

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAOPEBA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Avaliação de Catalisadores (Co, Fe)-ZSM-5 e (Co, Fe)-BETA na Decomposição de Óxido Nitroso na Presença de O₂, CO₂, H₂O e CH₄

NAYARA FERNANDES BITURINI

OURO BRANCO-MG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Avaliação de Catalisadores (Co, Fe)-ZSM-5 e (Co, Fe)-BETA na Decomposição de Óxido Nitroso na Presença de O₂, CO₂, H₂O e CH₄

Dissertação apresentada à Universidade Federal de São João Del Rei como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, na área de concentração de Sistemas e Processos, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista

OURO BRANCO-MG 2017

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB) e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Biturini, Nayara Fernandes. Avaliação de Catalisadores (Co, Fe)-ZSM-5 e (Co, Fe)-BETA na Decomposição de Óxido Nitroso na Presença de Oxigênio, Dióxido de Carbono, Vapor de Água e Metano / Nayara Fernandes Biturini ; orientador Marcelo da Silva Batista. -- Ouro Branco, 2017. 57 p.
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2017.
1. troca iônica. 2. óxido nitroso. 3. ZSM-5. 4. zeólita BETA. 5. ferro e cobalto. I. Batista, Marcelo da Silva , orient. II. Título. MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE NAYARA FERNANDES BITURINI, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI, EM 27 DE JULHO DE 2017.

BANCA EXAMINADORA:

Junh S. S. t.t.

Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista Orientador, PPGEQ/UFSJ

Jun Honort

Profª. Drª. Ivana Helena da Cruz PPGEQ/UFSJ

Prof. Dr. Rogerio Alexandre Alves de Melo

UFVJM

Dedico este trabalho aos meus pais, Ademir e Cleonice, pelo amor incondicional, pela educação dada e pelo apoio constante.

Agradecimentos

À Deus por me permitir chegar até aqui.

Ao Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista pela orientação e apoio.

Aos meus pais e minha irmã por estarem sempre me apoiando e me incentivando. Vocês são tudo pra mim.

Aos meus amigos pelo apoio e conversas.

Ao Matheus pelo apoio, paciência e por sempre conseguir me deixar tranquila.

À Prof. Ivana Cruz e à estudante Ana Paula Neiva pelos suportes nas análises no LEQ/UFSJ.

Aos alunos Aline Luciano Filgueiras (UFJF) e Igor Lima (UFJF) pela ajuda nas análises de UV-Vis e EDS/MEV, respectivamente.

À FAPEMIG pela bolsa de mestrado concedida.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para que esse trabalho fosse realizado.

RESUMO

A poluição do ar tornou-se um dos problemas ambientais mais relevantes enfrentado na atualidade. Em particular, N2O tem mostrado ser nocivo pelo fato de contribuir com o efeito estufa e a degradação da camada de ozônio. Tecnologias envolvendo o uso de catalisadores são as mais promissoras para diminuir as emissões de óxido nitroso, transformando N₂O em N₂ e O₂, que são ambientalmente amigáveis. Catalisadores à base de óxidos, óxidos mistos (do tipo perovskitas) e zeólitas, têm sido estudados para a reação de decomposição de N₂O, porém, zeólitas ligadas a metais de transição por troca iônica têm mostrado maior atividade. Este trabalho tem como objetivo estudar o desempenho catalítico das zeólitas ZSM-5 e BETA, ambas intercambiadas com ferro ou cobalto, na decomposição do óxido nitroso, bem como avaliar o efeito da adição de dióxido de carbono (CO₂), oxigênio (O₂), vapor de água (H₂O) e metano (CH₄) na atividade e seletividade. Os catalisadores (Co e Fe)-ZSM-5 e (Co e Fe)-BETA foram preparados por troca iônica e caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (MEV/EDS), Difratometria de Raios X (DRX), Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H₂) e Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV/VIS). Os resultados mostraram que para Co-ZSM-5 e Co-BETA não foi observada presença de óxido de cobalto, sugerindo a presença de oxocátions (Co-O-Co)²⁺ ou de partículas muito pequenas desse óxido. Para o catalisador Fe-ZSM-5 não foram observadas presenças de outras espécies de ferro, apenas Fe³⁺ compensando carga na zeólita. Porém, foi observado óxido de ferro (Fe2O3) no catalisador Fe-BETA. Nos testes catalíticos foi observado para os catalisadores (Co e Fe)-BETA e Co-ZSM-5 o aumento da conversão de N₂O a partir de 400°C, já para o catalisador Fe-ZSM-5 esse aumento foi a partir de 450°C. Os catalisadores Co-ZSM-5, Fe-ZSM-5, Co-BETA e Fe-BETA apresentaram conversões de 99,2%, 74,8%, 99,8% e 79%, respectivamente, a 600°C. Isso mostra que os catalisadores Co-ZSM-5 e Co-BETA apresentaram conversões mais elevadas do que Fe-ZSM-5 e Fe-BETA. Na presença de O₂, CO₂, H₂O e CH₄ houve uma pequena queda na conversão do catalisador Co-BETA para 93,7%, mas a mesma aumenta em seguida, chegando a 97,6%. A conversão do catalisador Co-ZSM-5 permaneceu alta (mínima de 97,2%). Observou-se, portanto, o potencial dos catalisadores Co-ZSM-5 e Co-BETA para a redução das emissões de N₂O em aplicações industriais na presença de O₂, CO₂, H₂O e CH₄. Esses resultados mostram também que ambos os catalisadores apresentam alta atividade para decomposição de N₂O, mas consomem metano durante essa reação.

Palavras-chave: Troca iônica, óxido nitroso, ZSM-5, zeólita BETA, ferro, cobalto.

ABSTRACT

Air pollution has become one of the most relevant environmental problems facing us today. In particular, N₂O has been shown to be harmful because it contributes to the greenhouse effect and the degradation of the ozone layer. Technologies involving the use of catalysts are most promising to reduce nitrous oxide emissions, turning N₂O into N₂ and O₂, which are environmentally friendly. Catalysts based on oxides, mixed oxides (perovskites) and zeolites, have been studied for the N₂O decomposition reaction, however, zeolites containing transition metals by ion exchange have shown higher activity. The objective of this work was to study the catalytic performance of BETA and ZSM-5 zeolites, both interchanged with iron or cobalt, in the decomposition of nitrous oxide, as well as to evaluate the effect of the addition of carbon dioxide (CO₂), oxygen (O₂), water vapor (H₂O) and methane (CH₄) in the activity and selectivity. The catalysts (Co and Fe)-ZSM-5 and (Co and Fe)-BETA were prepared by ion exchange and characterized by ecanning electron microscope/Energydispersive X-ray spectroscopy (SEM / EDS), X-ray diffraction (XRD), Temperatureprogrammed reduction (H₂-TPR) and Ultraviolet-visible spectroscopy (UV / VIS). The results showed that Co-ZSM-5 and Co-Beta no showed the presence of cobalt oxide, suggesting the presence of oxocations (Co-O-Co)²⁺ or very small particles of this oxide. For the Fe-ZSM-5 catalyst, no other iron species were observed, only Fe³⁺ located in charge compensation sites in the zeolite. However, iron oxide (Fe₂O₃) was observed after ion exchange and calcination of the Fe-BETA catalyst. In the catalytic tests, the increase of the N₂O was observed for the catalysts (Co and Fe)-BETA and Co-ZSM-5 above 400°C, since for the Fe-ZSM-5 catalyst this increase was from 450°C. The catalysts Co-ZSM-5, Fe-ZSM-5, Co-BETA and Fe-BETA showed conversions of 99.2%, 74.8%, 99.8% and 79%, respectively, at a temperature of 600°C. It means that the Co-ZSM-5 and Co-BETA catalysts showed higher conversions than Fe-ZSM-5 and Fe-BETA. In the presence of O₂, CO₂, H₂O and CH₄ there was a small fall in the conversion of Co-BETA catalyst to 93.7%, but later increases to 97.6%. The conversion of the Co-ZSM-5 catalyst remained high, the minimum was 97.2%. These results show the potential of the Co-ZSM-5 and Co-BETA catalyst for the abatement of N₂O emissions in industrial applications in the presence of O₂, CO₂, H₂O and CH₄. These results also show that both catalysts have high activity for decomposition of N₂O, but they consume methane during this reaction.

Keywords: Ion exchange, nitrous oxide, ZSM-5, zeolite BETA, iron, cobalt.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rede de tetraedros TO ₄ e cátions Na ⁺ compensando a carga da zeólita10
Figura 2. Estruturas formadoras da zeólita ZSM-5 (a) célula unitária; (b) cadeia pentasil e (c) estrutura tridimensional (SALBEGO, 2014)
Figura 3. Ilustração esquemática das estruturas polimórficas (a) A (tetragonal) e (b) B (monoclínica) e Ilustração esquemática das unidades de construção periódicas da zeólita BETA: (c) ao longo do eixo c e (d) ao longo do eixo b (visão superior); ao longo do eixo a (visão inferior) (CARVALHO, 2012)
Figura 4. Esquema da preparação dos catalisadores (Co e Fe)-ZSM-5 e (Co e Fe)-BETA17
Figura 5. Microscópio eletrônico de varredura-MEV/Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva-EDS (OLIVEIRA, 2014)
Figura 6. Difratômetro Rigaku (Miniflex 600)20
Figura 7. Equipamento da Termolab com sistema analítico multipropósito (SAMP3)21
Figura 8. Espectrômetro Ocean Optics Fiber (Ocean Optics, 2017)22
Figura 9. Unidade multipropósito de teste catalítico (à esquerda) e Controlador de fluxo da Brooks Instrument (à direita)
Figura 10. Espectrômetro de massas da Pfeiffer (modelo ThermoStar GSD 320 T)23
Figura 11. Microscopia Eletrônica de Varredura. Morfologia das partículas das zeólitas: (a) Na-ZSM-5 (b) Co-ZSM-5 e (c) Fe-ZSM-524
Figura 12. Microscopia Eletrônica de Varredura. Morfologia das partículas das zeólitas: (a) NH ₄ -BETA, (b) Co-BETA e (c) Fe-BETA25
Figura 13. EDS do catalisador Co-ZSM-5: (a) micrografia e (b) Espectro dos elementos presentes na amostra
Figura 14. EDS do catalisador Fe-ZSM-5: (a) micrografia e (b) Espectro dos elementos presentes na amostra
Figura 15. EDS do catalisador Co-BETA: (a) micrografia e (b) Espectro dos elementos presentes na amostra
Figura 16. EDS do catalisador Fe-BETA: Espectro dos elementos presentes na amostra28

Figura 17. Difratogramas de raios X dos catalisadores (Co e Fe)-ZSM-5, onde "o" representa
os picos da zeólita ZSM-5
Figura 18. Difratogramas de raios X dos catalisadores (Co e Fe)-BETA, onde "o" representa
os picos da zeólita BETA e "•" os picos do óxido de ferro
Figura 19. Perfis de RTP-H2 dos catalisadores Co-ZSM-5, Fe-ZSM-5, Co-BETA e Fe-BETA
Figura 20. Espectros no UV-VIS dos catalisadores Co-BETA, Co-ZSM-5, Fe-BETA e
Fe-ZSM-5
Figura 21. Decomposição de N ₂ O sobre catalisadores Co-BETA, Fe-BETA, Co-ZSM-5 e
Fe-ZSM-5
Figura 22. Decomposição de N ₂ O, a 600°C, sobre os catalisadores Co- BETA e Co-ZSM-5,
com a adição de O ₂ , CO ₂ , H ₂ O, e CH ₄
Figura 23. Conversão de metano a 600° C, durante a decomposição de N ₂ O sobre os
catalisadores Co-ZSM-5 e Co-BETA com a adição de O2 e H2O36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características dos poros de algumas peneiras moleculares	12
Tabela 2. Características dos catalisadores (Co e Fe)-ZSM-5 e (Co e Fe)-BETA	26
Tabela 3. Consumo de Hidrogênio (mol) e relação H ₂ /Fe para a zeólita Fe-BETA	32

