



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**MAYARA DE SOUSA OLIVEIRA MAGALHÃES**

**HIDROXIAPATITAS DE FERRO E COBRE: APLICAÇÕES NA REDUÇÃO  
CATALÍTICA DE ÓXIDO DE NITROGÊNIO E NA ADSORÇÃO DE MOLÉCULAS  
AROMÁTICAS HETEROCÍCLICAS**

**FORTALEZA**

**2020**

MAYARA DE SOUSA OLIVEIRA MAGALHÃES

HIDROXIAPATITAS DE FERRO E COBRE: APLICAÇÕES NA REDUÇÃO  
CATALÍTICA DE ÓXIDO DE NITROGÊNIO E NA ADSORÇÃO DE MOLÉCULAS  
AROMÁTICAS HETEROCÍCLICAS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção Título de Doutor em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Elisane Longhinotti.

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

M167h Magalhães, Mayara de Sousa Oliveira.  
Hidroxiapatitas de Ferro e Cobre : aplicações na redução catalítica de óxido de nitrogênio e na adsorção de moléculas aromáticas heterocíclicas / Mayara de Sousa Oliveira Magalhães. – 2020.  
116 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2020.

Orientação: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.

1. Hidroxiapatita. 2. SCR-NH3. 3. Adsorção. 4. Simulação Monte Carlo. I. Título.

CDD 540

---

MAYARA DE SOUSA OLIVEIRA MAGALHÃES

HIDROXIAPATITAS DE FERRO E COBRE: APLICAÇÕES NA REDUÇÃO  
CATALÍTICA DE ÓXIDO DE NITROGÊNIO E NA ADSORÇÃO DE MOLÉCULAS  
AROMÁTICAS HETEROCÍCLICAS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção Título de Doutor em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em: 29/11/2019.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Elisane Longhinotti (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Antoninho Valentini  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo  
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

---

Prof. Dr. Tiago Pinheiro Braga  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

A minha família por todo o suporte,  
confiança e incentivo diários aos estudos.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por me guiar em busca da concretização dos meus objetivos.

Aos meus pais, Ivan e Margarida, pela dedicação constante em busca de uma boa educação e por todo amor e carinho.

Ao meu amado esposo, Guilherme Augusto, pelo companheirismo, desde o estudo para a entrada no programa de Doutorado, incentivo constante, discussões/sugestões valiosas e ajuda no desenvolvimento de experimentos e, acima de tudo, pelo excelente pai, principalmente quando estive ausente para desenvolver esta pesquisa.

Aos meus filhos, Gabriela e Luiz Guilherme, que, apesar de tão pequenos, mostraram-se compreensíveis e solidários com minha ausência em suas brincadeiras e finais de semanas.

Ao meu irmão Ivan e cunhada Laís, pelas palavras de incentivo e disponibilidade de sempre que me permitiram conciliar as idas à UFC, almoço e retornos a Quixadá, sempre me acompanhando.

A minha segunda família, Gorete, Guilherme (em memória), Zilma e cunhados pelo incentivo, apoio e suporte dados em nossa estadia em Fortaleza, principalmente por toda atenção e carinho com meus filhos.

A profa. Dra. Elisane Longhinotti pela orientação, dedicação, palavras de incentivo e confiança a mim concedida. Pelas suas valiosas contribuições dadas para a elaboração e conclusão deste trabalho.

Ao prof. Dr. Rinaldo Araújo, pela co-orientação tão importante para o desenvolvimento desta pesquisa, por me ajudar sempre nos meus numerosos questionamentos e pela dedicação, respeito, profissionalismo e amizade.

Aos colegas do Laboratório LABMA, em especial Adriano, Pedro e Jéssica pelo apoio na execução de análises de caracterização e pelas valiosas contribuições nas discussões dos resultados.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia Química (LTQ), em especial Amanda, Monique, Jéssica, Tobias, Lucas Angelim, Marlon e Hermes pelo apoio na execução do trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Química da UFC pela oportunidade, e em especial ao Laboratório de Tecnologia Química do IFCE que abriu as portas para execução deste trabalho.

A todos os professores do Departamento de Química, Física e Engenharia Química da UFC, por contribuir para a realização de análises de caracterização tão importantes para os resultados deste trabalho. Agradeço em especial ao Prof. Norberto pelos resultados dos estudos teóricos.

Aos meus amigos e companheiros de trabalho do IFCE/Quixadá pelo apoio e incentivo para o desenvolvimento deste trabalho.

A Banca examinadora de pelas valiosas contribuições dadas para a elaboração e conclusão deste trabalho.

Ao JBCS por ter concedido o Copyright & Permissions do artigo: Oliveira MS, Costa SN, Monteiro NKV, Neto PL, Magalhães, G.A., Diógenes ICN, Araújo RS, Longhinotti, E.; Experimental and Computational Studies of the Adsorption of Furan, Pyrrole, and Thiophene on Hydroxyapatites in a Single and Ternary Component; J. Braz. Chem. Soc. 2019, 30(11), 2367-2375.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.” (José de Alencar).



## RESUMO

A Hidroxiapatita (Hap) tem sido amplamente utilizada como alternativa em aplicações como biocerâmica, catalisador e como adsorvente na descontaminação de solo e água devido à sua interação com cátions e ânions no processo de adsorção/troca iônica. Além disso, devido à excelente estabilidade, a hidroxiapatita aceita facilmente substituintes iônicos em sua estrutura. Deste modo, este trabalho tem como objetivo preparar, caracterizar e avaliar hidroxiapatitas dopadas com cobre e ferro em estudos para aplicações na redução catalítica seletiva de NO usando NH<sub>3</sub> como agente redutor, e na adsorção em meio líquido de tiofeno, pirrol e furano. As hidroxiapatitas, pura e contendo cobre e ferro, foram obtidas pelo método da precipitação. A caracterização foi realizada pelas técnicas de EAA, MEV, FTIR, DRX, Mössbauer, UV-VIS sólido, BET, acidez por adsorção de piridina e TG. A eficiência da conversão catalítica do NO foi determinada em uma unidade catalítica laboratorial a partir de uma exaustão simulada de um veículo a diesel contendo 1000 ppm de NO, 1000 ppm de NH<sub>3</sub> e 2,5% de O<sub>2</sub> (vol.) com balanço em He. A estabilidade dos catalisadores foi avaliada na presença de H<sub>2</sub>O (10% vol.) e/ou SO<sub>2</sub> (50 ppm). Nos estudos adsortivos foram realizados testes de equilíbrio e cinéticos de adsorção. Os dados de equilíbrios receberam tratamento matemático segundo as isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips. Os resultados cinéticos foram modelados segundo equações de difusão de Weber e Moris e de pseudo 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordens. Simulação computacional tipo Monte Carlo e DFT foram utilizados para entender o mecanismo do equilíbrio de adsorção sobre as Hap. Os resultados mostram após impregnações teores de 1,5 a 6,5% de metal (Cu ou Fe) e esta incorporação praticamente não afetou a estrutura dos materiais. Os estudos para a SCR-NH<sub>3</sub> mostraram que a matriz pura da hidroxiapatita não possui atividade catalítica, já os materiais dopados com as maiores razões molares Ca/Metal (9) alcançaram cerca de 90% de conversão a 400 oC. O material contendo cobre mostrou-se o mais promissor no processo catalítico e estável na presença de SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. No equilíbrio de adsorção, a 27 °C, o modelo de Sips foi o que melhor estimou as capacidades adsortivas para os materiais avaliados. Na cinética de adsorção o modelo de pseudo 1<sup>a</sup> ordem foi o que melhor descreveu os resultados experimentais. A simulação Monte Carlo mostrou que, nos sistemas monocomponentes, a repulsão eletrostática desfavoreceu a eficiência de adsorção das moléculas aromáticas heterocíclicas estudadas, enquanto que no sistema ternário o fenômeno do transporte de massa das moléculas de furano, pirrol e tiofeno no solvente deve ser levado em consideração. Em geral, a ordem de atividade catalítica e adsortiva foi do tipo: HapCu  $\approx$  HapFe > Hap.

**Palavras-chave:** Hidroxiapatita. SCR-NH<sub>3</sub>. Adsorção. Simulação Monte Carlo.

## ABSTRACT

Hydroxyapatite (Hap) has been widely used as an alternative in applications such as bioceramics, catalysts and adsorbents for soil and water decontamination due to its interaction with cations and anions in the process of adsorption/ion exchange. In addition, due to its excellent stability hydroxyapatite readily accepts ionic replacements in its structure. This work aims to prepare, characterize and evaluate copper and iron-doped hydroxyapatites in studies for selective catalytic reduction of NO using NH<sub>3</sub> as a reducing agent, in addition to studying the adsorption of thiophene, pyrrole and furan in a liquid medium. The hydroxyapatites, both pure and doped with copper and iron, were obtained by the precipitation method. The characterization was performed by the techniques of FAAS, MEV, FTIR, DRX, Mössbauer, solid UV/VIS, BET, TG, and acidity by adsorption of pyridine. The catalytic conversion efficiency of NO was determined in a laboratory catalytic unit from a simulated diesel vehicle exhaust containing 1000 ppm NO, 1000 ppm NH<sub>3</sub> and 2.5% O<sub>2</sub> (vol.) He balanced. The stability of the catalysts was evaluated in the presence of SO<sub>2</sub> (50 ppm) and/or H<sub>2</sub>O (10 vol%). In the adsorption studies, equilibrium and adsorption kinetics tests were performed. The equilibrium data received mathematical treatment according to the isotherms of Langmuir, Freundlich and Sips. The kinetic results were modeled according to Weber and Moris and pseudo 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> order diffusion equations. After impregnations results showed contents of 1.5 to 6.5% of metal (Cu or Fe), and this incorporation barely affected the materials structure. NH<sub>3</sub>-SCR studies showed that the metal-free hydroxyapatite matrix had no catalytic activity, whereas materials doped with the highest Ca/Metal (9) molar ratios reached about 90% conversion at 400 °C. The material containing copper was the most promising one in the catalytic process and stable in the presence of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. In the adsorption equilibrium, the Sips model was the one that best estimated the adsorption capacities for the evaluated materials. In the adsorption kinetics tests, the pseudo first order model was the one that best described the experimental results. The Monte Carlo simulation showed that, in the single component systems, electrostatic repulsion disfavored the efficiency of adsorption of the heterocyclic aromatic molecules studied, whereas in the ternary system the phenomenon of mass transport of molecules of furan, pyrrole and thiophene in the solvent must be taken into consideration. In both processes the order of catalytic and adsorptive activity was of the type: HapCu  $\approx$  HapFe > Hap.

**Keywords:** Hydroxyapatite. NH<sub>3</sub>-SCR. Adsorption. Monte Carlo Simulation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Categoria dos compostos orgânicos contendo enxofre do petróleo.....	20
Figura 2 -	Compostos nitrogenados presentes no óleo diesel.....	21
Figura 3 -	Representação de um conversor catalítico SCR-NH <sub>3</sub> . ....	25
Figura 4 -	Representação esquemática do procedimento de síntese das hidroxiapatitas.....	41
Figura 5 -	Representação esquemática do sistema de adsorção de piridina utilizado neste trabalho. ....	45
Figura 6 -	Representação da SCR-NH <sub>3</sub> de NO utilizando hidroxiapatita como catalisador .....	46
Figura 7 -	Unidade catalítica laboratorial (UCL) para os ensaios de SRC-NH <sub>3</sub> de NO usando hidroxiapatitas como catalisadores.....	48
Figura 8 -	Estruturas químicas do Thi (a), Pyr (b) e Fur (c).....	49
Figura 9 -	Hidroxiapatitas sintetizadas Hap (A), HapCu(B) e HapFe(C), pós calcinação a 550 °C.....	52
Figura 10 -	Micrografias eletrônicas de varredura e espectro EDS correspondente das amostras HapFe (5.5) e HapCu (6.3) .....	55
Figura 11 -	Espectro do infravermelho (ATR- FTIR) das hidroxiapatitas, Hap, HapFe, e HapCu após calcinação a 550 °C. Copyright & Permissions para os materiais Hap, HapCu(6.3) e HapFe(5.5) pode ser encontrada no Anexo B. ....	56
Figura 12 -	DRX das hidroxiapatitas, Hap, HapFe, e HapCu, após calcinação a 550 °C. Copyright & Permissions para Hap, HapCu(6.3) e HapFe(5.5) pode ser encontrada no Anexo B.....	57
Figura 13 -	Espectro de Mössbauer para as amostras HapFe(3.1) e HapFe(5.5) a temperatura ambiente.....	58
Figura 14 -	Espectro UV-VIS das hidroxiapatitas, Hap, HapFe e HapCu após calcinação a 550 °C.....	60
Figura 15 -	Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> a 77K para as hidroxiapatitas sintetizadas após calcinação a 500 °C. Copyright & Permissions para Hap, HapCu(6.3) e HapFe(5.5) pode ser encontrada no Anexo B. ....	61

Figura 16 -	Distribuição de diâmetro de poros a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para as hidroxiapatitas.....	63
Figura 17-	Espectros no infravermelho da piridina adsorvida nas hidroxiapatitas: Hap, HapFe(5.5) e HapCu(6.3). .....	65
Figura 18 -	Curvas termogravimétricas (TG) das hidroxiapatitas estudadas, sob vazão de ar sintético, de 45 mL min <sup>-1</sup> , com razão de aquecimento de 10 oC min <sup>-1</sup> .....	67
Figura 19 -	Conversão de NO sobre as hidroxiapatitas sintetizadas HapCu (A) e HapFe (B). Condições Experimentais: massa de catalisador de 400 mg; composição gasosa: 1000 ppm NO, 1000 ppm NH <sub>3</sub> , and 2.5 vol.% O <sub>2</sub> (balanceados em He), fluxo de gases 150 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> e GHSV = 48000 h <sup>-1</sup> . .....	69
Figura 20 -	Testes de estabilidade na SCR-NH <sub>3</sub> de NO para as hidroxiapatitas HapFe e HapCu. Condições Experimentais: massa de catalisador de 400 mg; composição gasosa: 1000 ppm NO, 1000 ppm NH <sub>3</sub> , e 2.5 vol.% O <sub>2</sub> , 10 % vol. de vapor de H <sub>2</sub> O (balanceados em He), fluxo de gases 150 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> e GHSV = 48000 h <sup>-1</sup> . .....	71
Figura 21 -	Testes de estabilidade das hidroxiapatitas HapCu (a) HapFe (b) na SCR-NH <sub>3</sub> . Condições: massa de catalisador 400 mg; composição gasosa: 1000 ppm NO, 1000 ppm NH <sub>3</sub> , 2,5 vol % O <sub>2</sub> , 10% H <sub>2</sub> O (balanceados em He) e 100 ppm SO <sub>2</sub> , fluxo de gases 150 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> e GHSV = 48000 h <sup>-1</sup> . .....	72
Figura 22 -	Esquema reacional da SCR-NH <sub>3</sub> de NO em Hap contendo íon metálico (M = Cu <sup>2+</sup> e Fe <sup>3+</sup> ). .....	76
Figura 23 -	O mecanismo da reação SCR-NH <sub>3</sub> Lagmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal. .	77
Figura 24 -	Isoterma de adsorção em sistema monocomponente para Pirrol (A), Tiofeno (B) e Furano (C) sob os adsorventes Hap, HapFe e HapCu, T = 27°C. Copyright & Permissions pode ser encontrado no Anexo B. ....	78
Figura 25 -	Isotermas de adsorção em sistema ternário para pirrol, tiofeno e furano sobre as hidroxiapatitas: Hap (A), HapFe(5.5) (B) e HapCu(6.3) (C). T = 27°C. Copyright & Permissions pode ser encontrado no Anexo B. ....	79
Figura 26 -	Cinética de adsorção em sistema monocomponente a 298K do pirrol, tiofeno e furano sobre as hidroxiapatitas: Hap, HapFe(5.5) e HapCu(6.3). C <sub>0</sub> = 50 mg/L. Copyright & Permissions pode ser encontrado no Anexo B. ....	82

Figura 27 -	Cinética de adsorção em sistema ternário a 298 K do pirrol, tiofeno e furano sobre as hidroxiapatitas: Hap, HapFe(5.5) e HapCu(6.3). $C_0 = 50$ mg/L. Copyright & Permissions pode ser encontrado no Anexo B. ....	83
Figura 28 -	Plots lineares do modelo de Difusão intrapartícula para Fur, Py e Thi, sob as hidroxiapatitas sintetizadas, em sistema monocomponete e ternário. Copyright & Permissions pode ser encontrado no Anexo B. ....	86
Figura 29 -	Cálculo dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO (A) e vetores dipolos (B) para Fur, Pyr e Thi. Copyright & Permissions pode ser encontrado no Anexo B. ....	87
Figura 30 -	Plots da variação de energia ( $\Delta E$ ) dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO para Pyr, Fur e Thi. Copyright & Permissions pode ser encontrado no Anexo B. ....	88
Figura 31 -	Orientação preferencial de (a) Fur, (b) Pyr, e (c) Thi em sistema monocomponente e (d) Fur + Pyr + Thi em sistema ternário para a superfície da Hap (001) e na presença de isoctano como solvente usando o campo de força Dreiding. Copyright & Permissions pode ser encontrado no Anexo B. ....	90
Figura 32 -	Distribuição dos plots das energias de adsorção em isoctano calculadas via simulação Monte Carlo para Fur (a), Pyr (b), e Thi (c) em sistema monocomponente e em sistema ternário (d), usando campo de força Dreiding. ....	92
Figura 33 -	Interação entre a Hap e os adsorbatos (Fur, Pyr e Thi) em isoctano segundo modelagem molecular de Monte Carlo. Copyright & Permissions pode ser encontrado no Anexo B. ....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Reagentes utilizados nos estudos experimentais de síntese, catálise e adsorção.....	40
Tabela 2 -	Gases utilizados nos processos catalíticos de SCR-NH <sub>3</sub> de NO. ....	40
Tabela 3 -	Condições analíticas adotadas na determinação de metais por EAA. ....	42
Tabela 4 -	Modelos de isoterma e cinética de adsorção aplicados aos resultados dos processos adsortivos. Copyright & Permissions pode ser encontrada no Anexo B. ....	49
Tabela 5 -	Teor de metal incorporado nas hidroxiapatitas sintetizadas, obtidos por espectrofotometria de absorção atômica (EAA). ....	53
Tabela 6 -	Relação molar Ca/P nas hidroxiapatitas sintetizadas. ....	54
Tabela 7 -	Parâmetros de Mössbauer calculados a partir de espectros à temperatura ambiente. ....	59
Tabela 8 -	Parâmetros texturais para as hidroxiapatitas: Hap, HapFe e HapCu. ...	63
Tabela 9 -	Caracterização da acidez superficial das hidroxiapatitas: Hap, HapFe(5.5) e HapCu(6.3).....	66
Tabela 10 -	Porcentagem de perda de massa para as diferentes amostras, rampa de aquecimento de 10°C min <sup>-1</sup> até 1000 °C. ....	68
Tabela 11 -	Comparação da performance catalítica na reação de SCR-NH <sub>3</sub> para catalisadores de hidroxiapatita sintetizados por diferentes métodos.....	75
Tabela 12 -	Parâmetros das isotermas de adsorção do pirrol, furano e tiofeno sobre as hidroxiapatitas Hap, HapFe e HapCu em sistema monocomponente e ternário. Copyright & Permissions para os modelos de Langmuir e SIPs pode ser encontrado no Anexo B. ....	80
Tabela 13 -	Parâmetros da cinética de adsorção de furano, pirrol e tiofeno sob as hidroxiapatitas sintetizadas usando modelo de pseudo-primeira ordem em sistema monocomponente e ternário. Copyright & Permissions para o modelo de Pseudo 1 <sup>a</sup> ordem pode ser encontrado no Anexo B..	84
Tabela 14 -	Descritores da química quântica calculador para Fur, Pyr, e Thi usando B3LYP no conjunto de base 6-31G (d,p). Copyright & Permissions pode ser encontrado no Anexo B. ....	88

Tabela 15 - Média das energias de adsorção de acordo com Monte Carlo, em kcal mol<sup>-1</sup>, para o sistema monocomponente (ESC) e sistema ternário (ETC). Copyright & Permissions pode ser encontrado no Anexo B..... 91

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADS	Dessulfurização de combustíveis por adsorção
ANFAVEA	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APHA	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
ATR	Refletância Atenuada Total
BJH	Modelo de Barrett, Joyner e Halenda
CATCO	Catalisador comercial
CO	Monóxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Dporo	Diâmetro médio de poros
DRX	Difração de raios-X
EAA	Espectrofotometria de absorção atômica
EDS	Espectrometria por dispersão em energia de raios X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
H <sub>2</sub> S	Sulfeto de hidrogênio
Hap	Hidroxiapatita
HapCu	Hidroxiapatita contendo cobre
HapFe	Hidroxiapatita contendo ferro
HC	Hidrocarbonetos
HDN	Hidrodesnitrogenação
HDO	Hidrodesoxigenação
HDS	Hidrodessulfurização
HOMO	Orbital molecular de mais alta energia ocupado
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LRX	Laboratório de Raios-X
LTCM	Laboratório de Tecnologia e Ciência de Materiais
LTQ	Laboratório de Tecnologia Química
LUMO	Orbital molecular de mais baixa energia desocupado
MC	Simulação computacional de Monte Carlo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura



MoO <sub>3</sub>	Trióxido de molibdênio
MP	Materiais particulados
NCCs	Compostos contendo nitrogênio
NO <sub>x</sub>	Oxidos de nitrogênio
OMS	Organização Mundial da Saúde
P/P <sub>0</sub>	Pressão relativa
PM <sub>2.5</sub>	Material particulado fino
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PY	Piridina
A <sub>s</sub>	Área superficial específica segundo Brunauer, Emmett e Teller
SCCs	Compostos contendo enxofre
SCR	Redução catalítica seletiva
SCR-NH <sub>3</sub>	– Redução catalítica seletiva na presença de amônia
SO <sub>x</sub>	Óxidos de enxofre
TG-DTA	Análise Térmica de Termogravimetria e Termodiferencial
UCL	Unidade Catalítica Laboratorial
UHPLC	Ultra cromatógrafo a líquido de alta eficiência
US EPA	Departamento de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV-VIS	Ultravioleta-visível
V <sub>p</sub>	Volume específico de poro
WO <sub>3</sub>	Trióxido de tungstênio

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
2	<b>OBJETIVOS</b> .....	19
2.1	Objetivo geral .....	19
2.2	Objetivos específicos .....	19
3	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	20
3.1	Combustíveis fósseis e seus impactos.....	20
3.2	Emissões de NO <sub>x</sub> e o meio ambiental .....	23
3.2.1	<i>Redução Catalítica Seletiva na presença de NH<sub>3</sub> de NO<sub>x</sub> (SCR-NH<sub>3</sub>)...</i>	24
3.2.2	<i>Catalisador comercial versus SCR-NH<sub>3</sub>.....</i>	27
3.3	O Processo de adsorção na remoção de poluentes .....	29
3.4	Hidroxiapatita (Hap) .....	32
3.4.1	<i>Aplicação da Hap em processos catalíticos .....</i>	33
3.4.2	<i>Aplicação da Hap em sistema adsortivo .....</i>	35
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	40
4.1	Materiais .....	40
4.1.1	<i>Reagentes utilizados nos estudos de catálise e adsorção .....</i>	40
4.2	Síntese das Haps .....	41
4.3	Caracterização das Haps .....	41
4.3.1	<i>Composição química por absorção atômica.....</i>	41
4.3.2	<i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	42
4.3.3	<i>Difração de raios-X (DRX) .....</i>	42
4.3.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</i>	43
4.3.5	<i>Espectroscopia de Mössbauer .....</i>	43
4.3.6	<i>Reflectância difusa via espectroscopia no UV-VIS sólido.....</i>	43
4.3.7	<i>Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>.....</i>	44
4.3.8	<i>Acidez superficial por adsorção de Piridina.....</i>	44
4.3.9	<i>Análise Térmica (TG).....</i>	46
4.4	Ensaio catalítico.....	46
4.5	Ensaio Adsorção .....	48
4.6	Cálculos Computacionais .....	50
5	<b>RESULTADOS</b> .....	52
5.1	Síntese e Caracterização dos Materiais.....	52

5.1.1	<i>Composição química dos materiais</i> .....	52
5.1.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	54
5.1.3	<i>Análise estrutural via espectroscopia no infravermelho (FTIR)</i> .....	55
5.1.4	<i>Espectroscopia de Mössbauer</i> .....	58
5.1.5	<i>Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub></i> .....	61
5.1.7.	<i>Acidez superficial por adsorção de piridina</i> .....	64
5.1.8	<i>Análise Térmica de Termogravimetria (TG)</i> .....	67
5.2	<b>Ensaio Catalítico</b> .....	68
5.2.1	<i>Testes Standard</i> .....	68
5.2.2	<i>Efeito da adição de H<sub>2</sub>O e/ou SO<sub>2</sub> sobre a SCR-NH<sub>3</sub></i> .....	70
5.3	<b>Estudos Adsorptivos</b> .....	77
5.4	<b>Estudos Computacionais</b> .....	87
6	<b>CONCLUSÕES</b> .....	94
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	96
	<b>ANEXO A – CROMATOGRAMA OBTIDO COM A INJEÇÃO DE 10 ML DE UMA SOLUÇÃO MIX DE PIRROL, FURANO E TIOFENO (A) E CURVAS ANALÍTICAS DA SOLUÇÃO MIX DE PIRROL (A), FURANO (B) E TIOFENO (C) (0.5 TO 15 MG L<sup>-1</sup>), PREPARADOS A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO ESTOQUE DE 1000 MG L<sup>-1</sup> EM ISOCTANO (B). COPYRIGHT &amp; PERMISSIONS PODE SER ENCONTRADO NO ANEXO B. ....</b>	<b>113</b>
	<b>ANEXO B - COPYRIGHT &amp; PERMISSIONS PARA AS FIGURAS 11, 12, 15, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 E 33, TABELAS, 4, 12, 13, 14 E 15 E ANEXO A. ....</b>	<b>114</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A presença de poluentes atmosféricos em concentrações superiores às recomendadas pelos órgãos ambientais e pela Organização Mundial da Saúde (OMS) é causa de efeitos nocivos ao bem-estar e à saúde da população, além de resultar em impactos negativos para as outras espécies que habitam o planeta (SZWARC; BRANCO, 2014).

Os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e de enxofre (SO<sub>x</sub>) emitidos por fontes estacionárias e móveis continuam sendo importantes fontes de poluição do ar, pois contribuem para a chuva ácida, a depleção do ozônio, efeito estufa, etc. Assim, com regulamentações cada vez mais rígidas sobre as emissões de poluentes, moléculas orgânicas heterocíclicas como furano (Fur), pirrol (Pyr) e tiofeno (Thi) obtidas de cadeias petroquímicas também merecem destaque por estarem relacionadas a problemas de saúde e ambientais.

Neste contexto, vale destacar que no Brasil, em junho de 2019, somente a frota de veículos a diesel e gasolina totalizaram 55.552.374 veículos em circulação no país, dos quais 1.767.882 circularam apenas no estado do Ceará, sendo 499.593 em Fortaleza (DENATRAN, 2019). Estes números tornam cada vez mais importante a fiscalização da aplicação de normas relativas às emissões de poluentes veiculares, entre eles os NO<sub>x</sub>, monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), materiais particulados (MP), óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), entre outros, tendo visto a grandeza da frota de veículos existente atualmente.

A redução catalítica seletiva na presença de amônia (SCR-NH<sub>3</sub>) é considerada como um pós-tratamento eficaz para a emissão de NO<sub>x</sub>. Por ser um redutor seletivo, a amônia reage com os óxidos de nitrogênio, produzindo N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998; GAO *et al.*, 2013; PEREDA-AYO *et al.*, 2014; CHENG; BI, 2014; ZHAO *et al.*, 2017).

Desta forma, o desenvolvimento de um catalisador ativo e estável para a redução dos NO<sub>x</sub> (NO e NO<sub>2</sub>) derivados de motores a diesel e a gasolina é uma tarefa importantíssima e atualmente uma das pesquisas ambientais bastante investigada (SKALSKA; MILLER; LEDAKOWICZ, 2010; QIU *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2017; CASTELLANOS; MARIE, 2018).

Os catalisadores mais utilizados são baseados em pentóxido de vanádio suportado em óxidos como, por exemplo, o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ou V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009; FANG *et al.*, 2014; JIN *et al.*, 2016; QIU *et al.*, 2016; CASTELLANOS E MARIE, 2018). Embora o catalisador contendo vanádio tenha sido utilizado para abatimento de NO<sub>x</sub> provenientes de emissões veiculares desde 2005, este material tem alguns problemas relacionados a sua baixa estabilidade hidrotérmica, e é considerado tóxico do ponto de vista

ambiental e da saúde e de difícil descarte (TOUNSI *et al.*, 2011; JEMAL *et al.*, 2012; FANG *et al.*, 2014; CHENG; BI, 2014; JIN *et al.*, 2016; TANG; ZHANG; DONG, 2016; WANG *et al.*, 2019).

Sendo assim, o interesse na investigação e desenvolvimento de outros sistemas catalíticos avançaram. Os sistemas que mais tem sido estudados são os que operam com materiais zeolíticos contendo ferro e cobre (CAPEK *et al.*, 2007; PEREDA-AYO *et al.*, 2014; BACHER *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2016; SAZAMA *et al.*, 2016, SELLERI *et al.*, 2018). Destaca-se ainda os catalisadores de hidroxiapatita (Hap) que começaram a ser utilizados em processos de SCR-NH<sub>3</sub> em 2011 por Tounsi e colaboradores, mas ainda são pouco explorados.

Destaca-se ainda, o interesse da comunidade científica em estudar formas alternativas de redução de enxofre, nitrogênio e oxigênio de combustíveis, utilizando diversos materiais adsorventes, com atenção especial a materiais ecologicamente corretos, biocompatíveis e de baixo custo, como carvões ativados (HAN; LIN; ZHENG, 2014; AHMED; JHUNG, 2015; SALEH; DANMALIKI, 2016; SALEH *et al.*, 2017), zeólitas (DEGHAN; ANBIA, 2017; LIU; GUI; SUN, 2008; HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2004a e 2004b), óxidos metálicos (SUN; TATARCHUK, 2016; XU *et al.*, 2016) e estruturas organometálicas (SARKER *et al.*, 2018; KHAN; JHUNG, 2017; AHMED; JHUNG 2016; CHEN *et al* 2016).

Deste modo, hidroxiapatita (Hap), que é uma forma natural de apatita de cálcio, tem sido amplamente utilizada para a descontaminação de solo (BOISSON *et al.*, 1999; MIGNARDI *et al.*, 2012; HE *et al.*, 2013) e água (SANDRINE *et al.*, 2007), além de aplicabilidade como biocerâmica (SENA *et al.*, 2009), catalisador (FIHRI *et al.*, 2017) e adsorvente (LUSVARDI *et al.*, 2002; RAMAKRISHNAN *et al.*, 2016), devido a sua interação com os diversos cátions e ânions no processo de adsorção/troca iônica (SMICIKLAS *et al.*, 2006). Além disso, devido à excelente estabilidade, a hidroxiapatita aceita facilmente os substituintes iônicos em sua estrutura. Por exemplo, os íons Ca<sup>2+</sup> na estrutura Hap podem ser substituídos por um determinado íon, embora limitado pelo tamanho dos íons e razão molar Ca/metálico (VIEIRA *et al.*, 2018). As vacâncias criadas como resultado da substituição ajudam na adaptação das propriedades de Hap como adsorvente e catalisadores (CAMPISI; CASTELLANO; GERVASINI, 2018).

Neste trabalho, foram preparadas hidroxiapatitas dopadas com Cu<sup>2+</sup> (HapCu) e Fe<sup>3+</sup> (HapFe), para utilização como catalisadores de processo SCR-NH<sub>3</sub> de NO e como adsorventes para três moléculas heterocíclicas, pirrol, furano e tiofeno em sistemas monocomponentes e ternários, utilizando isoctano como solvente para simular combustíveis. Com o objetivo de

obter explicações sobre o comportamento de adsorção desses compostos heterocíclicos no HAP foram realizadas simulações Monte Carlo com foco nas configurações de adsorção mais estável, proporcionando, assim, suporte para a compreensão da estrutura molecular.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar a atividade catalítica de hidroxiapatitas dopadas com cobre e ferro na redução catalítica seletiva (SCR) de NO com NH<sub>3</sub> e na adsorção em fase líquida de compostos heterocíclicos aromáticos como furano, pirrol e tiofeno.

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar hidroxiapatitas dopadas com Cu e Fe para aplicações catalíticas e adsorptivas;
- Avaliar a atividade dos catalisadores preparados em unidade catalítica laboratorial (UCL) para a reação de SCR-NH<sub>3</sub> de NO, comparando-os ao catalisador comercial (CATCO) contendo vanádio;
- Avaliar a estabilidade das hidroxiapatitas contendo Fe e Cu frente ao SO<sub>2</sub> e a H<sub>2</sub>O para a SCR-NH<sub>3</sub> de NO;
- Realizar estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção de furano, pirrol e tiofeno sobre as hidroxiapatitas sintetizadas.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Combustíveis fósseis e seus impactos

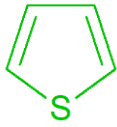
A matéria particulada proveniente do diesel, originária de fontes móveis e estacionárias, é um dos principais contribuintes para partículas finas no ar ( $PM_{2.5}$ ) em atmosfera urbana. A exposição a estas partículas têm sido associada a uma série de resultados adversos de saúde a curto e longo prazo, incluindo doenças pulmonares (VERMEULEN *et al.*, 2014; KLEIN *et al.*, 2017).

Os impactos adversos na saúde causados por partículas no ar estão relacionados a toxicidade dessas espécies e a sua capacidade de entrar nos pulmões, que por sua vez dependem de sua composição química, tamanho de partícula e área de superfície (ZHANG; BALASUBRAMANIAN, 2018)

Neste contexto, vale destacar, que o petróleo é uma mistura muito complexa de hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos (compostos contendo heteroátomos). Os principais elementos do petróleo são o carbono e o hidrogênio, bem como pequenas quantidades de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais, etc. O enxofre é o heteroátomo mais abundante, representa 0,03-6% em peso de petróleo (gás natural e óleos brutos) de importância comercial (HAN *et al.*, 2018).

Os compostos contendo enxofre (SCCs) podem ser categorizados em seis tipos básicos de acordo com seus grupos funcionais: sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), enxofre elementar, tióis, sulfetos (acíclicos e cíclicos), polissulfetos (dissulfetos, trissulfetos, etc.) e tiofenos (HAN *et al.*, 2018), suas estruturas gerais estão mostradas na figura 1.

Figura 1 - Categoria dos compostos orgânicos contendo enxofre do petróleo.

$R-SH$	$R^1-S-R^2$	$R^1-S-S-R^2$	
Tióis	Sulfetos	Dissulfetos	Tiofeno

Fonte: O Autor.

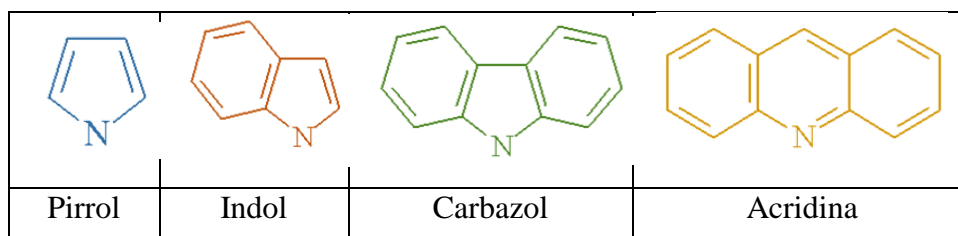
Destaca-se que os tióis são geralmente oxidados em dissulfetos, são altamente corrosivos para as tubulações e tanques de armazenamento, além disso durante os processos de refino de petróleo, os compostos de enxofre podem desativar os catalisadores que atuam no processo. Destaca-se ainda que a combustão do enxofre orgânico nos combustíveis emite



óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), que são os principais contribuintes da chuva ácida que pode danificar plantas e superfícies estruturais. Além disso os SO<sub>x</sub> lançados no ar podem interagir com o ozônio e outros gases para formar partículas de poluição atmosférica sulfonadas que são perigosos para a saúde humana. Desta forma, vários hidrocarbonetos heterocíclicos contendo enxofre, provenientes de exaustão de combustão, podem ser considerados carcinógenos e mutagênicos (SONG, HSU, MOCHIDA, 2000; LINK *et al* 2003; HAN *et al.*, 2018).

Dependendo da origem do petróleo, a distribuição dos compostos sulfurados pode variar assim como a concentração, que pode ir de 50 a 1800 mg L<sup>-1</sup>, dependendo do tipo de óleo diesel produzido. Destaca-se ainda que além dos sulfurados, os compostos nitrogenados também estão presentes no óleo diesel na forma de compostos básicos e neutros (Figura 2), e tem um importante papel no processo de dessulfurização do óleo diesel, pois são fortes inibidores deste processo (BRAUN; APPEL; SCHMAL 2004; CERUTTI, 2007; STANISLAUS, MARAFI, RANA, 2010).

