



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES ÓXIDOS METÁLICOS PARA OXIDAÇÃO DE BENZENO E TOLUENO

GABRIEL PAOLO GNOATTO TAFAREL

Florianópolis
Junho/2018

*Dedico este trabalho aos meus pais
Ivo e Maristela, por me apoiarem
irrepreensivelmente em todos
os momentos da minha vida*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, pelo suporte emocional e por acreditarem em mim em todas as decisões que tomei.

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst, pela orientação inequívoca e pelo compartilhamento de ideias que concretizaram a conclusão deste trabalho.

Ao doutorando Ricardo Velloso Lelo, pela coorientação e ajuda imprescindível nos mais diversos problemas que encontrei ao longo de todo este projeto de conclusão de curso.

A todos os colegas do LABOCATHe: Profa. Daniela, Heitor, Renan, Jean e Eduarda, pelo companheirismo. Em especial:

Ao Heitor, por ter realizado as análises de BET, fundamentais para a composição deste projeto.

Ao Prof. Dr. Hugo Gallardo pela disposição de seu laboratório e a Eduarda, pelas análises de TGA.

Ao Prof. Dr. Adailton Bortoluzzi, pelas análises de DRX.

A Universidade Federal de Santa Catarina, pela infraestrutura e pela formação que me foi concedida ao longo de todo o período deste curso de graduação.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	7
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	7
2.1 Catalisadores.....	7
2.1.1 <i>Catálise heterogênea</i>	8
2.1.2 <i>Síntese de catalisadores</i>	9
2.2 Oxidação de hidrocarbonetos voláteis a partir de catalisadores....	10
2.3 Benzeno e tolueno.....	10
3. OBJETIVOS.....	12
3.1 Objetivo Geral.....	12
3.2 Objetivos Específicos.....	12
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	13
4.1 Reagentes e equipamentos utilizados.....	13
4.2 Síntese dos catalisadores.....	13
4.3 Técnicas de Caracterização.....	14
4.3.1 <i>Adsorção e dessorção de N₂ (BET)</i>	15
4.3.2 <i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	17
4.3.3 <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	18
4.4 Procedimento experimental.....	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
5.1 Desempenho dos catalisadores na oxidação de benzeno e tolueno.....	21
5.2 Difratometria de Raios X (DRX).....	23
5.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	26
5.4 Adsorção e dessorção de N ₂ (BET).....	28
5.4.1 <i>Parâmetros estruturais dos catalisadores</i>	28
5.4.2 <i>Isotermas de adsorção e dessorção</i>	29

5.5 Cromatografia gasosa (CG) e tratamento dos resíduos gerados no procedimento experimental.....	32
6 CONCLUSÕES.....	34
7 REFERÊNCIAS.....	35

RESUMO

A emissão de compostos orgânicos voláteis advindos da atividade industrial causam a contaminação da atmosfera e geram grande prejuízo para a saúde humana. Buscam-se constantemente meios para o tratamento e conversão destes compostos para formas menos nocivas. A oxidação catalítica tem se mostrado promissora, dada o baixo custo, fácil aplicabilidade e eficiência neste processo. No presente trabalho, foram sintetizados quatro catalisadores óxidos metálicos baseados em Cobre (Cu) e Cobalto (Co) com teor metálico de 20% suportados em alumina (Al_2O_3). Em dois destes catalisadores foi adicionado como promotor o óxido de cério (CeO_2). O método de preparo utilizado foi por impregnação úmida. O objetivo foi avaliar a efetividade na oxidação de benzeno e tolueno e como a adição do óxido de cério afetaria a capacidade oxidativa. Constatou-se que os catalisadores adicionados do promotor foram eficientes na oxidação destes compostos, onde os catalisadores $\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ e $\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ obtiveram conversão de 92% e 80% para a oxidação do benzeno, respectivamente. Os resultados sugerem promissora aplicabilidade e apontam para o desenvolvimento e aprimoramento contínuo deste método de oxidação para compostos orgânicos voláteis.

Palavras-chave: catalisador, oxidação, benzeno, tolueno.

1. INTRODUÇÃO

O interesse no uso de catalisadores vem desde o início do desenvolvimento da indústria química, cujo destaque foi a produção da amônia através das moléculas N_2 e H_2 . A partir de então é crescente a importância do seu uso, principalmente na otimização dos meios de produção envolvidos em refino de petróleo, química fina, na conversão de gases tóxicos provenientes da queima de combustíveis, processamento de gás natural, entre outras aplicações.

Com o aumento da atividade industrial, uma nova questão passou a ter relevância e levar destaque nos últimos anos, que é o tratamento e disposição dos resíduos gerados nesses processos. Dentre os principais compostos formados a partir da atividade industrial destacam-se os BTX (Benzeno, Tolueno e Xilenos), que são altamente nocivos à saúde e ao meio ambiente. Faz-se necessário então, o desenvolvimento de técnicas para a eliminação de tais compostos onde a oxidação catalítica vêm ganhando crescente destaque dada a sua alta eficiência de degradação, custo reduzido e grande potencial para remoção de compostos orgânicos voláteis.

Os catalisadores utilizados em oxidação catalítica são usualmente constituídos de metais nobres como Platina (Pt) e Paládio (Pd), o que de forma geral torna o processo caro. Portanto, é conveniente o desenvolvimento de catalisadores constituídos de metais mais baratos e economicamente viáveis, onde metais de transição se tornam uma opção bastante compatível. Adicionalmente, o uso de suportes com elevada área superficial como a alumina (Al_2O_3) e de promotores catalíticos como o óxido de cério (CeO_2), vêm apresentando grande aplicabilidade nesse tipo de atividade.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Catalisadores

Catalisadores são substâncias que ao serem adicionadas ao meio reacional favorecem que determinada reação ocorra. Funcionam alterando o modo como os reagentes interagem, diminuindo a energia de ativação e conseqüentemente aumentando a constante de velocidade do processo. Geralmente, pequenas quantidades de catalisador são suficientes para o favorecimento de uma reação.

Pode-se classificar a eficácia dos catalisadores através de três fatores pertinentes: atividade, seletividade e estabilidade.¹ A atividade reflete a capacidade que a substância tem de aumentar a velocidade de uma determinada reação. Já a seletividade, como o próprio nome diz, emana da característica que um catalisador tem de favorecer a formação de um produto específico em detrimento de outro, além de minimizar a formação de produtos secundários indesejáveis.

Por último, tem-se a estabilidade, cujo aspecto prático remete a quantidade de ciclos reacionais que um catalisador suporta sem começar a perder a sua atividade. A catálise pode ser homogênea, quando o catalisador e os reagentes estão no mesmo estado físico ou, heterogênea, quando catalisador e reagentes estão em diferentes estados físicos.

2.1.1 *Catálise heterogênea*

É também chamada de catálise de contato, onde geralmente o catalisador está na fase sólida e o substrato na fase gasosa ou líquida.² Especificamente, o processo catalítico de um catalisador sólido com partículas metálicas impregnadas em sua superfície pode ser fragmentado em uma sucessão de etapas elementares, cujas reações acontecem nos sítios ativos do catalisador. Através deste mecanismo, primeiramente os reagentes são difundidos da fase fluida até o sítio metálico através de um processo de adsorção.

A adsorção pode ser química ou física, dependendo da magnitude e do tipo de interação entre as moléculas. A adsorção física é predominantemente composta por forças de Van Der Waals, a entalpia de adsorção é baixa e não há alterações químicas das moléculas adsorvidas. Em contrapartida, na adsorção química ocorre a quebra e a formação de ligações químicas e a entalpia de adsorção atinge valores mais altos. As

moléculas do reagente formarão ligações químicas específicas com o sítio ativo do catalisador, originando espécies ativadas. Estas espécies ativadas serão precursoras para a formação dos complexos ativados que por sua vez originarão os produtos da reação.

Finalmente, após a formação dos produtos ocorre a etapa de dessorção, onde estes voltam ao meio reacional dando lugar a novas moléculas de reagentes na esfera de atuação do catalisador, reiniciando o ciclo catalítico.³

2.1.2 Síntese de catalisadores

Ao se planejar a síntese de um catalisador deve-se levar em conta aspectos como o suporte utilizado, eventuais promotores catalíticos e, principalmente, a própria espécie metálica a ser ativada e dispersa. Tais escolhas refletem na finalidade pretendida para o composto final.

A utilização de metais de transição como o cobre (Cu) e cobalto (Co) é pertinente, uma vez que são metais relativamente baratos e admitem mais de um estado de oxidação.⁴ A propriedade redox dos catalisadores é bastante relevante em reações de oxidação, daí a importância em um metal reter mais de um nox, favorecendo ciclos de oxidação-redução.