LISTA DE ABREVIAÇÕES

Co-ZSM-5 Cobalto intercambiado na zeólita ZSM-5 Fe-ZSM-5 Ferro intercambiado na zeólita ZSM-5 **Co-BETA** Cobalto intercambiado na zeólita BETA Fe-BETA Ferro intercambiado na zeólita BETA MEV Microscopia Eletrônica de Varredura EDS Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva **DRX** Difratometria de Raios X RTP-H2 Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada **GWP** Potencial de Aquecimento Global ΔG^{o} Energia livre de Gibbs ΔH^{o} Variação de entalpia **BEA** Zeólita Beta CTC Capacidade de troca iônica DEQUI Departamento de Engenharia Química CAP Campus Alto Paraopeba UFSJ Universidade Federal de São João Del Rei O→Al Ligação do oxigênio com alumínio RCS Redução Catalítica Seletiva

1.	IN	TRODUÇÃO	1
2.	OB	BJETIVOS	3
	2.1.	Objetivos Gerais	3
	2.2.	Objetivos Específicos	3
3.	RE	EVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
	3.1.	Poluição Atmosférica	4
	3.2.	Óxido Nitroso (N ₂ O)	5
	3.3.	Decomposição do Óxido Nitroso (N2O)	6
	3.4.	Zeólitas	9
	3.4	1.1. Zeólita ZSM-5	. 13
	3.4	1.2. Zeólita BETA	.14
	3.4	4.3. Troca Iônica	.15
4.	MA	ATERIAIS E MÉTODOS	.17
	4.1.	Reagentes Utilizados	.17
	4.2.	Preparação dos Catalisadores	.17
	4.3.	Caracterização dos Catalisadores	. 18
	4.3	8.1. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Raio	s X
	por	r Energia Dispersiva (MEV/EDS)	.18
	4.3	3.2. Difratometria de Raios X (DRX)	.19
	4.3	3.3. Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H ₂)	20
	4.3 (UV	3.4. Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta-Visi V-VIS)	ível .21
	4.4.	Avaliação Catalítica	22
5.	RE	ESULTADOS E DISCUSSÃO	24
	5.1. Enero	Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado com Espectroscopia de Raios X gia Dispersiva (MEV/EDS)	por 24

SUMÁRIO

R	EFER	ÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS3	9
6.	CO	NCLUSÕES3	7
	5.5.	Avaliação Catalítica3	3
			2
	5.4.	Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível (UV-VIS	5)
	5.3.	Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H ₂)3	1
	5.2.	Difratometria de Raios X (DRX)2	8

1. INTRODUÇÃO

A água, o solo e o ar são recursos imprescindíveis para os seres vivos no planeta Terra. Por meio de ciclos naturais, seus componentes são consumidos ou reciclados. Em condições naturais, a atmosfera consegue eliminar os materiais nela descarregados pelos seres vivos. No entanto, está ocorrendo um desequilíbrio deste sistema natural autorregulado, devido ao acúmulo de substâncias nocivas à vida na atmosfera (CÓNSUL *et al.*, 2003).

A partir da Revolução Industrial, surgiram novas fontes de poluição do ar devido à queima de combustíveis fósseis nos motores a combustão e nas indústrias siderúrgicas e, mais recentemente, nos veículos automotivos e produtos químicos (CANÇADO *et al.*, 2006). Estudos recentes mostraram que a concentração de dióxido de carbono (CO₂), gás metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), óxidos de nitrogênio (NO_x) e monóxido de carbono (CO) na atmosfera terrestre tem aumentado. Dentre esses gases, o óxido nitroso (N₂O) tem menor concentração na atmosfera, assim como o CH₄. Contudo, o poder de aquecimento (Global Warming Potential – GWP) do N₂O e CH₄ na atmosfera é muito superior, quando comparado com o CO₂, que tem uma maior concentração na atmosfera (ALMEIDA *et al.*, 2015).

O óxido nitroso tem se mostrado nocivo, devido sua contribuição com o efeito estufa e a degradação da camada de ozônio. Devido sua longa duração (aproximadamente 150 anos) na atmosfera, o potencial de aquecimento global do N₂O é 310 vezes maior que o CO₂ e 21 vezes maior que o CH₄. Segundo o Painel Intergovernamental sobre as Alterações Climáticas, emissões de N₂O contribuem com aproximadamente 6% do efeito estufa e da destruição da camada de ozônio global. Além disso, a concentração de N₂O atmosférico está aumentando a uma taxa de 0,2-0,3% por ano, principalmente devido a atividades humana (ZHANG *et al.*, 2014).

Devido a esses fatores, surge a necessidade de uma ação de prevenção ou de saneamento artificial que seja capaz de manter a qualidade do ar (CÓNSUL *et al.*, 2003). Grandes esforços têm sido dedicados para o desenvolvimento de tecnologias efetivas no controle das emissões de N₂O direto na fonte (DEL RIO e MARBÁN, 2012). A tecnologia mais conveniente e econômica proposta tem sido a decomposição catalítica de N₂O para N₂ e O_2 , que são ambientalmente amigáveis (ZHANG *et al.*, 2014). Muitos catalisadores foram estudados para a decomposição do óxido nitroso em N₂ e O_2 , esses catalisadores incluem óxidos, óxidos mistos (perovskitas) e zeólitas. Na busca por catalisadores ativos, seletivos, estáveis e de baixo custo para a decomposição de N₂O, tem se destacado os estudos usando

zeólitas (SKLENAK et al., 2010).

As zeólitas ZSM-5 e BETA possuem algumas propriedades que faz com que seu uso seja eficaz no tratamento do óxido nitroso, como: alta área superficial, acidez, estrutura, estabilidade térmica e hidrotérmica (SKLENAK *et al.*, 2010). As zeólitas trocadas com íons de metais de transição são excelentes candidatos para a reação decomposição do N₂O. Os cátions de ferro, cobalto e cobre são geralmente os mais empregados, devido às altas atividades na decomposição dos óxidos de nitrogênio (MENG, LIN e MA, 2015; RUTKOWSKA, *et al.*, 2015).

Cobalto intercambiados através da troca iônica com zeólitas ZSM-5, modernita, BETA, ZSM-11 e ferrierita, segundo Li e Armor (1992), são muito mais ativos que outras zeólitas intercambiadas (Cu-Y, Co-Y, Co-erionite, Cu-L, Co-L, Ni-ZSM-5, Mn-ZSM-5) e óxidos metálicos (CuO/Al₂O₃, e CoO/Al₂O₃) para decomposição de N₂O a 350-400°C. Dos cátions testados, o catalisador de metal intercambiado em ZSM-5, através da troca iônica, são muito mais ativos que seus óxidos suportados em Al₂O₃, embora todos catalisadores suportados em Al₂O₃ tenham cargas de metal elevadas em comparação com o catalisador ZSM-5 correspondente. A atividade desses catalisadores de metais intercambiados em zeólitas é muito mais elevada que a descrita anteriormente para outros óxidos (LI e ARMOR, 1992). Os catalisadores Fe-ZSM-5 e Fe-BETA apresentam conversões muito maiores (maior que 90%) para decomposição de N₂O que a conversão do óxido do mesmo metal (MOURA e BATISTA, 2017). Isso demonstra ainda que determinadas zeólitas apresentam exclusivamente sítios catiônicos ativos para a decomposição de N₂O (LI e ARMOR, 1992).

Apesar de todas as características vantajosas dos catalisadores ZSM-5 e BETA, ligados a metais de transição, os mesmos ainda precisam de análise em relação a sua atividade na presença de gases comumente encontrados em emissões industriais. Devido a isso, o objetivo neste trabalho foi estudar o desempenho dos catalisadores (Co e Fe)-ZSM-5 e (Co e Fe)-BETA na decomposição de N₂O e avaliar sua atividade e seletividade na presença de O₂, CO₂, H₂O e CH₄.

2. **OBJETIVOS**

2.1. Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivos estudar o desempenho catalítico das zeólitas ZSM-5 e BETA, ambas intercambiadas com cobalto e ferro, na decomposição do óxido nitroso (N₂O), bem como avaliar o efeito da adição de dióxido de carbono (CO₂), oxigênio (O₂), metano (CH₄) e vapor de água (H₂O) na atividade e seletividade destes catalisadores

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram:

- Preparar os catalisadores com ferro e cobalto intercambiados em zeólitas ZSM-5 e BETA, através de trocas iônicas;
- Caracterizar os catalisadores por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (MEV/EDS), Difratometria de Raios X (DRX), Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H₂), Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-VIS (UV-VIS).
- Realizar a avaliação dos catalisadores na reação de decomposição do óxido nitroso (N₂O) em unidade multipropósito de teste catalítico;
- Avaliar também a atividade dos catalisadores na presença de oxigênio (O₂), dióxido de carbono (CO₂), vapor de água (H₂O) e metano (CH₄).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Poluição Atmosférica

Um poluente atmosférico é qualquer substância que esteja presente no ar em concentrações que possam prejudicar à saúde, o ambiente público, os materiais, à fauna e à flora ou às atividades normais da comunidade (TANABE, 2006). A poluição atmosférica é causada por um conjunto de substâncias químicas que alteram a constituição natural da atmosfera. Essas substâncias podem ter sido lançadas no ar ou resultante de reações químicas, de atividade humana ou de processos naturais (SILVA, 2008)

Novas fontes de poluição do ar surgiram a partir da Revolução Industrial, devido à queima de combustíveis fósseis nos motores a combustão e nas indústrias siderúrgicas e, mais recentemente, nos veículos automotivos, além dos produtos químicos. O impacto dessas novas fontes de poluição sobre o meio ambiente, a toxidade dos resíduos produzidos e os prováveis danos à saúde, não foram acompanhados de análises. Como consequência, no início do século XX ocorreram três episódios de elevações abruptas da concentração de poluentes do ar ocasionando aumentos da morbimortalidade (Vale do Meuse França, Donora - Pensilvânia - EUA, e Londres - Inglaterra). Esses episódios estimularam a realização de diversos estudos epidemiológicos e experimentais, que identificaram os principais poluentes e suas repercussões sobre a saúde. Baseados nos achados decorrentes, vários países estabeleceram padrões de qualidade, ou seja, os limites máximos tolerados a partir dos quais a população exposta sofreria danos à saúde. No Brasil, em 1990, o Conselho Nacional de Meio Ambiente adotou os mesmos padrões. Posteriormente, novos estudos mostraram que não existem níveis seguros de concentração de poluentes para a saúde humana, questionando a segurança dos padrões de qualidade do ar estabelecidos (CANÇADO *et al.*, 2006).

Os principais emissores de gases de efeito estufa são os ambientes naturais, em estado conservado, porém a velocidade e a intensidade das emissões são menores, pois há um equilíbrio no ciclo biogeoquímico natural destes gases, com predomínio da deposição pela acumulação de biomassa (FROUZ *et al.*, 2009).

Nas últimas décadas, uma série de alterações foram provocadas na paisagem terrestre devido a atividade antrópica e, mais recentemente, essas alterações estão sendo provocadas na atmosfera (CARVALHO *et al.*, 2010). Estudos recentes têm mostrado que há um aumento na concentração de dióxido de carbono (CO₂), gás metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), óxidos de nitrogênio (NOx) e monóxido de carbono (CO) na atmosfera terrestre. Dentre estes gases, o

óxido nitroso tem menor concentração na atmosfera, assim como o CH₄. No entanto, o poder de aquecimento (Global Warming Potential – GWP) do N₂O e CH₄ na atmosfera é muito superior, quando comparado com o CO₂, que tem uma maior concentração na atmosfera (ALMEIDA *et al.*, 2015; FROUZ *et al.*, 2009).

A busca por estratégias que visem à redução das fontes desses gases vem aumentando, devido o aumento da emissão de gases de efeito estufa (GEE) e o consequente aquecimento global do planeta. Nos países de clima tropical são crescentes as discussões a respeito das mudanças globais relacionadas à emissão de gases de efeito estufa – GEE. Em decorrência disso, observa-se um maior número de pesquisadores envolvidos e trabalhos publicados nesta área (ALMEIDA *et al.*, 2015).

