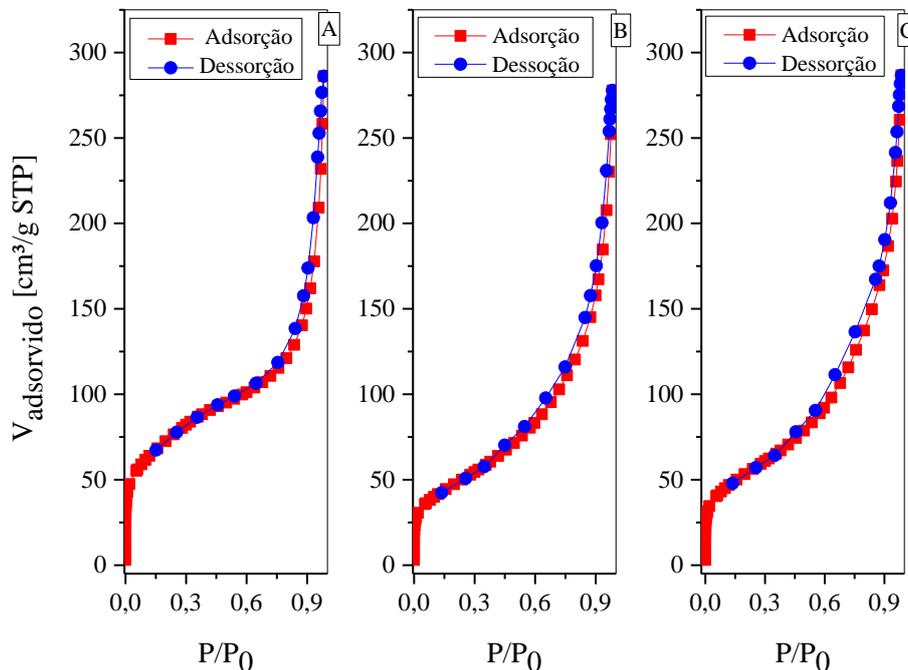
Sobre os catalisadores de 1, 5 e 10% $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ encontraram-se cristalitos de Ag_2O de 18,4; 16,8 e 12,5 nm, respectivamente. Entretanto, a título de comparação, Singh *et al.* (2018) obtiveram cristalitos de 10,2 nm para um catalisador de 2% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$. É importante observar que o aumento no teor metálico de prata promoveu a redução no tamanho dos cristalitos de Ag_2O . A redução significativa entre o tamanho dos cristalitos de Ag_2O presente sobre o

catalisador 10% Ag/ γ -Al₂O₃ em relação aos demais catalisadores pode estar associado à presença da espécie Ag⁰ sobre o mesmo, pois, possivelmente, a maior parte da prata sobre a superfície do suporte foi estabilizada como prata metálica. Espera-se que o catalisador 10% Ag/ γ -Al₂O₃ apresente uma melhor atividade catalítica que os demais devido à presença de Ag⁰ sobre a sua superfície (ZHANG; ZHANG; HE, 2009).

4.2 Medidas de fisissorção de N₂

As isotermas de adsorção e dessorção do suporte e dos catalisadores 0,3 e 0,46% Pd/ γ -Al₂O₃ são apresentadas na Figura 11. A partir dos perfis apresentados foi possível identificar a ocorrência de isotermas do tipo II, as quais apresentavam histerese H3 – classificação de acordo com a IUPAC.

Figura 11 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do suporte e dos catalisadores Pd/ γ -Al₂O₃.



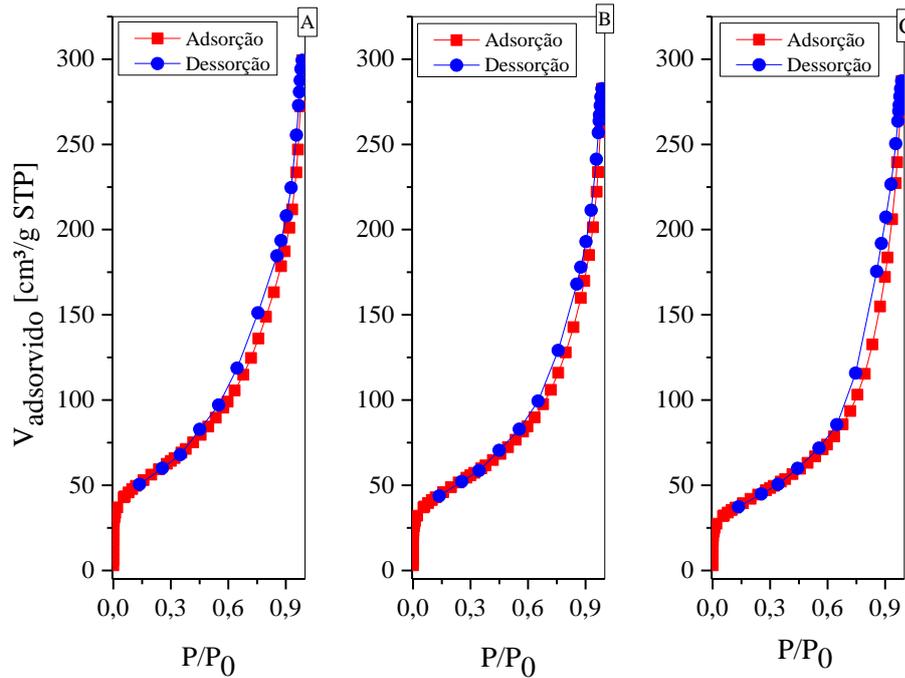
Legenda: A Figura 11-A, B e C referem-se as isotermas de adsorção/dessorção do suporte, do catalisador 0,3% Pd/ γ -Al₂O₃ e do catalisador 0,46% Pd/ γ -Al₂O₃, respectivamente.

Fonte: Da Autora (2021).

As isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores à base de prata são apresentadas na Figura 12. Ao comparar as Figuras 12 e 11 é possível observar semelhanças entre os perfis

dos catalisadores $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e os dos catalisadores de $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Logo, para os três catalisadores $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, também foi identificada a ocorrência de isothermas do tipo II, as quais apresentam histerese H3 - classificação de acordo com a IUPAC.

Figura 12 – Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Legenda: A Figura 12-A, B e C referem-se as isothermas de adsorção/dessorção dos catalisadores 1, 5 e 10% $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente.

Fonte: Da Autora (2021).

Segundo Nascimento *et al.* (2014), as isothermas II são típicas de sólidos não porosos ou macroporosos, já histereses do tipo H3 caracterizam a presença de poros em formato de fendas ou porosidade entre partículas. Entretanto, esperava-se identificar uma maior contribuição de mesoporos no arranjo poroso do suporte por meio das isothermas de adsorção/dessorção, uma vez que, a alumina, geralmente, apresenta isothermas do tipo IV, típica de sólidos mesoporos (PINHEIRO, 2015).

A área superficial da alumina (S_{BET}) foi de $258,5 \text{ m}^2/\text{g}$, apresentando um volume de poros de $0,39 \text{ cm}^3/\text{g}$ e uma distribuição de diâmetro médio dos poros (d_p) bimodal com máximos em 2 e 28 nm. Os valores foram obtidos pelo método BJH.

Soto-Díaz *et al.* (2019) ao tratar nanopartículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sigma Aldrich >99%) a 500°C em um forno tubular obtiveram, para o referido suporte, uma área superficial específica

de 220,9 m²/g e uma superfície composta, majoritariamente, por mesoporos, uma vez que, as isotermas de adsorção traçadas apresentaram um perfil semelhante ao perfil aceito pela IUPAC para o tipo IV.

Na Tabela 1 são apresentados a área superficial específica, o diâmetro médio de poros e o volume dos poros para os catalisadores à base de paládio. A partir dos dados apresentados na Tabela 1, é possível observar que houve um aumento na área específica com o aumento do teor metálico de Pd utilizado, já o diâmetro médio dos poros apresentou um comportamento inverso. Entretanto, o aumento no teor metálico parece não ter exercido nenhuma influência expressiva sobre o volume dos poros. Ao comparar os valores apresentados na Tabela 1 aos valores das propriedades texturais da γ -Al₂O₃ observa-se uma redução na área superficial específica, a qual está associada ao preenchimento dos poros por PdO, e no volume de poros.

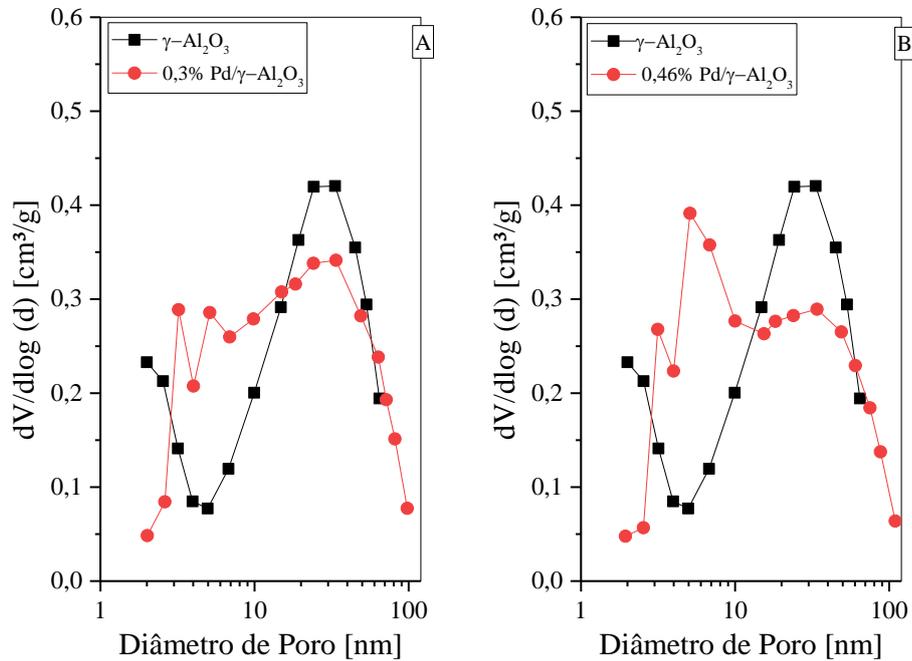
Tabela 1 – Propriedades texturais dos catalisadores à base de paládio.