Suporte

Dentre as principais funções de um suporte, pode-se destacar: manter a área superficial específica do composto ativo, promover a estabilidade térmica, melhorar a dispersão da espécie metálica além de evitar processos de sinterização, quando a aglomeração de partículas ocasionam a perda de área superficial, e consequentemente atividade catalítica. De modo geral, um bom suporte metálico é aquele que possui elevada área superficial e porosidade adequada, corroborando para uma eficiente atividade catalítica.⁴

A alumina (Al_2O_3), que foi o suporte utilizado na síntese dos catalisadores deste trabalho, atende aos requisitos previamente mencionados, uma vez que possui área superficial de $335 \text{ m}^2/\text{g}$, proporciona boa dispersão da fase metálica além de garantir estabilidade térmica.^{5, 6, 7}

Promotores

Promotores são compostos que quando adicionados a um catalisador têm a função de melhorar a eficiência catalítica promovendo maior estabilidade e seletividade na reação.⁴ Um promotor bastante visado é o óxido de cério (CeO_2), o qual, segundo alguns autores, tem a função de armazenar oxigênio aumentando dessa forma o poder oxidativo do catalisador em reações de oxidação. Esta característica advém de um processo redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, tornando mais oxigênio disponível no meio reacional, de acordo com a reação: $2\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$. Além disso, também é capaz de evitar processos de sinterização a partir da formação de ligações entre o metal suportado e o óxido formado.^{8,9}

2.2 Oxidação de compostos orgânicos voláteis a partir de catalisadores metálicos

Compostos orgânicos voláteis compreendem a maior parte dos poluentes emitidos pela atividade industrial. Estas espécies podem incluir hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, moléculas contendo nitrogênio, enxofre, oxigênio, dentre outros compostos. Em geral, possuem ponto de ebulição baixo e conseqüentemente alta pressão de vapor, sendo extremamente nocivos a saúde de humanos e animais. Portanto, é de grande importância a minimização da emissão desses compostos e, principalmente, a inativação destas espécies, por exemplo, através da oxidação promovida por catalisadores de óxidos metálicos.

Óxidos advindos de metais de transição são bastante vislumbrados para a oxidação de hidrocarbonetos voláteis, dentre os quais podem-se destacar os óxidos de cério, cobalto, cobre, paládio e titânio. A principal vantagem destes metais é a capacidade de adquirir mais de um estado de oxidação promovendo melhor efetividade no processo catalítico.^{10,11,12}

2.3 Benzeno e Tolueno

O benzeno (Figura 1) é um líquido incolor, cuja extração ocorre a partir do petróleo cru, possui ponto de ebulição de aproximadamente 80,1 °C e é utilizado principalmente como solvente em processos industriais. Também é amplamente empregado no processamento de derivados de petróleo e como molécula de partida para a produção de compostos aromáticos. É um contaminante da gasolina, fazendo-se necessário

tratamento específico para a sua emissão, onde geralmente são utilizados catalisadores que ficam acoplados no sistema de escapamento de veículos. O benzeno é altamente nocivo a saúde humana, conhecidamente por sua carcinogenicidade, afetando principalmente a medula óssea e células do tecido sanguíneo.¹³

O tolueno (metil benzeno) é um derivado do benzeno, também é incolor, com ponto de ebulição de aproximadamente 111 °C, é usado como solvente, na fabricação de explosivos, dentre outras aplicações. Apresenta menor toxicidade quando comparado ao benzeno, entretanto, possui ação depressora do sistema nervoso central, cujos efeitos abrangem o escopo da modulação de neurotransmissores, ou seja, ocasiona efeitos relacionados a dependência química e estados de humor.¹⁴ Também pode provocar tonturas, dor de cabeça e sonolência, dependendo do modo e do tempo de exposição com a substância.

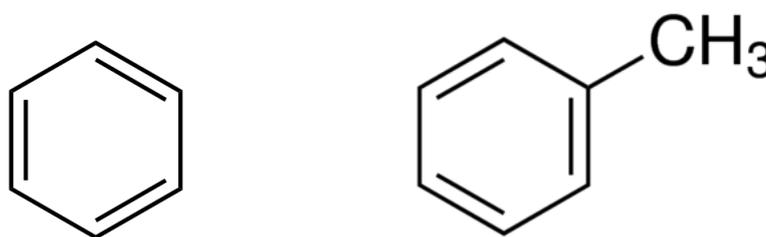


Figura 1. Benzeno (esquerda) e Tolueno (direita).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

- Sintetizar e caracterizar catalisadores de cobre e cobalto para decomposição de benzeno e tolueno.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar catalisadores de:
 - Cobre a 20% suportado em alumina ($\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$)
 - Cobalto a 20% suportado em alumina ($\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$)
 - Cobre a 20% suportado em alumina e óxido de cério ($\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$)
 - Cobalto a 20% suportado em alumina e óxido de cério ($\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$)
- Caracterizar os catalisadores a partir das seguintes técnicas:
 - Adsorção e dessorção de N_2 (BET)
 - Difractometria de raios X (DRX)
 - Análise Termogravimétrica (TGA)
- Avaliar o desempenho destes catalisadores na oxidação de benzeno e tolueno
- Avaliar o efeito da adição de óxido de cério como promotor catalítico
- Analisar os resíduos reacionais através de cromatografia gasosa (GC)

4. MATERIAL E MÉTODOS

Foram sintetizados e testados quatro catalisadores frente a oxidação total do benzeno e do tolueno. Dois dos catalisadores testados possuíam o óxido de cério (CeO_2) como agente promotor, cujo efeito na eficiência oxidativa pôde ser avaliado.

4.1 Reagentes e equipamentos utilizados

Os reagentes usados para os experimentos estão listados a seguir: benzeno P.A (Grupo Química Industrial Ltda), tolueno P.A (Grupo Química Industrial Ltda), óxido de alumínio (BASF[®]), nitrato de cobalto hexahidratado [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (VETEC[®]), nitrato de cobre II triidratado [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$](VETEC[®]) e óxido de cério (CeO_2) (Riedel-de Haen[®]).

Os equipamentos usados para executar os experimentos foram: forno tubular de cerâmica, condensador, controlador de temperatura (NOVUS N480D), medidor de temperatura (NOVUS N440), reator de quartzo, termopares e bomba peristáltica (GILSON[®]).

4.2 Síntese dos catalisadores

A síntese dos catalisadores foi realizada a partir da escolha do suporte e da espécie metálica a ser dispersa. O método escolhido foi o da impregnação úmida por ser de fácil implementação, apresentar boa reprodutibilidade e não necessitar de reagentes tóxicos. Neste método, é utilizado um excesso de solução onde a impregnação se dá através de difusão das partículas metálicas entre os poros do suporte.⁴

O suporte utilizado para a síntese dos catalisadores foi a alumina, por possuir elevada área superficial e baixo custo. A alumina comercial empregada possui área específica de $335 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Estando disposta na forma de pellets, foi triturada manualmente até a obtenção de um pó fino no momento da síntese.

O processo de síntese começou com a dissolução do sal do metal escolhido em água ultrapura. A esta solução foi adicionado o suporte previamente macerado, e a mistura foi colocada em agitação constante sob aquecimento até a completa evaporação do solvente. Posteriormente, o material resultante foi colocado em estufa na temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h seguido de calcinação a temperatura de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h.

As espécies metálicas escolhidas como fase ativa foram de cobre (Cu) e cobalto (Co) com teor metálico de 20% do cátion. Neste trabalho, optou-se pela utilização do

cobalto (Co) que pode adquirir dois estados de oxidação (Co^{+2} e Co^{+3}) e também do cobre (Cu) que pode também apresentar-se em dois diferentes estados de oxidação (Cu^{+1} e Cu^{+2}). Para o cálculo do teor de metal no catalisador, foi utilizada a equação a seguir:

$$m_{sal} = \frac{\%_{met} \times m_{sup} \times MM_{sal}}{MM_{met} \times (100 - \%_{met})}$$

Equação 1. Cálculo do teor metálico nos catalisadores sintetizados.⁴

Onde:

m_{sal} = massa do sal a ser utilizada (g);

$\%_{met}$ = porcentagem do metal requerida;

m_{sup} = massa do suporte (g);

MM_{sal} = massa molar do sal de partida com o metal desejado ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$);

MM_{met} = massa molar do metal ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$);

Em dois catalisadores, como agente promotor foi utilizado o óxido de cério (CeO_2), que tem como função auxiliar na dispersão da espécie metálica, além de prevenir eventuais processos de desativação de um catalisador, como a sinterização. O CeO_2 foi inserido juntamente a etapa de adição do suporte alumina (Al_2O_3) através de mistura mecânica na proporção em massa de 1:1.

4.3 Caracterização dos catalisadores

Em catálise, os processos de caracterização servem para esclarecer os mecanismos reacionais envolvidos na esfera de atuação do catalisador, além da obtenção de informações relacionadas a superfície, área específica, acidez ou basicidade dos sítios ativos, entre outros parâmetros.

Ao se desenvolver um novo composto, o principal aspecto que deve ser levado em consideração é a fase ativa a ser empregada. Usualmente, um metal é o principal responsável pela ocorrência da reação química. Daí a importância de técnicas que verifiquem características texturais e estruturais em uma amostra de catalisador.

4.3.1 Adsorção e Dessorção de N₂ (BET)

A técnica de adsorção e dessorção de N₂ fornece informações texturais da amostra, como a área específica, diâmetro e volume dos poros. Através de sucessivos ciclos de adsorção e dessorção física do N₂, obtém-se uma isoterma de adsorção, cujos parâmetros da curva refletem as características da amostra.¹⁵

O formato da isoterma obtida depende da temperatura e pressão nas quais as análises são realizadas, e da área específica do sólido em questão. A partir deste formato, é possível inferir sobre como o gás é adsorvido pelos poros e como é o formato destes poros (Figura 2).¹⁶

Existem seis tipos de isotermas, classificadas em quatro grupos:

Tipo I: apresentam patamares definidos a partir de pressões baixas, característicos de materiais microporosos com áreas superficiais desprezíveis.^{6,9}

Tipo II e III: característicos de materiais onde a adsorção de N₂ acontece em multimacadas, podendo remeter a materiais não porosos, macroporosos ou com mesoporos.

Tipo IV e V: possuem patamares característicos, indicando a condensação capilar onde o adsorvido (N₂) está no estado líquido.

Tipo VI: presente em materiais com superfície uniforme e não porosa. A adsorção ocorre camada por camada onde cada degrau representa a capacidade de adsorção da monocamada.