Figura 2 - Compostos nitrogenados presentes no óleo diesel.



Fonte: O Autor.

Além de apresentarem grande potencial poluidor quando queimados e se mostrarem fortes inibidores da dessulfurização do óleo diesel, os compostos básicos nitrogenados são conhecidos por terem um efeito inibitório nos catalisadores utilizados no processo de refino do petróleo. Eles adsorvem fortemente nos sítios ativos ocasionando o envenenamento dos catalisadores. Da mesma forma, os compostos neutros formam gomas de polimerização que obstruem queimadores e injetores de unidades de processamento de petróleo (LIU e NG, 2010; STANISLAUS, MARAFI, RANA, 2010; ZHANG *et al.*, 2010).

Além disso, vale destacar ainda os compostos oxigenados, que são considerados os heterocompostos mais prevalentes em líquidos derivados de carvão e biomassa, com anéis furânicos entre os mais importantes, e que contribuem para os efeitos deletérios causados por S e N, citados anteriormente (CALDWELL; LAND, 1997).

Esforços intensos têm sido dedicados ao desenvolvimento de um processo de pré-tratamento para a remoção desses compostos, principalmente os de enxofre e nitrogênio, de correntes petroquímicas (HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2004a e 2004b; KIM *et al.*, 2006; KORIAKIN *et al.*, 2010; SONG *et al.*, 2013).

Os compostos de enxofre, são removidos convencionalmente pela hidrodessulfurização, esses compostos são então convertidos a sulfeto de hidrogênio na superfície de catalisadores na presença de hidrogênio a elevadas pressões e temperaturas (BABICH; MOULIJN, 2003; PAWELEC *et al.*, 2011).

Já a remoção dos compostos nitrogenados do diesel é realizada a partir do processo de Hidrodesnitrogenação (HDN). Tanto a HDS quanto a HDN são reações simultâneas que ocorrem no Hidrotratamento (HDT). Normalmente, os catalisadores empregados nesta etapa são otimizados para a HDS, pois o teor de nitrogênio não é legislado (VÍT; CINIBULK; GULKOVA, 2004).

A remoção destes compostos requer elevadas temperaturas, pressão, reatores com grande volume e catalisadores mais ativos. Além disso, alguns estudos demonstraram que utilizando as tecnologias convencionais (HDT) para reduzir a concentração de enxofre de 500 mg L<sup>-1</sup> para 15 mg L<sup>-1</sup> em massa, seria necessário um aumento de três vezes da atividade do catalisador ou um aumento de três vezes no volume do reator, o que demanda maiores investimentos (MA; SUN; SONG, 2002, HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2004a; PAWELEC *et al.*, 2011).

A hidredesoxigenação (HDO), é o principal método utilizado para retirada de quantidade excessiva de oxigênio em refinarias, refere-se ao tratamento com hidrogênio a alta temperatura da alimentação para obter moléculas livres de oxigênio. O oxigênio é então removido na forma de água. Catalisadores que participam deste processo, bem como da hidrodessulfurização e (HDS) e hidrogenitrogenação (HDN) têm sido amplamente investigados (BADAWI *et al.*, 2009).

Atualmente, as refinarias petroquímicas apresentam necessidade de mudança a respeito das especificações e da qualidade de seus produtos. A nova legislação mundial requer reduções significativas no teor de enxofre de combustíveis de transporte.

Por exemplo, os padrões de emissão de veículos e nível de combustível do Departamento de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e o padrão da China V reduziram o teor de enxofre permitido na gasolina para 10 ppm em peso, em 2017 nos EUA e 2016 na China, respectivamente. Na União Europeia, o limite legal de 10 ppm em enxofre na gasolina tem sido obrigatório desde 2008 (HAN *et al.*, 2018).

No Brasil, desde janeiro de 2014, com a Resolução ANP nº 40/2013 e atualmente com a ANP nº 30/2015, o teor de enxofre na gasolina é de no máximo 50 ppm. Em relação ao diesel, a Resolução ANP nº 50/2013 determinou o uso no mercado do diesel S-10 (10 ppm) o S-500 (500 ppm) para o segmento rodoviário.

Desta forma a dessulfurização e a desnitrogenação de combustíveis está recebendo grande atenção da comunidade científica visando à busca de um processo menos severo e que demandem menor consumo de energia nas refinarias (DEHGHAN, ANBIA, 2017; HAN, LIN, ZHENG, 2014; LIU, GUI, SUN, 2008).

### 3.2 Emissões de NO<sub>x</sub> e o meio ambiental

A redução das emissões de óxido de nitrogênio tornou-se um dos maiores desafios no que diz respeito a proteção do meio ambiente e por isso tem despertado o interesse da comunidade acadêmica e industrial (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998; PEREDA-AYO *et al.*, 2014; CASTELLANOS; MARIE, 2018; ZHAO *et al.*, 2017).

A nomenclatura “NO<sub>x</sub>” refere-se ao NO e NO<sub>2</sub>, sendo assim indicados conjuntamente, devido as suas relevâncias no contexto da poluição atmosférica. Outra justificativa para essa representação unificada é a de que, apesar dos processos antrópicos emitirem significativa quantidade de NO, este poluente é rapidamente convertido em NO<sub>2</sub> na atmosfera sendo, então, a concentração de NO<sub>x</sub> expressa nos indicadores de qualidade do ar em termos de NO<sub>2</sub> (BRASIL, 2011; SCHIRMER; LISBOA, 2008; WALLACE; HOBBS, 2006).

Dentre os óxidos de nitrogênio presentes na atmosfera os principais são: o óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) e óxido nitroso (N<sub>2</sub>O). Óxido nitroso ocorre em quantidades muito menores do que os outros dois, mas é um poderoso gás de efeito estufa. A principal fonte antropogênica de óxido de nitrogênio é a combustão, especialmente em veículos motorizados. Uma vez emitido, o NO (um gás incolor e inodoro) na presença de oxigênio é oxidado muito rapidamente a NO<sub>2</sub> (gás não inflamável, avermelhado-alaranjado-marrom, com um odor característico) (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998).

De acordo com Liu *et al.* (2016), o NO<sub>2</sub> desempenha um papel importante nas reações químicas que ocasionam o smog fotoquímico, depleção do ozônio, bem como contribui para a chuva ácida. É considerado um agente oxidante forte, que reage no ar para formar ácido nítrico e nitratos orgânicos tóxicos. Uma vez que o NO<sub>2</sub> é um poluente relacionado com o tráfego, as emissões são geralmente mais elevadas nas áreas urbanas do que nas zonas

rurais. Suas concentrações oscilam em virtude dos horários de tráfego mais intenso, podendo chegar até 200 ppb. Em concentrações significativas, o  $\text{NO}_2$  é altamente tóxico, causando sérios danos nos pulmões com um efeito retardado.  $\text{NO}_2$  é um irritante e pode piorar os sintomas da doença respiratória existente. Outros efeitos na saúde incluem falta de ar e dores no peito. Estes efeitos nocivos dos óxidos de nitrogênio já são conhecidos há vários anos, e as regulamentações em suas emissões foram progressivamente introduzidas na maioria dos países do mundo.

Os veículos à diesel são uma das principais fontes antropogênicas de  $\text{NO}_x$  da atualidade. As altas temperaturas atingidas na câmara de combustão propiciam a formação de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) em maiores quantidades nesses motores, pois a elevada temperatura atingida pelo ar, durante a combustão, faz com que o nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) presente no ar reaja com o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) podendo formar  $\text{NO}$  (em maior quantidade) e  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$  como subprodutos (SHAHIR; JAWAHAR; SURESH, 2015).

A tendência mundial é que as legislações se tornem cada vez mais rigorosas quanto aos níveis de emissões e aos materiais utilizados nos conversores catalíticos, o que estimula a investigação e o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e de menores custo para abatimento de  $\text{NO}_x$  (CHENG; BI, 2014).

Deste modo, em 1986 o governo brasileiro elaborou a Resolução CONAMA nº18 de 1986, baseado nas as diretrizes europeias e americanas, e criou o PROCONVE, Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores. E, desde janeiro de 2012, os veículos pesados a diesel seguem a fase P7 do PROCONVE, objetivando reduzir as emissões de  $\text{NO}_x$  em 60 % (2 g/kWh) e de material particulado (MP) em 80% (0,02 g/kWh) (ANFAVEA, 2017).

Inicialmente, para atender as exigências da legislação ambiental sobre emissão de óxidos de nitrogênio e se adequar ao PROCONVE P7, alguns modelos de ônibus, caminhões e outros veículos de grande porte utilizam o sistema SCR (Redução Catalítica Seletiva), tecnologia de tratamento pós-combustão com injeção de solução a base de ureia (ARLA 32), reagente utilizado para reduzir quimicamente as emissões de  $\text{NO}_x$  (óxidos de nitrogênio) presentes nos gases de escape dos veículos na presença de catalisador.

### ***3.2.1 Redução Catalítica Seletiva na presença de $\text{NH}_3$ de $\text{NO}_x$ (SCR- $\text{NH}_3$ )***

A redução catalítica seletiva (SCR) indica a conversão seletiva de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  ou  $\text{N}_2\text{O}$ ) em nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) na presença de oxigênio gasoso e um agente redutor, quer inorgânico ( $\text{NH}_3$ , propano, metano,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , etc.) quer orgânico (hidrocarbonetos saturados ou insaturados), na superfície de um meio poroso que contém

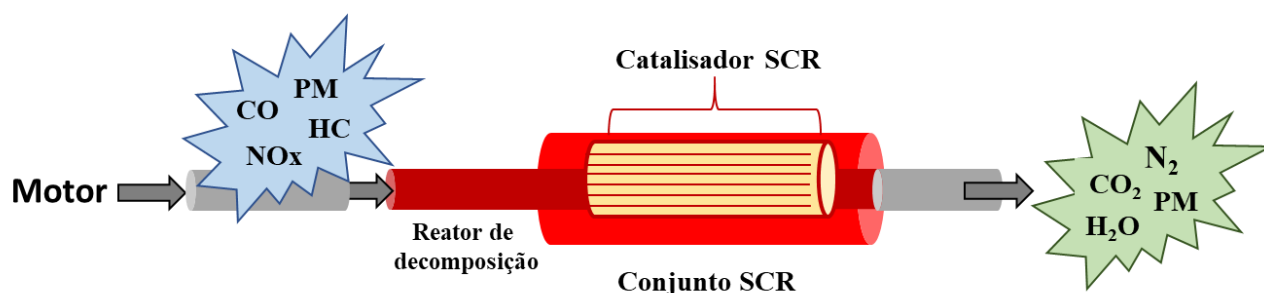
geralmente uma espécie metálica ativa (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998; GUAN *et al.*, 2014).

A SCR-NH<sub>3</sub> de NO<sub>x</sub> foi patenteada nos Estados Unidos pela Engelhard Corporation em 1957. Observou-se que os catalisadores originais, a base de platina ou metais do grupo da platina, eram insatisfatórios devido à necessidade de operar em temperaturas elevadas, deste modo pesquisas feitas no Japão nos anos 60 em resposta a severas regulamentações ambientais, levaram ao desenvolvimento de catalisadores de óxidos de vanádio/titânio que mostraram bom desempenho na reação e ainda constituem os elementos ativos dos atuais catalisadores para a redução de NO<sub>x</sub> (NOJIRI; SAKAI; WATANABE, 1995).

O conceito da SCR foi usado pela primeira vez para indicar a redução das emissões de NO<sub>x</sub> de fontes estacionárias usando amônia como agente redutor seletivo (SCR-NH<sub>3</sub>) (GRANGER; PÂRVULESCU, 2007), mas tem sido usado também para indicar a redução seletiva de NO<sub>x</sub> com hidrocarbonetos (SCR-HC) (KUNG; KUNG, 2004; HE; YU, 2005) ou ureia (SCR-ureia) (KOEDEL; ELSENER; KLEEMANN, 2000; JUNG *et al.*, 2017; SHIN *et al.*, 2020;) nas emissões de gases de escape de motores de combustão ou de gasolina.

Desta forma, o sistema SCR-NH<sub>3</sub> comercial, mais utilizado atualmente, injeta amônia na corrente de escape antes de um leito monolítico cerâmico-metálico (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>) (Figura 3), presente no escapamento do veículo. A amônia é primeiramente adsorvida nos locais ativos da superfície do catalisador, onde reage com os NO<sub>x</sub>, na corrente gasosa da combustão, formando N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O na superfície do catalisador que são posteriormente liberados para atmosfera (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998; FERREIRA *et al.*, 2007; SKALSKA; MILLER; LEDAKOWICZ, 2010; GAO *et al.*, 2013; PEREDA-AYO *et al.*, 2014; CHENG; BI, 2014; MARBERGER *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2017; ALCÂNTARA, 2016).

Figura 3 - Representação de um conversor catalítico SCR-NH<sub>3</sub>.

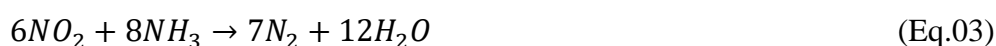


Fonte: O Autor.

De acordo com Pârvulescu, Grange e Delmon, (1998) e Jemal *et al.*, (2012 e 2013), a redução de NO por NH<sub>3</sub> na presença de um excesso de O<sub>2</sub> segue de acordo com a Equação 01:



Entretanto, Pârvulescu, Grange e Delmon, (1998), citam mais algumas reações (Eq 02 a 04) como possíveis de ocorrer na SCR de NOx na presença de NH<sub>3</sub>, as quais dependem da razão molar entre NO e NH<sub>3</sub>:



O consumo de NH<sub>3</sub> pode estar associado ainda a presença de SO<sub>2</sub> de acordo com as reações apresentadas nas Equações 05 a 09 (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998):



Vale destacar que na ausência de catalisadores, a redução de NOx ocorre com taxas de conversão satisfatórias a altas temperaturas (800 a 900 °C) enquanto a oxidação de NH<sub>3</sub> em NOx ocorre a temperaturas acima de 927 °C (1050 a 1150 °C) e a taxa de redução diminui abruptamente. Na presença de catalisadores, a temperatura da reação depende da natureza do catalisador e pode estar na gama de  $82 \pm 152$  K para os sistemas mais ativos. No processo, é vital assegurar uma razão NH<sub>3</sub> e NOx próxima da requerida pela estequiometria (Eq. 01) (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998). Um excesso de oxigênio reduz a seletividade do catalisador para N<sub>2</sub> e favorece a formação de N<sub>2</sub>O ou mesmo a oxidação da amônia em NO ou NO<sub>2</sub>. No entanto, não importa qual seja a natureza do catalisador, a presença de oxigênio é

um fator muito importante e vários autores enfatizaram o fato de que um aumento na pressão de O<sub>2</sub> aumenta a taxa de reação (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998).

Um desafio enfrentado pelos pesquisadores até os dias atuais, quando se trata da mitigação de NO<sub>x</sub> da corrente de escape veicular, é o envenenamento catalítico pela presença de enxofre no combustível. Muitos trabalhos foram publicados fazendo menção a esta problemática e analisando a eficiência de conversão catalítica na presença de SO<sub>2</sub> (LI; ARMOR, 1993; KANTCHEVA *et al.*, 2011; OUYANG *et al.*, 2014; SUN; ZWOLIŃSKA; CHMIELEWSKI, 2016; YAMAMOTO *et al.*, 2015). Outro aspecto, bastante estudado e discutido na literatura, é o efeito da presença de água na corrente gasosa sobre a atividade catalítica (HUANG; ZHU; LIU, 2002; XIONG *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2008; TOUNSI *et al.*, 2011).

Desta forma segundo Sun, Zwolińska e Chmielewski (2015) os catalisadores utilizados em SCR-NH<sub>3</sub> para serem considerados bem sucedidos devem operar na presença de grandes volumes de oxigênio (2-10% vol.) e umidade (10-15% vol.). Os autores destacam, ainda, que a eficiência da maioria dos catalisadores pode diminuir linearmente com o aumento das concentrações de H<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub> na corrente gasosa, e que, portanto, um bom catalisador deve resistir à presença desses contaminantes.

### **3.2.2 Catalisador comercial versus SCR-NH<sub>3</sub>**

O catalisador é de primordial importância para o processo de SCR de NO<sub>x</sub>, e grande parte das pesquisas em andamento tem sido focada em melhorar o desempenho de catalisadores. Os catalisadores do processo SCR-NH<sub>3</sub> são normalmente óxidos metálicos ou metálicos suportados em SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, materiais à base de carbono ou zeolíticos (LIU; WOO, 2007; CHENG, BI, 2014).

Shikada *et al.* (1981) avaliaram os catalisadores contendo vanádio suportados em titânia, sílica e alumina, observando que o melhor foi o suportado em TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Foi reportado ainda que o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, quando suportado, apresenta maior atividade catalítica do que o óxido de vanádio mássico. Estudos revelam que as fases suportadas na forma anatase apresentaram um desempenho catalítico melhor (BUSCA *et al.*, 2005).

Bosch e Janssen (1988) sintetizaram os catalisadores à base de óxidos que são ativos para a redução seletiva de NO<sub>x</sub> com NH<sub>3</sub>. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, Cr<sub>2</sub>O, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Testes catalíticos realizados com estes óxidos indicaram que o óxido de vanádio é o mais ativo e seletivo. A deposição de vanádio ou outros óxidos metálicos

sobre determinados suportes conduz a um aumento da atividade catalítica. A natureza do suporte também é um fator importante.

O catalisador atualmente utilizado são de pentóxido de vanádio suportado em óxidos de titânio ( $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  ou  $V_2O_5-MoO_3/TiO_3$ ). Os teores dos metais variam de 0,5 a 3% (m/m) para o óxido de vanádio e de 6 a 10% para o óxido de molibdênio ou óxido de tungstênio (BUSCA *et al.*, 2005).

Vale destacar que o melhor desempenho catalítico do óxido de vanádio é observado quando se utiliza óxido de titânio como suporte. A elevada atividade seletiva do sistema  $V_2O_5/TiO_2$  em comparação aos suportados em outros óxidos como  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  é atribuída a uma forte e específica interação entre vanádio e o suporte  $TiO_2$ . Alguns pesquisadores consideram a alta dispersão do vanádio como a principal razão para o melhor desempenho do sistema  $V_2O_5/TiO_2$  e a descrevem em termos de uma monocamada de  $VO_x$  (óxido de vanádio) estável no suporte  $TiO_2$ , devido a sua resistência na presença de sulfatos, e também, por conferir maior atividade catalítica (RODELLA, 2001).

Ainda, segundo Busca *et al.* (2005), o  $V_2O_5$  é a fase ativa do catalisador na reação de redução de  $NO_x$  com  $NH_3$ , mas também é responsável pela oxidação do  $SO_2$  a  $SO_3$  em correntes gasosas contendo enxofre. A atividade dos catalisadores na redução de  $NO_x$  com  $NH_3$  é descrita por uma relação quase linear entre o teor de vanádio e a conversão do  $NO_x$ , enquanto a velocidade de oxidação do  $SO_2$  cresce mais que linearmente com o aumento do teor de vanádio (FORZATTI, 2001).

Um entrave do catalisador comercial reportados na literatura como ativos para a SCR- $NO_x/NH_3$  em atmosfera oxidante (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009; LIU; WOO, 2006; FANG *et al.*, 2014; JIN *et al.*, 2016; QIU *et al.*, 2016; CASTELLANOS; MARIE, 2018) está relacionado ao vanádio que é um metal tóxico com potencial carcinogênico e de difícil descarte (JEMAL *et al.*, 2012; FANG *et al.*, 2014; CHENG; BI, 2014; JIN *et al.*, 2016; TANG; ZHANG; DONG, 2016).

Vale destacar ainda, que o pentóxido de vanádio se encontra na lista de produtos químicos que podem causar câncer e/ou ser tóxico da Environmental Protection Agency State of California (CALIFORNIA, 2017).

Deste modo, os catalisadores a base de vanádio para SCR- $NH_3$  poderão ser removidos do mercado em alguns anos devido a potencial toxicidade deste metal. Os autores enfatizam que tecnologias a base zeólitas usando metais não tóxicos podem obter melhores resultados nos próximos anos e tem potencial para substituir esses catalisadores comerciais à base de vanádio (OLIVEIRA *et al.*, 2009).



Neste contexto, o interesse na investigação e desenvolvimento de outros sistemas catalíticos avançaram principalmente para os sistemas que operam com materiais zeolíticos contendo ferro e cobre (CAPEK *et al.*, 2007; PEREDA-AYO *et al.*, 2014; BACHER *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2016; SAZAMA *et al.*, 2016, SELLERI *et al.*, 2017), que apresentam reduzida toxidez, e com boa atividade de redução de óxidos de nitrogênio similarmente ao do catalisador comercial. O uso desses metais se deve a fácil transição nos estados redox (SAZAMA *et al.*, 2016) e a acidez dos íons metálicos (Fe, Cu, Co, etc.) nos sítios ativos da estrutura dos suportes (PEÑA; UPHADE; SMIRNIOTIS, 2004), que proporcionam alta atividade e estabilidade catalítica destes nas reações de SCR. Destacam-se também, em processos de SCR, o uso de catalisadores metálicos baseados em hidroxiapatita (Hap) (TOUNSI *et al.*, 2011; JEMAL *et al.*, 2012; JEMAL *et al.*, 2013; JEMAL *et al.*, 2015; SCHIAVONI *et al.*, 2018; CAMPISI *et al.*, 2019).

### 3.3 O Processo de adsorção na remoção de poluentes

A adsorção pode ser definida como sendo o acúmulo ou a concentração de substâncias em uma superfície ou interface. O processo pode ocorrer em uma interface entre duas fases, tais como, líquido-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido. O material concentrado ou adsorvido é chamado de adsorbato e a fase que adsorve é chamada de adsorvente.

Segundo Ruthven (1984) e Lu e Sorial (2007) a adsorção é uma manifestação de complicadas interações entre três componentes: o adsorvente, o adsorbato e o solvente. Normalmente, a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato é governada por uma força física que controla a adsorção. Entretanto, a afinidade entre o adsorbato e o solvente também pode interferir nesse processo.

A interação entre o adsorbato e a superfície do adsorvente resulta da existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. Conforme a natureza das forças de ligação envolvidas, a adsorção pode ser classificada em: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) (RUTHVEN, 1984).

A adsorção depende principalmente das propriedades do adsorbato e da estrutura química da superfície do adsorvente. Para qualquer processo, os principais parâmetros a serem considerados são concentração do adsorbato, pH, tamanho da partícula, tempo de contato e velocidade de agitação (ANNADURAI; LING; LEE, 2008; MACHADO *et al.*, 2011). Além disso, a busca de um adsorvente adequado é muito importante, os principais requisitos para um adsorvente eficaz incluem um método de preparação fácil, condições de operação suaves, alta porosidade, facilidade de regeneração e viabilidade ambiental (AHMED; JHUNG, 2016).

Informações sobre o equilíbrio de adsorção constituem o aspecto mais importante para a compreensão de um processo de adsorção. Quando a quantidade de adsorvente está em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. O estado de equilíbrio é caracterizado por uma determinada concentração de soluto no adsorvente ( $q_e$ ) e uma concentração final do soluto na fase líquida ( $C_e$ ). Dependendo do volume de fluido envolvido, a concentração inicial de soluto no fluido e a quantidade de adsorvente utilizado, uma grande série de valores de  $q_e$  versus  $C_e$  pode ser obtido. Estes valores de  $q_e$  e  $C_e$  podem ser dispostos em uma ou mais equação padrão de isoterma, de modo que a relação  $q_e$  versus  $C_e$  pode ser expressa na forma matemática, através de Isotermas de adsorção (COONEY, 1998).

As isotermas são sem dúvida, a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. Portanto, constituem a primeira informação experimental, que se utiliza para escolher entre diferentes adsorventes, o mais apropriado para uma aplicação específica. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente. Os estudos de adsorção em condições estáticas se complementam com estudos de cinética de adsorção, onde se determinam a resistência à transferência de massa e o coeficiente efetivo da difusão, e com os estudos de adsorção em coluna (CASTILLA, 2004; ROOSTAEI; TEZEL, 2004).

Além disso, vale destacar, que a cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados incluem: pH, temperatura, concentração do adsorbato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorbato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção.

A partir da análise cinética pode ser estabelecida a taxa de adsorção do soluto, o qual determina o tempo de residência necessário para o término do processo de adsorção. De um modo geral, a cinética de adsorção é a base para determinar o desempenho de leito fixo ou de sistemas em batelada (QIU *et al.*, 2009).

Neste contexto, atualmente há uma crescente preocupação ambiental sobre a poluição causada por combustíveis fósseis. Durante a combustão, moléculas contendo S ou N formam SOx e NOx que são poluentes, como já citado, e atuam na corrosão de motores, além do oxigênio, que pode diminuir o poder calorífico de combustíveis e contribuir com a desativação de catalisadores de refinamento junto com o S e N (CALDWELL; LAND, 1997).

Desse modo, legislações estão cada vez mais rigorosas em todo o mundo para limitar, principalmente, o teor de enxofre em combustíveis de petróleo. Por esta razão, é

necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para remoção destes compostos (MAMBRINI *et al.*, 2013).

Dentre estes processos alternativos destacam-se os adsorptivos, por ser considerado superior a outras técnicas de separação devido ao seu custo relativamente baixo, variedade de aplicações, simplicidade de projeto, fácil operação, geração de baixa quantidade de produtos secundários nocivos e a simples regeneração dos adsorventes (KHAN; JHUNG, 2017; SALEH *et al.*, 2017; YANG 2003). Desta forma, vários tipos de adsorventes têm sido estudados para remover compostos contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio de combustíveis (CADWELL; LAND, 1997; AHMED; JHUNG, 2016; SALEH *et al.*, 2017; SARKER *et al.*, 2018).

A dessulfurização de combustíveis por adsorção (ADS) é baseada na habilidade do sólido adsorvente em remover compostos organossulfurados das frações do petróleo. A eficiência da dessulfurização é determinada principalmente pelas propriedades do adsorvente: capacidade de adsorção, seletividade para os compostos organossulfurados, durabilidade e regenerabilidade (BABICH; MOULIJN, 2003).

Processos de adsorção utilizando metais de transição são economicamente viáveis e partem do princípio de que adsorventes específicos são capazes de capturar seletivamente compostos como tióis (mercaptanos), tiofenos e benzotiofenos. Materiais zeolíticos tipo: zeólitas comerciais (NG *et al.*, 2005; MUSTAFA *et al.*, 2010); modificados com metais de transição Fe (OLIVEIRA *et al.*, 2009; DING *et al.*, 2015), Cu (Wang *et al.*, 2008; SHAN *et al.*, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2009; ZHU *et al.* 2019), Ag (SONG *et al.*, 2016; LIN *et al.*, 2011); Ni (KO *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2016), Ce (LIN *et al.*, 2011; Zu *et al.*, 2019), tem sido utilizados com eficiência como adsorventes em processos de dessulfurização, devido à sua elevada área superficial e a sua estrutura, que contém uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade. Alguns estudos identificaram que nesses adsorventes, a ligação de compostos tiofênicos ocorre seletivamente por complexação  $\pi$ , em que a espécie orgânica interage com o cátion metálico presente nos materiais zeolíticos (YANG, 2003; DEHGHAN; ANBIA, 2017).

Por outro lado, as pesquisas sobre técnicas efetivas de tratamento de efluentes orgânicos contendo compostos “N-heterocíclicos” estão cada vez mais focadas e se tornam um desafio no domínio da proteção ambiental. Vale destacar, que a maior parte desses compostos são difíceis de serem degradados por microrganismos, e também têm um impacto adverso no sistema biológico convencional de tratamento de águas residuais, por serem tóxicos para as comunidades microbianas. O tratamento existente desses compostos pode ser dividido em três categorias: métodos químicos, físicos e biológicos (HU *et al.*, 2011). Dessa forma, tem se

estudado a adsorção de pirrol, composto N-heterocíclico (SEXTON, 1985; TOURILLON *et al.*, 1987; FUTABA; BADDELEY *et al.*, 1996; PENG *et al.* 2009), de modo a diminuir os impactos deste composto no meio ambiente.

No entanto, vale destacar que foram feitas poucas tentativas no estudo dos aspectos de engenharia do processo de remoção adsorptiva de nitrogênio e oxigênio, em especial Pirrol e Furano a partir de hidrocarbonetos líquidos, tais como cinética, isoterma e estudos de termodinâmica, bem como não há na literatura a utilização da hidroxiapatita para essa finalidade.

### 3.4 Hidroxiapatita (Hap)

A fórmula estequiométrica da hidroxiapatita (Hap) é  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  com razão molar Ca/P igual a 1,67 e é o fosfato de cálcio mais estável e o menos solúvel. Porém composições estáveis podem ter esta razão estendida para aproximadamente 1,5 (FULMER; MARTIN; BROWN, 1992). A Hap é o mineral de fosfato de cálcio mais abundante nos ossos e dentes. Vários métodos são atualmente empregados para sintetizar cristais de Hap, tais como reações no estado sólido, coprecipitação, reação hidrotérmica, sol-gel, microemulsões e síntese mecânica. Cada uma destas sínteses pode gerar partículas de Hap com uma ampla gama de tamanhos de partículas, bem como diferentes características e propriedades físico-químicas (ANDRADE NETO *et al.*, 2016; SRILAKSHMI; SARAF, 2016).

A Hap sintética chama a atenção como biocerâmicas (SENA *et al.*, 2009), catalisador (FIHRI *et al.*, 2017) e adsorvente (LUSVARDI *et al.*, 2002; RAMAKRISHNAN *et al.*, 2016) para separação de biomateriais (WAKAMURA; KANDORI; ISHIKAWA, 2000). Devido à sua excelente biocompatibilidade, baixo custo e abundância de grupos hidroxila, a Hap tem atraído grande interesse na química de materiais (CUI *et al.*, 2014).

Destaca-se ainda, a grande atenção recebida para a síntese de Hap quimicamente modificado por dopagem/impregnação, com diferentes íons metálicos. Esta técnica tem se mostrado eficaz para melhorar suas propriedades físico-químicas, capacidade de adsorção e catalítica da Hap, o que é atribuído ao fato de que os íons metálicos podem efetivamente modificar a estrutura, grupos funcionais, dispersibilidade e química de superfície (TOUNSI *et al.*, 2011; JEMAL *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2017). O método de síntese mais utilizado para preparar estes catalisadores tem sido a troca iônica (TOUNSI *et al.*, 2011; JEMAL *et al.*, 2012; CAMPISI *et al.*, 2019), sendo reportado ainda métodos que envolvem impregnação úmida (JEMAL *et al.*, 2013), impregnação incipiente (SCHIAVONI *et al.*, 2018), entre outros (JEMAL *et al.*, 2015).

Deste modo, ressalta-se que a estrutura da Hap permite forte capacidade de troca iônica. Apatitas podem incorporar vários substituintes, mantendo a sua estrutura básica. O cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) pode ser substituído, até certo ponto, por cátions monovalente ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), divalente ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), trivalentes ( $\text{Y}^{3+}$ ) e etc. (CIOBANU; BARGAN; LUCA, 2015; GUERRA-LÓPEZ, *et al.*, 2015; OTHMANI *et al.*, 2018; STIPNIECE *et al.*, 2018; ZILM *et al.*, 2018).

Devido à sua alta capacidade de adsorção e propriedades ácido/básicas, Hap tem atraído muito a atenção como suporte para catalisadores de metais de transição em várias reações como esterificação, combustão, desidrogenação, dentre outras (ELKABOUSS, *et al.*, 2004; OPRE *et al.* 2005; HUANG *et al.*, 2011).

Durante as últimas décadas as características das Hap substituídas, já relatadas anteriormente, têm recebido especial atenção como matriz de purificação de água/efluentes (LUSVARDI *et al.*, 2002; RAMAKRISHNAN *et al.*, 2016). Entretanto, a aplicação desses materiais em sistemas catalíticos e adsortivos é um campo que ainda pode ser melhor explorado, visando a obtenção de processos eficientes com material de baixo custo.

### **3.4.1 Aplicação da Hap em processos catalíticos**

Hap substituídas por íons metálicos, como o Ag, Cu, Ni, Pb, entre outros, tem sido investigadas como catalisadores para diferentes reações, como sera abordado a seguir.

Kumar *et al.* (2008), relataram pela primeira vez o alto desempenho do catalisador Hap carregado de prata (Ag-Hap) para a SCR de NO por propeno. Os autores verificaram que Ag-Hap a 1,5% em peso de prata era o melhor entre todos os catalisadores estudados mostrando cerca de 70% da conversão de NO a 375 °C em atmosfera rica em oxigênio usando as seguintes condições reacionais: 800 mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>x</sub>, 800 mg L<sup>-1</sup> de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 6% de O<sub>2</sub> com taxa de fluxo de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> sobre 0,25 g de catalisador. Os autores associaram a conversão obtida à presença de óxido de prata, Ag<sub>2</sub>O, bem disperso na estrutura do Ag-Hap.

Tounsi *et al.*, (2011) estudaram as propriedades catalíticas de hidroxiapatita dopados com cobre (Cu-HAp) na SCR-NH<sub>3</sub> de NO<sub>x</sub> em atmosfera rica em oxigênio. Além disso avaliaram a estabilidade deste catalisador na presença de 2,5 % de vapor de água. Os autores verificaram que partículas de CuO altamente dispersas em superfícies de Ca-Hap contendo 1,1% em massa de Cu foram responsáveis pela conversão de NO (85 %), e que a presença de vapor de água diminuiu a eficiência catalítica em torno de 40%.

Jemal *et al.* (2012) sintetizaram hidroxiapatita dopadas com cobre por troca iônica em meio aquoso para aplicação na reação de SCR-NH<sub>3</sub> de NO na presença de excesso de

O<sub>2</sub>. Os valores de redução alcançados variaram de 79 a 87 % de conversão de NO com teores metálicos de 0,33 a 2,98% em massa de Cu, para uma faixa de temperatura entre 310 a 336 °C, sendo a hidroxiapatita pura inativa para o processo catalítico.

Jemal *et al.* (2013) avaliaram catalisadores de Cu-Hap, sintetizados via impregnação na SCR de NO pela NH<sub>3</sub> na presença de excesso de O<sub>2</sub>. Os resultados desses autores corroboraram com o observado por Jemal *et al.*, 2012 quanto a inatividade da hidroxiapatita pura na faixa de temperatura estudada (100 a 500 °C). Neste trabalho, a incorporação de cobre produziu mudanças marcantes no comportamento catalítico e obtendo-se 75% de conversão a 300 °C.

Jemal *et al.* (2015) estudaram ainda catalisadores de hidroxiapatita com cobre (sintetizados em meio orgânico), em testes de redução catalítica seletiva de NO por NH<sub>3</sub>. Em comparação com o material preparado por troca iônica e impregnação em meio aquoso, os catalisadores sintetizados em meio orgânicos se mostraram menos eficiente no processo, alcançando no máximo 72 % de conversão a 300 °C.

Oh *et al.* (2016) relataram a síntese de Hap com cátion metálico (Pb-HAP), ânion (Hap-CO<sub>3</sub>), e com ambos (Pb-HAP-CO<sub>3</sub>). Neste trabalho, foram avaliados os efeitos das substituições na atividade catalítica para reações de acoplamento oxidativo do metano (COM). Os estudos de catálise mostraram que a seletividade de C<sub>2</sub> (etileno e etano) aumentou com a substituição de Pb<sup>2+</sup> nos catalisadores, enquanto Pb-Hap-CO<sub>3</sub> exibiu melhor estabilidade em comparação com Pb-Hap.

Dobosz *et al.* (2018) estudaram a reforma de vapor de glicerol sobre catalisadores de cobalto e cobalto-cério suportados em hidroxiapatita, preparadas pelo método de impregnação úmida. Verificou-se que as amostras exibiram alta conversão de glicerol e seletividade para o hidrogênio.

Chlala *et al.* (2018) avaliaram uma série de catalisadores de hidroxiapatita com manganês (% em peso de Mn: 2,5, 5,0, 10, 20 e 30) preparados por impregnação via úmida usando nitrato de manganês (II) como precursor, para investigar o efeito do carregamento deste íon metálico nos desempenhos catalíticos na oxidação total de tolueno. Os materiais utilizados apresentaram eficiência catalítica que variou de 29 a 90 % na conversão do tolueno.

Othmani *et al.* (2018) avaliaram o teor de cobre em hidroxiapatita, preparada por síntese direta em meio aquoso, na atividade catalítica para a degradação de corantes orgânicos. A substituição de Ca<sup>2+</sup> por Cu<sup>2+</sup> na Hap foi limitada a cerca de 15%. Os nanomateriais HapCu exibiram alta atividade, na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante, para a descoloração das soluções de Naftol Negro Azul (70%). A degradação do corante orgânico aumentou com o

aumento da porcentagem do cobre substituído, o que pode ter sido devido a um efeito de competição entre o corante e os sítios ativos de cobre na superfície do HapCu.

