

REDUÇÃO DE NO_x POR ETANOL EM CATALISADOR Pd-Ba/ZrO₂

Fabício Thiengo Vieira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Martin Schmal, Dr. Ing.

Dr^a. Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, D. Sc.

Prof^a. Lídia Chaloub Dieguez, D. Sc.

Dr. Leonardo Fialho de Mello, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2008

VIEIRA, FABRÍCIO THIENGO

Redução de NO_x por etanol em catalisador Pd-Ba/ ZrO_2 [Rio de Janeiro] 2008

XV, 100 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M. Sc., Engenharia Química, 2008)

Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Catalisadores Antipoluentes

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Não basta ensinar ao homem uma especialidade, porque se tornará assim uma máquina utilizável e não uma personalidade. É necessário que adquira um sentimento, senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto. (Albert Einstein)

Aos meus pais e a Vanessa

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar forças;

A minha mãe, que tornou esse momento possível. Não há como descrever em palavras o quanto sou agradecido a você;

A você meu pai, que me ensinou coisas muito valiosas. Essa dissertação também é sua;

Ao meu orientador Martin Schmal pela amizade, orientação e confiança e a minha orientadora e amiga Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza pela amizade verdadeira, orientação acadêmica e pessoal e pela extrema paciência e sabedoria ao lidar comigo;

A Vanessa pelo amor, amizade, companheirismo e dedicação. Não há como descrever o quanto você foi fundamental para que essa dissertação se tornasse realidade. Você apareceu na minha vida (para nunca mais sair) no fim da dissertação, mas fez toda a diferença. Amo você, minha eterna companheira;

Ao meu irmão pela torcida. Valeu binho;

Ao meu tio Roberto pela constante ajuda;

Aos verdadeiros companheiros do PEQ. Um agradecimento especial ao meu grande amigo João Baptista Severo Júnior, companheiro de incontáveis finais de semana no laboratório. Meu agradecimento ao André Luiz Alberton pela ajuda nas análises termodinâmicas;

Aos técnicos do NUCAT pelas análises e pelas boas risadas. Meus sinceros agradecimentos a todos vocês, em especial ao Antônio José pela incansável ajuda durante toda a tese;

Aos meus familiares pela torcida e incentivo;

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos;

Resumo da dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

REDUÇÃO DE NO_x POR ETANOL EM CATALISADOR Pd-Ba/ZrO₂

Fabício Thiengo Vieira

Abril/2008

Orientadores: Martin Schmal

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Programa: Engenharia Química

O principal objetivo desse trabalho foi o estudo da redução de óxido de nitrogênio por etanol em catalisador Pd-Ba/ZrO₂, avaliando-se a capacidade do etanol como agente redutor, a influência da adição de bário e o efeito do oxigênio no meio reacional.

Diversas técnicas de caracterização foram utilizadas, como difração de raios-X, caracterização textural, dessorção a temperatura programada (TPD) de NO e etanol, reação superficial a temperatura programada (TPSR) de NO + etanol, entre outras. Além disso, foram realizadas simulações termodinâmicas a fim de se conhecer as composições de equilíbrio de cada meio reacional. Os testes catalíticos foram realizados com as amostras Pd-Ba/ZrO₂, Pd/ZrO₂, Ba/ZrO₂ e ZrO₂ a partir de quatro cargas reacionais, duas das quais tendo o oxigênio no meio reacional em concentrações distintas. As outras duas cargas foram compostas de forma tal que o etanol ora se apresenta em excesso, ora como limitante, de acordo com a reação de redução de NO por etanol, $6NO + C_2H_5OH \longrightarrow 3N_2 + 2CO_2 + 3H_2O$. Os dados dos testes catalíticos indicaram que o catalisador Pd-Ba/ZrO₂ é eficaz para a redução de NO por etanol em condições redutoras, isto é, com excesso de etanol. Além disso, observou-se o efeito promotor do bário, proporcionando um aumento da seletividade a N₂. Outro ponto importante é a conversão do etanol principalmente a CO₂ e CH₄, além da considerável redução na formação de acetaldeído.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

NO_x REDUCTION BY ETHANOL ON Pd-Ba/ZrO₂ CATALYST

Fabrcio Thiengo Vieira

April/2008

Advisors: Martin Schmal

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Department: Chemical Engineering

The main objective of this work was the study of the nitric oxide reduction by ethanol in Pd-Ba/ZrO₂ catalyst, evaluating the capacity of the ethanol as reducer, the influence of the addition of barium and the effect of the oxygen. Diverse characterization techniques were utilized, as X-ray, textural characterization, temperature programmed desorption (TPD) of NO and ethanol, temperature programmed superficial reaction (TPSR) of NO + ethanol, between other. Beyond that, were carried out thermodynamics simulations in order to know the equilibrium compositions. The catalytic tests were carried out with the samples Pd-Ba/ZrO₂, Pd/ZrO₂, Ba/ZrO₂ and ZrO₂ from four feed mixtures, two having the oxygen in distinct concentrations. The other two one were composed of such form that the ethanol now is presented in excess, now as limitant, according to the reaction of reduction of NO by ethanol, $6NO + C_2H_5OH \longrightarrow 3N_2 + 2CO_2 + 3H_2O$. The catalytic test indicated that Pd-Ba/ZrO₂ catalyst is efficient for the reduction of NO by ethanol in reducing conditions, this is, with excess of ethanol. Beyond that, it was observed the promoter effect of barium, providing an increase of the selectivity to N₂. Another important point is the conversion of the ethanol mainly to CO₂ and CH₄, beyond the considerable reduction in the formation of acetaldehyde.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABELAS	xiv
1 – INTRODUÇÃO	01
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	07
2.1 – Origem e controle das emissões de NO _x	07
2.2 – Produção de NO _x na atmosfera	07
2.2.1 – Óxido nitroso (N ₂ O)	08
2.2.2 – Óxido nítrico (NO)	08
2.2.3 – Dióxido de nitrogênio (NO ₂)	09
2.3 – Tecnologia da remoção de poluentes da exaustão de automóveis	10
2.4 – Os catalisadores NSR	16
2.5 – A utilização da zircônia como suporte	17
2.6 – A utilização de paládio como fase ativa	22
2.7 – A utilização de bário como componente armazenador de NO _x	24
2.8 – Utilização de etanol como agente redutor	35
2.9 – Efeito da água, enxofre e dióxido de carbono	39
3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL	44
3.1 – Preparação dos catalisadores	44
3.2 – Caracterização	44
3.2.1 – Fluorescência de raios-X	45
3.2.2 – Caracterização textural	45
3.2.3 – Quimissorção estática de H ₂	46
3.2.4 – Redução a temperatura programada (TPR)	46
3.2.5 – Dessorção a temperatura programada (TPD)	46
3.2.5.1 – TPD de NO e etanol	47
3.2.6 – Análise termogravimétrica (TGA)	47
3.2.7 – Difração de raios-X (DRX)	48

3.2.8 – Espectroscopia de refletância difusa	48
3.2.9 – Reação superficial a temperatura programada (TPSR)	49
3.3 – Simulação termodinâmica	50
3.4 – Avaliação catalítica	50
3.4.1 – Materiais empregados	50
3.4.2 – Aparato experimental	50
3.4.3 – Análise cromatográfica	51
3.4.4 – Determinação da vazão volumétrica no saturador	52
3.4.5 – Determinação da conversão de NO nas cargas contendo	53
oxigênio	
3.5 – Testes catalíticos	54
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 – Fluorescência de raios-X	55
4.2 – Caracterização textural	55
4.3 – Quimissorção estática de hidrogênio	56
4.4 – Difração de raios-X (DRX)	57
4.5 – Espectroscopia de refletância difusa (DRS)	57
4.6 – Redução a temperatura programada (TPR)	58
4.7 – Análise termogravimétrica (TGA)	60
4.8 – Dessorção a temperatura programada (TPD)	62
4.8.1 – TPD de NO	62
4.8.2 – TPD de etanol	65
4.9 – Reação superficial a temperatura programada (TPSR)	69
4.10 – Simulação termodinâmica	72
4.11 – Testes catalíticos	75
5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	86
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
APÊNDICE A	99
A.1 – Cálculo da conversão de NO nas cargas sem oxigênio	99

A.2 – Cálculo da conversão de NO nas cargas contendo oxigênio	99
A.3 – Cálculo da conversão de etanol	99
A.4 – Cálculo da seletividade a N ₂	100
A.5 – Cálculo da seletividade das espécies contendo carbono	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Introdução das legislações de controle de emissões	02
Figura 2.1 – Esquema de sinterização do suporte de um catalisador automotivo	12
Figura 2.2 – Perfil de conversão de CO, hidrocarbonetos e NO em um catalisador TWC comercial	16
Figura 2.3 – Espectro de XPS de Pd 3d em catalisadores de Pd suportado em vários óxidos após calcinação sob fluxo de O ₂ a 300 °C	18
Figura 2.4 – Esquema de formação de hidrogenocarbonatos (a) e carbonatos bidentados (b)	19
Figura 2.5 – Formação de carbonatos monodentados (a) e polidentados (b)	19
Figura 2.6 – Espectro de FTIR de hidroxilas superficiais presentes em diferentes fases de zircônia	20
Figura 2.7 – Espectro de FTIR de CO adsorvido em zircônia	21
Figura 2.8 – Espectro de FTIR de CO ₂ adsorvido em zircônia	22
Figura 2.9 – Concentração de NO _x durante redução por propeno em catalisadores Pt/Al ₂ O ₃ e Pd/Al ₂ O ₃ , Pt/Ba/Al ₂ O ₃ e Pd-Ba/Al ₂ O ₃	24
Figura 2.10 – Efeito da adição de promotores na conversão de NO _x e hidrocarbonetos	25
Figura 2.11 – Efeito da adição de bário na estabilidade térmica	26
Figura 2.12 – Efeito do tamanho da partícula de Pt na conversão de NO _x	27

Figura 2.13 – Produtos de reação da redução de NO _x por propeno em catalisador Pt-Ba/Al ₂ O ₃	28
Figura 2.14 – Morfologia da partícula durante o processo de estocagem de NO _x (esquerda) e regeneração (direita)	31
Figura 2.15 – Distribuição das fases e fração de bário envolvido no processo de armazenamento de NO _x	32
Figura 2.16 – Esquema de formação do nitrito de bário linear	33
Figura 2.17 – Esquema de formação de nitrito de bário em ponte	33
Figura 2.18 – Formação de nitritos lineares a partir de carbonatos	33
Figura 2.19 – Formação de nitritos ligados em ponte a partir de carbonatos	34
Figura 2.20 – Perfil de dessorção de NO em catalisadores de Pt-Ba/ZrO ₂	34
Figura 2.21 – Efeito do teor de bário e tipo de suporte na capacidade de armazenamento de NO _x	35
Figura 2.22 – Efeito da concentração de CO na conversão do gás de exaustão	36
Figura 2.23 – Espectro de DRIFTS em catalisador Ag/Al ₂ O ₃ sob fluxo de uma mistura C ₂ H ₅ OH + O ₂ + H ₂ , evidenciando a formação de espécies enólicas	37
Figura 2.24 – Esquema de formação das espécies acetato	39
Figura 2.25 – Influência da água na capacidade de adsorção de NO _x	39
Figura 2.26 – Influência do CO ₂ no armazenamento de NO _x	40

Figura 2.27 – Influência do enxofre na conversão de NO_x	40
Figura 2.28 – Efeito dos promotores no armazenamento de NO_x e conversão de hidrocarbonetos	41
Figura 2.29 – Efeito do H_2 na regeneração do catalisador. (a) após envenenamento por enxofre; (b) após aquecimento a $600\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de uma mistura 25% H_2/He ; (c) após aquecimento a $700\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de uma mistura 25% H_2/He	42
Figura 4.1 – Isoterma de adsorção de N_2 a 77 K	56
Figura 4.2 – Difratoograma das amostras Pd-Ba/ZrO_2 e ZrO_2	57
Figura 4.3 – Espectros de DRS das amostras Pd/ZrO_2 (linha tracejada) e Pd-Ba/ZrO_2 (linha contínua)	58
Figura 4.4 – Perfil de redução da amostra Pd/ZrO_2	59
Figura 4.5 – Perfil de redução da amostra Pd-Ba/ZrO_2	60
Figura 4.6 – Análise termogravimétrica das amostras Pd-Ba/ZrO_2 (linha cheia) e Ba/ZrO_2 (linha tracejada)	61
Figura 4.7 – Perfil do TPD de NO em ZrO_2	62
Figura 4.8 – Perfil do TPD de NO em Ba/ZrO_2	63
Figura 4.9 – Perfil do TPD de NO em Pd/ZrO_2	64
Figura 4.10 – Perfil do TPD de NO em Pd-Ba/ZrO_2	65
Figura 4.11 – Perfil do TPD de etanol em ZrO_2	66

Figura 4.12 – Perfil do TPD de etanol em Ba/ZrO ₂	66
Figura 4.13 – Perfil do TPD de etanol em Pd/ZrO ₂	68
Figura 4.14 – Perfil do TPD de etanol em Pd-Ba/ZrO ₂	69
Figura 4.15 – Perfil do TPSR da amostra ZrO ₂	70
Figura 4.16 – Perfil do TPSR da amostra Ba/ZrO ₂	70
Figura 4.17 – Perfil do TPSR da amostra Pd/ZrO ₂	71
Figura 4.18 – Perfil do TPSR da amostra Pd-Ba/ZrO ₂	72
Figura 4.19 – Simulação termodinâmica da carga 1	73
Figura 4.20 – Simulação termodinâmica da carga 2	73
Figura 4.21 – Simulação termodinâmica da carga 3	74
Figura 4.22 – Simulação termodinâmica da carga 4	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Limites máximo de emissão de poluentes nos Estados Unidos	03
Tabela 1.2 – Limites de emissão de poluentes para os países da união européia	04
Tabela 1.3 – Limites máximos de emissão de poluentes no Brasil	05
Tabela 2.1 – Comparação das atividades relativas de catalisadores metálicos na remoção de diferentes poluentes	11
Tabela 3.1 – Programação de temperatura das colunas cromatográficas	51
Tabela 3.2 – Fator entre as colunas cromatográficas	52
Tabela 3.3 – Tempo de retenção dos componentes	52
Tabela 3.4 – Constantes da equação de Wagner	53
Tabela 4.1 – Composição química dos catalisadores	55
Tabela 4.2 – Características texturais	56
Tabela 4.3 – Dispersão e área metálica	57
Tabela 4.4 – Conversão e seletividade para a carga 1 (0,6 % NO + 0,4 % etanol)	78
Tabela 4.5 – Conversão e seletividade para a carga 2 (0,7 % NO + 0,1 % etanol)	79
Tabela 4.6 – Conversão e seletividade para a carga 3 (0,6 % NO + 0,4 % etanol + 0,4 % O ₂)	81
Tabela 4.7 – Conversão e seletividade para a carga 4 (0,6 % NO + 0,4 % etanol + 0,8 % O ₂)	82

1 – INTRODUÇÃO

Devido ao rápido movimento de seu meio fluido, a atmosfera tornou-se um dos mais convenientes lugares para o depósito de materiais indesejáveis, causando inúmeros problemas ambientais. Entre os principais estão o aquecimento da Terra, a chuva ácida e o efeito estufa. Este último é causado por gases quimicamente estáveis e inertes o suficiente para se acumularem na atmosfera, tais como o dióxido de carbono, o metano, os óxidos de nitrogênio e os compostos fluorcarbonados clorados.

Um dos agentes que mais contribui para a poluição do ar é o automóvel. Em áreas urbanas isso é demonstrado dramaticamente pela fumaça fotoquímica, resultante da interação entre óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e luz solar, que resultam em produtos de oxidação que causam irritação aos olhos, ao aparelho respiratório e danos às plantas [1]. Como os automóveis emitem esses compostos, além de monóxido de carbono, dióxido de enxofre e compostos aromáticos, eles contribuem diretamente para a fumaça fotoquímica e outras formas de poluição [2].

O tipo e a composição do combustível utilizado nos automóveis influenciam de modo significativo nas diferentes formas de contaminação as quais o meio ambiente está sujeito. Os carros movidos a álcool, por exemplo, produzem altas emissões de aldeídos (principalmente formaldeído e acetaldeído) quando comparados àqueles movidos à gasolina. Os veículos movidos por misturas 20% etanol-gasolina (v/v) emitem mais aldeídos totais e óxidos de nitrogênio do que os movidos à gasolina. São também elevadas as emissões de álcool não-carburado, principalmente com a ignição a frio [3]. Os aldeídos e outros compostos carbonílicos, diretamente emitidos na atmosfera, participam como precursores de reações fotoquímicas, produzindo ácido nítrico e nitrato de peroxiacetila (PAN), entre outros [4]. Esses compostos são, em geral, fitotóxicos ou irritantes para os olhos ou vias respiratórias, como é o caso do PAN, do ozônio e do peróxido de hidrogênio [5].

A combustão catalítica constitui a alternativa mais conveniente para eliminar compostos orgânicos em fase vapor quando estes estão presentes em baixas concentrações. As principais vantagens desse processo, comparado com outras formas de descontaminação, são a alta eficiência em baixas concentrações de poluentes, pouco consumo de energia, uso de unidades de depuração de pequeno porte e baixa produção de poluentes secundários, principalmente óxidos de nitrogênio [6]. Ao lado dessas vantagens, a conscientização dos problemas causados pela poluição do ar e a

diminuição das reservas de combustíveis fósseis resultaram num maior interesse por processos de combustão que possam reduzir os níveis de emissão de poluentes e, ao mesmo tempo, aumentar a eficiência do próprio processo [7].

Os esforços para empregar conversores catalíticos no controle das emissões automotivas datam da década de cinquenta. A maioria desses trabalhos foi direcionada para o mercado da Califórnia e focalizava os tipos de automóveis que possuíam os níveis mais elevados de emissões. Todavia, os conversores não foram comercializados pois se observou que era mais econômico e conveniente modificar a carburação e a ignição e instalar componentes que reduzissem as emissões do motor [8].

No final da década de sessenta, os padrões de exigência da qualidade do ar tornaram-se mais restritivos e tornou-se óbvio que as modificações no motor não seriam suficientes para atingir esses padrões. Seria necessário um sistema auxiliar e os conversores catalíticos tornaram-se os principais candidatos. Dessa forma, observou-se um grande esforço cooperativo entre fabricantes de catalisadores, de automóveis e de indústrias petrolíferas, que resultou em veículos de baixa emissão dotados de conversores catalíticos, que tinham a finalidade de eliminar os poluentes que a combustão do motor produzia ou não conseguia eliminar por meio das condições de operação otimizadas. A Figura 1.1 ilustra o surgimento das diversas legislações que controlam os níveis de emissão de poluentes em vários países ao redor do mundo [9].

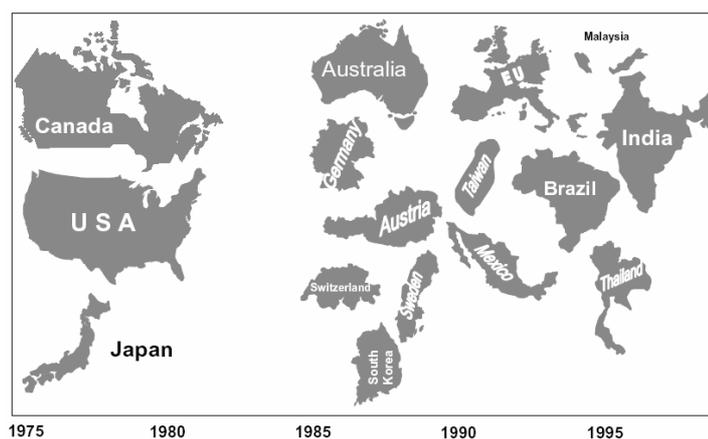


Figura 1.1 – Introdução das legislações de controle de emissões [9]

Em 1970, foram propostos conversores que catalisavam tanto a combustão total dos hidrocarbonetos quanto a redução de NO_x , mas esses sistemas eram de uso limitado, devido à estreita faixa de valores da razão ar/combustível exigida para a carburação [8].

No desenvolvimento desses catalisadores, buscava-se um sistema capaz de promover altas conversões de monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos. Estes últimos estão presentes nos gases de exaustão como olefinas, parafinas e compostos aromáticos com um a oito átomos de carbono, além do fato de que o uso de combustíveis alternativos como etanol e metanol levam a um aumento na emissão de aldeídos [10].

A abundância de automóveis e de luz solar na Califórnia deu origem a sérios problemas ambientais, tornando este Estado o pioneiro no controle das emissões automotivas, desde 1960. A primeira lei federal que afetou o projeto dos automóveis foi promulgada em 1970, exigindo uma redução de 90% de monóxido de carbono e hidrocarbonetos, seguida de outra que estabelecia a mesma exigência para os óxidos de nitrogênio. Neste contexto, os catalisadores automotivos têm se apresentado como a melhor alternativa e, ao longo do tempo, têm respondido aos constantes desafios impostos por legislações cada vez mais restritivas. A Tabela 1.1 apresenta os limites máximos de emissão de poluentes para veículos leves de passeio da legislação norte americana [11].

Tabela 1.1 – Limites máximo de emissão de poluentes nos Estados Unidos [11]

POLUENTES	LIMITES⁽¹⁾
monóxido de carbono (CO em g/km)	2,1
hidrocarbonetos (HC em g/km)	0,25
hidrocarbonetos não metano (NMHC em g/km)	0,15
óxidos de nitrogênio (NO _x em g/km)	0,25 ⁽²⁾ /0,62 ⁽³⁾
material particulado (MP em g/km)	0,05
aldeídos (CHO g/km)	0,009
emissão evaporativa (g/ensaio)	2,0
emissão de gás no cárter	—
(1) 50.000 milhas ou 5 anos	
(2) para veículos movidos à gasolina ou etanol	
(3) para veículos movidos a diesel	

A união européia estabelece desde 1992 sua regulamentação quanto às emissões de veículos a motor, tendo em sua proposta mais atual (norma Euro 5), com previsão de entrar em vigor em setembro de 2009, limites mais restritos tanto para a emissão de hidrocarbonetos como para NO_x, estando proposto para 2014 a entrada em vigor da norma Euro 6, com restrições ainda mais severas para a emissão de NO_x, conforme apresentado na Tabela 1.2 [12].

Tabela 1.2 – Limites de emissão de poluentes para os países da união européia* [12]

Nível	Data	CO	HC	HC + NO _x	NO _x	MP
DIESEL						
Euro I	Julho, 1992	2,72	—	0,97	—	0,14
Euro II, IDI	Janeiro, 1996	1,0	—	0,7	—	0,08
Euro II, DI	Janeiro, 1996	1,0	—	0,9	—	0,1
Euro III	Janeiro, 2000	0,64	—	0,56	0,5	0,05
Euro IV	Janeiro, 2005	0,5	—	0,3	0,25	0,025
Euro V (proposto)	Setembro, 2009	0,5	—	0,23	0,18	0,005
Euro VI (proposto)	Setembro, 2014	0,5	—	0,17	0,08	0,008
GASOLINA						
Euro I	Julho, 1992	2,72	—	0,97	—	—
Euro II	Janeiro, 1996	2,2	—	0,5	—	—
Euro III	Janeiro, 2000	2,3	0,2	—	0,15	—
Euro IV	Janeiro, 2005	1,0	0,1	—	0,08	—
Euro V (proposto)	Setembro, 2009	1,0	0,1	—	0,06	0,005
Euro VI (proposto)	Setembro, 2014	1,0	0,1	—	0,06	0,005

* valores expressos em g/km; HC – hidrocarboneto; MP – material particulado

No Brasil, os esforços para controlar a qualidade do ar começaram em 1976, quando foram estabelecidos padrões nacionais para o monóxido de carbono, o dióxido de enxofre, as partículas em suspensão e os oxidantes fotoquímicos. Entretanto, apenas em 1986 foram promulgadas leis através da CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) e do IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis) visando ao controle da qualidade do ar, sendo criado um programa (PROCONVE – Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores) que estabelece limites de emissões para o monóxido de carbono, os hidrocarbonetos e os óxidos de nitrogênio.

Por outro lado, a implementação do PRO-ÁLCOOL há vinte anos contribuiu de modo significativo para alterar as características da atmosfera brasileira, ao estabelecer o uso de etanol hidratado ou uma mistura de 24% de etanol anidro e gasolina como combustível. Neste caso, as emissões de dióxido de enxofre, compostos aromáticos, olefinas e de fuligem são reduzidas, enquanto a produção de aldeídos e monóxido de carbono aumentou [13]. Esses compostos, além de causarem danos à saúde humana, participam de reações atmosféricas na formação do ozônio e da chuva ácida.

Atualmente, a frota brasileira é altamente diversificada, com veículos leves e pesados movidos a álcool, gasolina-álcool ou óleo diesel, gerando complexos problemas de poluição. Em particular, a concentração de acetaldeído é muito elevada, quando comparada a outras cidades do mundo. Isto gerou a necessidade do estudo da

eliminação dos compostos oxigenados e diversos trabalhos foram conduzidos, visando ao desenvolvimento de catalisadores mais adequados a essa atmosfera [14].

Os limites máximos de emissão desses poluentes para motores e veículos novos são estabelecidos pelo PROCONVE, que também regulamenta o licenciamento para fabricação do veículo ou motor e para a verificação da conformidade da produção. O órgão foi baseado na experiência internacional de países desenvolvidos que exigem que veículos e motores atendam a limites máximos de emissão em ensaios padronizados e com combustíveis de referência. O programa impõe a certificação de protótipos e verificações de veículos de linha de produção e autorização do órgão ambiental federal para o uso de combustíveis alternativos. Além disto, prevê o recolhimento e reparo de veículos ou motores em desacordo com a produção ou o projeto, proibindo também a comercialização de veículos não homologados segundo seus critérios. A Tabela 1.3 apresenta os limites máximos de emissão de poluentes para o caso de veículos leves de passeio [15].

Tabela 1.3 – Limites máximos de emissão de poluentes no Brasil [15]

POLUENTES	LIMITES		
	Fase L-3	Fase L-4	Fase L-5
	até 31/12/2006	desde 01/01/2005 ⁽¹⁾	a partir de 01/01/2009
monóxido de carbono (g/km)	2,00	2,00	2,00
hidrocarbonetos (g/km)	0,30	0,30 ⁽²⁾	0,30 ⁽²⁾
hidrocarbonetos não metano (g/km)	NE	0,16	0,05
óxidos de nitrogênio (g/km)	0,60	0,25 ⁽³⁾ ou 0,60 ⁽⁴⁾	0,12 ⁽³⁾ ou 0,25 ⁽⁴⁾
material particulado (g/km)	0,05	0,05	0,05
aldeídos (g/km)	0,03	0,03	0,02
emissão evaporativa (g/ensaio)	2,00	2,0	2,0
emissão de gás no cárter	nula	nula	nula

(1) em 2005 → para 40% dos veículos comercializados;
em 2006 → para 70% dos veículos comercializados;
a partir de 2007 → para 100% dos veículos comercializados.
(2) Aplicável somente a veículos movidos a GNV;
(3) Aplicável somente a veículos movidos à gasolina ou etanol;
(4) Aplicável somente a veículos movidos a óleo diesel;
(NE) não exigível.

Analisando-se as diversas legislações que regulamentam a emissão de poluentes atmosféricos, pode-se notar claramente que atualmente o Brasil está seguindo os padrões norte americanos de controle de poluentes atmosféricos. Entretanto, a legislação

brasileira apresenta como proposta aumentar em 2009 as restrições no que diz respeito à emissão de NO_x , um passo importante, mas esse padrão ainda está muito distante dos níveis aplicados pela união européia.