Catalisador	S_{BET} (m²/g)	d_p (nm)	V_p (cm³/g)
0,3 % Pd/ γ -Al ₂ O ₃	170,2	3,2; 33,7	0,44
0,46 % Pd/ γ -Al ₂ O ₃	190,4	5,1; 33,7	0,42

Fonte: Da Autora (2021).

Na Figura 13 são apresentadas as curvas de distribuição do diâmetro de poros do suporte e dos catalisadores à base de paládio. Há distribuição bimodal sobre suporte e catalisadores, indicando a presença de mesoporos. Sobre a alumina é possível observar um indício de distribuição de poros em 2 nm, entretanto, não é possível afirmar que de fato há esta distribuição, pois o método BJH não é adequado para verificar a formação de microporos. O método BJH apenas identifica a distribuição de mesoporos e começa a ser analisado em 2 nm. É possível observar uma mudança entre o perfil de distribuição de poros dos catalisadores quanto a intensidade dos picos, sendo o pico em 33,7 nm mais acentuado no catalisador 0,3% Pd/ γ -Al₂O₃, e o pico em 5,1 nm mais acentuado no catalisador de 0,46% Pd/ γ -Al₂O₃.

Figura 13 – Curvas de distribuição do diâmetro de poros por BJH do suporte e dos catalisadores Pd/ γ -Al₂O₃.



Fonte: Da Autora (2021).

A título de comparação, Zorn *et al.* (2011) sintetizaram um catalisador de 5% Pd/ γ -Al₂O₃ que apresentou uma área superficial específica de 250 m²/g, o catalisador foi sintetizado via impregnação por umidade incipiente e calcinado 500°C por 3 h, já a alumina foi obtida comercialmente (Marca Sasol). Os autores utilizaram o método BET para calcular a área superficial específica.

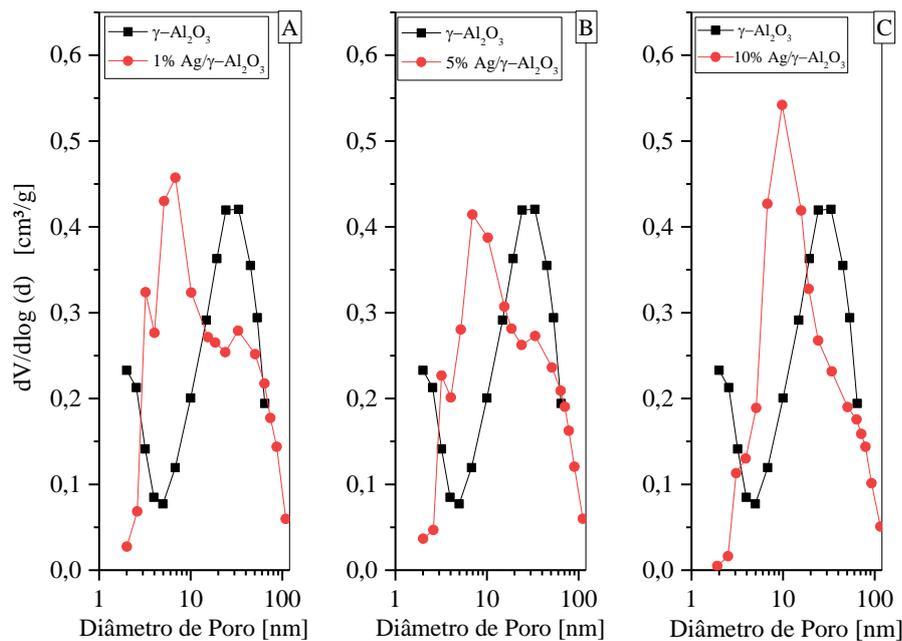
Na Tabela 2 são apresentados a área superficial específica, o diâmetro médio de poros e o volume dos poros para os catalisadores à base de prata. A partir dos dados apresentados na Tabela 2, é possível verificar que o aumento no teor metálico de Ag influenciou as propriedades texturais dos catalisadores, promovendo uma redução na área superficial específica, um aumento no diâmetro médio dos poros e uma leve alteração no volume dos poros dos catalisadores Ag/ γ -Al₂O₃. Ao comparar os dados apresentadas na Tabela 2 aos valores das propriedades texturais da γ -Al₂O₃ é possível observar que houve uma redução na área superficial específica e um aumento no volume dos poros.

Tabela 2 – Propriedades texturais dos catalisadores à base de prata.

Catalisador	S _{BET} (m ² /g)	d _p (nm)	V _p (cm ³ /g)
1 % Ag/γ-Al ₂ O ₃	200,4	8,59	0,47
5% Ag/γ-Al ₂ O ₃	174,5	9,43	0,44
10% Ag/γ-Al ₂ O ₃	151,2	10,5	0,45

Fonte: Da Autora (2021).

Na Figura 14 são apresentadas as curvas de distribuição diâmetro de poros do suporte e dos catalisadores à base de prata. Ao avaliar os perfis apresentados na Figura 14 é possível observar uma distribuição bimodal no suporte e nos catalisadores 1 e 5% Ag/γ-Al₂O₃. Constatou-se uma distribuição de poros em torno de 7 e 33 nm no catalisador 1 e 5% Ag/γ-Al₂O₃. Para o catalisador 10% Ag/γ-Al₂O₃ observa-se uma distribuição unimodal em 9,8 nm. Os perfis de distribuição de poros indicam a presença de mesoporos sobre os catalisadores à base de prata. Ademais, ao comparar o perfil do suporte ao do catalisador 10% Ag/γ-Al₂O₃ nota-se uma mudança expressiva entre os mesmos, tal fato pode estar associado ao preenchimento dos poros com as espécies metálicas de prata.

Figura 14 – Curvas de distribuição do diâmetro de poros por BJH do suporte e dos catalisadores Ag/γ-Al₂O₃.

Fonte: Da Autora (2021).

Zhou *et al.* (2012) sintetizaram catalisadores de 2% Ag/ γ -Al₂O₃ pelo método de impregnação a umidade incipiente em diferentes temperaturas de calcinação, a área superficial específica caiu de 223 m²/g para 160 m²/g quando elevou-se a temperatura de calcinação de 400 a 700°C em experimentos separados e independentes. Também foi observado um pequeno aumento no volume dos poros deste catalisador, passando de 0,25 para 0,27 cm³/g. Os autores observaram que ao aumentar a carga de Ag, houve uma redução constante na S_{BET} e no V_p, os autores citam que, possivelmente, a introdução do alto teor de metal levou ao entupimento dos poros, diminuindo a acessibilidade dos sítios ativos às espécies de Ag. Por fim, os autores citam que este entupimento pode contribuir para uma baixa conversão de catalisadores de Ag/Al₂O₃. Ressalta-se que a alumina utilizada pelos autores foi obtida comercialmente (Shandong Filiale da China Aluminium Co., Ltd., China).

Gao *et al.* (2017), ao sintetizar pelo método de impregnação um catalisador Ag/ γ -Al₂O₃, com 10% m/m de metal, e calciná-lo a 300°C por 1h conseguiu obter uma área superficial específica de 129 m²/g. Qu *et al.* (2014)¹ obtiveram um catalisador 10% Ag/Al₂O₃ com uma área superficial específica (S_{BET}) de 130 m²/g, o catalisador foi preparado pelo método de impregnação e calcinado a 600°C por 3h ao ar. De forma semelhante, um catalisador de 10% Ag/Al₂O₃ produzido por Toy *et al.* (2014), apresentou uma área superficial de 130 m²/g.

Ao avaliar os perfis de distribuição do diâmetro dos poros constatou-se que a alumina calcinada apresentou mesoporos e uma considerável área superficial específica. Ao comparar a alumina aos catalisadores suportados de Pd/ γ -Al₂O₃ e Ag/ γ -Al₂O₃, percebe-se uma redução na área superficial específica, a qual pode estar associada ao preenchimento dos poros pelas espécies metálicas (GAO *et al.*,2017). Neste trabalho, o aumento no teor metálico de Pd aumentou em 12% a S_{BET}, conforme resultados apresentados na Tabela 1, entretanto, este comportamento não é usual e pode estar associado a algum erro experimental ou ao próprio método utilizado, o BET. Ao aumentar o teor metálico de Ag observou-se uma redução na S_{BET} e um aumento significativo no d_p, tais comportamentos condizem com o que é reportado na literatura (Zhou *et al.*,2012).

Como era esperado, ao comparar os resultados aqui apresentados e ao que é reportado na literatura, pode-se dizer que tanto a temperatura de calcinação quanto o método de preparação dos catalisadores influenciaram as propriedades texturais dos catalisadores suportados. Por exemplo, o catalisador 10% Ag/ γ -Al₂O₃ aqui reportado apresentou uma maior área superficial específica que o catalisador 10% Ag/ γ -Al₂O₃ reportado por Gao *et al.* (2017), esta diferença pode estar associada, possivelmente, à maior temperatura adotada na etapa de calcinação. Ao comparar método de impregnação a umidade incipiente e o método de

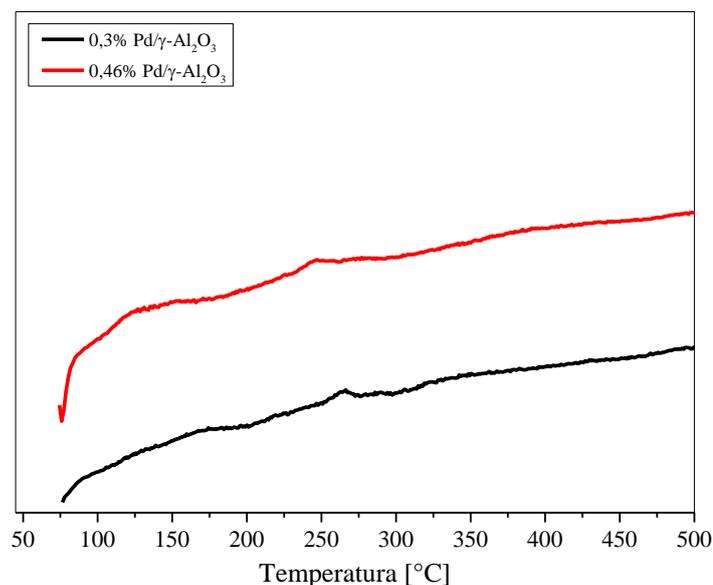
impregnação adotado por Qu *et al.* (2014), pode-se dizer que, possivelmente, o primeiro propiciou uma maior S_{BET} .