3.2. Óxido Nitroso (N₂O)

O óxido nitroso (N₂O) é um gás incolor e tem sua estrutura linear assimétrica, o que é esperado para espécies triatômicas com 16 elétrons. Seu ponto de ebulição normal igual a $88,5^{\circ}$ C e é praticamente inerte a temperatura ambiente (ARAUJO, 2006).

O óxido nitroso foi anteriormente considerado ser um gás relativamente inofensivo e não recebeu atenção relacionada à proteção ambiental. No entanto, nos últimos 20 anos, o N_2O tem mostrado ser nocivo devido à sua contribuição com o efeito estufa, com a degradação da camada de ozônio na estratosfera, com os processos de formação da chuva ácida, além de causar graves danos à saúde do homem (TANABE, 2006).

O potencial de aquecimento global do N_2O é 310 vezes maior que o CO_2 e 21 vezes maior que o CH₄. Sua duração na atmosfera é muito elevada, ou seja, mesmo que parássemos de emiti-lo só teríamos os efeitos do desequilíbrio de suas emissões minimizados em aproximadamente 150 anos. Segundo o Painel Intergovernamental sobre as Alterações Climáticas, emissões de N₂O contribuem com aproximadamente 6% do efeito estufa e da destruição da camada de ozônio global. Além disso, a concentração de N₂O atmosférico tem aumentado a uma taxa de 0,2-0,3% por ano, principalmente devido a atividades humana (ZHANG *et al.*, 2014).

A maior fonte antropogênica de óxido nitroso é a agricultura (uso de fertilizantes nitrogenados sintéticos) e a pecuária. N₂O é também emitido da produção industrial de ácido nítrico (HNO₃) e de ácido adípico (C₆H₁₀O₄), queima de combustíveis fósseis e queima de biomassa. Além disso, o N₂O é formado naturalmente em solos e oceanos em todo o mundo

pelo ciclo biogeoquímico do nitrogênio: o processo microbiano de nitrificação da amônia e desnitrificação do nitrato (OBALOVÁ *et al.*, 2013). Segundo a Organização Meteorológica Mundial, OMM, a concentração atmosférica de N₂O em 2014 foi de cerca de 327,1 ppb, o equivalente a 121% dos níveis pré-industriais (OMM, 2015).

3.3. Decomposição do Óxido Nitroso (N₂O)

Grandes esforços têm sido dedicados para desenvolver tecnologias efetivas para controlar as emissões de N₂O das unidades de produção (DEL RIO e MARBÁN, 2012).

A decomposição natural do óxido nitroso a nitrogênio e oxigênio (1) é bastante lenta. De acordo com o valor de energia livre de Gibbs (2), essa reação é termodinamicamente favorável à temperatura ambiente, porém ela é cineticamente controlada, por isso seu tempo de permanência na atmosfera é tão elevado (MASCARENHAS, 2004; ZHANG *et al.*, 2014; ARAUJO, 2006).

$$N_2 O_{(g)} \leftrightarrow N_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$$
 (1)

$$\Delta Gr^{\circ}(298K) = -104,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
 (2)

$$\Delta Hr^{\circ}(298K) = -82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
 (3)

Nota-se partir das funções termodinâmicas (Δ Gr° e Δ Hr°), (2) e (3), à 298K que a reação é muito favorável e moderadamente exotérmica, apesar disso a energia de ativação da quebra da ligação N-O é aproximadamente 250 kJ.mol⁻¹. Por isso, para conseguir uma conversão significativa em faixas de temperatura mais baixa são utilizadas rotas catalíticas que, ao contrário da decomposição térmica, representam um ganho de energia muito grande. A temperatura ótima de reação dependerá do catalisador empregado (ARAUJO, 2006).

Apesar de ter surgido a mais de 250 anos, a catálise possui um papel muito importante na indústria até hoje. Ela consiste no fenômeno no qual ocorre a aceleração das reações químicas por uma pequena quantidade de substâncias presentes no meio (os catalisadores) (ARMOR, 2011). Se uma reação é termodinamicamente possível, um catalisador ideal é capaz de aumentar a velocidade da reação, no entanto, ele não pode alterar a posição do equilíbrio termodinâmico (SALBEGO, 2014).

Para um catalisador ser ativo na decomposição do óxido nitroso (N₂O) ele deve ser capaz de doar carga para os orbitais antiligantes, fazendo com que a ligação N–O enfraqueça (ARAUJO, 2006; MASCARENHAS, 2004).

Vários catalisadores foram preparados e testados para essa reação (ZHANG, X. *et al.*, 2014). Em geral os catalisadores que apresentam atividade na decomposição do N₂O são metais de transição, que formam sítios ativos superficiais coordenativamente insaturados, óxidos com características de doadores de cargas, com vacâncias de oxigênio ou superfícies metálicas (ARAUJO, 2006).

A decomposição do óxido nitroso pode ser feita empregando catalisadores de três vias para motores de gasolina convencionais, no entanto o mesmo utiliza metais como ródio que apresenta uma incompatibilidade das reservas mundiais com a demanda requerida e tem um elevado custo. A decomposição pode ser feita também através do processo de redução catalítica seletiva, no caso dos motores à diesel e à combustão em caldeiras e fornos. Porém esse processo utiliza amônia como agente redutor, no processo comercial conhecido, cujo excesso é descarregado diretamente na atmosfera (CÓNSUL *et al.*, 2003).

Devido a estes inconvenientes, houve um aumento considerável da pesquisa de novos sistemas catalíticos, contribuindo para o desenvolvimento da química do estado sólido e o conhecimento do funcionamento desses catalisadores (CÓNSUL *et al.*, 2003). O desenvolvimento de um catalisador efetivo para a decomposição direta do N₂O eliminaria o uso de agentes redutores, simplificando significativamente o processo de remoção do mesmo e diminuindo o custo do controle das emissões de N₂O nos diferentes processos que o geram (CÓNSUL, 2007).

Os catalisadores heterogêneos têm o fato de serem sólidos como principal característica. Eles podem ser divididos em três sub-grupos: catalisadores sólidos alcalinos, catalisadores sólidos ácidos e enzimas imobilizadoras. Dependendo da sua composição, estes sub-grupos podem apresentar características ácidas ou básicas (DABDOUB *et al.*, 2009). Algumas vantagens dos catalisadores heterogêneos ambientalmente corretos, em relação aos catalisadores homogêneos, é o fato dele ser facilmente recuperado. Os catalisadores heterogêneos ácidos apresentam um *turnover* bastante elevado e são específicos para essas reações, podendo ser utilizado várias vezes (DE VASCONCELLOS, 2010).

Apesar de muitos catalisadores serem ativos para essa reação, tais como metais, óxidos, óxidos mistos, perovskitas, hidrotalcitas e zeólitas, apenas os catalisadores a base de metais nobres, as hidrotalcitas e as zeólitas modificadas com metais de transição apresentaram atividade suficiente para finalidades práticas (MASCARENHAS, 2004).

Um exemplo de catalisadores com altas conversões, em baixas temperaturas, na

decomposição do N₂O são os metais nobres, como Rh e Ru. Porém, esses metais tem um custo elevado e apresentam queda de atividade na presença de O₂ e vapor de água, o que não viabilizaria sua utilização em processos industriais. Os óxidos de metais de transição apresentam atividade significativa na decomposição de N₂O, baixo custo e estabilidade térmica. Porém, na presença de CO₂, CH₄, O₂ e H₂O, que são geralmente encontrados na composição dos gases de efluentes industriais, a atividade desses metais de transição é afetada (MOURA e BATISTA, 2017).

Estudos utilizando zeólitas na decomposição de N₂O têm se destacado, devido a atividade dos catalisadores, seletividade, estabilidade e o baixo custo (SKLENAK et al., 2010). A estrutura zeolítica possui cargas negativas, que são compensados por íons positivos, chamados de cátions de compensação, que se distribuem de forma a minimizar a energia livre do sistema (GRECCO e RANGEL, 2013). As zeólitas trocadas com íons de metais de transição são excelentes candidatos para a reação de decomposição do N₂O. Os cátions de ferro, cobalto e cobre são geralmente os mais empregados, devido às altas atividades na decomposição dos óxidos de nitrogênio (MENG, LIN e MA, 2015; RUTKOWSKA, *et al.*, 2015).

A maioria dos estudos publicados com zeólitas ligada ao Fe e ao Co tem exibido altas atividades (KAPTEIJN *et al.*,1996). Segundo Li e Armor (1992), cobalto intercambiados com zeólitas ZSM-5, modernita, BETA, ZSM-11 e ferrierita são muito mais ativos que outras zeólitas intercambiadas (Cu-Y, Co-Y, Co-erionite, Cu-L, Co-L, Ni-ZSM-5, Mn-ZSM-5) e óxidos metálicos (CuO/Al₂O₃, e CoO/Al₂O₃) para decomposição de N₂O a 350-400°C. Dos cátions testados, o catalisador de metal intercambiado em ZSM-5 são muito mais ativos que seus óxidos suportados em Al₂O₃, embora todos catalisadores suportados em Al₂O₃ tenham cargas de metal elevadas em comparação com ao catalisador ZSM-5 correspondente. A atividade desses catalisadores de metais intercambiados em zeólitas é muito mais elevada que a descrita anteriormente para outros óxidos (LI e ARMOR, 1992). O mesmo foi descrito por Moura e Batista (2017), onde os catalisadores Fe-ZSM-5 e Fe-BETA mostraram ter uma conversão muito maior (maior que 90%) para decomposição de N₂O do que a do óxido do mesmo metal (MOURA e BATISTA, 2017). Isso demonstra ainda que determinadas zeólitas apresentam exclusivamente sítios catiônicos ativos para a decomposição de N₂O (LI e ARMOR, 1992).

Os catalisadores a base de ferro têm se destacado, além da sua alta atividade, devido à sua resistência na presença de CH₄, CO, O₂ e SO₂ (DEBBAGH, LECEA, PÉREZ-RAMÍREZ,

2007). Entretanto, a atividade de catalisadores Fe-zeólita depende também das propriedades intrínsecas de cada estrutura zeolítica (WANG *et al.*, 2013). A zeólita ZSM-5 tem sido a mais estudada e os estudos experimentais e teóricos da decomposição do N₂O têm se concentrado sobre a influência do método de preparação, pré-tratamento e as propriedades dos sítios ativos (JUNYING, 2013).

Estudos recentes com a zeólita BETA têm mostrado características atraentes e vantajosas desse material para a catálise, como: ampla abertura de poros, grande área específica, alta estabilidade térmica e hidrotérmica e seletividade de forma (SKLENAK *et al.*, 2010; JUNYING, 2013). Em termos da topologia da zeólita, foi relatado que a Fe-BETA (BEA) apresentou atividade superior para a decomposição direta e redução catalítica seletiva de N₂O com relação ao Fe-ZSM-5 (LIU *et al*, 2012; WANG *et al.*, 2013).