Vasconcelos, *et al.* (2018) estudaram a atuação do catalisador de Ni/hidroxiapatita na reforma seca do metano, com foco no processo de regeneração do catalisador desativado, avaliando a reprodutibilidade do desempenho do catalisador sob diversos ciclos de reação e sob diferentes ambientes de regeneração. Os autores observaram que o catalisador apresentou boa reprodutibilidade entre os ciclos para as duas atmosferas testadas e apenas uma pequena desativação entre os ciclos foi observada. Além disso, a desativação do catalisador não afetou sua seletividade, mostrando que o catalisador Ni/hidroxiapatita pode ser facilmente regenerado *in situ* sob diferentes atmosferas e torná-lo competitivo para a reforma seca do metano.

Shiavoni *et al.* (2018) investigaram a atividade catalítica para a reação SCR-NH<sub>3</sub> de catalisadores a base de hidroxiapatitas modificados com diferentes quantidades de cobre. O método de adição de cobre afetou a localização e distribuição da fase de cobre nas amostras de hidroxiapatita, bem como o estado de agregação. O procedimento de troca iônica deu origem à estabilização de Cu<sup>2+</sup> em locais de troca da rede HAP, independentemente da quantidade de adição de Cu. A impregnação por umidade incipiente forneceu amostras com agregação de cobre até a formação de espécies de CuO na maior carga de Cu. Os testes catalíticos de SCR-NH<sub>3</sub> revelaram diferenças significativas entre as amostras preparadas por troca iônica e impregnação, com atividade dependente da concentração de cobre na hidroxiapatita.

Campisi *et al.* (2019) avaliaram a performance catalítica de hidroxiapatitas funcionalizadas, por troca iônica, com Fe e Cu na reação de SCR-NH<sub>3</sub>. Para os catalisadores HapFe, a conversão de NO<sub>x</sub> começou em temperaturas mais altas e sempre foi menor do que nos catalisadores de HapCu. Os autores observaram que os catalisadores de HapCu e HapFe foram ativos na reação SCR em diferentes faixas de temperatura e isso pode ser explicado pelas diferentes propriedades de redução dos íons metálicos em estudo.

O conhecimento da eficiência catalítica das Haps dopadas com íon metálico, já relatada por diversos autores, bem como sua estabilidade, baixo custo e simplicidade de síntese, tornam estes materiais bastante interessantes para aplicação em processos de SCR-NH<sub>3</sub> do NO, deste modo esses materiais necessitam ser melhor explorados por outros métodos de síntese nos quais poucas modificações da estrutura seja necessária para obter catalisadores bem ativos e seletivos.

#### **3.4.2 Aplicação da Hap em sistema adsortivo**

A Hap foi identificada como um bom material adsorvente para processos ambientais devido à sua estrutura específica conferindo propriedade de troca iônica e afinidade de adsorção para muitos poluentes (ELLIOT, 1994). Este biomaterial já foi aplicado para remoção de íons metálicos e compostos orgânicos (fenóis, corantes, etc) como listado a seguir.

Este material exhibe excelentes propriedades de biocompatibilidade e de adsorção, e tem sido amplamente utilizado como adsorventes para a separação por adsorção de biomoléculas (EL SHAFEI; MOUSSA, 2001; TAKAGI *et al.*, 2004), e para a remoção de metais e fenol de solo e da água contaminada, (LIN *et al.*, 2009) e para a adsorção de ácido oxálico e fluoreto (GAO *et al.*, 2009; GAO, CUI, WEI, 2009). Nanopartículas de Hap mostraram excelente potencial no tratamento de esgoto devido a sua alta área superficial específica, boa dispersabilidade e método de síntese simples (CUI *et al.*, 2014).

Bouyarmane *et al.* (2010) utilizaram apatitas natural e sintética, como adsorventes, para a remoção de piridina e fenol de meios aquosos. Os resultados deste estudo mostraram que as apatitas naturais assim como as sintéticas podem ser usadas eficientemente, com capacidade de adsorção de aproximadamente  $5 \text{ mg g}^{-1}$  para o fenol e para a piridina  $40 \text{ mg g}^{-1}$ , sendo comparável com carvões ativados que exibem uma área de superfície específica muito mais elevada (MOHAN *et al.*, 2004; RENGARAJ *et al.*, 2002). Essas capacidades de adsorção podem, em princípio, estar relacionadas a superfície de apatita e a natureza da interação molécula-apatita.

Wei *et al.* (2014) sintetizaram hidroxiapatita-gelatina (Hap-Gel) para aplicação em sistema de remoção de nitrobenzeno a partir de solução aquosa. Os resultados mostraram que a Hap-Gel possuía boa capacidade de adsorção ao nitrobenzeno. O processo de adsorção se mostrou rápido, atingindo um estado estacionário após apenas 1 min. A remoção de nitrobenzeno foi aumentada com uma quantidade crescente de dosagem de adsorvente, mas diminuiu à medida que a temperatura e o pH aumentaram, atingindo capacidade máxima de adsorção em torno de  $42 \text{ mg g}^{-1}$ . Os parâmetros termodinâmicos sugeriram que a adsorção foi física, espontânea e exotérmica por natureza.

Sousa *et al.* (2014) utilizaram hidroxiapatita para remoção de alfa-lactalbumina ( $\alpha$ -la) do soro de leite por adsorção. Foi observada uma tendência de aumento dos valores de  $q_{\text{máx}}$  com o aumento da temperatura. A adsorção ocorreu de forma mais intensa em valor de pH 6,0 e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nas condições estudadas, a adsorção de  $\alpha$ -la em HAP é um processo endotérmico e entropicamente dirigido. A variação da energia livre de Gibbs de adsorção foi negativa, indicando que o fenômeno adsorptivo é espontâneo nas condições estudadas.



Srilakshmi e Saraf (2016) sintetizaram pelo método de precipitação aquosa, hidroxiapatita dopada com prata aplicação em processo adsorptivo do corante Vermelho Congo em solução aquosa. Os resultados da adsorção da piridina indicam um aumento no número sítios ácido de Lewis com dopagem de Ag em HAp. Os dados cinéticos de adsorção ajustaram-se bem ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e os dados de equilíbrio de adsorção ao modelo de adsorção de Langmuir.

Chen *et al.* (2017) em seus estudos demonstraram que a apatita de rocha fosfatada (PRA) foi um adsorvente favorável para remoção de urânio em águas residuais de mineração. A quantidade máxima de adsorção em batelada foi de 0,2021 mg g<sup>-1</sup> e em coluna de 0,0684 mg g<sup>-1</sup> usando 10 g de PRA de 0,3-0,6 mm sob a taxa de fluxo de 1,0 mL min<sup>-1</sup> por 18 horas. Os resultados experimentais em batelada foram bem descritos pela isoterma de Langmuir e modelo cinético de Pseudo-segunda ordem, indicando mecanismo de quimissorção.

El Boujaady *et al.* (2017) utilizaram uma apatita (fosfato tricálcico) para a remoção do corante amarelo reativo 4. Os resultados da espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR) indicam que a adsorção foi devida à interação eletrostática entre os grupos sulfurosos do corante e a superfície do fosfato, além disso destacaram forças físicas e ligações de hidrogênio, interações de van der Waals, etc, como responsáveis pelo processo. A presença de íons cálcio favoreceu a adsorção do corante, enquanto os íons fosfato inibiram-na. A adsorção foi muito dependente do pH do meio, com uma elevada adsorção de corante a valores de pH baixos, sendo obtida uma eficiência de dessorção de 99%. Finalmente, os autores destacaram o potencial do material para a remoção de corantes têxteis reativos, e as principais vantagens citadas foram a fácil síntese do material em grande escala e o baixo custo, devido a fácil regeneração do adsorvente.

Li *et al.* (2017) estudaram a adsorção de tetraciclina (TC) em hidroxiapatitas dopadas com ferro. Os resultados indicaram que o Fe-HAP apresentou menor cristalinidade, maior estabilidade de dispersão e maior capacidade de adsorção do TC em comparação com o HAP. Verificou-se que a adsorção de TC se mostra dependente da temperatura e pH do meio, sendo favorecido por temperaturas mais elevadas e em faixa de pH mais ácidas. Os resultados de equilíbrio se ajustaram por um modelo cinético de pseudo 2ª ordem e a capacidade máxima de adsorção obtida foi de 45,39 mg g<sup>-1</sup> com base no modelo de Langmuir.

Scudeller *et al.* (2017) avaliaram a adsorção de insulina em hidroxiapatitas substituídas com zinco (Zn) e estrôncio (Sr). A captação de insulina foi aumentada pela substituição de Zn e inibida pela substituição de Sr em Hap. Estes efeitos opostos foram atribuídos à afinidade da insulina por íons Zn na amostra de ZnHA e à baixa concentração de

sítios catiônicos na amostra de SrHA. Observou-se ainda que a adsorção foi controlada por forças eletrostáticas e seguiu um processo isotérmico de Freundlich.

Chen *et al.* (2018) estudaram hidroxiapatitas dopada de cátions ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ), Al-HA, Mg-HA, La-HA, na adsorção de flúor, em comparação com hidroxiapatita pura. Os resultados da caracterização revelaram que o *doping* com íon metálico não alterou a estrutura dos principais grupos funcionais, mas alterou a cristalinidade e aumentou os sítios ativos para a adsorção. Verificou-se que a capacidade de adsorção de Al-HA e La-HA (cátions trivalentes) era maior que Mg-HA (cátions divalente). O possível motivo é que a superfície da Al-HA e La-HA possui uma energia de carga positiva mais alta que o Mg-HA, o que poderia melhorar a interação eletrostática com cargas negativas do  $\text{F}^-$ .

Além disso, vale destacar, que ainda não foi reportada na literatura a remoção, utilizando Hap como adsorvente, de compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados presente em combustíveis, mas diante dos trabalhos listados acima, esse material pode ser promissor para aplicação como adsorvente para esses compostos presentes em correntes petroquímicas.

### 3.5 Modelagem molecular – o método Monte Carlo (MC)

A modelagem e simulação molecular podem ser definidas como o uso de métodos computacionais para descrever o comportamento da matéria a nível atômico ou molecular. A simulação molecular é uma ferramenta computacional que é fundamentada na mecânica estatística e na mecânica quântica.

Destaca-se que à medida que os modelos de interações intermoleculares melhoraram e os computadores se tornaram mais desenvolvidos, tornou-se possível obter um entendimento teórico mais detalhado de processos adsortivos, deste modo estudos computacionais passaram a ser ferramenta interpretativa de processos adsortivos, levando a uma melhor interpretação física da transição de fase no equilíbrio (LIU *et al.*, 2014)

Assim, os métodos químicos quânticos têm uma importância particular para compreender a estabilidade e a reatividade das moléculas (OBOT; MACDONALD; GASEM, 2015; HOUK, 1973) em sistemas teóricos. A partir do trabalho de Parr e colaboradores, (DUNNINGTON; SCHMIDT, 2015) conceitos úteis têm sido derivados a partir da densidade eletrônica de sistemas moleculares e da Teoria da Densidade Funcional (DFT) (JANAK, 1978). Esses conceitos permitem obter dados quantitativos sobre a reatividade dos sistemas moleculares e são coletivamente conhecidos como descritores conceituais do DFT (KOOPMANS, 1934). Deste modo, o método DFT pode ser considerado útil para estudo em sistemas moleculares, descrevendo-se de forma realista sistemas orgânicos, inorgânicos,

metálicos e semi-condutores, possibilitando uma formulação conceitual acessível, a nível de química conceitual descritiva.

Para gerar as informações á nível molecular pode-se se utilizar o método estocástico, Monte Carlo. Deste modo, este método permite calcular a posição e a orientação de uma molécula em um substrato fixo, bem como a energia da interação molécula-substrato, desta forma ele tem sido utilizado para a caracterização de materiais porosos em processo adsortivo (LUCENA *et al.*, 2010a, 2010b, 2013; Barrera *et al.*, 2013). Assim, através desse método é possível calcular a transição de fase de equilíbrio por integração termodinâmica (LIU *et al.*, 2014).

Simulações Monte Carlo, principalmente os métodos, *Grand Canonical* (GCMC) e *Gibbs Ensemble* (GEMC), foram empregados com sucesso para explicar as especificidades de transições de fases em poros em sistemas adsortivos (VISHNYAKOV; NEIMARK, 2001).

Para descrever com precisão as interações entre as moléculas do sistema durante a simulação molecular usando Monte Carlo, é necessário definir um campo de força que possibilite o cálculo da energia potencial. Em consequência das interações entre os campos elétricos dos elétrons e dos núcleos positivos a partir dos quais os átomos e moléculas são formadas, existem forças de interação entre qualquer par de átomos ou moléculas, mesmo estas estando neutras. Estas forças dependem da natureza e da distância que as separa. Este grupo de interações é conhecido por forças de dispersão-repulsão (LUCENA, 2006).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Reagentes utilizados nos estudos de catálise e adsorção

Na Tabela 1 a seguir, encontram-se os reagentes empregados nas sínteses dos materiais utilizados como catalisadores e adsorventes e nos experimentos de catálise e adsorção.

Tabela 1 - Reagentes utilizados nos estudos experimentais de síntese, catálise e adsorção.

Reagentes/Solventes	Fórmula Química	Fabricante	Teor
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	VETEC	85 %
Cloreto de cálcio dihidratado	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	VETEC	99-105%
Hidróxido de amônio	NH <sub>4</sub> OH	IMPEX	24-28%
Nitrato de ferro III nonahidratado	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	VETEC	98-101%
Nitrato de cobre II trihidratado	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	VETEC	99 %
Isoctano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	VETEC	99,5 %
Tiofeno	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	Sigma-Aldrich	99 %
Furano	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	Sigma-Aldrich	99 %
Pirrol	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	Sigma-Aldrich	98 %

Fonte: O Autor.

Na Tabela 2 encontram-se as misturas de gases utilizadas nos estudos de redução seletiva de NO com NH<sub>3</sub>.

Tabela 2 - Gases utilizados nos processos catalíticos de SCR-NH<sub>3</sub> de NO.

Gases	Fabricante	Teor
Hélio	White Martins	99,99 %
Amônia (NH <sub>3</sub> ) balanceada em hélio	White Martins	2,0 %
Óxido nítrico (NO) balanceado em hélio	White Martins	0,75 %
Oxigênio (O <sub>2</sub> ) balanceado em hélio	White Martins	5,0 %
Dióxido de enxofre (SO <sub>2</sub> ) balanceado em hélio	White Martins	5,0 %

Fonte: O Autor.

## 4.2 Síntese das Haps

A síntese da hidroxiapatita pura ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) foi adaptada de Andrade Neto *et al.* (2016). Para isto, 100 mL da solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,3 mol  $\text{L}^{-1}$  foi adicionado por gotejamento lento a 100 mL de uma solução de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  (molar ratio Ca/P = 1,67) sob agitação contínua à temperatura ambiente. O pH foi ajustado para aproximadamente 9,5 com a adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  para garantir a precipitação, conforme a Eq. 10. O mesmo protocolo foi seguido para a síntese do material HapCu e HapFe, com a adição de, 3; 5 e 10 mmol de Cu a partir do  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and 2; 3,5; 6 mmols de Fe a partir do  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Os produtos sólidos obtidos foram filtrados, lavados, secos a 60-70 °C por 24 h e calcinados a 550 °C por 3 h ao ar. Uma maior quantidade de Cu foi utilizada devido sua maior solubilidade do hidróxido formado. A Figura 4 ilustra o procedimento experimental adotado.

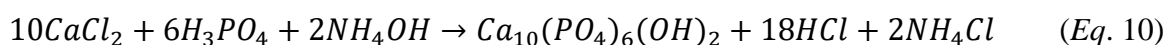
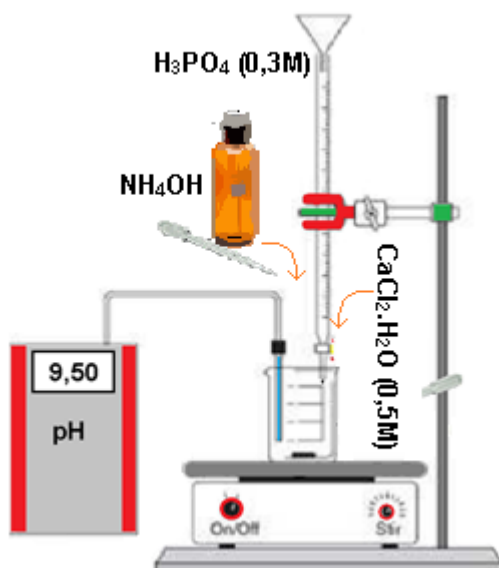


Figura 4 - Representação esquemática do procedimento de síntese das hidroxiapatitas.



Fonte: O Autor.

## 4.3 Caracterização das Haps

### 4.3.1 Composição química por absorção atômica

Para determinar o teor de cálcio e dos metais incorporados nas hidroxiapatitas foi utilizada a técnica de espectrofotometria de absorção atômica (EAA), por digestão ácida de 100

mg de cada catalisador em 10 mL de água régia. As análises foram realizadas usando um espectrofotômetro de absorção atômica modelo iCE 3000 da Thermo Scientific (As condições de análise estão descritas na Tabela 3).

Tabela 3 - Condições analíticas adotadas na determinação de metais por EAA.

<b>Metal</b>	<b>Fluxo de Injeção (L/min)</b>	<b>Comprimento de Onda (nm)</b>	<b>Corrente da Lâmpada (mA)</b>	<b>Chama</b>
Cobre	0,9	324,8	4,0	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Ferro	0,9	248,3	6,0	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Cálcio	4	422,7	5,0	N <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>

Fonte: O Autor.

As concentrações dos metais foram determinadas por meio de curvas de calibração de cada metal usando padrões analíticos Grupo Química<sup>®</sup>, sendo as concentrações utilizadas na curva para o cobre de 1; 2; 3,5; 5 e 7 mg L<sup>-1</sup>, para o ferro de 1; 3; 5; 7 e 9 mg L<sup>-1</sup> e para o cálcio de 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2 mg L<sup>-1</sup>.

Para determinar a quantidade de fósforo (P), utilizou-se o espectrofotômetro UV-VIS, Thermo Scientific, Evolution 60S, com lâmpada de Xe, detector de fotodiodo de silício duplo, com limite de precisão de  $\pm 0,005$  A a 1,0 A, com comprimento de onda de 880 nm, segundo metodologia (4500-P E, método do ácido arcórbico) descrita em APHA *et al.* (2005).

As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Química (LTQ) do Instituto Federal do Ceará (IFCE), *Campus* Fortaleza.

#### **4.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Para análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com reflectância atenuada (ATR) dos materiais sintetizados utilizou-se um espectrômetro modelo Spectrum 100 FT-IR da PerkinElmer com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, velocidade de varredura de 20 scans/min e os gráficos foram registrados na faixa de 4000 a 550 cm<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Química (LTQ) do Instituto Federal do Ceará (IFCE).

#### **4.3.3 Difração de raios-X (DRX)**

Difratogramas das amostras calcinadas de hidroxiapatita foram obtidos em um usando o difratômetro de raios-X da Marca Panalytical, modelo: Xpert Pro MPD, operação: 40 kV x 40 mA com radiação devido ao Tubo de Cobalto (Co) (comprimento de onda 1,789Å) na

configuração de  $\theta - 2\theta$ . As medidas de DRX foram realizadas à temperatura ambiente com amostras na forma de pó na faixa de  $2\theta$  de 20 a 70° em intervalos de passo de 0,02°, com tempo de aquisição para cada ponto de 2 segundos. A identificação das fases constituintes da amostra foi conduzida usando software X-Pert HighScore por comparação das posições das linhas de difração e de suas respectivas intensidades com padrões de difração existentes em bancos de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). As caracterizações por DRX foram realizadas no Laboratório de Raios-X (LRX) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

#### **4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia dos catalisadores sintetizados foi avaliada utilizando um microscópio eletrônico de varredura FEG-SEM da FEI Company, modelo Inspect F50, com um sistema de EDS acoplado ao microscópio e operando a 20 kV. As amostras foram colocadas sobre um porta amostra de alumínio contendo fita adesiva de carbono para a deposição do sólido. Uma fina camada de ouro foi depositada para melhorar a condutividade da amostra. A técnica de espectrometria por dispersão em energia de raios X (EDS) foi utilizada para a obtenção de informações sobre a composição elementar e dispersão dos metais nas amostras. As análises foram realizadas na Central Analítica da UFC.

#### **4.3.5 Espectroscopia de Mössbauer**

A espectroscopia de Mossbauer permite obter informação da estrutura eletrônica de átomos metálicos, relacionado com a ordem estrutural local e ordem magnética. Desta forma, os espectros de Mossbauer à temperatura ambiente foram medidos no modo de transmissão usando uma fonte radioativa de  $^{57}\text{Co}$  (Rh) montada em um driver de velocidade operando no modo senoidal. Os dados foram avaliados pelo ajuste do quadrado mínimo para séries de subspectros discretos de forma Lorentziana por meio do pacote de *software* Normos. Os desvios de isômero ( $\delta$ ) são citados em relação ao  $\alpha$ -Fe.

#### **4.3.6 Reflectância difusa via espectroscopia no UV-VIS sólido**

Os espectros de UV-Vis foram obtidos num espectrofotômetro modelo *Evolution 300*, na faixa espectral de 200 a 900 nm, com cela com o caminho ótico de 1 cm. As amostras foram colocadas dentro de uma cubeta de quartzo, e a varredura espectral foi obtida na faixa de comprimento de onda selecionado. As caracterizações por UV-VIS foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Química (LTQ) do Instituto Federal do Ceará (IFCE).

#### **4.3.7 Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>**

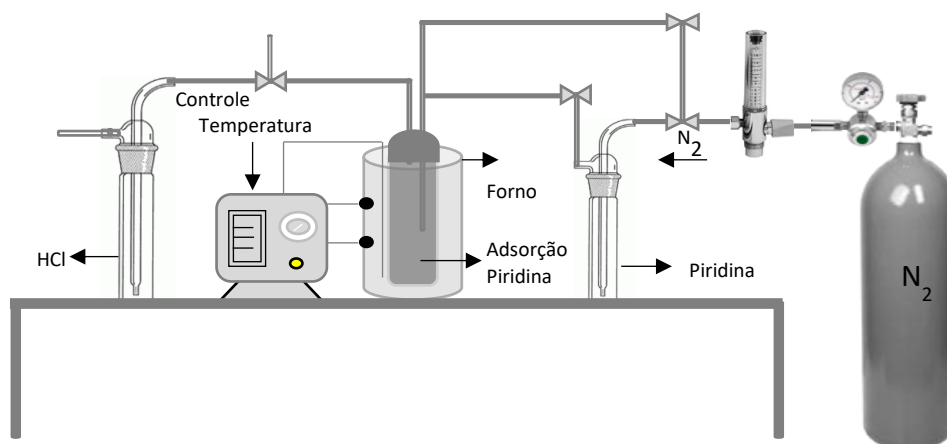
A área superficial específica e porosidade dos catalisadores sintetizados foi determinada por meio das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K (-196 °C) usando um porosímetro Autosorb-1B da Quantachrome Instruments. Previamente, a análise de adsorção de N<sub>2</sub> as amostras foram submetidas a um processo de degaseificação a 250 °C sob vácuo por 12 horas visando remover a umidade na superfície do sólido. As isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para os catalisadores foram obtidas em uma faixa de pressão relativa (P/P<sub>0</sub>) variando de 10<sup>-6</sup> a 0,99. Para o cálculo da área superficial específica fez-se o uso da equação de BET (Brunauer, Emmett e Teller) e a distribuição do tamanho de poros foi calculada de acordo com o modelo de Barrett, Joyner e Halenda (BJH), o qual é baseado na equação de Kelvin. O método t-plot foi utilizado para a determinação da área e o volume de microporos (LEOFANTI *et al.*, 1998; HARKINS, JURA, 1994). As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia e Ciência de Materiais (LTCM) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

#### **4.3.8 Acidez superficial por adsorção de Piridina**

A análise de acidez superficial foi realizada por meio da técnica de adsorção de piridina (PY). O procedimento, adaptado de Araújo *et al.* (2009), envolve a preparação de pastilhas autossuportadas de 15 ± 5 mg de cada material, aplicando-se pressões de ±1 ton cm<sup>-2</sup>, de forma a obter um material bem fino e com boa resistência mecânica. O processo envolve limpeza da amostra por 1 h a 350°C sobre fluxo de nitrogênio de 5 mL min<sup>-1</sup>, a adsorção de vapores de PY a temperatura ambiente (25 °C) e a 100 °C e dessorção de PY nas mesmas condições. Na saída do adsorvedor foi alocado um frasco lavador de gás contendo ácido clorídrico 0,1 mg L<sup>-1</sup> para neutralização dos vapores de piridina. A Figura 5 apresenta o arranjo experimental utilizado para a determinação da acidez superficial.



Figura 5 - Representação esquemática do sistema de adsorção de piridina utilizado neste trabalho.



Fonte: Adaptado de Oliveira (2013).

Os valores da acidez de Brönsted e Lewis foram calculados a partir das relações empíricas descritas nas Equações 11 e 12 a seguir:

$$C_B = \frac{A_I}{I_B \times d} \quad (\text{Eq. 11})$$

$$C_L = \frac{A_I}{I_L \times d} \quad (\text{Eq. 12})$$

Em que:  $C_B$  e  $C_L$  são as concentrações de piridina (PY) em  $\mu\text{mol g}^{-1}$  adsorvidos nos sítios de Brönsted e Lewis, respectivamente,  $A_I$  é a área integrada dos picos correspondentes aos sítios de Brönsted e Lewis ( $\text{abs cm}^{-1}$ ), e  $I_B$  e  $I_L$  são os coeficientes de extinção molar de Brönsted e Lewis ( $0,73 \text{ abs cm } \mu\text{mol}^{-1}$  e  $1,11 \text{ abs cm } \mu\text{mol}^{-1}$ , respectivamente).

Após as etapas de adsorção e dessorção as pastilhas foram analisadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em espectrômetro de infravermelho modelo Spectrum 100 FT-IR da PerkinElmer, acoplado a um acessório de reflectância MIRacle ATR da Pike Technologies (FTIR-ATR). Os espectros foram obtidos com velocidade de varredura de  $20 \text{ scans min}^{-1}$  e registrados de  $1600$  a  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Química (LTQ) do Instituto Federal do Ceará (IFCE).

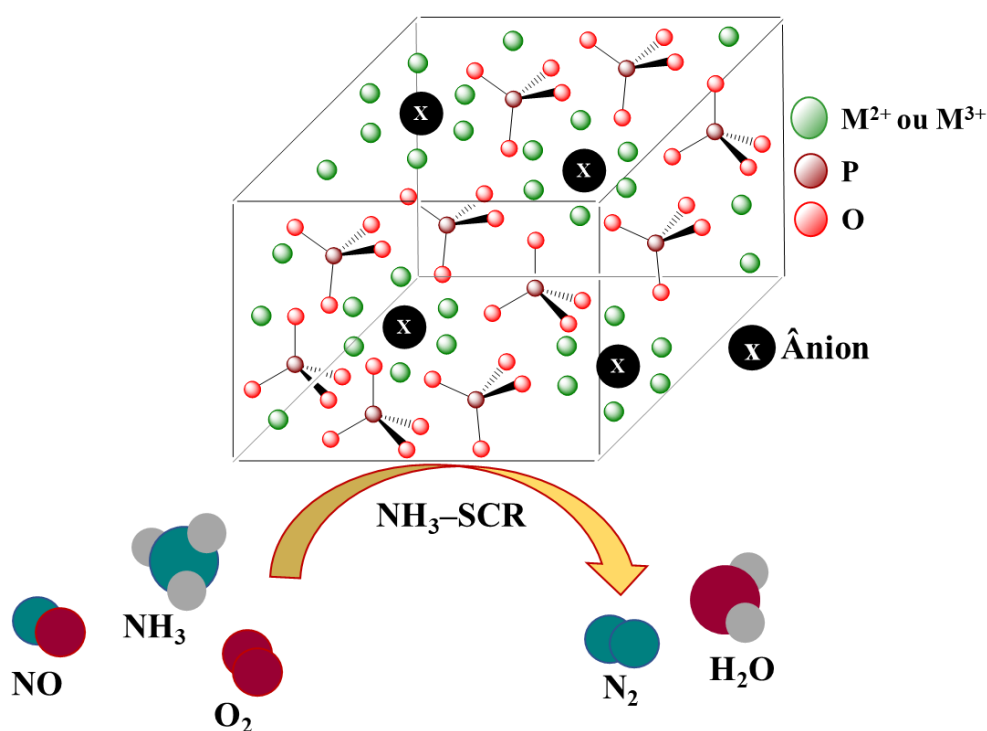
#### 4.3.9 Análise Térmica (TG)

As análises de TG-DTA das amostras das hidroxiapatitas calcinadas (Hap, HapFe e HapCu) foram realizados em um Shimadzu DTG-60H com DTA acoplado, conduzidas na faixa de 25 °C a 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, utilizando-se atmosfera dinâmica de ar sintético, na vazão de 45 mL min<sup>-1</sup>. Em todas as corridas utilizaram-se cadinhos de alumina com aproximadamente 5 mg de amostra.

#### 4.4 Ensaio catalíticos

A metodologia utilizada nos testes catalíticos foi adaptada de Oliveira (2009). As atividades catalíticas dos materiais sintetizados foram testadas em um reator de quartzo com 29 cm de comprimento; 1 cm de diâmetro externo e 0,8 cm de diâmetro interno e uma constricção no meio com um diâmetro externo médio de 0,7 cm. O leito catalítico foi composto por ± 400 mg de catalisador peletizado com tamanho de partícula de 0,25-0,40 mm suportado em lã de rocha. Antes de cada teste catalítico, os leitos foram pré-tratados a 350 °C com Hélio sobre fluxo constante de 30 mL min<sup>-1</sup> por 60 min. A mistura reacional (teste *standard* - Figura 6, Eq. 13) foi composta de 1000 mg L<sup>-1</sup> de NO, 1000 mg L<sup>-1</sup> de NH<sub>3</sub> e 2,5 % em volume de O<sub>2</sub>, balanceados em Hélio (He).

Figura 6 - Representação da SCR-NH<sub>3</sub> de NO utilizando hidroxiapatita como catalisador



Fonte: O Autor.



Todos os testes catalíticos foram conduzidos a pressão atmosférica e fluxo total de gases de  $150 \text{ mL min}^{-1}$ . Neste fluxo a velocidade espacial obtida é de aproximadamente  $48.000 \text{ h}^{-1}$ , ao qual se mostra suficiente para evitar limitações difusionais externas da reação (OLIVEIRA *et al.*, 2009). Os fluxos dos gases foram controlados independentemente por meio de válvulas agulhas de ajuste fino e aferidos em medidor de fluxo linear de filme fino.

Os testes catalíticos (testes *standards*) foram conduzidos em rampa de temperatura de 100 a 550 °C com aquecimento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  para análise da eficiência dos catalisadores em função da temperatura.

Para estudos da estabilidade dos catalisadores durante o processo SCR-NH<sub>3</sub> foi adicionado à corrente de alimentação 10 % em volume de vapor de H<sub>2</sub>O (gerado pelo borbulhamento de He em um saturador com água deionizada) e  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de SO<sub>2</sub>. Durante os testes de estabilidade, os catalisadores foram submetidos a mesma corrente gasosa e nas mesmas condições dos testes *standards* adicionando-se H<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub> nas formas isolada e simultânea.

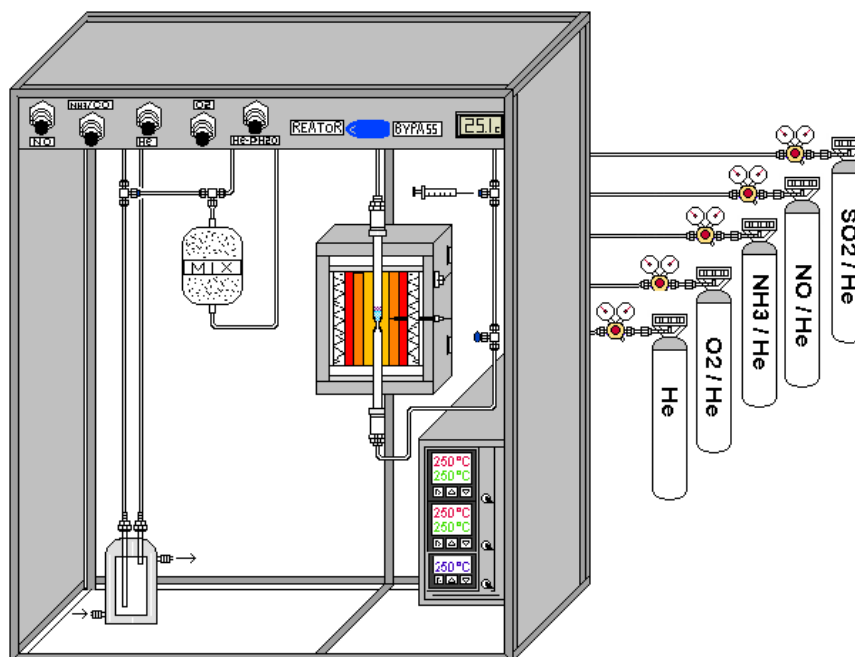
A reação foi monitorada por meio de analisadores de gás. Para análise de NO, NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> foi utilizado um analisador eletroquímico modelo Chemist 400 da Seitron. A conversão de NO foi calculada a partir da Equação 14 a seguir:

$$\% \text{ Conversão NO} = \left[ \left( \frac{[\text{NO}]_{\text{entrada}} - [\text{NO}]_{\text{saída}}}{[\text{NO}]_{\text{entrada}}} \right) \right] \times 100\% \quad (\text{Eq. 14})$$

Em que:  $[\text{NO}]_{\text{entrada}}$  e  $[\text{NO}]_{\text{saída}}$  são as concentrações de NO inicial e final do experimento catalítico.

A Figura 7 apresenta uma imagem da unidade catalítica laboratorial (UCL) montada no Laboratório de Tecnologia Química do Instituto Federal do Ceará – Campus Fortaleza para a realização dos estudos catalíticos.

Figura 7 - Unidade catalítica laboratorial (UCL) para os ensaios de SRC-NH<sub>3</sub> de NO usando hidroxiapatitas como catalisadores.



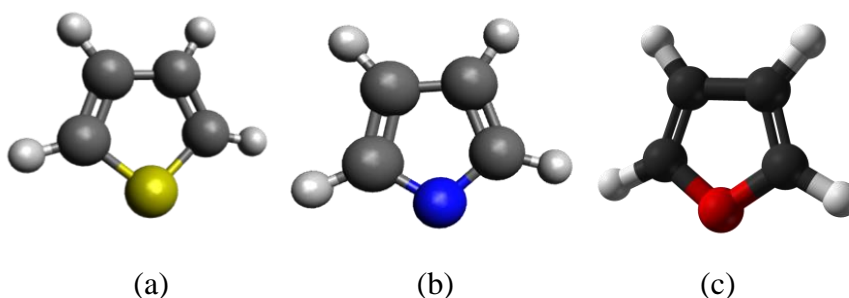
Fonte: Disponibilizado pelo fabricante (EBRASIL manufatura e consultoria).

Na UCL as correntes gasosas de NO, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e He são direcionadas a um cilindro (misturador) para homogeneização da mistura reacional. As tubulações de aço inox foram mantidas aquecidas a 100 °C por meio de controladores de temperatura para evitar condensação dos gases durante todos os experimentos. Após o misturador, a corrente gasosa é conduzida ao reator por uma válvula de 3 vias e o reator é acondicionado em uma caixa com sistema de aquecimento microcontrolado e com monitoramento de temperatura do leito catalítico por meio de termopares tipo K. Os gases oriundos do reator são captados e quantificados pelos analisadores eletroquímicos.

#### 4.5 Ensaios Adsorptivos

Tipicamente, experimentos de adsorção em batelada foram conduzidos em triplicata para determinar as capacidades de adsorção das amostras de Hap, HapCu e HapFe na remoção de tiofeno (Thi), pirrol (Pyr) e furano (Fur), (Figura 8) a partir de soluções preparadas utilizando isoctano como solvente.

Figura 8 - Estruturas químicas do Thi (a), Pyr (b) e Fur (c)



Fonte: O Autor.

Os experimentos de equilíbrio foram conduzidos por meio de soluções preparadas pela dispersão de 200 mg de adsorvente em 25 mL das soluções de adsorbato ( $10\text{-}100\text{ mg L}^{-1}$ ). As amostras foram mantidas sob agitação de 150 rpm em um *shaker* por 8 h a temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguida de centrifugação por 10 min para separação do adsorvente.