Não é possível observar uma mudança expressiva na distribuição de poros dos catalisadores à base de paládio devido aos teores metálicos utilizados, já que eles foram próximos. A mudança no perfil de distribuição de poros entre os catalisadores 1 e 5% Ag/ γ - Al_2O_3 e o de 10% Ag/ γ - Al_2O_3 , de bimodal para unimodal, pode estar associada a um provável preenchimento dos poros menores com óxido de prata. Ademais, já era esperado uma mudança entre os perfis dos catalisadores à base de prata devido ao aumento do teor metálico de Ag utilizado na impregnação do suporte.

4.3 Redução com H_2 a temperatura programada

Os perfis de redução com H_2 a temperatura programada para os catalisadores à base de Pd são apresentados na Figura 15. A partir dos perfis apresentados na Figura 15 é possível observar a ocorrência de um pequeno pico a 246 e 265°C sobre o catalisador 0,3 e 0,46% Pd/ γ - Al_2O_3 , respectivamente, indicando a redução da espécie PdO a Pd⁰. O pequeno pico negativo em 76,4°C no termograma de redução do catalisador de 0,3% Pd/ γ - Al_2O_3 , possivelmente, está associado a algum erro experimental.

Figura 15 – Termogramas de redução com H_2 dos catalisadores Pd/ γ - Al_2O_3 .



Fonte: Da Autora (2021).

Esteves, Brijaldo e Passos (2016) prepararam catalisadores de 1% (m/m) Pd suportados em TiO_2 e Al_2O_3 , ambos os suportes foram preparados pela técnica de impregnação a umidade incipiente usando acetilacetona, cloreto de paládio e nitrato de paládio como precursores e calcinados a 500°C por 3 h. A partir dos perfis de TPR, os autores constataram a redução de PdO em Pd^0 em temperatura ambiente, uma vez que, sobre os catalisadores existem picos acentuados em temperaturas entre 25 a 30°C . Para todos os catalisadores suportados, há um pico negativo na faixa de 60 a 80°C , o qual, segundo os autores, é atribuído à decomposição do hidreto de $\text{Pd}(\beta\text{-PdH}_2)$, espécies formadas à temperatura ambiente a partir da adsorção de hidrogênio dentro da estrutura de Pd^0 . Os autores pontuam que partículas maiores que 2 nm têm maior capacidade de armazenamento para formar hidreto do que partículas menores e, quando ocorrem em partículas menores, a decomposição ocorre em temperaturas muito mais altas.

Esteves, Brijaldo e Passos (2016), também apontam a formação de um pequeno pico a 355°C sobre os catalisadores Pd/ Al_2O_3 que está associado, segundo os autores, a possível redução de pequenas partículas de PdO, as quais estão mais fortemente ligadas ao suporte. O catalisador Pd/ Al_2O_3 preparado com uma solução de nitrato apresentou o maior consumo de H_2 em temperatura ambiente em relação aos demais. Por fim, os autores pontuam que, em seus catalisadores suportados em alumina, todo o paládio foi reduzido em temperaturas superiores a 450°C .

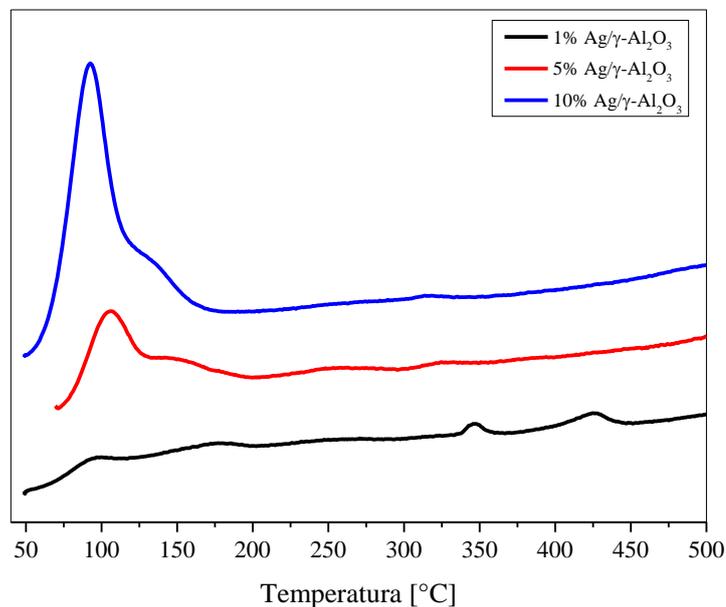
Ao comparar os resultados das análises de TPR- H_2 dos catalisadores à base de paládio com os resultados reportados por Esteves, Brijaldo e Passos (2016), embora o consumo de H_2 tenha sido baixo, pode-se dizer que houve a redução de pequenas partículas de PdO em torno de 250°C .

Dai *et al.* (2017) constataram a redutibilidade dos catalisadores 0,5% em peso de Pd/ Al_2O_3 e 0,25; 0,5; 1 e 2% em peso de Pd/Ce-Zr/ Al_2O_3 calcinados a 550°C por 2 h e depois de serem novamente calcinados a 1100°C por 4 h. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação a umidade incipiente com uma solução de H_2PdCl_4 . Os autores afirmam que o aumento da carga de paládio sobre os catalisadores Pd/Ce-Zr/ Al_2O_3 , de 0,5 a 2%, aumenta o consumo de hidrogênio entre 0 a 25°C e 100 a 150°C . Os autores pontuam que a espécie PdO sobre catalisadores Pd/ Ce-Zr/ Al_2O_3 reduzem entre 60 a 90°C , enquanto nos catalisadores Pd/ Al_2O_3 são reduzidas entre 0 a 25° , os autores sugerem que estas espécies estão altamente dispersas em grãos ricos em Ce-Zr e alumina, respectivamente. Os autores também observaram que a atividade catalítica para a combustão de metano pode estar relacionada à redutibilidade

de espécies de PdO altamente dispersas e que quanto maior a redutibilidade das espécies de PdO, maiores as atividades catalíticas.

Os perfis de redução com H₂ a temperatura programada para os catalisadores à base de Ag são apresentados na Figura 16. É possível identificar picos de redução mais intensos com máximos em temperaturas próximas a 92 e 105°C sobre os catalisadores 1 e 5% Ag/ γ -Al₂O₃. Já sobre o catalisador 1% Ag/ γ -Al₂O₃ pode-se observar outros dois pequenos picos de redução em 347,5°C e 425,8°C.

Figura 16 – Termogramas de redução com H₂ dos catalisadores Ag/ γ -Al₂O₃.



Fonte: Da Autora (2021).

De acordo com o trabalho de Kay Lup *et al.* (2019), os picos formados em 92 e 105°C estão relacionados à redução de espécies Ag₂O a Ag⁰. Os autores também afirmam que é possível identificar traços de redução Ag₂O a Ag⁰ em intervalos de 200 a 400°C, esta redução adicional em altas temperaturas, segundo os autores, ocorre devido à presença de partículas maiores da espécie sobre a superfície catalítica.

Ademais, a maior redutibilidade de Ag₂O a Ag⁰ sobre o catalisador 10% Ag/ γ -Al₂O₃ em relação aos demais catalisadores à base de prata pode ser explicada pela presença de menores cristalitos de Ag₂O sobre a sua superfície, como já era esperado (KAY LUP *et al.*, 2019).

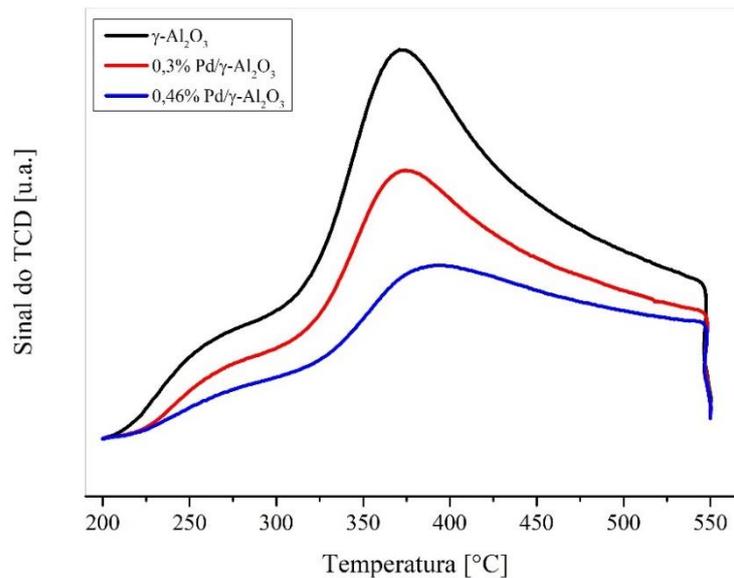
A partir das análises de TPR-H₂ foi possível constatar a presença da espécie PdO sobre os catalisadores à base de paládio e a espécie Ag₂O sobre os três catalisadores à base de prata, confirmando os resultados observados a partir do DRX.

4.4 Dessorção de NH₃ a temperatura programada

A partir dos dados obtidos nos testes de TPD-NH₃ plotaram-se os termogramas de dessorção de NH₃ do suporte e catalisadores, os quais encontram-se apresentados nas Figura 17 e 18. A partir deles, é possível observar a presença de sítios ácidos moderados sobre a superfície da γ -Al₂O₃ pelo perfil do termograma apresentado, uma vez que, há considerável quantidade de amônia dessorvida entre 350 a 400°C. É importante destacar que, para avaliar a variação na acidez, os dados obtidos pelo TPD-NH₃ foram avaliados quantitativamente, por meio da quantidade de NH₃ adsorvida, e qualitativamente, ao comparar o perfil do termograma de dessorção de NH₃ do suporte aos perfis dos catalisadores.

Ao analisar a Figura 17 é possível constatar que houve influência da espécie PdO sobre a acidez dos catalisadores 0,3 e 0,46% Pd/ γ -Al₂O₃. É possível observar que em ambos os catalisadores a temperatura de dessorção é bem próxima e que há uma redução na quantidade de amônia dessorvida entre o suporte e catalisadores. Ademais, ao comparar a acidez do suporte à acidez dos catalisadores suportados, foi identificado uma redução de 29,7% e de 49,4% entre a acidez dos catalisadores 0,3 e 0,46% Pd/ γ -Al₂O₃, respectivamente, e a do suporte.