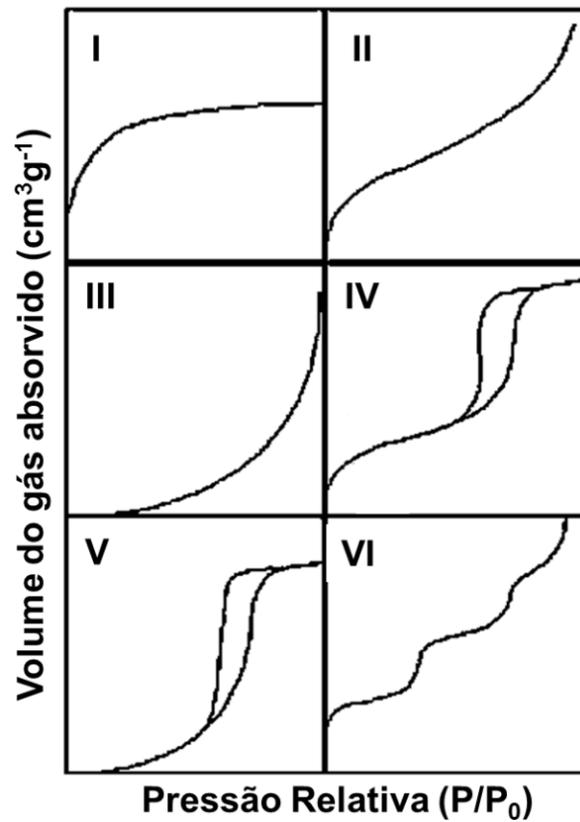


Figura 2. Modelos de isotermas de adsorção de N₂.¹⁶

As isotermas do tipo IV e V podem apresentar histerese. Isso ocorre quando a isoterma de adsorção não coincide com a isoterma de dessorção, sendo ocasionada por diferentes pressões de saturação para a condensação e evaporação no interior dos poros (Figura 3).

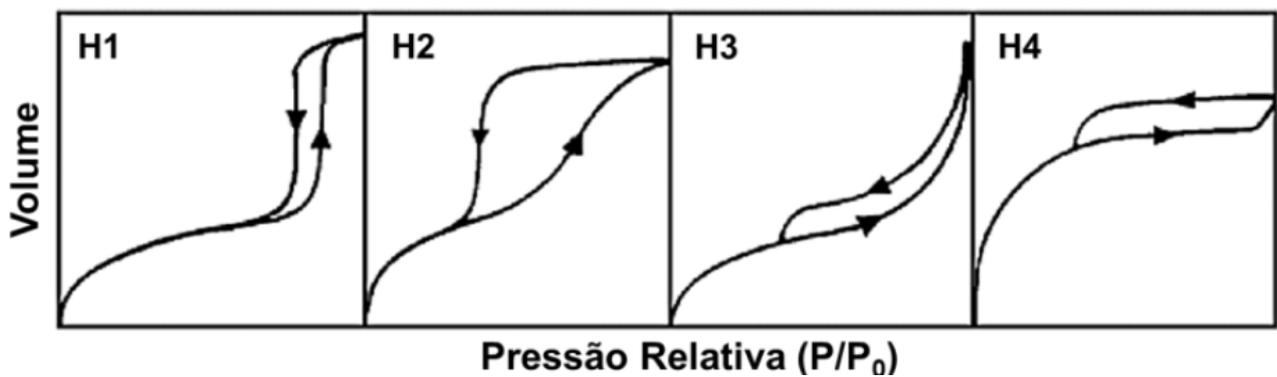


Figura 3. Tipos de histerese presentes nas isotermas do tipo IV e V. ¹⁶

Existem quatro tipos de histerese, cujas características refletem sobre o formato dos poros.

Histerese H1: presente em materiais porosos, constituídos de partículas esféricas e uniformes.

Histerese H2: poros em forma de gargalo estreito e corpo largo.

Histerese H3: característica de agregados não rígidos com poros em forma de fenda.

Histerese H4: representada por dois ramos da isoterma, horizontais e paralelos.

As análises foram feitas em um equipamento Nova 2200e – Quantachrome Instruments®. Para retirar a umidade e outras espécies que poderiam eventualmente estar adsorvidas na superfície do material, foi realizado um pré-tratamento da amostra na temperatura de 300 °C durante 4 horas. Posteriormente, a amostra foi caracterizada para a obtenção das isotermas, onde o nitrogênio foi injetado na temperatura de - 196 °C.

4.3.2 Difractometria de Raios-X (DRX)

Através da difratometria de Raios-X pode-se obter informações estruturais da amostra, como as fases cristalinas do catalisador e a estrutura de suas partículas. O procedimento funciona por meio da emissão de um feixe de Raios-X monocromático que incide sobre a superfície de um plano cristalino, causando difrações em direções específicas.

Os ângulos e intensidades dos feixes difratados são coletados e traduzidos em densidade eletrônica. Esta densidade reflete na posição dos átomos, tipos de ligação e várias outras informações. Normalmente é obtido um gráfico, sendo o eixo das abscissas a variável 2θ (graus) e o eixo das ordenadas a intensidade do sinal.

A estrutura cristalina dos óxidos metálicos foi realizada em um equipamento Enraf – Nonius modelo Cade – 4, disponível na central de análises do departamento de química da UFSC. As amostras foram previamente maceradas e introduzidas em um porta amostra. O ângulo (2θ) de varredura compreendeu entre 20° e 90° com passo de 0,02° graus, sendo 1 segundo por passo. A identificação das fases cristalinas se deu em comparação com os cartões JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) do software da base de dados PDF2 do ICDD (International Center of Diffraction Data).

4.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica que mensura a perda ou o ganho de massa de uma determinada amostra em função da temperatura. A partir desta técnica é possível monitorar reações de combustão, oxidação, decomposição, desidratação, bem como aferir a estabilidade de um catalisador, uma vez que a temperatura influenciará na capacidade deste em manter uma composição química fixa.

As análises foram realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio (N_2) com taxa de aquecimento de 30 °C/min com um equipamento Shimadzu, modelo TGA – 50.

4.4 Procedimento Experimental Para Oxidação de Benzeno/Tolueno

Um sistema reacional foi montado para a realização dos experimentos (Figura 4). Este sistema contou com um forno tubular vertical de cerâmica onde foi inserido um reator em seu interior. Dentro do reator, estava o leito catalítico da reação, onde o catalisador foi depositado sob uma pequena quantidade de lã de vidro. Conectado ao forno, um controlador de temperatura era responsável por definir os parâmetros reacionais como temperatura de reação, taxa de aquecimento e tempo de reação. A temperatura durante a reação foi monitorada com dois termopares, um deles localizado dentro do reator e outro na superfície interna do forno, conforme mostrado na Figura 4.

Inicialmente, o reagente líquido que ficava disposto em uma proveta era sugado por meio de uma bomba peristáltica e levado até o reator através de um cano metálico. Este reagente poderia ser o benzeno ou o tolueno, dependendo da reação a ser realizada. Ao chegar no reator, devido a temperatura elevada, o reagente uma vez líquido passava para a fase gasosa onde entrava em contato com o catalisador para ser oxidado.

Adicionalmente ao despejo do reagente no leito catalítico, era passada uma mistura de ar atmosférico, cuja função era a de carregar o reagente até o reator, além de fornecer oxigênio molecular (O_2) para a reação de oxidação. O fluxo de ar atmosférico foi controlado através de válvulas agulha e averiguado por meio de bolhômetro. Na parte inferior do sistema, um condensador foi colocado para a coleta do resíduo da reação sendo disposto em banho de gelo para facilitar a condensação dos produtos.

A tabela a seguir ilustra os parâmetros reacionais padronizados para as reações:

Tabela 1. Parâmetros reacionais para a oxidação de benzeno/tolueno.

Massa do catalisador:	100 mg.
Tempo das reações:	60 minutos.
Temperatura das reações:	500 °C.
Taxa de aquecimento:	10 °C*min ⁻¹ .
Volume aproximado de reagente injetado:	8 mL*h ⁻¹ .
Fluxo de ar atmosférico:	20 mL*min ⁻¹ .