Diante da necessidade de se reduzir a emissão de NO_x a níveis cada vez mais baixos e em especial a redução da emissão de aldeídos devido à presença de álcool na gasolina brasileira, a idéia do trabalho é utilizar um catalisador capaz de promover a redução de NO_x e eliminação de aldeídos. Para tal, se propõe a utilização do catalisador Pd-Ba/ ZrO_2 , o qual utiliza um suporte com características diferentes daquelas observadas nos suportes clássicos para catalisadores automotivos (alumina) a fim de se reduzir a influência do suporte sobre o etanol principalmente no que diz respeito à redução da formação de acetaldeído e etileno, a utilização do bário como composto armazenador de NO_x durante as variações de composição da fase gasosa e o paládio, que além de apresentar um custo inferior ao ródio, atualmente utilizado para a redução de NO_x , tem sido considerado um metal promissor para a redução de óxidos de nitrogênio.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Origem e controle das emissões de NO_x

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) provêm de fontes naturais, tais como atividade vulcânica, queima de biomassa (fundamentalmente queima de florestas provocada por fontes naturais) e atividade bacteriana. Porém, o tráfego automobilístico assim como a combustão em caldeiras e fornos constituem as principais fontes de formação destes óxidos, que são considerados importantes contaminantes ambientais, devido à sua participação na formação da chuva ácida, responsável pela destruição das florestas, assim como no “smog” fotoquímico, extremamente irritante aos olhos e às mucosas [16].

As emissões de NO_x no mundo provenientes de fontes naturais são de 10 milhões de toneladas por ano (1 milhão nos Estados Unidos) e 40 milhões de toneladas por ano de fontes antropogênicas (6 milhões nos Estados Unidos), oriundas principalmente dos processos de combustão, tais como as emissões automotivas [17].

Os catalisadores de três vias permitem o controle da emissão de NO_x nos motores à gasolina convencionais sempre que a relação ar/combustível é mantida perto da estequiométrica. Esses catalisadores são formados por um suporte, geralmente alumina modificada com promotores como o óxido de cério, zircônia ou cério/zircônia, além de metais de transição, sendo os mais utilizados Pt e Rh. A alumina, por sua vez, é suportada sobre um monolito cerâmico, geralmente de cordierita [18].

2.2 – Produção de NO_x na atmosfera

Os óxidos de nitrogênio, denominados NO_x, compreendem o óxido nítrico (NO), o óxido nitroso (N₂O) e o dióxido de nitrogênio (NO₂). Os NO_x podem ser formados naturalmente mediante transformações microbianas no solo e por descargas elétricas na atmosfera [19]. Com relação às emissões de origem antropogênica, estas resultam principalmente da queima a altas temperaturas de combustíveis fósseis em instalações fixas ou em veículos automotores [20, 21]. Entre os NO_x, o NO e o NO₂ são os que apresentam relevância quanto à poluição ambiental [22, 23]. Destes, mais de 95% das emissões estão sob a forma de NO [24].

2.2.1 – Óxido nitroso (N₂O)

O óxido nitroso é o óxido de nitrogênio mais abundante na atmosfera, sendo estável e quimicamente não reativo. Em condições ambientais, é formado pela alga azul-verde e pela bactéria *Rhizobium*, ativa nos nódulos de ervilhas, feijões e outros legumes. Pelo homem, é introduzido no ambiente por meio dos motores de combustão interna, termoelétricas e indústrias de fertilizantes. Este óxido não é normalmente considerado poluente, embora tenha um efeito sobre as concentrações de ozônio estratosférico devido à capacidade de reagir com o oxigênio atômico e formar óxido nítrico [25].



Em concentrações adequadas, o óxido nitroso, conhecido como gás hilariante, pode ser utilizado como anestésico [26]. Por sua baixa toxicidade e pela euforia que provocava o N₂O foi usado como entorpecente, levando seus usuários, em alguns casos, à morte por hipoxia (falta de oxigênio). Atualmente, o gás é empregado como agente formador de espumas, gerando outro problema: quando liberado para a atmosfera, promove a destruição da camada de ozônio [27].

2.2.2 – Óxido nítrico (NO)

O óxido nítrico é introduzido no ambiente principalmente pelos gases de escape dos automóveis, em consequência da alta temperatura. O NO puro é praticamente inofensivo, mas pode oxidar-se facilmente formando dióxido de nitrogênio, através de reação com oxigênio, com ozônio e até com radicais peróxidos presentes na atmosfera [16].



O NO também pode diminuir as concentrações de ozônio na estratosfera, contribuindo na destruição da camada de ozônio [25]. O O₃ na estratosfera atua como filtro solar, impedindo ou reduzindo a passagem da radiação ultravioleta do sol, a principal causa do câncer de pele. Na troposfera, a presença de ozônio em concentrações elevadas é prejudicial (concentrações maiores que 20-50 ppb) devido a seu alto poder oxidante, levando à formação de radical nitrato que, por sua vez, reage rapidamente com a luz solar [17].



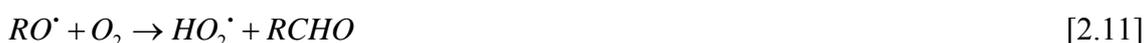
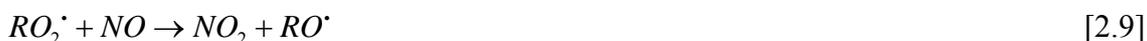
2.2.3 – Dióxido de nitrogênio (NO₂)

O dióxido de nitrogênio é o vilão dos óxidos de nitrogênio. O NO₂ é um gás muito tóxico. A pessoa atingida sente imediatamente ardência nos olhos, no nariz e nas mucosas em geral. O NO₂ reage com todas as partes do corpo expostas ao ar, pele e mucosas provocando lesões celulares. Os epitélios (revestimentos celulares) que mais sofrem são os das vias respiratórias, ocorrendo degenerações celulares e inflamações no sistema respiratório, desde o nariz até a profundidade dos alvéolos pulmonares. Em caso de intoxicação grave, a inalação provoca edema pulmonar, hemorragias alveolares e insuficiência respiratória, causando morte. Se a exposição for aguda, porém não fatal, aparecerão traqueítes e bronquites crônicas, enfisema pulmonar, espessamento da barreira alvéolo-capilar e broncopneumonias químicas ou infecciosas. O dióxido de nitrogênio pode reagir também com radicais hidróxido provenientes principalmente da água e formar ácido nítrico. Este comportamento é análogo ao do dióxido de enxofre, que forma ácido sulfúrico, sendo esses dois óxidos os principais responsáveis pelo fenômeno da chuva ácida [28].

Os óxidos de nitrogênio também participam da formação do smog fotoquímico ou fumaça urbana, um aerossol branco irritante aos olhos e mucosas, constituído por produtos resultantes da interação de compostos orgânicos e óxidos de nitrogênio, entre eles aldeídos, nitratos de alquila, ozônio e nitrato de peróxiacila (PAN) [20, 29-32].

A fotólise do ozônio gera radicais [•]OH, que reagem com os hidrocarbonetos

dando lugar à formação de radicais peróxiálquila [17, 30]. Tal radical reage também com aldeídos formando radicais acila e peróxiacila, que reagem posteriormente com NO_2 , dando lugar ao nitrato de peróxiacila (PAN).



O PAN é um dos produtos mais tóxicos, atuando como reservatório de óxidos de nitrogênio devido à elevada estabilidade na temperatura da baixa troposfera [30]. Sua formação aumenta consideravelmente quando as emissões veiculares são originadas por automóveis movidos a álcool. O álcool favorece também a formação de aldeídos, preferencialmente acetaldeído [19, 20, 22, 33, 34]. Desta maneira, o esforço de cientistas e pesquisadores de todo o mundo tem se concentrado na busca de alternativas para decompor esses gases, sendo a decomposição catalítica uma alternativa promissora.

2.3 – Tecnologia na remoção de poluentes da exaustão de automóveis

Os primeiros conversores catalíticos comerciais, utilizados no período de 1976 a 1979, removiam apenas monóxido de carbono e hidrocarbonetos. Os níveis de emissão de óxidos de nitrogênio exigidos naquela época eram alcançados reciclando-se o gás de exaustão que diluía o gás de combustão e diminuía a temperatura de chama da combustão, resultando numa menor produção térmica desses compostos, como previsto pelo mecanismo de Zeldovich.

O motor operava com uma mistura com composição superior à estequiométrica para reduzir ainda mais a formação do óxido nítrico e ar secundário era introduzido no gás de exaustão para prover oxigênio suficiente para a oxidação catalítica do monóxido de carbono e hidrocarbonetos [35].

Nesse período, muitos materiais catalíticos foram estudados, tais como platina, paládio, cobre, cromo, níquel, manganês, entre outros. Os dois primeiros foram reconhecidos como excelentes catalisadores de oxidação, mas os outros metais

possuíam custos consideravelmente mais baixos e maior disponibilidade, os quais foram avaliados para uma aplicação comercial [36, 37].

O desempenho desses materiais pode ser comparado através dos dados da Tabela 2.1, que mostra as atividades relativas de sistemas à base de platina e paládio, comparadas àquelas dos óxidos de metais não nobres, em condições simuladas de exaustão de poluentes a 300 °C [36]. Pode-se observar que os metais preciosos são consideravelmente mais ativos que os demais e que a atividade depende do poluente a ser removido.

Tabela 2.1 – Comparação das atividades relativas de catalisadores metálicos na remoção de diferentes poluentes [36]

Poluente	1% CO	0,1% C ₂ H ₅	0,1% C ₂ H ₆
Pd	500	100	1
Pt	100	12	1
Co ₂ O ₃	80	0,6	0,05
CuO.Cr ₂ O ₃	40	0,8	0,02
Au	15	0,3	<0,2
MnO ₂	4,4	0,04	
CuO	45	0,6	
LaCoO ₃	35	0,03	
Fe ₂ O ₃	0,4	0,006	
Cr ₂ O ₃	0,03	0,004	
NiO	0,013	0,0007	

Por exemplo, o paládio é o mais ativo na oxidação do monóxido de carbono, mas é tão ativo quanto a platina na oxidação do etano. Portanto, esses metais seriam os preferidos para compor os catalisadores automotivos, se não fosse o seu alto custo e a baixa disponibilidade. Os óxidos metálicos poderiam ser viáveis, mas a sua baixa atividade exigiria reatores de volumes maiores (velocidades espaciais mais baixas) acarretando problemas no projeto do sistema de exaustão. Além disso, eles são muito susceptíveis ao envenenamento por enxofre [10, 38].

Todavia, apesar do alto custo desses metais, as primeiras gerações de catalisadores de oxidação continham uma combinação de platina e paládio e operavam numa faixa de temperatura de 250 a 600 °C, com velocidades espaciais variando entre 10.000 e 100.000 l/h. As composições típicas incluíam platina e paládio, numa razão entre 2,5:1 e 5:1 (cerca de 0,05% de metais preciosos totais suportados em alumina) e numa quantidade de 0,002 a 0,003 g por veículo [35]. Esses catalisadores apresentaram

diversos problemas de desativação, decorrentes das impurezas presentes nos gases de exaustão, tais como óxidos de enxofre e chumbo tetraetila provenientes da gasolina, além de fósforo e zinco oriundos do óleo lubrificante [2, 39]. Entre esses venenos, o chumbo apresentou-se como o mais severo, mesmo a níveis de traços. A desativação do catalisador foi atribuída à formação de ligas do tipo Pt-Pb ou Pd-Pb, produzidas nas condições da exaustão (900 °C, presença de ar), com baixa atividade catalítica.

Paralelamente aos esforços dos pesquisadores em aumentar a resistência dos catalisadores automotivos aos compostos de chumbo, houve uma crescente conscientização dos severos efeitos desse metal no ambiente e no ser humano. Isto levou à substituição do chumbo tetraetila, por volta de 1970, pelo éter metil-terc-butílico (MTBE), como aditivo à gasolina comercial. Desse modo, o uso de catalisadores à base de platina e paládio tornou-se mais factível, permitindo que os mesmos atingissem um desempenho de 81.500 km. Todavia, ainda persistiram os problemas de envenenamento pelo fósforo e enxofre, assim como as altas temperaturas de trabalho (800 a 1000 °C) como principais causas de desativação dos catalisadores. Com relação ao efeito da temperatura sobre a estabilidade dos sistemas à base de platina e paládio, observou-se que o catalisador perdia atividade (inicialmente alta) como resultado da sinterização do suporte (alumina). A caracterização do catalisador parcialmente desativado mostrou que o sólido sofria intensa sinterização, acompanhada de uma mudança da fase do suporte, sendo produzida α -Al₂O₃ de baixa área específica. Neste processo, a estrutura altamente porosa da γ -Al₂O₃ colapsava e ocluía as espécies catalíticas ativas, tornando-as inacessíveis aos reagentes, como mostrado na Figura 2.1 [35].

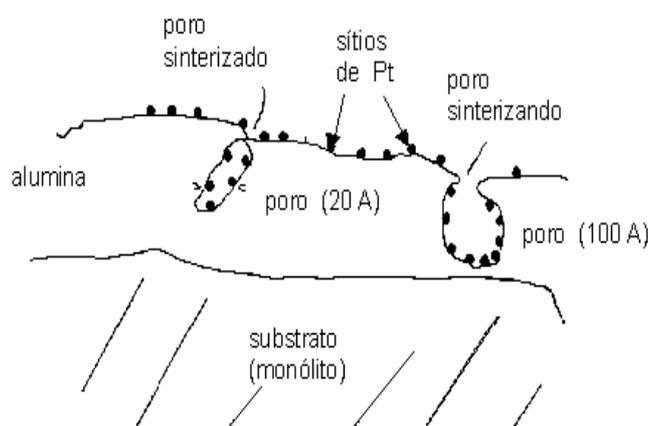


Figura 2.1 – Esquema de sinterização do suporte de um catalisador automotivo [35]

Devido às excelentes propriedades da alumina como suporte, as pesquisas foram direcionadas para aumentar sua estabilidade térmica. Esses estudos mostraram que

pequenas quantidades de óxido de lantânio, bário e silício reduziam a sinterização da alumina, resultando em catalisadores com áreas de 150-175 m².g⁻¹. Entretanto, esse procedimento não solucionou o problema de sinterização do componente ativo (platina e paládio), que cristalizava e sinterizava durante a vida útil do catalisador, causando diminuição da atividade catalítica [40].

A segunda geração de catalisadores automotivos surgiu em 1979, como consequência da restrição das exigências dos padrões de emissão de óxidos de nitrogênio, que não deveria ultrapassar 0,6 g/km.

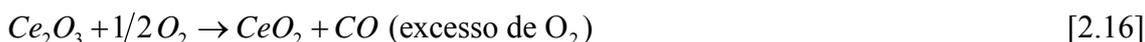
Neste caso, como a redução desses compostos é mais eficiente em misturas deficientes de oxigênio, ao contrário da oxidação do monóxido de carbono e hidrocarbonetos, propôs-se um conversor com dois leitos catalíticos, no qual os óxidos de nitrogênio eram reduzidos pelos hidrocarbonetos no primeiro leito, enquanto a oxidação dos compostos de carbono ocorria no segundo leito. Neste arranjo, o oxigênio era alimentado após o primeiro leito garantindo as condições de misturas ideais para os dois processos.

Entretanto, o metal mais promissor para a redução (rutênio) apresentou baixa estabilidade térmica nas condições de operação, o que inviabilizou o seu emprego comercial. Por outro lado, com a platina ou paládio os óxidos de nitrogênio seriam convertidos à amônia e não a nitrogênio. A amônia formada seria então convertida novamente a óxido de nitrogênio no segundo leito catalítico. Outra opção considerada foi o uso do ródio, um eficiente catalisador de redução, mas esse metal também levava à produção de amônia [35,13].

A solução encontrada para esses problemas foi alcançada através da construção de um conversor em único estágio, que operava numa razão ar/combustível próxima à estequiométrica.

Para que essa tecnologia se tornasse factível, era necessário manter essa razão na faixa considerada durante todo o tempo de operação. Isto foi possível pelo desenvolvimento de um sensor de oxigênio, que foi posicionado antes do leito catalítico, no sistema de exaustão. Essa tecnologia foi chamada catalisador de três vias (TWC, “Three Way Catalyst”) e foi instalada nos primeiros veículos em 1979. Esses sistemas empregavam a platina e o ródio, este último sendo o maior responsável pela redução dos óxidos de nitrogênio. Entretanto, a natureza oscilatória da razão ar/combustível no sistema de exaustão provocava variações na composição da mistura gasosa, tornando-a alternadamente rica e deficiente em oxigênio. Isto gerou a necessidade do

desenvolvimento de um componente que pudesse liberar ou absorver oxigênio durante as oscilações da razão ar/combustível [41]. Os testes conduzidos com óxido de cério (CeO_2) confirmaram a sua eficiência, devido à sua propriedade redox e, ainda hoje, ele é usado nos modernos catalisadores de três vias. As reações que ocorrem neste componente são mostradas pelas equações abaixo.



Outro benefício do óxido de cério é sua capacidade de catalisar a reação com o monóxido de carbono e com os hidrocarbonetos em condições de excesso de oxigênio, além de estabilizar a dispersão metálica [42]. Além disso, o hidrogênio formado reduz os óxidos de nitrogênio. Todavia, ele apresenta a desvantagem de interagir com a platina durante sua vida útil [43].



Outros sistemas óxidos, tais como NiO/Ni e Fe_2O_3/FeO , também têm sido usados como componentes de estocagem de oxigênio. Os óxidos de manganês (MnO_x) suportados em aluminatos também são promissores, apresentando diversas vantagens, como maior capacidade de estocar oxigênio numa faixa maior de temperatura, oxidar diretamente o metano e gerar monóxido de carbono e hidrogênio sob condições oxidantes [44]. Além disso, se observou que os óxidos mistos do tipo CeO_2-ZrO_2 mostraram maior estabilidade térmica e capacidade de estocar oxigênio em comparação aos catalisadores de três vias tradicionais à base de óxido de cério [45]. Outro sistema (PrO_y-CeO_2) mostrou um desempenho superior àquele à base de óxido de zircônio [46]. Os catalisadores de três vias dessa geração eram constituídos de aproximadamente 0,1 a 0,15% de metais nobres ($Pt/Rh = 1-5$), altas concentrações de óxido de cério com elevada área específica e alumina ($\gamma-Al_2O_3$) estabilizada com 1-2% de óxido de lantânio e/ou óxido de bário, depositados num monolito de cordierita em forma de colméia [47].

Por volta de 1980, houve a necessidade de se melhorar a tecnologia dos catalisadores automotivos diante dos novos desafios relacionados à economia de

combustível e às novas velocidades de operação, que resultaram em temperaturas de exposição mais elevadas dos catalisadores e em atmosferas mais oxidantes. Isto causou a reação do ródio com a alumina, formando espécies ródio-aluminato inativas, levando à desativação do catalisador e ao desenvolvimento dos sistemas de terceira geração.

Diversos estudos foram conduzidos com a finalidade de reduzir a reação do ródio com a alumina estabilizada. Observou-se que a reação de formação dos aluminatos, que ocorria a temperaturas superiores a 900 °C sob condições de deficiência de oxigênio, poderia ser revertida em excesso de oxigênio. A desativação do catalisador e o envenenamento por fósforo e enxofre ainda são problemas que afetam os catalisadores modernos.

O fósforo, oriundo do óleo lubrificante (como fosfato de tricresol), deposita-se sobre o catalisador geralmente como um filme de P_2O_5 ou polimeriza na superfície da alumina. Ambos os processos levam à desativação pelo bloqueio dos poros do suporte, dificultando o acesso das moléculas reagentes aos sítios metálicos ativos [48]. Alguns estudos também apontaram o silício, proveniente de alguns óleos lubrificantes, como veneno desses sistemas [49]. Os compostos de enxofre presentes na gasolina (200-500 ppm) podem ser convertidos a óxidos de enxofre, sendo então adsorvidos pelos metais nobres a temperaturas inferiores a 300 °C, inibindo as conversões de monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos. A temperaturas mais altas, o SO_2 é convertido a SO_3 , que passa através do leito catalítico ou pode reagir com a alumina para formar sulfato de alumínio, levando à desativação do catalisador. Além disso, o SO_3 pode reagir com o cério e elementos das terras raras.

A quarta geração de catalisadores automotivos surgiu em meados de 1990, como resultado do custo inferior do paládio quando comparado à platina, aliado a eficiência para remover hidrocarbonetos. Uma das principais modificações na tecnologia TWC tradicional foi a substituição da platina e/ou ródio pelo paládio em certas aplicações comerciais, de modo a reduzir os custos desses sistemas. O desempenho do paládio é satisfatório em condições muito restritivas, mas com o aumento do custo do ródio no final da década de oitenta, aumentou-se o interesse pela pesquisa de novos substitutos para esse metal. Paralelamente a essas pesquisas, ocorreram diversas mudanças nos motores dos veículos leves, aumentando as possibilidades de uso do paládio em substituição ao ródio. Basicamente, os veículos foram projetados para operar numa estreita razão ar/combustível, com uma perturbação mínima dessa razão, resultando em melhor desempenho. Ao mesmo tempo, a qualidade do combustível foi melhorada e o

catalisador foi posicionado no sistema de exaustão de modo a sofrer um aquecimento mais rápido e alcançar temperaturas estacionárias mais elevadas, o que levou a uma redução do envenenamento do catalisador pelo fósforo e enxofre [50].

2.4 – Os catalisadores NSR

Os atuais catalisadores de três vias exigem do motor um regime em uma estreita faixa de razão ar/combustível ($A/F=14,7$), uma vez que somente nessa condição CO, hidrocarbonetos e NO_x podem ser removidos simultaneamente. Entretanto, nessa razão o motor não opera de maneira econômica em relação ao consumo de combustível, que poderia ser alcançada se o motor operasse em condições de excesso de oxigênio ($A/F=20-25$), especialmente quando motores a diesel são utilizados. Tais motores permitem redução do consumo de combustível da ordem de 30-35%, comparando-se com um motor equivalente à gasolina operando próximo da razão estequiométrica, mas a presença de O_2 nas emissões dificulta a redução de NO a N_2 . A Figura 2.2 apresenta o perfil de conversão dos principais poluentes a serem removidos do gás de exaustão [51].

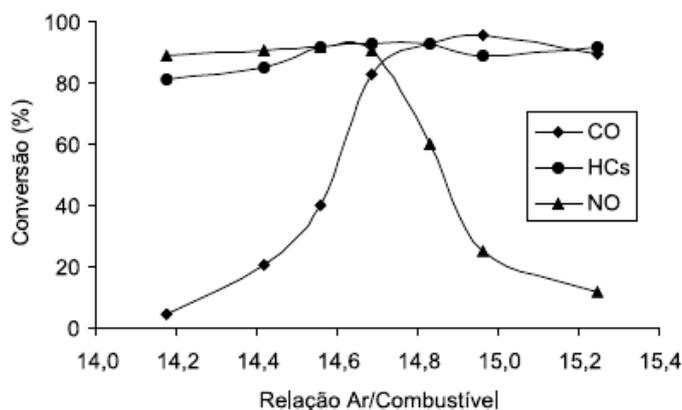


Figura 2.2 – Perfil de conversão de CO, hidrocarbonetos e NO em um catalisador TWC comercial [51]

Diante desse quadro, foram desenvolvidos catalisadores que apresentam tanto a capacidade de oxidar CO e hidrocarbonetos quanto de armazenar NO para sua posterior redução a N_2 . Tais catalisadores são denominados NSR, do inglês “ NO_x storage and release”, isto é, catalisadores de estocagem e liberação de NO_x . Eles são compostos basicamente de um metal do grupo da platina como fase ativa (principalmente Pt e Pd) e

um metal alcalino ou alcalino-terroso como componente armazenador de NO_x, suportados em um material de alta área específica.

Em particular, uma boa interação entre as partículas da fase ativa e o componente armazenador de NO_x é necessária para o bom desempenho do catalisador, mas o contato íntimo entre as partículas da fase ativa e o óxido de metal alcalino-terroso pode diminuir a capacidade de oxidação devido a efeitos eletrônicos [52, 53]. Isso causa uma redução da atividade, especialmente a baixas temperaturas (abaixo de 250 °C), um problema crítico especialmente para veículos leves movidos a diesel, uma vez que grande parte dos ciclos de teste é caracterizada por emissões a baixas temperaturas, tipicamente na faixa de 120 a 200 °C.

2.5 – A utilização da zircônia como suporte

Entre os inúmeros suportes óxidos, zircônia apresenta uma atenção especial devido a sua estabilidade em uma ampla faixa de temperatura e sua resistência ao envenenamento, sendo cada vez mais utilizada em várias aplicações, desde células combustíveis até sensores de gás [54-57].

As propriedades físico-químicas ajustáveis da zircônia, incluindo características estruturais e propriedades ácido-básicas, a torna um catalisador e um suporte atrativo para uma variedade de reações, proporcionando uma interação única entre a fase ativa e o suporte, modificando tanto a atividade quanto a seletividade. Além disso, ela é mais inerte quimicamente do que suportes clássicos como a sílica e a alumina, o que a torna um suporte atraente no que se refere à utilização de etanol como redutor, uma vez que se espera que a utilização desse suporte reduza a produção de aldeídos, normalmente observada quando se utiliza um suporte clássico de catalisadores automotivos como a alumina. Sua extrema resistência térmica e alta densidade também podem ser vantagens [54, 56, 58-60].

A zircônia exibe três fases bem distintas: monoclinica, tetragonal e cúbica, sendo que a altas pressões ocorre a fase ortorrômbica. A fase monoclinica é estável até 1127 °C, passando a fase tetragonal, a qual é estável até 1297 °C, enquanto a fase cúbica existe até seu ponto de fusão, a 2707 °C.

Segundo OKUMURA *et al.* [61] a propriedade ácida ou básica do suporte induz uma modificação do estado de oxidação do Pd por meio de uma interação eletrônica

entre o Pd e a superfície do suporte. Tais interações foram observadas por XPS, como indicado pela Figura 2.3, observando-se o aumento da energia de ligação com o aumento da acidez dos suportes avaliados. Os autores verificaram um comportamento particular para o caso do catalisador de paládio suportado em zircônia, no qual o paládio estaria estabilizado na forma Pd⁰ e tal comportamento foi justificado como sendo resultado de uma fraca interação entre o suporte e o metal. Conseqüentemente, a superfície do Pd não sofreria a influência da acidez do suporte, mantendo a espécie estabilizada na forma metálica, a qual é extremamente ativa na oxidação de hidrocarbonetos.

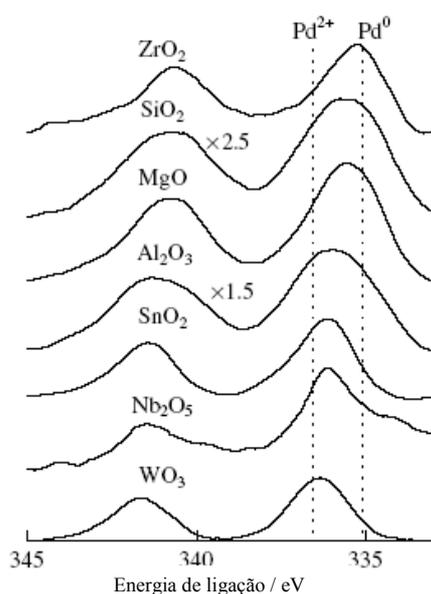


Figura 2.3 – Espectro de XPS de Pd 3d em catalisadores de Pd suportado em vários óxidos após calcinação sob fluxo de O₂ a 300 °C [61]

A superfície da zircônia contém grupos ácidos de Brønsted e Lewis, hidroxilas, além de pares coordenativamente insaturados Zr⁴⁺O²⁻. YAMAGUCHI *et al.* [62] consideram que existem dois tipos de hidroxila na superfície da zircônia e que as hidroxilas terminais são mais ativas do que as ligadas em ponte.