As concentrações de Thi, Pyr e Fur foram determinadas injetando  $10\text{ }\mu\text{L}$  em um sistema cromatográfico tipo UHPLC Accela da *Thermo Scientific* equipado com uma coluna Hypersil Gold (C18 –  $50\text{ cm} \times 2,1\text{ mm} \times 3,0\text{ }\mu\text{m}$ ) e um detector de UV/Vis (comprimento de onda da detecção:  $\lambda = 220\text{ - }230\text{ nm}$ ). A fase móvel consistiu em acetonitrila/água (50% v/v) com fluxo de  $300\text{ }\mu\text{L min}^{-1}$ .

Para os estudos de cinética de adsorção foi utilizada como concentração inicial  $50\text{ mg L}^{-1}$  do adsorbato. A quantidade adsorvida  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) foi calculada pela seguinte relação de balanço de massa (Eq .15):

$$qt = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{Eq.15})$$

As modelagens utilizadas para tratar os resultados obtidos nos testes de adsorção estão apresentadas na tabela 4.

Tabela 4 - Modelos de isoterma e cinética de adsorção aplicados aos resultados dos processos adsorptivos. *Copyright & Permissions* pode ser encontrada no Anexo B.

Modelos de Isoterma	Equações	Referências
Langmuir	$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	Langmuir, 1916
Freundlich	$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$	Foo; Hamed, 2010

Sips 
$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} b C_e^n}{1 + b C_e^n}$$
 Sips, 1948

Moledos cinéticos	Equações	Referências
Pseudo 1ª ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	Ho; Mckay, 1998a; 1998b; 1998c; 1998d
Pseudo 2ª ordem	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	Ho; McKay, 1999
Difusão intrapartícula	$q_t = k_{int} \sqrt{t}$	Weber; Morris, 1963

Para os modelos de isotermas de adsorção,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção no equilíbrio,  $q_{m\acute{a}x}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade máxima de adsorção,  $K_L$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) é a constante de Langmuir relacionada à temperatura de adsorção.  $K_F$  e  $n$  são constantes e expoente de Freundlich, respectivamente,  $n$  na faixa de  $1 < n < 10$  indica uma adsorção favorável. Para a isoterma de Sips,  $b$  e  $n$  são constantes de Sips e o grau de heterogeneidade. Nas equações de cinéticas de adsorção o parâmetro  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) representa a capacidade adsorptiva em um dado tempo;  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração de adsorbato em equilíbrio em solução, os parâmetros  $k_1$ ,  $k_2$  and  $k_{int}$  são constantes de velocidade de 1ª ordem, 2ª ordem e difusão intrapartícula, respectivamente.

#### 4.6 Cálculos Computacionais

Os cálculos de otimização de geometria foram realizados usando uma aproximação de gradiente generalizada híbrida funcional B3LYP (FLETCHER, 1980; LEE, 1988; BECK, 1993) com a base de 6-31G (d, p) definida usando o pacote Gaussian 09 (FRISCH *et al.*, 2009). Foram realizados cálculos de frequência para analisar modos das geometrias otimizadas, a fim de determinar se as geometrias resultantes são verdadeiras ou estados de transição.

Orbitais moleculares de fronteira HOMO (orbital molecular de mais alta energia ocupado) e LUMO (Orbital molecular de mais baixa energia desocupado) foram determinados para prever a reatividade das espécies estudadas (OBOT; MACDONALD; GASEM, 2015; HOUK, 1973). A energia orbital HOMO ( $E_{HOMO}$ ) está normalmente relacionado à capacidade de doação de elétrons de uma molécula enquanto a energia orbital LUMO ( $E_{LUMO}$ ) é associado à capacidade de aceitação de elétrons de uma molécula a partir do qual a dureza global ( $\eta$ ) pode ser calculada. Seguindo o teorema de Janak (JANAK, 1978), esse parâmetro é determinado em termos do potencial de ionização (I) e da afinidade eletrônica (A) como descrito na equação 16 e 17:

$$\eta = \frac{(I-A)}{2} \quad (\text{Eq.16})$$

Enquanto a suavidade ( $\sigma$ ), o inverso da dureza, é calculada como:

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (\text{Eq.17})$$

De acordo com o teorema de Koopman (KOOPMANS, 1934) o potencial de ionização pode ser estimado como o negativo da energia HOMO (Eq. 18), e a afinidade eletrônica como o negativo da energia LUMO (Eq. 19):

$$I = -E_{HOMO} \quad (\text{Eq.18})$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (\text{Eq.19})$$

O método de Monte Carlo (BINDER *et al.*, 1993) permite calcular a posição e orientação de uma molécula sobre um substrato fixo, bem como determinar a energia de interação. Com base neste método, o programa *Adsorption Locator* implementado no pacote *Material Studio 8.0* foi utilizado para calcular as energias de interação das moléculas de pirrol, furano e tiofeno no solvente isoctano na superfície da Hap. Antes das simulações, o plano Hap (001) foi clivado do cristal do Hap, (FLEET; LIU, 2004) expandido para uma super célula (3x3x1) e, finalmente, para uma placa de vácuo com uma espessura de 30 Å onde o plano Hap (001) foi construído. Utilizou-se o campo de força *Dreiding* de qualidade ultrafina (MAYO; OLAFSON; GODDARD, 1990) com os seguintes parâmetros  $2 \times 10^{-5}$  kcal mol<sup>-1</sup> de variação energética,  $10^{-3}$  kcal mol<sup>-1</sup> Å de variação de força máxima e  $1 \times 10^{-5}$  Å de deslocamento máximo na cartesiana coordenadas. Para a execução do cálculo (MAYO; OLAFSON; GODDARD, 1990) moléculas do solvente isoctano e as moléculas de pirrol, furano e tiofeno foram inseridas individualmente (componente único) e misturadas (componente ternário) no sistema.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Síntese e Caracterização dos Materiais

As hidroxiapatitas sintetizadas dopadas com Cu e Fe foram caracterizados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA), reflectância difusa via espectroscopia no UV-VIS sólido, análise estrutural via espectroscopia no infravermelho (ATR-FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica: MEV e EDS, isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, acidez superficial por adsorção de piridina e análise térmica de termogravimetria e termodiferencial (TG-DTA), e os dados foram avaliados em comparação com o material Hap não dopado.

#### 5.1.1 Composição química dos materiais

A composição química dos materiais sintetizados (Figura 9) a partir da síntese direta, foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) e expressa em percentuais de metais incorporados. A diferença de cor observada indica a presença de cobre e ferro nos materiais preparados, o que pode ser confirmado com os resultados obtidos apresentados na Tabela 5.

Figura 9 - Hidroxiapatitas sintetizadas Hap (A), HapCu(B) e HapFe(C), pós calcinação a 550 °C.



Fonte: O Autor.

De acordo com a Tabela 5, pode-se verificar que entre os materiais sintetizados as amostras contendo ferro, apresentaram maior fixação do metal na estrutura, observada pela maior proporção, em mols, de ferro na estrutura dos materiais. A diferença mais acentuada observada para os materiais contendo cobre pode ser devido a alta estabilização do complexo



formado entre a  $\text{NH}_3$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . Os valores obtidos são próximos aos encontrados por Jemal *et al.* (2012) que sintetizou hidroxiapatitas de cobre por troca iônica, em tempos de contato de até 1440 min, obtendo impregnação de aproximadamente 3% (m/m) do íon metálico na estrutura. Tounsi *et al.* (2011) impregnaram 3,2 % (m/m) de cobre em hidroxiapatita em até 3000 min. Pode-se afirmar que o método utilizado neste trabalho permitiu a incorporação satisfatória de metal em um curto tempo de operação (120 min).

Tabela 5 - Teor de metal incorporado nas hidroxiapatitas sintetizadas, obtidos por espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

Catalisador	% Metal Teórica	% Metal Experimental	Razão molar Ca/M Teórica (M = Cu ou Fe)	Razão molar Ca/M Experimental (M = Cu ou Fe)
Hap-Cu	3,98	1,5	15	40
Hap-Cu	6,27	2,7	9	22
Hap-Cu	11,2	6,3	5	9
Hap-Fe	2,14	2,1	25	25
Hap-Fe	3,41	3,1	16	17
Hap-Fe	6,27	5,5	8	9

Fonte: O Autor.

Com base nos resultados da Tabela 5 os sólidos sintetizados foram denominados conforme a % de metal incorporado à estrutura, sendo adotada a seguinte nomenclatura para as amostras: **Hap** para a hidroxiapatita pura, **HapCu(1.5)**, **HapCu(2.7)** e **HapCu(6.3)** para as hidroxiapatitas cúpricas contendo respectivamente: 1,5%, 2,7% e 6,3% de Cu e **HapFe(2.1)**, **HapFe(3.1)** e **HapFe(5.5)** para as hidroxiapatitas férricas contendo respectivamente: 2,1%, 3,1% e 5,5% de Fe.

Os resultados médios encontrados referentes à relação Ca/P presente nas hidroxiapatitas sintetizadas estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Relação molar Ca/P nas hidroxiapatitas sintetizadas.

<b>Catalisador</b>	<b>Ca/P (molar)</b>
Hap	1,68
HapCu(1.5)	1,67
HapCu(2.7)	1,65
HapCu(6.3)	1,67
HapFe(2.1)	1,66
HapFe(3.1)	1,65
HapFe(5.5)	1,67

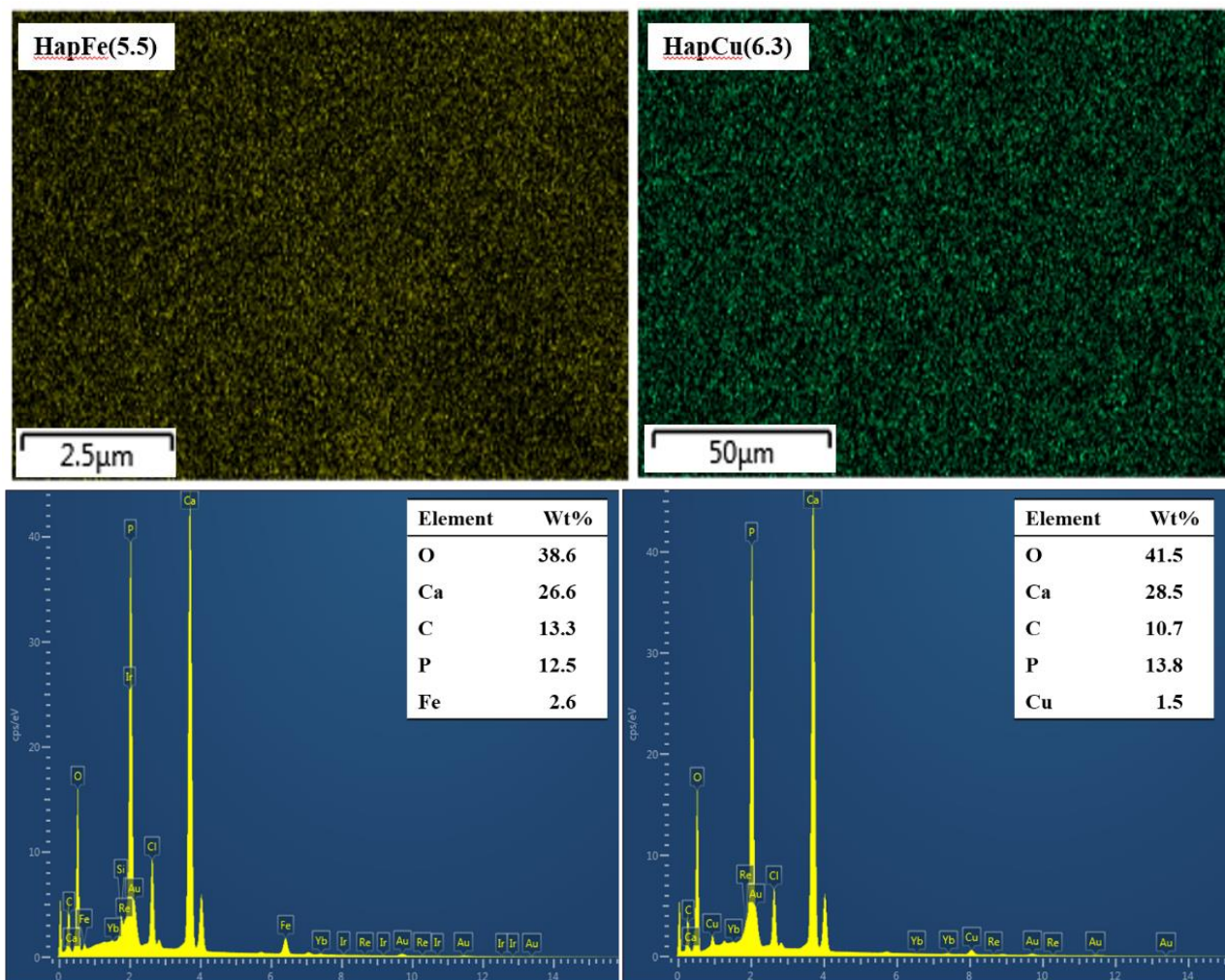
Fonte: O Autor.

De acordo com os resultados obtidos pode-se observar que os materiais sintetizados possuem no geral uma relação molar Ca/P estável e na faixa de 1,65 a 1,68, sendo, pois, caracterizados como hidroxiapatitas, conforme relatado por Costa *et al.* (2009). Bouyarmane *et al.* (2010) encontraram valores de razões molares (Ca/P) de 1,61 a 1,97, enquanto El Boujaady *et al.* (2017) e Guerra-López *et al.* (2015) relataram valores de 1,5 e 1,46-1,67, respectivamente. Dessa forma, o método de síntese empregado neste trabalho pode ser considerado eficiente em termos da razão molar Ca/P obtida.

### **5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Os catalisadores monometálicos sintetizados foram analisados por microscopia eletrônica de varredura e os metais foram mapeados na superfície do catalisador usando a espectroscopia por energia dispersiva (EDS). A Figura 10 mostra as micrografias eletrônicas de varredura e o espectro EDS correspondente das amostras HapFe(5.5) and HapCu(6.3). O mapeamento dos metais mostra que eles estão em geral bem distribuídos no suporte, sem nenhuma aglomeração visível de ferro ou cobre, destacando o método de síntese utilizado promove uma boa dispersão dos metais na superfície.

Figura 10 - Micrografias eletrônicas de varredura e espectro EDS correspondente das amostras HapFe (5.5) e HapCu (6.3)



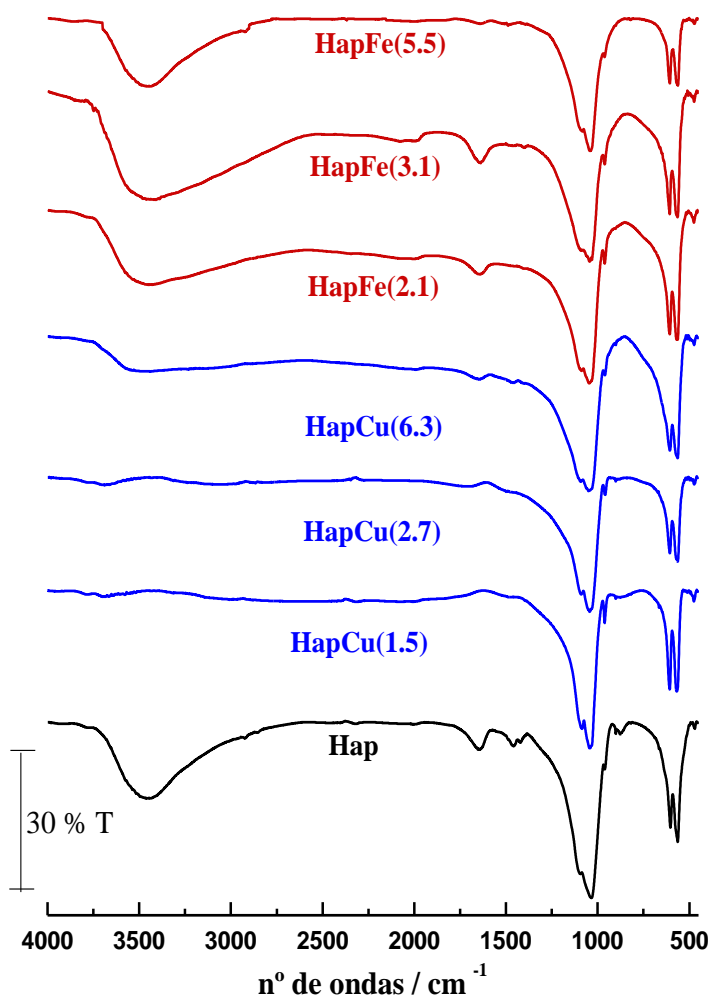
Fonte: O Autor.

### 5.1.3 Análise estrutural via espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A Figura 11 mostra os espectros no infravermelho por transformada de Fourier com refletância atenuada (ATR-FTIR) das amostras de hidroxiapatitas, Hap, HapCu e HapFe. Como pode ser evidenciado nas bandas de absorção de características espectrais da Hap, a principal absorção na faixa de  $1090-1033\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo de estiramento assimétrico da ligação P-O do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ . A absorção observada em torno de  $960\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao modo de estiramento simétrico (P – O). As bandas na faixa de  $600-470\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo de flexão da ligação O – P – O do grupo fosfato. A banda larga em torno de  $3550\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída aos modos de vibração de alongamento da água adsorvida e da estrutura –OH dos grupos fosfato (KOURTSOPOULOS, 2002). Os espectros do HapCu e HapFe exibem os

modos vibracionais característicos correspondentes ao grupo fosfato, logo, observa-se que nenhuma mudança significativa foi observada nos espectros, sugerindo que a incorporação dos íons metálicos não alterou a estrutura da hidroxiapatita, corroborando com os dados da literatura (TOUNSI *et al.*, 2011), reforçando os resultados EAA. Observa-se ainda que pode estar ocorrendo uma interação do Cu com os grupos OH, pela diminuição do sinal relativo a este grupo dos espectros das HapCu.

Figura 11 - Espectro do infravermelho (ATR- FTIR) das hidroxiapatitas, Hap, HapFe, e HapCu após calcinação a 550 °C. *Copyright & Permissions* para os materiais Hap, HapCu(6.3) e HapFe(5.5) pode ser encontrada no Anexo B.



Fonte: O Autor.

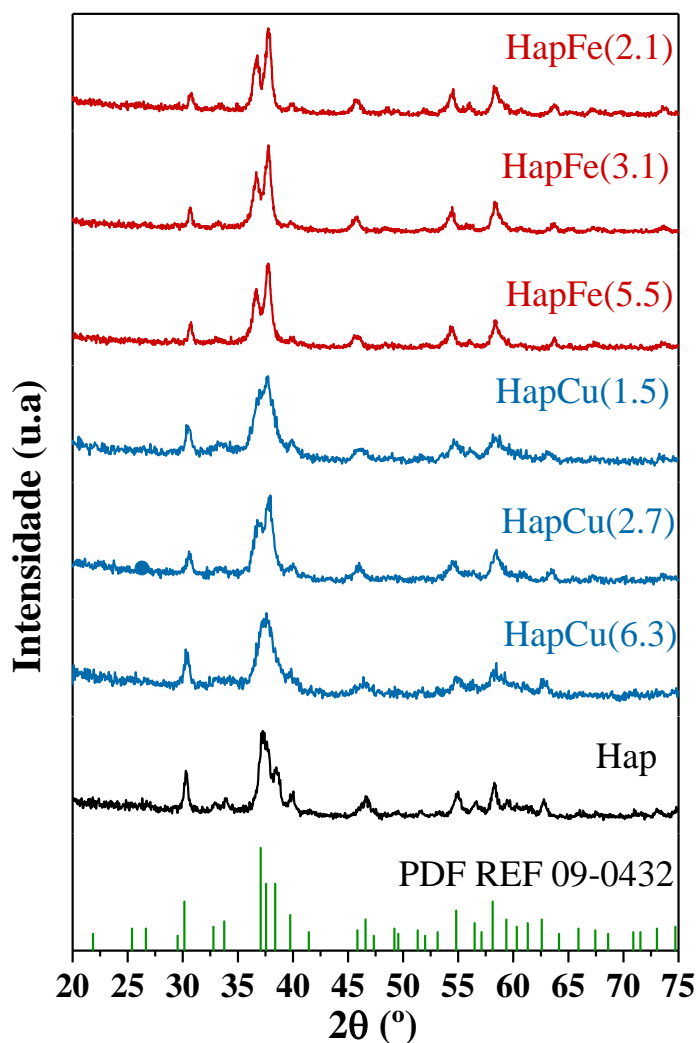
#### 5.1.4 Análise estrutural via difração de raios-X (DRX)

Na Figura 12 estão apresentados os difratogramas de raios-X (DRX) para as hidroxiapatitas sintetizadas. Os padrões de DRX mostrados apresentam as linhas de difração

correspondentes à hidroxiapatita hexagonal (PDF Ref. 09-0432), indicando que não ocorreram alterações estruturais significativas na hidroxiapatita após a incorporação dos íons metálicos corroborando com os espectros ATR-FTIR. As sutis alterações observadas nos padrões de DRX na faixa de  $2\theta \times 35\text{--}40$  são atribuídas a uma diminuição da cristalinidade e um aumento no espaçamento interplanar das Haps (WAKAMURA; KANDORI; ISHIKAWA, 1998; HAN *et al.*, 2017).

Não foram observados picos de difração dos óxidos metálicos ( $\text{CuO}$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), sugerindo a ausência desta fase ou a formação de uma solução sólida devido a uma dispersão apreciável dos íons Fe e Cu na Hap, como indicado anteriormente pelos resultados de EDS.

Figura 12 -DRX das hidroxiapatitas, Hap, HapFe, e HapCu, após calcinação a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . *Copyright & Permissions* para Hap, HapCu(6.3) e HapFe(5.5) pode ser encontrada no Anexo B.

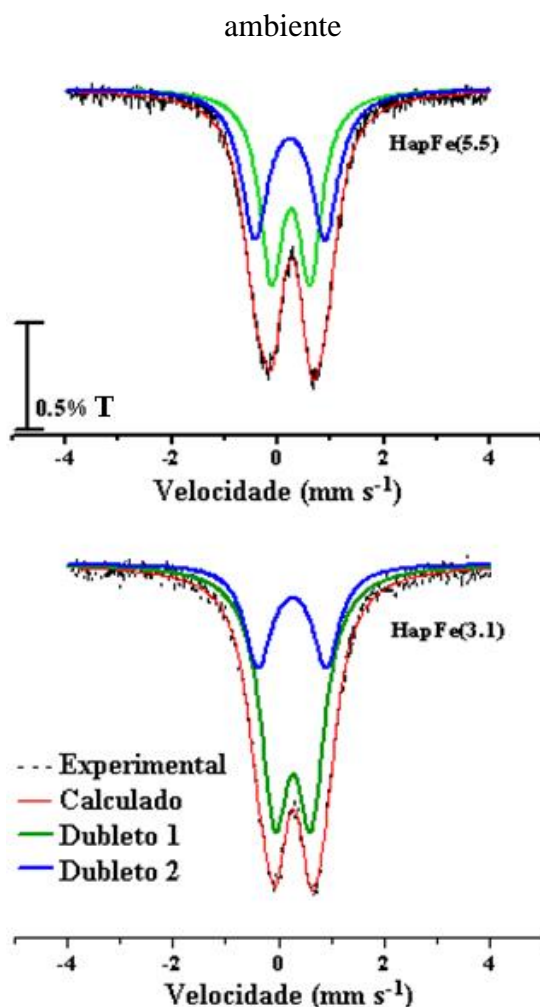


Fonte: O Autor.

### 5.1.4 Espectroscopia de Mössbauer

Para investigar a incorporação ferro na estrutura da hidroxiapatita, análises de espectroscopia de Mössbauer foi realizada a temperatura ambiente, para as amostras HapFe(3.1) e HapFe(5.5), Figure 13, onde os espectros Mössbauer ajustados com dois dubletos paramagnéticos (linha azul e linha Verde). A ausência de sextetos indica a incorporação de átomos de Fe no suporte de hidroxiapatita e a ausência de formas de óxidos. Os valores dos parâmetros hiperfinos de deslocamento isomérico ( $\delta$ ) e quadrupolar ( $\epsilon$ ) estão apresentados na Tabela 7. Os deslocamentos isoméricos observados de aproximadamente 0.36 mm/s são consistentes com a substituição do  $\text{Ca}^{2+}$  pelo  $\text{Fe}^{3+}$  na matriz da hidroxiapatita (BODA *et al.*, 2015). Além disso, observa-se um dubleto com desdobramento quadrupolar elevado que sugere uma alta distorção da Hap substituída com  $\text{Fe}^{3+}$ . Além disso, a diferença observada nos valores de  $\Delta$  para dois dubletos, Tabela 7, sugere que o  $\text{Fe}^{3+}$  ocupa ambientes diferentes (tetraédricos e octaédricos) (KHACHANI *et al* 2010; KYRIACOU *et al.*, 2013; BODA *et al.*, 2015).

Figura 13 - Espectro de Mössbauer para as amostras HapFe(3.1) e HapFe(5.5) a temperatura



Fonte: O Autor.

Tabela 7 - Parâmetros de Mössbauer calculados a partir de espectros à temperatura ambiente.

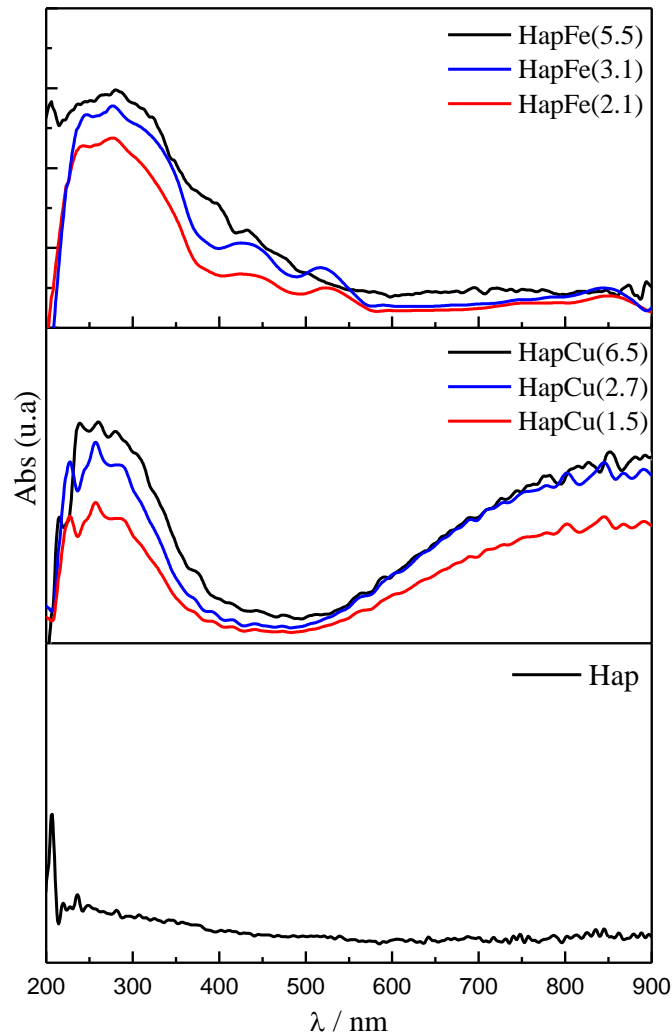
Amostra	Subspectro	Espessura da linha $\Gamma$ (mm s <sup>-1</sup> )	Deslocamento Isomérico $\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	Deslocamento Quadropolar, $\Delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	Área (%) ( $\pm 0.05$ )
HapFe(3.1)	Dubleto 1	0.62	0.38	0.68	71.06
	Dubleto 2	0.61	0.36	1.28	28.93
HapFe(5.5)	Dubleto 1	0.52	0.36	0.73	51.52
	Dubleto 2	0.62	0.35	1.32	48.47

Fonte: O Autor.

### 5.1.5 Reflectância difusa via espectroscopia no UV-VIS sólido

A reflectância difusa via espectroscopia no UV-VIS no estado sólido permite identificar perturbações nos espectros de absorção, advindas do espalhamento de luz em sólidos cristalinos em diferentes matrizes sólidas, e permite entender aspectos da superfície de catalisadores. Deste modo, os espectros de absorção na região do UV-VIS obtidos para as amostras de hidroxiapatitas puras e contendo íons metálicos (Hap, HapFe e HapCu) estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Espectro UV-VIS das hidroxiapatitas, Hap, HapFe e HapCu após calcinação a 550 °C.



Fonte: O Autor.

A Figura 14 mostra os espectros UV-VIS de reflectância difusa das amostras de apatitas sintetizada, observa-se uma banda a 205 nm tipicamente atribuída à transição de transferência de carga  $O^{2-} \rightarrow Ca^{2+}$  (TOUNSI *et al.* (2011); JEMAL *et al.* (2012)). Após a adição dos íons metálicos, essa banda é sobreposta pelas absorções de transferência de carga mais fortes do tipo  $O^{2-} \rightarrow M^{n+}$  na faixa de 205 a 330 nm. Para ambos os íons metálicos,  $Cu^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , essas transições de transferência de carga indicam coordenação tetraédrica [49–51]. Para a HapCu, foi observada uma banda larga na faixa de 550 a 900 nm, atribuída às transições do campo ligante (d-d) (TOUNSI *et al.* (2011); Jemal *et al.* (2012); AMAMA *et al.* (2005); CHMIELARZ *et al.* (2006)). Dentro da faixa de 390-530 nm dos espectros da HapFe, foram observadas bandas consistentes com a geometria octaédrica, o que significa que o  $Fe^{3+}$  ocupa



diferentes ambientes de coordenação corroborando com os dados de Mössbauer. Esses dados reforçam os resultados encontrados na composição química dos materiais, evidenciando a presença de íons metálicos na estrutura da Hap.

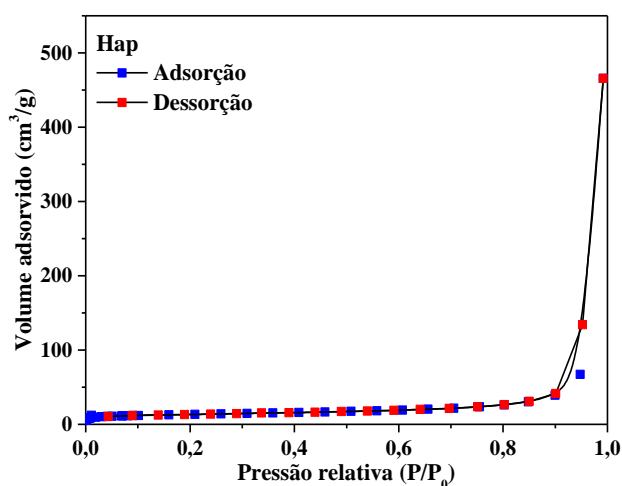
### 5.1.5 Isotermas de adsorção/dessorção de $N_2$

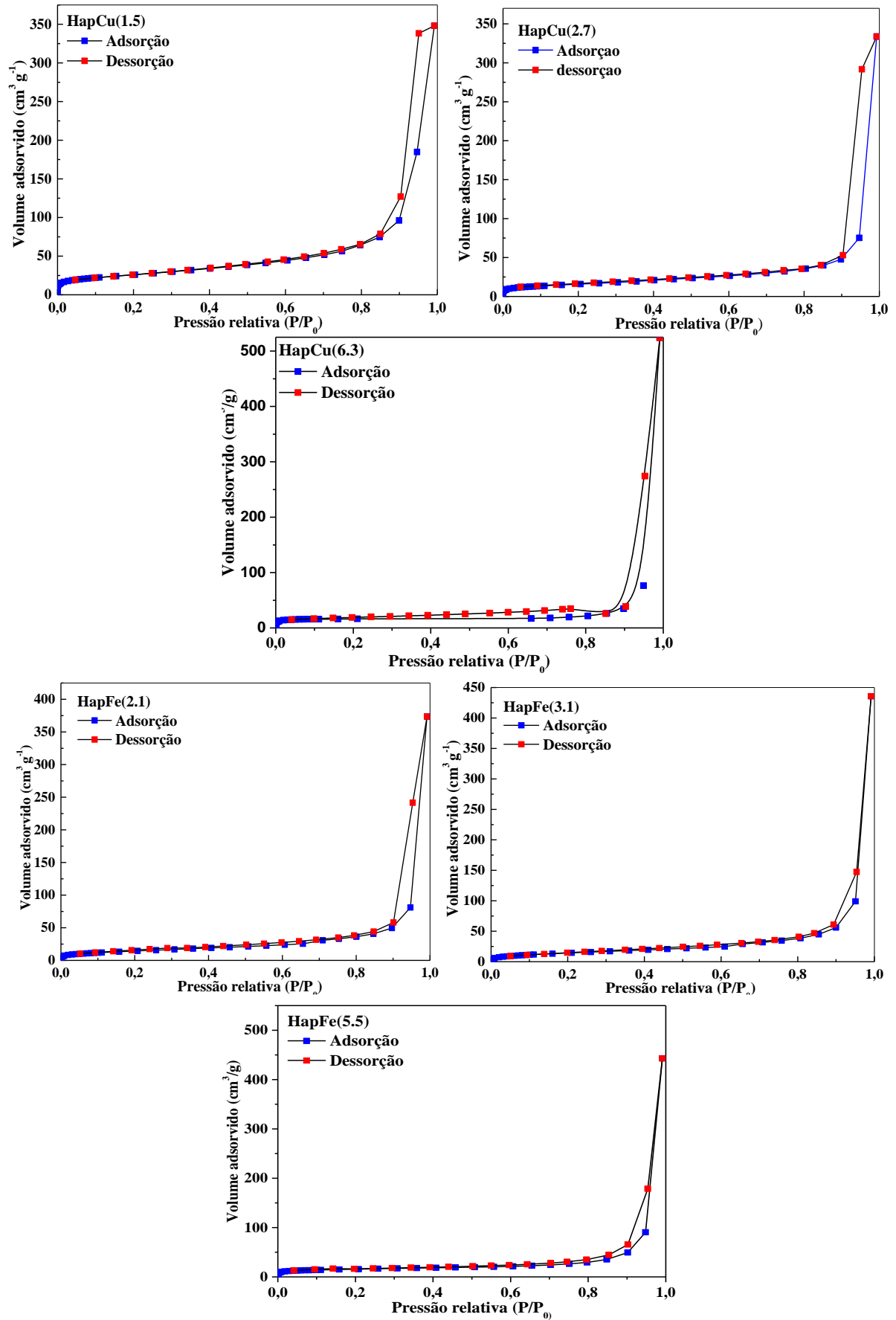
As isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  a 77 K para os materiais sintetizados Hap, HapCu e HapFe, após calcinação a 550 °C, estão mostradas na Figura 15, e a distribuição de diâmetro de poros obtidos a partir das isotermas, está apresentada na figura 16.

As isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  a 77 K para os materiais dopados com metais sugerem que a estrutura porosa original do suporte (OLIVEIRA *et al.*, 2019) não foi afetado significativamente com a incorporação do precursores metálicos, possivelmente devido a menor relação metal/suporte. Os perfis das isotermas apresentaram comportamento do Tipo II com fraca histerese H3 de acordo com a classificação IUPAC de 2015 (THOMMES *et al.*, 2015), tipicamente macroporoso e não poroso, no entanto, a baixa porosidade observada no material pode ser correlacionada com o processo de hidroxilação da superfície devido à temperatura de calcinação (550 °C). Observa-se ainda que a produção de uma pequena histerese, após a inserção de Fe ou Cu, aponta para a geração de poros na estrutura da Hap.

A análise dos dados de adsorção segundo modelo de BET e os dados de dessorção segundo método de BJH permitiu o cálculo dos parâmetros texturais de área superficial específica ( $A_s$ ), diâmetro médio de poros ( $d_{poro}$ ) e volume específico de poro ( $V_p$ ), conforme a Tabela 8.

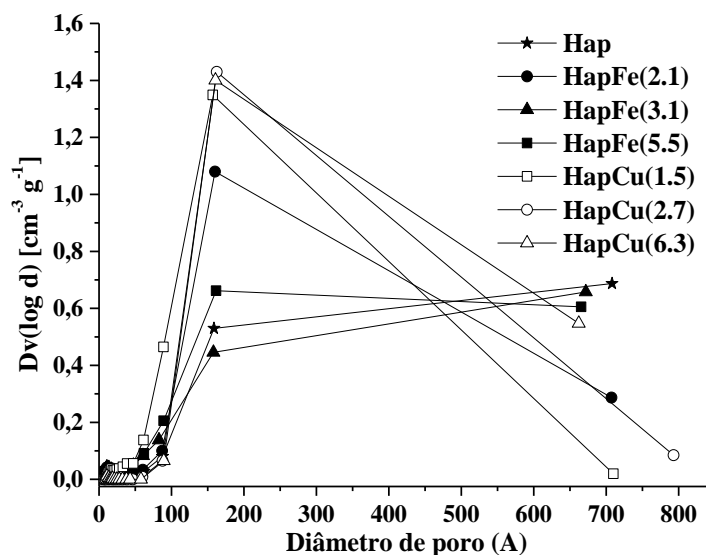
Figura 15 - Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  a 77K para as hidroxiapatitas sintetizadas após calcinação a 500 °C. *Copyright & Permissions* para Hap, HapCu(6.3) e HapFe(5.5) pode ser encontrada no Anexo B.