3.4. Zeólitas

As zeólitas abrangem um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. Elas foram descobertas em 1756 por um mineralogista sueco, Axel Frederick Cronstedt, que denominou o grupo de minerais a partir das palavras gregas "zeo" (ferver) e "líthos" (pedra), ou seja, "pedras que fervem", devido a sua característica peculiar de liberar bolhas ao serem imersas em água (SHINZATO, 2007). Friedel, em 1896, após observar que vários líquidos como, álcoois, benzeno e clorofórmio ficavam ocluídos em zeólitas hidratadas, desenvolveu a ideia de que a estrutura da zeólitas consistia num tipo de esponja. Grandjean, em 1909, observou que a zeólita chabazita adsorvia amônia, ar, hidrogênio e outras moléculas. Weigel e Steinhoff reportaram, em 1925, pela primeira vez o termo peneira molecular. Taylor e Pauling, em 1930, determinam a primeira estrutura cristalográfica de uma zeólita. Em 1932, McBrain relacionou o termo "peneira molecular" a sólidos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permitem sua entrada nos canais. Na metade dos anos 30 e 40, Barrer se torna o pioneiro em trabalhos de síntese e adsorção em zeólitas. Em 1945, ele apresenta a primeira classificação das zeólitas baseando-se no tamanho dos poros e, em 1948 foi reportado a primeira zeólita sintética, um análogo da zeólita mineral mordenita (PLOTEGHER e RIBEIRO, 2009). No final dos anos 50, mais de 2000 ocorrências distintas de zeólitas naturais foram descobertas em mais de 40 países, desde então muitas aplicações industriais foram desenvolvidas baseadas em sua gama de propriedades físico-químicas. De acordo com Passaglia & Sheppard (2001), existem 52 espécies de zeólitas distribuídas em 38 tipos de estruturas diferentes e mais de 150 espécies já foram sintetizadas no mundo (SHINZATO, 2007).

Na definição clássica, são denominados de zeólitas os aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, geralmente contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos como compensadores de carga. Elas são formadas, estruturalmente, por uma rede tridimensionais de tetraedros interligados, contendo canais e cavidades de dimensões moleculares. Os tetraedros são formados por unidades do tipo [SiO₄] ou [AlO₄], ligados entre si por átomos de oxigênio, no intervalo de 125° a 180°, formando unidades secundárias de construção (Figura 1). Devido as diferentes maneiras pelos quais as unidades secundárias de construção podem se ligar para formar uma estrutura tridimensional, temos uma grande diversidade e complexidade dos materiais zeolíticos (LUNA e SCHUCHARDT, 2001; PLOTEGHER e RIBEIRO, 2009; GRECCO e RANGEL, 2013)



Figura 1. Rede de tetraedros TO₄ e cátions Na⁺ compensando a carga da zeólita.

A célula unitária das zeólitas pode ser representada pela Equação (4):

$$\left[\mathsf{M}_{\underline{x}}^{n+}\left(SiO_{2}\right)_{y}\left(AlO_{2}^{-}\right)_{x}\right] \cdot wH_{2}O \tag{4}$$

Na qual M é o cátion do metal alcalino ou alcalino terroso, n é a valência do cátion de compensação, x + y é o número de tetraedros por célula unitária, y/x é a razão atômica Si/Al e w é número de moléculas de água por célula unitária. Na constituição atômica da zeólita é importante que possua, pelo menos, um átomo de alumínio por célula unitária (BESSA, 2016).

A estrutura apresenta uma porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, sendo as aberturas dos poros variáveis de 3 a 10 Å conforme o tipo de estrutura. Nesta complexa estrutura, ocorre a substituição isomórfica de Si por Al, definindo a carga negativa da estrutura cristalina que pode ser, compensado por cátions de metais alcalinos, alcalinos terrosos e certos metais de transição, como por exemplo o Cu, Zn, Cr e o

Cd. Na estrutura da zeólita, a substituição não é limitada à Al⁺³ por Si⁺⁴, átomos de ferro, boro, cromo, germânio, titânio também poderão substituir o silício. Esses íons positivos são chamados de cátions de compensação que se distribuem de forma a minimizar a energia livre do sistema. A sua distribuição na estrutura depende da temperatura do tratamento térmico, das espécies catiônicas e do grau de hidratação da zeólita (SILVA, 2016; GRECCO e RANGEL, 2013).

As zeólitas naturais são formadas pela alteração de vidros vulcânicos ou da precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais. Algumas condições são determinantes na formação dos diferentes tipos de zeólita, como a pressão, temperatura, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água. A maioria dos depósitos de zeólita são encontrados nos ambientes geológicos, como salinos ou lagos alcalinos, solos alcalinos, digenético, sistema aberto, hidrotermal e sedimentos marinhos (SILVA, 2016).

As zeólitas sintéticas são comumente utilizadas como catalisadores devido à grande uniformidade na composição e ao elevado teor de pureza, enquanto as naturais são mais usadas no tratamento de efluentes (AGUIAR *et al.* 2002).

De maneira geral, as principais aplicações das zeólitas estão relacionadas a sua elevada capacidade de troca iônica, seu aspecto catalítico e de adsorção seletiva, o que lhe confere elevado poder de absorção de gases, vapores e poluentes (SHINZATO, 2007; JOHAN *et al.*, 2015). Esta característica é decorrente do seu elevado grau de hidratação, da baixa densidade e do seu grande volume de espaços vazios, bem como a elevada estabilidade da sua estrutura cristalina e a presença de canais uniformes (SHINZATO, 2007; SILVA, 2016)

As zeólitas possuem algumas propriedades únicas, devido suas características estruturais, que as tornam convenientes em diversas aplicações industriais, principalmente em catálise, tais como: área superficial específica elevada; dimensões moleculares dos poros, canais e cavidades, que lhes conferem diferentes tipos de seletividade de forma; capacidade de adsorção elevada; facilidade na separação de reagentes e produtos; possibilidade de modelar as propriedades eletrônicas dos sítios ativos; possibilidade de pré-ativar as moléculas dentro dos poros, pela existência de campos elétricos elevados e do confinamento molecular e, propriedades ácidas e básicas (GRECCO e RANGEL, 2013; MIRANDA, 2015).

Devido à estrutura microporosa da zeólita, ela conta com uma elevada superfície interna em relação à externa, permitindo a transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio externo. Porém, essa transferência é restringida pelo diâmetro dos poros da estrutura zeolítica. Essa seletividade de forma, condicionado pela uniformidade dos microporos, possibilita que as zeólitas sejam utilizadas como "peneiras moleculares". Para aumentar o volume de vazios na zeólita, é possível fazer a remoção de água através do aquecimento da mesma (SHINZATO, 2007).

A classificação das peneiras moleculares, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), é feita através de um código de três letras (Tabela 1) baseado somente na estrutura (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

Tamanho do microporo	Diâmetro do poro/Å	Nome comum	Símbolo estrutural	Dimensionalidade *	Maior molécula adsorvível
Pequeno	4,1	Zeólita A	LTA	3	n-hexano
Médio	5,3 x 5,6	TS-1,	MFI	3	Cicloexano
	3,9 x 6,3	ZSM-5	AEL	1	Cicloexano
	5,5 x 6,2	AIPO-11	MTW	1	-
		ZSM-12			
Grande	7,3	AlPO-5	AFI	1	Neopentano
	7,4	Zeólita	FAU	3	Tributilamina
	~6 x ~7	Х, Ү	BEA	3	-
		Zeólita β			
Supergrande	7,9 x 8,7	AIPO-8	AET	1	-
	12,1	VPI-5	VFI	1	Triisopropil-
					benzeno
	13,2 x 4,0	Cloverita	CLO	3	-
Mesoporoso	15-100	MCM-41		1	-

Tabela 1. Características dos poros de algumas peneiras moleculares (LUNA e
SCHUCHARDT, 2001).

*Dimensionalidade 1= canais unidirecionais. 3= canais nas três direções x, y e z.

Como podemos ver na Tabela 1, os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: menores que 4 Å são poros pequenos, entre 4 e 6 Å são médios, entre 6 e 8 Å são grandes e maiores que 8 Å são supergrandes. Com poros maiores que 20 Å, as peneiras moleculares com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

Estudos relacionados ao uso de catalisadores mostram que as principais características que melhoram a atividade catalítica e a seletividade nas reações são a acidez dos materiais,

juntamente com uma adequada área e tamanho do poro (MIRANDA, 2015).

3.4.1. Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 faz parte da família pentasil. Ela tem as iniciais da sua inventora, Zeolite Socony Mobil, sendo "5" a abertura dos poros da zeólita em angström (Å). A cela unitária da ZSM-5 é representada pela Equação (5):

$\mathbf{M}_{\mathbf{x}/\mathbf{n}}[(\mathbf{A}\mathbf{I}\mathbf{O}_2)\mathbf{x}(\mathbf{S}\mathbf{i}\mathbf{O}_2)\mathbf{y}].\mathbf{m}\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ (5)

Na qual *M* representa o cátion de valência n, x + y é o número total de tetraedros por célula unitária e *m* é o número de moléculas de água (SALBEGO, 2014).

A zeólita ZSM-5 tem estrutura formada por células unitárias (Figura 2(a)) com oito anéis de cinco átomos (Figura 2(b)), que se unem por ligações de oxigênio a uma cadeia semelhante gerando orifícios referentes aos canais sinuosos com anéis de dez membros (região destacada na Figura 2(c)). Quando ligados uns aos outros por ligações de oxigênio, esses canais formam a estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5 (Figura 1 (c)) (SALBEGO, 2014).



Figura 2. Estruturas formadoras da zeólita ZSM-5 (a) célula unitária; (b) cadeia pentasil e (c) estrutura tridimensional (SALBEGO, 2014).

Uma característica importante das zeólitas ZSM-5 é apresentarem um grau elevado de silício (Si/Al > 11), que interfere sobre as propriedades do material. Como exemplo temos a influência na capacidade de troca iônica, que quanto maior for a quantidade de alumínio na estrutura, maior será a presença de cátions compensadores de carga (SALBEGO, 2014).

Devido algumas de suas características mais importantes, como alta área superficial (em média 300 m²/g), capacidade adsortiva, microporosidade, alta seletividade, principalmente seletividade de forma em determinadas reações catalíticas e ao alto grau de estabilidade térmica, hidrotérmica e ácida (FOLETTO *et al.*, 2000).

3.4.2. Zeólita BETA

Em 1967, Wadlinger e colaboradores (1967) sintetizaram a zeólita BETA pela primeira vez, em uma patente assinada pela Mobil Oil Corporation. A fórmula sintetizada por ele está representada na Equação (6):

$[xNa.(1-x)TEA]AlO_2.ySiO_2.wH_2O \qquad (6)$

Na qual x é menor ou igual a 1,0 (geralmente 0,4), y fica entre 5 e 100 (geralmente 10), w é menor ou igual a 4 e TEA é o íon tetraetilamônio (direcionador de estrutura) (CALDEIRA, 2013).

A estrutura da zeólita BETA, (Figura 2), foi determinada a partir de um intercrescimento defeituoso de duas estruturas (polimorfos A e B), que apresentam canais de anéis de 12 tetraedros que se interceptam em três dimensões, sendo um canal sinusoidal paralelo ao eixo c, com abertura de 5,5 Å x 5,5 Å e outros dois em linha reta com abertura de 7,6 Å x 6,4 Å, sendo mutuamente perpendiculares nas direções dos eixos a e b (Figura 3) (CARVALHO, 2012; MIRANDA, 2015).

A zeólita BETA tem razão Si/Al compreendida entre 10 e 100, podendo chegar até 150 (CARVALHO, 2012). Quanto maior a razão Si/Al da zeólita, maior é sua estabilidade hidrotérmica.

Os poros presentes nesta zeólita permitem que ela seja considerada uma peneira molecular, que atua de forma seletiva, adsorvendo grandes quantidades de moléculas, como hidrocarbonetos, e moldando as propriedades dos produtos da reação, de acordo com o tempo (MIRANDA, 2015).

Devido algumas propriedades, como ampla abertura de poros, grande área superficial (em média 600 m²/g) e seletividade de forma, capacidade trocar cátions de compensação, de gerar centros ácidos, além de exibir alta estabilidade térmica e hidrotérmica, as zeólitas BETA têm sido amplamente estudadas para uso em catálise (SILVA, 2008; LONGATI *et al.*, 2014).



Figura 3. Ilustração esquemática das estruturas polimórficas (a) A (tetragonal) e (b) B (monoclínica) e Ilustração esquemática das unidades de construção periódicas da zeólita BETA: (c) ao longo do eixo c e (d) ao longo do eixo b (visão superior); ao longo do eixo a (visão inferior) (CARVALHO, 2012).