BACHILLER-BAEZA *et al.* [63] ao estudarem a interação do CO₂ com a superfície da zircônia observaram diversas estruturas superficiais envolvendo a formação de hidrogenocarbonatos devido a interação do CO₂ com hidroxilas e carbonatos bidentados a partir dos centros Zr⁴⁺O²⁻ (Figura 2.4), carbonatos

monodentados devido a interação com centros O^{2-} e carbonatos polidentados (Figura 2.5).

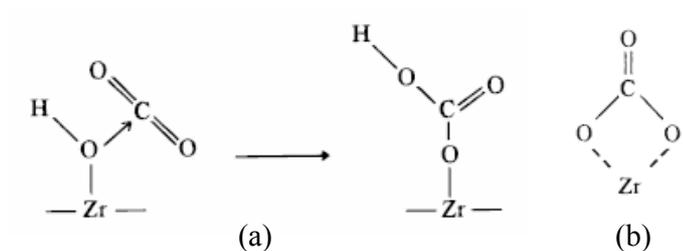


Figura 2.4 – Esquema de formação de hidrogenocarbonatos (a) e carbonatos bidentados (b) [63]

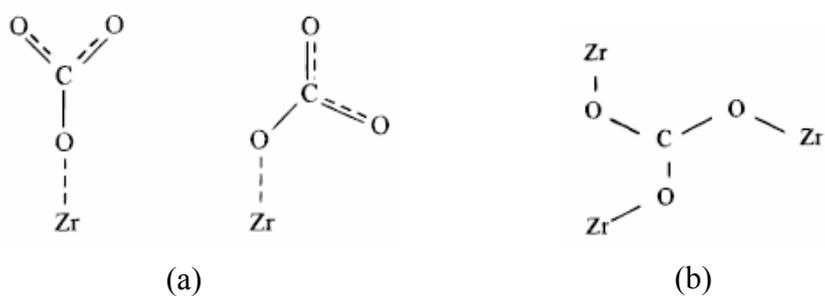


Figura 2.5 – Formação de carbonatos monodentados (a) e polidentados (b) [63]

MA *et al.* [64] observaram que na superfície da zircônia altamente hidratada a água é eliminada sob vácuo a 180 °C e que vários tipos de hidroxilas superficiais permaneceram acima de 600 °C. Os autores detectaram três tipos de grupos hidroxila, que podem ser observadas nas regiões de 3770-3750 cm^{-1} , 3750-3720 cm^{-1} e 3660-3680 cm^{-1} , as quais são associadas a grupos hidroxila terminal, duplamente e triplamente ligadas em ponte, respectivamente, conforme apresentado na Figura 2.6.

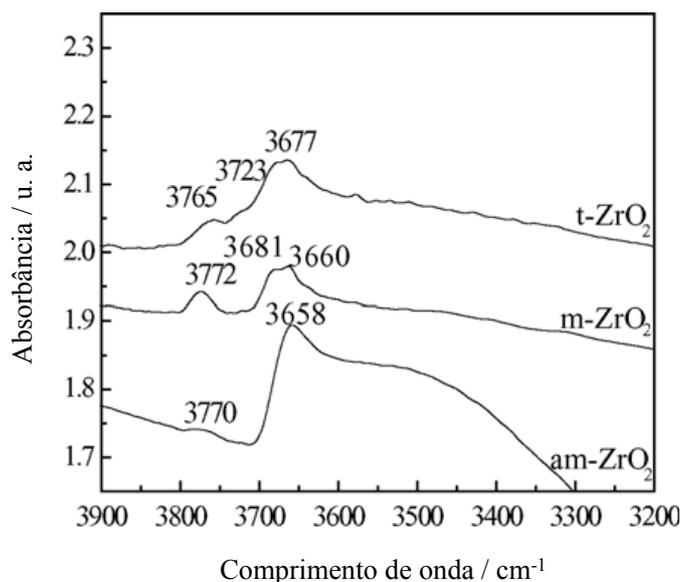


Figura 2.6 – Espectro de FTIR de hidroxilas superficiais presentes em diferentes fases de zircônia [64]

BOLIS *et al.* [65] observaram dois sítios de Lewis distintos na superfície da zircônia. De acordo com dados de FTIR e adsorção de CO, tais sítios estão relacionados com o cátion Zr^{4+} coordenativamente insaturado, exposto ou a planos cristalográficos diferentes ou a diferentes insaturações coordenadas, gerados durante o processo de eliminação térmica de hidroxilas. Os autores sugerem que a formação desses dois tipos de sítios está relacionada com o posicionamento de tais sítios na superfície da amostra, estando a maior parte das moléculas de CO adsorvidas em faces planas, enquanto uma menor parcela estaria adsorvida nas regiões de defeitos superficiais, tais como cantos ou terraços.

Enquanto isso, MORTERRA *et al.* [66] avaliaram a formação e a reatividade de centros ácidos relacionados com o cátion Zr^{3+} , detectado somente em zircônia monoclinica por meio da condensação térmica sob vácuo das hidroxilas superficiais. Segundo os autores, tal cátion é particularmente estável e apresenta uma tendência muito maior de ser saturado coordenativamente em vez de ser oxidado. Foi observado também que os sítios ácidos de Lewis seriam mais abundantes em zircônia monoclinica do que na tetragonal, o que justificaria a maior capacidade de adsorção de CO_2 na zircônia monoclinica [63].

De acordo com o trabalho de POKROVSKI *et al.* [67], dados de espectroscopia na região do infravermelho revelaram a presença de três tipos de grupos hidroxila na

zircônia: terminal, duplamente e triplamente ligada em ponte, os quais foram identificados em diversos trabalhos da literatura [62, 68-75]. A Figura 2.7 apresenta o espectro de FTIR de CO adsorvido a 250 °C, o qual revela a presença de CO adsorvido molecularmente e espécies formiato, sendo essas formadas como consequência da reação com grupos hidroxila na superfície da zircônia.

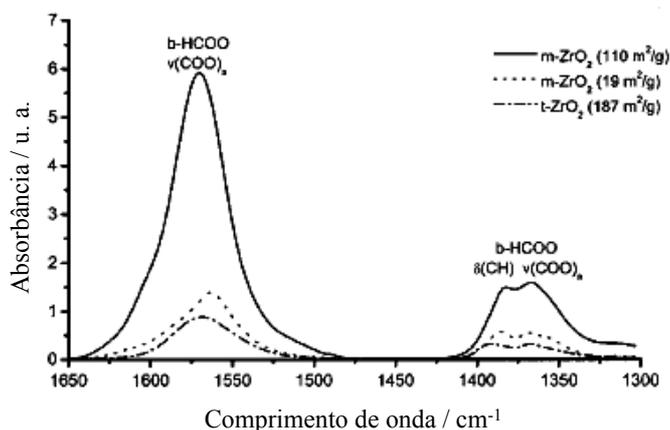


Figura 2.7 – Espectro de FTIR de CO adsorvido em zircônia [67]

Em relação à adsorção de dióxido de carbono na zircônia, os autores observaram que esta ocorre tanto na forma de carbonato como bicarbonato. As estruturas de carbonato são formadas via a interação de um ou mais átomos de oxigênio do CO₂ com os cátions de zircônia da rede assim como com os átomos de oxigênio superficiais, ao passo que as estruturas de bicarbonato são formadas pela interação do CO₂ com os grupos hidroxila. A Figura 2.8 apresenta o espectro de FTIR de CO₂ adsorvido em zircônia monoclinica, onde se observa a presença de espécies bicarbonato (HCO₃⁻), carbonatos monodentados (m-CO₃²⁻) e bidentados (b-CO₃²⁻), corroborando os dados de diversos outros trabalhos da literatura [76-82].

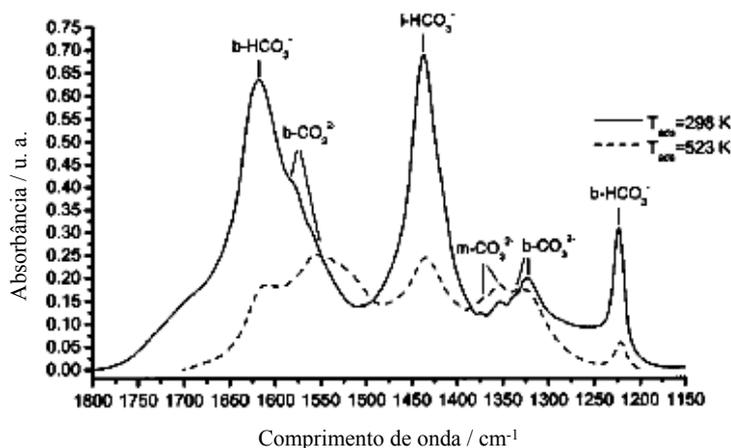


Figura 2.8 – Espectro de FTIR de CO₂ adsorvido em zircônia [67]

2.6 – A utilização de paládio como fase ativa

O paládio apresenta propriedades catalíticas distintas que podem torná-lo um componente adequado em catalisadores NSR. A princípio, o metal exibe uma alta atividade em catalisadores TWC, isto é, tanto as reações de oxidação quanto as de redução são catalisadas em condições estequiométricas [83-87].

SKOGLUNDH *et al.* [88] realizaram um estudo em catalisadores TWC de paládio utilizando uma carga sintética para os testes de redução de NO por hidrocarbonetos, variando-se a composição dessa carga numa ampla faixa estequiométrica. Os autores observaram que o catalisador de paládio promove alta conversão de NO em condições redutoras.

Além disso, foram testados dois catalisadores promovidos com lantânio e cobalto. Para os catalisadores promovidos com lantânio, a maior conversão de NO foi relacionada à capacidade do promotor em reduzir o efeito inibidor causado pela presença de hidrocarbonetos durante a etapa de adsorção dissociativa do NO.

Em relação aos catalisadores promovidos com cobalto, os autores sugerem que a adição do metal promove condições de adsorção mais favoráveis, no sentido de ocorrer um menor envenenamento dos sítios paládio pelo oxigênio, favorecendo assim a redução de NO.

Além de verificarem que o catalisador contendo apenas paládio promove uma boa conversão de NO, CO e hidrocarbonetos, os autores observaram que a adição de promotores resulta em modificações que permitem a utilização do material em condições de composição gasosa bem mais variadas.

Além disso, paládio apresenta uma boa estabilidade térmica e, de modo particular, tem a habilidade de manter uma boa atividade seja sob condições de queima pobre a altas temperaturas [89, 90] ou a baixa temperatura [91]. Além disso, alguns dados da literatura indicam que as propriedades bulk e superficiais do sistema Pd/PdO são muito variáveis, resultando em modificações estruturais e de atividade em resposta às variações de temperatura e ambiente gasoso, especialmente em relação à pressão parcial de O₂ [92-94].

Durante o estudo acerca do efeito do estado de oxidação do paládio na conversão de propano, YAZAWA *et al.* [95] verificaram que a conversão do hidrocarboneto é

sensivelmente afetada pelo estado de oxidação do paládio. Definindo a razão $S = [O_2]/5[C_3H_8]$, os autores observaram que o aumento na razão de óxido de paládio aumentou a conversão de propano na faixa $S < 5,5$, enquanto que em razões $S > 5,5$ a conversão é reduzida. Os autores atribuem esse comportamento a razão Pd/PdO, indicando assim que o equilíbrio entre as espécies de paládio é fundamental para se maximizar a combustão do propano.

Ao estudarem a oxidação de metano sobre catalisadores de paládio, LYUBOVSKY *et al.* [96] observaram a partir da redução *in situ* do catalisador Pd/Al₂O₃ que a passagem de um fluxo de H₂ pela amostra após a perda de atividade do catalisador após 10 h de reação promoveu a ativação do catalisador, resultando num aumento de aproximadamente dez vezes o valor observado antes da redução. Isso foi atribuído à modificação do estado de oxidação do paládio.

SALASC *et al.* [97], ao realizarem um estudo comparativo entre catalisadores de Pt e Pd suportados em alumina, observaram que, tanto nos catalisadores sem bário quanto naqueles contendo o componente armazenador, as amostras contendo Pd foram mais efetivas no processo de redução de NO. Os autores observaram também uma maior dessorção de NO nas amostras contendo paládio quando se muda da condição de regeneração para a condição de armazenamento de NO_x, indicando uma menor eficiência inicial no processo de armazenamento para os catalisadores de Pd. Esse comportamento estaria associado à decomposição de nitratos e a diferença na força de ligação do NO com o paládio na forma metálica e na forma óxido. Entretanto, para as amostras contendo bário, praticamente todo NO é reduzido quando se passa para a condição rica, isto é, condição de redução, conforme ilustra a Figura 2.9.

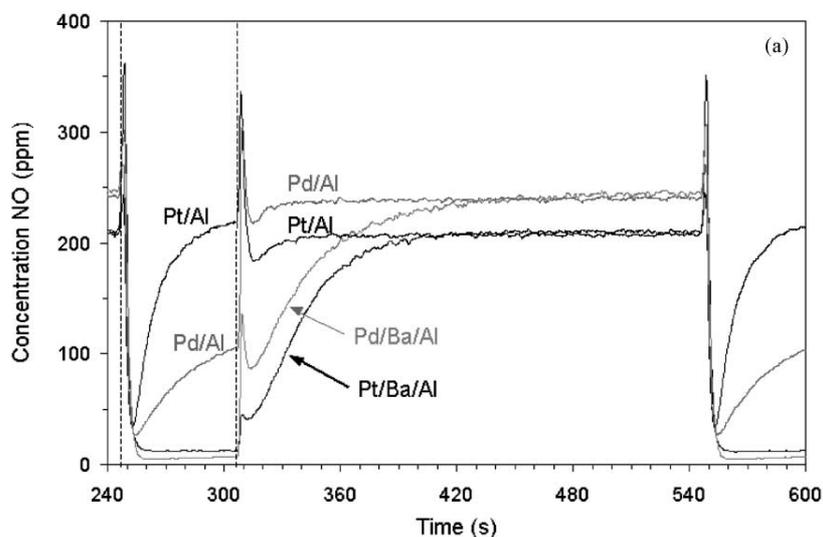


Figura 2.9 – Concentração de NO_x durante redução por propeno em catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pd/Al₂O₃, Pt/Ba/Al₂O₃ e Pd-Ba/Al₂O₃ [97]

Segundo o trabalho de VESECKY *et al.* [98] sobre a redução de NO por CO na superfície de cristais de paládio, o tamanho da partícula e o plano cristalino envolvido na etapa de adsorção são componentes fundamentais do processo. Os autores observaram que as partículas maiores apresentam uma maior quantidade de faces (111) e que tal plano tem maior capacidade de adsorver e dissociar o NO em relação ao CO ao passo que partículas menores apresentam uma porcentagem menor de planos (111), o que torna a adsorção de NO e CO equivalente, reduzindo a capacidade de adsorção de NO e conseqüentemente a capacidade de dissociação, pois nessas condições uma fração maior de sítios estaria ocupada por moléculas de CO adsorvidas de uma maneira tão estável quanto o observado para as moléculas de NO, causando um envenenamento da parte da superfície.

2.7 – A utilização de bário como componente armazenador de NO_x

Recentemente, óxido de bário tem sido estudado como material de armazenamento de NO_x, capacidade que está baseada nas condições de operação do motor, o qual normalmente opera em longos períodos de queima pobre (excesso de oxigênio), intercalados por curtíssimos períodos de queima rica (deficiência de oxigênio).

Durante o período de queima pobre, NO_x é oxidado pelo metal que constitui a fase ativa do catalisador, sendo então armazenado em BaO, BaCO₃ ou Ba(OH)₂ na forma de nitrito e nitrato de bário. Durante o curto período de queima rica (geralmente 20 vezes mais curto que o período de queima pobre), esses compostos são liberados e se difundem para os sítios do metal nobre, sendo então reduzidos a N₂.

Foi observado por KOBAYASHI *et al.* [99] que a conversão de CO, NO e hidrocarbonetos apresenta uma relação inversa com a eletronegatividade dos promotores, no caso Ba, Sr e La e que a basicidade contribui para a eficiência do catalisador, uma vez que modificações na densidade eletrônica do paládio devido à adição dos promotores geram espécies muito mais ativas frente à redução do NO_x, como pode ser observado na Figura 2.10.

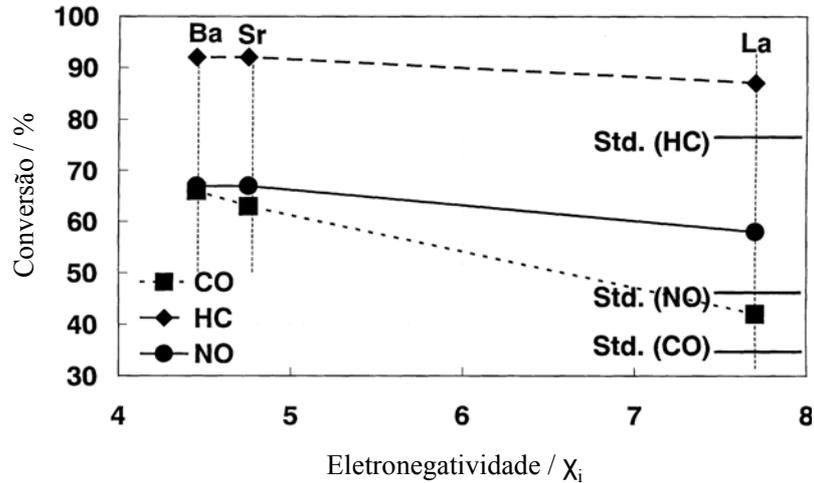


Figura 2.10 – Efeito da adição de promotores na conversão de NO_x e hidrocarbonetos [99]

Os autores propõem também que parte do bário é incorporado na rede da zircônia e esta é estabilizada na forma cúbica. Uma vez que a zircônia é substituída por bário na rede, são criadas vacâncias de oxigênio para que haja compensação de cargas [100].

Além disso, observou-se que a adição de bário retarda a sinterização, o que foi confirmado pela análise termogravimétrica, a qual indicou valores mais altos de decomposição para o catalisador promovido por bário, sugerindo que este proporciona maior estabilidade ao PdO , conforme indicado na Figura 2.11.

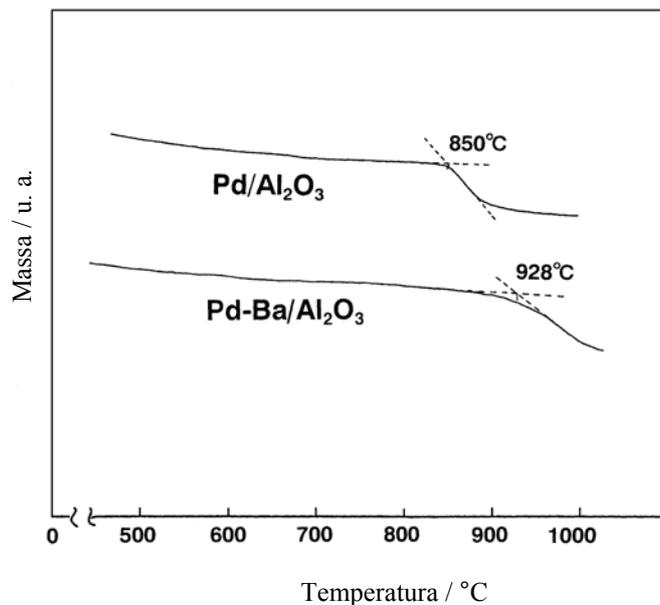


Figura 2.11 – Efeito da adição de bário na estabilidade térmica [99]

De acordo com TAKAHASHI *et al.* [101], a relação entre a eletronegatividade do componente armazenador e a quantidade de NO_x estocado indica uma relação direta entre a basicidade do componente armazenador de NO_x e a quantidade de NO_x estocado. Além disso, no caso do catalisador NSR, os autores observaram que a basicidade do componente armazenador de NO_x pode afetar a conversão de hidrocarbonetos quando se utiliza compostos armazenadores muito básicos. Dessa maneira, faz-se necessário estabelecer critérios de escolha do melhor promotor a fim de que tanto a conversão de NO quanto a de hidrocarbonetos seja a maior possível.

Foi observado pela análise de raios-X que a conversão de NO_x depende do tamanho da partícula da fase ativa, ou seja, quanto menor a partícula metálica, maior a conversão de NO_x , como pode ser visto na Figura 2.12. Tal comportamento em catalisadores promovidos por metais alcalinos é justamente o oposto daquele descrito [98] para o caso da redução de NO por CO.

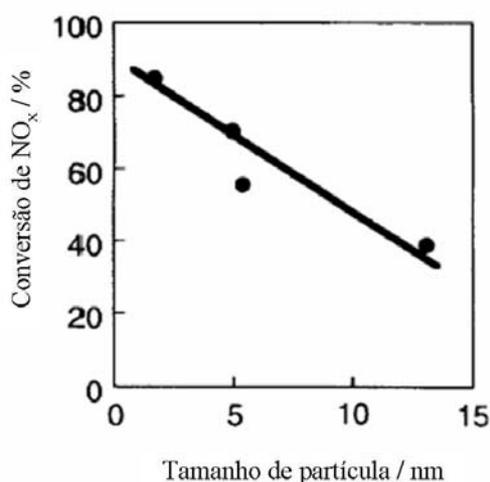
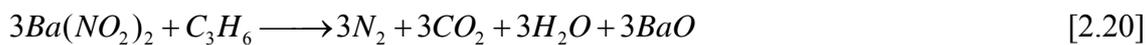


Figura 2.12 – Efeito do tamanho da partícula de Pt na conversão de NO_x [101]

Em relação às espécies envolvidas no processo de armazenamento de NO_x , NOVA *et al.* [102] observaram durante o estudo da redução de NO_x por propeno em catalisadores Pt-Ba/ Al_2O_3 que a adsorção de NO_x pode ocorrer em BaO, BaCO_3 e Ba(OH)_2 . A adsorção de NO_x em BaO resultaria na formação de nitrito e nitrato, que também são formados durante a adsorção de NO_x em BaCO_3 e Ba(OH)_2 , mas nesse caso a formação de nitrito e nitrato em BaCO_3 e Ba(OH)_2 é acompanhada da liberação de CO_2 e H_2O , respectivamente. De acordo com os autores, o óxido de bário é uma fase pouco estável e reage com CO_2 atmosférico formando carbonato de bário. Quando NO_2

reage com carbonato CO_2 é liberado devido à formação de nitrato de bário, uma vez que as espécies nitrato são mais estáveis [103]. A Figura 2.13 apresenta a evolução dos produtos após o pulso de C_3H_6 no catalisador posteriormente a adsorção de NO . Pode-se observar que a formação de N_2 e CO_2 a partir das reações com nitritos e nitratos é quase instantânea (equações 2.20 e 2.21).



Observa-se ainda um atraso na modificação do perfil do sinal da água. Segundo os autores, parte da água formada no processo de redução estaria reagindo com o BaO que acabara de ser regenerado, resultando na formação de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (equação 2.22). Além disso, parte do CO_2 estaria envolvida na formação de BaCO_3 a partir do BaO (equação 2.23). Desse modo, durante o processo de redução todas as espécies envolvidas no processo de armazenamento de NO_x seriam regeneradas.

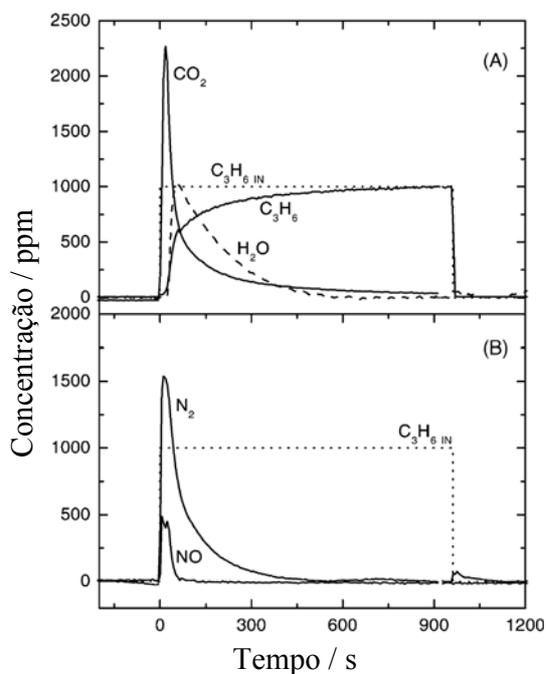


Figura 2.13 – Produtos de reação da redução de NO_x por propeno em catalisador $\text{Pt-Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [102]

A partir de vários trabalhos desenvolvidos por OLSSON *et al.* [104-106] foi proposto um modelo cinético que assume um sítio simples de estocagem de NO_x no qual a formação de Ba(NO₃)₂ se dá a partir de uma progressiva adsorção em BaO formado pela reação de NO₂ adsorvido em BaO. Tal modelo é descrito pelas equações 2.24 a 2.27:

1 - Adsorção de NO₂ no sítio BaO, denominado S1



2 - Dissociação do NO₂ adsorvido



3 - Adsorção de NO₂ e formação de nitrato



4 - Formação de nitrato de bário

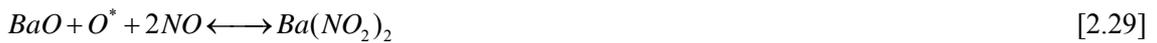


Embora o modelo funcione bem sob condições específicas, ele revela algumas limitações quando a oxidação de NO a NO₂ e o armazenamento de NO_x têm de ser levados em consideração simultaneamente durante a adsorção de NO na presença de O₂ sobre o catalisador Pt-Ba/Al₂O₃ [107].

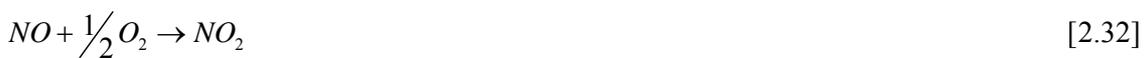
Um mecanismo que leva em consideração múltiplos sítios, devido à presença de diferentes espécies de Ba, parece se ajustar melhor. A presença de diferentes espécies de Ba é largamente aceita, mas o papel que cada fase desempenha no processo de armazenamento ainda é questão de discussão.

LIETTI *et al.* [108] propuseram uma ordem de reatividade para espécies de bário com o NO_x, na qual os sítios BaO possuem maior atividade de estocagem de NO_x, seguido do Ba(OH)₂ e BaCO₃. Após realizarem um extenso estudo acerca do processo de armazenamento e redução de NO_x em catalisadores Pt-Ba/γ-Al₂O₃, foi proposto um conjunto de reações para descrever tal processo. Segundo os autores, o armazenamento de NO_x pode ocorrer de três maneiras:

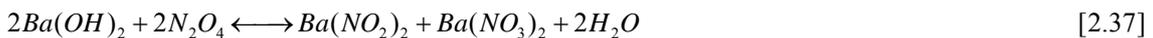
a) equações 2.28 a 2.31 – adsorção de NO nos sítios de Pt próximos ao BaO ou Ba(OH)₂ para formar Ba(NO₂)₂ (equações 2.29 e 2.30) e Ba(NO₃)₂ (equação 2.31);



b) equações 2.32 a 2.34 – formação de $Ba(NO_3)_2$ por meio da oxidação de NO a NO_2 (equação 2.32) seguida da reação de NO_2 nos sítios da Pt próximos ao BaO ou $Ba(OH)_2$ (equações 2.33 e 2.34);



c) equações 2.32 e 2.35 a 2.37 – a oxidação do NO a NO_2 (equação 2.32), a dimerização do NO_2 a N_2O_4 (equação 2.35) no BaO ou $Ba(OH)_2$ para formar $Ba(NO_2)_2$ e $Ba(NO_3)_2$ (equações 2.36 e 2.37);



Além disso, o papel das espécies superficiais e bulk ainda é uma questão não resolvida. Recentemente, modelos de contração de núcleo foram propostos por TUTTLIES *et al.* [109], MUNCRIEF *et al.* [110] e OLSSON [111]. Nesses modelos, mais de uma camada superficial da partícula é assumida como reativa em relação à formação de nitrato e limitações difusionais impedem que as espécies internas participem do processo de estocagem.