Figura 17 – Termogramas de dessorção de NH₃ dos catalisadores Pd/ γ -Al₂O₃.



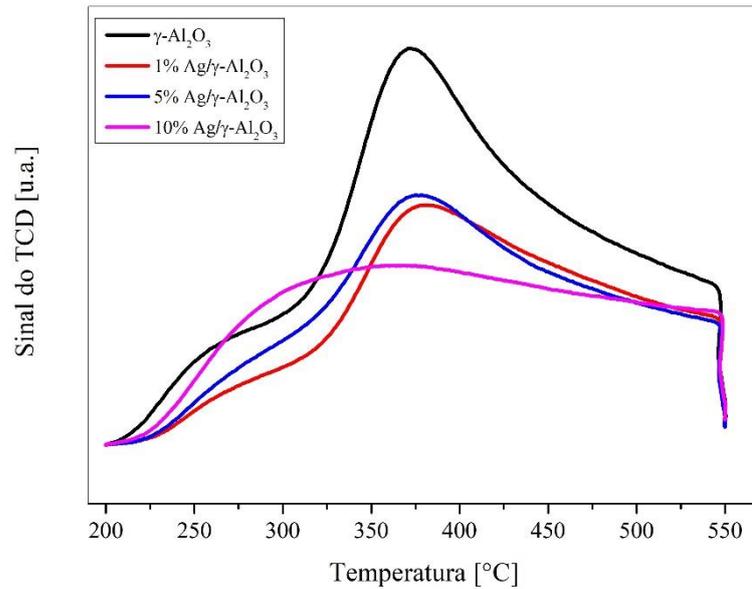
Fonte: Da Autora (2021).

Skotak, Łomot e Karpiński (2002) avaliaram a influência do teor metálico e de alguns pré-tratamentos em catalisadores Pd/ γ -Al₂O₃ sobre a acidez. Variou-se os teores metálicos de 0,3 a 2,7% m/m, os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação. O suporte foi obtido comercialmente e possuía uma S_{BET} de 240 m²/g e V_p de 0,8 cm³/g. Alguns catalisadores foram apenas pré-calcinados sob fluxo de O₂ a 500°C por 1h, por um método denotado por LTR pelos autores; outros, após a LTR, foram oxidados a 300°C por 0,5 h sobre fluxo de O₂, depois em um fluxo de He com a mesmas condições e, por fim, foram reduzidos em um fluxo de H₂ e He, sequencialmente, a 600°C por 1h, método denotado como HTR; outros, após a etapa de HTR, passaram por um outro pré-tratamento, denotado pelos autores de regeneração. Com os resultados de TPD-NH₃ do suporte e dos catalisadores, os autores citam que a quantidade de amônia dessorvida diminui com a introdução de paládio na alumina, independentemente do pré-tratamento utilizado. Eles também citam que o Pd deveria estar ligado a sítios ácidos da alumina, encobrando-os e levando a uma diminuição considerável na acidez.

Já um catalisador 1% Pd/Al₂O₃ sintetizado por He *at al.* (2014) apresentou apenas um pico de dessorção em 230°C, apresentando acidez moderada. O catalisador foi preparado pelo método de impregnação a umidade incipiente e calcinado a 500°C por 4 h, já o suporte foi calcinado em ar a 650°C por 10h.

Na Figura 18 são apresentados os termogramas de dessorção de NH₃ entre o suporte e os catalisadores à base de Ag. A partir dessas curvas constata-se que o teor de prata impregnado sobre a alumina influencia na acidez do suporte. Também se observa que o aumento do teor metálico impregnado de 1 e 5 para 10% m/m reduziu a temperatura de dessorção de NH₃. A partir dos termogramas é possível verificar que a quantidade de amônia dessorvida entre o suporte e catalisadores reduziu. Houve uma redução de 35,3; 30,7 e 34,64% na acidez entre o suporte e os catalisadores 1; 5 e 10% Ag/ γ -Al₂O₃, respectivamente. Por fim, pode-se considerar que sobre o catalisador 10% Ag/ γ -Al₂O₃ há predominância de acidez moderada.

Figura 18 – Termogramas de dessorção de NH₃ dos catalisadores Ag/ γ -Al₂O₃.



Fonte: Da Autora (2021).

Qu *et al.* (2014)² avaliaram a influência do suporte no desempenho de catalisadores de Ag suportados na SCO-NH₃ e, conseqüentemente, investigaram as suas propriedades físico-química e texturais. Os autores utilizaram Al₂O₃, SiO₂, NaY e TiO₂ como suportes e um carregamento de prata de 10% em peso. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação e calcinados a 600°C por 3 h em ar. Ao investigar a acidez dos catalisadores, os autores constataram que a intensidade dos sítios ácidos aumenta na seguinte ordem Ag/TiO₂ < Ag/Al₂O₃ < Ag/SiO₂ < Ag/NaY. É importante destacar que o catalisador Ag/Al₂O₃ apresentou dois picos de dessorção, um em torno de 150°C e outro em torno de 475°C, sendo este último mais intenso. Por meio dos resultados obtidos pela caracterização e o desempenho catalítico dos catalisadores de Ag suportados, os autores pontuam que a acidez dos catalisadores desempenha um papel importante no aumento da seletividade a N₂ acima de 140°C.

Wang *et al.* (2015) ao comparar os catalisadores de 1, 3 e 6% Ag suportados em bauxita a um catalisador 3% Ag/ γ -Al₂O₃ sugerem que os primeiros possuíam uma maior quantidade de sítios ácido devido à presença de picos mais intensos de dessorção em 112°C e em temperaturas superiores a 500°C. A alumina utilizada foi comercial e possuía uma área superficial específica de 180 m²/g. Os autores também citam que uma maior quantidade desses sítios ácidos facilitou a adsorção e ativação de NH₃ em SCR de NO_x, o que resulta, conseqüentemente, em uma notável melhoria na atividade catalítica em temperaturas inferiores a 250°C na remoção de NO_x. O catalisador 3% Ag/Al₂O₃ apresenta dois picos de dessorção, um a 101°C e outro a 613°C,

sendo o primeiro mais intenso. Os catalisadores foram preparados pelo método de deposição e calcinados a 550°C por 2 h.

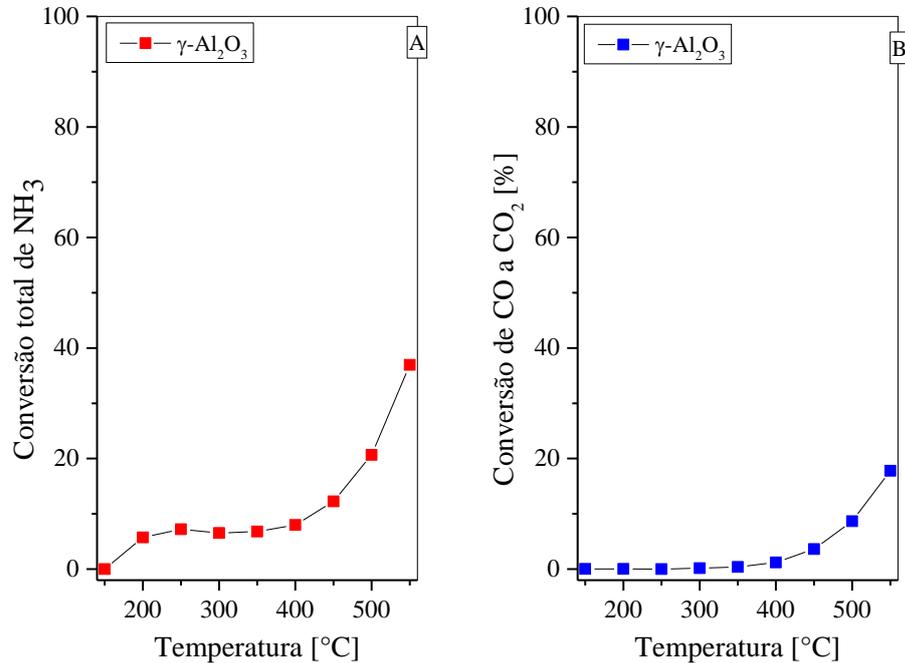
Ao analisar os perfis de TPD-NH₃, apresentados nas Figuras 18 e 19, é possível observar a influência das espécies metálicas sobre a acidez da alumina, uma vez que, houve redução de NH₃ desorvida sobre os catalisadores à base de paládio e prata, indicando uma queda na acidez e afinidade das moléculas de amônia pelos catalisadores (QU *et al.*, 2014)^{1,2}. Ao comparar o perfil de acidez da alumina e dos catalisadores à base de paládio, pode-se concluir que o baixo teor de Pd influenciou muito pouco no perfil de acidez dos catalisadores, embora tenham apresentado uma redução superior a 30% na quantidade de NH₃ adsorvida. A considerável redução na acidez entre o suporte e os catalisadores à base de prata e a mudança nos perfis dos termogramas indicam que a Ag cobriu os sítios ácidos do suporte, ademais, ao aumentar o teor de prata observou-se uma maior influência na presença de sítios ácidos moderados. Portanto, espera-se que a conversão de NH₃ seja favorecida e, principalmente para os catalisadores à base de prata, uma alta seletividade a N₂ em temperaturas superiores a 140°C (QU *et al.*, 2014)².

4.5 Avaliação catalítica

É importante destacar que como não se tem muitos estudos voltados para avaliar o desempenho de catalisadores suportados na oxidação competitiva entre NH₃ e CO, buscou-se na literatura trabalhos que avaliassem o desempenho de catalisadores à base de paládio e prata tanto na oxidação de NH₃ quanto na de CO.

Avaliou-se a conversão total de NH₃ e CO, entre 150° a 550°C, para o suporte, as quais são apresentadas na Figura 19. A partir da Figura 19 observa-se que tanto a conversão total de NH₃ e de CO sobre a γ -Al₂O₃ apresentam valores expressivos a partir de 450°C, alcançando o maior valor de 36,8 e 17,8%, respectivamente, a 550°C. Ademais, a conversão de ambas as espécies aumentam com o aumento da temperatura reacional.