Fonte: O Autor.

Figura 16 - Distribuição de diâmetro de poros a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para as hidroxiapatitas.



Fonte: O Autor.

Tabela 8 - Parâmetros texturais para as hidroxiapatitas: Hap, HapFe e HapCu.

Catalisador	A <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>poro</sub> (nm)
Hap	41	0,72	15,9
HapCu(1.5)	80	0,54	15,7
HapCu(2.7)	60	0,52	16,2
HapCu(6.3)	69	0,85	16,1
HapFe(2.1)	53	0,58	16,0
HapFe(3.1)	54	0,68	24,8
HapFe(5.5)	64	0,69	16,2

Fonte: O Autor.

A partir da Tabela 8 observa-se que o material que apresentou melhores características texturais foi a amostra HapCu(6.3). Observou-se ainda um aumento das áreas superficiais após incorporação dos íons metálicos, sendo mais favorecidos os materiais contendo cobre em sua estrutura, o que pode ser atribuído ao raio iônico das espécies Cu<sup>2+</sup> (0,72 Å) e Fe<sup>3+</sup> (0,64 Å) presentes na estrutura da hidroxiapatita calcinada. Scudeller *et al.* (2017) e Srilakshmi e Saraf (2016) também observaram aumento na área superficial ao impregnar com íons metálicos adsorventes de hidroxiapatitas.

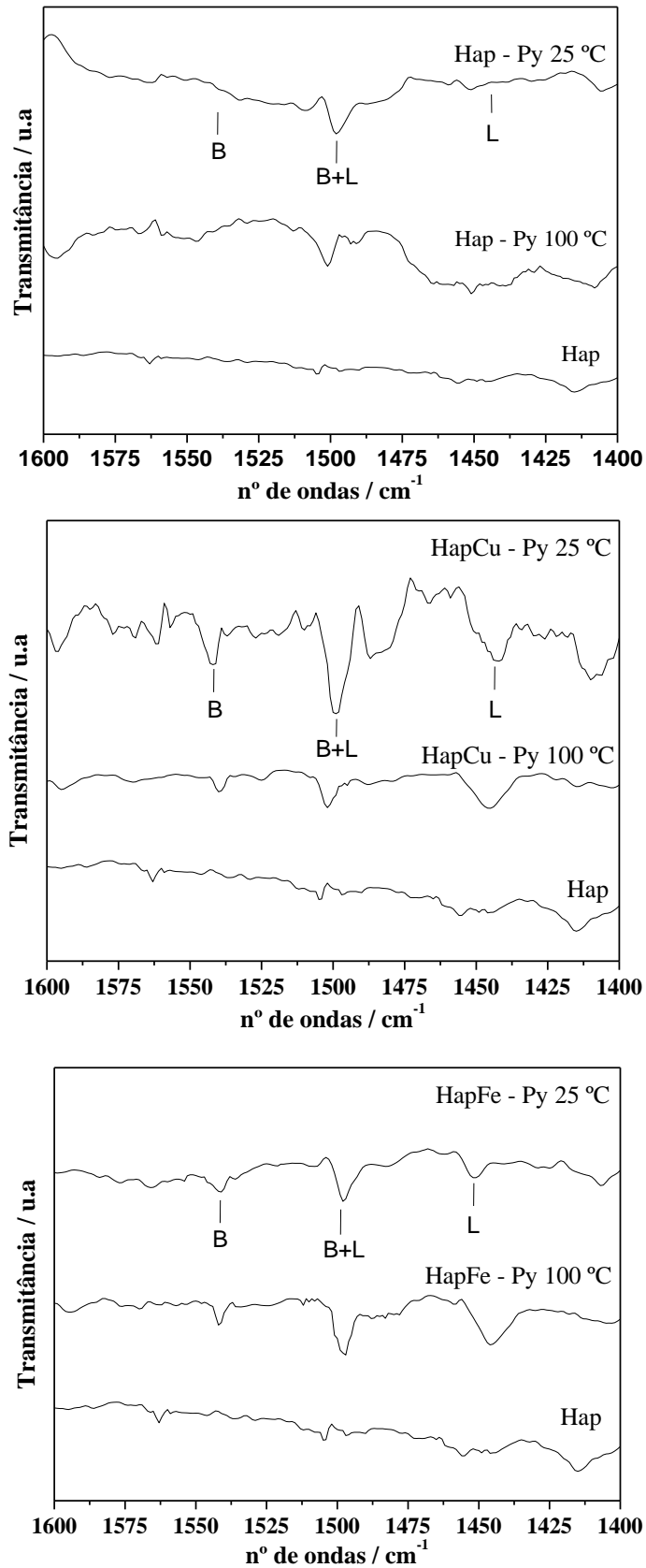
Wu e Bose (2005) indicam que sem o uso de agentes direcionadores de estrutura, hidroxiapatitas com áreas BET na faixa de 31-52 m<sup>2</sup>/g são normalmente produzidas por procedimentos típicos hidrotermais e sol-gel.

Os resultados obtidos neste trabalho, para a área superficial e volume de poros estão de acordo com a faixa relatada na literatura para hidroxiapatitas. Boujaady *et al.* (2017) obtiveram hidroxiapatita com área superficial específica de 62 m<sup>2</sup>/g. Mohammad, Othman e Yeoh, (2015) sintetizaram hidroxiapatitas com área variando de 21 a 73 m<sup>2</sup>/g, diâmetro de poros de 2 a 50 nm e volume de poro variando de 0,07 a 0,59 cm<sup>3</sup>/g. Errassifi *et al.* (2014) sintetizaram apatitas com 59 m<sup>2</sup>/g de área superficial e Cui *et al.* (2014) relataram valores de diâmetro de poro de 13 nm e área superficial específica de 52 m<sup>2</sup>/g. Ainda, Jemal *et al.* (2012) na síntese de hidroxiapatita com cobre obtiveram um material com área superficial de 32 m<sup>2</sup>/g e diâmetro de poro de 28 nm. Tounsi *et al.* (2011) obtiveram hidroxiapatitas dopadas com cobre com 18 a 26 m<sup>2</sup>/g de área superficial e diâmetro de poro de 16 a 18 nm.

#### ***5.1.7. Acidez superficial por adsorção de piridina***

A determinação quantitativa de sítios ácidos nos sólidos foi realizada por adsorção/dessorção de piridina em fase líquida a partir do procedimento já descrito na parte experimental (item 4.3.8). Os espectros obtidos na região do infravermelho estão apresentados na Figura 17.

Figura 17- Espectros no infravermelho da piridina adsorvida nas hidroxiapatitas: Hap, HapFe(5.5) e HapCu(6.3).



Fonte: O Autor.

Os espectros de FTIR da piridina (PY) adsorvida nas hidroxiapatitas, na temperatura de 25 e 100 °C, mostram as bandas características da piridina ligada aos centros ácidos de Lewis (L) em torno 1450 cm<sup>-1</sup>, relacionados a presença dos metais na estrutura da Hap, piridina ligada aos centros ácidos de Brönsted e de Lewis (B+L) a 1495 cm<sup>-1</sup> e aos centros de Brönsted a 1540 cm<sup>-1</sup>, relacionada a presença dos grupos OH na estrutura das Haps. A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos para cada hidroxiapatita sintetizada.

Tabela 9 - Caracterização da acidez superficial das hidroxiapatitas: Hap, HapFe(5.5) e HapCu(6.3).

Catalisador	Temperatura (°C)	C <sub>B</sub> (μmol Py/g) (1545 cm <sup>-1</sup> )	C <sub>L</sub> (μmol Py/g) (1450 cm <sup>-1</sup> )	C <sub>B</sub> + C <sub>L</sub>	C <sub>B</sub> /C <sub>L</sub>
Hap	25	2,78	4,01	6,79	0,69
	100	1,38	1,74	3,12	0,79
HapFe(5.5)	25	5,68	7,72	13,4	0,74
	100	3,59	3,96	7,55	0,91
HapCu(6.3)	25	6,61	8,94	15,55	0,74
	100	4,73	5,41	10,15	0,87

Fonte: O Autor.

Em geral observa-se um aumento significativo dos sítios ácidos de Lewis e Brönsted com a adição ions Cu<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> na estrutura em relação à hidroxiapatita não substituída (Hap), destacando-se que o cobre se apresenta como material mais ácido em concentração e força. Esse resultado corrobora o observado por Srilakshmi e Saraf (2016) ao sintetizar Hap contendo prata, em que tanto os sítios ácidos de Brönsted como de Lewis foram considerados como de força fraca a moderada. Carvalho *et al.* (2010) usando análises de TPD de CO<sub>2</sub> e espectroscopia na região do IV empregando como moléculas sondas o CO<sub>2</sub> e a piridina encontraram acidez entre 1,1 e 3,2 para hidroxiapatitas contendo Mg<sup>2+</sup> (9 a 10%) e uma força ácida de fraca a média.

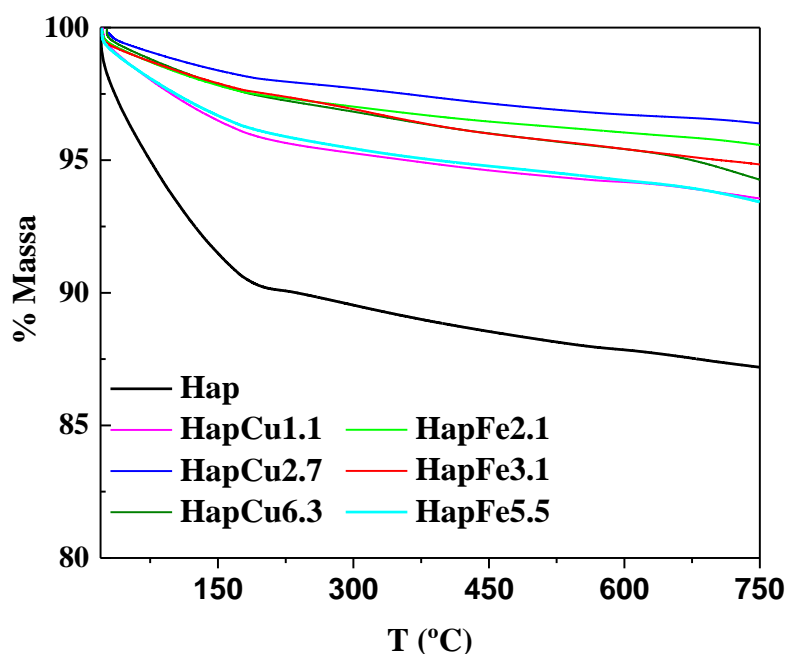
Schwidder *et al.* (2008) e Alcântara (2016) relataram que a reação SCR-NH<sub>3</sub> de NO<sub>x</sub> pode ocorrer em catalisadores não ácidos, no entanto a presença de sítios ácidos de Brönsted pode auxiliar na atividade do catalisador a baixas temperaturas facilitando a formação de intermediários de amônia.

### 5.1.8 Análise Térmica de Termogravimetria e Termodiferencial (TG-DTA)

Métodos de análises térmicas têm sido largamente utilizados por possibilitar uma avaliação rápida das propriedades físicas ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, quando submetidos a variações de temperatura, possibilitando identificar variação de massa, estabilidade térmica, entre outras propriedades. As análises de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial foi usada para estudar como as massas de hidroxiapatitas se comportavam durante um aumento gradual da temperatura (a amostra foi aquecida até 1000 °C).

A Figura 18 e tabela 10 apresentam os perfis obtidos a partir da análise térmica por termogravimetria e termodiferencial das apatitas sintetizadas, e as percentagens de perda de massa desses materiais.

Figura 18 - Curvas termogravimétricas (TG) das hidroxiapatitas estudadas, sob vazão de ar sintético, de 45 mL min<sup>-1</sup>, com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.



Fonte: O Autor.

Observou-se que com o perfil obtido das análises termogravimétrica (TG) das hidroxiapatitas em estudo, que as amostras são, no geral, estáveis, obtendo pequenas perdas de massa, variando de 5,2 a 13 % (tabela 10). Deste modo observa-se inicialmente, até por volta de 190 °C uma perda de massa atribuída a perda de H<sub>2</sub>O e, depois, por volta de 720 °C, a perda de OH na estrutura das Haps, além disso, observa-se que a análise de TG não indicou grandes diferenças entre as hidroxiapatitas no que diz respeito ao comportamento térmico e a perda de

massa, indicando ser um material termicamente estável para ser aplicado nos testes catalíticos de SCR-NH<sub>3</sub> de NO que operam até uma temperatura de 550 °C.

Tabela 10 - Porcentagem de perda de massa para as diferentes amostras, rampa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> até 1000 °C.

Catalisador	% de Perda de massa	
	Temperatura (°C)	
	190	720
Hap	10	3
HapCu(1.5)	6	2
HapCu(2.7)	3,4	1,4
HapCu(6.3)	3,7	1,2
HapFe(2.1)	3,2	1,8
HapFe(3.1)	3,5	2,1
HapFe(5.5)	5	2,4

Fonte: O Autor.

## 5.2 Ensaaios Catalíticos

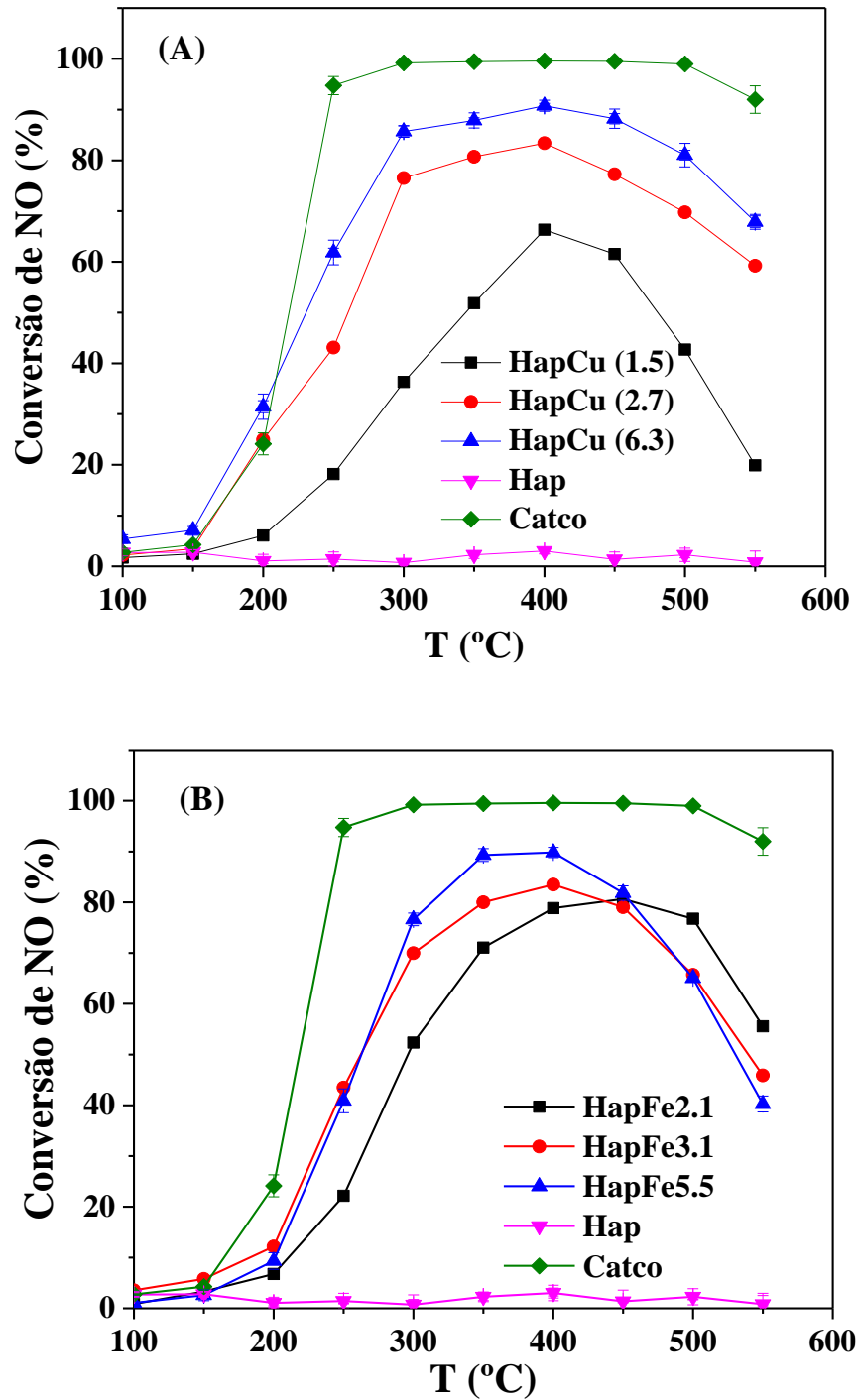
### 5.2.1 Testes Standard

A reação de redução catalítica seletiva de NO, utilizando NH<sub>3</sub> como agente redutor (Equação 13), foi estudada no intervalo de temperatura de 100 a 550 °C e a Figura 19 mostra a conversão de NO para os catalisadores HapCu (Figura 19A) e HapFe (Figura 19B) em comparação com o catalisador comercial (Catco).





Figura 19 - Conversão de NO sobre as hidroxiapatitas sintetizadas HapCu (A) e HapFe (B). Condições Experimentais: massa de catalisador de 400 mg; composição gasosa: 1000 ppm NO, 1000 ppm NH<sub>3</sub>, and 2.5 vol.% O<sub>2</sub> (balanceados em He), fluxo de gases 150 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> e GHSV = 48000 h<sup>-1</sup>.



Fonte: O Autor.

Conforme esperado, o suporte Hap foi inativo para o processo de redução em toda a faixa de temperatura estudada (TOUNSI *et al.*, 2011; JEMAL *et al.*, 2012; JEMAL *et al.*, 2013; JEMAL *et al.*, 2015), entretanto a incorporação de cobre e ferro provocaram mudanças significativas na atividade catalítica. A fácil redutibilidade dos metais incorporados na estrutura da hidroxiapatita tem um efeito favorável na extensão da conversão de NO (TOUNSI *et al.*, 2011; JEMAL *et al.*, 2012; JEMAL *et al.*, 2013; JEMAL *et al.*, 2015; SULTANA *et al.*, 2013).

Observa-se que maiores teores de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  nas hidroxiapatitas aumentam significativamente a atividade dos catalisadores na reação de SCR- $\text{NH}_3$ , sendo observado valores de conversão de NO de 85 a 91% e de 77 a 90% para os catalisador HapCu(6.3) e HapFe(5.5), respectivamente para temperaturas entre 300 e 400 °C. Pela Figura 20A observa-se que amostra HapCu(6.3) mantém elevada conversão em uma janela mais ampla de temperatura comparada aos catalisadores de HapFe, fato que pode estar relacionado a maior facilidade de redução dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ , favorecendo a reação de SCR- $\text{NH}_3$ , frente aos íons  $\text{Fe}^{3+}$  (CAMPISI *et al.*, 2019). Estes resultados estão em concordância com os dados obtidos das análises de refletância difusa que sugerem a coexistência de  $\text{Cu}^{2+}$  e CuO na estrutura e também com os dados de Mossbauer, para as amostras HapFe, que sugerem a substituição de íons  $\text{Ca}^{2+}$  por íons  $\text{Fe}^{3+}$  na hidroxiapatita.

Uma queda na conversão do NO após 450 °C (Figura 20), para ambos os catalisadores, pode ser atribuída a reação paralela e não seletiva de  $\text{NH}_3$  com  $\text{O}_2$ , que levaria a uma diminuição da concentração de  $\text{NH}_3$ , reduzindo assim a atividade catalítica para a conversão do NO (TOUNSI *et al.*, 2011; SCHIAVONI *et al.*, 2018; CAMPISI *et al.*, 2019; CHMIELARZ *et al.*, 2006; GOO *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2015).

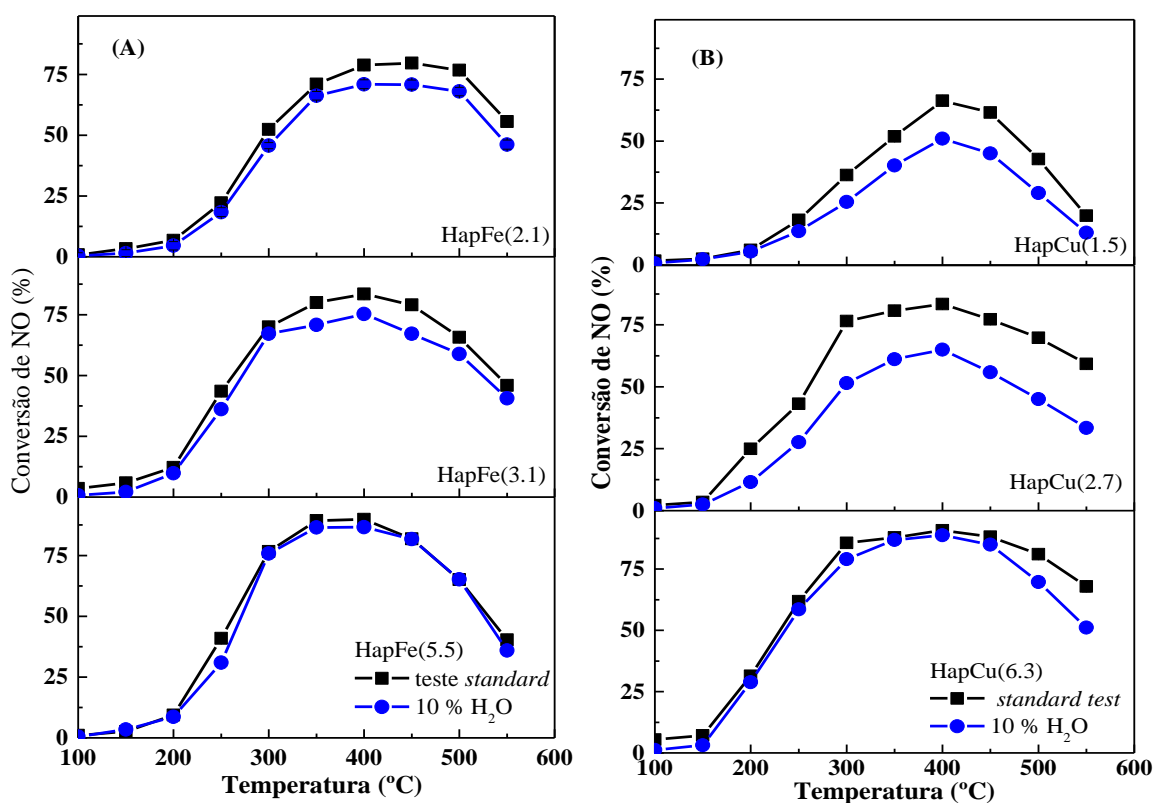
Comparando as hidroxiapatitas sintetizadas neste trabalho, com o catalisador comercial, observa-se o caráter promissor dos catalisadores a base de hidroxiapatitas modificadas com Cu e Fe na redução catalítica seletiva. A atividade observada pelos catalisadores a base de HapFe e HapCu pode estar relacionada tanto a presença de sítios ácidos na superfície dos materiais, observados nos testes de acidez de piridina, quanto com a facilidade de redução das espécies metálica (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998; CAMPISI *et al.*, 2019; FORZATTI, 2001; SULTANA *et al.*, 2013).

### 5.2.2 Efeito da adição de $\text{H}_2\text{O}$ e/ou $\text{SO}_2$ sobre a SCR- $\text{NH}_3$

A performance catalítica dos catalisadores HapCu e HapFe para a SCR- $\text{NH}_3$ , foi avaliada pela adição de vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  (10%) e/ou  $\text{SO}_2$  (100 ppm) a alimentação gasosa da

reação. Os resultados mostraram que para os catalisadores contendo maiores teores metálicos, HapFe (5.5) e HapCu (6.3), exibiram melhor tolerância à água na reação de conversão de NO em relação aos demais catalisadores em estudo, Fig. 20 Os catalisadores HapCu são mais influenciados pela presença de água, quando comparado aos que contém Fe, HapFe, Fig. 20A e 20B, respectivamente. O efeito negativo da H<sub>2</sub>O na SCR- NH<sub>3</sub> pode ser relacionado a adsorção competitiva entre H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub> ou NO na superfície do catalisador, levando à perda de sítios ativos (GAO *et al.*, 2018). Estes resultados estão em concordância com os previamente reportados por Tounsi *et al.* (2011), que mostraram um efeito negativo na conversão de NO quando é adicionado H<sub>2</sub>O na reação de SCR- NH<sub>3</sub>, usando catalisadores de cobre hidroxiapatitas, Tabela 11.

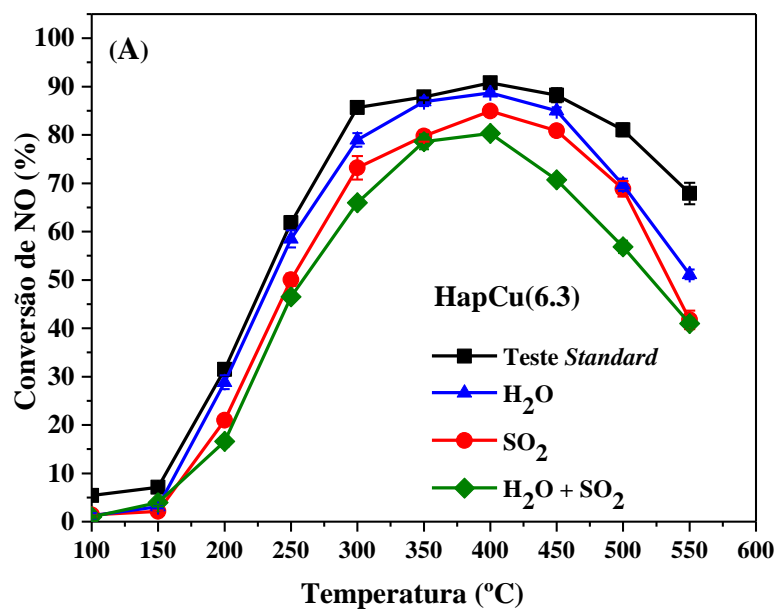
Figura 20 - Testes de estabilidade na SCR-NH<sub>3</sub> de NO para as hidroxiapatitas HapFe e HapCu. Condições Experimentais: massa de catalisador de 400 mg; composição gasosa: 1000 ppm NO, 1000 ppm NH<sub>3</sub>, e 2.5 vol.% O<sub>2</sub>, 10 % vol. de vapor de H<sub>2</sub>O (balanceados em He), fluxo de gases 150 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> e GHSV = 48000 h<sup>-1</sup>.

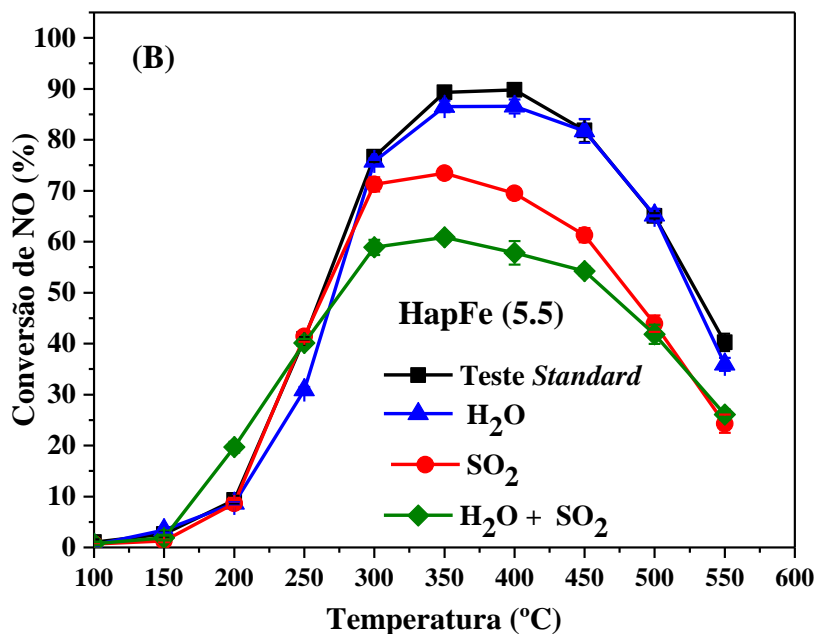


Fonte: O Autor.

Os testes na presença de  $\text{SO}_2$  e mistura  $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$  foram realizados pela adição de 100 ppm de  $\text{SO}_2$  na mistura dos gases de alimentação da reação de SCR. As amostras que obtiveram maiores conversões catalíticas de NO e que sofreram menor influência da presença da água na reação foram os catalisadores HapCu(6.3) e HapFe(5.5). A Fig. 21 apresenta o teste de estabilidade destes catalisadores na presença de  $\text{H}_2\text{O}$  e/ou  $\text{SO}_2$ .

Figura 21 - Testes de estabilidade das hidroxiapatitas HapCu (a) HapFe (b) na SCR- $\text{NH}_3$ . Condições: massa de catalisador 400 mg; composição gasosa: 1000 ppm NO, 1000 ppm  $\text{NH}_3$ , 2,5 vol %  $\text{O}_2$ , 10%  $\text{H}_2\text{O}$  (balanceados em He) e 100 ppm  $\text{SO}_2$ , fluxo de gases  $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  e  $\text{GHSV} = 48000 \text{ h}^{-1}$ .





Fonte: O Autor.

Como pode ser observado na Fig 22, a presença de uma quantidade considerável de SO<sub>2</sub> no gás de alimentação leva a uma aparente diminuição na conversão de NO para ambos os catalisadores, no entanto, sendo menos pronunciada para o HapCu(6.3) do que para o HapFe(5.5). O efeito de envenenamento do SO<sub>2</sub> também é promovido pela formação de SO<sub>3</sub>, em atmosfera oxidante, que reage com o NH<sub>3</sub> ou sítio ativo na superfície para produzir sulfato de amônia ou sulfato metálico, respectivamente (GAO *et al.*, 2018).

O catalisador HapFe(5.5) é mais significativamente afetado pela adição simultânea de H<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub> no gás de alimentação do que o HapCu(6.3) devido a um efeito sinérgico entre eles, aumentando o efeito de envenenamento, Fig. 22B. Após a adição da mistura de H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub> para o HapFe(5,5) a 350 °C foi observada uma diminuição na conversão de NO de cerca de 29% em comparação com o teste padrão, enquanto no experimento usando apenas 100 ppm observou-se uma redução de 17%, Tabela 11. A desativação observada para catalisadores à base de hidroxiapatita, na presença de mistura H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub>, pode ser atribuída ao aumento dos grupos hidroxila na superfície em ambiente úmido que facilita a adsorção de SO<sub>2</sub> (ZHANG *et al.*, 2016).

Até o momento não foram encontrados outros relatos na literatura, para catalisadores a base de hidroxiapatita, que avaliam a influência de SO<sub>2</sub> na performance catalítica da reação SCR-NH<sub>3</sub>. Assim, esses resultados mostram a importância e a necessidade de mais estudos dessa reação, com catalisadores de hidroxiapatita modificadas com metais, em condições reacionais mais severas, como na presença H<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub>.

A Tabela 11 traz uma comparação da performance catalítica na reação SCR-NH<sub>3</sub> de hidroxiapatitas modificadas com metais, obtidas por diferentes métodos de síntese. Destaca-se que a rota de síntese utilizada neste trabalho, a co-precipitação, é um método simples, rápido, que não envolve etapas de tratamento térmico, além disso permitiu obter catalisadores de HapFe bastante promissores para os processos SCR-NH<sub>3</sub>. Observou-se que a amostra HapFe(5.5) alcança cerca de 90% de conversão de NO para o standard test, em temperatura de 350 °C. Comparando os resultados obtidos para os diferentes teores de ferro nos catalisadores HapFe sintetizados neste trabalho, com outros catalisadores sintetizados por troca iônica, contendo teores de ferro bastante similares, Tabela 11, o método da co-precipitação demonstra ser mais eficiente para a reação em estudo. Observa-se também que HapCu(6.3) e HapFe(5.5) mantiveram uma elevada eficiência catalítica para a conversão de NO mesmo na presença de H<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub>, que são consideradas espécies envenenadoras para os catalisadores, sendo portanto, considerados catalisadores promissores para o processo SCR-NH<sub>3</sub>.

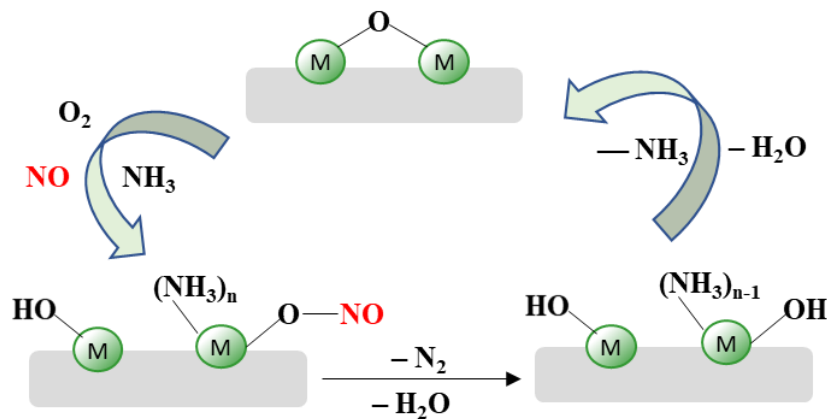
Tabela 11 - Comparação da performance catalítica na reação de SCR-NH<sub>3</sub> para catalisadores de hidroxiapatita sintetizados por diferentes métodos.

Catalisador	Método de síntese	Metal %	T <sub>Máx</sub> (°C)	Conversão máxima de NO (%)				Ref.
				Standard	H <sub>2</sub> O	*SO <sub>2</sub>	** (H <sub>2</sub> O+SO <sub>2</sub> )	
HapCu	Ion Exchange	1.10	440	85	47 <sup>a</sup>	-	-	Tounsi <i>et al.</i> , 2011
HapCu	Ion Exchange	3.20	442	65	33 <sup>a</sup>	-	-	Tounsi <i>et al.</i> , 2011
HapCu	Ion Exchange	0.30	336	83	-	-	-	Jemal <i>et al.</i> , 2012
HapCu	Ion Exchange	1.12	326	85	-	-	-	Jemal <i>et al.</i> , 2012
HapCu	Ion Exchange	2.98	310	79	-	-	-	Jemal <i>et al.</i> , 2012
HapCu	wet impregnation	1.86	300	75	-	-	-	Jemal <i>et al.</i> , 2013
HapCu	impregnation	2.32	275	71	-	-	-	Jemal <i>et al.</i> , 2015
HapCu	Reaction + evaporation	2.98	275	61	-	-	-	Jemal <i>et al.</i> , 2015
HapCu	Incipient impregnation	5.77	250	75	-	-	-	Schiavoni <i>et al.</i> , 2018
HapCu	Wet ionic Exchange	6.59	250	91	-	-	-	Schiavoni <i>et al.</i> , 2018
HapCu	Co-precipitation	1.50	400	66	51 <sup>b</sup>	-	-	Este trabalho
HapCu	Co-precipitation	2.70	400	83	65 <sup>b</sup>	-	-	Este trabalho
HapCu	Co-precipitation	6.30	300	91	89 <sup>b</sup>	85	80	Este trabalho
HapFe	Ion Exchange	2.07	375	50	-	-	-	Campisi <i>et al.</i> , 2019
HapFe	Ion Exchange	4.77	375	65	-	-	-	Campisi <i>et al.</i> , 2019
HapFe	Ion Exchange	6.83	375	58	-	-	-	Campisi <i>et al.</i> , 2019
HapFe	Co-precipitation	2.10	400	78	71 <sup>b</sup>	-	-	Este trabalho
HapFe	Co-precipitation	3.10	400	80	75 <sup>b</sup>	-	-	Este trabalho
HapFe	Co-precipitation	5.50	350	90	86 <sup>b</sup>	73	61	Este trabalho

<sup>a</sup>2.5% H<sub>2</sub>O; <sup>b</sup>10% H<sub>2</sub>O; \*100 ppm SO<sub>2</sub>; \*\*10% H<sub>2</sub>O+100 ppm SO<sub>2</sub>

A Figura 22 ilustra uma das possibilidades de como a reação pode ocorrer na superfície do catalisador de acordo com o proposto por Pârvulescu *et al* (1998). Onde pode-se observar que o íon metálico na superfície das Hap, ligados ao oxigênio estrutural, na presença de NO e NH<sub>3</sub> em atmosfera oxidante, forma um complexo intermediário com o metal na estrutura das Haps e posterior redução dos óxidos de nitrogênio a N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e para reiniciar o ciclo a superfície metálica do catalisador sofre uma possível desitratção por desidroxilação e perda de NH<sub>3</sub>.