De acordo com os modelos propostos, uma vez que a reação de armazenamento de NO_x ocorre nas partículas de $BaCO_3$ e como o $Ba(NO_3)_2$ apresenta aproximadamente o dobro do volume molar do carbonato, a transformação de carbonato para nitrato torna o material mais denso, implicando em limitações difusionais que diminuem a capacidade de armazenamento de NO_x , ao passo que a regeneração do material resulta

na formação de fendas e canais por toda a extensão da partícula, possibilitando o acesso ao carbonato de bário bulk, como ilustrado na Figura 2.14.

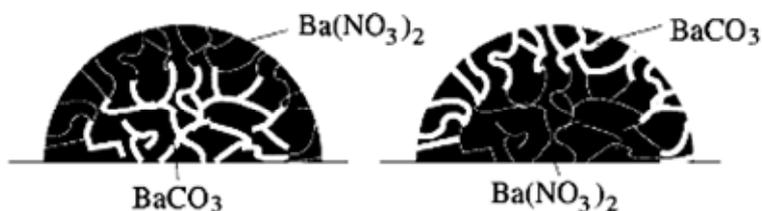


Figura 2.14 – Morfologia da partícula durante o processo de estocagem de NO_x (esquerda) e regeneração (direita) [109]

PIACENTINI *et al.* [112], ao estudarem a decomposição térmica das espécies envolvidas no armazenamento de NO_x em catalisadores Pt-Ba/ Al_2O_3 verificaram a presença de BaO altamente disperso, presente principalmente em catalisadores com baixo teor de Ba (4,5%), o qual reage com NO_x formando nitrato de bário amorfo. Os autores verificaram que esse nitrato possui baixa estabilidade térmica se comparado com o nitrato de bário formado em amostras com maior teor de Ba e não é adequado para a estocagem de NO_x a temperaturas maiores do que 300 °C.

Os autores observaram também que a contribuição de BaO no processo de estocagem de NO_x é relativamente baixa, mesmo estando presente em grande quantidade nos catalisadores. Os resultados indicaram que o BaO é ativo somente durante os primeiros pulsos de NO_x .

A outra fase de bário identificada no sistema por termogravimetria foi denominada LT- BaCO_3 (carbonato de bário de baixa estabilidade térmica) e é muito reativa, contribuindo eficientemente para a estocagem de NO_x . A fração de Ba participando do processo de estocagem na presença de LT- BaCO_3 aumenta para mais de 55% do total de Ba presente no catalisador.

Uma outra fase, denominada HT- BaCO_3 (carbonato de bário de alta estabilidade térmica) foi verificada em amostras com carga de Ba maior que 16,7%, mas é menos ativa para a estocagem de NO_x , pois as propriedades dessa fase se assemelham as do BaCO_3 bulk no diz que respeito à estabilidade térmica e reatividade em relação ao NO_x . Uma consequência direta da presença da fase HT- BaCO_3 no catalisador é a redução da eficiência global do Ba no processo de estocagem de NO_x .

Os resultados desse trabalho indicam que não somente as fases presentes no catalisador, mas também a distribuição destas sobre a superfície conduz a diferentes capacidades de estocagem de NO_x . Segundo os autores, a fração de espécies contendo Ba que são ativas no processo de estocagem de NO_x depende do teor de Ba, resultando numa curva do tipo vulcano, a partir da qual os autores verificaram que um teor de Ba da ordem de 17% alcança a máxima eficiência no armazenamento de NO_x e representa uma boa relação entre a atividade e a estabilidade das fases contendo Ba, como pode ser visto na Figura 2.15.

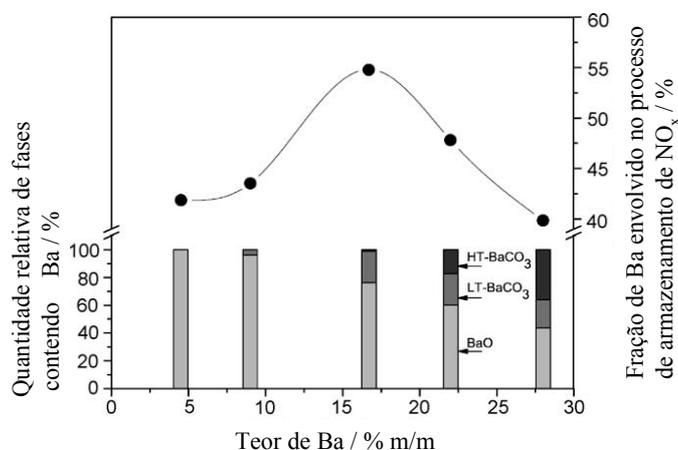


Figura 2.15 – Distribuição das fases e fração de bário envolvido no processo de armazenamento de NO_x [112]

Baixos teores resultam em uma quantidade reduzida de sítios LT-BaCO₃ ativos devido à alta dispersão e o contato íntimo com o suporte, o que de fato leva à instabilidade da fase ativa de carbonato de bário durante a preparação do catalisador e formação de menos BaO ativo. A menor eficiência dos catalisadores com maior teor de Ba é sinalizada por uma maior concentração relativa de fase HT-BaCO₃ e um incremento na resistência à transferência de massa.

SEDLMAIR *et al.* [113] observaram que durante a exposição do catalisador Pt-Ba/Al₂O₃ ao NO são formadas predominantemente espécies nitrito nos sítios de óxido de bário, os quais estão ligados linearmente e em ponte e são adsorvidos preferencialmente nos sítios de óxido de Ba devido a sua maior basicidade. De acordo com os autores, é provável que o nitrito seja formado a partir da interação de um átomo de nitrogênio positivamente carregado com um átomo de oxigênio, como mostrado na Figura 2.16.

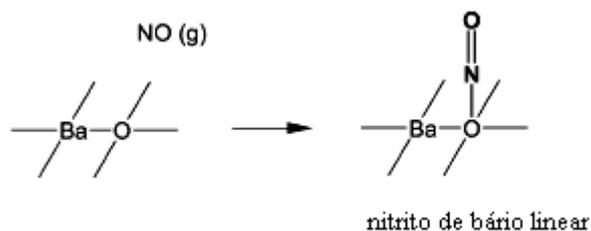


Figura 2.16 – Esquema de formação do nitrito de bário linear [113]

Se os nitritos de bário são formados em uma superfície com sítios oxigênio de menor coordenação, eles podem subsequenteemente interagir via o oxigênio do NO com um átomo adjacente de Ba, conduzindo à formação de nitrito de bário ligado em ponte, como mostra a Figura 2.17.

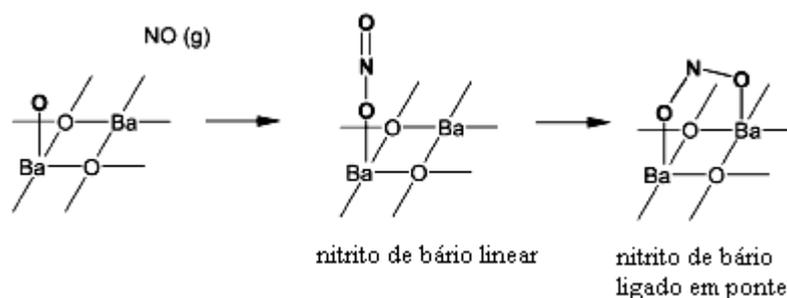


Figura 2.17 – Esquema de formação de nitrito de bário em ponte [113]

Foi observado também que simultaneamente à formação dos nitritos, a quantidade de espécies carbonato de bário é reduzida, indicando a substituição parcial dos carbonatos pelos nitritos formados no BaO. A decomposição dos carbonatos superficiais foi detectada somente durante a exposição do catalisador ao NO e NO/O₂, mas não durante a exposição ao NO₂. Assim sendo, NO parece ser a espécie ativa durante a substituição do carbonato de bário na superfície do catalisador. As etapas de substituição de carbonatos monodentados e bidentados para a forma de nitritos ligados linearmente e em ponte estão representadas nas Figuras 2.18 e 2.19.

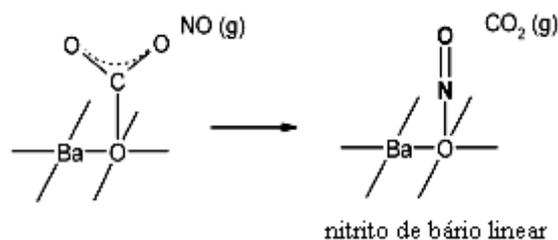


Figura 2.18 – Formação de nitritos lineares a partir de carbonatos [113]

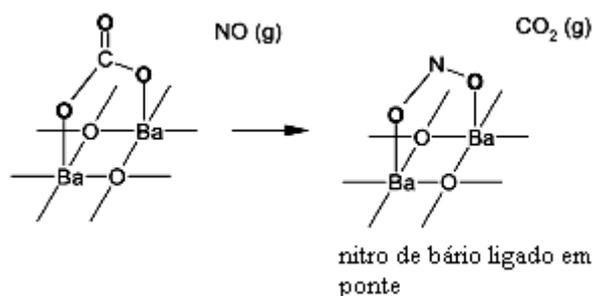


Figura 2.19 – Formação de nitritos ligados em ponte a partir de carbonatos [113]

Ao estudarem catalisadores de Pt-Ba suportados em zircônia, PIACENTINI *et al.* [114] observaram a liberação de NO na forma de um sinal definido, indicando a formação de uma fase uniforme de nitrato de bário durante o armazenamento de NO_x, como mostrado na Figura 2.20.

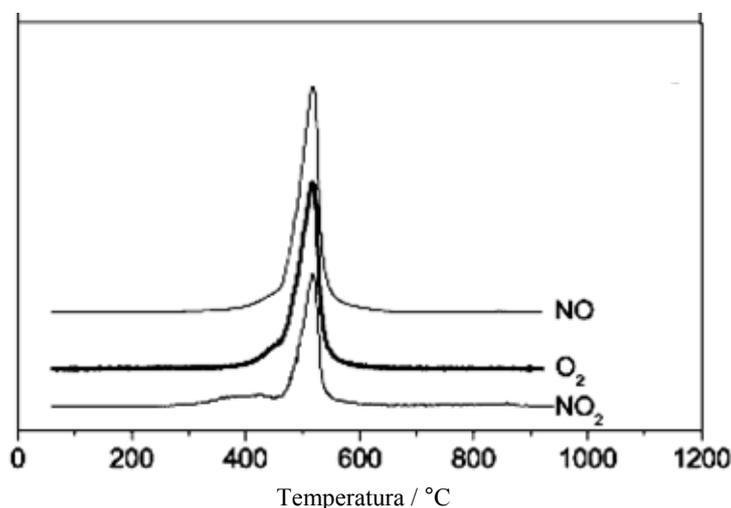


Figura 2.20 – Perfil de dessorção de NO em catalisadores de Pt-Ba/ZrO₂ [114]

Foi verificada também perda da capacidade de redução de NO_x à medida que as espécies NO_x são armazenadas. Uma possível razão para esse comportamento está no fato da acessibilidade dos sítios de Pt, necessários para a ativação do agente redutor, ser impedida pelo crescimento de uma camada de espécies NO_x armazenadas nesse suporte de baixa área.

Além disso, foi verificado que o catalisador suportado em ZrO₂ apresentou alto teor de carbonato: carbonato de baixa estabilidade térmica foi detectado em amostras com teor de bário mais baixo do que os verificados no estudo anterior realizado em amostras suportadas em alumina, enquanto o carbonato de alta estabilidade térmica

começa a se formar em teores acima de 9% de Ba, ao passo que na amostra suportada em alumina tal espécie só foi verificada em teores de bário acima de 16%.

Os autores observaram também que o suporte influencia o comportamento de armazenamento de NO_x a partir de suas propriedades químicas e físicas. A influência das propriedades químicas seria mais pronunciada em baixos teores de Ba, tendo em vista que grande parte da superfície do suporte é livre de bário, enquanto as propriedades texturais tornam-se mais dominantes em teores maiores. A Figura 2.21 ilustra a relação entre o teor de bário e o tipo de suporte na capacidade armazenamento de NO_x .

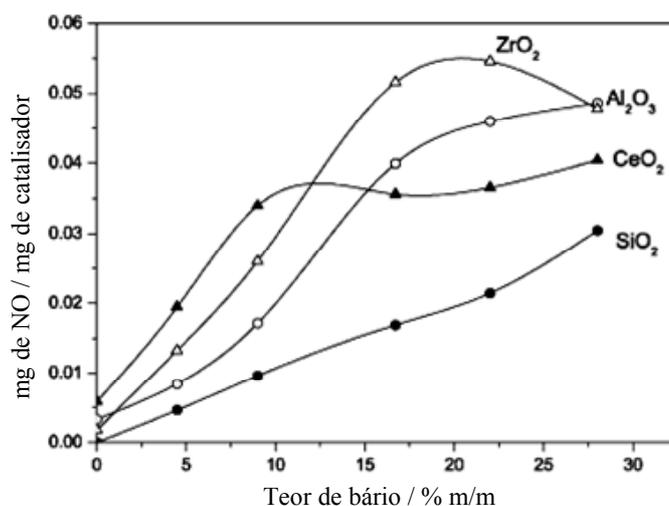


Figura 2.21 – Efeito do teor de bário e tipo de suporte na capacidade de armazenamento de NO_x [114]

2.8 – Utilização de etanol como agente redutor

A utilização de compostos orgânicos oxigenados na gasolina reduz a emissão de olefinas, aromáticos, HCs complexos e SO_x . Os aditivos mais comuns são o MTBE (metil-tercbutil éter), metanol e o etanol. Entretanto, o uso de etanol pode provocar o aumento da emissão de aldeídos e álcool não queimado, os quais podem reagir na atmosfera e formar compostos tóxicos além de contribuir para a formação de smog.

Um problema crítico em relação ao controle de gases poluentes está no fato de que entre 50 e 90% da emissão total de hidrocarbonetos dos carros modernos é liberada durante a partida do motor, quando a temperatura do catalisador é baixa [114-117].

Após a ignição, o gás de exaustão aquece o catalisador até a temperatura necessária para o início das reações influenciadas pelo catalisador, denominada “light-off temperature”, estando tipicamente entre 250 e 300 °C [118, 119].

Durante as condições normais de operação, o gás de exaustão de um veículo consiste de 350 ppm de HC, 0,5% de CO, 900 ppm de NO_x, 0,17% de H₂, 0,5% de O₂, 10% de CO₂ e 10% de H₂O [118]. Vale ressaltar que o nível de NO_x é muito baixo durante o período de partida a frio [50].

Durante o período de partida a frio, CO é normalmente convertido primeiro, seguido da conversão de HC e NO_x. Isso pode ser compreendido pela cinética da oxidação do CO e pelo fato de que cada composto químico no gás de exaustão inibe a oxidação das demais espécies. A ordem da reação de oxidação de CO sob metais preciosos é geralmente negativa [120], o que faz com que sua oxidação seja o ponto crítico para o desempenho do catalisador. A Figura 2.22 ilustra uma importante consequência da ordem de reação negativa, na qual altos níveis de CO impedem a oxidação do CO, o chamado auto-envenenamento [13].

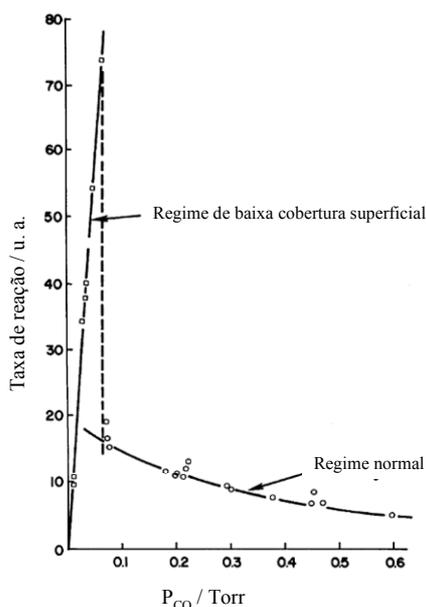


Figura 2.22 – Efeito da concentração de CO na conversão do gás de exaustão [13]

De acordo com YEE *et al.* [121], álcoois em superfícies de óxidos podem ser adsorvidos molecularmente por meio de um par de oxigênio isolado, seguido do desproporcionamento para formar alcóxidos. Em algumas superfícies, a desidrogenação resulta na formação de aldeídos a partir de álcool primário e cetonas a partir de álcool

secundário. A oxidação desses aldeídos pode resultar na formação de espécies carboxilato se a superfície contém oxigênio com mobilidade suficiente.

Segundo o estudo realizado por ZHANG *et al.* [122] acerca do efeito promotor do H₂ na reação de redução de NO_x por etanol em catalisadores de prata, a adição de hidrogênio ao gás de alimentação resulta num considerável aumento na redução do NO_x. Dados de FTIR, juntamente com dados reportados na literatura [123], indicaram que a formação de espécies intermediárias como acetato, nitrato, nitrito e isocianato (NCO) foi promovida pela adição de H₂.

Baseado nas análises de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas, os autores atribuíram à adição de H₂ o papel de promover a formação de espécies enólicas, como pode ser observado na Figura 2.23. Observa-se que a banda em 1635 cm⁻¹ (atribuída a espécies enólicas) intensifica-se gradualmente com o tempo, acompanhada do aparecimento de bandas em 1417 e 1336 cm⁻¹. Tais bandas correspondem ao estiramento simétrico das espécies enólicas RCH=C–O e a deformação C–H, respectivamente. Verifica-se ainda que após 30 minutos a banda em 1635 cm⁻¹ alcança a intensidade máxima, indicando que as espécies enólicas tornam-se predominantes na superfície, sugerindo que a presença de H₂ favorece especialmente a formação das espécies enólicas.

Segundo os autores, tais espécies são responsáveis pela alta eficiência de redução do NO_x por etanol sobre Ag/Al₂O₃, uma vez que existe uma alta reatividade entre as espécies enólicas e o nitrato.

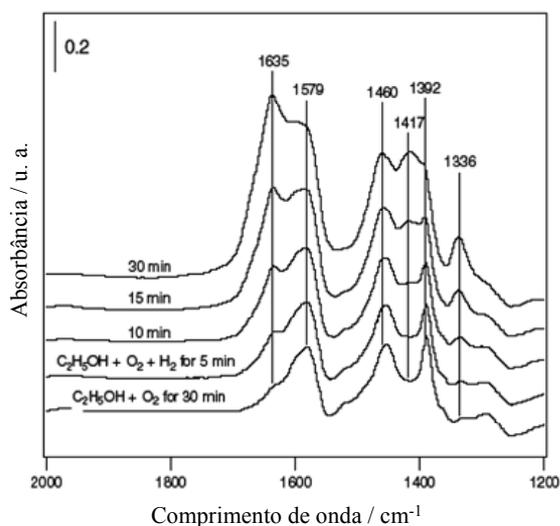


Figura 2.23 – Espectro de DRIFTS em catalisador Ag/Al₂O₃ sob fluxo de uma mistura C₂H₅OH + O₂ + H₂, evidenciando a formação de espécies enólicas [122]

No estudo sobre a redução de NO por etanol realizado por MELLO *et al.* [124] em catalisadores Pd-Mo/Al₂O₃ e Pd/CeO₂-ZrO₂, os autores verificaram um maior grau de redução de NO para o catalisador suportado em CeO₂-ZrO₂, maior seletividade a N₂, menor formação de acetaldeído e CO₂ como a espécie contendo carbono presente em maior quantidade. Segundo os autores, embora os dois catalisadores sejam formados por óxidos redutíveis, os mecanismos de redução do NO são distintos.

Os dados de TPD de NO mostraram que o óxido misto CeO₂-ZrO₂ é mais redutível e possui maior capacidade de dissociação de NO que o óxido de molibdênio. Além disso, os dados de TPD de etanol indicaram uma maior formação de CO₂ para o óxido de CeO₂-ZrO₂ e que o álcool não se difunde para os sítios de paládio para se decompor. Outra característica distinta entre os materiais está no fato de que, ao contrário da amostra Pd-MoO₃, o NO não compete pelos sítios de adsorção com o etanol na amostra suportada em CeO₂-ZrO₂.

Em outro estudo realizado por MELLO *et al.* [125] em catalisadores Pd/Al₂O₃, dados de TPD de etanol indicaram a formação de CO, CH₄ e H₂ devido à decomposição do etanol nos sítios de paládio. Além disso, os autores observaram a partir da análise de FTIR a presença de espécies etóxi adsorvidas na alumina. Esses resultados indicam que as espécies adsorvidas migram para as partículas de Pd, onde são decompostas. O trabalho de CORDI [126] sugere que parte das espécies etóxi migra para os sítios Pd e que a decomposição a partir do α -C forma CO enquanto que o β -C resultaria na formação de CH₄ durante a decomposição do etanol. De acordo com os autores, a redução de NO pelo etanol consistiria das seguintes etapas, ilustrada na Figura 2.24:

- 1 – Adsorção do NO nos sítios de paládio, ao passo que o etanol se adsorveria dissociativamente no suporte, formando espécies etóxi;
- 2 – Desidrogenação das espécies etóxi, gerando acetaldeído;
- 3 – Ativação do acetaldeído, originando as espécies acetato;
- 4 – Reação entre as espécies acetato e NO na interface metal-óxido;

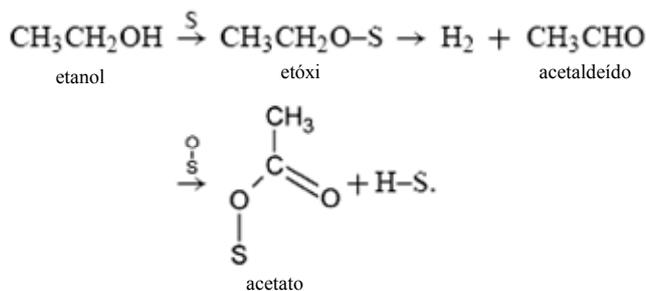


Figura 2.24 – Esquema de formação das espécies acetato [125]

2.9 – Efeito da água, enxofre e dióxido de carbono

OLSSON *et al.* [127] avaliaram a influência da composição gasosa quanto à formação de NO₂ e a redução de NO_x em catalisadores Pt/Al₂O₃ e observaram que para todos os catalisadores a água inibe a reação de oxidação do NO a NO₂, conforme indicado na Figura 2.25. De acordo com os autores, a adição de água no sistema promove a liberação de NO adsorvido, provocando uma redução no nível de NO₂, que mesmo após a eliminação da água do sistema não retorna à concentração inicial. Os autores observaram também que ao dobrar a concentração de água de 2,5 % para 5,0 % não se observam modificações no comportamento do sistema.

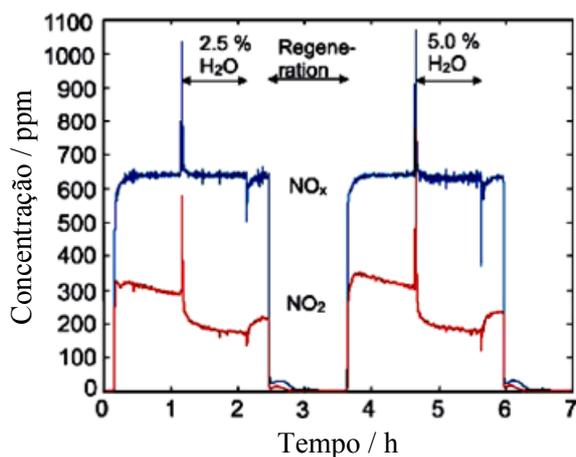


Figura 2.25 – Influência da água na capacidade de adsorção de NO_x [127]

A Figura 2.26 ilustra o efeito da presença de CO₂ na liberação de NO_x adsorvido durante o estudo de catalisadores de Pt e Rh promovidos por bário, suportados em monolito recoberto por alumina [128]. A presença de CO₂ seria responsável por uma perda progressiva na capacidade de estocagem do NO_x devido à formação de carbonatos

superficiais. Os autores propuseram que na presença de CO_2 se estabelece o seguinte equilíbrio: $\text{CO}_{2(g)} + \text{NO}_{2(ads)} \longleftrightarrow \text{CO}_{2(ads)} + \text{NO}_{2(g)}$, sugerindo uma competição pela estocagem entre CO_2 e NO_2 por um único tipo de sítio [128-130].

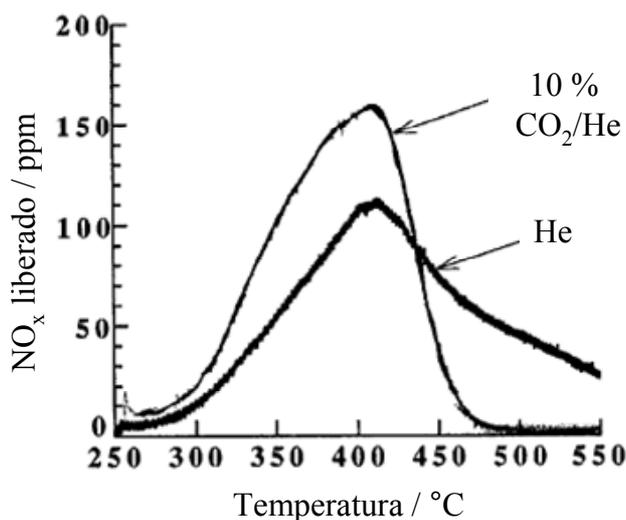


Figura 2.26 – Influência do CO_2 no armazenamento de NO_x [128]

Em relação ao efeito do enxofre na capacidade de armazenamento de NO_x , verifica-se que o bário apresenta uma alta afinidade por enxofre, reduzindo a capacidade de armazenamento e redução de NO_x do catalisador NSR.

TAKEUCHI *et al.* [131] verificaram que a presença de enxofre no sistema provoca a formação de sulfato de bário, resultando no envenenamento do catalisador uma vez que tais espécies contendo enxofre são muito estáveis. A Figura 2.27 ilustra o efeito da adição de enxofre na conversão de NO_x , onde se pode perceber como o aumento na razão molar S/Ba provoca a redução na conversão de óxidos de nitrogênio.

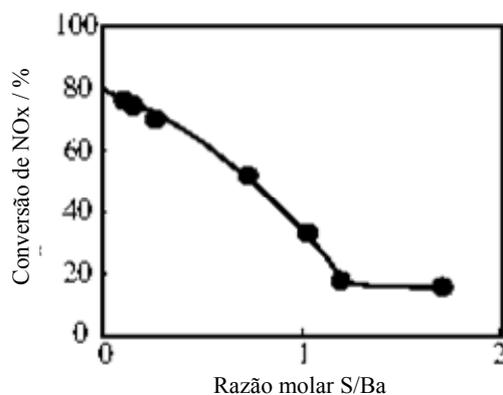


Figura 2.27 – Influência do enxofre na conversão de NO_x [131]

Além disso, é possível correlacionar a estabilidade do sulfato formado com a eletronegatividade dos metais utilizados como promotores. Como pode ser visto na Figura 2.28, apesar de o bário apresentar grande capacidade de converter hidrocarbonetos, como ele possui uma das menores eletronegatividades entre os metais mais utilizados como armazenadores de NO_x , isso resulta na formação de um sulfato mais estável e consequentemente a redução na capacidade de armazenamento de NO_x e na conversão dos hidrocarbonetos.