3.4.3. Troca Iônica

O processo no qual o adsorvato fica retido por uma reação química com um sólido trocador de íons é chamada de troca iônica. A capacidade de troca catiônica (CTC), comumente medida em miliequivalentes por grama (meq/g), se refere a quantidade de cátions trocáveis por um sólido e depende de suas características químicas e estruturais. Na zeólita a troca catiônica ocorre em função das cargas negativas originadas da substituição de Si⁴⁺ por Al³⁺ nos tetraedros estruturais. Como as cargas negativas remanescentes são compensadas por cátions trocáveis, é possível introduzir espécies catiônicas de metais redox por um simples processo de troca iônica. No entanto, quanto maior a substituição por Al³⁺, maior seria a necessidade de manter a neutralidade elétrica, levando consequentemente, a um aumento da CTC (PABALAN e BERTETTI, 2001; LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Pode-se concluir então que quanto menor relação Si/Al, maior será a CTC.

Segundo Pabalan e Bertetti (2001), na prática o comportamento de troca iônica da zeólita depende do tamanho do íon e configuração/dimensão dos canais, que determinam se um cátion pode ou não adentrar numa estrutura particular, da densidade de carga da estrutura aniônica, da carga iônica (valência) e da concentração da solução eletrolítica externa. Alguns autores, para melhorar a capacidade de troca iônica, optam por converter a zeólita natural para

a forma homoiônica (ou próxima a essa condição). Nessa situação, o mineral é tratado com uma solução salina (por exemplo, NaCl), com o intuito de substituir seus íons trocáveis pelo cátion da solução. Segundo Woinarski e colaboradores (2003), o pré-tratamento com NaCl aumenta a capacidade de troca iônica, uma vez que o Na⁺ é mais facilmente removido dos canais da zeólita que outros cátions, como Ca²⁺, e proporciona, ainda, a remoção de impurezas de possíveis poros entupidos.

Tem-se representado na Equação (7) o processo de troca iônica:

$$nM_{s}^{m+} + mN_{z}^{n+} \leftrightarrow nM_{z}^{m+} + mN_{s}^{n+} \qquad (7)$$

Na qual m e n são as valências dos cátions trocáveis M e N e os índices s e z indicam solução e zeólita, respectivamente (SHINZATO, 2007).

A uma dada temperatura e normalidade iônica, os dados experimentais de troca iônica obtidos no equilíbrio, segundo Colella (1996), são usualmente projetados de forma a alcançar a isoterma de troca catiônica. Essa isoterma serve de ferramenta para avaliar a seletividade da zeólita por um determinado cátion (*M*) em relação à outro (*N*) de forma imediata. A isoterma é representada pela fração equivalente do cátion que entra, E_M (presente em equilíbrio numa fase líquida), versus a fração equivalente do mesmo cátion na zeólita, \bar{E}_M (sendo, por definição, $E_M + E_N = 1$ e $\bar{E}_M + \bar{E}_N = 1$) (SHINZATO, 2007).

O favoritismo da zeólita pelo cátion M em relação a N pode ser expressa pelo coeficiente de seletividade a, Equação (8) (PABALAN e BERTETTI 2001).

$$\boldsymbol{a} = (\boldsymbol{m}/\boldsymbol{n}).(\bar{\boldsymbol{E}}_M \boldsymbol{E}_N / \bar{\boldsymbol{E}}_N \boldsymbol{E}_M)$$
(8)

Onde, de acordo com os autores, as condições de seletividade a um dado \bar{E}_M são:

se a > (m/n), a zeólita é seletiva para M^{m+} ;

se a = (m/n), a zeólita não exibe preferência;

se a < (m/n), a zeólita é seletiva para N^{n+} .

Segundo Liu e colaboradores (2012), metais de transição ligados a zeólita por troca iônica, principalmente ferro e cobalto, têm exibido propriedades singulares e fascinantes, amplamente utilizados na decomposição catalítica de N₂O.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes Utilizados

Na preparação dos catalisadores foram utilizados os seguintes reagentes:

- Zeólita Na-ZSM-5 comercial (Alsi-PENTA, SN-27, Si/Al=12,5);
- Zeólita NH₄-BETA comercial (TRICAT, Si/Al=24,5);
- Nitrato de ferro III P.A. (Fe(NO₃)₃.9H₂O) (VETEC, PM=404,0);
- Nitrato de cobalto II P.A (Co(NO₃)₂.6H₂O) (DINÂMICA, PM=291,03);
- Água destilada;

4.2. Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores de ferro (Fe-ZSM-5 e Fe-BETA) e de cobalto (Co-ZSM-5 e Co-BETA) intercambiados em zeólitas comerciais (Na-ZSM-5 e NH₄-BETA) foram preparados por três trocas iônicas consecutivas. Utilizou-se soluções aquosas (1 mol/L) de nitrato de ferro III (Fe(NO₃)₃.9H₂O) para preparação do Fe-(ZSM-5 e BETA) e nitrato de cobalto II (Co(NO₃)₂.6H₂O) para a preparação do Co-(ZSM-5 e BETA) na proporção de 50 mL de solução/g de zeólita. Cada troca iônica foi realizada na temperatura entre 50 e 60°C, sob agitação magnética, durante 12 horas. Após cada troca iônica, a mistura foi filtrada (Figura 3(b)), o sólido lavado com água destilada e secado em estufa 110°C. Finalizada as três trocas iônicas, o catalisador foi calcinado em mufla a 650°C por 2 horas. O esquema da preparação dos catalisadores pode ser visto na Figura 4.



Figura 4. Esquema da preparação dos catalisadores (Co e Fe)-ZSM-5 e (Co e Fe)-BETA.

4.3. Caracterização dos Catalisadores

As técnicas de caracterização utilizadas para estudar os catalisadores foram: Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (MEV/EDS), Difratometria de Raios X (DRX), Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H₂), Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-VIS (UV-VIS).

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada com a finalidade de verificar a morfologia, a homogeneidade e o tamanho dos cristalitos das zeólitas. Após o feixe de elétrons ser emitido na amostra, é formada a imagem eletrônica de varredura sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons na amostra proporciona a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, auger e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodoluminescência (DUARTE, 2003).

A MEV foi acoplada ao sistema de Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva-EDS (Energy Dispersive System), Figura 5, o qual viabiliza a determinação pontual da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir das emissões características de raios X. O limite de detecção pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise (como, por exemplo o tempo de contagem), mas geralmente é da ordem de 1%. Uma das vantagens desse método MEV/EDS é a rapidez e facilidade na preparação das amostras, dependendo do objetivo da pesquisa (DUARTE, 2003; SALBEGO, 2014).

A morfologia dos catalisadores foi observada através de um microscópio eletrônico de varredura-MEV (TM3000 Hitachi), permitindo avaliar, também, o tamanho das partículas, formato e homogeneidade. A composição química semi-quantitativa das partículas dos catalisadores foi determinada por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), utilizando um Bruker Scan Generator e Bruker XFlash MIN SVE. As amostras foram previamente secadas em mufla por 3 horas a 150°C. Nos experimentos foram utilizadas 10g de amostras de cada catalisador analisado. As análises foram realizadas à temperatura ambiente no Laboratório de Espectrometria da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).



Figura 5. Microscópio eletrônico de varredura-MEV/Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva-EDS (OLIVEIRA, 2014).

4.3.2. Difratometria de Raios X (DRX)

A difratometria de raios x (DRX) é uma ferramenta muito utilizada para caracterização estrutural de sólidos cristalinos e organizados. Essa ferramenta fornece informações sobre a natureza e o parâmetro do reticulado, além de detalhes sobre os cristais, como o tamanho, a perfeição e a orientação dos mesmos (BÜRGER, 2011). O fenômeno da difração acontece quando a radiação X (radiação eletromagnética) é espalhada por um arranjo periódico de centros espalhadores (rede cristalina) com uma distância interatômica da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação (SAAVEDRA, 2001).

A determinação qualitativa das fases presentes em uma amostra é um dos mais importantes usos da DRX. Cada material tem seu difratograma característico para que possa ser feita sua identificação. O conjunto de planos atômicos do material cristalino gera um pico de difração, e o conjunto dele permite observar o perfil de difração do material, podendo assim identificá-lo (SALBEGO, 2014).

A análise de DRX foi realizada no laboratório de reatores do DEQUI/CAP/UFSJ, pelo método do pó em um difratômetro Rigaku (Miniflex 600), Figura 6, com tubo de Cu e filtro de níquel operando com radiação CuK α (λ =1,5406Å), com tensão de 40 kV e corrente de 15 mA. A velocidade do goniômetro utilizada foi de 2º (2 θ). min⁻¹, com variação do ângulo na faixa de 5º a 80º (2 θ).



Figura 6. Difratômetro Rigaku (Miniflex 600)

4.3.3. Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H₂)

Na Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H₂) a amostra é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Através de um detector de condutividade térmica é feita a medida do consumo de hidrogênio associado com a redução das espécies oxidadas que estão presentes na amostra (FERNANDES, 2005). A técnica de RTP pode ser utilizada para o estudo da distribuição das espécies presentes na amostra, bem como para localização (suportada ou intercambiada) dessas espécies na zeólita (ARAÚJO, 2006).

As análises de RTP-H₂ foram realizadas em um equipamento SAMP3 (Termolab equipamentos Ltda.), Figura 7, instalado no laboratório de reatores do DEQUI/CAP/UFSJ. Em cada análise utilizaram-se 50 mg de amostra e uma mistura redutora composta de 2% H₂/Ar como balanço, que foi alimentada sob um fluxo contínuo de 30 mL/min. A temperatura em cada análise foi variada desde de 100°C até 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.



Figura 7. Equipamento da Termolab com sistema analítico multipropósito (SAMP3).

4.3.4. Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

A técnica de caracterização ótica de absorção da radiação na região do ultravioleta (190-380 nm) e do visível (380-800 nm) (UV-VIS) consiste na excitação necessária para que ocorra a transição de elétrons entre orbitais moleculares. As transições eletrônicas são provocadas pela excitação dos elétrons, devido a absorção da radiação ultravioleta ou visível. Elétrons de valência passam do estado fundamental (baixa energia) para o estado excitado (alta energia) quando ocorrem as transições eletrônicas. Os comprimentos de onda λ dos picos de absorção podem ser relacionados com os tipos de ligações das espécies em estudo, visto que a absorção da radiação resulta da excitação dos elétrons metálicos que envolvem metais da primeira e segunda série de transições (possuem elétrons em orbitais d parcialmente ocupados) são denominadas transições d-d e acontecem na faixa do visível. Estes metais fazem parte da composição de diversos catalisadores e, sendo assim, o conhecimento dos estados de oxidação e da geometria de coordenação é fundamental no entendimento das propriedades e desempenho de um catalisador (SCHMAL, 2011).

Em princípio, podem ser estudadas as propriedades do sólido e as características da superfície dos catalisadores, que é possível devido a área superficial destes catalisadores causarem espalhamento de luz, gerando perturbações nos espectros de absorção. Pode-se obter do espectro no UV-VIS informações sobre as espécies presentes que constituem o catalisador (ALVES, 2001).

As análises de espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) foram realizadas na Universidade Federal de Juiz de Fora, à temperatura ambiente em um espectrômetro Ocean Optics Fiber (USB 2000+ XR1-ES, NIR 256-2.1), figura 8, com porta amostra de teflon e janela de quartzo, utilizando com material de referência um padrão de sulfato de cálcio. Devido o equipamento fornecer dados de reflectância, os mesmos foram convertidos para a função F(R) de Schuster-Kubelka-Munk, Equação (9).

$$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{R}) = \frac{(1-R)^2}{2R} \qquad (9)$$

Na qual R é a razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a intensidade da radiação refletida pela referência, obtida diretamente do espectrômetro (reflectância) (SKOOG, 1985).



Figura 8. Espectrômetro Ocean Optics Fiber (Ocean Optics, 2017).