Figura 19 – Conversão total de NH_3 e conversão de CO para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

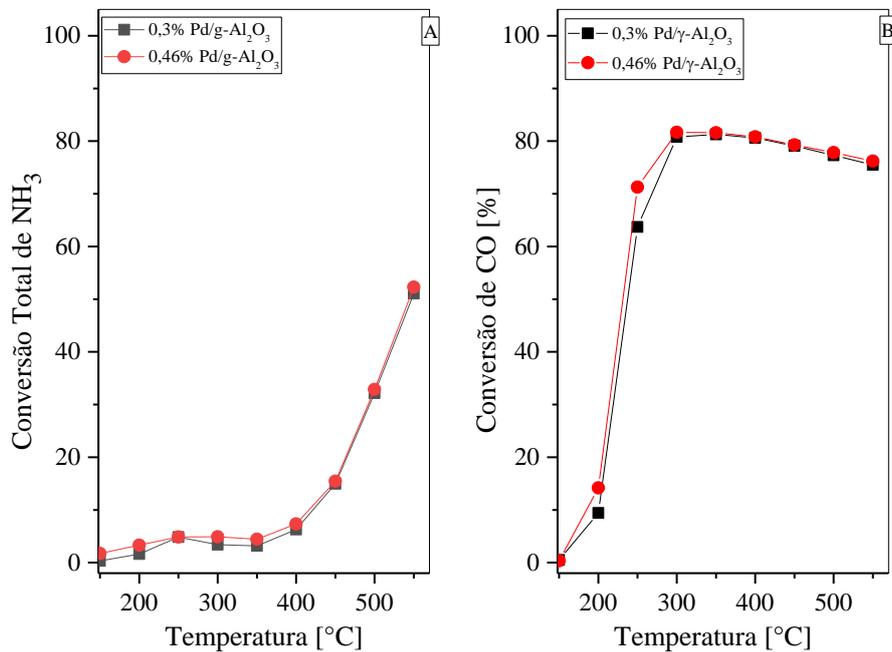


Legenda: 19-A refere-se a conversão total de NH_3 e 19-B refere-se a conversão de CO.
 Fonte: Da Autora (2021).

A conversão de NH_3 e CO para os catalisadores à base de paládio são apresentadas na Figura 20. Ao analisar a Figura 20-A é possível observar que a conversão total de NH_3 é proporcional ao aumento da temperatura, e atinge um valor máximo de 51,2 e 52,3% a 550°C para o catalisador 0,3 e 0,46% Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. Em ambos os catalisadores, a conversão de NH_3 só se torna de fato expressiva, ou seja, superior a 30%, acima de 450°C.

A partir da Figura 20-B é possível observar que ambos os catalisadores de paládio alcançam a maior conversão de CO em 300 e 350°C, atingindo o valor de 81,3 e de 81,6%, para o catalisador 0,3 e 0,46% Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente, entretanto, após 350°C, há um leve declínio na conversão desta espécie em ambos os catalisadores. Como é possível constatar pelos resultados aqui apresentados, não foi possível avaliar a influência do teor metálico (% m/m) na conversão das espécies citadas. Ao observar os perfis apresentados na Figura 20-B, é possível observar que a conversão de CO tornou-se expressiva acima de 250°C.

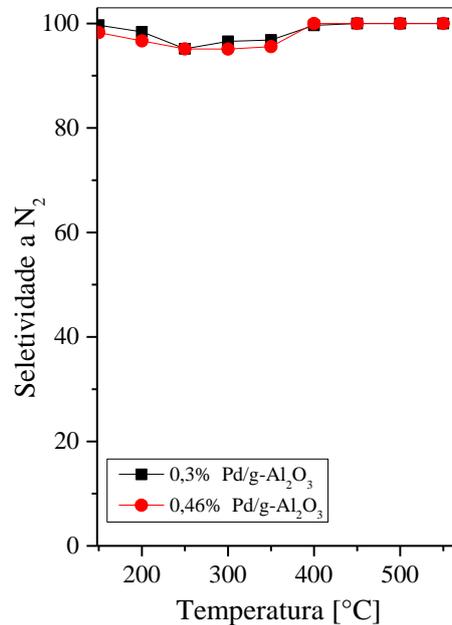
Figura 20 – Conversão total de NH_3 e conversão de CO para os catalisadores Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Legenda: 20-A refere-se a conversão total de NH_3 e 20-B refere-se a conversão de CO.
Fonte: Da Autora (2021).

Na Figura 21 é apresentado a seletividade a N_2 dos catalisadores à base de paládio. A partir do perfil apresentado na Figura 21 é possível observar que, embora os catalisadores à base de paládio apresentem uma alta seletividade à formação de N_2 (S_{N_2}), superior a 95%, a conversão total de NH_3 (X_{NH_3}) só é considerável a partir de 500°C (Figura 20-A). É possível observar que ambos os catalisadores apresentam perfis semelhantes de seletividade em função da temperatura e que eles se mantêm praticamente constantes, exceto entre 250 a 350°C, onde ocorre uma pequena redução nestes valores, entretanto, este comportamento não é importante, visto que, nesta faixa de temperatura, a X_{NH_3} é inferior a 20%. Desta forma, para este estudo, notou-se que o teor de Pd não afetou o comportamento dos catalisadores nas reações analisadas.

Figura 21 – Seletividade à formação de N_2 para os catalisadores Pd/ γ - Al_2O_3 .



Fonte: Da Autora (2021).

Para fins comparativo, Ivanova *et al.* (2010) avaliaram o efeito da temperatura de calcinação do suporte e do catalisador de Pd e Pt suportados em alumina na oxidação de CO. Para este estudo preparou-se um catalisador de 1,2% Pd/ γ - Al_2O_3 pelo método de impregnação a umidade incipiente, adotou-se as temperaturas de 550°C e 800°C para calcinar o suporte e as temperaturas de 450, 600, 800, 1000 e 1200°C para calcinar o catalisador. Segundo os autores, a amostra em que o suporte foi calcinado a 450°C e o catalisador a 600°C mostrou-se mais ativa que as demais. A amostra calcinada a 800°C não apresentou uma boa atividade catalítica, logo, eles concluem que a temperatura de 800°C não produziu um efeito favorável sobre o catalisador na oxidação de CO. O catalisador de 1,2 Pd/ γ - Al_2O_3 , em que o suporte foi calcinado a 800°C e o catalisador suportado a 450°C, mostrou-se mais efetivo que os demais, ao atingir 100% de conversão a 145°C, os autores também identificaram a presença predominante da espécie PdO, a qual está finamente dispersa sobre a superfície catalítica, por meio de espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta e visível, denominada em inglês como DRS UV-vis. Ressalta-se que as propriedades catalíticas foram avaliadas a partir de reações de oxidação de CO em um regime de temperatura programada.

Catalisadores de 6 e 10,6% Pd/ Al_2O_3 sintetizados por Liu *et al.* (2012) e preparados pelo método de impregnação a umidade incipiente apresentaram baixa atividade para a oxidação de

CO (X_{CO}) em baixas temperaturas, inferiores a 100°C e, a partir dos resultados apresentados, os autores concluíram que atividade de oxidação de CO sobre estes catalisadores não pode ser muito melhorada com o aumento da carga de Pd. Kureti *et al.* (2017) sintetizaram catalisadores de Pd/ Al_2O_3 , pelo método de impregnação a umidade incipiente, com diferentes teores metálicos para com intuito de avaliar a atividade destes catalisadores na oxidação de CO, os autores pontuam que a conversão de CO aumentou quando aumentou-se o teor de Pd de 0,1 para 2% m/m, entretanto, para teores mais altos (3; 4 e 5% m/m Pd) não houve um aumento tão efetivo na conversão de CO. Por fim, eles concluem o estudo afirmando que o desempenho dos seus catalisadores na oxidação de CO é afetado pela quantidade de sítios ativos de Pd acessíveis na superfície catalítica e que o tamanho das partículas de Pd não afetou o desempenho catalítico.

A título de comparação, um catalisador de baixo teor mássico de Pd/ Al_2O_3 desenvolvido por Jabłońska (2015) apresentou conversão completa de NH_3 a 325°C e uma seletividade de 91% a 245°C , a qual decaiu para 78% a 325°C , o catalisador foi preparado pelo método de impregnação a umidade incipiente e calcinado a 500°C por 3 h. Um catalisador de 4,2% Pd/ Al_2O_3 sintetizado por Li e Armor (1997) apresentou a 200°C uma conversão de NH_3 de 18% e uma seletividade a N_2 de 100%, entretanto, com o aumento da temperatura e, conseqüentemente, da conversão de NH_3 houve redução na seletividade a N_2 , alcançando um valor de 67% a 350°C , quando houve conversão total de amônia. Tanto Jabłońska (2015) e Li e Armor (1997) reportam que seus catalisadores à base de paládio apresentaram perfis semelhantes de seletividade em função da temperatura, a qual decaiu com o aumento da temperatura reacional, tal comportamento é próprio de catalisadores de metais nobres reportados na literatura, os quais apresentam satisfatória atividade de oxidação catalítica seletiva de NH_3 em baixas temperaturas (LAN *et al.*, 2020).