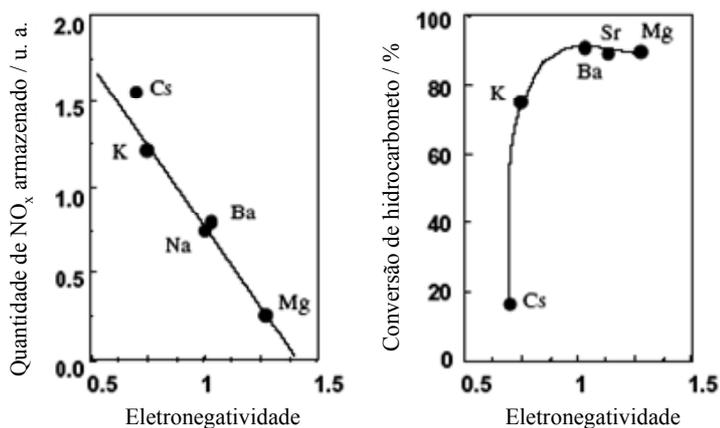


Figura 2.28 – Efeito dos promotores no armazenamento de NO_x e conversão de hidrocarbonetos [131]

A redução na conversão de NO_x devido ao aumento da razão enxofre/bário também foi verificada por MATSUMOTO *et al.* [132] durante o estudo em catalisadores Pt-Ba/ γ - Al_2O_3 . A presença das espécies sulfato foi verificada pela análise de FTIR, posteriormente identificadas por raios-X como BaSO_4 . Segundo os autores, o óxido de enxofre é oxidado no metal nobre e reage com o bário, formando o sulfato correspondente. Uma vez que o sulfato é mais estável que o nitrato, o catalisador NSR tem sua capacidade de armazenamento de NO_x reduzida. Uma proposta de regeneração do componente armazenador de NO_x seria a utilização de um fluxo de hidrogênio. A Figura 2.29 ilustra a regeneração dos sítios de bário quando se submete o catalisador ao fluxo de uma mistura H_2/He sob aquecimento. Verifica-se simultaneamente a redução da intensidade da banda relacionada ao sulfato e o aumento das bandas atribuídas às espécies carbonato, evidenciando a regeneração dos sítios de bário, descrito pelas equações 2.38 e 2.39:

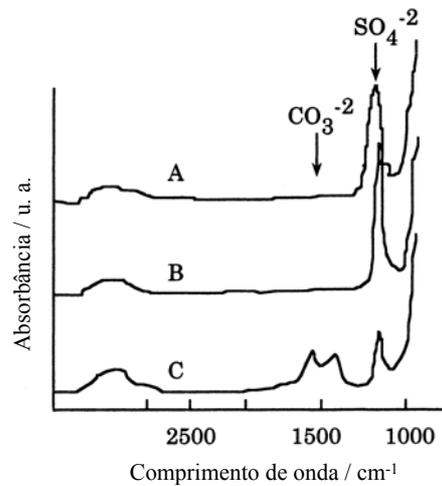


Figura 2.29 – Efeito do H_2 na regeneração do catalisador. (a) após envenenamento por enxofre; (b) após aquecimento a $600\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de uma mistura 25% H_2/He ; (c) após aquecimento a $700\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de uma mistura 25% H_2/He [132]

Os autores observaram também que a formação de hidrogênio a partir da reforma a vapor dos hidrocarbonetos utilizados como agentes redutores contribuiu na melhoria da decomposição dos sulfatos, como mostra a reação 2.40,



A partir dos dados apresentados, propõe-se a utilização do catalisador Pd-Ba/ZrO₂ para a redução de NO por etanol. A utilização de zircônia como suporte é uma alternativa aos suportes clássicos, tendo em vista que a zircônia se apresenta como um suporte quimicamente mais inerte do que os materiais classicamente utilizados, como é o caso da alumina, tendo como objetivo a redução da formação de acetaldeído, um composto com poder cancerígeno.

Além disso, como observado por Okumura e colaboradores [61], a zircônia tem a capacidade de estabilizar o paládio na forma metálica, a qual é extremamente ativa no processo de oxidação de hidrocarbonetos. Uma outra característica apontada por Piacentini *et al.* [114] ao comparar o efeito de vários suportes sobre a capacidade de estocar NO_x é que a zircônia influencia de maneira positiva esse processo.

Em relação à utilização do bário como promotor, foi observado por Kobayashi e colaboradores [99] que a adição desse componente provoca modificações na densidade eletrônica do paládio, promovendo o aumento na conversão de hidrocarbonetos, CO e NO_x. Além disso, um outro estudo de Piacentini *et al.* [112] indica que existem várias espécies de bário envolvidas no processo de armazenamento de NO_x e que a principal delas é o carbonato de bário de baixa estabilidade térmica. Baseado nesse estudo foi escolhido o teor de 16 % de bário para aplicação no catalisador a ser estudado, tendo em vista que esse teor foi o que favoreceu a formação da maior fração de carbonato de bário de baixa estabilidade térmica.

A proposta da utilização do etanol como redutor é motivada devido a sua disponibilidade no próprio combustível brasileiro, uma vez que a gasolina nacional apresenta um teor de etanol relativamente maior do que o observado em outros países, além de sua comprovada capacidade de redução de NO_x, como observado por MELLO [125], tendo como maior restrição a sua utilização a formação de acetaldeído, o qual se busca eliminar a partir da utilização da zircônia, como anteriormente descrito.

3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 – Preparação dos catalisadores

A primeira etapa de síntese dos catalisadores envolveu a preparação do suporte de zircônia a partir da reação entre uma solução de oxinitrato de zircônio 2,16 M e hidróxido de amônia concentrado, tendo como base a metodologia descrita por CHUAH, o qual utilizou cloreto de zircônio como precursor [133]. A solução do sal de zircônio foi adicionada lentamente (2 mL/min) ao hidróxido, mantendo-se o meio reacional em agitação constante com o auxílio de um agitador magnético, a fim de que a formação do precipitado de hidróxido de zircônio resultasse na formação de partículas com tamanho e estrutura semelhante. Após a reação, o material foi mantido sob agitação por mais 30 minutos e em seguida foi lavado e filtrado para retirada do excesso de amônia, até pH neutro. Feito isso, o material foi levado à estufa a 120 °C por 18 h. O material seco foi pulverizado em gral e peneirado para o ajuste da granulometria (peneira Tyler 150). Por fim, o material foi calcinado a 500 °C sob fluxo de ar (50 mL/min), a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Após a preparação do suporte, seguiu-se a etapa de impregnação ao ponto úmido com as soluções de bário e paládio. Preparou-se inicialmente a amostra Ba/ZrO₂, impregnando-se o suporte com uma solução 3,1 M de acetato de bário (Vetec), a fim de se obter um teor final de 16% de bário. As etapas de secagem e calcinação foram semelhantes àquelas utilizadas na preparação do suporte, modificando-se apenas a taxa de aquecimento para 1 °C/min. Parte da amostra Ba/ZrO₂ foi utilizada na preparação da amostra Pd-Ba/ZrO₂, a qual foi preparada mediante a impregnação ao ponto úmido a partir de uma solução 10% (v/v) de Pd(NH₃)₂(NO₂)₂ (Aldrich), seguida da secagem e calcinação nas mesmas condições da amostra Ba/ZrO₂. A amostra Pd/ZrO₂ foi preparada impregnando-se o suporte com a solução de paládio, seguida das etapas de secagem e calcinação nas mesmas condições das demais amostras.

3.2 – Caracterização

3.2.1 – Fluorescência de raios-X (FRX)

A identificação dos elementos presentes nas amostras e a quantificação do teor de Pd, Ba e Zr nos catalisadores foi feita por meio da análise de FRX, realizada em um aparelho Rigaku modelo Rix 3100, com tubo de raios-X de Rh e aquisição de dados computadorizada. Para essa análise, foram preparadas pastilhas com aproximadamente 500 mg de amostra e 1,8 cm de diâmetro. As amostras não foram submetidas à pré-tratamento e foram analisadas sob vácuo.

Esta análise utiliza-se de uma fonte geradora de raios-x, a qual possui energia suficiente para expulsar elétrons dos níveis mais internos de um átomo. Deste modo, quando a radiação é absorvida pela amostra, causa a expulsão de elétrons (elétron primário) dos sub-níveis mais internos dos átomos formando espécies excitadas. Estas, após um breve período de tempo, retornam ao estado fundamental quando um elétron de um sub-nível mais externo ocupa o vazio deixado. O processo é acompanhado de liberação de energia sob a forma de radiação X ou ejeção de um segundo elétron. As radiações emitidas, que apresentam comprimentos de onda característicos dos elementos que compõe a amostra, são coletadas e a medida do comprimento de onda correspondente é possível fazendo-se com que elas incidam sobre um cristal analisador conhecido e medindo-se os ângulos de difração. Com isso é possível a identificação e a quantificação dos elementos presentes na amostra a partir da comparação com padrões apropriados. Vale ressaltar que o material a ser analisado deve estar na forma amorfa para que não ocorra difração e para isto a amostra é fundida com fundentes apropriados e depois resfriada, produzindo-se a pastilha a ser analisada.

3.2.2 – Caracterização Textural

A fim de caracterizar as propriedades texturais dos catalisadores, foi realizada a análise de adsorção física de nitrogênio, utilizando um equipamento Micromeritics ASAP 2010. Esta técnica se baseia na determinação do volume de N₂ adsorvido a diversas pressões relativas na temperatura do nitrogênio líquido, possibilitando a obtenção de diversas informações tais como a área específica (método BET) e distribuição de volume de poros.

As amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 300 °C por 24 h para eliminação da água, resfriadas, pesadas para determinação da massa de catalisador isenta de água, passando-se então para a etapa adsorção de N₂ a 77 K.

3.2.3 – Quimissorção estática de H₂

As análises de quimissorção estática de H₂ foram realizadas com a finalidade de se verificar a dispersão e a área metálica das amostras contendo paládio. As análises foram realizadas em um aparelho ASAP 2000 Q, da Micromeritics.

Os catalisadores foram previamente secos sob vácuo (10⁻⁶ Torr) durante 30 min a 150 °C e posteriormente reduzidos sob fluxo de H₂ puro até 400 °C. Em seguida, a amostra é mantida sob vácuo por 1 h na temperatura final de redução, seguindo-se a quimissorção de H₂ puro a 70 °C. Os experimentos de quimissorção de H₂ foram realizados nas pressões de 50, 80, 100, 120, 160, 200 e 300 Torr. Foram obtidas as isotermas de quimissorção total e reversível, sendo a adsorção irreversível determinada por diferença.

3.2.4 – Redução a temperatura programada (TPR)

A análise de TPR foi realizada a fim de se verificar o grau de redução das amostras, avaliando-se o grau de interação metal-suporte. Essa técnica consiste em submeter o catalisador a uma mistura redutora com um aumento linear de temperatura.

A análise foi realizada na própria unidade de testes catalíticos, utilizando como redutor uma mistura H₂/He (2,04%). Os gases efluentes do reator foram analisados por um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA) acoplado a um computador para aquisição de dados. Foram monitoradas as massas $m/e = 2, 4, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 44$ e 46, afim de que, além do consumo de H₂ ($m/e = 2$), outras possíveis espécies fossem identificadas.

3.2.5 – Dessorção a temperatura programada (TPD)

Esta análise tem a finalidade de avaliar as interações e a força de adsorção entre moléculas sonda apropriadas e a superfície do catalisador.

A unidade para a realização das análises de TPD consiste basicamente de um microreator de vidro aquecido por um forno cuja temperatura é controlada por um programador de temperatura. Os gases efluentes do reator são analisados por um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA), acoplado a um computador para aquisição de dados, que monitora e coleta os dados das massas $m/e = 2, 4, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 44$ e 46). Para os cálculos da quantidade de cada gás desorvido foram feitas as correções levando-se em conta a participação dos fragmentos secundários de um determinado composto na área dos demais, além dos fatores de sensibilidade de cada gás, determinados por meio da injeção de pulsos de uma quantidade conhecida do gás.

3.2.5.1 – TPD de NO e etanol

Previamente à análise de TPD, a amostra foi submetida a um pré-tratamento sob fluxo de He ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$) e aquecimento até $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), mantendo-se a temperatura final por 1 h, a fim de se eliminar água e impurezas adsorvidas no material.

Após o resfriamento até a temperatura ambiente, a amostra foi reduzida com hidrogênio puro ($30 \text{ cm}^3/\text{min}$) na mesma condição de aquecimento do pré-tratamento, seguido de purga com hélio por 30 minutos na temperatura de redução, sendo então resfriada sob fluxo de He até a temperatura ambiente. A adsorção de NO é feita passando-se pelo reator um fluxo de uma mistura 1% NO/He ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$) durante 15 minutos.

No caso da adsorção do etanol, o procedimento de limpeza e redução da amostra é o mesmo, entretanto a inserção do etanol na corrente gasosa se faz pela passagem de um fluxo de He através de um saturador contendo etanol absoluto mantido a temperatura ambiente. A desorção é feita submetendo-se a amostra ao aquecimento até $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) sob fluxo de He ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$). Para os TPD de NO e etanol, as massas de catalisador utilizadas foram de 250 e 50 mg, respectivamente.

3.2.6 – Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura. O acoplamento do equipamento ao microcomputador permite acompanhar as alterações sofridas pela

amostra, adquirindo os dados sob a forma digital. Nesse tipo de equipamento, a velocidade de variação de massa em função da temperatura (dm/dt) é denominada termogravimetria derivativa (DTG). A curva de DTG é muito útil nos casos em que o registro de TG apresenta sobreposições decorrentes do tipo de amostra ou mesmo das condições experimentais.

A análise térmica diferencial (DTA) baseia-se na medida da diferença de temperatura entre a substância estudada e um material de referência, submetidos a uma programação controlada de temperatura.

A análise de TG/DTA foi realizada em um aparelho Rigaku TAS-100, equipado com acessório TG 8110. As amostras analisadas foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/min sob fluxo de uma mistura de N₂ (53 mL/min) e O₂ (4 mL/min). Essa análise permitiu, além de verificar a estabilidade térmica das amostras, comparar a decomposição dos compostos de bário com os dados de literatura, a fim de se identificar que compostos estão presentes.

3.2.7 – Difração de raios-X (DRX)

As fases cristalinas presentes foram identificadas através dos difratogramas de Raios-X. Utilizou-se um aparelho Rigaku modelo Miniflex, com radiação de cobre (CuK α λ =1,5418 Å). Os valores de 2 θ variaram com passo de 0,05° e 1 segundo de contagem por passo.

O valor do tamanho de cristalito é obtido empregando-se a equação de Schereer (equação 3.1) [134],

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\cos(\phi) \cdot L} \quad [3.1]$$

onde k é uma constante que depende da forma do cristalito (assumida 0,893), λ é o comprimento de onda utilizado (1,5418Å), θ é o ângulo de difração escolhido, dado em radianos, e L é a largura do pico à meia altura.

3.2.8 – Espectroscopia de refletância difusa (DRS)

Nesta técnica, a intensidade da luz espalhada em um determinado comprimento de onda a partir de uma camada de sólido de "espessura infinita" (em termos práticos,

cinco milímetros pode ser considerada uma espessura infinita) é comparada com o espalhamento obtido a partir de uma camada de sólido de "espessura infinita" de uma substância de referência não absorvente (branco). A razão entre a intensidade luminosa espalhada do catalisador e da referência é registrada em função do comprimento de onda, dando origem ao espectro de DRS.

As análises de DRS foram realizadas em um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 5, equipado com acessório de refletância difusa "Harrick" de geometria "Praying Mantis". Para tal análise as amostras não sofreram nenhum tipo de tratamento térmico, sendo apenas diluídas numa proporção suporte/amostra igual a três a fim de que o valor de $F(R_{\infty})$ estivesse compreendido entre 0 e 1. A faixa de comprimento de onda analisada foi de 190 a 800 nm e os espectros foram obtidos utilizando a função $F(R_{\infty})$ da teoria de Schuster-Kubelka-Munk (SKM) onde R_{∞} é a razão entre a intensidade da luz refletida da amostra e a intensidade da luz refletida da referência.

3.2.9 – Reação superficial a temperatura programada (TPSR)

Previamente à análise de TPSR, a amostra é submetida a um pré-tratamento sob fluxo de He ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$) até $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), mantendo-se a temperatura final por 1 h, a fim de se eliminar água e impurezas adsorvidas no material. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, a amostra é reduzida com hidrogênio puro ($30 \text{ cm}^3/\text{min}$) na mesma condição de aquecimento do pré-tratamento, seguido de purga com hélio por 30 minutos na temperatura de redução, sendo então resfriada sob fluxo de He até a temperatura ambiente. Em seguida, etanol é adsorvido por meio do fluxo de uma mistura etanol/He, obtida pela passagem de He por um saturador a temperatura ambiente durante 15 minutos. Finalmente, a amostra é aquecida até $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de uma mistura 1% NO/He, mantendo-se a temperatura final por 1 h. Os gases efluentes foram monitorados por um espectrômetro de massa quadrupolar (Balzers, PRISMA), sendo monitoradas as massas $m/e = 2, 4, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 44$ e 46 . A massa de catalisador utilizada no teste foi de 50 mg.

3.3 – Simulação termodinâmica

As simulações termodinâmicas foram realizadas em um programa de equilíbrio químico para sistemas gasosos implementado em linguagem Fortran, desenvolvido no laboratório de modelagem e simulação de processos do PEQ/COPPE/UFRJ. Fornecidas as condições de temperatura, pressão e composição inicial, a rotina implementada minimiza a energia livre de Gibbs total do sistema, sujeito à restrição do balanço de átomos. A minimização da energia livre de Gibbs é realizada pelo método do enxame de partículas [135], sendo empregada a equação do Virial como pacote termodinâmico para o cálculo da energia livre dos compostos.

3.4 – Avaliação catalítica

3.4.1 – Materiais empregados

Os reagentes utilizados foram etanol absoluto (MERCK), com 99,5% de pureza, a mistura 1% NO/He (AGA) e a mistura 5% O₂/He (AGA). Para a preparação dos catalisadores, foram utilizados oxinitrato de zircônio (Acros), acetato de bário (Vetec) e nitrato de paládio amoniacal (Aldrich).

Gás hélio (AGA) na pureza de 99,9% é empregado como gás de arraste para o cromatógrafo e para o arraste de etanol para o reator.

Gás hidrogênio (AGA), com pureza de 99,9% é empregado para a redução dos catalisadores.

Dióxido de carbono (AGA) com pureza de 99,9% é empregado no sistema de criogenia do cromatógrafo.

3.4.2 – Aparato experimental

Os testes empregam um reator de vidro em U cuja temperatura é controlada por um termopar tipo K, associado a um controlador/programador Therma modelo TH 2031, acoplado a um forno de resistências elétricas. A unidade possui um saturador cuja temperatura é controlada por um banho termostático (Cole Parmer, modelo 12101-00). Além disso, o sistema possui um controlador de fluxo digital de gases de quatro canais (Matheson, modelo 8274), sendo utilizado um canal para o H₂, um para o NO, um para

o O₂ e um para o He. O He destinado ao saturador tem sua vazão controlada por uma válvula micrométrica.

A determinação das vazões volumétricas é realizada por um medidor de fluxo tipo bolhometro com o auxílio de um cronômetro.

Para evitar a condensação de etanol, a linha é mantida aquecida a aproximadamente 90 °C com um sistema de resistências, empregando-se um controlador de temperatura COEL modelo HM.

3.4.3 – Análise cromatográfica

A unidade possui um cromatógrafo a gás Varian CP-3900 conectado em linha com detector de condutividade térmica (TCD), além do sistema de criogenia. A separação dos gases se deu a partir da utilização de uma coluna PoraBond-Q (PBQ), com dimensões 50 m-0,32 mm e uma coluna Molsieve 5A (M5A), com dimensões 15 m-0,32 mm.

Os parâmetros para o método são: vazão de gás na coluna de 2 mL/min, temperatura do filamento do TCD 300 °C, temperatura do bloco do TCD 250 °C, range do TCD 0,05. A programação de temperatura aplicada nas colunas cromatográficas é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Programação de temperatura das colunas cromatográficas

Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Tempo de permanência na temperatura (min)	Tempo total (min)
15	—	6	6
35	40	20	31,38
220	40	20	56

Como o sistema consiste de duas colunas e no caso de O₂, N₂ e CO a separação só ocorre na coluna M5A, esses gases foram injetados separadamente a fim de se estabelecer um fator entre as áreas de cada um desses gases em cada coluna, para que a quantificação dos gases esteja normalizada para uma só coluna, no caso a PBQ. Os fatores entre as colunas é apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Fator entre as colunas cromatográficas

Componente	fator
	PBQ/M5A
O ₂	0,4
N ₂	0,38
CO	0,39

O tempo de retenção de cada componente nas colunas é apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Tempo de retenção dos componentes

Composto	Tempo de retenção (min)	
	PBQ	M5A
O ₂	—	0,9
N ₂	—	2,1
CH ₄	2,9	7,6
NO	—	3,4
CO	—	9,0
CO ₂	10,8	33,0
N ₂ O	11,9	32,0
C ₂ H ₄	14,0	—
C ₂ H ₄ O	35,7	—
C ₂ H ₆ O	36,5	—

3.4.4 – Determinação da vazão volumétrica no saturador

A partir de uma relação de equilíbrio termodinâmico líquido-vapor, pode-se determinar a temperatura necessária no saturador para que a corrente de entrada no reator possua a composição desejada de etanol. A relação de equilíbrio empregada foi a equação de Wagner (equação 3.2) [136], descrita por:

$$\ln(P) = C1 + \frac{C2}{C3+T} + C4 \cdot T + C5 \cdot T^2 + C6 \cdot \ln(T) \quad [3.2]$$

A Tabela 3.4 apresenta os valores das constantes da equação de Wagner para o

etanol, bem como a faixa de temperatura na qual a equação é válida.

Tabela 3.4 – Constantes da equação de Wagner [136]

Constantes	Valor
C1	123,912035
C2	-8754,0896
C3	0
C4	0,020198435
C5	0
C6	-18,1
T _{mínima} (°C)	7
T _{máxima} (°C)	97

3.4.5 – Determinação da conversão de NO nas cargas contendo oxigênio

A utilização de oxigênio nas cargas 3 e 4 faz com que o NO não seja detectado pelo sistema cromatográfico, o que impossibilitaria o cálculo da conversão de NO nessas cargas. Assim sendo, utilizou-se um analisador de gases Testo 350, equipado com células eletroquímicas capazes de detectar NO e NO₂. O equipamento foi acoplado na linha de saída de gases do cromatógrafo a gás.

A metodologia utilizada para a quantificação de NO foi a seguinte: como o equipamento possui um sistema de aquisição de dados, foi ajustada no próprio equipamento a aquisição de dados da concentração de NO a cada 30 segundos. A aquisição de dados era iniciada 10 minutos antes da injeção da mistura reacional no cromatógrafo, estendendo-se até 10 minutos após o início da análise cromatográfica, totalizando aproximadamente 40 valores de concentração de NO. Após a aquisição de dados, a entrada de gás do equipamento é bloqueada para que seja feita a purga das células eletroquímicas com ar atmosférico nos intervalos entre as injeções, a fim de que não ocorra acúmulo de NO à medida que as injeções são realizadas, evitando dessa maneira a propagação de erros na medida da concentração de NO.

3.5 – Testes Catalíticos

Todos os testes foram realizados à pressão atmosférica. Previamente ao teste catalítico, a amostra é submetida a um pré-tratamento sob fluxo de He ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$) até $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), mantendo-se a temperatura final por 1 h. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, a amostra é reduzida com hidrogênio puro ($30 \text{ cm}^3/\text{min}$) na mesma condição de aquecimento do pré-tratamento, seguido de purga com hélio por 30 minutos na temperatura de redução.

Para o ajuste das vazões dos reagentes, interrompe-se o fluxo de gás sobre o reator. Depois de atingidas as vazões e a temperatura desejada no saturador, a carga de alimentação é analisada pelo cromatógrafo. Uma vez estabilizada a condição de entrada, a temperatura do reator é aumentada até o valor desejado para o teste e após cerca de 30 minutos iniciava-se a reação.

Os testes de redução de NO por etanol foram estudados em duas condições: uma carga em condições redutoras (carga 1), contendo 0,6 % NO e 0,4 % etanol, utilizando He como diluente e uma carga em condições oxidantes (carga 2), contendo 0,7 % NO, 0,1 % etanol e He como diluente. A vazão total foi $250 \text{ cm}^3/\text{min}$ e massa de catalisador 140 mg. A temperatura da reação foi variada entre 250 e $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para avaliar a influência da presença de oxigênio durante a redução de NO por etanol, os catalisadores foram testados em condições onde a concentração de oxigênio foi variada. As misturas reacionais utilizadas foram: 0,6 % NO, 0,4 % etanol e 0,4 % O_2 (carga 3) e 0,6 % NO, 0,4 % etanol e 0,8 % O_2 (carga 4), além de He como diluente.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Fluorescência de raios-X (FRX)

A Tabela 4.1 apresenta os resultados de fluorescência de raios-X para o suporte e os catalisadores. Verifica-se para o suporte de zircônia uma diferença de 4 % entre o teor nominal e o real, que está relacionado com impurezas presentes no sal precursor de zircônio, principalmente óxido de háfnio, presente num teor de 2%. No caso da amostras contendo paládio, o teor nominal foi alcançado, ao contrário do teor de bário, haja vista que devido à utilização do método de impregnação ao ponto úmido, foram necessárias três impregnações sucessivas para que se atingisse o teor desejado, ocasionando pequenas perdas durante o processo de impregnação.

Tabela 4.1 – Composição química dos catalisadores

amostra	Pd-Ba/ZrO ₂		Pd/ZrO ₂		Ba/ZrO ₂		ZrO ₂	
	nominal	real	nominal	real	nominal	real	nominal	real
Pd	1,0	1,0	1,0	1,0	--	--	--	--
Ba	16	14,3	--	--	16	15,3	--	--
ZrO ₂	83	79,6	99	95,9	84	79,1	100	96

4.2 – Caracterização textural

A fim de se verificar as características texturais dos catalisadores, fez-se a adsorção de N₂ a 77 K. Os perfis das isotermas de adsorção são apresentados na Figura 4.1. Todas as amostras apresentam isotermas do tipo IV, características de materiais mesoporosos, com histerese do tipo H1. Pode-se observar que as amostras contendo bário apresentam menor volume adsorvido, uma vez que ocorre o bloqueio da abertura de poros devido à incorporação do bário.

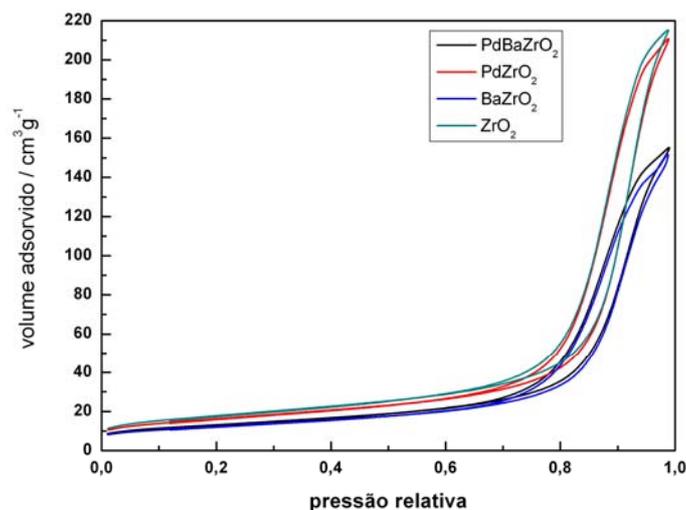


Figura 4.1 – Isoterma de adsorção de N₂ a 77 K

Aliados às isotermas de adsorção, os dados de área BET, volume e diâmetro médio de poros apresentados na Tabela 4.2 permitem concluir que o menor volume adsorvido está relacionado principalmente às perdas de área superficial e volume de poros ocasionado pela incorporação de bário. Além disso, como não há uma modificação significativa do diâmetro médio de poros e no perfil da isoterma de adsorção, fica evidenciado que a adição de bário não promoveu modificações na estrutura porosa dos catalisadores. Observa-se um valor de área superficial semelhante ao observado na literatura (54 m²/g) [133].