Figura 22 - Esquema reacional da SCR-NH<sub>3</sub> de NO em Hap contendo íon metálico (M = Cu<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>).

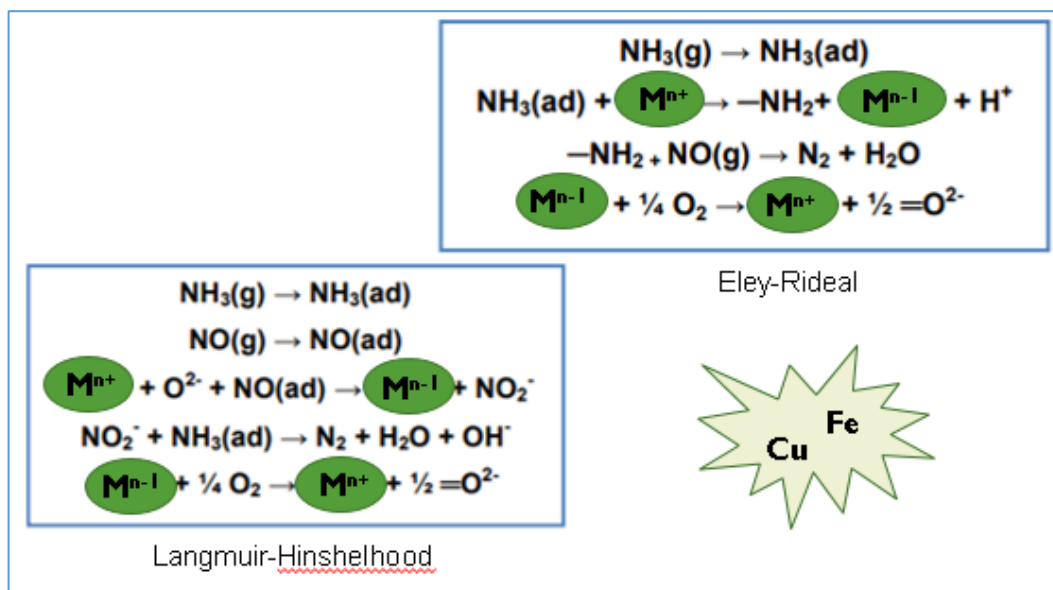


Fonte: O Autor.

Além disso, pode-se encontrar na literatura que o mecanismo na reação de SCR-NH<sub>3</sub> pode ocorrer de acordo com Lagmuir-Hinshelwood ou Eley-Rideal, como mostra a Figura 23.



Figura 23 - O mecanismo da reação SCR-NH<sub>3</sub> Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal.



Onde:  $\text{M}^{n+} = \text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$

Fonte: O Autor.

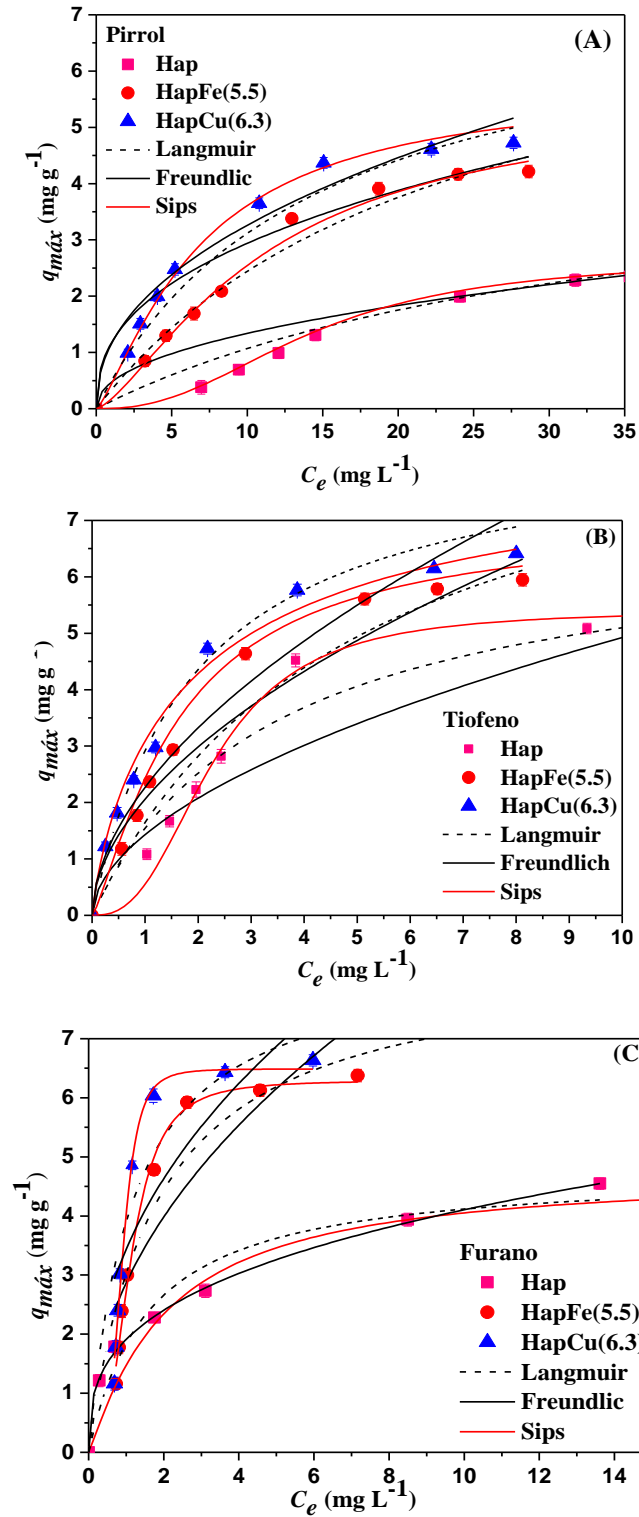
### 5.3 Estudos Adsorptivos

Para os testes adsorptivos (isoterma e cinética) foram realizadas curvas analíticas dos adsorbatos em estudo com injeções de soluções em um UHPLC ACCELA Thermo Scientific, como descrito no tópico 4.5. Foram realizados estudos de equilíbrio e cinética de adsorção para Thi, Pyr e Fur em sistema monocomponente e ternário sob Hap, HapFe e HapCu como adsorventes, conforme mostram os resultados a seguir.

#### 5.3.1 Isotermas de adsorção

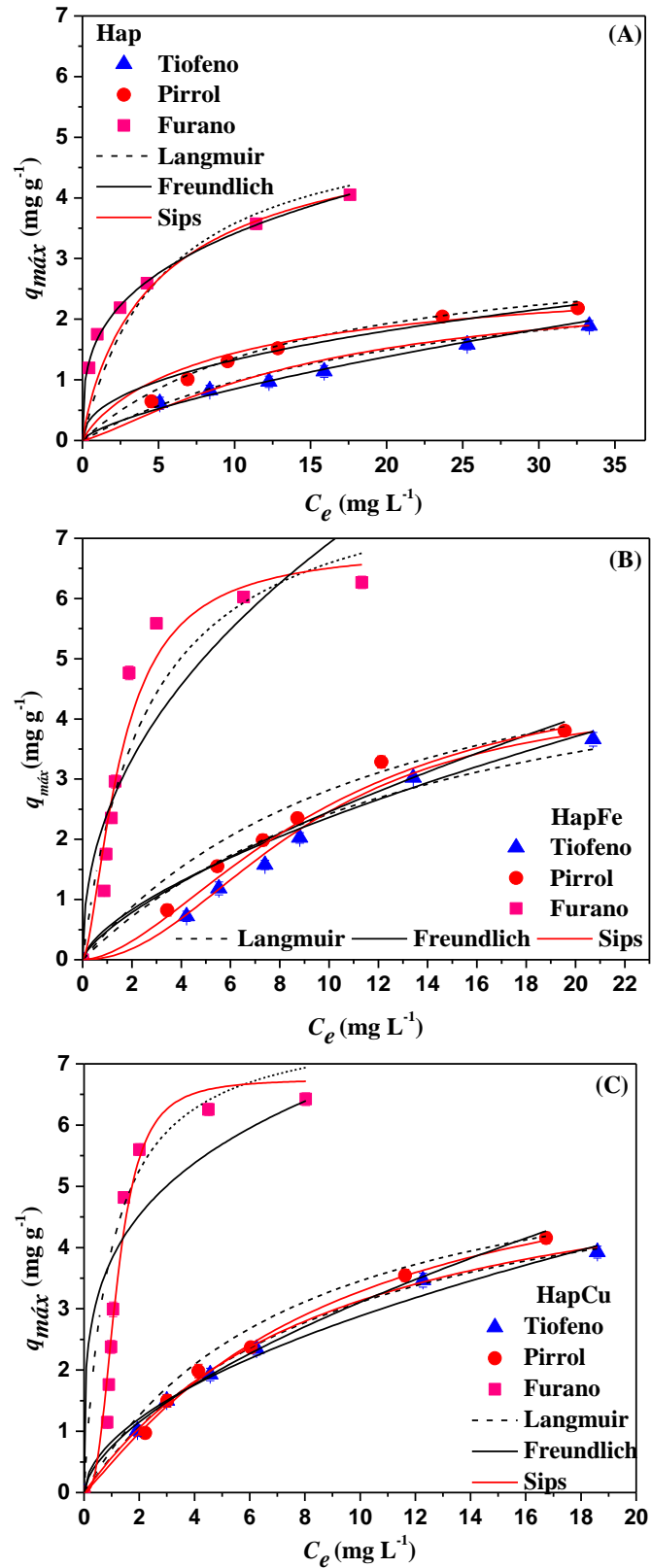
Para a determinação da capacidade máxima de adsorção ( $Q_{\text{máx}}$ ) dos adsorventes, os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips foram aplicados aos dados experimentais (Figuras 24 e 25). As isotermas de adsorção mostradas nas figuras 24 e 25 indicam diferentes tendências na aplicação de sistemas de monocomponentes e ternários. Para este último, observou-se maior eficiência de adsorção para Fur, enquanto o Thi foi a molécula mais adsorvida no sistema monocomponente. Os parâmetros estimados através dos plot não lineares dos modelos matemáticos aplicados que tiveram melhores ajustes (Sips e Langmuir) estão apresentados na Tabela 12.

Figura 24 - Isoterma de adsorção em sistema **monocomponente** para Pirrol (A), Tiofeno (B) e Furano (C) sob os adsorventes Hap, HapFe e HapCu,  $T = 27^{\circ}\text{C}$ . *Copyright & Permissions* pode ser encontrado no Anexo B.



Fonte: O Autor.

Figura 25 - Isotermas de adsorção em **sistema ternário** para pirrol, tiofeno e furano sobre as hidroxiapatitas: Hap (A), HapFe(5.5) (B) e HapCu(6.3) (C). T = 27°C. *Copyright & Permissions* pode ser encontrado no Anexo B.



Fonte: O Autor.

Tabela 12 - Parâmetros das isotermas de adsorção do pirrol, furano e tiofeno sobre as hidroxiapatitas Hap, HapFe e HapCu em sistema monocomponente e ternário. *Copyright & Permissions* para os modelos de Langmuir e SIPs pode ser encontrado no Anexo B.

Sistema	Adsorvente	Adsorbato	$q_{max}^{(exp)}$ $mg\ g^{-1}$	Langmuir				Freundlich			Sips				
				$q_{max}$ $mg\ g^{-1}$	$k_L$ $mg\ L^{-1}$	$SSRE^*$	$R^2$	$k_F$ $mg\ g^{-1}$	$n$	$R^2$	$q_{max}$ $mg\ g^{-1}$	$B$	$n_s$	$SSRE^*$	$R^2$
Monocomponente	Hap	Thi	5,42 ±0,11	6,85	0,29	0,07	0,939	1,43	1,9	0,818	5,41	0,113	2,61	0,00	0,991
		Fur	4,55±0,094	4,87	0,63	0,01	0,939	1,91	3,1	0,977	4,75	0,450	1,12	0,00	0,987
		Pyr	2,45±0,10	4,77	0,03	0,90	0,969	0,47	2,2	0,958	2,69	0,002	2,40	0,01	0,994
	HapFe	Thi	6,38±0,10	9,88	0,20	0,30	0,989	2,06	1,9	0,925	7,01	0,690	1,73	0,01	0,992
		Fur	5,95±0,11	8,38	0,56	0,17	0,979	2,86	2,1	0,916	6,29	0,761	1,44	0,00	0,986
		Pyr	4,21±0,11	8,12	0,04	0,86	0,989	1,17	2,5	0,969	5,57	0,032	1,31	0,10	0,989
	HapCu	Thi	6,64±0,094	8,55	0,52	0,08	0,949	2,27	1,8	0,915	6,61	1,161	3,10	0,00	0,991
		Fur	6,41±0,010	8,44	0,86	0,10	0,979	3,43	2,3	0,905	6,49	1,050	1,54	0,00	0,985
		Pyr	4,72±0,098	7,57	0,07	0,36	0,989	1,15	2,2	0,835	5,82	0,081	1,31	0,05	0,991
Ternário	Hap	Fur	4,05±0,053	5,46	0,19	0,12	0,978	1,68	3,2	0,977	5,51	0,427	0,62	0,13	0,982
		Pyl	2,18±0,084	3,31	0,07	0,26	0,987	0,48	2,3	0,948	2,94	0,057	1,15	0,12	0,993
		Thi	1,89±0,054	3,20	0,04	0,48	0,988	0,17	1,4	0,939	2,61	0,036	1,17	0,14	0,957
	HapFe	Fur	6,27±0,079	8,32	0,38	0,11	0,927	2,21	2,4	0,959	6,76	0,363	2,49	0,01	0,972
		Pyl	3,81±0,11	6,34	0,08	0,44	0,939	0,49	1,4	0,937	5,01	0,027	1,62	0,10	0,991
		Thi	3,66±0,10	5,93	0,07	0,38	0,909	0,53	1,5	0,948	4,46	0,009	2,09	0,05	0,996
	HapCu	Fur	6,42±0,095	7,76	1,05	0,04	0,905	3,81	4,0	0,929	6,80	0,536	2,71	0,00	0,974
		Pyl	4,16±0,098	6,11	0,13	0,22	0,997	0,75	1,6	0,949	6,08	0,086	1,14	0,21	0,994
		Thi	3,92±0,11	5,98	0,11	0,27	0,958	0,83	1,8	0,879	5,84	0,108	1,01	0,24	0,998

\* $SSRE = \text{Soma dos quadrados dos erros relativos} = \sum \frac{(q_{exp} - q_{cal})^2}{q_{exp}}$

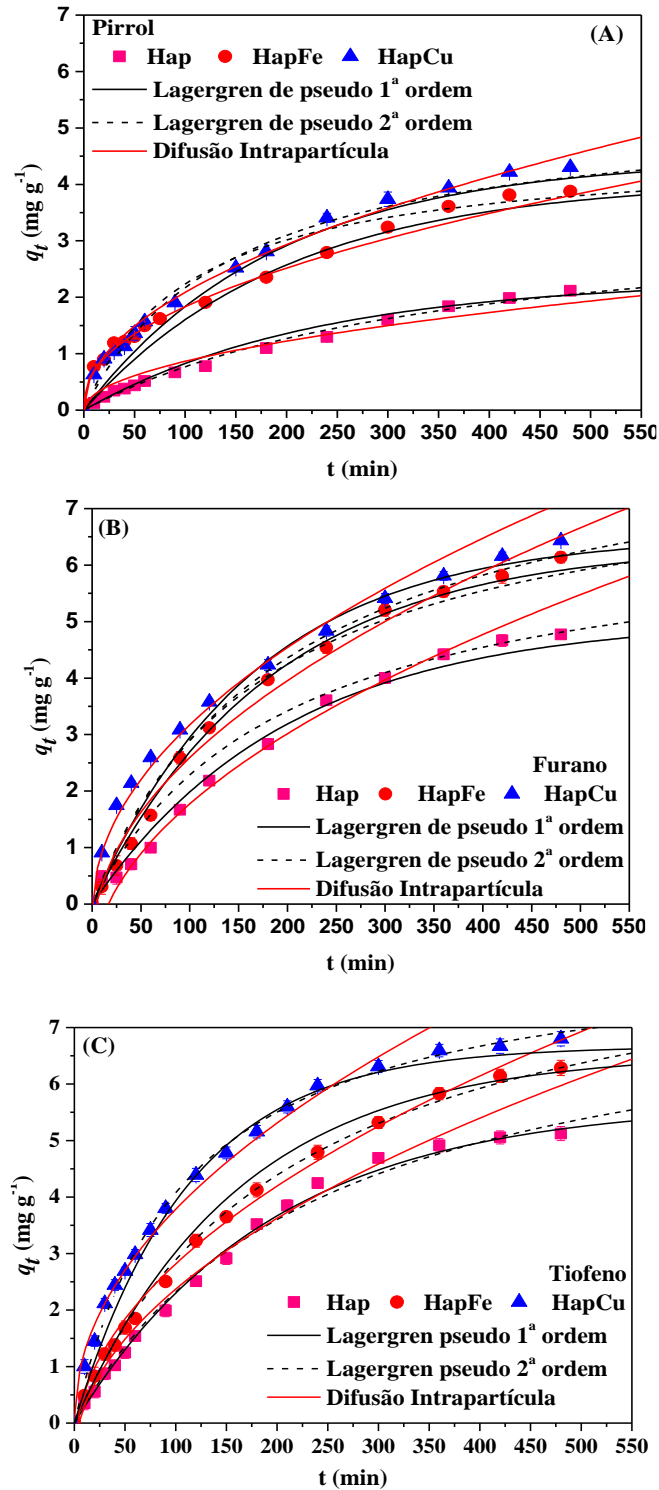
Os dados experimentais de equilíbrio foram tratados com os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips, sendo os mais ajustados aos modelos de Langmuir e Sips. Em ambos os sistemas estudados, monocomponente e ternário, os valores experimentais de máxima capacidade adsorptiva para todos os adsorbatos, aumentam com a incorporação do íon metálico  $\text{HapCu} \approx \text{HapFe} > \text{Hap}$ . Desta forma, levando em consideração as capacidades para a adsorção do furano,  $6,42 \pm 0,094 \text{ mg g}^{-1}$  e  $6,27 \pm 0,079 \text{ mg g}^{-1}$  em HapCu e HapFe, respectivamente, em comparação com  $4,05 \pm 0,053 \text{ mg g}^{-1}$  para Hap em sistema ternário. Esse comportamento pode ser explicado primeiramente com base no conhecido conceito de ácido-base duro-mole (HSAB) de Pearson. (PEARSON, 1963). Assim, as interações mole-mole e duro-duro são mais fortes que as duro-mole. Devido à alta densidade de elétrons  $\pi$  do Fur, Pyr e Thi, essas moléculas são consideravelmente moles, favorecendo assim interações com os ácidos mais macios  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  cuja dureza ( $\eta$ ) é de 8,27 e 12,08, respectivamente, em relação a  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\eta = 19,52$ ). Vale ressaltar que isto está relacionado à densidade de elétrons dos orbitais d, uma característica que tem sido usada para explicar a complexação  $\pi$  de compostos aromáticos heterocíclicos com íons metálicos (YANG, 2003).

### 5.3.2 Cinética de adsorção

Os dados cinéticos do processo de adsorção de tiofeno (Thi), pyrrol (Pyr) e Furano (Fur) em HAP, HapFe e HapCu foram avaliados em sistemas monocomponentes e ternários utilizando os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens e de difusão intrapartícula conforme figuras 26 e 27.

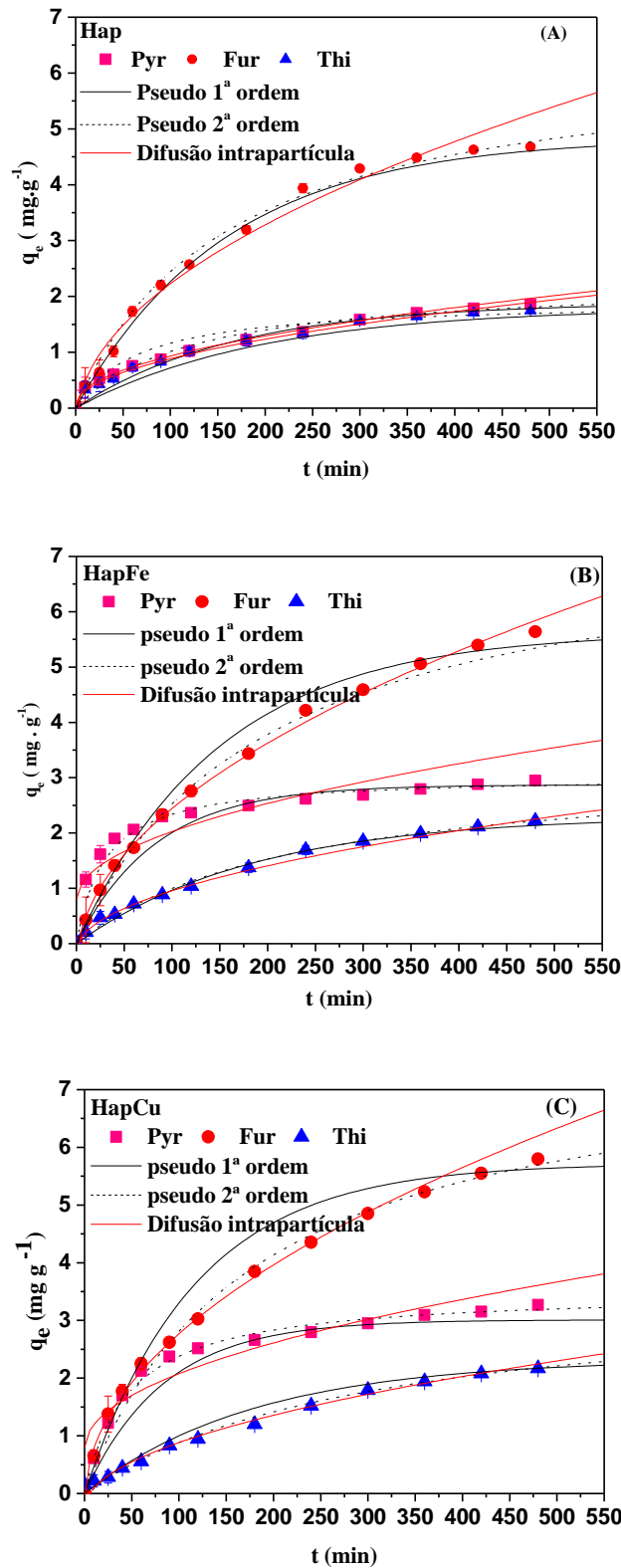
O melhor ajuste dos valores experimentais de  $q_e$  foi encontrado utilizando-se o modelo de pseudo-primeira ordem, indicando que a adsorção de Fur, Pyr e Thi pode ser bem representado por este modelo a partir do qual os valores teóricos da capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_{el}$ ) foram estimados (tabela 13).

Figura 26 - Cinética de adsorção em sistema monocomponente a 298K do pirrol, tiofeno e furano sobre as hidroxiapatitas: Hap, HapFe(5.5) e HapCu(6.3).  $C_0 = 50$  mg/L. *Copyright & Permissions* pode ser encontrado no Anexo B.



Fonte: O Autor.

Figura 27 - Cinética de adsorção em sistema ternário a 298 K do pirrol, tiofeno e furano sobre as hidroxiapatitas: Hap, HapFe(5.5) e HapCu(6.3).  $C_0 = 50$  mg/L. *Copyright & Permissions* pode ser encontrado no Anexo B.



Fonte: O Autor.

Tabela 13 - Parâmetros da cinética de adsorção de furano, pirrol e tiofeno sob as hidroxiapatitas sintetizadas usando modelo de pseudo-primeira ordem em sistema monocomponente e ternário. *Copyright & Permissions* para o modelo de Pseudo 1ª ordem pode ser encontrado no Anexo B.

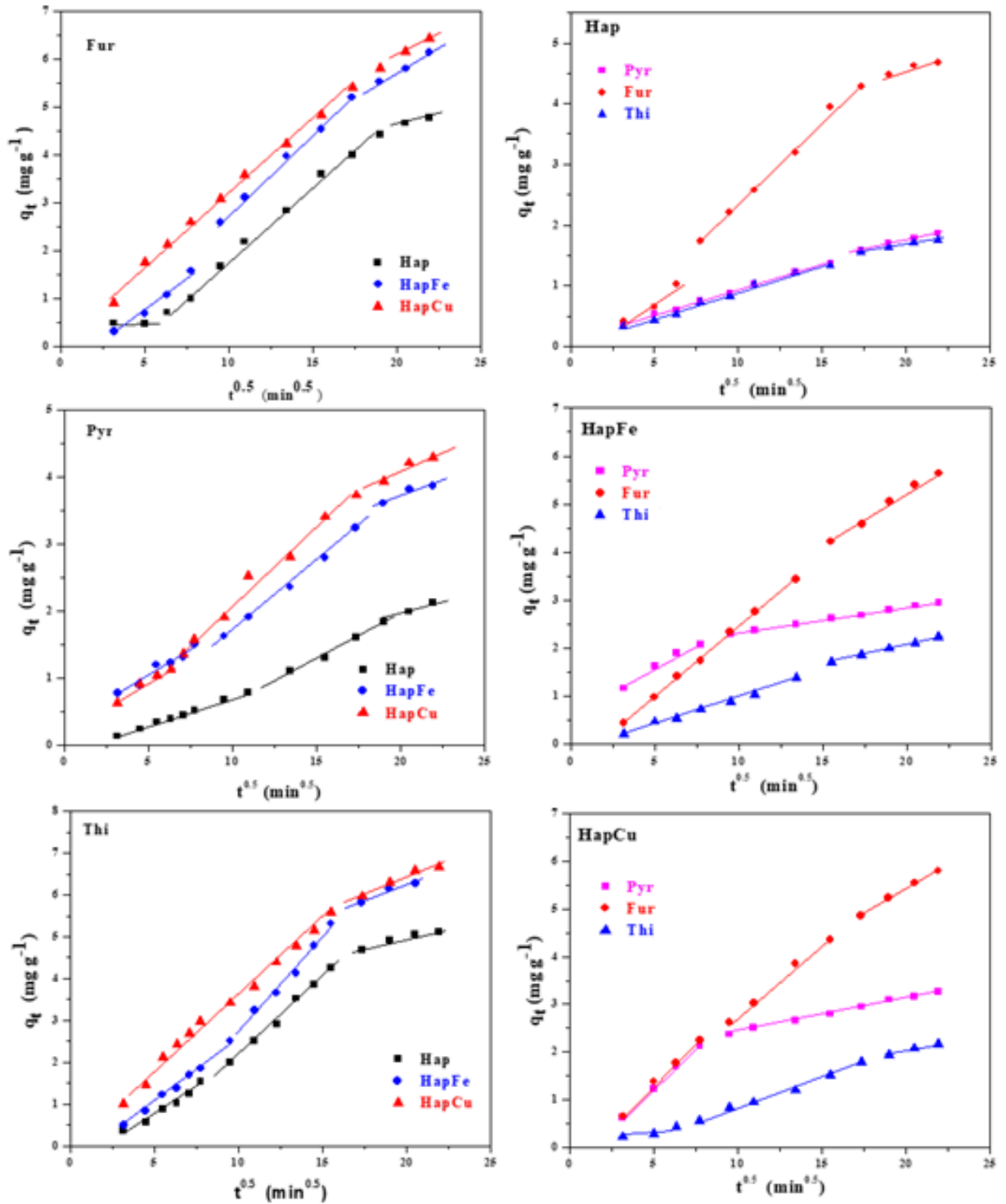
Sistema		Pseudo 1ª ordem						Pseudo 2ª ordem				Difusão Intrapartícula	
		Adsorvente	Adsorbato*	$q_{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$q_{e1}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$SSRE^*$	R <sup>2</sup>	$q_{e2}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_2$ (min <sup>-1</sup> )	$SSRE^*$	R <sup>2</sup>	$k_{int}$
Monocomponente	Hap	Thi	5,13	5,67	0,0052	0,011	0,996	5,73	0,003	0,315	0,998	0,3003	0,977
		Fur	4,77	5,04	0,0052	0,003	0,987	6,77	0,0008	0,139	0,968	0,3053	0,992
		Pyr	2,12	2,32	0,0044	0,009	0,949	3,65	0,0007	0,521	0,939	0,0865	0,974
	HapFe	Thi	6,28	6,55	0,0062	0,002	0,989	9,96	0,0004	0,343	0,995	0,3075	0,984
		Fur	6,13	6,36	0,0055	0,001	0,994	7,98	0,0007	0,091	0,991	0,3692	0,988
		Pyr	3,86	4,07	0,0050	0,003	0,947	4,64	0,002	0,041	0,951	0,1655	0,993
	HapCu	Thi	6,80	6,67	0,0089	0,000	0,965	13,4	0,0002	0,059	0,971	0,4080	0,989
		Fur	6,43	6,52	0,0061	0,000	0,968	8,77	0,0006	0,132	0,981	0,3102	0,995
		Pyr	4,30	4,46	0,0053	0,001	0,979	5,41	0,001	0,067	0,975	0,2044	0,997
Ternário	Hap	Thi	1,75	1,80	0,005	0,001	0,973	1,93	0,008	0,0106	0,983	0,0877	0,994
		Fur	4,68	4,84	0,0063	0,001	0,976	6,36	0,001	0,129	0,993	0,2673	0,974
		Pyr	1,86	1,89	0,006	0,000	0,981	2,28	0,004	0,051	0,984	0,0858	0,995
	HapFe	Thi	2,22	2,31	0,0054	0,002	0,981	3,26	0,001	0,219	0,991	0,1089	0,985
		Fur	5,64	5,63	0,0064	0,000	0,966	7,77	0,0006	0,143	0,991	0,2802	0,988
		Pyr	2,95	2,87	0,010	0,001	0,964	3,04	0,012	0,001	0,997	0,1529	0,851
	HapCu	Thi	2,16	2,33	0,0056	0,006	0,978	3,54	0,001	0,408	0,991	0,1001	0,953
		Fur	5,80	5,72	0,009	0,000	0,976	7,81	0,0007	0,120	0,992	0,2882	0,996
		Pyr	3,27	3,01	0,012	0,006	0,969	3,50	0,006	0,005	0,998	0,1893	0,914

\*  $SSRE = \text{Soma dos quadrados dos erros relativos} = \sum \frac{(q_{exp} - q_{cal})^2}{q_{exp}}$ ; Concentração inicial do adsorbato ( $C_0$ ) = 50 mg L<sup>-1</sup>.



Se considerarmos o modelo de difusão intraparícula para ajuste dos dados, um gráfico da raiz quadrada do tempo ( $t^{0,5}$ ) versus  $q_t$  deve resultar em uma relação linear que passa pela origem (WU; TSENG ; JUANG, 2009). Para os materiais estudados, foram observados gráficos multilíneares (figura 28) sugerindo que uma maior complexidade no mecanismo deve ser considerada para explicar a adsorção das moléculas heterocíclicas de cinco membros (Pyr, Fur e Thi) nos adsorventes HAP, HapFe, e HapCu.

Figura 28 - Plots lineares do modelo de Difusão intrapartícula para Fur, Py e Thi, sob as hidroxiapatitas sintetizadas, em sistema monocomponente e ternário. *Copyright & Permissions* pode ser encontrado no Anexo B.



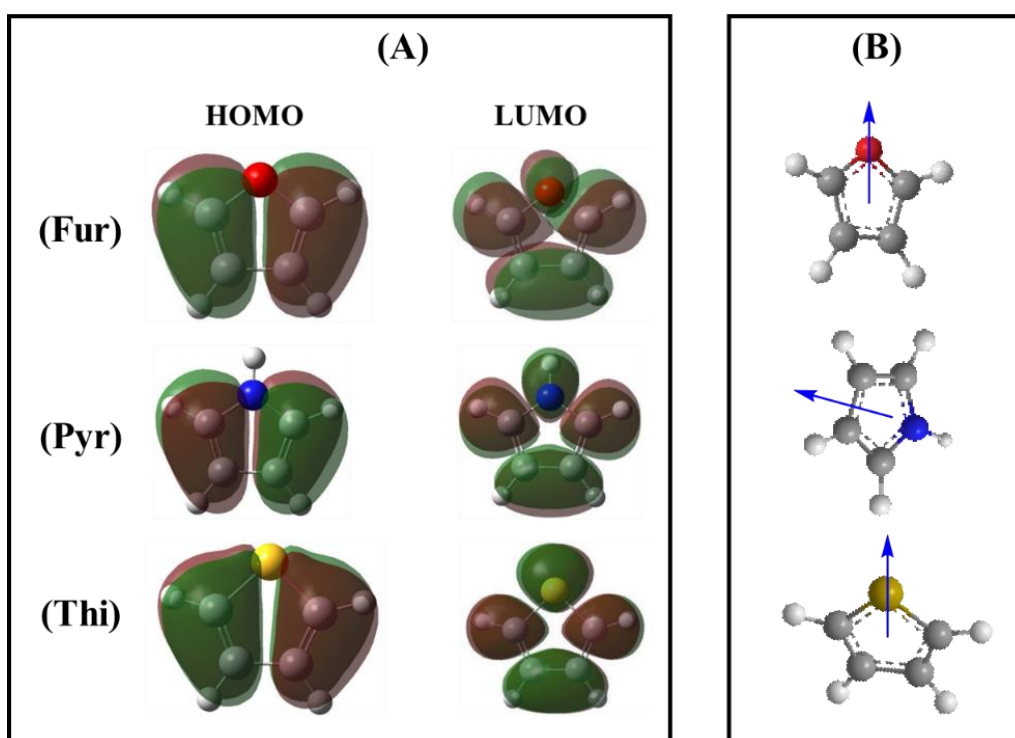
Fonte: O Autor.

Além disso, pode-se observar que os estudos de adsorção realizados para o sistema ternário mostraram que outros efeitos devem ser levados em consideração para explicar a adsorção preferencial na superfície de todos os adsorventes, como visto claramente nas figuras 25 e 27. Uma hipótese razoável para esse comportamento foi relacionada com as diferentes propriedades de transporte de massa de cada adsorbato no solvente utilizado neste trabalho (isooctano). Para entender ainda mais essa questão, foram realizadas simulações de Monte Carlo (tópico 5.4) com foco nos parâmetros eletrônicos que afetam a eficiência de adsorção das moléculas aromáticas na Hap.

#### 5.4 Estudos Computacionais

Estudos de simulação de Monte Carlo, fornecem um tratamento estatístico clássico sobre os estudos de adsorção, cálculos de DFT, abordagem mecânica quântica, foram realizados neste trabalho para gerar a distribuição gráfica HOMO (orbital molecular de mais alta energia ocupado) e LUMO (Orbital molecular de mais baixa energia desocupado) (Figura 30A) das moléculas de adsorbato estudadas. Esquema ilustrativo mostrado na figura 29. Os parâmetros químicos quânticos obtidos estão apresentados na tabela 14.

Figura 29 - Cálculo dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO (A) e vetores dipolos (B) para Fur, Pyr e Thi. Copyright & Permissions pode ser encontrado no Anexo B.



Fonte: O Autor.

Tabela 14 - Descritores da química quântica calculador para Fur, Pyr, e Thi usando B3LYP no conjunto de base 6-31G (d,p). Copyright & Permissions pode ser encontrado no Anexo B.

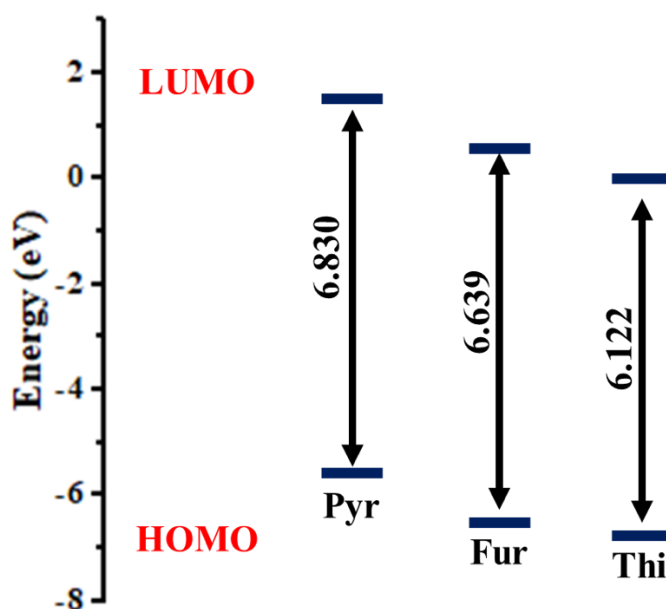
Molécula	$E_{Homo}$ (eV)	$E_{Lumo}$ (eV)	$\Delta E^*$ (eV)	$I^*$ (eV)	$A^*$ (eV)	$\eta^*$ (eV)	$\sigma^*$	$\mu^*$ (Debye)
<b>Fur</b>	-6,122	0,517	6,639	6,122	-0,517	3,320	0,301	0,627
<b>Pyr</b>	-5,497	1,333	6,830	5,497	-1,333	3,415	0,293	1,904
<b>Thi</b>	-6,340	-0,218	6,122	6,340	0,218	3,061	0,327	0,623

\* $\Delta E$ : Variação energética;  $I$ : potencial de ionização,  $A$ : afinidade eletrônica,  $\eta$ : dureza global,  $\sigma$ : maciez global;  $\mu$ : momento dipolo.