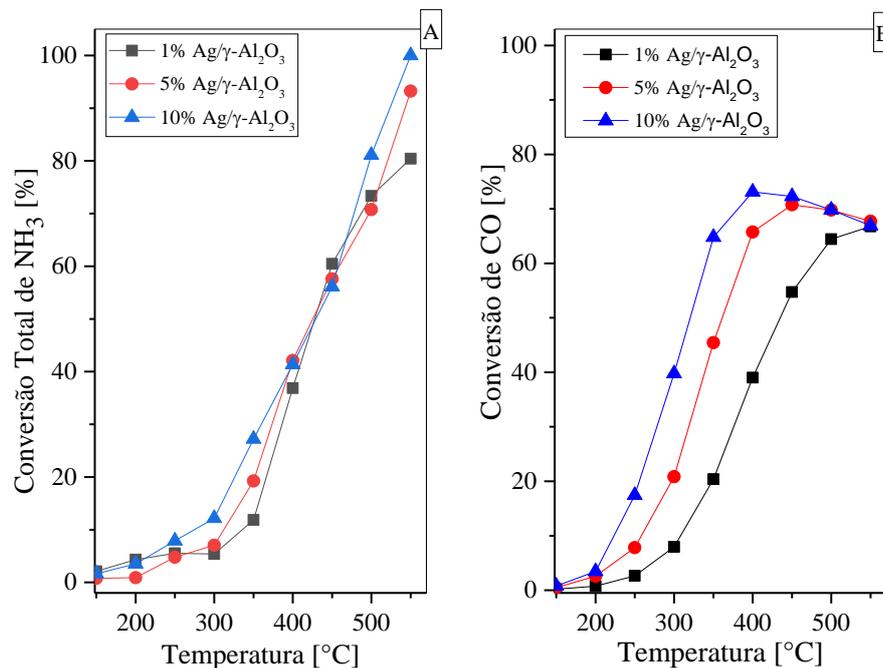
Ao comparar os resultados apresentados aos que é reportado por Jabłońska (2015) e Li e Armor (1997) quanto a seletividade a N_2 , observa-se uma inversão no comportamento dos catalisadores aqui apresentados. Também se observa que os catalisadores 0,3 e 0,46% Pd/ γ - Al_2O_3 aqui reportados apresentam comportamentos distante dos apresentados por esses autores quanto à conversão total de NH_3 , visto que, só uma conversão considerável a partir de 450°C .

Na Figura 22 são apresentados os perfis de conversão total de NH_3 e CO em função da temperatura para os catalisadores à base de prata. A partir da Figura 22-A é possível observar que os catalisadores à base de prata apresentam um comportamento semelhante quanto a conversão total de NH_3 em função da temperatura, a qual é proporcional ao aumento da temperatura reacional e atinge, a 550°C , a maior conversão observada ao longo dos testes

reacionais, 80,4; 93,3 e 100% para os catalisadores 1, 5 e 10% Ag/ γ -Al₂O₃, respectivamente. Em ambos os catalisadores, a conversão de NH₃ só se torna expressiva acima de 400°C.

A partir da Figura 22-B pode-se observar que os catalisadores 5 e 10% Ag/ γ -Al₂O₃ apresentam um comportamento semelhante quanto à conversão de CO, a qual é proporcional ao aumento da temperatura reacional até atingirem os maiores valores observados, 70,8% a 450°C e 73,1% a 400°C, respectivamente, e, posteriormente, observa-se uma inversão no comportamento, ou seja, a conversão de CO decai com o aumento da temperatura da reacional. Entretanto, o catalisador 1% Ag/ γ -Al₂O₃ apresenta um comportamento completamente proporcional quanto à conversão de CO e o aumento da temperatura reacional, atingido uma conversão de 66,8%, maior valor observado, em 550°C. Ao observar os perfis apresentados na Figura 22-B, é possível observar que a conversão de CO tornou-se de fato expressiva acima de 350°C.

Figura 22 – Conversão total de NH₃ e conversão de CO para os catalisadores Ag/ γ -Al₂O₃.



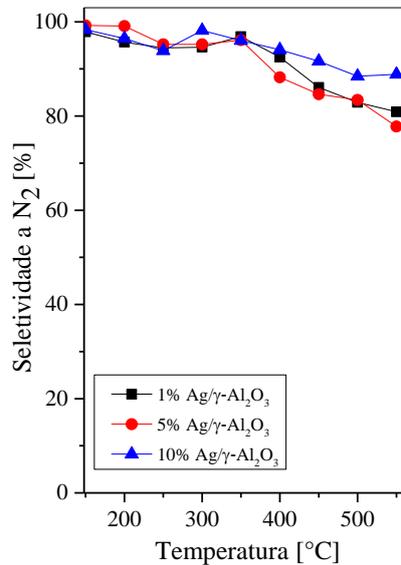
Legenda: 22-A refere-se a conversão total de NH₃ e 22-B refere-se a conversão de CO.

Fonte: Da Autora (2021).

Na Figura 23 é apresentado a seletividade a N₂ dos catalisadores à base de prata. Os três catalisadores apresentam perfis semelhantes de seletividade à formação de N₂ em função da temperatura, a qual decai com o aumento da temperatura, entretanto, este comportamento oscila em algumas temperaturas. A 550°C atinge-se a menor seletividade a N₂, respectivamente 80,9

e 77,8%, para o catalisador de 1 e 5% Ag/ γ -Al₂O₃, entretanto, a menor seletividade a N₂ observada no catalisador 10% Ag/ γ -Al₂O₃ é 88,5% e ocorre a 500°C.

Figura 23 – Seletividade à formação de N₂ para os catalisadores Ag/ γ -Al₂O₃.



Fonte: Da Autora (2021).

O catalisador de 10% Ag/Al₂O₃ sintetizado por Yang *et al.* (2004) apresentou uma seletividade a N₂ de 80% a 200°C, valor considerado baixo mesmo em temperaturas inferiores a 250°C, enquanto catalisadores de prata dopados com cobre apresentaram maior seletividade a N₂ em temperaturas inferiores a 250°C, os autores associam este comportamento à formação de grandes cristais de Ag₂O sobre a superfície catalítica, já que ocorreu menor formação desta espécie sobre catalisadores Cu-Ag/Al₂O₃. Ressalta-se que o catalisador 10% Ag/Al₂O₃ foi preparado pelo método de impregnação a umidade incipiente e foi calcinado a 600°C por 3h.

O catalisador 10% Ag/Al₂O₃ sintetizado por Zhang, Zhang e He (2009) pelo método de impregnação apresentou uma conversão total de NH₃ de 48% e uma seletividade a N₂ de 45% a 110°C; já o catalisador de 10% Ag/Al₂O₃ preparado pelo método de impregnação a umidade incipiente apresentou uma conversão total de NH₃ de 52% e uma seletividade a N₂ de 41% a 110°C. O mesmo catalisador, após ser pré-tratado com um fluxo de H₂, apresentou uma conversão total de NH₃ de 94% e uma seletividade a N₂ de 54% a 140°C; por fim, um catalisador 10% Ag/Al₂O₃ preparado pelo método de sol-gel apresentou uma X_{NH3} de 56% e uma S_{N2} de 91% a 180°C. Ressalta-se que todos os catalisadores analisados pelos autores foram calcinados a 600°C.

Qu *et al.* (2014)² sintetizaram um catalisador 10% Ag/Al₂O₃ pelo método de impregnação, calcinado a 600°C por 3h, que apresentou uma conversão total de NH₃ de 100% a 180°C e uma seletividade à formação de N₂ de 89% nesta mesma temperatura. Os autores associam o bom desempenho deste catalisador as diferentes espécies de Ag sobre a superfície catalítica, as quais estão associadas, conseqüentemente, ao suporte.

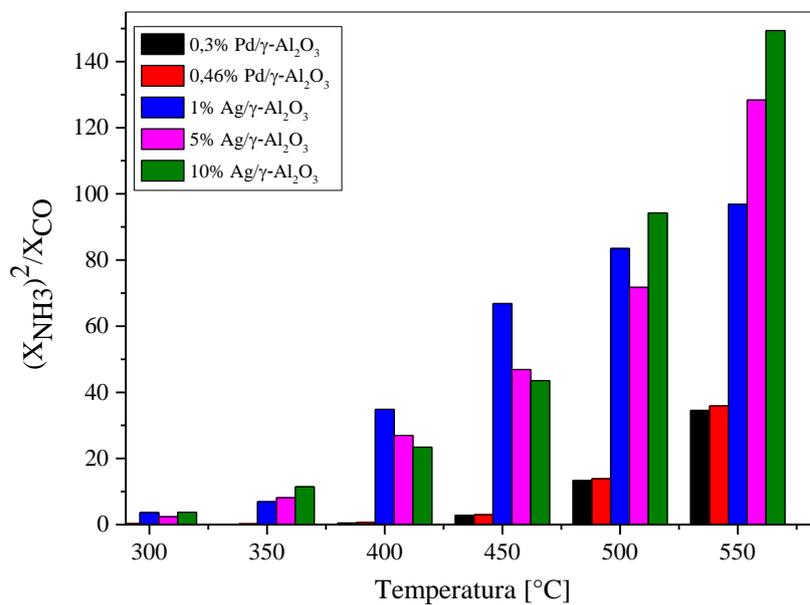
Bera *et al.* (1999) constataram, ao sintetizar nanopartículas de Pt, Pd, Ag e Au suportados em α -Al₂O₃ pelo método de combustão, que o catalisador 1% Pd/ α -Al₂O₃ é mais eficiente na oxidação de CO do que o catalisador 1% Ag/ α -Al₂O₃, uma vez que, no primeiro a conversão completa de CO ocorreu abaixo de 250°C, já para o segundo a conversão completa ocorreu a 350°C.

Visto os resultados reportados na literatura e apresentados nos parágrafos anteriores sobre a conversão total de NH₃ pode-se verificar que os catalisadores de Ag/Al₂O₃ aqui reportados não se mostraram ser tão eficientes em temperaturas inferiores a 300°C quanto aos descritos na literatura, isto pode estar associado a presença da espécie Ag₂O sobre a superfície catalítica.

Na Figura 24 é apresentado o desempenho dos catalisadores à base de paládio e prata na oxidação competitiva entre NH₃ e CO ao plotar os valores calculados a partir da equação 26, parâmetro B, o qual considera a conversão de NH₃ e CO ao longo dos testes reacionais.

A partir da Figura 24 é possível constatar que os catalisadores a base de prata mostraram-se muito mais efetivos que os catalisadores a base de paládio em oxidar, preferencialmente, NH₃ a CO em todas as temperaturas reacionais avaliadas. É possível concluir isto ao observar as barras apresentadas na Figura 24, pois quanto maior o valor de B, maior será a propensão à conversão de NH₃. Como é possível observar, o catalisador 1% Ag/ γ -Al₂O₃ mostrou-se muito mais efetivo que os demais catalisadores de Ag em oxidar preferencialmente NH₃ em 400°C. Também é possível averiguar que o aumento do teor metálico de Ag utilizado nos catalisadores foi efetivo na oxidação preferencial de NH₃ a CO na temperatura de 550°C. Os catalisadores à base de paládio apresentaram comportamentos semelhantes e mostraram-se pouco propensos a oxidar preferencialmente NH₃ a CO ao longo dos testes reacionais, sendo mais propensos a oxidar CO, porque sobre eles a dissociação de O₂ é rápida, favorecendo, conseqüentemente, a reação de oxidação de CO, uma vez que, a estequiometria da primeira em relação a O₂ é menor que a da segunda reação, conforme é apresentado nas equações 19 e 7 e 8, respectivamente.