Tabela 4.2 – Características texturais

catalisador	área BET (m ² /g)	área microporosa (m ² /g)*	volume de poros (cm ³ /g)†	diâmetro médio de poro (Å)
Pd-Ba/ZrO ₂	47	3,6	0,23	198
Ba/ZrO ₂	44	3,7	0,22	205
Pd/ZrO ₂	58	7,5	0,31	217
ZrO ₂	64	8,5	0,32	203

* - obtida a partir do t-plot; † - volume de poros total

4.3 – Quimissorção estática de hidrogênio

A análise de quimissorção de hidrogênio permite a determinação da dispersão e área metálica da fase ativa paládio. A partir dos dados apresentados na Tabela 4.3, pode-se observar que não há diferenças significativas, seja no valor de dispersão ou de área metálica entre as amostras. Essa pequena variação na dispersão entre as amostras

pode ser atribuída à maneira como o catalisador foi preparado, uma vez que a impregnação do paládio foi feita após a incorporação do bário, justamente no intuito de se reduzir ao máximo o recobrimento da fase ativa pelo promotor.

Tabela 4.3 – Dispersão e área metálica

catalisador	dispersão (%)	área metálica (m ² /g)
Pd-Ba/ZrO ₂	30	1,3
Pd/ZrO ₂	37	1,6

4.4 – Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas apresentados na Figura 4.2 indicam a presença de zircônia monoclinica (JCPDS 37-1484) com tamanho de partícula de 79±3 Å, referente ao plano cristalino (-1 1 1) e bário na forma de BaCO₃ (JCPDS 45-1471), descrito na literatura como uma das espécies mais ativas no processo de armazenamento de NO_x [112].

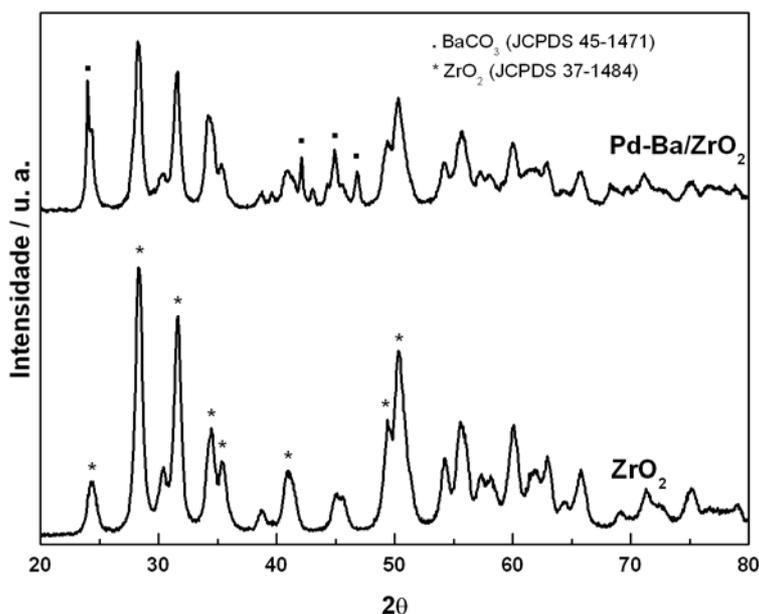


Figura 4.2 – Difratograma das amostras Pd-Ba/ZrO₂ e ZrO₂

4.5 - Espectroscopia de refletância difusa (DRS)

A análise de espectroscopia de refletância difusa das amostras Pd/ZrO₂ e Pd-Ba/ZrO₂ é apresentada na Figura 4.3. Para tal análise, as amostras não sofreram nenhum tipo de tratamento prévio. Pode-se observar uma banda em 410 nm comum a ambas as

amostras, enquanto que em 255 nm a amostra Pd/ZrO₂ apresenta uma outra banda, que no caso da amostra Pd-Ba/ZrO₂ está deslocada para 265 nm.

FEIO *et al.* [137] realizaram um estudo da combustão de butil carbitol sobre catalisadores de paládio suportados em zircônia e observaram bandas em 470, 380 e 247 nm.

De acordo com o trabalho desenvolvido em catalisadores mássicos de paládio por RAKAI *et al.* [138], a banda entre 400 e 470 nm pode ser atribuída à transição *d-d* do óxido de paládio. LOMOT *et al.* [139] também verificaram a presença de tal banda em catalisadores Pd/SiO₂. Ao investigar a redução de NO por CO em catalisadores de paládio, SCHMAL *et al.* [140] observaram uma banda em 416 nm, a qual foi atribuída a existência de cristais de PdO. Além disso, a banda observada em 380 nm é atribuída à presença de água na esfera de coordenação da espécie [Pd(H₂O)₄]²⁺. Por outro lado, a presença da banda em 247 nm está associada à transferência de carga do oxigênio do suporte para os orbitais *d* do paládio [141].

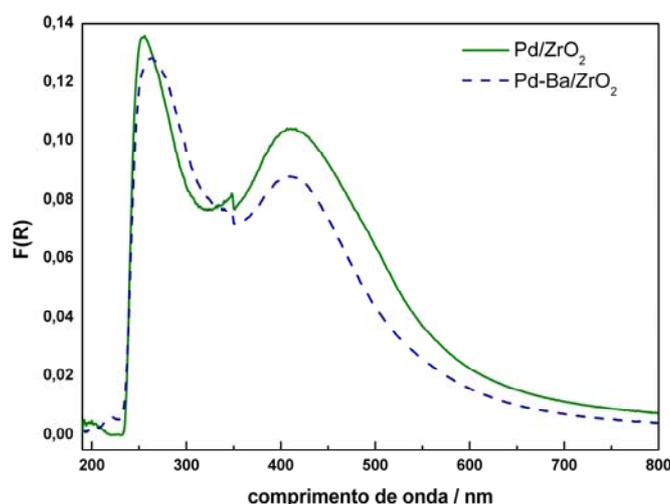


Figura 4.3 – Espectros de DRS das amostras Pd/ZrO₂ (linha contínua) e Pd-Ba/ZrO₂ (linha tracejada)

4.6 – Redução à temperatura programada (TPR)

A análise de redução a temperatura programada foi realizada para todas as amostras. No caso das amostras ZrO₂ e Ba/ZrO₂ não foi verificado nenhum consumo de hidrogênio.

A Figura 4.4 apresenta o perfil de redução da amostra Pd/ZrO₂, onde se observa redução do PdO a temperatura ambiente, com formação de β-hidreto de paládio, que se decompõe a 55 °C. Além disso, foram observadas duas regiões de consumo de H₂ com máximos em 80 °C e 315 °C, resultando num grau de redução de 120 %, indicando que esta amostra apresenta redução total das espécies de paládio presentes. O fato de o grau de redução extrapolar os 100 % pode ser atribuído a erros experimentais.

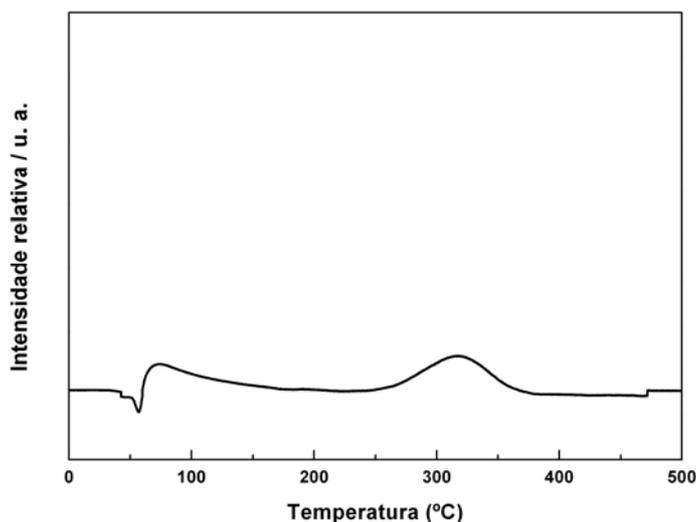


Figura 4.4 – Perfil de redução da amostra Pd/ZrO₂

Em relação à amostra Pd-Ba/ZrO₂ cujo perfil de redução é apresentado na Figura 4.5, não se observou redução a temperatura ambiente, mas é verificado o mesmo consumo de hidrogênio em torno de 300 °C já observado para a amostra Pd/ZrO₂. Além disso, observa-se um grande consumo de H₂ entre 80 e 200°C, resultando num grau de redução em torno de 540 %.

Este consumo excessivo de H₂ poderia indicar o “spillover” de hidrogênio, migrando do metal para o suporte. Para comprovar esse fenômeno procedeu-se da seguinte maneira: terminada a etapa de redução da amostra, esta foi resfriada a temperatura ambiente e submetida a um fluxo de inerte (argônio) sob aquecimento até a temperatura final de redução (500 °C) a uma taxa de 5 °C/min para verificar a possível liberação de H₂. Entretanto, não se observou a liberação do H₂, o que nos leva a descartar essa hipótese.

Uma segunda hipótese seria que o bário poderia estar sendo parcialmente incorporado na rede da zircônia, criando defeitos na estrutura do material. A fim de

esclarecer realmente qual o fenômeno que pode ocorrer, faz-se necessário a utilização de análises *in situ*.

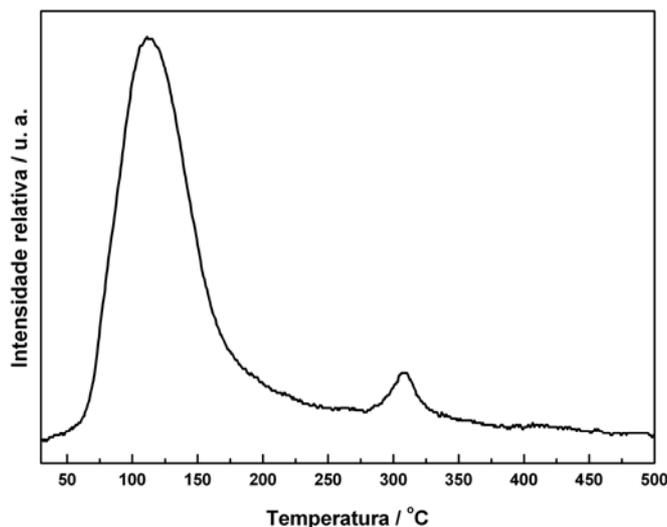


Figura 4.5 – Perfil de redução da amostra Pd-Ba/ZrO₂

4.7 – Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada com a finalidade de se observar a estabilidade térmica das amostras contendo bário e a influência do paládio na modificação da estabilidade térmica. A partir da Figura 4.6 pode-se observar que a amostra Pd-Ba/ZrO₂ apresenta maior estabilidade térmica do que a amostra Ba/ZrO₂. A perda de massa observada até aproximadamente 100 °C está associada à eliminação de água, ocorrendo de forma mais pronunciada na amostra Ba/ZrO₂. Além disso, os dados da análise térmica diferencial (DTA) apresentaram dois picos endotérmicos, um em 715 °C e outro em 815 °C, relacionados à decomposição de diferentes fases de carbonato de bário.

De acordo com o trabalho de PIACENTINI *et al.* [142] em catalisadores Pt-Ba/Al₂O₃, podem ocorrer duas espécies de BaCO₃ com diferentes estabilidades térmicas e capacidades de armazenamento de NO_x. Segundo os autores, a espécie de menor estabilidade térmica seria formada devido a forte interação dessa espécie com a alumina, com temperatura de decomposição entre 400 e 800 °C, que no caso da amostra com 16 % de bário apresentou o máximo de decomposição em torno de 700 °C. A outra fase de BaCO₃, que segundo os autores seria uma fase de maior cristalinidade, apresentou um máximo de decomposição a 876 °C. Além disso, os autores observaram

que para a amostra livre de platina apenas BaCO_3 de baixa estabilidade térmica é formado, considerada pelos autores como a espécie com maior capacidade de armazenamento de NO_x [112].

Comparando-se os dados da literatura com os das amostras analisadas, fica caracterizado que os picos em 715 e 815 °C correspondem ao BaCO_3 de baixa e alta estabilidade térmica, respectivamente.

Vale ressaltar também a diferença entre as amostra $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Ba/ZrO_2 . Enquanto na primeira observa-se apenas a formação da fase de baixa estabilidade térmica, a amostra suportada em zircônia apresenta as duas fases de BaCO_3 . Como há uma grande diferença de área superficial entre os suportes e o teor de bário é o mesmo, além do fato da fase de alta estabilidade térmica ter características de BaCO_3 cristalino, propõe-se que esta fase se forme justamente sobre a camada de BaCO_3 em contato com o suporte, a qual foi previamente identificada por difração de raios-X.

Uma outra diferença está no fato de não se observar a partir dos dados de TGA a presença da fase de baixa estabilidade térmica na amostra $\text{Pd-Ba}/\text{ZrO}_2$, embora seja observada uma pequena perda de massa na faixa de temperatura correspondente, enquanto na amostra descrita na literatura ela se faz presente. Em relação a essa questão a proposta é de que ou tal fase está presente numa fração bem reduzida ou até mesmo ausente. A outra hipótese é a de que o paládio estaria estabilizando esta fase de maneira tal que sua decomposição não é tão evidente.

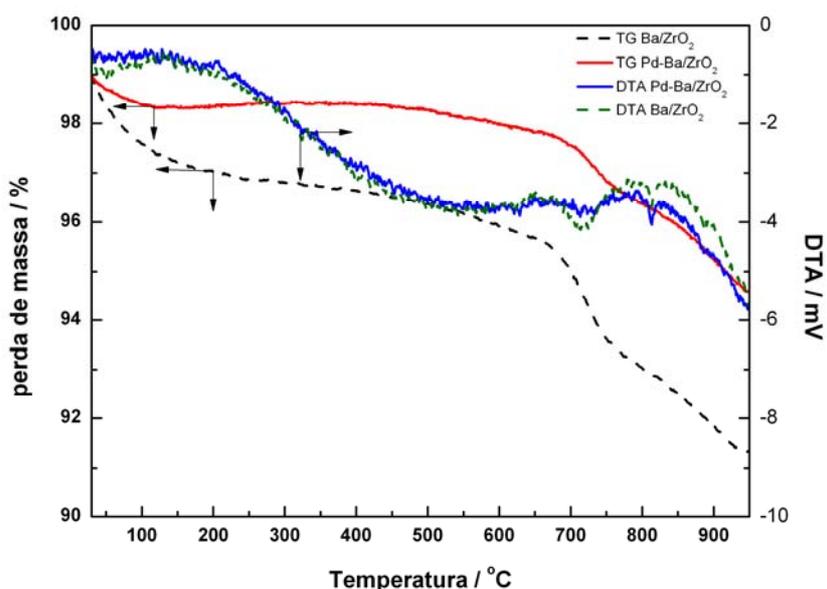


Figura 4.6 – Análise termogravimétrica das amostras $\text{Pd-Ba}/\text{ZrO}_2$ (linha cheia) e Ba/ZrO_2 (linha tracejada)

4.8 – Dessorção a temperatura programada (TPD)

As análises de TPD de NO permitem verificar a força de interação do NO e as espécies dessorvidas nos diferentes catalisadores. Os resultados desta análise foram determinados monitorando-se por meio de um espectrômetro de massas os sinais $m/e = 28$, $m/e = 30$, $m/e = 44$ e $m/e = 46$, correspondente ao N_2 , NO, N_2O e NO_2 , respectivamente. Como o N_2O apresenta fragmentos secundários de sinais $m/e = 28$ e $m/e = 30$, deve-se descontar a influência destes fragmentos para se determinar o que realmente corresponde ao N_2 e ao NO. Para isso, fatores que relacionam a contribuição do sinal $m/e = 44$ para o N_2 e NO foram obtidos a partir da injeção de pulsos de N_2O .

4.8.1 – TPD de NO

A Figura 4.7 apresenta o perfil de dessorção de NO no suporte de zircônia, o qual apresenta apenas a dessorção do NO anteriormente adsorvido a temperatura ambiente, com o máximo de dessorção em 387 °C. Isso indica que o suporte não promove nenhuma reação, tal como o desproporcionamento do NO.

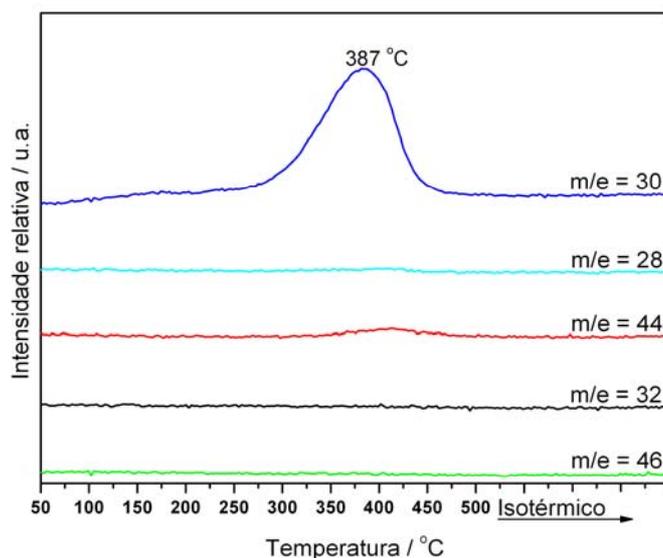


Figura 4.7 – Perfil do TPD de NO em ZrO₂

No caso da amostra Ba/ZrO₂, o perfil apresentado na Figura 4.8 revela duas regiões de dessorção do NO. Pode-se observar um deslocamento na temperatura de dessorção de NO associado à zircônia em torno de 465 °C, com um perfil mais

alargado, o que pode estar relacionado a um efeito conjunto resultado de uma maior interação entre o suporte e o NO e a criação de um novo sítio de adsorção devido à incorporação de bário no sistema. Além disso, observa-se uma outra região de dessorção de NO em torno de 150 °C, o que poderia indicar outro novo sítio de adsorção de NO na amostra. Essa modificação no perfil de adsorção de NO devido à incorporação de bário pode estar relacionada com a formação das espécies nitrito ligadas linearmente ou em ponte, descritas por Sedlmair e colaboradores [113]. Observa-se também a modificação no sinal $m/e = 44$, resultado da formação de N_2O devido ao desproporcionamento do NO, conforme ilustrado pelas equações 4.1-4.4:

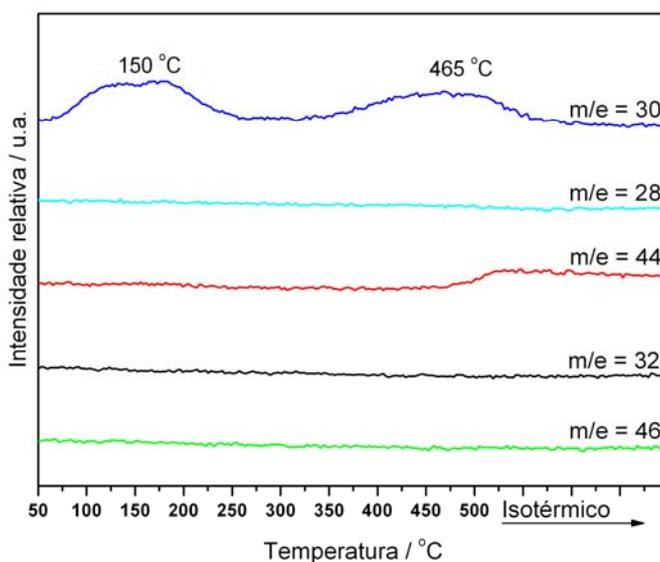


Figura 4.8 – Perfil do TPD de NO em Ba/ZrO₂

A Figura 4.9 apresenta o perfil de dessorção da amostra Pd/ZrO₂, onde se observa a dessorção simultânea de N₂ e NO entre 220 e 230 °C, onde se evidencia a adsorção dissociativa do NO, resultando na formação de N₂ devido à presença do paládio e uma região de dessorção de NO na mesma faixa de temperatura do suporte. Tal comportamento pode ser descrito a partir das equações 4.1-4.2 e 4.5-4.6:

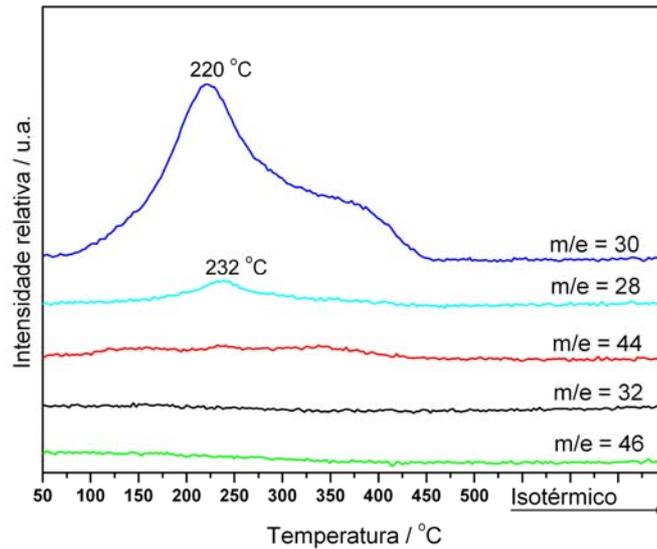
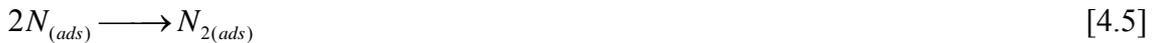


Figura 4.9 – Perfil do TPD de NO em Pd/ZrO₂

O perfil de dessorção de NO do catalisador Pd-Ba/ZrO₂, conforme apresentado na Figura 4.10, apresenta uma formação de N₂ bem mais pronunciada do que a amostra Pd/ZrO₂, porém a uma temperatura mais elevada. Na região entre 180 e 226 °C pode-se observar a ocorrência tanto do desproporcionamento do NO quanto a formação de N₂, ao passo que na região de 330 °C a formação de N₂ alcança seu máximo, sucedida pela contínua dessorção de NO até 500 °C.

Quando comparada com a amostra Pd/ZrO₂, se observa maior capacidade de formação de N₂, embora isso ocorra a uma temperatura aproximadamente 100 °C mais elevada, indicando que a adição de bário promove modificações eletrônicas ou estruturais no paládio e possivelmente outros sítios ou formas de adsorção para o NO, criando um ambiente mais favorável para que o paládio promova a adsorção dissociativa do NO. Além disso, a dessorção de NO a temperatura mais elevada indica uma maior interação com o catalisador. Essa maior capacidade de formação de N₂ também poderia ser compreendida a partir da análise de redução com programação de temperatura, apontando para o fato de que a interação entre paládio e bário faria com

que o paládio estivesse presente predominantemente na forma metálica, o que favoreceria a formação de nitrogênio.

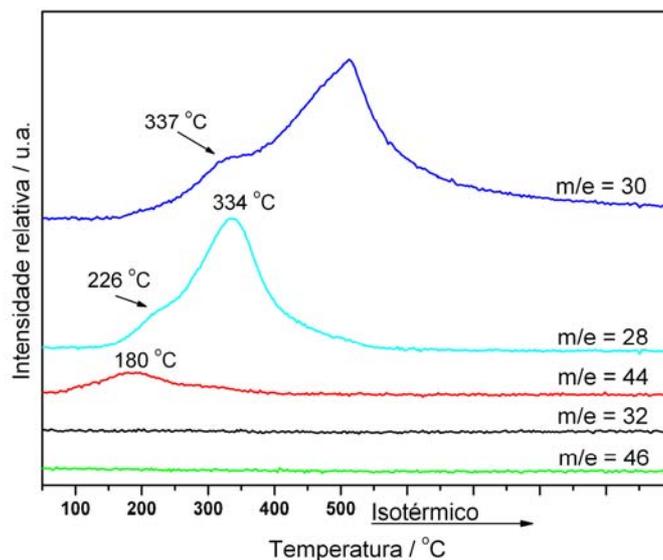


Figura 4.10 – Perfil do TPD de NO em Pd-Ba/ZrO₂

4.8.2 – TPD de etanol

A Figura 4.11 apresenta o perfil de dessorção de etanol no suporte de zircônia. Pode-se observar em torno de 100 °C a dessorção de etanol fracamente adsorvido ($m/e = 31$), enquanto que na região de 350 °C observa-se a formação de acetaldeído ($m/e = 29$) e H₂ ($m/e = 2$) devido à desidrogenação do etanol e etileno ($m/e = 27$) como produto de desidratação do etanol. Além disso, deve ser levado em consideração que o sinal $m/e = 28$ também corresponde ao etileno, o qual é monitorado a partir do seu principal fragmento secundário ($m/e = 27$).

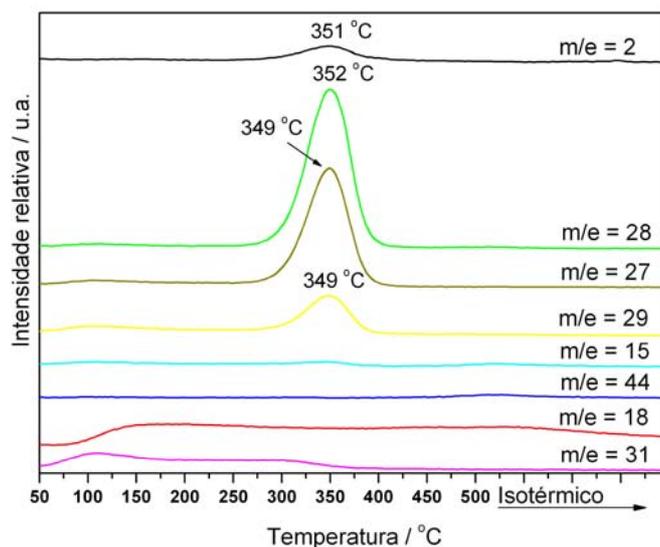


Figura 4.11 – Perfil do TPD de etanol em ZrO₂

O perfil do TPD de etanol da amostra Ba/ZrO₂ apresentado na Figura 4.12 é semelhante ao do suporte, porém as intensidades dos sinais relativos acetaldeído e etileno são bem menores quando comparados aos do suporte, o que está relacionado à ocupação da superfície do suporte pelo bário, alterando assim a influência dos sítios ácidos, responsáveis diretos pela desidratação e desidrogenação do etanol, como observado por Roseno e colaboradores [143]. Observa-se ainda que enquanto o sinal correspondente ao H₂ praticamente não se desloca, os sinais $m/e = 28$ e $m/e = 27$ sofrem um deslocamento em conjunto, uma vez que ambos estão associados ao etileno.