4.4. Avaliação Catalítica

As reações de decomposição do N₂O foram efetuadas em uma unidade multipropósito de teste catalítico (Figura 8) localizada no laboratório de reatores do DEQUI/CAP/UFSJ. Utilizou-se 50 mg de catalisador, o qual foi acondicionado em leito de lã de quartzo, em reator de quartzo tipo "U" (h=150 mm e Ø=10 mm), alimentado com fluxo contínuo de 50 mL/min de uma mistura gasosa contendo 10% de N₂O em He (v/v). As vazões dos gases de alimentação foram controladas através de um controlador de fluxo da Brooks Instrument (modelo 0254), Figura 9. O reator foi colocado em um forno e a temperatura controlada por um controlador PID. A temperatura de reação foi variada de 25°C até 600°C, utilizando rampa

de 10°C/min. Para avaliar a decomposição de N₂O a 600°C, na presença de outros gases, foram adicionados 10% de O₂, 10% de CO₂, 10% de CH₄ e 10% de vapor de água (via saturador) separadamente e, em seguida, todos ao mesmo tempo, mantendo constante o fluxo total de 50 mL/min. A saída do reator foi acoplada em linha a um espectrômetro de massas da Pfeiffer (modelo ThermoStar GSD 320 T), Figura 10, para a análise de: N₂ (28), O₂ (32 e 16), N₂O (44 e 30), CH₄ (15) e He (4).

Os cálculos de conversão máxima (x) de N_2O em N_2 e O_2 para cada catalisador foram efetuados de acordo com a Equação (10):



Conversão
$$(x) = \frac{[N_2 0] \text{entra} - [N_2 0] \text{sai}}{[N_2 0] \text{entra}} \cdot 100\%$$
 (10)

Figura 9. Unidade multipropósito de teste catalítico (à esquerda) e Controlador de fluxo da Brooks Instrument (à direita).



Figura 10. Espectrômetro de massas da Pfeiffer (modelo ThermoStar GSD 320 T).

5. **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado com Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A morfologia das partículas das zeólitas (Co e Fe)-ZSM-5 e (Co e Fe)-BETA, são apresentadas nas Figuras 11 e 12, respectivamente, e foram determinadas por observação ao microscópio eletrônico de varredura. As ampliações foram escolhidas de modo a obter imagens representativas da morfologia, a homogeneidade e o tamanho dos cristalitos das zeólitas.





Figura 11. Microscopia Eletrônica de Varredura. Morfologia das partículas das zeólitas: (a) Na-ZSM-5 (b) Co-ZSM-5 e (c) Fe-ZSM-5.





Figura 12. Microscopia Eletrônica de Varredura. Morfologia das partículas das zeólitas: (a) NH4-BETA, (b) Co-BETA e (c) Fe-BETA

Observou-se nas micrografias da Figura 11(b) e (c), referentes às zeólitas (Co e Fe)-ZSM-5, que elas têm a mesma morfologia, tem uma distribuição mais homogênea em relação ao tamanho dos cristais, com uma média de 7 µm. O mesmo pode ser observado na micrografia da zeólita precursora (Na-ZSM-5), Figura 11(a).

Ao comparar as zeólitas (Co e Fe)-BETA, Figura 12, observou-se que elas possuem a mesma morfologia, porém apresentam cristais com tamanhos heterogêneos. O mesmo pode ser observado na micrografia da zeólita precursora (NH₄-BETA), Figura 12(a). Constata-se que os metais que foram ligados as zeólitas, tanto ZSM-5 quanto BETA, não modificaram sua morfologia e nem o tamanho dos seus cristais.

As composições químicas semi-quantitativas dos catalisadores (Co e Fe)-ZSM-5 e (Co e Fe)-BETA foram determinadas por espectroscopia de raios X por energia dispersiva

(EDS). A Tabela 2 apresenta os teores de ferro e cobalto e a relação molar metal/Al para os catalisadores de (Co e Fe)-ZSM-5 e (Co e Fe)-BETA.

Catalisador	Fe (% m/m)	Co (% m/m)	Metal/Al (molar)
Co-ZSM-5	-	3,20	0,98
Fe-ZSM-5	0,32	-	0,14
Co-BETA	-	3,40	1,10
Fe-BETA	6,54	-	8,41

Tabela 2. Composição química dos catalisadores (Co e Fe)-ZSM-5 e (Co e Fe)-BETA.

Na estrutura do catalisador, se a carga negativa estivesse sendo compensada somente por espécies Co^{2+} , a relação Co/Al na situação total de troca deveria ser igual a 0,5. No entanto, como pode ser observado na Tabela 2, os catalisadores Co-ZSM-5 e Co-BETA apresentaram valores acima de 0,5 (0,98 e 1,1, respectivamente), deduzindo-se que há outras espécies de cobalto como Co₃O₄ e oxocátions (Co-O-Co)²⁺, além das espécies Co²⁺ isoladas (FERNANDES, 2005).

Já para os catalisadores Fe-ZSM-5 e Fe-BETA, se existissem apenas espécies Fe^{3+} compensando carga nas mesmas, a relação Fe/Al seria igual a 0,33 (1 íon de Fe³⁺ compensa 3 cargas negativas da estrutura). Como pode-se observar na Tabela 2, a relação Fe/Al foi 0,14 para o Fe-ZSM-5, sugerindo que exista apenas espécies Fe^{3+} compensando carga no catalisador. Já para o catalisador Fe-BETA a relação Fe/Al foi igual a 8,41, o que sugere a presença de outras espécies de ferro compensando carga na zeólita (como FeO⁺, (HO-Fe-O-Fe-OH)²⁺, FeCl_x⁺ e Fe(OH)_x⁺) ou presentes como espécies precipitadas na superfície (XIE *et al.*, 2015; FERNANDES, 2005).

Os resultados obtidos no EDS também podem ser observados nas Figuras 13, 14, 15 e 16. Através desses resultados, pode-se confirmar a presença do ferro e do cobalto, intercambiados nas zeólitas ZSM-5 e BETA. Observou-se também a presença dos componentes das zeólitas, como silício, alumínio e oxigênio. Os carbonos identificados nos espectros dos catalisadores Fe-ZSM-5 e Fe-BETA podem ser devido à presença de impureza no porta amostra ou na síntese do catalisador.



Figura 13. EDS do catalisador Co-ZSM-5: (a) micrografía e (b) Espectro dos elementos presentes na amostra



Figura 14. EDS do catalisador Fe-ZSM-5: (a) micrografia e (b) Espectro dos elementos presentes na amostra



Figura 15. EDS do catalisador Co-BETA: (a) micrografía e (b) Espectro dos elementos presentes na amostra





5.2. Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X (DRX) dos catalisadores (Co e Fe)-ZSM-5 e (Co e Fe)-BETA são mostrados na Figura 17 e 18, respectivamente.



Figura 17. Difratogramas de raios X dos catalisadores (Co e Fe)-ZSM-5, onde "o" representa os picos da zeólita ZSM-5.

Os catalisadores Fe-ZSM-5 e Co-ZSM-5 apresentam picos característicos da zeólita ZSM-5 (Figura 17). Os picos mais intensos que caracterizam a zeólita ZSM-5 estão em 2θ = 7,8°, 8,7°, 15,7°, 23,0°, 23,7°, 29,7°, 45,1° (XPERT código 37-0359). Os picos característicos de óxido de ferro (Fe₂O₃) não foram observados para o catalisador Fe-ZSM-5, o que está de acordo com os resultados do EDS, onde a relação Fe/Al é menor que 0,33, havendo apenas espécies de Fe³⁺ compensando carga na zeólita. O mesmo aconteceu para os picos característicos do óxido de cobalto (Co₃O₄), que também não foram observados no catalisador Co-ZSM-5. Porém, no EDS observou-se uma relação Co/Al acima de 0,5, o que indica a presença de oxocátions (Co-O-Co)²⁺ ou de partículas muito pequenas do óxido de cobalto (ZOLA, 2006; FERNANDES, 2005).



Figura 18. Difratogramas de raios X dos catalisadores (Co e Fe)-BETA, onde "o" representa os picos da zeólita BETA e "♦" os picos do óxido de ferro.

Como observou-se na Figura 18, os catalisadores Fe-BETA e Co-BETA apresentam picos característicos da zeólita BETA. Os picos mais intensos que caracterizam a zeólita BETA estão em $2\theta = 7,6^{\circ}$, 22,3° (XPERT código 48-0074), e podem ser observados em ambos os catalisadores. Os picos característicos de óxido de ferro (Fe₂O₃) no catalisador Fe-BETA estão em $2\theta = 33,2^{\circ}$, 35,6°, 40,9°, 49,5°, 54,1°, 62,5°, 64,1° (XPERT código 01-1053). Esse resultado está de acordo com aqueles observados na EDS, onde o catalisador Fe-BETA apresentou uma relação alta de Fe/Al (igual a 8,41), que demonstra que durante a preparação do catalisador Fe-BETA formou-se óxido de ferro (Fe₂O₃), após a troca iônica e calcinação. Para o catalisador Co-BETA não foi observada a presença de picos característicos de óxido de cobalto (Co₃O₄), que são encontrados em $2\theta = 18,9^{\circ}$, 31° , $36,3^{\circ}$, 38° , $44,1^{\circ}$, $54,9^{\circ}$, $58,5^{\circ}$, $64,1^{\circ}$, 76° (XPERT código 80-1539), o que pode indicar a presença de partículas muito pequenas desse óxido ou presença de oxocátions (Co-O-Co)²⁺ (ZOLA,2006; FERNANDES, 2005).

5.3. Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H2)

Na Figura 19 são apresentados os perfis de redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂) dos catalisadores (Co e Fe)-ZSM-5 e (Co e Fe)-BETA.



Figura 19. Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores Co-ZSM-5, Fe-ZSM-5, Co-BETA e Fe-BETA.

Observa-se, na Figura 19, que os catalisadores Co-ZSM-5, Fe-ZSM-5 e Co-BETA, na faixa de temperatura estudada, não apresentaram nenhuma banda de redução. Esse resultado era esperado segundo as análises de DRX, onde não foram encontrados picos de óxidos de cobalto e de ferro na superfície dessas zeólitas. O cobalto e o ferro podem estar localizados nos poros e cavidades zeolíticas em partículas muito pequenas ou ocupando posições catiônicas de difícil redução, que possui uma forte interação com a zeólita (ZOLA, 2006).

No catalisador Fe-BETA existem 3 picos de redução para o óxido de ferro. O Fe-BETA apresentou o primeiro pico de redução na temperatura em torno de 427°C, que pode ser atribuído à redução de Fe³⁺ em sítios de intercâmbio a Fe²⁺, que pode ocorrer conjuntamente com a redução de Fe₂O₃ a Fe₃O₄ (mistura de Fe(II) e Fe(III)). Os demais picos (617°C e 789°C), de acordo com a literatura, podem ser atribuídos à redução de Fe₃O₄ para Fe⁰, que podem ocorrer via FeO (Fe₃O₄ \rightarrow FeO \rightarrow Fe⁰). Quando em sítios de intercâmbio, o ferro se reduz de +3 para +2 e, a temperatura para redução do Fe(II) a Fe^o são superiores a 1000°C, o que pode destruir a estrutura zeolítica (BATISTA, 2002).

Baseando-se no consumo de hidrogênio das espécies de ferro que estão compensando carga na zeólita, calculou-se a relação H₂/Fe (Tabela 3). Essa relação menor do que 0,5, como no caso da zeólita Fe-BETA, indica que a maioria do ferro presente no catalisador está se reduzindo de Fe³⁺ para Fe²⁺ (CHEN e SACHTLER, 1998), conforme Equação 11.

$$Fe^{3+} + 1/2H_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+$$
 (11)

Tabela 3. Consumo de Hidrogênio (mol) e relação H₂/Fe para a zeólita Fe-BETA

Amostra	Consumo de Hidrogênio (mol)	H ₂ /Fe
Fe-BETA	1,3264.10-4	0,052

5.4. Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível (UV-VIS)

A Figura 20 mostra os espectros no UV-VIS dos catalisadores Co-BETA, Co-ZSM-5, Fe-BETA e Fe-ZSM-5, ajustados pela equação de Kubelka-Munk, Equação (9).