Segundo Guo et. Al. (2017), a energia do orbital HOMO ( $E_{HOMO}$ ), energia do orbital LUMO ( $E_{LUMO}$ ), potencial de ionização ( $I$ ), afinidade eletrônica ( $A$ ), dureza global ( $\eta$ ) e maciez global ( $\sigma$ ) podem ser associadas com a eficiência de adsorção.

Quando comparado a variação da energia do orbital HOMO e LUMO ( $\Delta E$ ), apresentada na Figura 30, com a eficiência de adsorção determinadas no sistema monocomponente. Fur ( $q_{max} = 4,75 \text{ mg g}^{-1}$ ) e Thi ( $q_{max} = 5,41 \text{ mg g}^{-1}$ ) encontram-se baixos valores de variação energética ( $\Delta E = 6,639$  e  $6,122$  eV, respectivamente), quando comparado com os valores de Pyr ( $q_{max} = 2,69 \text{ mg g}^{-1}$ ), que é  $6,830$  eV.

Figura 30 - Plots da variação de energia ( $\Delta E$ ) dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO para Pyr, Fur e Thi. Copyright & Permissions pode ser encontrado no Anexo B.



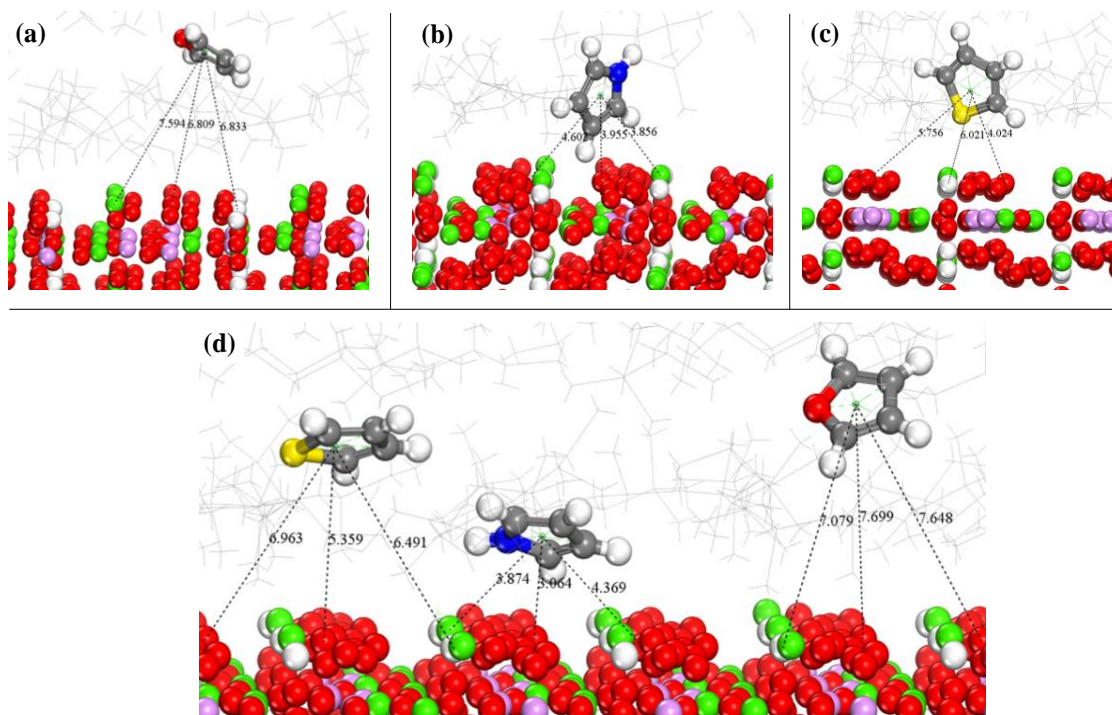
Fonte: O Autor.

Dessa forma, destaca-se, então, que quanto menor a lacuna energética, maior é a maciez ( $\sigma$ ) de uma determinada espécie, sendo assim, os valores de  $\Delta E$  mostrados na figura 30 são consistentes com os valores de  $\sigma$  calculados para as moléculas aromáticas, conforme indicado na tabela 13. Sabendo que o ácido de Lewis de HAP,  $\text{Ca}^{2+}$ , é classificado como um ácido duro, seria de esperar que Pyr ( $\eta = 3,415$ ), apresentasse o maior valor de eficiência de adsorção. No entanto, os valores calculados apontam para uma tendência invertida com as moléculas mais suaves, Thi e Fur, que apresentaram os maiores valores de  $q_{\text{máx}}$ . É evidente, portanto, que fatores que não sejam interações ácido-base são operativos no processo de adsorção estudado. Em estruturas como as hidroxiapatitas, a influência do ambiente químico em torno do cátion central não pode ser descartada. De fato, as hidroxiapatitas têm sido freqüentemente usados para adsorver metais e proteínas carregadas positivamente devido aos grupos fosfato carregados negativamente em torno do cátion central  $\text{Ca}^{2+}$  (Harja; Ciobanu, 2018; Krukowski *et al.*, 2018; Guo *et al.*, 2019).

Com base nos valores do momento dipolo calculado por DFT e exibido na Tabela 15, sugere-se que o efeito eletrostático prevalece sobre a afinidade ácido-base para a hidroxiapatita não dopada. Para a compreensão desse comportamento foram realizadas simulações Monte Carlo para a adsorção de Thi, Fur e Pyr na Hap. Para o sistema monocomponente, as configurações de adsorção mais estáveis calculadas por Monte Carlo (Figura 31, a, b e c), mostraram que a adsorção do tiofeno e furano ocorre quase que paralelamente e pirrol perpendicular com o átomo de “N” no lado oposto da superfície.

Como pode ser observado na Figura 31, as distâncias médias da superfície central foram calculadas como 7,800, 4,140 e 5,267 Å para Fur, Pyr e Thi, respectivamente, no sistema monocomponente. Como indicado na tabela 15, Pyr, embora sendo a molécula mais próxima da superfície, apresenta a menor interação energética ( $-19,917 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Para o sistema de componentes ternários, observou-se tendência semelhante para as distâncias médias da superfície centroide, ou seja, 7,475, 3,770 e 6,271 Å para Fur, Pyr e Thi, respectivamente.

Figura 31 - Orientação preferencial de (a) Fur, (b) Pyr, e (c) Thi em sistema monocomponente e (d) Fur + Pyr + Thi em sistema ternário para a superfície da Hap (001) e na presença de isoctano como solvente usando o campo de força *Dreiding*. *Copyright & Permissions* pode ser encontrado no Anexo B.



Fonte: O Autor.

Considerando o potencial zeta ( $\zeta$ ) da Hap em pó definido como sendo  $-18,7 \pm 0,586$  mV, o efeito eletrostático parece, de fato, prevalecer para explicar a tendência observada Thi > Fur > Pyr. Os vetores (figura 31B) dos momentos de dipolo magnético de Thi (0,623 D), Fur (0,627 D) e Pyr (1,904 D) apontam para enxofre, oxigênio e átomos de carbono, respectivamente, mostrando a repulsão eletrostática direcional a configuração e eficiência de adsorção das moléculas aromáticas heterocíclicas estudadas em Hap, como pode ser deduzida a partir dos dados apresentados na Tabela 15.

Para o sistema de componente ternário (Figura 31D), as configurações mais estáveis foram alcançadas quando todas as moléculas aromáticas adsorveram paralelas à superfície da Hap. Em tal circunstância, além do efeito eletrostático, o fenômeno do transporte de massa deve ser levado em consideração.

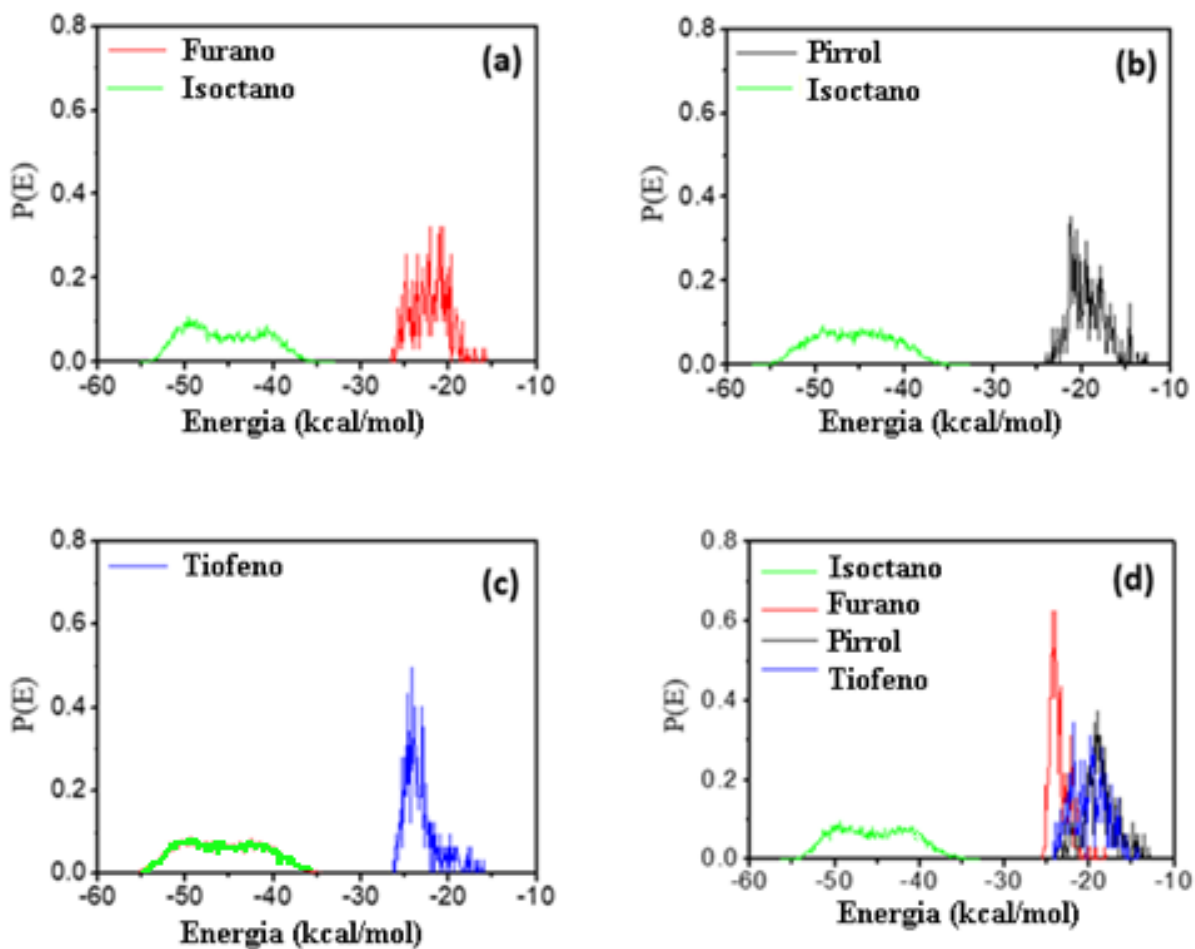
Tabela 15 - Média das energias de adsorção de acordo com Monte Carlo, em kcal mol<sup>-1</sup>, para o sistema monocomponente ( $\underline{E}_{SC}$ ) e sistema ternário ( $\underline{E}_{TC}$ ). *Copyright & Permissions* pode ser encontrado no Anexo B.

Moléculas	$\underline{E}_{SC}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	*q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	$\underline{E}_{TC}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	*q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
Fur	-22,657	4,75	-24,094	5,51
Pyr	-19,917	2,69	-19,490	2,94
Thi	-23,841	5,41	-20,512	2,61

\*Modelo de Isoterma de Sips

Como mostrado na Figura 31 e na Tabela 15, considerando a interação com as moléculas de solvente, no sistema ternário observa-se o valor mais negativo da energia para Fur, o que significa que sua difusão é favorecida em isoctano em comparação com Pyr e Thi. Este aspecto físico resulta em uma maior disponibilidade de Fur na superfície de Hap levando a uma maior eficiência de adsorção. Portanto, a inversão nos valores de eficiência de adsorção observadas experimentalmente (Figuras 25 e 27) para o ternário (Fur > Pyr ≈ Thi) em comparação com o sistema de monocomponente (Thi > Fur > Pyr) está bem correlacionada com a energia média de adsorção calculada (Figura 32).

Figura 32 - Distribuição dos plots das energias de adsorçãoem isoctano calculadas via simulação Monte Carlo para Fur (a), Pyr (b), e Thi (c) em sistema monocomponente e em sistema ternário (d), usando campo de força *Dreiding*.

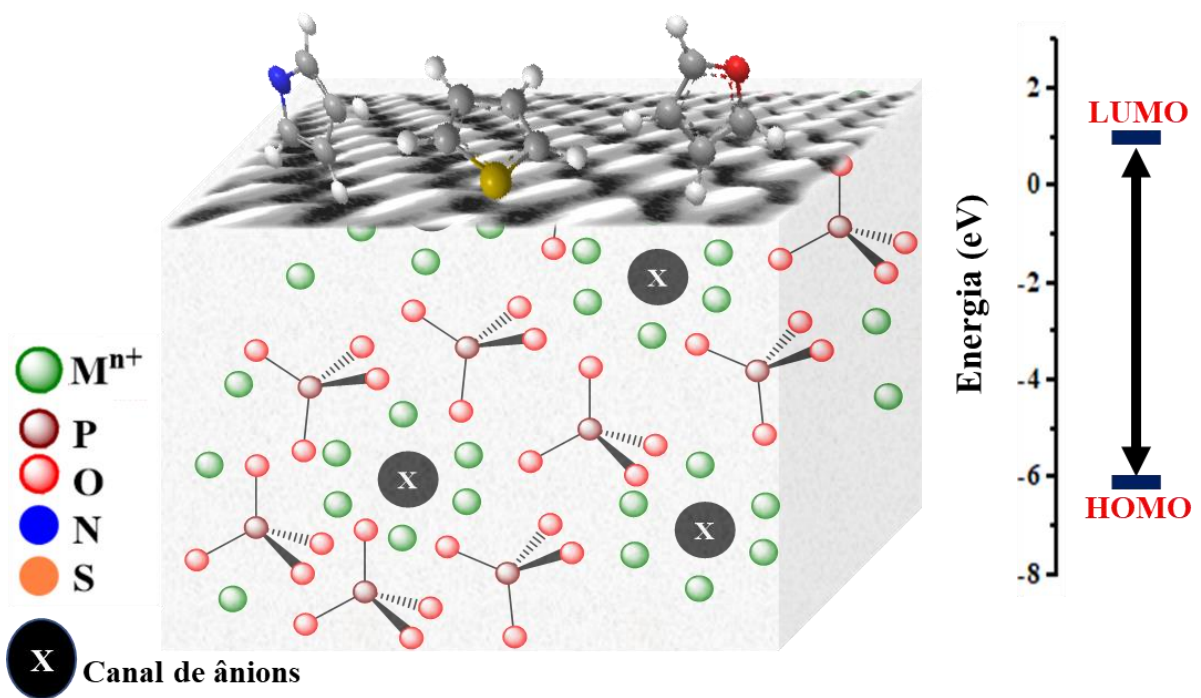


Fonte: O Autor.

Deste modo, com os dados obtidos a partir da modelagem molecular de Monte Carlo, propõe-se um esquema (Figura 33) que mostra como se dá a interação entre as moléculas heterocíclicas estudadas com a superfície da Hap.



Figura 33 - Interação entre a Hap e os adsorbatos (Fur, Pry e Thi) em isooctano segundo modelagem molecular de Monte Carlo. *Copyright & Permissions* pode ser encontrado no Anexo B.



Fonte: O Autor.

## 6 CONCLUSÕES

Pode-se observa-se que a metodologia de síntese empregada (co-precipitação) se mostrou satisfatória, permitindo obter para todas as amostras sintetizadas uma razão Ca/P muito próxima de 1,67, caracterizando-as como hidroxiapatitas.

Além disso, os resultados da caracterização revelaram que a adição de íon metálico na estrutura da Hap ocorreu de forma homogênea e bem dispersa, além de não ter alterado a estrutura dos principais grupos funcionais, mas permitiu aumentar sua atividade catalítica e adsortiva.

Com relação aos testes catalíticos, com exceção da Hap, todos os demais catalisadores sintetizados (HapCu e HapFe) foram ativos a SCR-NH<sub>3</sub> do NO<sub>x</sub>. As conversões encontradas foram de 66, 83 e 91% para as hidroxiapatitas contendo 1,5, 2,7 e 6,3% de Cu e de 73, 80 e 90 para as hidroxiapatitas contendo 2,1; 3,1 e 5,5% de Fe. A temperatura máxima de conversão esteve na faixa entre 300 - 400 °C.

Os estudos de estabilidade para as hidroxiapatitas com maiores teores de Cu e Fe mostraram frente a H<sub>2</sub>O reduções da 3 a 4 % para ambos os materiais. Frente ao SO<sub>2</sub> para a hidroxiapatita cúprica a redução foi de 7% e para a férrica de 17%. Para o efeito combinado da H<sub>2</sub>O + SO<sub>2</sub> as reduções foram de 11% e 29%, respectivamente. Estes resultados mostraram uma resistência química muito superior para o material contendo cobre na estrutura, o que pode estar relacionada com a forma dos íons Cu<sup>2+</sup> na estrutura da Hap.

As hidroxiapatitas contendo íons metálicos em sua estrutura mostraram maiores seletividade e estabilidade para a SCR-NH<sub>3</sub> de NO, sendo consideradas como materiais promissores ao controle das emissões destes gases em sistemas automotivos.

Em relação aos estudos adsortivos, em ambos os sistemas estudados, monocomponente e ternário, os valores experimentais de máxima capacidade adsortiva para todos os adsorbatos, aumentam com a incorporação do íon metálico HapCu  $\approx$  HapFe > Hap.

Do ponto de vista do equilíbrio de adsorção, a isoterma de Sips foi a que melhor descreveu o fenômeno adsortivo. Enquanto que a cinética e adsorção foi melhor descrita pelo modelo de pseudo 1<sup>a</sup> ordem.

Além disso, pode-se considerar que a adsorção do pirrol, furano e tiofeno em isoctano sob hidroxiapatitas puras e dopadas com cobre e ferro, provavelmente é governada, em sua maioria por uma difusão intrapartícula, e este não é o único mecanismo limitante do processo.

Os resultados obtidos nos sistemas adsorptivos de monocomponente pode ser explicado pelo conceito de ácido-base duro-mole de Pearson. Além disso o efeito eletrostático também explica a tendência observada  $\text{Thi} > \text{Fur} > \text{Pyr}$ . Deste modo, observou-se que a repulsão eletrostática impulsiona a configuração e eficiência de adsorção das moléculas aromáticas heterocíclicas estudados em HAP.

A simulação Monte Carlo permitiu identificar que a inversão nos valores de eficiência de adsorção observadas experimentalmente para o sistema ternário ( $\text{Fur} > \text{Pyr} \approx \text{Thi}$ ) em comparação com o sistema de monocomponente ( $\text{Thi} > \text{Fur} > \text{Pyr}$ ) está bem correlacionada com a energia média de adsorção calculada.

## REFERÊNCIAS

- AHMED, I.; JHUNG, S. H. Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks. **Journal of Hazardous Materials**, [s.1], v. 301, p. 259–276, 2016.
- AHMED, I.; JHUNG, S. H. Remarkable improvement in adsorptive denitrogenation of model fossil fuels with CuCl/activated carbon, prepared under ambient condition. **Chemical Engineering Journal**, [s.1], v. 279, p. 327–334, 2015.
- ALCÂNTARA, A. P. M. P. **Uso de clinoptiolitas e materiais SBA-15 dopados com Cu e Fe na Redução Catalítica Seletiva de NOx com NH<sub>3</sub>**. 2016, 85 f. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Ciências Físicas Aplicadas). Universidade Estadual do Ceara, Fortaleza, 2016.
- AMAMA, P. B. *et al.* Synthesis, Characterization, and Stability of Fe-MCM-41 for Production of Carbon Nanotubes by Acetylene Pyrolysis. **Journal of Physical Chemistry B**, [s.1], v. 109, p. 2645–2656, 2005.
- ANDRADE NETO, D. M. *et al.* Novel hydroxyapatite nanorods improve anti-caries efficacy of enamel infiltrants. **Dental Materials**, [s.1], v. 32, n. 6, p. 784–793, 2016.
- ANFAVEA, Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores. **Proconve P7. Diesel e emissões: A nova legislação 2012**. Disponível em: [http://www.anfavea.com.br/docs/cartilha\\_proconveP7.pdf](http://www.anfavea.com.br/docs/cartilha_proconveP7.pdf). Acesso em: 26 set. 2017.
- ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J. F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, [s.1], v. 152, n. 1, p. 337–346, 2008.
- APHA** (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st Edition, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC.
- ARAÚJO, R. S. *et al.* Assessment of surface acidity in mesoporous materials containing aluminum and titanium. **Applied Surface Science**, [s.1], v. 255, n. 12, p. 6205–6209, 2009.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-Química**. 8. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 2, 427p.
- AKKERMANS, R. L. C.; SPENLEY, N. A.; ROBERTSON, S. H.; *et al.* Monte Carlo methods in Materials Studio. **Molecular Simulation**, [s.1], 2013. Taylor & Francis.
- BABICH, I. V; MOULIJN, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams : a review. **Fuel**, [s.1], v. 82, p. 607–631, 2003.
- BACHER, V. *et al.* Kinetics of ammonia consumption during the selective catalytic reduction of NOx over an iron zeolite catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.1], v. 162, n. 2, p. 158–166, 2015.
- BADAWI, M.; CRISTOL, S.; PAUL, J.-F.; PAYEN, E. DFT study of furan adsorption over stable molybdenum sulfide catalyst under HDO conditions. **Comptes Rendus - Chimie**, [s.1],

v. 12, n. 6–7, p. 754–761, 2009.

BARRERA, D. *et al.* Microporous and Mesoporous Materials Pore size distribution of ordered nanostructured carbon CMK-3 by means of experimental techniques and Monte Carlo simulations. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s.1], v. 180, p. 71–78, 2013.

BECKE, A. D.; BECKE, A. D. Densityfunctional thermochemistry . III . The role of exact exchange Density-functional thermochemistry . III . The role of exact exchange. **Journal of Chemical Physics**, [s.1], v. 98, p. 5648-5652, 1993.

BINDER, K. The Monte Carlo Method for the Study of Phase Transitions : A Review of Some Recent Progress. **Journal of Computational Physics**, [s.1], v. 59, p. 1–55, 1985

BODA, S. K.; ANUPAMA, A. V; BASU, B.; SAHOO, B. Structural and Magnetic Phase Transformations of Hydroxyapatite- Magnetite Composites under Inert and Ambient Sintering Atmospheres. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s.1], v. 119, p. 6539–6555, 2015.

BOISSON, J. *et al.* Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils . Part 1 . Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil , plant growth and plant metal accumulation. **Environmental Pollution**, [s.1], v. 104, p. 225–233, 1999.

BOSCH, H.; JANSSEN, F. **Catalytic reduction of nitrogen oxides: a review on the fundamentals and technology**. Amsterdam: Elsevier, 1988. 369 p. Catalysis today, vol.2, Issue 4.

BOUYARMANE, H.; ASRI, S. EL; RAMI, A. *et al.* Pyridine and phenol removal using natural and synthetic apatites as low cost sorbents : Influence of porosity and surface interactions. **Journal of Hazardous Materials**, [s.1], v. 181, n. 1–3, p. 736–741, 2010.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (ANP). **RESOLUÇÃO ANP Nº 40, DE 25.10.2013**: DOU 28.10.2013. 2013. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1855-gasolina>. Acesso em: 11 nov. 2016.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (ANP). **RESOLUÇÃO ANP Nº 50, DE 23.12.2013**, de 24 de dezembro de 2013. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>. Acesso em: 11 nov. 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. Resolução **CONAMA nº 436/11**, de 22 de dezembro de 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acesso em: 11 nov. 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 436/11, de 22 de dezembro de 2011b**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acesso em: 11 nov. 2016.

BRASIL. DEPARTAMENTO NACIONAL DE TRANSITO (DENATRAN). **Estatística Frota 2017: Quantidade de Veículos por UF Município e Combustível (Junho 2019)**. 2019. Disponível em: <http://www.denatran.gov.br/index.php/estatistica/610-frota-2019>. Acesso em: 26 set. 2019.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Química Nova**, [s.1], v. 27, n. 3, p. 472–482, 2004.

BUSCA, G. *et al.* Catalytic abatement of NO<sub>x</sub>: Chemical and mechanistic aspects. **Catalysis Today**, [s.1], v. 107–108, p. 139–148, 2005.

CALDWELL, T. E.; LAND, D. P. Desulfurization, deoxygenation and denitrogenation of heterocycles by a palladium surface: A mechanistic study of thiophene, furan and pyrrole on Pd(111) using laser-induced thermal desorption with Fourier-transform mass spectrometry. **Polyhedron**, [s.1], v. 16, n. 18, p. 3197–3211, 1997.

CALIFORNIA. Environmental Protection Agency. Office Of Environmental Health Hazard Assessment. **Proposition 65 list**. 2017. Disponível em: <https://oehha.ca.gov/proposition-65/proposition-65-lis>. Acesso em: 24 jan. 2018.

CAMPISI, S.; CASTELLANO, C.; GERVASINI, A. Tailoring the structural and morphological properties of hydroxyapatite materials to enhance the capture efficiency towards copper(II) and lead (II) ions. **New Journal of Chemistry**, [s.1], p. 4520–4530, 2018.

CAMPISI, S.; GRETA, M.; BOSSOLA, F.; GERVASINI, A. Comparative performance of copper and iron functionalized hydroxyapatite catalysts in NH<sub>3</sub>-SCR. **Catalysis Communications**, [s.1], v. 123, n. November 2018, p. 79–85, 2019.

CAPEK, L.; VRADMAN, L.; SAZAMA, P.; *et al.* Kinetic experiments and modeling of NO oxidation and SCR of NO<sub>x</sub> with decane over Cu- and Fe-MFI catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.1], v. 70, n. 2, p. 53–57, 2007.

CARVALHO, D. L. *et al.* XXII CICAT – Congresso Ibero-Americano De Catálise, 2010, Viña del Mar. Determinação das propriedades ácido-básicas das hidroxiapatitas modificadas com Mg<sup>2+</sup>. Chile: **Anais do XXII Congresso Iberoamericano de Catálisis**, 2010. 7 p.

CASTELLANOS, I.; MARIE, O. Environmental Fe-HFER and Cu-HFER as catalysts for the NO<sub>x</sub> SCR using acetylene as a reducing agent: Reaction mechanism revealed by FT-IR operando study coupled with <sup>15</sup>N<sub>2</sub> isotopic labelling. **Applied Catalysis B, Environmental**, [s.1], v. 223, p. 143–153, 2018.

CASTILLA, M. C. **Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón**. In: Rodríguez-Reinoso, F. (ed). Adsorbentes em la solución de algunos problemas ambientales. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 53 – 77 p. 2004.

CERUTTI, Myriam Lorena Melgarejo Navarro. **Dessulfurização da gasolina por adsorção em Zéolitas "Y" trocadas com cobre**. 2007. 184 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2007.

CHEN, B. *et al.* Adsorption of uranium from uranium mine contaminated water using phosphate rock apatite (PRA): Isotherm, kinetic and characterization studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.1], v. 520, n. January, p. 612–621, 2017.

CHEN, Z. *et al.* Adsorptive desulfurization with metal-organic frameworks: A density functional theory investigation. **Applied Surface Science**, [s.1], v. 387, p. 483–490, 2016.

CHEN, Z. *et al.* Effect of cation doping on the structure of hydroxyapatite and the mechanism of de fluoridation. **Ceramics International**, [s.1], v. 44, n. November 2017, p. 6002–6009, 2018.

CHENG, X.; BI, X. T. A review of recent advances in selective catalytic NO<sub>x</sub> reduction reactor technologies. **Particuology**, [s.1], v. 16, p. 1–18, 2014.

CHLALA, D. *et al.* Effect of Mn loading onto hydroxyapatite supported Mn catalysts for toluene removal: Contribution of PCA assisted ToF-SIMS. **Catalysis Today**, [s.1], v. 307, p. 41–47, 2018.

CHMIELARZ, L.; KUŚTROWSKI, P.; DZIEMBAJ, R.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Catalytic performance of various mesoporous silicas modified with copper or iron oxides introduced by different ways in the selective reduction of NO by ammonia. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.1], v. 62, n. 3–4, p. 369–380, 2006.

CIOBANU, G.; BARGAN, A. M.; LUCA, C. New cerium (IV)-substituted hydroxyapatite nanoparticles: Preparation and characterization. **Ceramics International**, [s.1], v. 41, n. 9, p. 12192–12201, 2015.

COONEY, D. O. Adsorption design for wastewater treatment. Ed. Lewis Publishers, 1998.

CUI, L. *et al.* Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of Cu<sup>2+</sup> adsorption onto magnesium hydroxyapatite / ferroferric oxide nano-composites with easy magnetic separation assistance. **Journal of Molecular Liquids**, [s.1], v. 198, p. 157–163, 2014.

DEHGHAN, R.; ANBIA, M. Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A review. **Fuel Processing Technology**, [s.1], v. 167, p. 99–116, 2017.

DING, W. *et al.* Novel heterogeneous iron-based redox ionic liquid supported on SBA-15 for deep oxidative desulfurization of fuels. **Chemical Engineering Journal**, [s.1], v. 266, p. 213–221, 2015.

DOBOSZ, J. *et al.* Glycerol steam reforming over calcium hydroxyapatite supported cobalt and cobalt-cerium catalysts. **Journal of Energy Chemistry**, [s.1], v. 27, n. 2, p. 404–412, 2018.

DUNNINGTON, B. D.; SCHMIDT, J. R. Molecular bonding-based descriptors for surface

adsorption and reactivity. **Journal of Catalysis**, [s.1], v. 324, p. 50–58, 2015.

EL BOUJAADY, H. *et al.* Interaction of adsorption of reactive yellow 4 from aqueous solutions onto synthesized calcium phosphate. **Journal of Saudi Chemical Society**, [s.1], v. 21, p. S94–S100, 2017.

EL SHAFEI, G. M. S.; MOUSSA, N. A. Adsorption of Some Essential Amino Acids on Hydroxyapatite. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.1], v. 166, p. 160–166, 2001.

EL SHAFEI, G. M. S.; PHILIP, C. A.; MOUSSA, N. A. Fractal analysis of hydroxyapatite from nitrogen isotherms. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.1], v. 277, n. 2, p. 410–416, 2004.

ELKABOUSS, K.; KACIMI, M.; ZIYAD, M.; AMMAR, S. Cobalt-exchanged hydroxyapatite catalysts : Magnetic studies , spectroscopic investigations , performance in 2-butanol and ethane oxidative dehydrogenations. **Journal of Catalysis**, [s.1], v. 226, p. 16–24, 2004.

ELLIOT, J. C. Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates, **Elsevier**, v. 18, 1<sup>st</sup> Edition, Amsterdam, 1994.

FANG, Z.; LIN, T.; XU, H.; *et al.* Novel promoting effects of cerium on the activities of NO<sub>x</sub> reduction by NH<sub>3</sub> over TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> monolith catalysts. **Journal of Rare Earths**, [s.1], v. 32, n. 10, p. 952–959, 2014.

FERREIRA, H. S.; OLIVEIRA, S. J.; RANGEL, M. D. C. *et al.* Redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio sobre hematita contendo cobre. **Química Nova**, [s.1], v. 30, n. 3, p. 611–615, 2007.

FIHRI, A.; LEN, C.; VARMA, R. S.; SOLHY, A.; Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.1], v. 347, 48-76, 2017.

FLETCHER, R.; Practical Methods of Optimization, vol. 1; John Wiley and Sons, New York, 1980.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Designing a commercial scale pressure swing adsorber for hydrogen purification. **Chemical Engineering Journal**, [s.1], v. 156, p. 2–10, 2010.

FORZATTI, P. Present status and perspectives in de-NO<sub>x</sub> SCR catalysis. **Applied Catalysis A: General**, [s.1], v. 222, n. 1–2, p. 221–236, 2001.

FRANCO, R. L. M. **Desenvolvimento de catalisadores de óxidos de metais de transição suportados em MCM-41 para dessulfirização oxidativa de dibenzotiofeno**. 2013. 128 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2013.

FRISCH, M. J. *et al.* Gaussian 09, Revision A1. **Gaussian Inc.** 2009.

FULMER, M. T.; MARTIN, R. I.; BROWN, P. W. Formation of calcium deficient



hydroxyapatite at near-physiological temperature. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, [s.1], v. 3, p. 299–305, 1992.

FUTABA, D. N.; CHIANG, S. Predictions of scanning tunneling microscope images of furan and pyrrole on Pd (111). **Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films**, [s.1], v. 15, n. 3, p. 1295–1298, 1997.

GAO, S.; CUI, J.; WEI, Z. Study on the fluoride adsorption of various apatite materials in aqueous solution. **Journal of Fluorine Chemistry**, [s.1], v. 130, p. 1035–1041, 2009.

GAO, S.; SUN, R.; WEI, Z.; *et al.* Size-dependent defluoridation properties of synthetic hydroxyapatite. **Journal of Fluorine Chemistry**, [s.1], v. 130, p. 550–556, 2009.

GAO, Y.; LUAN, T.; LÜ, T.; CHENG, K.; XU, H. Performance of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>. **Catalysis, Kinetics and Reaction Engineering**, [s.1], v. 21, p. 1–7, 2013.

GAO, C. *et al.*, Sulfur and Water Resistance of Mn-Based Catalysts for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub>: A Review, **Catalysts**, [s.1], v. 8, p. 1–29, 2018.

GOO, J. H.; IRFAN, M. F.; KIM, S. D.; HONG, S. C. Effects of NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> on selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia. **Chemosphere**, [s.1], v. 67, n. 4, p. 718–723, 2007

GRANGER, P.; PÂRVULESCU, V. Past and Present in DeNO<sub>x</sub> Catalysis: From Molecular Modelling to Chemical Engineering, vol. 171, 1st Edition.2007.

GUAN, B.; ZHAN, R.; LIN, H.; HUANG, Z. Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> from diesel engine exhaust. **Applied Thermal Engineering**, [s.1], v. 66, n. 1–2, p. 395–414, 2014.

GUERRA-LÓPEZ, J. R.; ECHEVERRÍA, G. A.; GÜIDA, J. A.; VIÑA, R. Journal of Physics and Chemistry of Solids Synthetic hydroxyapatites doped with Zn (II) studied by X-ray diffraction , infrared , Raman and thermal analysis. **Journal of Physical and Chemistry of Solids**, [s.1], v. 81, p. 57–65, 2015.

GUO, H. *et al.* Synthesis of bitter melon-shaped nanoscaled hydroxyapatite and its adsorption property for heavy metal ions. **Materials Letters**, [s.1], v. 241, p. 176–179, 2019

GUO, L. *et al.* Theoretical insight into an empirical rule about organic corrosion inhibitors containing nitrogen , oxygen , and sulfur atoms. **Applied Surface Science**, [s.1], v. 406, p. 301–306, 2017.

HAN, X.; LIN, H.; ZHENG, Y. Understanding capacity loss of activated carbons in the adsorption and regeneration process for denitrogenation and desulfurization of diesel fuels. **Separation and Purification Technology**, [s.1], v. 133, p. 194–203, 2014.

HAN, Y. *et al.* Molecular characterization of sulfur-containing compounds in petroleum. **Fuel**, [s.1], v. 221, p. 144–158, 2018.

HARJA, M.; CIOBANU, G. Science of the Total Environment Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite. **Science of the Total Environment**, [s.1], v. 628–629, p. 36–43, 2018.

HARKINS, W. D.; JURA, G. Surfaces of Solids. XII. An Absolute Method for the Determination of the Area of a Finely Divided Crystalline Solid. **Journal of the American Chemical Society**, [s.1], v. 66, n. 8, p. 1362–1366, 1944.

HE, H.; YU, Y. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: From reaction mechanism to diesel engine test. **Catalysis Today**, [s.1], v. 100, n. 1–2, p. 37–47, 2005

HE, M. *et al.* Immobilization of Pb and Cd in contaminated soil using nano-crystallite hydroxyapatite. **Procedia Environmental Sciences**, [s.1], v. 18, p. 657–665, 2013.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, R. T. Desulfurization of Diesel Fuels by Adsorption via  $\pi$ -complexation with vapor-phase exchanged Cu(I)-Y Zeolites. **Journal American Chemical Society**, [s.1], n. 1, p. 992–993, 2004a.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, R. T. Denitrogenation of Transportation Fuels by Zeolites at Ambient Temperature and Pressure. **Angewandte Chemie International Edition**, [s.1], v. 43, n. 18, p. 2321–2321, 2004b.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, [s.1], v. 76, n. 4, p. 332–340, 1998b.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, [s.1], v. 76, n. 2, p. 183–191, 1998d.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, [s.1], v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, [s.1], v. 70, n. 2, p. 115–124, 1998a.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, [s.1], v. 76, n. 4, p. 822–827, 1998c.