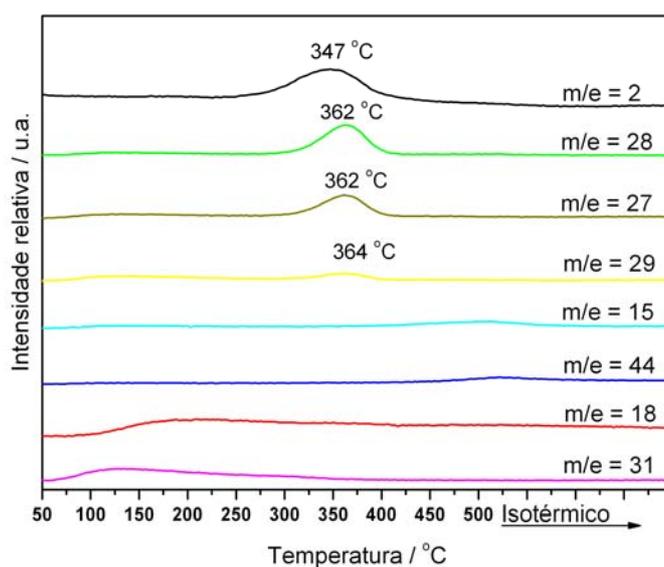


Figura 4.12 – Perfil do TPD de etanol em Ba/ZrO₂

No caso da amostra Pd/ZrO₂, o perfil do TPD de etanol apresentado na Figura 4.13 apresenta um comportamento bem distinto do suporte. Enquanto na zircônia se observa apenas uma região bem definida em torno de 350 °C com sinais característicos da desidrogenação e desidratação do etanol, a adição de paládio provoca uma modificação tanto na temperatura quanto no perfil de dessorção dos produtos. A aproximadamente 220 °C se observa predominantemente a dessorção de H₂, acompanhada de pequenas modificações nos perfis de CO e acetaldeído, sugerindo que nessa região a adição de paládio favorece a abstração de hidrogênio do etanol e a possível ligação dessas espécies hidrogênio adsorvidas entre si ou até mesmo a reação entre espécies hidrogênio provenientes do etanol com hidroxilas superficiais do suporte, enquanto que as espécies etóxi permaneceriam adsorvidas na amostra. Além disso, pode estar ocorrendo a decomposição do etanol, caracterizada pela modificação nos perfis dos sinais $m/e = 28$ e $m/e = 15$. Na região em torno de 430 °C, parte dessas espécies que permaneceram adsorvidas é dessorvida na forma de acetaldeído, conforme indicado pela modificação no perfil do sinal $m/e = 29$, enquanto outra parte resulta na formação de CO, conforme descrito pela equação 4.10. A liberação de H₂ pode estar associada ao mecanismo de eliminação seqüencial de hidrogênio descrito nas equações 4.7 a 4.9. De acordo com o trabalho de Bi e colaboradores [144], tal comportamento pode ser descrito a partir das seguintes reações:

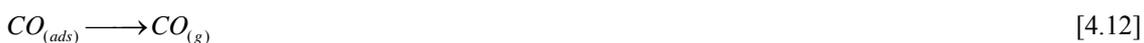
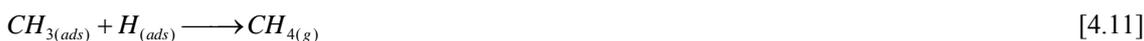
(1) eliminação seqüencial de hidrogênio



(2) clivagem da ligação C-C



(3) formação dos produtos



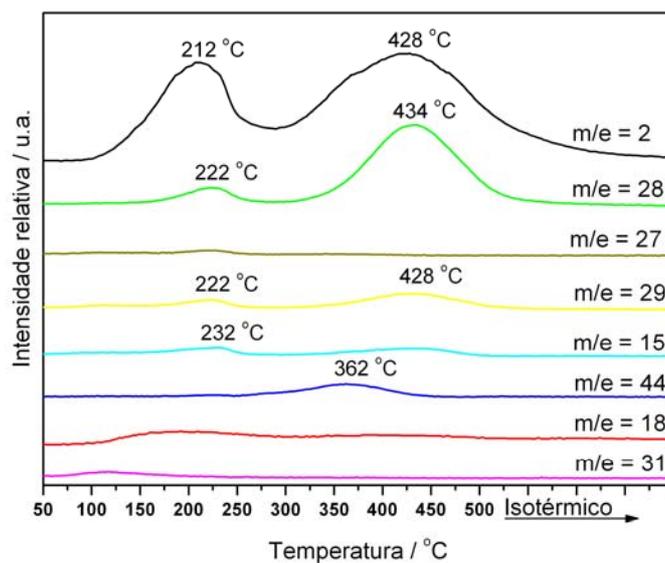


Figura 4.13 – Perfil do TPD de etanol em Pd/ZrO₂

A Figura 4.14 apresenta o perfil de TPD de etanol do catalisador Pd-Ba/ZrO₂, onde se observa em 166 °C apenas a liberação de H₂, que poderia ser compreendida a partir do mecanismo anteriormente descrito [144], no qual espécies H_(ads) se combinariam para a formação do H₂, ao passo que as espécies etóxi permanecem adsorvidas. A partir de 312 °C se observa juntamente com a liberação de hidrogênio a formação de metano, resultado da combinação entre radicais metila e hidrogênio adsorvidos na superfície do catalisador. A espécie metila é resultado da quebra da seguinte espécie: $CH_3CO_{(ads)} \longrightarrow CH_3_{(ads)} + CO_{(ads)}$ (equação 4.10). Isso também explicaria a formação de CO ($m/e = 28$) a 390 °C. A formação de CO₂ ($m/e = 44$) pode estar relacionada à oxidação de parte do metano, tendo em vista que o aumento da intensidade do sinal relativo ao CO₂ e a redução no sinal do metano ($m/e = 15$) ocorre na mesma faixa de temperatura. Enquanto isso, a formação de acetaldeído ($m/e = 29$) a 385 °C devido à desidrogenação do etanol provoca uma pequena modificação no sinal ($m/e = 2$) em razão da formação liberação de hidrogênio durante o processo de desidrogenação.

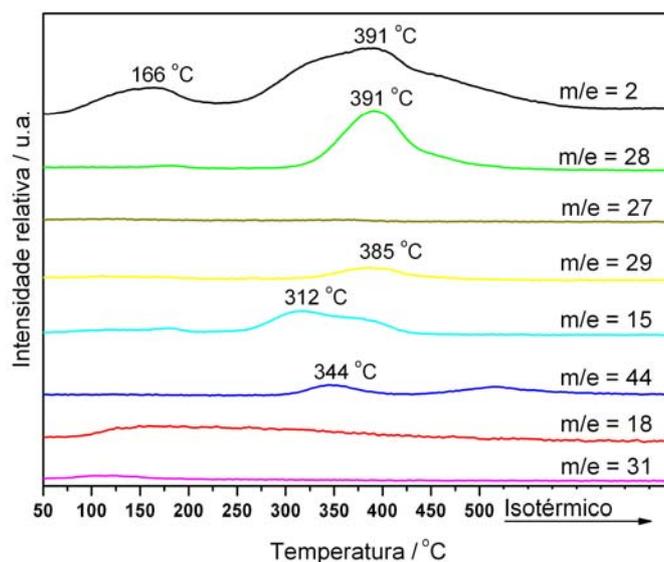


Figura 4.14 – Perfil do TPD de etanol em Pd-Ba/ZrO₂

4.9 – Reação superficial a temperatura programada (TPSR)

Previamente às análises de TPSR, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento sob fluxo de He e reduzidas com hidrogênio. Em seguida, etanol foi adsorvido a temperatura ambiente, seguido de aquecimento até 500 °C a uma taxa de 20 °C/min sob o fluxo de uma mistura 1% NO/He, conforme descrito anteriormente na seção 3.2.9.

O TPSR da amostra ZrO₂ é apresentado na Figura 4.15, onde se pode observar a dessorção de NO em torno de 150 °C e o consumo do mesmo na faixa entre 300 e 450 °C, acompanhado da modificação no perfil do sinal $m/e=28$ e uma pequena modificação no sinal $m/e=44$. Como o sinal $m/e=28$ pode ser atribuído tanto ao CO quanto ao N₂, a análise dos fragmentos secundários $m/e=12$ (carbono) e $m/e=14$ (nitrogênio) torna-se necessária para se determinar qual é a espécie em questão. Sendo assim, fica evidenciado que o sinal $m/e=28$ na faixa de temperatura analisada corresponde ao CO.

Apesar de o fragmento secundário $m/e=14$ não apresentar modificações no seu perfil na região analisada, a formação de uma pequena quantidade de N₂ não pode ser descartada, tendo em vista o consumo de NO nessa faixa de temperatura. Uma outra hipótese seria o desproporcionamento do NO.

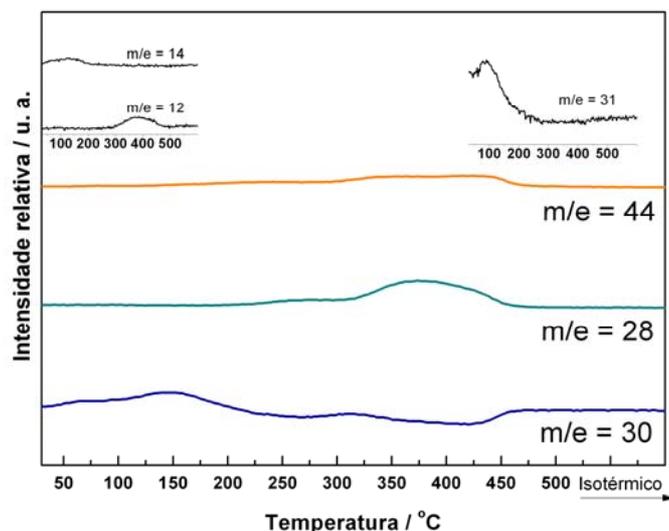


Figura 4.15 – Perfil do TPSR da amostra ZrO₂

A Figura 4.16 apresenta o perfil de TPSR para a amostra Ba/ZrO₂. Observa-se entre 100 e 150 °C o consumo de NO ($m/e = 14$) ao mesmo tempo em que se observa a dessorção de etanol, o que pode indicar a ocupação pelo NO de parte dos sítios que ora estavam ocupados pelo etanol adsorvido. Observa-se ainda que o sinal $m/e = 28$ não apresenta uma modificação tão pronunciada em seu perfil como na amostra de ZrO₂.

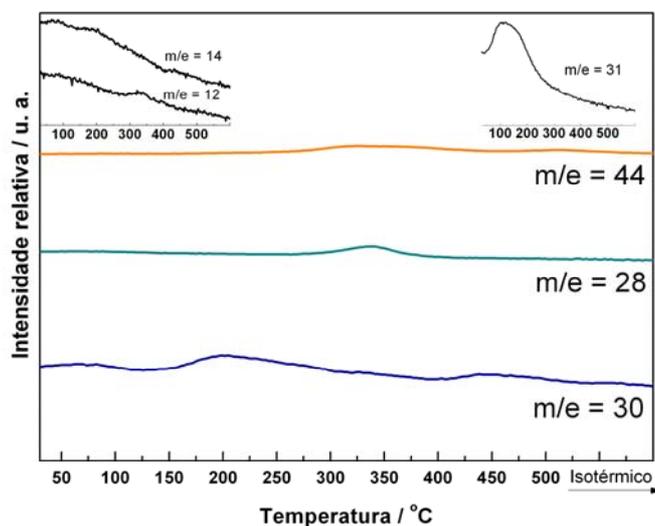


Figura 4.16 – Perfil do TPSR da amostra Ba/ZrO₂

No caso da amostra Pd/ZrO₂, o perfil de TPSR apresentado na Figura 4.17 apresenta duas regiões distintas. Na região em torno de 200 °C observa-se o consumo de NO e a modificação no perfil do sinal $m/e = 44$. Como apenas o fragmento secundário

$m/e = 14$ apresenta modificações nessa região, conclui-se que a espécie em questão é o N_2O , caracterizando assim o desproporcionamento de NO. Enquanto isso, na faixa de temperatura entre 300 e 400 °C o consumo de etanol ($m/e = 31$) e a modificação do perfil do sinal $m/e = 44$ juntamente com o sinal $m/e = 12$ indicam que está ocorrendo principalmente a oxidação do etanol. O consumo de NO ($m/e = 30$) e a modificação do sinal associado ao N_2 ($m/e = 28$) indicam a redução de parte do NO. Além disso, a modificação do sinal ($m/e = 44$) pode estar associada ao desproporcionamento do NO, tendo em vista que nessa região o sinal do fragmento secundário correspondente ao nitrogênio ($m/e = 14$) apresenta modificação no perfil.

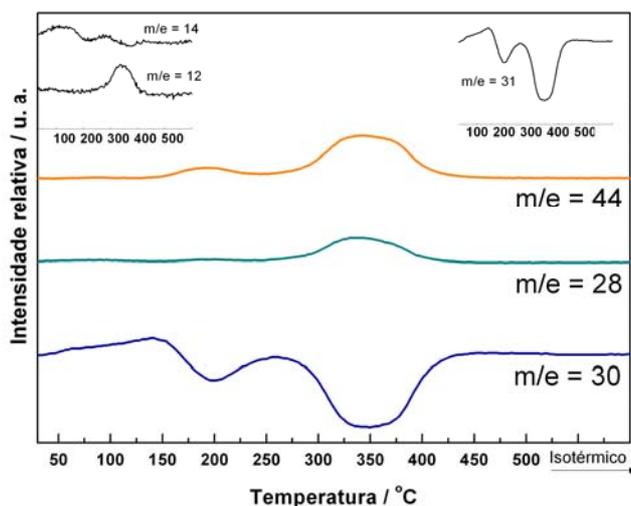


Figura 4.17 – Perfil do TPSR da amostra Pd/ZrO₂

A partir da análise da Figura 4.18 pode-se observar que no caso da amostra Pd-Ba/ZrO₂ existe uma região bem definida, na qual há a ocorrência tanto da oxidação do etanol quanto a formação de N_2 , tendo em vista que ambos os fragmentos secundários apresentam modificações significativas em seus perfis.

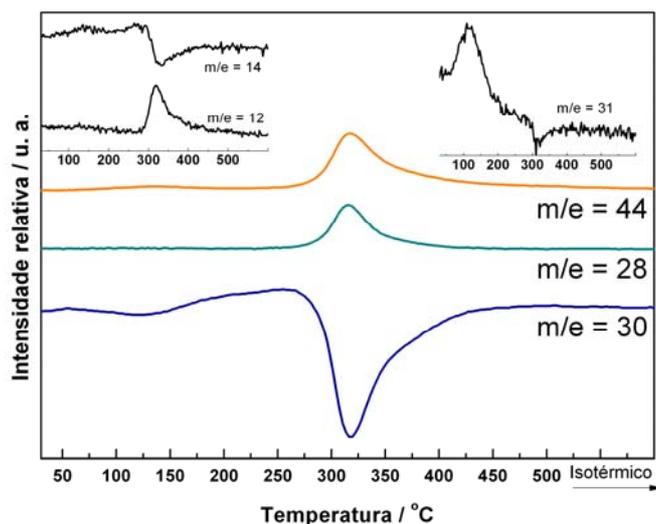


Figura 4.18 – Perfil do TPSR da amostra Pd-Ba/ZrO₂

4.10 – Simulação termodinâmica

As análises de simulação termodinâmica foram realizadas com base nas cargas utilizadas nos testes catalíticos, a fim de se verificar quais seriam as composições de equilíbrio de cada carga reagente dentro de uma ampla faixa de temperatura.

De acordo com a Figura 4.19 a simulação da carga 1 (0,6 % NO + 0,4 % etanol) pode ser dividida em duas regiões: entre 25 e 150 °C sugere-se que estejam ocorrendo as reações de oxidação total do etanol e redução de NO (equação 4.15), a decomposição do etanol (equação 4.16) e a metanação do CO formado na reação de decomposição (reação 4.17). A partir de 200 °C sugere-se que estejam acontecendo, além da oxidação do etanol e redução do NO, a formação de CO e H₂ a partir da reação do CH₄ com CO₂ (equação 4.18) e H₂O (equação 4.19).



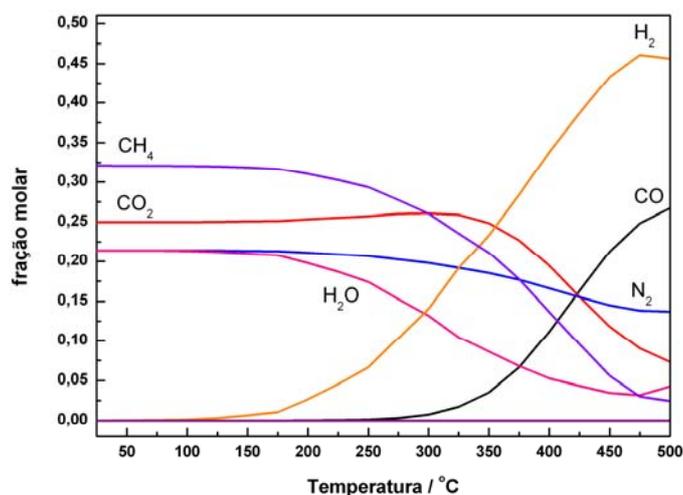


Figura 4.19 – Simulação termodinâmica da carga 1 (0,6 % NO + 0,4 % etanol)

No caso da carga 2 (0,7 % NO + 0,1 % etanol) as composições de equilíbrio apresentadas na Figura 4.20 indicam a ocorrência da redução do NO juntamente com a oxidação total do etanol, além de uma pequena fração de CO, provavelmente devido à oxidação parcial. Além disso, a 350 °C se observa a oxidação de parte do CO e NO.

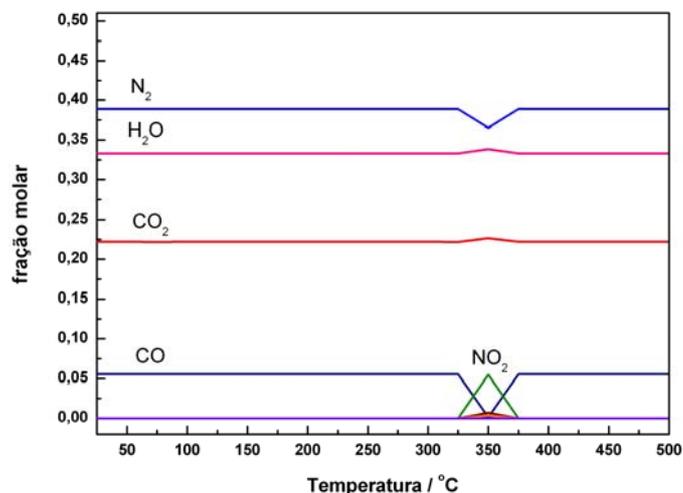


Figura 4.20 – Simulação termodinâmica da carga 2 (0,7 % NO + 0,1 % etanol)

De acordo com a Figura 4.21, a simulação da carga 3 (0,6 % NO + 0,4 % etanol + 0,4 % O₂) apresenta entre 25 e 150 °C a formação de H₂O, CO₂, N₂ e CH₄, indicando a ocorrência da redução do NO pelo etanol (equação 4.15) e a decomposição do etanol (equação 4.16), a qual resultaria na formação de CH₄, CO e H₂. O fato de tanto CO quanto H₂ não serem observados é um indicio da ocorrência simultânea da metanação do CO (equação 4.17).

A partir de 200 °C, além da reação de oxidação do etanol e redução do NO e a reação de decomposição do álcool, estaria ocorrendo a reação de reforma a vapor do metano, justificando a redução simultânea das frações molares da H₂O e CH₄, o aumento significativo na fração molar de hidrogênio.

Além disso, a formação de CO a partir de 300 °C pode estar associada à reforma a vapor do etanol (equação 4.20), enquanto que o pequeno aumento na fração de CO₂ em torno de 350 °C pode estar relacionado à ocorrência da reação de shift (equação 4.21).

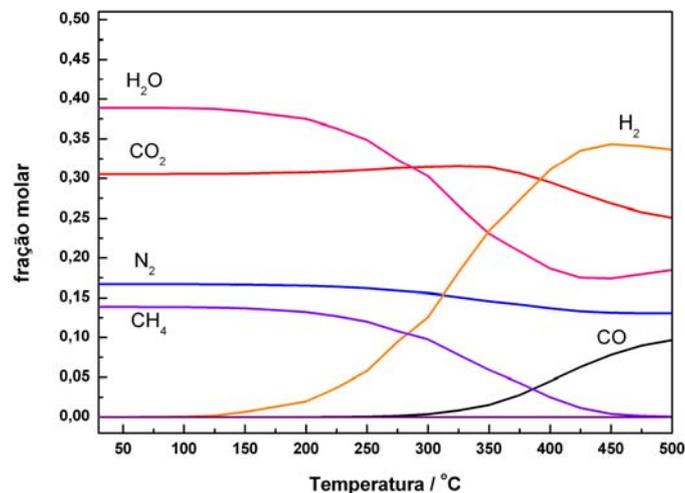


Figura 4.21 – Simulação termodinâmica da carga 3 (0,6 % NO + 0,4 % etanol + 0,4 % O₂)

No caso da carga 4 (0,6 % NO + 0,4 % etanol + 0,8 % O₂), a Figura 4.22 indica apenas a ocorrência da redução do NO pelo etanol (equação 4.15). Além disso, as modificações nos perfis da H₂O e H₂ indicam a reforma a vapor do CH₄ (equação 4.22).



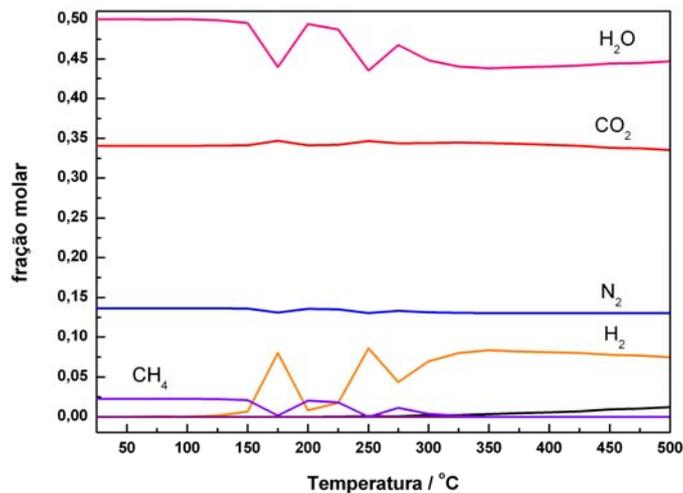


Figura 4.22 – Simulação termodinâmica da carga 4 (0,6 % NO + 0,4 % etanol + 0,8 % O₂)

4.11 – Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados nas amostras ZrO₂, Ba/ZrO₂, Pd/ZrO₂ e Pd-Ba/ZrO₂ a partir de quatro misturas reacionais, a fim de se avaliar como a composição da carga e a presença de oxigênio influenciam a redução de NO_x por etanol.

Tomando como base a reação de redução de NO_x por etanol $6NO + C_2H_5OH \longrightarrow 3N_2 + 2CO_2 + 3H_2O$ cuja relação molar, foram escolhidas duas cargas sem oxigênio: carga 1 (0,6 % NO + 0,4 % etanol) cuja relação $NO/C_2H_5OH = 1,5$ (reduzora), enquanto a carga 2 apresenta a relação $NO/C_2H_5OH = 7$ (oxidante). Enquanto isso, a composição das cargas contendo oxigênio foi baseada na reação: $2NO + C_2H_5OH + 2O_2 \longrightarrow N_2 + 2CO_2 + 3H_2O$. As cargas 3 e 4 apresentam a mesma porcentagem de NO e etanol da carga 1, com o acréscimo de 0,4 % e 0,8 % de O₂, respectivamente.

As temperaturas utilizadas nos testes catalíticos foram baseadas nos dados de TPD, TPSR e em testes preliminares com a carga 1 para a mostra Pd-Ba/ZrO₂. Tais testes foram realizados entre 250 e 400 °C, com intervalos de 50 °C, sendo escolhidas para os testes catalíticos as temperaturas de 250, 300 e 350 °C. A temperatura de 400 °C não foi utilizada nos testes uma vez que os resultados preliminares não apresentaram diferenças significativas quando comparados aos observados a 350 °C.

Além disso, foram realizados testes adicionais com cargas compostas somente por etanol ou NO nas mesmas condições utilizadas nos testes catalíticos, a fim de se observar o comportamento de cada reagente individualmente em cada catalisador.

A análise da carga 1 é apresentada na Tabela 4.4. Pode-se observar que o suporte não promove a conversão de NO, estando assim de acordo com os dados de TPD de NO (Figura 4.7) e TPSR (Figura 4.15), que indicaram apenas a dessorção do NO na faixa de temperatura do teste catalítico. A conversão de etanol a 250 e 300 °C é baixa, com a formação de acetaldeído como único produto a 250 °C, ao passo que a 300 °C se observa a formação de uma fração significativa de etileno. A 350 °C a conversão de etanol apresenta um aumento considerável, sendo formado principalmente etileno, resultante da desidratação do etanol, além de uma pequena fração de acetaldeído e CO₂. A distribuição de produtos está de acordo com os dados de TPD de etanol (Figura 4.11), que indicam apenas a formação de acetaldeído e etileno.

Quando se compara a amostra Ba/ZrO₂ com o suporte, se observa uma pequena redução na conversão de etanol, além da menor seletividade a acetaldeído e etileno, uma vez que a adição de bário resulta no recobrimento de parte da superfície do suporte, desfavorecendo a desidrogenação e desidratação do etanol, confirmando o comportamento observado durante a análise de TPD de etanol (Figura 4.12), passando a ser favorecida a oxidação total do etanol. Apenas a 350 °C é observada a conversão de NO, com alta seletividade a N₂O, formado a partir do desproporcionamento do NO, além da alta seletividade do etanol a etileno e CO₂, com pequenas frações de CO e acetaldeído.

A amostra Pd/ZrO₂ apresenta baixa conversão de NO a 250 °C, com alta seletividade a N₂O. A 300 e 350 °C observa-se um aumento sensível tanto da conversão de etanol quanto de NO, acompanhado do aumento da seletividade a N₂. Além disso, observa-se o desfavorecimento da formação de acetaldeído, além da redução na formação de CO com o aumento da temperatura. As espécies contendo carbono presentes em maior quantidade são CH₄ e CO₂. Nesse caso a adição de paládio favorece a dissociação do NO (equações 4.1, 4.2, 4.5 e 4.6), enquanto que o favorecimento da formação de CO₂ pode estar associado à reação do CO com o oxigênio adsorvido (equação 4.13), além da reação do CO com hidroxilas do suporte (equação 4.23).



Em relação à amostra Pd-Ba/ZrO₂, pode-se observar que a interação entre o paládio e o bário promove a conversão total de NO e o aumento considerável na seletividade a N₂. Esse comportamento pode ser análogo ao observado no trabalho de Skoglundh e colaboradores [88], onde o bário atuaria na redução do efeito inibidor causado pela presença de hidrocarbonetos no processo de adsorção de NO. Além disso, os dados de TPD de NO (Figura 4.10) indicam que a adição de bário promove a decomposição do NO. O etanol também apresenta aumento na conversão, com um perfil de seletividade direcionado à formação cada vez mais pronunciada de CH₄, além da formação de CO₂, uma pequena fração de CO e a ausência de acetaldeído a partir de 300 °C.

Os dados da simulação termodinâmica indicam a conversão total tanto do etanol quanto do NO, com seletividade total a N₂ e para os compostos contendo carbono 56% de CH₄ e 44% de CO₂. Como a amostra Pd-Ba/ZrO₂ é a que está mais próxima da condição de equilíbrio, principalmente a 300 e 350 °C, enquanto as demais amostras estão bem distanciadas dessa condição, isso demonstra a capacidade da amostra Pd-Ba/ZrO₂ em promover o maior grau de redução possível, que é a condição de equilíbrio.

Outro ponto importante indicado pelos dados de simulação termodinâmica é a formação de hidrogênio, o qual não é apresentado nos resultados de teste catalítico devido à dificuldade para sua quantificação, tendo em vista que o gás de arraste utilizado no sistema cromatográfico (He) possui condutividade térmica próxima a do hidrogênio. Nesse caso, a eventual presença do hidrogênio seria mais um fator para explicar o bom desempenho dos catalisadores contendo paládio. Conforme observado por Zhang e seus colaboradores [122], a presença de hidrogênio favorece a formação de várias espécies, dentre elas acetato, considerada ativa na reação com NO. Mello e colaboradores [125] também indicam que a presença das espécies acetato é extremamente importante na redução de NO, que ocorreria na interface metal-suporte.

Tabela 4.4 – Conversão e seletividade para a carga 1 (0,6 % NO + 0,4 % etanol)

Catalisador	Temperatura (°C)	X _{NO} (%)	S _{N₂} (%)	X _{etanol} (%)	Seletividade para espécies de carbono (%)				
					CO	acetal	C1	C2	CO ₂
Pd-Ba/ZrO ₂	250	100	48	77	1	3	57	0	39
	300	100	94	98	1	0	66	0	33
	350	100	100	100	1	0	77	0	22
Pd/ZrO ₂	250	18	22	41	21	5	65	0	9
	300	96	50	77	9	1	64	0	26
	350	100	71	96	10	0	51	1	38
Ba/ZrO ₂	250	0	0	10	0	69	0	0	31
	300	0	0	11	0	44	0	0	56
	350	17	18	55	8	3	0	54	35
ZrO ₂	250	0	0	14	0	100	0	0	0
	300	0	0	18	0	65	0	35	0
	350	0	0	73	0	6	0	84	10

X_{NO} – conversão de NO; S_{N₂} – seletividade a N₂; X_{etanol} – conversão de etanol; acetal – acetaldeído; C1 – metano; C2 – etileno

A Tabela 4.5 apresenta os dados de conversão e seletividade em relação à carga 2. A amostra ZrO₂ não converte NO em nenhuma das temperaturas analisadas, sendo também nula a conversão de etanol a 250 °C. A 300 e 350 °C a conversão de etanol é baixa, com a formação de acetaldeído e CO₂ a 300 °C, provenientes da desidrogenação e oxidação total, respectivamente. A 350 °C os principais produtos são acetaldeído e etileno, este produzido a partir da desidratação do etanol, além da redução na formação de CO₂.