Figura 20. Espectros no UV-VIS dos catalisadores Co-BETA, Co-ZSM-5, Fe-BETA e Fe-ZSM-5.

A presença da primeira banda em todos os catalisadores, próxima a 225 nm, pode ser associada às ligações O→Al da zeólita, ou seja, transições eletrônicas da estrutura zeólitica

(SILVA, 2008). Foram observadas, além da primeira, duas bandas de absorção no catalisador Co-BETA e uma banda de absorção no catalisador Co-ZSM-5. A segunda banda foi observada entre 255 e 315 nm e atribuída a íons Co²⁺ em coordenação tetraédrica. A terceira banda, entre 500-700 nm, foi atribuída a íons Co²⁺ coordenados tetraedricamente com átomos de oxigênio da estrutura zeólitica (FERNANDES, 2005; SILVA, 2008)

Para os catalisadores Fe-BETA e Fe-ZSM-5 foram observadas, além da primeira, duas e 3 bandas de absorção, respectivamente. As bandas entre 300 e 400 nm foram atribuídas a pequenos aglomerados oligonucleares de $Fe_x^{3+}O_y$. As bandas superiores a 400 nm podem ser associadas à nanopartículas de Fe_2O_3 na superfície da zeólita (ATES, HARDACRE e GOGUET, 2012; MIHAYLOV *et al.*, 2011; BRANDENBERGER *et al.*, 2010).

5.5. Avaliação Catalítica

Os resultados de conversão de N₂O sobre os catalisadores (Co e Fe)-ZSM-5 e (Co e Fe)-BETA em função da temperatura são apresentados na Figura 21.



Figura 21. Decomposição de N₂O sobre catalisadores Co-BETA, Fe-BETA, Co-ZSM-5 e Fe-ZSM-5

Observa-se que a conversão de N_2O aumenta a partir da temperatura de aproximadamente 350°C para o catalisador Co-BETA e a partir de 400°C para os catalisadores Fe-BETA e Co-ZSM-5. Já para o catalisador Fe-ZSM-5 esse aumento foi a

partir de 450°C. Os catalisadores Co-ZSM-5 e Co-BETA apresentaram conversões próximas, no entanto superiores as do Fe-ZSM-5 e Fe-BETA. Na temperatura de 600°C, os catalisadores Co-ZSM-5, Fe-ZSM-5, Co-BETA e Fe-BETA apresentaram conversões de 99,2%, 74,8%, 99,8% e 79,0%, respectivamente. Esse resultado mostra que as espécies de cobalto em posição de intercâmbio nas zeólitas ZSM-5 e BETA são mais ativas para decomposição de N₂O do que as espécies de ferro intercambiadas nas mesmas zeólitas.

Na Figura 22 são apresentados os resultados da conversão de N₂O a 600°C, na presença de O₂, CO₂, H₂O e CH₄, sobre o catalisador Co-ZSM-5 e Co-BETA, que são os que apresentaram maiores conversões.



Figura 22. Decomposição de N₂O, a 600°C, sobre os catalisadores Co- BETA e Co-ZSM-5, com a adição de O₂, CO₂, H₂O, e CH₄.

Observa-se que as conversões de N₂O sobre Co-ZSM-5 e Co-BETA permanecem altas na presença de O₂, na faixa dos 99%. Na presença de CO₂, a conversão do Co-ZSM-5 continua alta, chegando a 99,9%, no entanto, ocorre uma pequena queda na conversão do Co-BETA para 98,0%, mas a mesma aumenta após 10 min, chegando a 99,6%. Essa pequena queda pode ser atribuída ao giro da válvula de alimentação dos gases. A adição de vapor de água faz com que aconteça uma suave queda na conversão para ambos os catalisadores, mas a

conversão aumenta em seguida, chegando a 99,2% para o catalisador Co-ZSM-5 e 98,6% para o Co-BETA. Essa desativação reversível nos catalisadores, em contato com vapor de água, pode estar associada à hidroxilação dos sítios ativos do óxido de cobalto, onde há um bloqueio seletivo dos sítios ativos pelos grupos HO- formados, que pode ter atrapalhado momentaneamente a ativação do N_2O e a recombinação difusiva de oxigênio. (RUTKOWSKA *et al.*, 2015; XIE *et al.*, 2015)

Foi verificado que após a remoção de O_2 , CO_2 e H_2O , que foram adicionados isoladamente, a atividade dos catalisadores foi mantida.

Na presença de O₂, CO₂, H₂O, e CH₄ houve uma pequena queda na conversão do catalisador Co-BETA para 93,7%, mas a mesma aumenta em seguida, chegando a 97,6%. Essa pequena queda na conversão pode ter acontecido devido a presença de CO₂ e/ou ao vapor d'água estarem presentes no meio, como já havia acontecido anteriormente quando o mesmo foi adicionado isoladamente, e/ou ainda pelo giro da válvula (regime transiente). A conversão do catalisador Co-ZSM-5 permaneceu alta, com um mínimo de 97,2%.

A Figura 23 apresenta a conversão de CH₄ sobre os catalisadores Co-ZSM-5 e Co-BETA com a adição de O_2 e H₂O, durante a decomposição de N₂O. Pode-se observar que ocorre consumo de CH₄ sobre ambos os catalisadores. Na decomposição de N₂O na presença de CH₄, pode-se perceber que o Co-BETA consome mais CH₄ sem a presença de H₂O do que Co-ZSM-5. No entanto, na presença de O₂ e H₂O o Co-ZSM-5 consome mais CH₄. Associa-se o consumo de CH₄ à ocorrência das reações de redução catalítica seletiva de N₂O com CH₄-RCS-CH₄ (Equação 12) e/ou combustão do CH₄ (Equação 13). Os resultados da Figura 22 mostram que a reação paralela de RCS-CH₄ e/ou combustão de metano ocorre durante a decomposição de N₂O sobre os catalisadores Co-BETA e Co-ZSM-5 na presença de O₂ e H₂O.

$$CH_4 + N_2O + 3/2O_2 \rightarrow N_2 + CO_2 + 2H_2O$$
 (12)

$$\mathbf{CH}_4 + \mathbf{2O}_2 \to \mathbf{CO}_2 + \mathbf{2H}_2\mathbf{O} \tag{13}$$



Figura 23. Conversão de metano a 600°C, durante a decomposição de N₂O sobre os catalisadores Co-ZSM-5 e Co-BETA com a adição de O₂ e H₂O.

Esses resultados mostram o potencial dos catalisadores Co-ZSM-5 e Co-BETA para o abatimento das emissões de N₂O em aplicações industriais na presença de O₂, CO₂, H₂O e CH₄. Esses resultados mostram também que ambos os catalisadores apresentam alta atividade para decomposição de N₂O, mas consomem metano durante essa reação.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que as trocas iônicas utilizadas na preparação dos catalisadores tiveram resultados positivos, pois não modificaram a morfologia, o tamanho dos cristais zeolíticos, porém foram encontrados teores de óxido de ferro impregnado na amostra Fe-BETA. Para os catalisadores Co-ZSM-5 e Co-BETA foram observadas outras espécies de cobalto além das espécies de Co²⁺ isoladas. No entanto, de acordo com as caracterizações, nesses catalisadores não foi observado a presença de óxido de cobalto, sugerindo a presença de oxocátions (Co-O-Co)²⁺ ou de partículas muito pequenas desse óxido. O mesmo aconteceu para o catalisador Fe-BETA, no qual notou-se outras espécies de ferro na mesma. Porém, podem-se observar a partir das caracterizações, espécies de óxido de ferro (Fe₂O₃), que podem ter surgido após a troca iônica e calcinação do catalisador Fe-BETA. Para o catalisador Fe-ZSM-5 não foi observada presença de outras espécies de ferro, apenas Fe³⁺ compensando carga na zeólita.

Nos testes catalíticos foi observado o aumento da conversão de N₂O a partir da temperatura de aproximadamente 350°C para o catalisador Co-BETA e a partir de 400°C para os catalisadores Fe-BETA e Co-ZSM-5. Já para o catalisador Fe-ZSM-5 esse aumento foi a partir de 450°C. Os catalisadores Co-ZSM-5 e Co-BETA apresentaram conversões mais elevadas do que Fe-ZSM-5 e Fe-BETA. Os catalisadores Co-ZSM-5, Fe-ZSM-5, Co-BETA e Fe-BETA apresentaram conversões de 99,2%, 74,8%, 99,8% e 79%, respectivamente, na temperatura de 600°C. Isso mostra que os catalisadores Co-ZSM-5 e Co-BETA são mais ativos na decomposição de N₂O quando comparado aos catalisadores Fe-ZSM-5 e Fe-BETA.

Na presença de O_2 , as conversões de N_2O sobre os catalisadores Co-ZSM-5 e Co-BETA permanecem altas, na faixa dos 99%. Na presença de CO₂, a conversão sobre Co-ZSM-5 continua alta, chegando a 99,9%, no entanto ocorre uma queda na conversão do Co-BETA para 98,0%, mas que aumenta após 10 min, chegando a 99,6%. A adição de H₂O faz com que aconteça uma queda rápida de conversão para ambos os catalisadores, mas a conversão aumenta em seguida, chegando a 99,2% para o catalisador Co-ZSM-5 e 98,6% para o Co-BETA. Após a remoção de O₂, H₂O, CO₂, que foram adicionados isoladamente, foi restabelecida a atividade dos catalisadores, ou seja, a desativação foi reversível.

Na presença de O₂, CO₂, H₂O, e CH₄ houve uma pequena queda na conversão de N₂O sobre o catalisador Co-BETA para 93,7%, mas a mesma aumenta em seguida, chegando a 97,6%. Essa pequena queda na conversão pode ter acontecido devido ao CO₂ estar presente,

pois já havia acontecido quando o mesmo foi adicionado isoladamente. A conversão do catalisador Co-ZSM-5 permaneceu alta, com um mínimo de 97,2%.

Esses resultados mostram o potencial dos catalisadores Co-ZSM-5 e Co-BETA para redução das emissões de N₂O em aplicações industriais na presença de O₂, CO₂, H₂O e CH₄. Esses resultados mostram também que ambos os catalisadores apresentam alta atividade para decomposição de N₂O, mas consomem metano durante essa reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. Química Nova, 25(6B): 1145-1154, 2002.
- ALMEIDA, R.F.; NAVES, E.R.; SILVEIRA C.H.; WENDLING, B. Emissão de óxido nitroso em solos com diferentes usos e manejos: uma revisão. Rev. Agro. Amb., v.8, n.2, p. 441-461, maio/ago. 2015 - ISSN 1981-9951 - e-ISSN 2176-9168.
- ARAÚJO, A.S. Desenvolvimento de catalisadores zeolíticos destinados à reforma do metano. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande- PB, 2006.
- ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis. Catalysis Today, v. 163, n. 1, p. 3-9, 2011.
- ALVES, O.L. Caracterização de catalisadores por UV-VIS EDR. Campinas, Unicamp, p. 22, 2001.
- ATES, A.; HARDACRE, C.; GOGUET, A. Oxidative dehydrogenation of propane with N₂O over Fe-ZSM-5 and Fe–SiO₂: Influence of the iron species and acid sites. Applied Catalysis A: General. Volumes 441–442, 28 October 2012, Pages 30–41.
- BATISTA, M. S. Catalisadores Cu/ZSM-5 e Fe/ZSM-5 Avaliação na redução do NO a N₂ com Hidrocarbonetos. Doutorado. São Carlos, UFSCar, 2002. 190p.
- BESSA, R.A. Síntese e caracterização de compósitos de zeólitas magnéticas utilizando caulim para abrandamento de águas. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, 2016.
- BRANDENBERGER, S.; KROECHER, O.; TISSLER, A.; ALTHOFF, R. Estimation of the fractions of different nuclear iron species in uniformly metal-exchanged Fe-ZSM-5 samples based on a Poisson distribution. Applied Catalysis A: General. Volume 373, Issues 1–2, 31 January 2010, Pages 168–175.
- BÜRGER, T. S. Desenvolvimento de filmes de ZNO para aplicações em fotocatálise. 2011.
 93 f. Dissertação Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- CALDEIRA, V. P. S. Síntese e caracterização de zeólita BETA hierarquizada e materiais híbridos micro-mesoporosos aplicados no craqueamento de PEAD. Tese de

Doutorado. UFRN. Instituto de Química. Programa de Pós-graduação em Química. 2013.