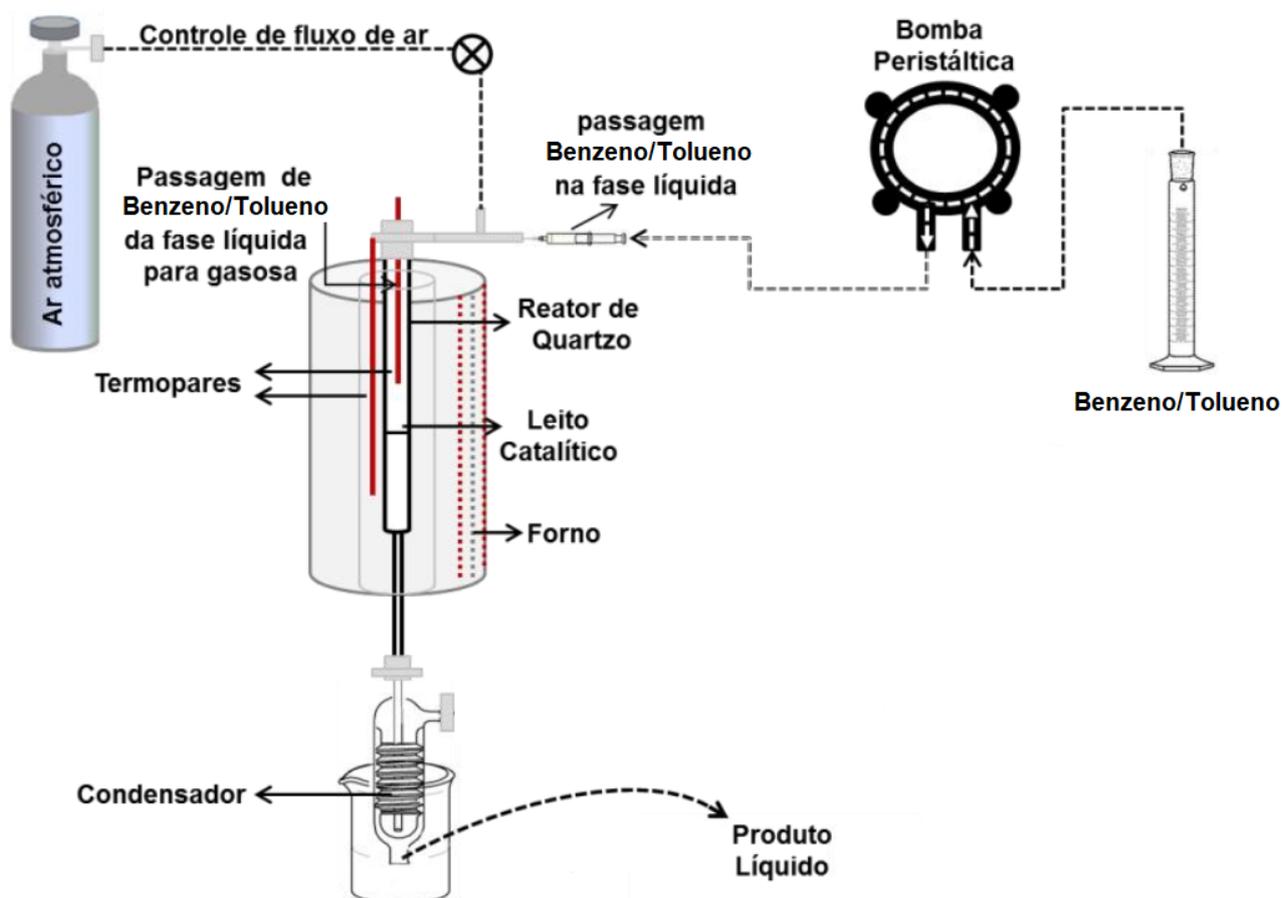


Figura 4. Sistema reacional para a oxidação catalítica de benzeno/tolueno.⁴

Terminada a reação, o resíduo foi coletado e armazenado em geladeira, para posterior análise por meio de cromatografia gasosa (GC). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo Shimadzu GC 14B, com coluna cromatográfica Shimadzu CB-P10. Os

produtos reacionais esperados em uma oxidação total de hidrocarbonetos são gás carbônico e água. O cálculo da porcentagem de reagente convertido está representado na equação a seguir.

Equação 2:

$$[B/T](\%) = \frac{[B/T]_i - [B/T]_f}{[B/T]_i} \times 100$$

Onde:

B = benzeno.

T = tolueno.

[B/T] (%) = porcentagem de reagente convertido.

[B/T]_i = volume de reagente de entrada na reação.

[B/T]_f = volume de reagente que não reagiu.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Desempenho dos catalisadores na oxidação do benzeno e tolueno

Os resultados dos experimentos para a conversão de benzeno e tolueno encontram-se na tabela a seguir:

Tabela 2. Percentuais de conversão dos reagentes pelos catalisadores.

Catalisador	Percentual de oxidação (%)	
	Benzeno	Tolueno
$\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	61	55
$\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	80	68
$\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	71	43
$\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	92	66

O objetivo foi avaliar a eficácia dos catalisadores quanto a oxidação do benzeno e tolueno e mais especificamente, o efeito que a adição do óxido de cério (CeO_2) provocaria no desempenho catalítico. Os catalisadores apresentaram valores mais pronunciados para a oxidação do benzeno. A adição do promotor óxido de cério (CeO_2) provocou aumento da eficácia dos catalisadores, tanto para a oxidação do benzeno quanto para o tolueno, onde os catalisadores $\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ e $\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ obtiveram os melhores resultados.

O aumento nos valores de oxidação quando se utilizou o óxido de cério pode ser explicado pela capacidade que este possui em armazenar oxigênio e em mantê-lo estabilizado na superfície do catalisador, através de um processo redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Tais características contribuem para magnificar a oxidação do composto volátil.^{17, 18}

Um possível mecanismo de oxidação a partir de um óxido metálico proveniente de um catalisador heterogêneo pode ser descrito pelo processo oxidativo de Mars e van Krevelen (Figura 5). Essencialmente, a reação ocorre na interface do metal com o suporte, com algumas etapas pertinentes:

- 1) Difusão das moléculas do reagente (benzeno ou tolueno) até a superfície do catalisador.
- 2) O oxigênio (O_2) proveniente dos óxidos metálicos e da mistura de ar atmosférico é difundido pela superfície do catalisador.
- 3) Migração das moléculas do reagente até a interface metal/suporte.
- 4) Oxidação do reagente por meio do oxigênio.
- 5) Formação dos produtos reacionais ($CO_2 + H_2O$) com posterior dessorção.

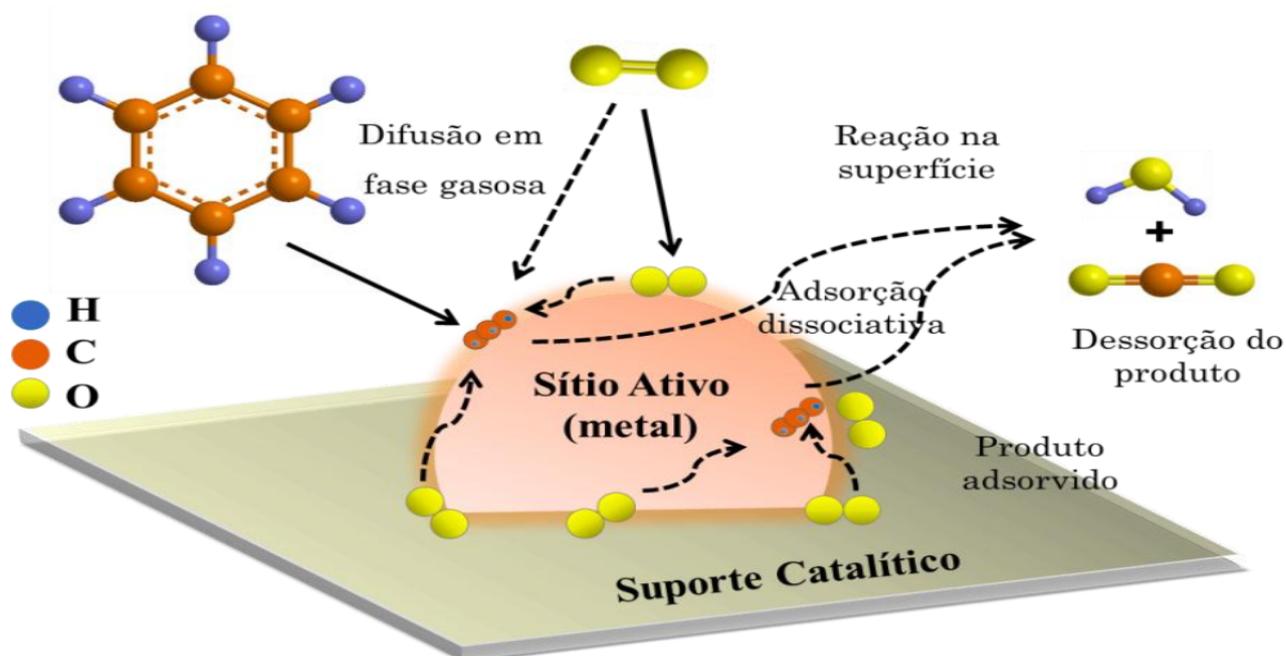


Figura 5. Representação da reação de oxidação.⁴

São preponderantes para o mecanismo da reação, o fornecimento de oxigênio pelos óxidos metálicos e a reoxidação do óxido reduzido pela mistura de ar atmosférico, que é a etapa determinante da reação.

5.2 Difractometria de Raios-X

Nas figuras abaixo encontram-se os difratogramas dos catalisadores sintetizados, junto às análises dos picos:

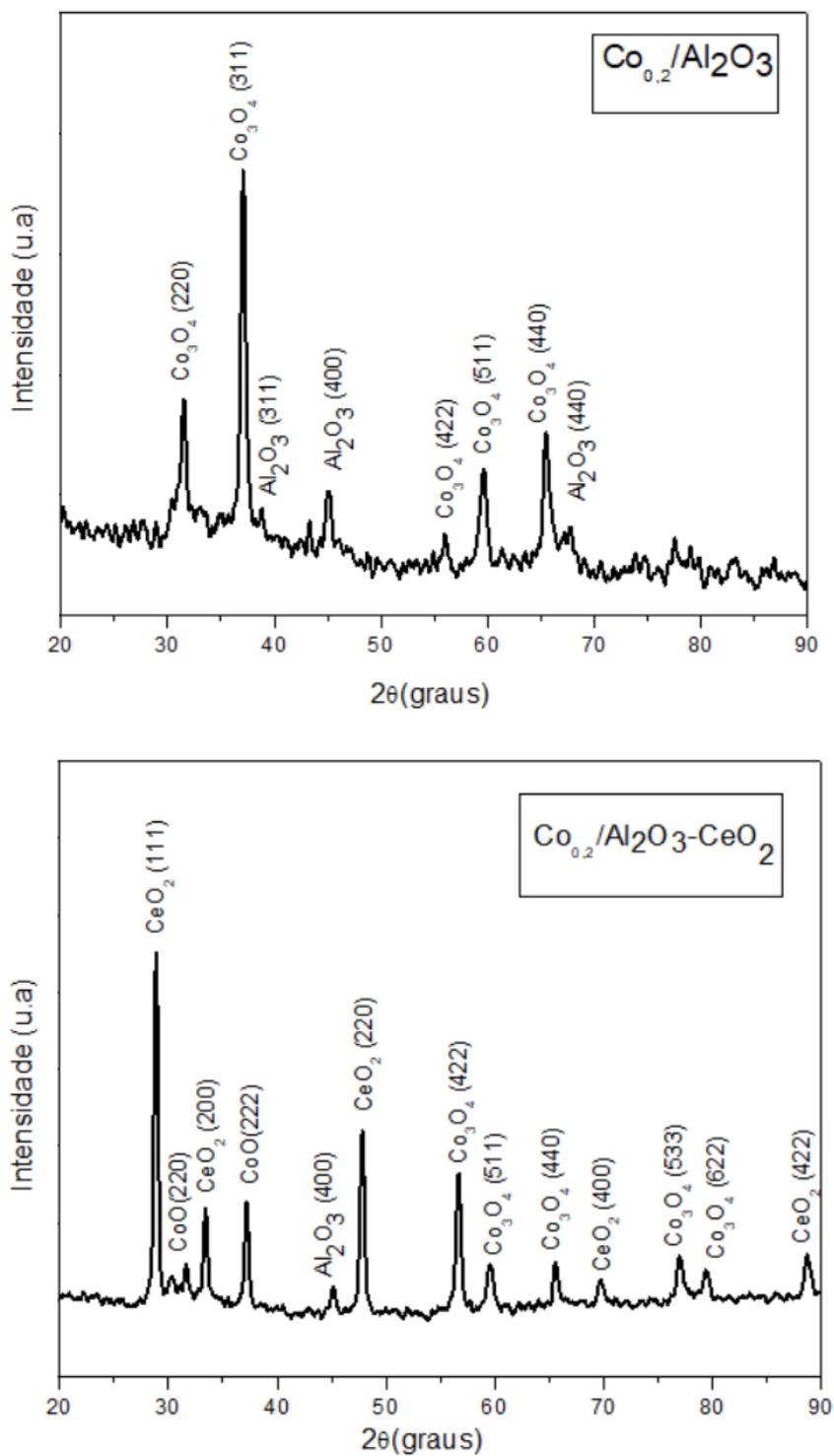


Figura 6. Difratomogramas dos catalisadores $\text{Co}_{0.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}_{0.2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

Os catalisadores de cobalto a 20% de teor metálico foram analisados quanto a natureza química de seus constituintes. Para o $\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$, notam-se picos levemente alargados, indicando um grau de amorfismo em sua estrutura. Os picos de difração em $2\theta = 48^\circ, 55^\circ$ e 68° refletem a estrutura da alumina (arquivo de dados JCPDS 074-2206). Já os picos em $2\theta = 31^\circ, 36^\circ, 56^\circ, 59^\circ$ e 66° indicam a presença do óxido de cobalto (Co_3O_4) (arquivo de dados JCPDS 009-0418).

Por outro lado, o difratograma do $\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ apresenta picos mais estreitos, sugerindo uma estrutura com característica mais cristalina. Os picos em $2\theta = 28^\circ, 33^\circ, 47^\circ, 69^\circ$ e 88° podem ser atribuídos às reflexões do sistema cúbico cristalino do CeO_2 (arquivo de dados JCPDS 075-0076) enquanto que os picos em $2\theta = 32^\circ$ e 37° remetem a estrutura do CoO . Em $2\theta = 56^\circ, 59^\circ, 66^\circ, 77^\circ$ e 79° também pode-se constatar o sistema do Co_3O_4 (arquivo de dados JCPDS 074-1657).

As figuras abaixo apresentam os difratogramas dos catalisadores de cobre:

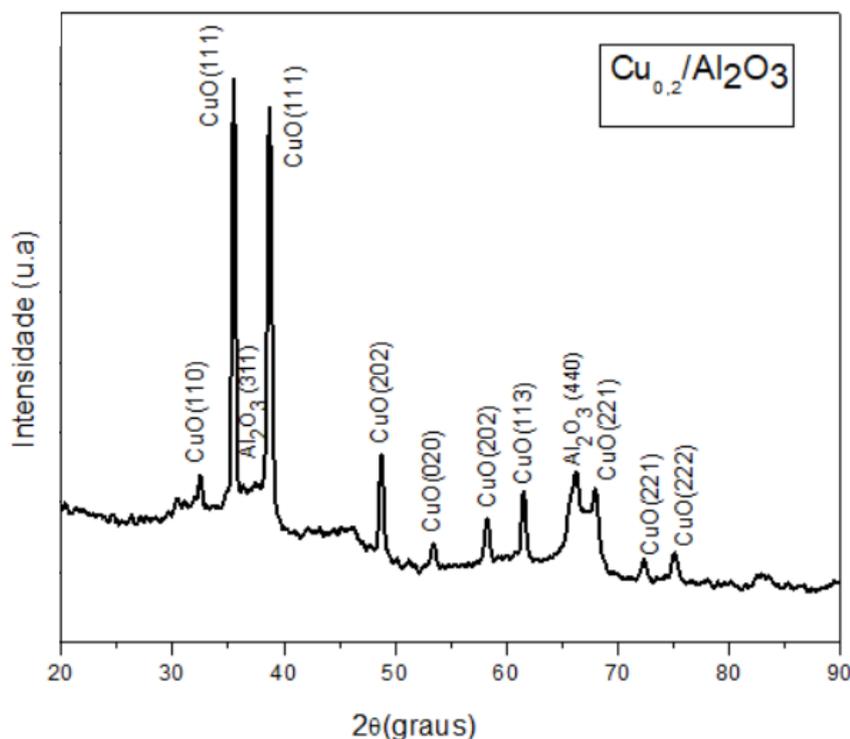


Figura 7. Difratograma para o catalisador $\text{Cu}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_3$.

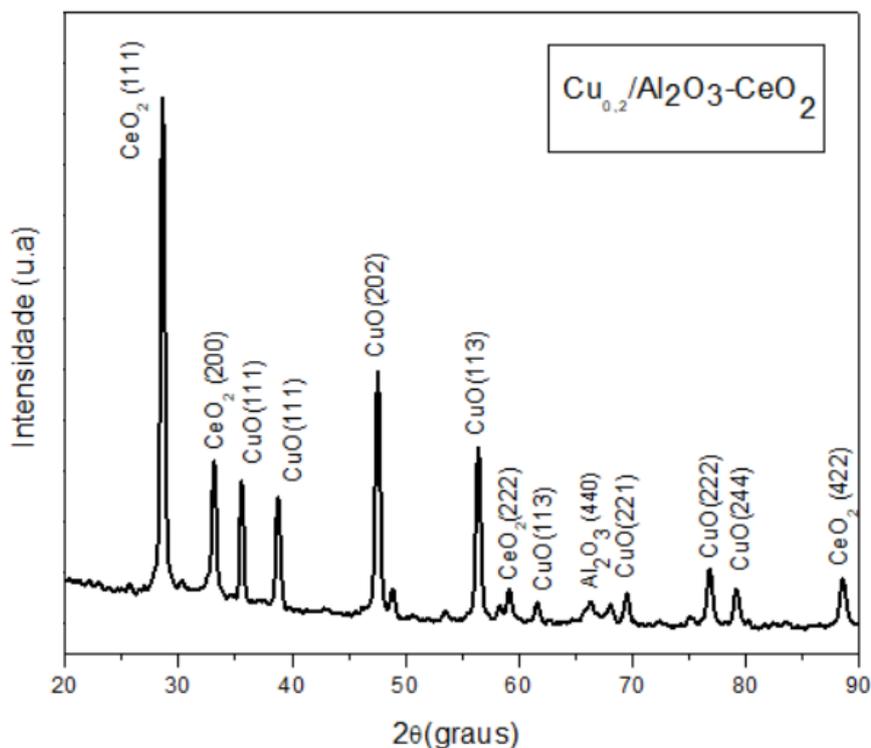


Figura 8. Difratoograma do catalisador $\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

Para o $\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$, os picos em $2\theta = 37^\circ$ e 66° são característicos da estrutura da alumina (arquivo de dados JCPDS 074-2206). Os picos em $2\theta = 32^\circ, 36^\circ, 48^\circ, 53^\circ, 57^\circ$ e $62^\circ, 67^\circ, 72^\circ$ e 75° podem ser atribuídos ao sistema cristalino do CuO (arquivo de dados JCPDS 080-1916). Com relação ao $\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, nota-se um pico de grande intensidade em $2\theta = 28^\circ$, confirmando a presença CeO_2 . Os picos em $2\theta = 33^\circ, 59^\circ$ e 88° também remetem ao óxido de cério (CeO_2) (arquivo de dados JCPDS 075-0076). Já os picos em $2\theta = 35^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 57^\circ, 77^\circ$ e 79° referem-se as fases do cristalito do CuO (arquivo de dados JCPDS 074-2206).

5.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas para as análises termogravimétricas dos catalisadores sintetizados estão representadas nas figuras a seguir.