Figura 24 – Desempenho dos catalisadores à base de paládio e prata na oxidação competitiva entre NH_3 e CO .



Fonte: Da Autora (2021).

5 CONCLUSÃO

O método de decomposição de hidróxido de alumina mostrou-se efetivo na preparação do suporte, uma vez que, identificou-se a presença da fase metaestável gamma-alumina (γ) a partir da difratometria de raio X. Apenas a espécie PdO foi identificada sobre todos os catalisadores à base de paládio. Sobre todos os catalisadores à base de prata, a espécie Ag₂O e, especificamente, sobre o catalisador 10% Ag/ γ -Al₂O₃ também constatou-se a presença da espécie Ag⁰.

A partir das análises de adsorção/dessorção de N₂ identificou-se a presença majoritária de mesoporos no suporte e catalisadores. Ademais, a alumina calcinada apresentou uma boa área superficial específica. A redução no volume de poros entre os três catalisadores à base de prata, assim como a redução na área superficial específica em relação ao suporte puro, indica que ocorreu o preenchimento dos poros com as espécies metálicas.

Por meio das análises de TPR-H₂ e do que é reportado na literatura, constatou-se a formação das espécies PdO sobre os catalisadores à base de paládio e a formação da espécie Ag₂O sobre os três catalisadores à base de prata. Dentre os catalisadores à base de prata, o de 10% Ag/ γ -Al₂O₃ apresentou um pico mais intenso de redução entre 50 a 100°C, enquanto a intensidade diminuiu para o catalisador 5% Ag/ γ -Al₂O₃, o qual apresentou um pico de redução entre 75 e 125°C; também identificou-se a formação de dois pequenos picos entre 325 a 500°C sobre o catalisador 1% Ag/ γ -Al₂O₃.

Ao comparar o perfil de acidez da alumina e aos dos catalisadores à base de paládio, pode-se concluir que o baixo teor de Pd utilizado pouco influenciou no perfil de acidez dos catalisadores. A considerável redução na acidez entre o suporte e os catalisadores à base de prata indica que a Ag cobriu os sítios ácidos do suporte, ademais, ao aumentar o teor de prata observou-se uma maior influência na presença de sítios ácidos moderados ou fortes.

O desempenho dos catalisadores à base de Ag mostrou-se muito mais efetivos que o dos catalisadores à base de Pd em oxidar NH₃ preferencialmente a CO, como já era esperado, visto que, catalisadores de Pd são amplamente usados e conhecidos como efetivos na oxidação de CO. Tal comportamento pode ser explicado pelo próprio mecanismo reacional, já que a reação de oxidação de CO ocorre mais rapidamente do que a reação de oxidação de NH₃. Observa-se uma pequena mudança no comportamento dos catalisadores de Pd em altas temperaturas frente a oxidação de NH₃, pois em temperaturas abaixo de 400°C ocorreu preferencialmente a oxidação de CO a CO₂, este comportamento pode ser explicado pela considerável atividade catalítica que o suporte, γ -Al₂O₃, apresenta em 500 e 550°C.

A espécies Ag_2O e Ag^0 possivelmente influenciaram no aumento da conversão de NH_3 sobre os catalisadores à base de prata. Entretanto, a espécie Ag^0 presente no catalisador 10% $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ permitiu que a seletividade a N_2 não decaísse tanto quanto nos catalisadores 1 e 5% $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em temperaturas superiores a 350°C . Ademais, a espécie Ag^0 pode ter influenciado na completa conversão total de NH_3 a 550°C , sendo o único dentre os três a alcançá-la, e, conseqüentemente, no seu superior desempenho na oxidação preferencial de NH_3 a CO .

Tendo em vista o que foi apresentado e discutido ao longo deste trabalho, dentre os catalisadores analisados, recomenda-se o uso de catalisadores à base de prata, principalmente, catalisadores com teores metálicos superiores a 5%, para oxidar preferencialmente NH_3 a CO em situações que possam configurar uma possível reação competitiva em temperaturas superiores a 450°C .

REFERÊNCIAS

- ALBARELLI, J. Q.; SANTOS, D. T. dos; SILVA, S. S. da. **Métodos de redução e controle de emissões de óxidos de nitrogênio em caldeiras**. In: XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação - Universidade do Vale do Paraíba, 2007, São José dos Campos. Anais Eletrônicos [...]. São Paulo: 2007. p. 638-641. Disponível em: http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2007/trabalhos/engenharias/inic/INICG00522_01C.pdf. Acesso em: 02 dez. 2020.
- AN, Kwangjin *et al.* Enhanced CO oxidation rates at the interface of mesoporous oxides and Pt nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 44, p. 16689-16696, 2013.
- BABICH, I. V.; SESHAN, K.; LEFFERTS, L. Nature of nitrogen specie in coke and their role in NO_x formation during FCC catalyst regeneration. **Applied catalysis B: environmental**, v. 59, n. 3-4, p. 205-211, 2005.
- BAHRAMI, B. *et al.* NH₃ decomposition and oxidation over noble metal-based FCC CO combustion promoters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 130, p. 25-35, 2013.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 2011. *E-book*.
- BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.
- BERA, Parthasarathi *et al.* Combustion synthesis of nanometal particles supported on α -Al₂O₃: CO oxidation and NO reduction catalysts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 8, p. 1801-1806, 1999.
- BRASIL, N. I. do; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. D. **Processamento de Petróleo e Gás**. 2ª edição. Grupo GEN, 2014. *E-book*.
- BRITO, P. H. F.; ARAÚJO, R. S.; Silva, G. M. M. Composição química do material particulado atmosférico: uma revisão de literatura. **HOLOS**, v. 4, p. 62-74, 2018.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- SOUZA JR, J. A. de C. **Emissões em processos de combustão**. Unesp, 2003.
- CASELLI, M. *et al.* Assessment of the impact of the vehicular traffic on BTEX concentration in ring roads in urban areas of Bari (Italy). **Chemosphere**, v.81, n.3, p.306 - 311, 2010.
- CASTRO, L. F. de. **Estudo das emissões de NO_x na queima de gás natural e dos sistemas de tratamento-SCR e SNCR**. 2012. Tese (Especialização em Saneamento e Meio Ambiente) – Universidade Federal de Minas Gerais, MG, 2012.

CHMIELARZ, L.; JABŁOŃSKA, M. Advances in selective catalytic oxidation of ammonia to dinitrogen: a review. **RSC Advances**, v. 5, n. 54, p. 43408-43431, 2015.

BRASIL, **Resolução CONAMA n° 491** de 19/11/2018. Diário Oficial da União. Edição 223, Seção 1, p. 155, 21 nov. 2018.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Mortandade de Peixes**. São Paulo: CETESB, 2009. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/mortandade-peixes/alteracoes-fisicas-e-quimicas/contaminantes/amonia/>. Acesso em: 03 dez. 2020.

DAI, Chengyong *et al.* The influence of alumina phases on the performance of Pd/Al₂O₃ catalyst in selective hydrogenation of benzonitrile to benzylamine. **Applied Catalysis A: General**, v. 545, p. 97-103, 2017.

DUTOV, V. V. *et al.* Low-temperature CO oxidation over Ag/SiO₂ catalysts: effect of OH/Ag ratio. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, p. 598-609, 2018.

ESTEVES, L. M.; BRIJALDO, M. H.; PASSOS, F. B. Decomposition of acetic acid for hydrogen production over Pd/Al₂O₃ and Pd/TiO₂: Influence of metal precursor. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 275-288, 2016.

FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 123-130, 2004.

FOWLER, D. *et al.* **Ground-level ozone in the 21st century: future trends, impacts and policy implications**. The Royal Society, 2008. Disponível em: https://royalsociety.org/-/media/Royal_Society_Content/policy/publications/2008/7925.pdf. Acesso em: 15 jan. 2021.

FREEDMAN, B. **Environmental ecology: the ecological effects of pollution, disturbance, and other stresses**. Elsevier, 1995.

GALLARDO, L. *et al.* Evaluation of vehicle emission inventories for carbon monoxide and nitrogen oxides for Bogotá, Buenos Aires, Santiago, and São Paulo. **Atmospheric Environment**, v. 47, p. 12-19, 2012.

GANG, L. *et al.* Low temperature selective oxidation of ammonia to nitrogen on silver-based catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 40, n. 2, p. 101-110, 2003.

GANG, L. *et al.* NH₃ oxidation to nitrogen and water at low temperatures using supported transition metal catalysts. **Catalysis today**, v. 61, n. 1-4, p. 179-185, 2000.

GAO, Y. *et al.* Aggregation and redispersion of silver species on alumina and sulphated alumina supports for soot oxidation. **Catalysis Science & Technology**, v. 7, n. 16, p. 3524-3530, 2017.

GONÇALVES, R. V. *et al.* Insights into the active surface species formed on Ta₂O₅ nanotubes in the catalytic oxidation of CO. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 12, p. 5755-5762, 2014.

HARDING, R. H.; PETERS, A. W.; NEE, J. R. D. New developments in FCC catalyst technology. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, n. 1-2, p. 389-396, 2001.

HE, Z. *et al.* Mo-modified Pd/Al₂O₃ catalysts for benzene catalytic combustion. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 7, p. 1481-1487, 2014.

ILIOPOULOU, E. F.; EFTHIMIADIS, E. A.; VASALOS, I. A. Ag-based catalytic additives for the simultaneous reduction of NO and CO emissions from the regenerator of a FCC unit. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 43, n. 6, p. 1388-1394, 2004.

IVANOVA, A. S. *et al.* Metal–support interactions in Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, n. 1-2, p. 57-71, 2010.

JABŁOŃSKA, M. TPR study and catalytic performance of noble metals modified Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ for low-temperature NH₃-SCO. **Catalysis Communications**, v. 70, p. 66-71, 2015.

JIANG, X. *et al.* Joint impact of atmospheric SO₂ and NH₃ on the formation of nanoparticles from photo-oxidation of a typical biomass burning compound. **Environmental Science: Nano**, v. 7, n. 9, p. 2532-2545, 2020.