- CANÇADO, J.E.D.; BRAGA, A.; PEREIRA, L.A.A.; ARBEX, M.A.; SALDIVA, P.H.N.; SANTOS, U. DE P. *Repercussões clínicas da exposição à poluição atmosférica*, J Bras Pneumol. 2006; 32(Supl 1): S5-S1.
- CARVALHO, D.R. Preparação de zeólita BETA nanoestruturada através da funcionalização de sementes com organossilanos. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Bahia. Salvador- Bahia, 2012.
- CARVALHO, A.M.; BUSTAMANTE, M.M.C.; KOZOVITS, A.R.; MIRANDA, L.M.; CARVALHO, J.L.N.; AVANZI, J.C.; SILVA, M.L.N.; MELLO, C.R.; CERRI, C.E.P. *Potencial de sequestro de carbono em diferentes biomas do Brasil*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 34, p. 277-289, 2010.
- CHEN, H.; SACHTLER, W. Activity and durability of Fe/ZSM-5 catalysts for lean burn NOx reduction in the presence of water vapor. Catalysis Today 42,78-83, 1998.
- COLELLA, C. Ion-exchange equilibria in zeolite minerals. Mineralium Deposita, 31:554-562, 1996.
- CÓNSUL, J. M. D. *Estudo de Catalisadores de Paládio e Paládio-molibdênio na Decomposição de NO*. Tese de Doutorado. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- CÓNSUL, J.M.D.; THIELE, D.; VESES R.C.; BAIBICH, I.M. *Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio*. Química Nova vol 27, No.4, 432-440. Porto Alegre-RS, 2003.
- DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. Química Nova, 32, 776, 2009.
- DEBBAGH, M.N.; LECEA, C.S.M.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Catalytic reduction of N₂O over steam-activated FeZSM-5 zeolite: comparison of CH₄, CO, and their mixtures as reactants with or without excess O₂. Applied Catalysis B: Environmental, v. 70, p. 335-341, 2007.
- DEL RÍO, L., MARBÁN, G. Stainless steel wire mesh-supported potassium-doped cobalt oxide catalysts for the catalytic decomposition of nitrous oxide. Applied Catalysis B: Environmental, Volume 126, June 2012, Pages 39-46.

- DE VASCONCELLOS, A. Sínteses e caracterização de novos catalisadores zeolíticos e sua utilização como suportes inorgânicos para imobilização de lipase produzida por Rhizomucor miehei e seu estudo catalítico na reação de transesterificação do óleo de soja para a produção de biodiesel. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Microbiologia. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".São José do Rio Preto- SP, 2010.
- DUARTE, L.C.; JUCHEM, P.L.; PULZ, G.M.; DE BRUM, T.M.M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A.C.; ACAUAN, R.B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. Pesquisas em Geociência, 30(2):3-15, 2003. ISSN 1518-2398.
- FERNANDES, J.E. Catalisadores Cu-, Co- ou Fe-ZSM-5- Caracterização e Avaliação na Redução de NO a N₂ com Hidrocarbonetos na Presença ou Ausência de Vapor de Água. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos - SP, 2005.
- FOLETTO, E.L.; KUHNEN, N.C.; JOSÉ, H.J. Síntese da zaólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos Universidade Federal de Santa Catarina, C. P. 476 Florianópolis, SC, 8840-900. 2000.
- FROUZ, J.; PIZL, V.; CIENCIALA, E.; KALCIK, J. Carbon storage in postining forest, the role of tree biomass and soil bioturbation. Biogochemistry, v. 94, p. 111-121, 2009.
- GRECCO, S. DE T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. Química Nova – vol 36. São Paulo, 2013. ISSN 0100-4042.
- JOHAN, E.; YAMADA, T.; MUNTHALI, M. W.; CORNER, P. K.; AONO, H.; MATSUE, N. Natural zeolites as potential materials for decontamination of radioactive cesium. Procedia Environmental Sciences, v. 28, p. 52-56, 2015.
- JUNYING, W., HAIAN, X., XIAOHUA, J., et al. "Catalytic performance of different types of iron zeo-lites in N2O decomposition", Chinese Journal of Catalysis, v. 34, p. 876–888, 2013.

KAPTEIJN, F.; MARBÁN, G.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; MOULIJN, J.A. Kinectic

Analysis of the Decomposition of Nitrous Oxide over ZSM-5 Catalysts. Journal of Catalysis, Volume 167, December 1996, Pages 256-265.

- LI, Y.; ARMOR, J.N. *Catalytic decomposition of nitrous oxide on metal exchanged zeolites*. Applied Catalysis B: Environmental, 1: L21–L29, 1992.
- LIU, N.; ZHANG, R.; CHEN, B.; LI, Y; LI, Y. Comparative study on the direct decomposition of nitrous oxide over M (Fe, Co, Cu)–BEA zeolites. Journal of Catalysis, vol. 294, p. 99–112, 2012.
- LONGATI; A. A.; FERREIRA, W. C.; FINZI QUINTÃO, C. M.; BATISTA, M. S.; MALONCY, M. L. Conversão Química de NO e CO sobre Catalisadores à Base de Óxidos de Cobalto ou de Ferro. Revista Química Nova, Vol. 37, No. 2, 221-225, 2014.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. Química Nova, Vol. 24, No. 6, Março, 2001, p. 885-892.
- MASCARENHAS, A.J.S. Utilização dos catalisadores zeolíticos Fe-, Co- e Cu-MCM-22 na decomposição dos óxidos de Nitrogênio. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas- SP, 2004.
- MENG, T.; LIN, Y.; MA, Z. Effect of the crystal size of Cu-ZSM-5 on the catalytic performance in N2O decomposition. Materials Chemistry and Physics, v. 163, p. 293-300, 2015.
- MIHAYLOV, M.; IVANOVA, E.; CHAKAROVA, K; NOVACHKA, P; HADJIIVANOV, K. Reduced iron sites in Fe–BEA and Fe–ZSM-5 zeolites: FTIR study of CO adsorption and ¹²C¹⁶O–¹³C¹⁸O co-adsorption. Applied Catalysis A: General. Volume 391, Issues 1–2, 4 January, 2011, Pages 3–10.
- MIRANDA, A.R.S. *Modificação da zeólita BEA com trióxido de tungstênio para produção de biodiesel*. Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília-DF, 2015.
- MOURA, A.P.N.; BATISTA, M.S. Estudo do desempenho catalítico das zeólitas Beta e ZSM-5 contendo ferro para decomposição de óxido nitroso. Revista Matéria (Rio J.), vol.22, no.3. Rio de Janeiro, 2017.

OBALOVÁ, L.; RELI, M.; LANG, J.; MATĚJKA, V.; KUKUTSCHOVÁ, J.; KOČÍ, K.

Photocatalytic Decomposition of Nitrous Oxide using TiO2 and Ag-TiO2 Nanocomposite Thin Films. Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15, Ostrava, Czech Republic.Volume 209, June 2013, Pages 170-175.

OCEAN OPTICS. https://oceanoptics.com/product/usb2000uv-vis/. 6 de março de 2017.

- OLIVEIRA, L.D.B. Efeitos do ACP na remineralização do esmalte dentário submetido ao branqueamento. Dissertação. Programa de Pós-Graduação Mestrado em Clínica Odontológica da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Juiz de Fora -MG, 2014.
- ORGANIZACIÓN METEOROLÓGICA MUNDIAL (OMM). Las concentraciones de gases de efecto invernadero vuelven a batir un récord. 9 de novembro de 2015.
- PABALAN, R.T.; BERTETTI, F.P. Cationexchange properties of natural zeolites. In: D.L. BISH; D.W. MING (ed.). Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 45: 453-518, 2001.
- PASSAGLIA, E. & SHEPPARD, R.A. The crystal of zeolites. In: D.L. BISH; D.W. MING, (ed.). Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 45: 69-116. 2001.
- PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C. Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 para uso em sistemas de adsorção química. Comunicado Técnico. São Carlos, São Paulo. Julho,2009. ISSN 1517-4786.
- RUTKOWSKA, M.; PIWOWARSKA, Z.; MICEK, E.; CHMIELARZ, L. Hierarchical Fe-, Cu- and Co-BETA zeolites obtained by mesotemplate-free method. Part I: Synthesis and catalytic activity in N₂O decomposition. Microporous and Mesoporous Materials 209 (2015) 54–65.
- SAAVEDRA, A. *Catalisadores e Difração de raios-X.* 2° Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, 92-119,2001.
- SALBEGO, P.R.S. Síntese e caracterização de zeólitas zsm-5 por diferentes rotas e seu emprego na produção de olefinas leves a partir de etano. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos. Universidade Estadual de Santa Maria.Santa Maria- RS, 2014.

SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Editora Synergia, 2011.

SILVA, A.M. Caracterização química e mineralógica de zeólitas naturais com potencial

para aplicação em tratamentos de efluentes. Trabalho de Conclusão de Curso do curso superior de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química– DAQUI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, 2016

- SILVA, D. E. Catalisadores à base de Cu, Co ou Fe trocados ou suportados em Zeólita USY-Avaliação na Redução de NO com CO. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos- SP, 2008.
- SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. Revista Do Instituto Geológico, São Paulo, 27-28 (1/2), 65-78, 2007.
- SKLENAK, S.; ANDRIKOPOULOS, P. C.; BOEKF, B.; JANSANG, B.; NOVÁKOVÁ, J.; BENCO, L.; BUCKO, T.; HAFNER, J.; DĚDEČEK, J.; SOBALÍK, Z. N₂O decomposition over Fe-zeolites: Structure of the active sites and the origin of the distinct reactivity of Fe-Ferrierite, Fe-ZSM-5, and Fe-BETA. A combined periodic DFT and multispectral study. Journal of Catalysis, v. 272, p. 262–274, 2010.
- SKOOG, D. A. Principles of Instrumental Analysis, 3. Ed. Philadelphia, Saunders College Publishing, 1985. 879.
- TANABE, E. Y. Óxidos do tipo Perovskitas para reações de decomposição direta de NO e redução de NO com CO. Dissertação. Instituto de Química de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2006.
- WADLINGER, R.L.; KERRR, G.T..; ROSINSKI E.J. *Catalytic composition of a crystalline zeolite*, Patente (USA) 3308069 (1967).
- WANG, J.; XIA, H.; JU, X.; FAN, F; FENG, Z.; LI, C. Catalytic performance of different types of iron zeolites in N₂O decomposition. Chinese Journal of Catalysis, v. 34, p. 876-888, 2013.
- WOINARSKI, A.Z.; SNAPE, I.; STEVENS, G.W.; STARK, S.C. The effects of cold temperature on copper ion exchange by natural zeolite for use in a permeable reactive barrier in Antarctica. Cold Regions Science and Technology, 37: 159–168.2003.
- XIE, P.; LUO, P.; MA, Z.; HUANG. C.; MIAO, C.; YUE, Y.; HUA, W.; GAO, Z. Catalytic decomposition of N₂O over Fe-ZSM-11 catalysts prepared by different methods: Nature of active Fe species. Journal of Catalysis, v. 330, p.311-322, 2015.)

ZHANG, X.; GUAN, Y.; ZHANG, S.; YANG, M.; ZHAO, Y.; HAO, Z. Effective catalytic

decomposition of nitrous oxide over highly active and stable bimetallic CoInmordenite zeolite. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 395, December 2014, Pages 202-209.

ZOLA, A. S. Preparação e avaliação de catalisadores de cobalto suportado em diferentes zeólitas para a síntese de fischer-tropsch. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá. Maringá- PR, 2006.