HU, W. J.; NIU, C. G.; WANG, Y.; ZENG, G. M.; WU, Z. Nitrogenous heterocyclic compounds degradation in the microbial fuel cells. **Process Safety and Environmental Protection**, [s.1], v. 89, n. 2, p. 133–140, 2011.

HUANG, J.; WANG, L.; LIU, Y.; *et al.* Applied Catalysis B: Environmental Gold nanoparticles supported on hydroxylapatite as high performance catalysts for low temperature CO oxidation. **Applied Catalysis B, Environmental**, [s.1], v. 101, n. 3–4, p. 560–569, 2011.

HUANG, Z.; ZHU, Z.; LIU, Z. Combined effect of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC catalysts for NO reduction with ammonia at lower temperatures. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.1], v. 39, n. 4, p. 361–368, 2002.

- JEMAL, J.; PETTITO, C.; DELAHAY, G.; KSIBI, Z.; TOUNSI, H. Selective Catalytic Reduction of nitrogen oxide by ammonia over copper-hydroxyapatite catalysts prepared in organic medium. **International Journal of Materials Chemistry and Physics**, [s.1], v. 1, n. 2, p. 174–181, 2015.
- JEMAL, J.; TOUNSI, H.; CHAARI, K.; *et al.* NO reduction with NH<sub>3</sub> under oxidizing atmosphere on copper loaded hydroxyapatite. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.1], v. 113–114, p. 255–260, 2012.
- JEMAL, J.; TOUNSI, H.; DJEMEL, S.; PETTITO, C.; DELAHAY, G. Characterization and deNO<sub>x</sub> activity of copper-hydroxyapatite catalysts prepared by wet impregnation. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [s.1], v. 109, n. 1, p. 159–165, 2013.
- JIN, Q.; SHEN, Y.; ZHU, S.; *et al.* Effect of praseodymium additive on CeO<sub>2</sub>(ZrO<sub>2</sub>)/TiO<sub>2</sub> for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>. **Journal of Rare Earths**, [s.1], v. 34, n. 11, 2016.
- JUNG, Y. *et al.* NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O emissions over a Urea-SCR system containing both V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and Cu-zeolite catalysts in a diesel engine. **Chemical Engineering Journal**, [s.1], v. 326, p. 853–862, 2017.
- JANAK, J. F. Proof that  $\partial E / \partial n_i = \epsilon$  in density-functional theory. **Physical Review B**, [s.1], v. 18, n. 12, p. 7165–7168, 1978.
- KOOPMANS, T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. **Physica**, [s.1], v. 1, n. 1–6, p. 104–113, 1934.
- KANTCHEVA, M.; CAYIRTEPE, I.; NAYDENOV, A.; IVANOV, G. FT-IR spectroscopic investigation of the effect of SO<sub>2</sub> on the SCR of NO<sub>x</sub> with propene over ZrO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst. **Catalysis Today**, [s.1], v. 176, n. 1, p. 437–440, 2011.
- KHAN, N. A.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal and separation of chemicals with metal-organic frameworks : Contribution of pi-complexation. **Journal of Hazardous Materials**, [s.1], v. 325, p. 198–213, 2017.
- KYRIACOU, A.; Leventouri, T. Combined X-Ray and Neutron Powder Diffraction Studies of Nanoscale Ca<sub>5</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH Systems, **Journal Material Science**, [s.1], p. 3535–3545, 2013.
- KHACHANI, M. *et al.*, Iron – calcium – hydroxyapatite catalysts : Iron speciation and comparative performances in butan-2-ol conversion and propane oxidative dehydrogenation, **Applied Catalysis A: General**, [s.1], v. 388, p. 113–123, 2010.
- KIM, J. H. *et al.* Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. **Catalysis Today**, v. 111, p. 74–83, 2006.
- KLEIN, S. G.; CAMBIER, S.; HENNEN, J.; *et al.* Endothelial responses of the alveolar barrier in vitro in a dose-controlled exposure to diesel exhaust particulate matter. **Particle and Fibre Toxicology**, [s.1], v. 14, n. 1, p. 1–17, 2017.

KO, C. H. *et al.* Surface status and size influences of nickel nanoparticles on sulfur compound adsorption. **Applied Surface Science**, [s.1], v. 253, n. 3, p. 5864–5867, 2007.

KOEBEL, M.; ELSENER, M.; KLEEMANN, M. Urea-SCR: a promising technique to reduce NO<sub>x</sub> emissions from automotive diesel engines. **Catalysis Today**, [s.1], v. 59, n. 3–4, p. 335–345, 2000.

KORIAKIN, A.; PONVEL, K. M.; LEE, C. Denitrogenation of raw diesel fuel by lithium-modified mesoporous silica. **Chemical Engineering Journal**, [s.1], v. 162, n. 2, p. 649–655, 2010.

KOURTSOPOULOS, S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods, **Journal of Biomedical Materials Research**, [s.1], v. 62, n. 4, p. 600–612. 2002.

KRUKOWSKI, S. *et al.* The influence of substituted hydroxyapatites heat treatment on citrate sorption behavior – infrared spectroscopy experiments and adsorption studies. **Colloids and Surfaces A**, [s.1], v. 558, p. 23–32, 2018.

KUMAR, P. A.; REDDY, M. P.; JU, L. K.; HA, J. Æ.; PHIL, H. H. Novel Silver Loaded Hydroxyapatite Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by Propene. **Catalysis Letters**, [s.1], v. 126, n. x, p. 78–83, 2008.

KUNG, M. C.; KUNG, H. H. Selective lean NO<sub>x</sub> reduction over metal oxides. **Topics in Catalysis**, [s.1], v. 28, n. x, p. 0–5, 2004.

LANGMUIR, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. v. 2046, n. 1915, 1916.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, [s.1], v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.

LEE, C.; HILL, C.; CAROLINA, N. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, [s.1], v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.

LI, J. *et al.* Effects of Fe addition on the structure and catalytic performance of mesoporous Mn/Al-SBA-15 catalysts for the reduction of NO with ammonia. **Catalysis Communication**, [s.1], v. 62, p. 24–28, 2015.

LI, Y.; ARMOR, J. N. Metal exchanged ferrierites as catalysts for the selective reduction of NO<sub>x</sub> with methane. **Applied Catalysis B, Environmental**, [s.1], v. 3, p. L1–L11, 1993.

LI, Y.; WANG, S.; ZHANG, Y.; HAN, R.; WEI, W. Enhanced tetracycline adsorption onto hydroxyapatite by Fe(III) incorporation. **Journal of Molecular Liquids**, [s.1], v. 247, p. 171–181, 2017.

LIN, K. *et al.* Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders. **Journal of Hazardous Materials**, [s.1], v. 161, p. 231–240, 2009.

- LIN, L. *et al.* Adsorption and solvent desorption behavior of ion-exchanged modified Y zeolites for sulfur removal and for fuel cell applications. **Journal of Colloid And Interface Science**, [s.1], v. 360, n. 2, p. 753–759, 2011.
- LINK, D. *et al.* Class- and Structure-Specific Separation, Analysis, and Identification Techniques for the Characterization of the Sulfur Components of JP-8 Aviation Fuel. **Energy & Fuels**, [s.1], v. 17, n. 5, p. 1292–1302, 2003.
- LIU, D.; GUI, J.; SUN, Z. Adsorption structures of heterocyclic nitrogen compounds over Cu(I)Y zeolite: A first principle study on mechanism of the denitrogenation and the effect of nitrogen compounds on adsorptive desulfurization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.1], v. 291, n. 1–2, p. 17–21, 2008.
- LIU, K.; NG, F. T. Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using in situ hydrogen and a dispersed Mo catalyst. **Catalysis Today**, [s.1], v. 149, n. 1-2, p.28-34, jan. 2010.
- LIU, S. *et al.* The effect of pollutional haze on pulmonary function. **Journal of Thoracic Disease**, [s.1], v. 8, n. I, p. E41–E56, 2016.
- LIU, X.; MA, J.; YANG, J. Visible-light-driven amorphous Fe(III)-substituted hydroxyapatite photocatalyst: Characterization and photocatalytic activity. **Materials Letters**, [s.1], v. 137, p. 256–259, 2014.
- LIU, Z. *et al.* A Monte Carlo study of equilibrium transition in finite cylindrical pores. **Molecular Simulation**, [s.1], v. 7022, 2014.
- LIU, Z.; WOO, S. I. Recent Advances in Catalytic DeNO X Science and Technology. **Catalysis Reviews**, [s.1], v. 4940, 2007.
- LU, Q.; SORIAL, G. A. The effect of functional groups on oligomerization of phenolics on activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, [s.1], v. 148, n. 1–2, p. 436–445, 2007.
- LUCENA, S. M. P. **Simulação molecular da adsorção de hidrocarbonetos em aluminofosfatos**. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, p. 60. 2006.
- LUCENA, M. P. *et al.* The effect of heterogeneity in the randomly etched graphite model for carbon pore size characterization. **Carbon**, [s.1], v. 48, n. 85, p. 2554-2565, 2010a.
- LUCENA, S. M. P. *et al.* Aspects Molecular simulation of collection of methane isotherms in carbon material using all-atom and united atom models. **Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering**, [s.1], v. 357, p. 53–60, 2010b.
- LUCENA, M. P. *et al.* Molecular simulation of the accumulation of alkanes from natural gas in carbonaceous materials. **Carbon**, [s.1], v. 61, p. 624-632, 2013.
- LUSVARDI, G.; MALAVASI, G.; MENABUE, L.; SALADINI, M. Removal of cadmium ion by means of synthetic hydroxyapatite. **Waste Management**, [s.1], v. 22, n. 8, p. 853–857, 2002.

- MACHADO, F. M.; BERGMANN, C. P.; FERNANDES, T. H. M. *et al.* Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, [s.1], v. 192, n. 3, p. 1122–1131, 2011.
- MAMBRINI, R. V.; SALDANHA, A. L. M.; ARDISSON, J. D.; ARAUJO, M. H.; MOURA, F. C. C. Adsorption of sulfur and nitrogen compounds on hydrophobic bentonite. **Applied Clay Science**, [s.1], v. 83–84, p. 286–293, 2013.
- MARBERGER, A.; ELSENER, M.; FERRI, D.; KRÖCHER, O. VO<sub>x</sub> Surface Coverage Optimization of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> SCR Catalysts by variation of the V Loading and by Aging. **Catalysts**, [s.1], v. 5, n. 4, p. 1704–1720, 2015.
- MAYO, S. L.; OLAFSON, B. D.; III, W. A. G. DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations. **Journal of Physical Chemistry**, [s.1], v. 94, p. 8897–8909, 1990.
- MIGNARDI, S.; CORAMI, A.; FERRINI, V. Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contaminated with Cd , Cu , Pb and Zn. **Chemosphere**, [s.1], v. 86, n. 4, p. 354–360, 2012.
- MOHAMMAD, N. F.; OTHMAN, R.; YEOH, F. Y. Controlling the pore characteristics of mesoporous apatite materials: Hydroxyapatite and carbonate apatite. **Ceramics International**, [s.1], p. 1–10, 2015.
- MUSTAFA, F. *et al.* Characteristics of organosulphur compounds adsorption onto Jordanian zeolitic tuff from diesel fuel. **Journal of Hazardous Materials**, [s.1], v. 182, n. 1–3, p. 97–107, 2010.
- NOJIRI, N.; SAKAI, Y.; WATANABE, Y. Two Catalytic Technologies of Much Influence on Progress in Chemical Process Development in Japan, **Catalysis Reviews**, [s.1], v. 37, n.1, p. 145-178, 1995.
- NG, F. T. T. *et al.* A study of the adsorption of thiophenic sulfur compounds using flow calorimetry. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.1], v. 56, p. 127–136, 2005.
- OH, S. C. *et al.* Influences of cation and anion substitutions on oxidative coupling of methane over hydroxyapatite catalysts. **Fuel**, [s.1], v. 167, p. 208–217, 2016.
- OBOT, I. B.; MACDONALD, D. D.; GASEM, Z. M. Density Functional Theory ( DFT ) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors . Part 1 : An overview Density functional theory ( DFT ) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors . Part 1 : An overview. **Corrosion Science**, [s.1], v.99, p.1-30, 2015.
- OLIVEIRA, M. L. M. DE; SILVA, C. M.; MORENO-TOST, R.; *et al.* A study of copper-exchanged mordenite natural and ZSM-5 zeolites as SCR-NO<sub>x</sub> catalysts for diesel road vehicles: Simulation by neural networks approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.1], v. 88, n. 3–4, p. 420–429, 2009.
- OLIVEIRA, M. S. **Remoção de azo corantes acid red em meio aquoso usando processo de adsorção**. 2013, 94 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental) — Instituto

Federal do Ceará. Fortaleza, 2013.

OLIVEIRA, M. S.; COSTA, STEFANE, N.; MONTEIRO, N. K. V.; *et al.* Experimental and Computational Studies of the Adsorption of Furan, Pyrrole, and Thiophene on Hydroxyapatites in a Single and Ternary Component. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s.1], v. 30, n. 11, p. 2367–2375, 2019.

OPRE, Z.; GRUNWALDT, J. D.; MACIEJEWSKI, M.; *et al.* Promoted Ru-hydroxyapatite: Designed structure for the fast and highly selective oxidation of alcohols with oxygen. **Journal of Catalysis**, [s.1], v. 230, n. 2, p. 406–419, 2005.

OTHMANI, M.; BACHOUA, H.; GHANDOUR, Y.; AISSA, A.; DEBBABI, M. Synthesis, characterization and catalytic properties of copper-substituted hydroxyapatite nanocrystals. **Materials Research Bulletin**, [s.1], v. 97, n. April 2017, p. 560–566, 2018.

OUYANG, Z.; ZHU, J.; LU, Q.; YAO, Y.; LIU, J. The effect of limestone on SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> emissions of pulverized coal combustion preheated by circulating fluidized bed. **Fuel**, [s.1], v. 120, n. X, p. 116–121, 2014.

PÂRVULESCU, V. I.; GRANGE, P.; DELMON, B. Catalytic removal of NO. **Catalysis Today**, [s.1], v. 46, n. 4, p. 233–316, 1998.

PAWELEC, B.; NAVARRO, R. M.; CAMPOS-MARTIN, J. M.; FIERRO, J. L. G. Retracted article: Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review. **Catalysis Science & Technology**, [s.1], v. 1, n. 1, p. 23, 2011.

PEARSON, R. G. hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, [s.1], v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.

PEÑA, D. A.; UPHADE, B. S.; SMIRNIOTIS, P. G. TiO<sub>2</sub>-supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>: I. Evaluation and characterization of first row transition metals. **Journal of Catalysis**, [s.1], v. 221, n. 2, p. 421–431, 2004.

PENG, X. *et al.* Mechanisms for pyrrole adsorption on the Si (111) 7 × 7 surface: A DFT cluster model study. **Chemical Physics**, [s.1], v. 359, n. 1–3, p. 21–26, 2009.

PEREDA-AYO, B. *et al.* Role of the different copper species on the activity of Cu/zeolite catalysts for SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.1], v. 147, p. 420–428, 2014.

PRALIAUD, Á.; MIKHAILENKO, S.; CHAJAR, Z.; PRIMET, M. Surface and bulk properties of Cu ± ZSM-5 and Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solids during redox treatments. Correlation with the selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons. **Applied catalysis B: Environmental**, [s.1], v.16, n. 4, p. 359-374, 1998.

QIU, H. *et al.* Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-Science A**, [s.1], v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

QIU, Y.; LIU, B.; DU, J.; *et al.* The monolithic cordierite supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR. **Chemical Engineering Journal**, [s.1], v. 294, p. 264–272, 2016.

RAMAKRISHNAN, P.; NAGARAJAN, S.; THIRUVENKATAM, V.; *et al.* Cation doped hydroxyapatite nanoparticles enhance strontium adsorption from aqueous system: A comparative study with and without calcination. **Applied Clay Science**, [s.1], v. 134, p. 136–144, 2016.

RODELLA, Cristiane Barbieri. **Preparação e Caracterização de Catalisadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Suportados por TiO<sub>2</sub>**. 2001. 134 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

ROOSTAEI, N.; TEZEL, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. **Journal of Environmental Management**, [s.1], v. 70, n. 2, p. 157–164, 2004.

ROY, S.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G. Catalysis for NO<sub>x</sub> abatement. **Applied Energy**, [s.1], v. 86, n. 11, p. 2283–2297, 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York, John Wiley & Sons, 1984.

SAITO, S. *et al.* (2003) SAE Papers, SP-1801. **Emissions: Advanced Catalyst and Substrates, Measurement and Testing, and Diesel Gaseous Emissions**, p. 209.

SALEH, A.; SULAIMAN, K. O.; AL-HAMMADI, S. A.; DAFALLA, H.; DANMALIKI, I. Adsorptive desulfurization of thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene over activated carbon manganese oxide nanocomposite: with column system evaluation. **Journal of Cleaner Production journal**, [s.1], v. 154, p. 401–412, 2017.

SALEH, T. A.; DANMALIKI, G. I. Influence of acidic and basic treatments of activated carbon derived from waste rubber tires on adsorptive desulfurization of thiophenes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s.1], v. 60, p. 460–468, 2016.

SANDRINE, B.; ANGE, N.; DIDIER, B. A.; ERIC, C.; PATRICK, S. Removal of aqueous lead ions by hydroxyapatites: Equilibria and kinetic processes. **Journal of Hazardous Materials**, [s.1], v. 139, n. 3, p. 443–446, 2007.

SARKER, M.; YOON, J.; RIM, A.; SIK, K.; HWA, S. Adsorptive removal of indole and quinoline from model fuel using adenine-grafted metal-organic frameworks. **Journal of Hazardous Materials**, [s.1], v. 344, p. 593–601, 2018.

SAZAMA, P.; PILAR, R.; MOKRZYCKI, L.; *et al.* Remarkably enhanced density and specific activity of active sites in Al-rich Cu-, Fe- and Co-beta zeolites for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.1], v. 189, p. 65–74, 2016.

SCHIAVONI, M.; CAMPISI, S.; CARNITI, P.; GERVASINI, A.; DELPLANCHE, T. Focus on the catalytic performances of Cu-functionalized hydroxyapatites in NH<sub>3</sub>-SCR reaction. **Applied Catalysis A: General**, [s.1], v. 563, p. 43–53, 2018.

SCHIRMER, W. N.; LISBOA, H. D. M. Química da atmosfera: constituintes naturais, poluentes e suas reações. **Tecno-Lógica**, [s.1], v. 12, n. 2, p. 37–46, 2008.



SCHWIDDER, M.; KUMAR, M. S.; BENTRUP, U.; *et al.* The role of Brønsted acidity in the SCR of NO over Fe-MFI catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s.1], v. 111, p. 124–133, 2008.

SCUDELLER, L. A.; MAVROPOULOS, E.; TANAKA, M. N.; *et al.* Effects on insulin adsorption due to zinc and strontium substitution in hydroxyapatite. **Materials Science and Engineering C**, [s.1], v. 79, p. 802–811, 2017.

SELLERI, T.; GRAMIGNI, F.; NOVA, I.; TRONCONI, E. NO oxidation on Fe- and Cu-zeolites mixed with BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Free oxidation regime and relevance for the NH<sub>3</sub>-SCR chemistry at low temperature. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.1], v. 225, n. September 2017, p. 324–331, 2018.

SENA, L. A. *et al.* Synthesis and characterization of biocomposites with different hydroxyapatite-collagen ratios. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, [s.1], v. 20, p. 2395–2400, 2009.

SEXTON, B. A. A vibrational and tds study of the adsorption of pyrrole, furan and thiophene on Cu(100): evidence for pi-bonded and inclined species. **Surface Science**, [s.1], v. 163, p. 99–113, 1985.

SHAHIR, V. K.; JAWAHAR, C. P.; SURESH, P. R. Comparative study of diesel and biodiesel on CI engine with emphasis to emissions—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.1], v. 45, p. 686–697, 2015.

SHAN, J. *et al.* Cu - Ce Bimetal Ion-Exchanged Y Zeolites for Selective Adsorption of Thiophenic Sulfur. **Energy & Fuels** 2008, [s.1], v. 22, n. 18, p. 3955–3959, 2008.

SHIKADA, T.; FUJIMOTO, K.; KUNUGI, T.; *et al.* Reduction of nitric oxide with ammonia on vanadium oxide catalysts supported on homogeneously precipitated silica-titania. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, [s.1], v. 20, n. 1, p. 91–95, 1981

SHIN, Y. *et al.* NO<sub>x</sub> abatement and N<sub>2</sub>O formation over urea-SCR systems with zeolite supported Fe and Cu catalysts in a nonroad diesel engine. **Chemical Engineering Journal**, [s.1], v. 381, n. x, p. 122751, 2020.

SKALSKA, K.; MILLER, J. S.; LEDAKOWICZ, S. Trends in NO<sub>x</sub> abatement: A review. **Science of the Total Environment**, [s.1], v. 408, n. 19, p. 3976–3989, 2010.

SMICIKLAS, I. *et al.* Removal of Co<sup>2+</sup> from aqueous solutions by hydroxyapatite. **Water research**, [s.1], v.40, p. 2267–2274, 2006.

SONG C, HSU CS, MOCHIDA I. **Chemistry of diesel fuels**. Philadelphia: Taylor & Francis; 2000.

SONG, H.; WAN, X.; DAI, M.; *et al.* Deep desulfurization of model gasoline by selective adsorption over Cu – Ce bimetal ion-exchanged Y zeolite. **Fuel Processing Technology**, [s.1], v. 116, p. 52–62, 2013.

SONG, H.; YANG, G.; SONG, H.; *et al.* Kinetic and thermodynamic studies on adsorption of thiophene and benzothiophene onto AgCeY Zeolite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s.1], v. 63, p. 125–132, 2016.

SOUSA, R. DE C. S. DE; COIMBRA, J. S. DOS R.; AUGUSTO, L. DE L. X.; REIS, L. S. T. Adsorção de alfa-lactalbumina do soro de leite em hidroxiapatita: efeito do pH e da temperatura e análise termodinâmica. **Química Nova**, [s.1], v. 37, n. 6, p. 950–955, 2014

SRILAKSHMI, C.; SARAF, R. Ag-doped hydroxyapatite as efficient adsorbent for removal of Congo red dye from aqueous solution: Synthesis, kinetic and equilibrium adsorption isotherm analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s.1], v. 219, p. 134–144, 2016.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. **Catalysis Today**, [s.1], v. 153, n. 1–2, p. 1–68, 2010.

STIPNIECE, L. *et al.* Journal of the European Ceramic Society Comparative study of surface properties of Mg-substituted hydroxyapatite bioceramic microspheres. **Journal of the European Ceramic Society**, [s.1], v. 38, n. 2, p. 761–768, 2018.

SULTANA, A.; SASAKI, M.; SUZUKI, K.; HAMADA, H. Tuning the NO<sub>x</sub> conversion of Cu-Fe/ZSM-5 catalyst in NH<sub>3</sub>-SCR. **Catalysis Communication**, [s.1], v. 41, p. 21–25, 2013.

SUN, X.; TATARCHUK, B. J. Photo-assisted adsorptive desulfurization of hydrocarbon fuels over TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub>. **Fuel**, [s.1], v. 183, p. 550–556, 2016.

SUN, Y.; ZWOLI, E.; CHMIELEWSKI, A. G. Abatement Technologies for High Concentration of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> Removal from Exhaust Gases: a Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.46, p. 119-142, 2016.

SZWARC, A.; BRANCO, G. M. – AFEEVAS - **Controle da Emissão nos Veículos a Diesel Corre Risco**. 2014. Disponível em: <http://www.afeevas.org.br/artigos.php>. Acesso em 17 de novembro de 2016.

TAKAGI, O.; KURAMOTO, N.; OZAWA, M.; SUZUKI, S. Adsorption/desorption of acidic and basic proteins on needle-like hydroxyapatite filter prepared by slip casting. **Ceramics International**, [s.1], v. 30, p. 139–143, 2004.

TANG, C.; ZHANG, H.; DONG, L. Ceria-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>. **Catalysis Science & Technology**, [s.1], v. 6, n. 5, p. 1248–1264, 2016.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [s.1], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TOUNSI, H. *et al.* Copper loaded hydroxyapatite catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.1], v. 107, n. 1–2, p. 158–163, 2011.

TOURILLON, G.; RAAEN, S. A near edge x-ray absorption fine structure study of the adsorption of pyrrole and n-methylpyrrole on Pt(III): orientation and dissociation of the adsorbed molecules. **Surface Science**, [s.1], v. 184, p. 345–354, 1987.

VASCONCELOS, B. R. DE; MINH, D. P.; SHARROCK, P.; NZIHOU, A. Regeneration study of Ni / hydroxyapatite spent catalyst from dry reforming. **Catalysis Today**, [s.1], v. 310, p. 107–115, 2018.

VERMEULEN, R. *et al.* Exposure-response estimates for diesel engine exhaust and lung cancer mortality based on data from three occupational cohorts. **Environmental Health Perspectives**, [s.1], v. 122, n. 2, p. 172–177, 2014.

VIEIRA, E. G. *et al.* In **Biomaterials**; Pignatello, R., ed.; IntechOpen: London, UK, 2018, p. 87.

VISHNYAKOV, A.; NEIMARK, A. V. Studies of Liquid - Vapor Equilibria, Criticality, and Spinodal Transitions in Nanopores by the Gauge Cell Monte Carlo Simulation Method. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s.1], v.105, p. 7009–7020, 2001.

VÍT, Z.; CINIBULK, J.; GULKOVÁ, D. Promotion of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfide catalyst by noble metals in simultaneous hydrodesulfurization of thiophene and hydrodenitrogenation of pyridine: a comparative study. **Applied Catalysis A: General**, [s.1], v. 272, p. 99–107, 2004.

WAKAMURA, M.; KANDORI, K.; ISHIKAWA, T. Surface structure and composition of calcium hydroxyapatites substituted with Al (III), La (III) and Fe (III) ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.1], v. 164, p. 297–305, 2000.

WALLACE, J. M.; HOBBS, P. V. Atmospheric Chemistry. **Atmospheric Science**, p. 153–207, 2006.

WANG, A. *et al.* NH<sub>3</sub>-SCR on Cu, Fe and Cu + Fe exchanged beta and SSZ-13 catalysts: Hydrothermal aging and propylene poisoning effects. **Catalysis Today**, [s.1], v. 320, p. 91–99, 2019.

WANG, Y.; YANG, R. T.; HEINZEL, J. M. Desulfurization of jet fuel by  $\pi$ -complexation adsorption with metal halides supported on MCM-41 and SBA-15 mesoporous materials. **Chemical Engineering Science**, [s.1], v. 63, p. 356–365, 2008.

WEBER, W. J., MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption carbon from solutions. **Journal Sanitary Engineering Division Proceedings. American Society of Civil Engineers**, [s.1], v. 89, p. 31-60, 1963.

WEI, W. *et al.* Hydroxyapatite – gelatin nanocomposite as a novel adsorbent for nitrobenzene removal from aqueous solution. **Applied Surface Science**, [s.1], v. 292, p. 1020–1029, 2014.

WU, F.; TSENG, R.; JUANG, R. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, [s.1], v. 153, p. 1–8, 2009.

WU, Y.; BOSE, S. Nanocrystalline hydroxyapatite: Micelle templated synthesis and

characterization. **Langmuir**, [s.1], v. 21, n. 8, p. 3232–3234, 2005.

XIONG, S. *et al.* The mechanism of the effect of H<sub>2</sub>O on the low temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Mn–Fe spinel. **Catalysis Science & Technology**, [s.1], v. 5, n. 4, p. 2132–2140, 2015.

XU, L. *et al.* Improvement of catalytic activity over Cu – Fe modified Al-rich Beta catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s.1], v. 236, p. 211–217, 2016.

XU, W. *et al.* Selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> over a Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst. **Catalysis Communications**, [s.1], v. 9, n. 6, p. 1453–1457, 2008.

YAMAMOTO, A. *et al.* Effects of SO<sub>2</sub> on selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over a TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Science and Technology of Advanced Materials**, [s.1], v. 16, n. 2, p. 024901, 2015.

YANG, R.T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. *New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.*, 2003.

ZHANG, H.; LI, G.; JIA, Y.; LIU, H. Adsorptive Removal of Nitrogen-Containing Compounds from Fuel. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [s.1], v.55, p. 173–177, 2010.

ZHANG, Z.; BALASUBRAMANIAN, R. Effects of oxygenated fuel blends on the composition of size-segregated engine-out diesel particulate emissions and on the toxicity of quasi-ultra fine particles. **Fuel**, [s.1], v. 215, p. 161–170, 2018.

ZHAO, H.; LI, H.; LI, X.; LIU, M.; LI, Y. The promotion effect of Fe to Cu-SAPO-34 for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. **Catalysis Today**, [s.1], v. 297, n. June, p. 84–91, 2017.

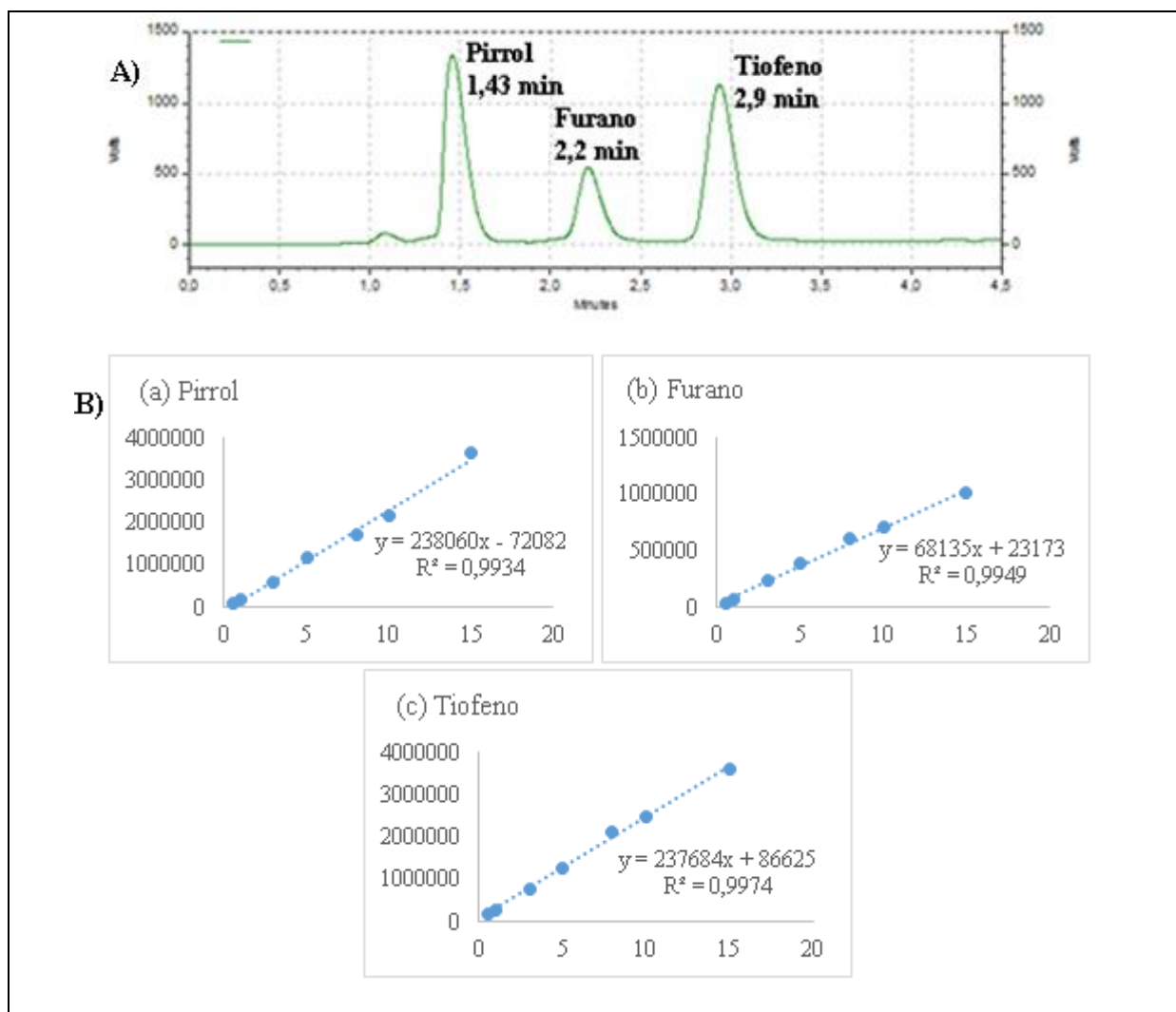
ZHU, L. *et al.* Modification of zeolite by metal and adsorption desulfurization of organic sulfide in natural gas. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [s.1], v. 69, p. 102941, 2019.

ZHANG, L. *et al.*, H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> tolerance, activity and reaction mechanism of sulfated Ni – Ce – La composite oxide nanocrystals in NH<sub>3</sub>-SCR, **Chemical Engineering Journal**, [s.1], v. 296, p. 126-131, 2016.

ZILM, M. E. *et al.* Magnetic properties and cytocompatibility of transition-metal-incorporated hydroxyapatite. **Materials Science & Engineering C**, [s.1], v. 87, p. 112–119, 2018.

ZU, Y. *et al.* Facile fabrication of effective Cerium (III) hydroxylated species as adsorption active sites in CeY zeolite adsorbents towards ultra-deep desulfurization. **Chemical Engineering Journal**, [s.1], v. 375, p. 122014, 2019.

**ANEXO A – CROMATOGRAMA OBTIDO COM A INJEÇÃO DE 10 ML DE UMA SOLUÇÃO MIX DE PIRROL, FURANO E TIOFENO (A) E CURVAS ANALÍTICAS DA SOLUÇÃO MIX DE PIRROL (A), FURANO (B) E TIOFENO (C) (0.5 TO 15 MG L<sup>-1</sup>), PREPARADOS A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO ESTOQUE DE 1000 MG L<sup>-1</sup> EM ISOCTANO (B). COPYRIGHT & PERMISSIONS PODE SER ENCONTRADO NO ANEXO B.**



Fonte: O Autor.

ANEXO B - COPYRIGHT & PERMISSIONS PARA AS FIGURAS 11, 12, 15, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 E 33, TABELAS, 4, 12, 13, 14 E 15 E ANEXO A.



Impact Factor (JCR) 2017 = 1.444  
Phone: +55 -19-3521-3151  
office@jbcs.sbq.org.br  
Link at <http://jbcs.sbq.org.br>  
Online submission  
Share our Articles

Journal of  
the Brazilian  
Chemical  
Society

Form for requesting Copyright & Permissions

Mayara de Sousa Oliveira Magalhães  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará,  
Campus Quixadá, Quixadá - CE, 63902-590 - Brasil

Dear Dr. Maria Suzana P. Francisco

I am requesting permission to reproduce a portion of the following JBCS research article:  
Oliveira MS, Costa SN, Monteiro NKV, Neto PL, Magalhães, G.A., Diógenes ICN, Araújo RS, Longhinotti, E.;  
*Experimental and Computational Studies of the Adsorption of Furan, Pyrrole, and Thiophene on Hydroxyapatites in a Single and Ternary Component, J. Braz. Chem. Soc. 2019, 30(11), 2367-2375*  
<http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190146>

We request the permission so that all the figures of the article.

This request is for permission to include the above content as part of the following project that I am preparing:

The project is:  a book and I am the author OR  
 a volume of a Series OR  
 a chapter of a book

The figures must be used in the final version of my PhD thesis. The thesis was presented in the Post-Graduate Program in Chemistry at the Federal University of Ceará titled "*Hidroxiapatitas de Ferro e Cobalto: Aplicações na Redução Catalítica de NO e na Adsorção de Moléculas Aromáticas Heterocíclicas*" in a public defense session held on 29 November 2019.

It is for a non-exclusive, irrevocable, and royalty-free permission, and it is not intended to interfere with other uses of the same work by SBQ.

I would be pleased to include in the references a full citation above, and other acknowledgement as you might request, as an opportunity for JBCS will reach new readers and potential authors.

I would greatly appreciate your permission. If you require any additional information, do not hesitate to contact me at the address and number above.

Sincerely,

Mayara de Sousa Oliveira Magalhães

-----  
JBCS Permission is here by granted:

Date: February 02, 2020

-----  
Dr. Maria Suzana P. Francisco  
PubliSBQ Editorial Manager  
J. Braz. Chem. Soc. / Sociedade Brasileira de Química