JORGE, G. G.; SÁ MAZZAROTTO, A. A. V. de; ROCHA, M. C. V. da. Avaliação das emissões de monóxido de carbono (CO) em uma caldeira flamotubular utilizando gás natural. **Revista Saúde e Meio Ambiente**, v. 9, n. 2, 2019.

JU, F. *et al.* Effect of regeneration conditions on the emission of HCN in FCC regeneration process. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, p. 124484, 2020.

KAY LUP, A. N. *et al.* Temperature-programmed reduction of silver (I) oxide using a titania-supported silver catalyst under a H₂ atmosphere. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 66, n. 11, p. 1443-1455, 2019.

KURETI, Sven *et al.* CO oxidation on Pd/Al₂O₃ catalysts under stoichiometric conditions. **Topics in Catalysis**, v. 60, n. 3-5, p. 260-265, 2017.

KRISHNAMOORTHY, M. S. *et al.* **NO_x reduction compositions for use in partial burn FCC processes.** U.S. Patent n. 7,976,697, 12 jul. 2011.

LAN, T. *et al.* Selective Catalytic Oxidation of NH₃ over Noble Metal-based Catalysts: State of the Art and Future Prospects. **Catalysis Science & Technology**, 2020.

LEE, S. M.; LEE, H. H; HONG, S. C. Influence of calcination temperature on Ce/TiO₂ catalysis of selective catalytic oxidation of NH₃ to N₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 189-198, 2014.

LI, C. *et al.* The industrial feasibility of low temperature DeNO_x in the presence of SO_x: a project case in a medium coking plant. **RSC advances**, v. 8, n. 33, p. 18260-18265, 2018.

LI, J. *et al.* NO reduction by CO over a Fe-based catalyst in FCC regenerator conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 126-133, 2014.

LI, J.; LUO, G.; WEI, F. A multistage NO_x reduction process for a FCC regenerator. **Chemical engineering journal**, v. 173, n. 2, p. 296-302, 2011.

LIU, L. *et al.* Catalytic co-oxidation of CO and H₂ over FeO_x-supported Pd catalyst at low temperatures. **Journal of catalysis**, v. 294, p. 29-36, 2012.

LI, P. *et al.* Efficiency of Cu and Pd substitution in Fe-based perovskites to promote N₂ formation during NH₃ selective catalytic oxidation (NH₃-SCO). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 174-188, 2017.

LI, Y.; ARMOR, J. N. Selective NH₃ oxidation to N₂ in a wet stream. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 13, n. 2, p. 131-139, 1997.

LIAO, Guangfu *et al.* Ag-Based nanocomposites: synthesis and applications in catalysis. **Nanoscale**, v. 11, n. 15, p. 7062-7096, 2019.

LIMA, T. de M. **Oxidação de CO sobre catalisadores de Co e/ou Mn modificados com Mo e suportados em SBA-15 – Efeito do método de preparação e da presença de vapor de água e dióxido de enxofre na atividade catalítica.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/8569>. Acesso em: 25 mar. 2021.

LORNTSON, J. M.; MEGUERIAN, G. H.; VASALOS, I. A. **Catalytic cracking with reduced emission of noxious gas.** 1981. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/64/fb/ba/f2144ee7f93584/US4300997.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2021.

MURATA, K. *et al.* Identification of active sites in CO oxidation over a Pd/Al₂O₃ catalyst. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 33, p. 18128-18137, 2019.

NAGY, G. *et al.* Bimetallic Au–Ag/SiO₂ catalysts: Comparison in glucose, benzyl alcohol and CO oxidation reactions. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 115, n. 1, p. 45-65, 2015.

NASCIMENTO, Ronaldo F. *et al.* **Adsorção:** aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária, v.1, p.193-195. Fortaleza, 2014.

PINHEIRO, Carla IC *et al.* Fluid catalytic cracking (FCC) process modeling, simulation, and control. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 51, n. 1, p. 1-29, 2012.

PINHEIRO, D. do R. **Adsorção de CU²⁺ em alumina de transição obtida a partir da mistura de gibbsita e hidróxido de alumínio gel.** 2015. 84p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2015. Disponível em: http://repositorio.ufpa.br/jspui/bitstream/2011/7709/1/Dissertacao_AdsorcaoAluminaTransicao.pdf. Acesso em: 22 mar. 2021.

POCEIRO, Carla. D. **Caracterização dos níveis BTEX no ar em Estarreja:** avaliação de campo. Tese (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2012. Disponível em: https://ria.ua.pt/bitstream/10773/10161/1/Tese_Carla_Poceiro.pdf. Acesso em: 18 nov. 2020.

POMOWSKI, A. *et al.* N₂O binding at a [4Cu: 2S] copper–sulphur cluster in nitrous oxide reductase. **Nature**, v. 477, n. 7363, p. 234-237, 2011.

PROCKOP, L. D.; CHICHKOVA, R. I. Carbon monoxide intoxication: an updated review. **Journal of the neurological sciences**, v. 262, n. 1-2, p. 122-130, 2007.

QU, Zhenping *et al.* A simple one pot synthesis of mesoporous silica hosted silver catalyst and its low-temperature CO oxidation. **Microporous and mesoporous materials**, v. 188, p. 1-7, 2014.¹

QU, Zhenping *et al.* Role of the support on the behavior of Ag-based catalysts for NH₃ selective catalytic oxidation (NH₃-SCO). **Applied surface science**, v. 316, p. 373-379, 2014.²

RONCOLATTO, Rodolfo E. **Redução de emissões gasosas em FCC usando aditivos ao catalisador**. 2007. 229p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) –Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/teses-de-doutorado/2007/243-reducao-de-emissoes-gasosas-em-fcc-usando-aditivos-ao-catalisador/file>. Acesso em: 22 mar. 2021.

SANDILANDS, E. A.; BATEMAN, D N. Carbon monoxide. **Medicine**, v. 44, n. 3, p. 151-152, 2016.

SHI, J. *et al.* Nitrogen chemistry and coke transformation of FCC coked catalyst during the regeneration process. **Scientific reports**, v. 6, p. 27309, 2016.

SIGNORETTI, V. T. **Controle das emissões de NO_x, SO_x e metais pesados quando se utilizam combustíveis alternativos e de alto teor de enxofre na Indústria de cimento**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2008.

SILVA, D. B. N da. **Monitoramento das concentrações de aldeídos e BTEX como precursores de ozônio e o efeito final de semana das concentrações de ozônio na região de Bangu**. 2014. Tese (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <http://www.peamb.eng.uerj.br/trabalhosconclusao/2014/peamb2014DeborBonfim.pdf>. Acesso em: 23 mar. 2021.

SINGH, P. *et al.* **Studies on H₂-Assisted Liquefied Petroleum Gas Reduction of NO over Ag/Al₂O₃ catalyst**. 2018.

SKOTAK, M.; ŁOMOT, D.; KARPIŃSKI, Z. Catalytic conversion of C₆-alkanes over Pd/Al₂O₃ catalysts: The effect of support acidity. **Applied Catalysis A: General**, v. 229, n. 1-2, p. 103-115, 2002.

SOTO-DÍAZ, O. *et al.* Metal sulfate decomposition using green Pd-based catalysts supported on γ -Al₂O₃ and SiC: A common step in sulfur-family thermochemical cycles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 24, p. 12309-12314, 2019.

STOCKWELL, D. M. **FCC additive for partial and full burn NO_x control**. U.S. Patent n. 7,678,735. Depósito: 16 mar. 2010.

SUN, M. *et al.* Different Reaction Mechanisms of Ammonia Oxidation Reaction on Pt/Al₂O₃ and Pt/CeZrO₂ with Various Pt States. **ACS applied materials & interfaces**, v. 11, n. 26, p. 23102-23111, 2019.

TERESZCHUK, K. A. *et al.* Observations of peroxyacetyl nitrate (PAN) in the upper troposphere by the Atmospheric Chemistry Experiment-Fourier Transform Spectrometer (ACE-FTS). **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, n. 11, 2013.

TOY, X. Y. *et al.* Protodecarboxylation of carboxylic acids over heterogeneous silver catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 2, p. 516-523, 2014.

COMISSÃO ECONÔMICA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A EUROPA. **Draft Assessment Report on Ammonia - August 2019**. Disponível em: https://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2019/AIR/EMEP_WGE_Joint_Session/Assessment_Report_on_Ammonia_20190827.pdf. Acesso em: 3 dez. 2020.

UTBR. **Tratamento de Emissões Atmosféricas**. Campinas, 2018[?]. Disponível em: <http://www.utbr.com.br/tratamento-de-emissoes-atmosfericas/>. Acesso em: 07 dez. 2020.

VERGNHANINI FILHO, R. Emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x) na combustão industrial. **Revista IPT: Tecnologia e Inovação**, v. 1, n. 3, 2017.

WANG, X. *et al.* Ag/bauxite catalysts: improved low-temperature activity and SO₂ tolerance for H₂-promoted NH₃-SCR of NO_x. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 700-705, 2015.

XIAOYAN, W.; HUIXIANG, W.; SHAOLI, W. Ambient formaldehyde and its contributing factor to ozone and OH radical in a rural area. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 17, p. 2074-2078, 2010.

YALURIS, G.; PETERS, A. W. Studying the chemistry of the FCCU regenerator in the laboratory under realistic conditions. **Designing Transportation Fuels for a Cleaner Environment**, JG Reynolds and MR Khan, eds, p. 151, 1999.

YANG, M. *et al.* Selective oxidation of ammonia over copper-silver-based catalysts. **Catalysis today**, v. 90, n. 3-4, p. 263-267, 2004.

ZHANG, L.; ZHANG, C.; HE, H. The role of silver species on Ag/Al₂O₃ catalysts for the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen. **Journal of Catalysis**, v. 261, n. 1, p. 101-109, 2009.

ZHANG, Y *et al.* A. Levels, sources and health risks of carbonyls and BTEX in the ambient air of Beijing, China. **Journal of Environmental Sciences**, v.24, n.1, p.124 - 130, 2012.

ZHOU, J. *et al.* Ag/Al₂O₃ for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol: activity, selectivity and deactivation. **Green chemistry**, v. 14, n. 1, p. 156-163, 2012.

ZORN, K. *et al.* CO oxidation on technological Pd-Al₂O₃ catalysts: oxidation state and activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 4, p. 1103-1111, 2011.