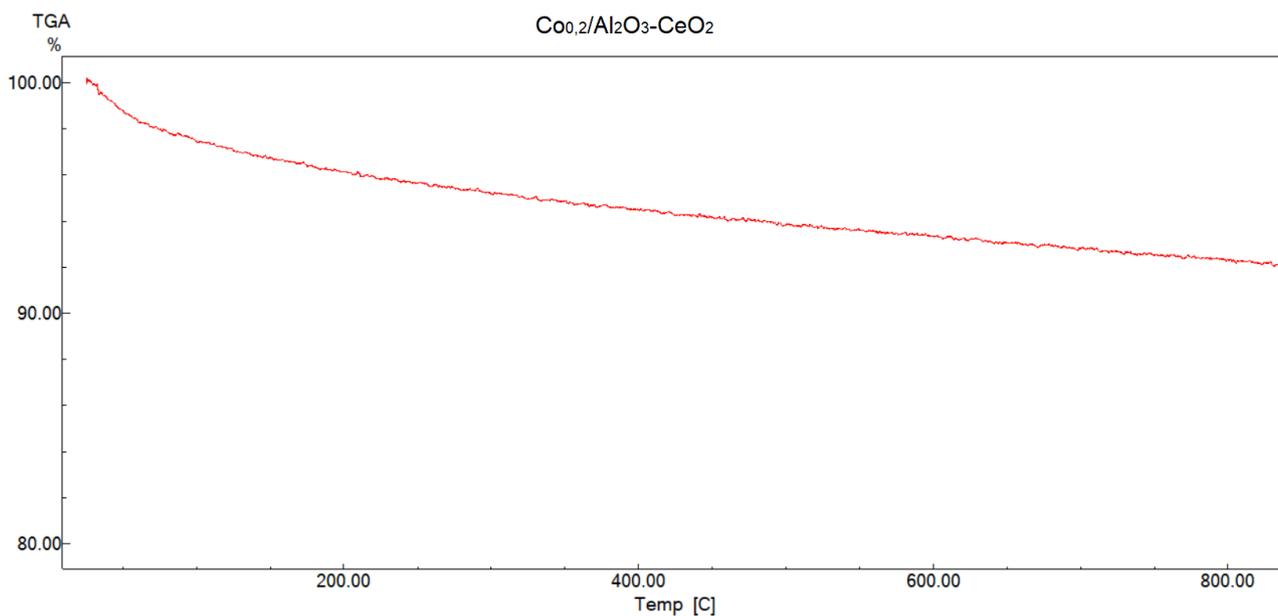
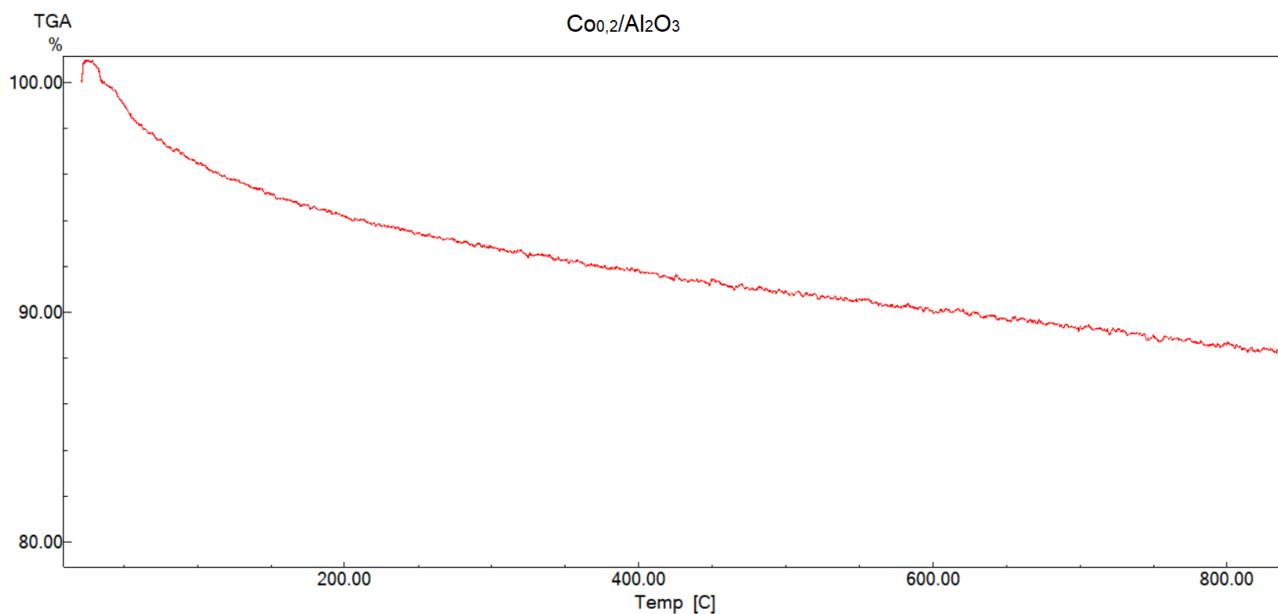


Figura 9. Análises de TGA para os catalisadores de $\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_3$ (acima) e $\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (abaixo).

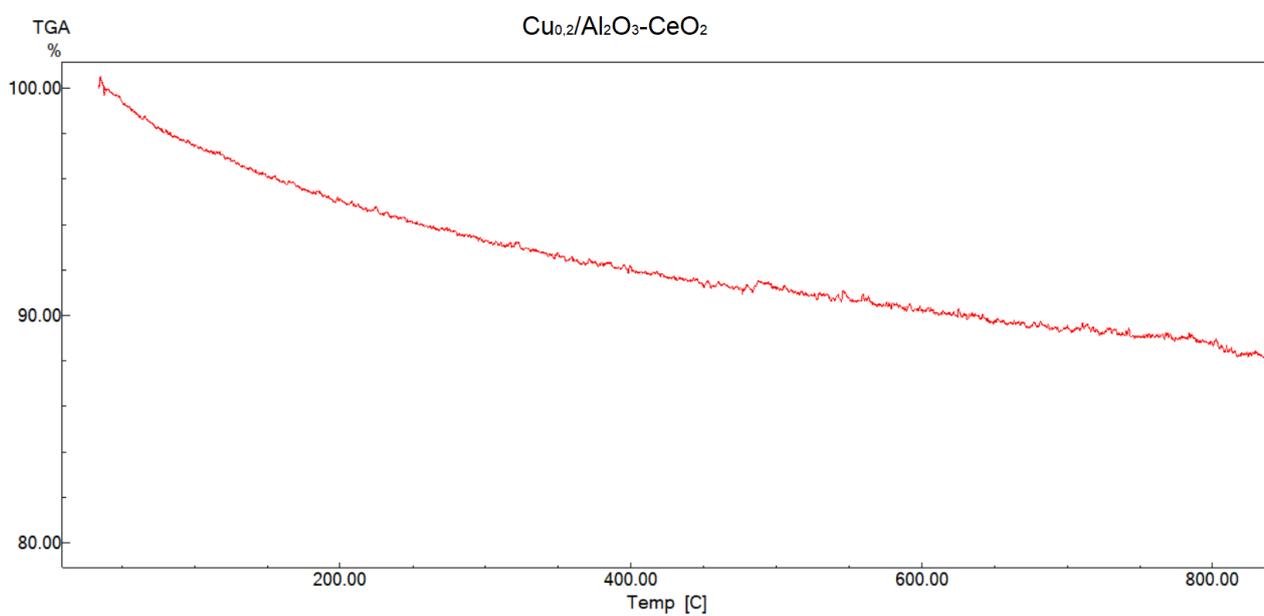
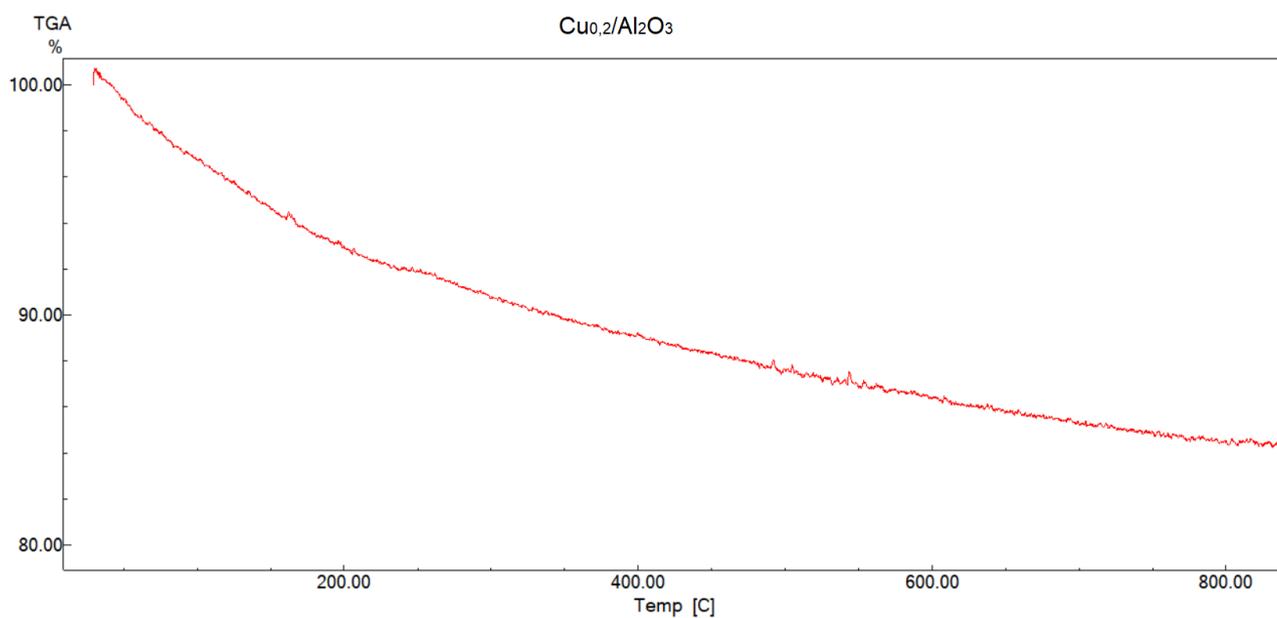


Figura 10. Análises de TGA para os catalisadores de $\text{Cu}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_3$ (acima) e $\text{Cu}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (abaixo).

Os dados coletados através das curvas de TGA estão resumidos na tabela a seguir:

Tabela 3. Perdas de massa dos catalisadores até a temperatura de 800°C.

Catalisador	Perda de massa (%)
$\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	14,81
$\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	10,66
$\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	10,42
$\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	6,46

Os termogramas das análises de TGA foram gerados através do software TA 60 2.20. Houve um declínio constante porém suave de massa, com perdas variando entre 6 e 14%. Esta perda não muito significativa pode advir de parâmetros intrínsecos ao equipamento, como a linha de base. Pode estar relacionada também com o desprendimento de moléculas de água de hidratação, que são constituintes da estrutura dos catalisadores.

5.4 Adsorção e dessorção de N_2 (BET)

5.4.1 Parâmetros estruturais dos catalisadores:

Tabela 4. Características estruturais dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	Área Superficial (m^2g^{-1})	Volume do poro (cm^3g^{-1})	Diâmetro do poro(Å)
$\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	180,72	0,34	75,64
$\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	884,16	0,34	86,41
$\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	122,01	0,22	72,12
$\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	80,10	0,16	81,24

Houve um aumento exacerbado no valor da área superficial do catalisador de cobre e alumina quando adicionado do promotor óxido de cério. Como geralmente o esperado é que a área superficial do suporte diminua quando é adicionado uma partícula metálica, algumas observações podem ser feitas para tentar elucidar este aumento inesperado. Os

poros não foram preenchidos depois que foi adicionado o óxido de cério e também estes poros que previamente poderiam possuir um elevado valor de diâmetro, possivelmente foram recobertos por partículas do promotor (CeO_2). O somatório da área superficial destas partículas acresceu a área do sistema como um todo. Estas especulações desconsideram um improvável, mas possível erro do equipamento, uma vez a análise foi repetida obtendo-se o mesmo resultado.

Para os outros catalisadores, a partir do valor da área da alumina comercial empregada na síntese, pode-se constatar o preenchimento dos poros do suporte pelos óxidos dos respectivos metais, uma vez que a alumina empregada possui área superficial de $335 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Houve um decréscimo adicional desta área no catalisador $\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ em que foi utilizado o óxido de cério como promotor, indicando também o recobrimento dos poros por parte deste óxido.

Em geral, o valor de diâmetro dos poros são característicos de materiais mesoporosos ($20 < \Omega < 500 \text{ \AA}$).

5.4.2 Isotermas de adsorção-dessorção:

Na figura abaixo estão representadas as isotermas para os quatro catalisadores sintetizados. De acordo com o formato das curvas, pode-se inferir que todos os catalisadores apresentam isoterma do tipo IV, com histerese do tipo H1. Estas informações indicam uma condensação capilar nos poros, onde o adsorvido (N_2) está no estado líquido. A histerese do tipo H1 é típica de materiais porosos com aglomerados rígidos e partículas esféricas e uniformes.¹⁶

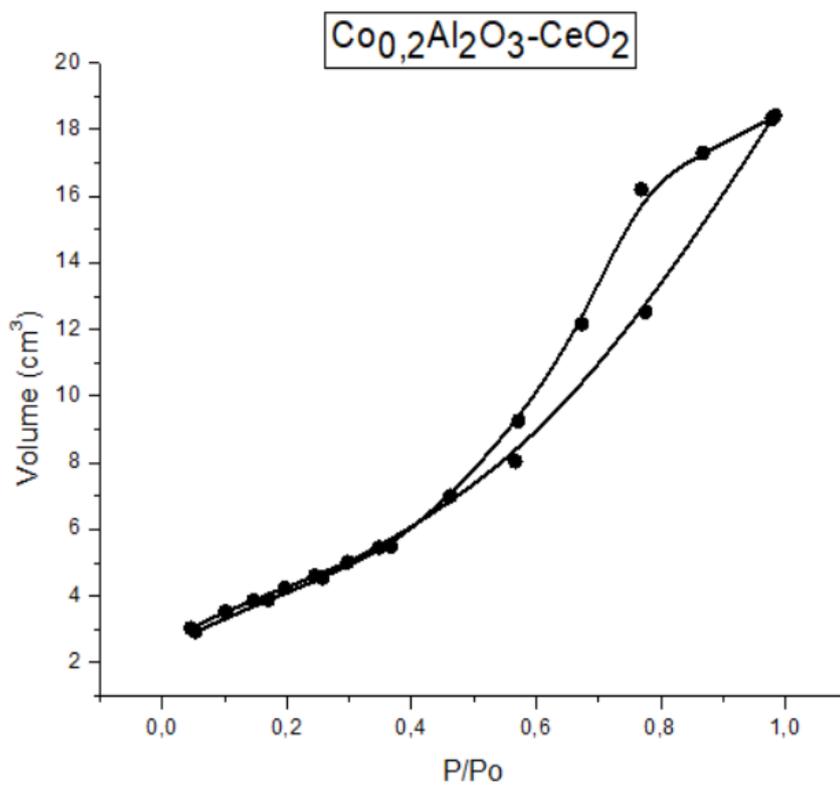
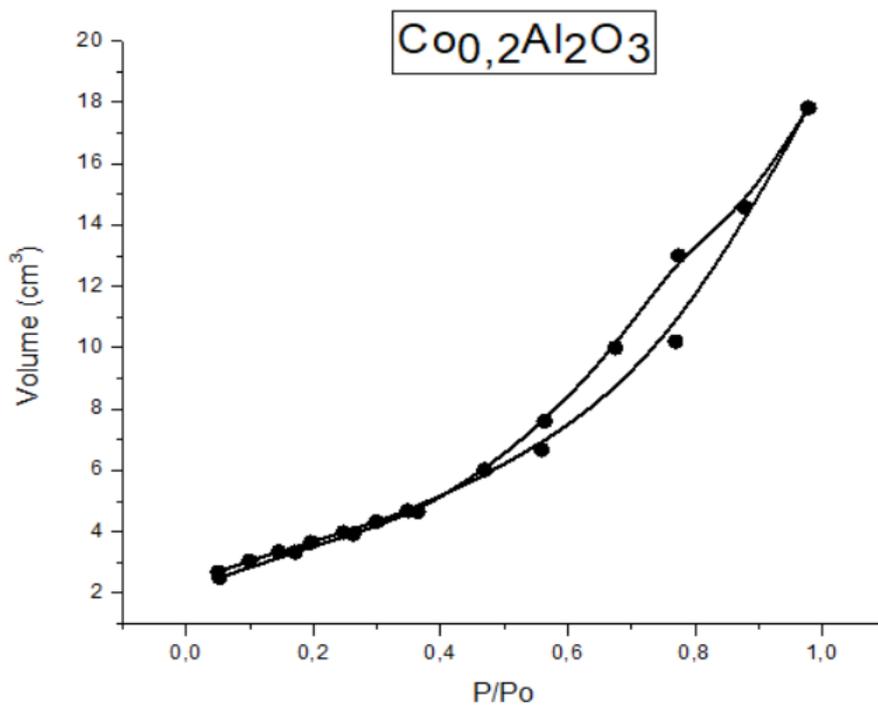


Figura 11. Isothermas de adsorção para os catalisadores Co_{0,2}/Al₂O₃ e Co_{0,2}/Al₂O₃-CeO₂.

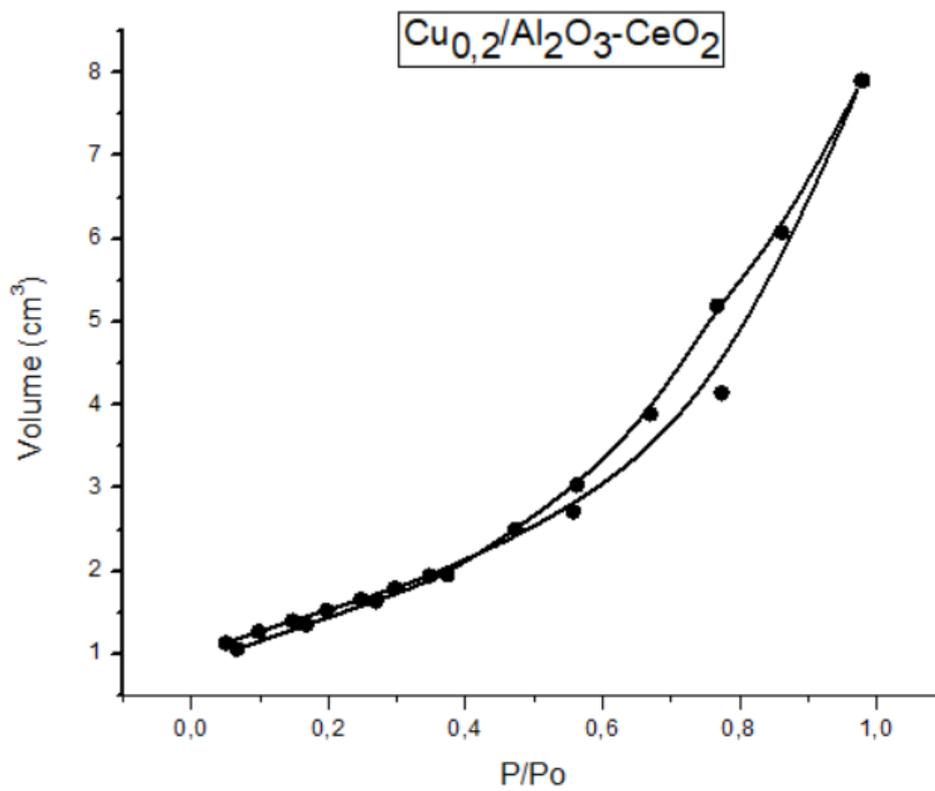
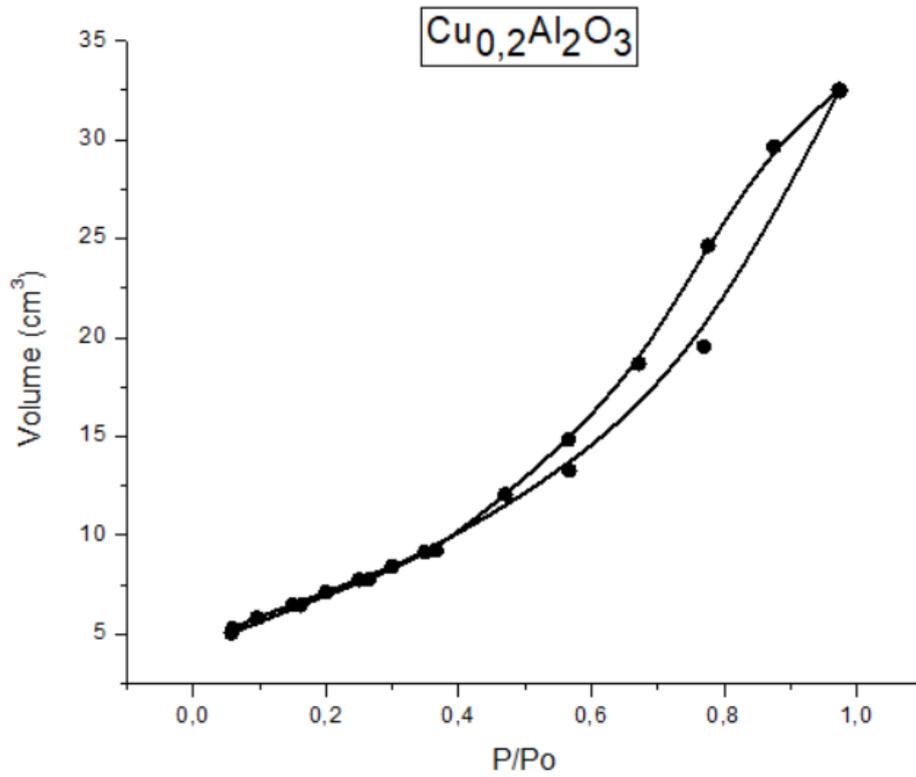


Figura 12. Isothermas de adsorção para os catalisadores Cu_{0,2}/Al₂O₃ e Cu_{0,2}/Al₂O₃-CeO₂.

5.5 Cromatografia gasosa (GC) e tratamento dos resíduos gerados no procedimento experimental

Os resíduos gerados pelas reações de oxidação do benzeno e tolueno foram coletados e analisados por meio de cromatografia gasosa. Os respectivos tempos de retenção dos produtos e dos padrões esperados estão ilustrados a seguir:

Tempos de retenção em minutos das substâncias padrão:

Benzeno – 1,86 min

Tolueno – 2,00 min

Tabela 5. Tempo de retenção dos resíduos gerados para cada experimento com as respectivas porcentagens.

Catalisador	Tempo (min) de retenção e fração dos resíduos gerados de acordo com o reagente oxidado no experimento	
	Benzeno	Tolueno
$\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,86(82%)/2,00(16%)	1,99 (99,1%)
$\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - CeO_2	1,87 (86%)/1,80(11,9%)	1,99 (99,75%)
$\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,88(99,37%)	1,99 (97%)
$\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - CeO_2	1,86 (100%)	1,98(98%)

Espera-se em uma oxidação total que os produtos reacionais sejam gás carbônico e água. Através dos resultados encontrados, constatou-se que não ocorreu a oxidação de todo o reagente injetado, uma vez que o componente majoritário dos resíduos foi o próprio reagente.

Quanto aos constituintes do resíduo, observou-se que a formação de produtos advindos de uma oxidação parcial não foi significativa. Entretanto, na reação do $\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - CeO_2 com o benzeno, o resíduo gerado foi constituído de benzeno e mais outro composto desconhecido de acordo com os tempos de retenção coletados. Isso

denota uma provável oxidação parcial, ou a presença de alguma sujeira ou contaminação no sistema reacional.

Para a reação do $\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com o benzeno, os constituintes do resíduo foram benzeno e tolueno. A presença do tolueno não era esperada, sendo advinda de erro experimental, ocasionado pela não limpeza do tubo que injeta o reagente, já que a reação anterior havia sido realizada com o tolueno.

Todos os resíduos gerados no processo experimental foram descartados em recipiente específico e individualizados para coleta da empresa responsável pelo descarte final. Ademais, estes resíduos consistiam basicamente de benzeno e tolueno, não necessitando de tratamento adicional para o armazenamento.

6. CONCLUSÕES

Os catalisadores apresentaram considerável capacidade de oxidação do benzeno e tolueno, com números mais expressivos para o benzeno. Houve um aumento na eficiência dos dois catalisadores em que foi adicionado o óxido de cério (CeO_2). Particularmente, o $\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ foi o mais eficaz na conversão, com mais de 90% para a oxidação do benzeno.

Os resultados de DRX indicaram que a adição do promotor óxido de cério (CeO_2) tornou a estrutura dos catalisadores mais cristalina. As análises de BET mostraram o preenchimento dos poros do suporte pelo óxido metálico através da redução da área superficial específica do suporte. Os ensaios de TGA indicaram uma grande estabilidade em todos os catalisadores mesmo em elevadas temperaturas.

A análise de cromatografia gasosa (GC) dos resíduos revelou que a maioria dos catalisadores foram capazes de performar a oxidação total dos reagentes, onde a porcentagem de produtos secundários não foi significativa. Uma posterior investigação possível de ser aplicada para um melhor detalhamento da natureza química dos produtos reacionais seria utilizar a técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GC-MS) e infravermelho (IV).

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que a oxidação de compostos orgânicos voláteis como o benzeno e tolueno através de catalisadores de metais de transição é uma área promissora e com pleno desenvolvimento.

7. REFERÊNCIAS

¹OLIVEIRA, N. A.; **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Níquel Suportados em Sílica Mesoporosa Altamente Ordenada para Hidrogenação de Óleos Vegetais.** Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2008.

²CHOPEY, N. P., **Handbook of Chemical Engineering Calculations**, 2004, McGraw-Hill: New York.

³MEZALIRA, Z. D.; **Preparação e Caracterização de Catalisadores para a Obtenção de Hidrogênio e Materiais de Carbono Nanoestruturado.** Tese (Doutorado em Físico-Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

⁴BALZER, R. **Síntese E Caracterização De Catalisadores Óxidos Metálicos Para Oxidação Catalítica Total De Btx (Benzeno, Tolueno E Orto-Xileno) E Transformação Química De Monoterpenos 2014 (Doutorado em Química).** Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC 2014.

⁵AUROUX, A.; GERVASINI, A. **Infrared spectroscopic study of the acidic character of modified alumina surfaces.** Adsorption Science & Technology, v. 21, n. 8, p. 721-737, 2003.

⁶GLEITER, H. **Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure.** Acta Materialia, v. 48, n. 1, p. 1-29, 2000.

⁷LODZIANA, Z.; NORSEKOV, J. K.; STOLTZE, P. **The stability of the hydroxylated (0001) surface of alpha-Al₂O₃.** Journal of Chemical Physics, v. 118, n. 24, p.11179-11188, 2003.

⁸CENTENO, M. A. et al. **Catalytic combustion of volatile organic compounds on Au/CeO₂/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ catalysts.** Applied Catalysis a-General, v. 234, n. 1-2, p. 65-78, 2002.

⁹HOLMGREN, A.; ANDERSSON, B. **Oxygen storage dynamics in Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts**. *Journal of Catalysis*, v. 178, n. 1, p. 14-25, 1998.

¹⁰AGUERO, F. N. et al. **Catalytic combustion of volatile organic compounds in binary mixtures over MnOx/Al₂O₃ catalyst**. *Applied Catalysis B-Environmental*, v. 91, n. 1-2, p. 108-112, 2009.

¹¹TODOROVA, S. et al. **Co₃O₄+ CeO₂/SiO₂ Catalysts for n-Hexane and CO Oxidation**. *Catalysis Letters*, v. 129, n. 1-2, p. 149-155, 2009.

¹²WU, H. J. et al. **Catalytic oxidation of benzene, toluene and p-xylene over colloidal gold supported on zinc oxide catalyst**. *Catalysis Communications*, v. 12, n. 10, p.859-865, 2011.

¹³KASPER, Dennis L. *et al. Harrison's Principles of Internal Medicine*, 16th ed., McGraw-Hill Professional, p. 618, 2004.

¹⁴STREICHER, H. Z.; GABOW, P. A.; MOSS, A.H.; KONO, D.; KAEHNY, W. D. (1981). **"Syndromes of toluene sniffing in adults"**. *Annals of Internal Medicine*.94(6): 758–62.

¹⁵CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise**. 1 ed. São Paulo Editora Moderna, 1981.

¹⁶GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface area and Porosity**. London: Academic Press, 1982.

¹⁷KIRCHNEROVA, J.; ALIFANTI, M.; DELMON, B. **Evidence of phase cooperation in the LaCoO₃-CeO₂-Co₃O₄ catalytic system in relation to activity in methane combustion**. *Applied Catalysis a-General*, v. 231, n. 1-2, p. 65-80, 2002.

¹⁸KIRCHNEROVA, J.; KLVANA, D. **Design criteria for high-temperature combustion catalysts**. *Catalysis Letters*, v. 67, n. 2-4, p. 175-181, 2000.