Ao se comparar a amostra Ba/ZrO₂ com o suporte, observa-se que a adição do promotor favoreceu principalmente a oxidação total do etanol, daí o aumento na conversão. A 250 e 300 °C observa-se a redução na formação de acetaldeído com o aumento da temperatura, sendo o CO₂ o produto principal. Já a 350 °C ocorre uma mudança na distribuição dos produtos, com alta seletividade a CO, além da formação de etileno. Em relação ao NO, mesmo apresentando seletividade total a N₂ a 350 °C, a conversão é baixa em toda a faixa de temperatura analisada.

Ao se analisar os resultados dos testes da amostra Pd/ZrO₂ observa-se a conversão total de etanol em todas as temperaturas analisadas, tendo como produtos CH₄ e CO₂, sendo este o produto predominante à medida que a temperatura é elevada. A conversão de NO aumenta conforme se aumenta a temperatura, entretanto a seletividade a N₂ é reduzida.

A amostra Pd-Ba/ZrO₂ apresenta conversão total de etanol e a seletividade dos produtos contendo carbono é semelhante a da amostra Pd/ZrO₂. A conversão de NO a 250 °C é mais elevada do que na amostra Pd/ZrO₂, mas a seletividade a N₂ continua baixa. Em 300 °C o comportamento entre as duas amostras contendo paládio é praticamente o mesmo, ao passo que a 350 °C, apesar da maior seletividade a N₂, observa-se a redução na conversão de NO.

Apesar de a conversão de etanol nas amostras contendo paládio ser total, a conversão de NO não é tão alta quanto na carga 1, uma vez que nessa carga o etanol é o componente limitante. Daí o fato de tanto a conversão de NO quanto a seletividade a N₂ serem inferiores quando comparados com a carga 1, indicando que a presença do etanol em excesso é importante para o processo de redução de NO_x.

Além disso, os dados de simulação termodinâmica indicam que na condição de equilíbrio ocorre a conversão total de NO e etanol, com seletividade total a N₂ e CO₂, o que não foi observado em nenhum catalisador, seja qual for a temperatura, indicando que nessa composição gasosa nenhum dos catalisadores é capaz de atingir a capacidade máxima de redução de NO_x.

Tabela 4.5 – Conversão e seletividade para a carga 2 (0,7 % NO + 0,1 % etanol)

Catalisador	Temperatura (°C)	X _{NO} (%)	S _{N2} (%)	X _{etanol} (%)	Seletividade para espécies de carbono (%)				
					CO	acetal	C1	C2	CO ₂
Pd-Ba/ZrO ₂	250	36	43	100	0	0	64	0	36
	300	57	40	100	0	0	47	0	53
	350	57	55	100	0	0	25	0	75
Pd/ZrO ₂	250	12	50	100	0	0	80	0	20
	300	55	40	100	0	0	50	0	50
	350	73	35	100	0	0	22	0	78
Ba/ZrO ₂	250	1	1	66	0	32	0	0	68
	300	5	48	57	0	14	0	0	86
	350	7	100	100	64	0	0	36	0
ZrO ₂	250	0	0	0	0	0	0	0	0
	300	0	0	5	0	54	0	0	46
	350	0	0	18	0	45	0	39	16

X_{NO} – conversão de NO; S_{N2} – seletividade a N₂; X_{etanol} – conversão de etanol; acetal – acetaldeído; C1 – metano; C2 – etileno

A Tabela 4.6 apresenta a análise da carga 3. A amostra ZrO₂ apresenta baixa conversão de NO, com seletividade total a N₂O. A conversão de etanol também é baixa a 250 e 300 °C, com seletividade total a acetaldeído. A 350 °C, o aumento na conversão

de etanol é acompanhado da redução na formação de acetaldeído, com a formação etileno, CO_2 e CH_4 .

A amostra Ba/ZrO_2 apresenta modificações significativas quando comparada à amostra ZrO_2 somente a 300 e 350 °C. Apesar de a conversão de etanol ser semelhante nas duas amostras, a adição de bário promove principalmente a redução da seletividade a acetaldeído e o aumento de CO_2 . Em relação ao NO, observa-se baixa conversão a N_2 .

Em relação à amostra Pd/ZrO_2 , a adição de paládio promove alta conversão de etanol e NO, entretanto a seletividade a N_2 é baixa. Em relação aos produtos contendo carbono, CO e acetaldeído são observados somente a 250 °C, ao passo que a 300 e 350 °C se observa apenas a formação de CH_4 e CO_2 , sendo este produzido em quantidades cada vez maiores à medida que se aumenta a temperatura de reação.

A amostra Pd-Ba/ZrO_2 apresenta diferenças significativas em relação à Pd/ZrO_2 apenas a 250 °C, com a conversão de NO bem maior, entretanto a seletividade ainda continua baixa. Observa-se também nessa temperatura uma quantidade menor de acetaldeído e a ausência de CO, sendo o CO_2 a espécie majoritária. A 300 °C o comportamento em relação a Pd/ZrO_2 é semelhante, enquanto a 350 °C se observa redução na conversão de NO, apesar do aumento da seletividade a N_2 .

Comparando-se as amostras contendo paládio, observa-se a conversão total de etanol, exceto a 250 °C, com alta seletividade a CO_2 , indicando que a adição de oxigênio promove principalmente a oxidação total, fazendo com que a quantidade de etanol disponível para a redução de NO_x seja reduzida. Analisando-se a conversão e seletividade a N_2 , observa-se que o rendimento em nitrogênio é praticamente o mesmo para as duas amostras.

Para essa carga os dados de simulação termodinâmica indicam que na condição de equilíbrio ocorre a conversão total de NO e etanol, com seletividade total a N_2 e no caso dos produtos contendo carbono 69 % de CO_2 e 31 % de CH_4 . Observa-se para as amostras contendo paládio que a distribuição dos produtos contendo carbono se aproxima do valor de equilíbrio, o que não se observa em relação à conversão de NO. Além disso, ao se comparar os resultados entre as cargas 2 e 3 observa-se que as amostras contendo paládio apresentam a conversão de etanol semelhante, sendo que na carga 3 a presença de O_2 favorece a oxidação total do etanol.

Tabela 4.6 – Conversão e seletividade para a carga 3 (0,6 % NO + 0,4 % etanol + 0,4 % O₂)

Catalisador	Temperatura (°C)	X _{NO} (%)	S _{N₂} (%)	X _{etanol} (%)	Seletividade para espécies de carbono (%)				
					CO	acetal	C1	C2	CO ₂
Pd-Ba/ZrO ₂	250	51	30	98	0	1	29	0	70
	300	62	43	100	0	0	39	0	61
	350	64	57	100	0	0	27	0	73
Pd/ZrO ₂	250	17	28	86	5	4	32	0	59
	300	60	43	100	0	0	35	0	65
	350	74	40	100	0	0	21	0	79
Ba/ZrO ₂	250	2	100	11	0	100	0	0	0
	300	11	100	21	0	60	0	0	40
	350	25	58	73	20	13	17	7	43
ZrO ₂	250	1	0	10	0	100	0	0	0
	300	3	0	15	0	100	0	0	0
	350	9	0	55	12	27	0	35	26

X_{NO} – conversão de NO; S_{N₂} – seletividade a N₂; X_{etanol} – conversão de etanol; acetal – acetaldeído; C1 – metano; C2 – etileno

Os dados de conversão e seletividade para a carga 4 são apresentados na Tabela 4.7. A amostra ZrO₂ apresenta baixa conversão de NO e etanol, com seletividade total a N₂O e para as espécies contendo carbono seletividade total a acetaldeído a 250 e 300 °C. A 350 °C a formação de acetaldeído é reduzida, sendo formados CO₂ e CH₄.

A adição de bário ao suporte não promove um aumento na conversão de etanol a 250 e 300 °C, entretanto a formação de acetaldeído é significativamente reduzida, sendo favorecida a formação de CO₂. Em relação ao NO, a conversão continua baixa, mas a seletividade passa a ser total a N₂. A 350 °C, apesar do aumento considerável na conversão de etanol, a conversão de NO a N₂ não apresenta um aumento significativo. Nessa temperatura não se observa a formação de acetaldeído, ocorrendo principalmente CO₂ e etileno, além da presença de CO.

A presença de paládio promove a conversão total de etanol em todas as temperaturas estudadas, com alta seletividade a CO₂, além da formação de uma pequena fração de CH₄.

A amostra Pd-Ba/ZrO₂ não promove alterações na conversão de NO quando comparada à amostra Pd/ZrO₂, entretanto a seletividade a N₂ é sensivelmente maior, concordando com os dados de TPD de NO para as amostras Pd/ZrO₂ e Pd-Ba/ZrO₂ (Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente), que indicam a maior capacidade de formação de N₂ pelo catalisador promovido com bário.

Ao se comparar os dados das cargas 3 e 4, se observa que o aumento do teor de O₂ desfavorece ainda mais a conversão do NO, ao passo que o etanol é totalmente consumido, ocorrendo principalmente a oxidação total. Como nessa carga a formação de CO₂ é mais acentuada do que na carga 3, a redução da conversão de NO pode estar relacionada ao efeito causado pela presença de CO₂ em fase gasosa, o qual promove a dessorção de NO adsorvido, conforme observado por Balcon e colaboradores [128].

Uma outra hipótese seria a mudança no estado de oxidação do paládio devido à reoxidação de parte do metal, dificultando a dissociação do NO no metal.

Tabela 4.7 – Conversão e seletividade para a carga 4 (0,6 % NO + 0,4 % etanol + 0,8 % O₂)

Catalisador	Temperatura (°C)	X _{NO} (%)	S _{N₂} (%)	X _{etanol} (%)	Seletividade para espécies de carbono (%)				
					CO	acetal	C1	C2	CO ₂
Pd-Ba/ZrO ₂	250	10	38	93	3	4	14	0	79
	300	8	71	100	0	0	31	0	69
	350	4	79	100	0	0	10	0	90
Pd/ZrO ₂	250	10	1	100	0	0	16	0	84
	300	9	47	100	0	0	4	0	96
	350	7	42	100	0	0	8	0	92
Ba/ZrO ₂	250	5	100	10	0	45	0	0	55
	300	10	100	19	0	31	0	0	69
	350	26	65	74	15	0	0	32	53
ZrO ₂	250	2	0	12	0	100	0	0	0
	300	6	0	17	0	100	0	0	0
	350	11	0	31	0	41	0	23	36

X_{NO} – conversão de NO; S_{N₂} – seletividade a N₂; X_{etanol} – conversão de etanol; acetal – acetaldeído; C1 – metano; C2 – etileno

A fim de se avaliar o efeito dos catalisadores em cada reagente separadamente, foram realizados testes com cargas compostas apenas por NO ou etanol na mesma vazão volumétrica das cargas utilizadas nos testes.

Para a carga com o teor de 0,6% de NO diluído em He, em nenhuma das amostras foi observada a conversão a N₂ ou a formação de N₂O.

No caso da carga contendo etanol, utilizou-se uma carga com um teor de 0,4 % de etanol diluído em He, alimentado na mesma vazão volumétrica total utilizada nos testes catalíticos. Os resultados de conversão e seletividade são apresentados na Tabela 4.8.

O suporte de ZrO_2 não promove a conversão de etanol a 250 °C, enquanto que a 300 °C a conversão é baixa, apresentando como produto principal etileno e uma pequena fração de acetaldeído, resultado da desidratação e desidrogenação, respectivamente. A 350 °C a formação de etileno é ainda mais pronunciada, ocorrendo também a formação de uma pequena fração de CO_2 e a ausência de acetaldeído. Como a zircônia promove basicamente a desidratação do etanol, a adição de bário ao suporte provoca a redução da conversão em relação à zircônia, tendo em vista que a adição do promotor modifica a acidez do suporte, características associada à desidratação.

A presença de paládio promove alta conversão, principalmente a 250 °C, com a formação principalmente de CH_4 e CO a 250 e 300 °C. A 350 °C a amostra Pd/ZrO_2 tem como principal produto o etileno, além de CH_4 , CO e uma pequena fração de acetaldeído e CO_2 . Já a amostra $Pd-Ba/ZrO_2$ apresenta uma distribuição semelhante de CO , CH_4 e etileno, além da presença de CO_2 e uma pequena fração de acetaldeído, o qual em geral é formado em menor quantidade nessa amostra quando comparada a Pd/ZrO_2 .

De acordo com os dados do teste catalítico, observa-se para as amostras sem paládio baixa conversão de etanol, exceto a 350 °C, temperatura na qual ocorre preferencialmente a desidratação do etanol. Enquanto isso, para as amostras contendo paládio observa-se a 250 e 300 °C basicamente a formação de CH_4 e CO numa proporção de aproximadamente 2, estando de acordo com os dados de equilíbrio termodinâmico para a carga de etanol puro, sugerindo a decomposição do etanol juntamente com a metanação de parte do CO (equações 4.16 e 4.17, respectivamente). A 350 °C se observa a formação significativa de etileno, seguindo o comportamento apresentado pelas amostras Ba/ZrO_2 e ZrO_2 .

Tabela 4.8 – Conversão e seletividade para a carga 0,4 % etanol

Catalisador	Temperatura (°C)	X _{etanol} (%)	Seletividade para espécies de carbono (%)				
			CO	acetal	C1	C2	CO ₂
Pd-Ba/ZrO ₂	250	89	29	0	69	0	2
	300	75	31	2	65	0	2
	350	43	25	3	30	32	10
Pd/ZrO ₂	250	90	28	7	65	0	0
	300	79	29	13	51	7	0
	350	74	15	6	13	58	8
Ba/ZrO ₂	250	0	0	0	0	0	0
	300	4	0	0	0	100	0
	350	55	0	0	0	94	6
ZrO ₂	250	0	0	0	0	0	0
	300	17	0	8	0	92	0
	350	78	0	0	0	96	4

X_{etanol} – conversão de etanol; acetal – acetaldeído; C1 – metano; C2 – etileno

Durante o estudo realizado por Roseno [145] em catalisadores de paládio suportados na zeólita ZSM-5, os resultados do teste catalítico a 320 °C utilizando a carga redutora indicaram a conversão total de etanol enquanto a conversão de NO máxima foi de 52% para o catalisador de paládio suportado na zeólita trocada com sódio. Em relação à seletividade dos produtos, a distribuição dos produtos nitrogenados foi a mesma para N₂ e N₂O, ao passo que os únicos produtos contendo carbono foram CO₂, acetaldeído e etileno, sendo que na zeólita trocada predomina a formação de etileno.

Comparando-se os resultados do teste para a carga redutora com os dados de Roseno, observa-se que em ambos os casos a conversão de etanol é alta, entretanto os catalisadores de paládio suportados em zircônia apresentam maior conversão de NO e alta seletividade a N₂.

No estudo desenvolvido por Mello [146] em catalisadores de paládio suportados em alumina e Pd-Mo/Al₂O₃, ao se realizar os testes catalíticos em condições redutoras, se observou que a adição do promotor não favoreceu a redução do NO.

No caso da condição oxidante, os catalisadores de paládio não apresentam diferenças significativas em relação aos resultados da carga redutora, enquanto que nas amostras contendo molibdênio a redução na conversão de NO está associada à redução

da concentração MoO_x parcialmente reduzido, o que dificultaria a adsorção e dissociação do NO.

De um modo geral, os testes realizados nos catalisadores suportados em zircônia apresentam maior conversão de NO e maior seletividade a N_2 . Entretanto, enquanto nos catalisadores estudados por Mello a adição do promotor não favorece a redução de NO, nos catalisadores suportados em zircônia observa-se que a adição de bário promove a formação de N_2 , principalmente na condição redutora.

Ao adicionar O_2 no sistema, o autor observou que a adição de uma pequena quantidade de oxigênio favorece a conversão de NO nos catalisadores promovidos por molibdênio a partir de da formação de um complexo entre espécies formiato e NO_2 . Para teores maiores de O_2 , a oxidação total do etanol é predominante, reduzindo a reação de NO_x com etanol.

Em relação aos catalisadores suportados em zircônia, a adição de O_2 reduziu a conversão de NO, indicando que nesse caso um outro mecanismo estaria envolvido. Além disso, um maior teor de oxigênio desfavoreceu a redução de NO, apresentando a mesma tendência à oxidação total do etanol observada nos catalisadores suportados em alumina.

Apesar de o catalisador suportado em zircônia apresentar de uma maneira geral melhores resultados de conversão de NO e seletividade a N_2 do que os estudados tanto por Roseno quanto por Mello, essas comparações têm um aspecto muito mais qualitativo.

5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As propriedades texturais das amostras e os dados de quimissorção de hidrogênio demonstram que a adição de bário não provoca modificação na estrutura porosa do material, além de não se observar alteração da dispersão da fase ativa. A análise de difração de raios-X indica a existência de zircônia monoclinica e bário na forma de carbonato cuja presença foi posteriormente confirmada a partir da análise termogravimétrica.

Além disso, os dados de TPD de NO mostraram que a adição de bário no catalisador de paládio aumenta a capacidade de decomposição do NO.

A partir das análises dos dados dos testes catalíticos observa-se que a carga 1 (reduzora) é a condição na qual o catalisador Pd-Ba/ZrO₂ apresenta maior capacidade de redução de NO_x. Além disso, outro ponto a se destacar é o efeito promotor do bário, resultando em um aumento significativo de seletividade a N₂ quando se comparam as amostras contendo apenas paládio.

Outro ponto importante em relação à adição de bário é sua contribuição para a redução da formação de acetaldeído. Além disso, a incorporação de bário não provoca modificação significativa na seletividade do etanol, tendo como produtos principais CH₄ e CO₂.

Em relação ao efeito da adição de O₂, se observou que a presença desse componente prejudica sensivelmente o processo de redução de NO_x. Entretanto, as cargas com oxigênio apresentam maior produção de CO₂, possibilitando uma condição de menor formação de metano.

Sugere-se que seja feita uma investigação acerca do efeito do estado de oxidação de paládio no processo de redução de NO_x, utilizando para isso caracterizações *in situ*, como XPS.

A análise de raios-X *in situ* poderia fornecer informações sobre possíveis modificações na estrutura do material dependendo do ambiente ao qual o catalisador é submetido.

A análise de DRIFTS de NO + etanol permitirá a identificação dos intermediários de reação, o que possibilitaria a proposta de uma rota reacional para o sistema e a comparação com os mecanismos propostos na literatura.

Sugere-se ainda a realização de testes com amostras compostas a partir da mistura física entre Pd/ZrO₂ e Ba/ZrO₂ no intuito de se esclarecer como a interação entre paládio e bário na amostra Pd-Ba/ZrO₂ favorece a redução de NO_x.

Outros testes poderiam ser realizados adicionando-se ao meio reacional água, dióxido de carbono e enxofre, a fim de se avaliar os efeitos da água e CO₂ no processo de adsorção de NO_x bem como o envenenamento do bário pelo enxofre.

Uma proposta para trabalhos futuros é o desenvolvimento de uma modelagem matemática baseada nos dados de teste catalíticos já disponíveis e nas caracterizações acima citadas, a fim de que esta tenha um aspecto fenomenológico. Desse modo, seria possível definir uma composição da carga reagente que maximize a produção de N₂ e minimize a formação de acetaldeído e CH₄. Tal composição poderia ser posteriormente testada a fim de se comparar os dados calculados a partir do modelo e os dados experimentais, possibilitando a validação do modelo.

Em relação à eliminação do CH₄ uma proposta para trabalhos futuros ou até mesmo para a aplicação comercial do material seria a adoção de um segundo leito catalítico responsável pela oxidação do metano, o que resultaria na formação apenas de N₂ e CO₂, atingindo assim o objetivo principal do trabalho.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRIGGS, W.S., *Applied Industrial Catalysis*. Orlando, Academic Press, 1984.
- [2] ACRES, G. J. K., *Perspective in Catalysis*. Oxford, Blackwell Scientific Publications, p. 242, 1992.
- [3] MIGUEL, A. H., de ANDRADE, J. B. “Catalyst and Noncatalyst Aldehydes Emissions from Brazilian Ethanol-Fueled Vehicles”, *J. Braz. Chem. Soc.* pp. 124-127, 1990.
- [4] TANNER, R. L., MIGUEL, A. H., ANDRADE, J. B. de, *et al.* “Atmospheric Chemistry of Aldehydes: Enhanced Peroxyacetyl Nitrate Formation from Ethanol-Fueled Vehicular Emissions” *Environ. Sci. Technol.* v. 22, p. 1026, 1988.
- [5] BOTKIN, D., KELLER, E., *Environmental Science-Earth as Living Planet*, New York, John Willey and Sons, 1995.
- [6] MAZZARINO, I., BARRESI, A. “Catalytic combustion of voc mixtures in a monolithic reactor”, *Catal. Today* v. 17, pp. 335-347, 1993.
- [7] PRASAD, R., KENNEDY, L. A., RUCKENSTEIN, E. “Catalytic Combustion”, *Catal. Rev.* v. 26, pp. 1-58, 1984.
- [8] DWYER, F. G. “Catalysis For Control Of Automotive Emissions”, *Catal. Rev.* v. 6, pp. 261-291, 1972.
- [9] ACRES, G.J.K., HARRISON, B. “The Development of Catalysts for Emission Control from Motor Vehicles: Early Research at Johnson Matthey”, *Topics in Catalysis* v. 28, n. 1-4, pp. 3-11, 2004.
- [10] TAYLOR, C. K., *Catalysis: Science and Technology*, Berlin, Springer-Verlog, 1984.
- [11] http://www.epa.gov/air/oaq_caa.html/caa243.txt, acessada em 28 de janeiro de 2008
- [12] <http://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php>, acessada em 29 de janeiro de 2008.
- [13] WEI, J. “Catalysis for Motor Vehicle Emissions”, *Advances in Catalysis* v. 24, pp. 57-128, 1975.
- [14] MCCABE, R. W., MITCHELL, P. J. “Reactions of Ethanol and Acetaldehyde over Noble Metal and Metal Oxide Catalysts”, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* v. 23, pp. 196-202, 1984.
- [15] <http://www.ibama.gov.br/proconve/login.php>, acessada em 29 de janeiro de 2008.

- [16] ALLOWAY, B. J., AYRES, D. C., *Chemical Principles of Environmental Pollution*, London, Blackie Academic & Professional, 1994.
- [17] ATKINSON, R. "Atmospheric Chemistry of VOCs and NO_x", *Atmos. Environ.* v. 34, pp. 2063-2101, 2000.
- [18] OULIJN, J. A., VAN LEEUWEN, P. W. N. M., VAN SANTEN, R. A.; *Catalysis. An integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis*, Netherlands, Elsevier Science, 1993.
- [19] TOLENTINO, M., ROCHA FILHO, R. C., SILVA, R. R., *O Azul do Planeta: um retrato da atmosfera*, São Paulo, Ed. Moderna, 1995.
- [20] BORGES, S. S. S.; GOMES, M. G.; *Anais Assoc. Bras. Quim.* 1997, 46, 242.
- [21] ARMOR, J. N., "Environmental Catalysis", *Appl. Catal., B*, pp. 221-256, 1992.
- [22] PIMENTEL, A. S., ARBILLA, G. "Simulação da Química da Atmosfera Poluída por Automóveis Movidos a Álcool", *Quim. Nova* v.20, n. 3, pp. 252-260, 1997.
- [23] EGUES, S.; PETERSON, M.; JOSÉ, H. J.; KUHNEN, N. C.; *Anais Assoc. Bras. Quim.* 1997, 46, 142.
- [24] HARRISON, B., WYATT, M., GOUGH, K. "Catalysis of Reactions Involving the Reduction or Decomposition of Nitrogen Oxides", *Catalysis* v. 5, p. 127, 1982.
- [25] HARRISON, R. M., *Pollution: Causes, effects, and control*. 2 ed. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 1995.
- [26] NAKATA, Y., GOTO, T., NIIMI, Y. *et al.* "Cost analysis of xenon anesthesia: a comparison with nitrous oxide-isoflurane and nitrous oxide-sevoflurane anesthesia", *J. Clin. Anesth.* v. 11, n. 6, pp. 477-481, 1999.
- [27] ISUYAMA, R. "O gás que faz rir", *Ciência Hoje* v. 28, p. 79, 2000.
- [28] LOPES, C. V. M., KRÜGER, V., *Propostas para o ensino da química: Poluição do ar e lixo*, Porto Alegre, SE/CECIRS, 1997.
- [29] STANLEY E.; *Environmental Chemistry*. 7 ed., Boca Raton, Lewis Publishers, 2000.
- [30] SEINFELD, J. H., *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, New York, Wiley, 1986.
- [31] MAKALADY, L., *Perspectives in Environmental Chemistry*, Oxford University, 1998.
- [32] HARRISON, R. M., DE MORA, S. J.; *Introductory Chemistry for the Environmental Sciences*. 2 ed., New York, Cambridge University Press, 1996.

- [33] <http://www.race.nuca.ie.ufri.br/eco/trabalhos/comu2/1.doc>, acessada em 19 de novembro de 2007.
- [34] http://www.saebrasil.org.br/eventos/congresso2002/papers2002/emp_nhtm#emp_n-q.htm, acessada em 16 de maio 2007.
- [35] HECK, R. M., FARRAUTO, R. J., *Catalytic Air Pollution Control*, New York, Van Nostrand Reinhold, 1995.
- [36] KUMMER, J., *Catalysts for the Control of Automotive Pollutants*, Washington, D.C., American Chemical Society, 1975.
- [37] YAO, Y. Y.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1984, 23, 60.
- [38] FARRAUTO, R., WEDDING, B. "Poisoning By SO_x of Some Base Metal Oxide Auto Exhaust Catalysts" *J. Catal.* v. 33, p. 249-255, 1974.
- [39] FISHEL, N. A., LEE, R. K., WILHELM, F. C. "Poisoning of vehicle emission control catalysts by sulfur compounds", *Environ. Sci. Technol.* v. 8, n. 3, pp. 260-267, 1974.
- [40] DOELP, L.; KOESTER, D.; MITCHELL, M., *Oxidative Automotive Emission Control Catalysis-Selected Factors Affecting Catalyst Activity*, Washington, D.C., American Chemical Society, 1975.
- [41] BEGUIN, B., GARBOWSKI, E., PRIMET, M., "Stabilization of alumina toward thermal sintering by silicon addition", *J. Catal.*, pp. 595-604, 1991.
- [42] HARRISON, B.; DIWELL, A.; HALLET, C. "Promoting Platinum Metals by Ceria", *Plat. Met. Rev.* v. 32, n. 2, 73-83, 1988.
- [43] GOLUNSKI, S. E., HATCHER, H. A., RAJARAM, R. R., *et al.*, "Origins of low-temperature three-way activity in Pt/CeO₂", *Appl. Catal. B* v. 5, pp. 367-376, 1995.
- [44] NUNAN, J.G., ROBOTA, H. J., COHN, *et al.*, *Studies in Surface Science and Catalysis 71*, Amsterdam, Elsevier, 1991.
- [45] CHANG, Y., MCCARTY, J. G., "Novel oxygen storage components for advanced catalysts for emission control in natural gas fueled vehicles" *Catal. Today* v. 30, pp. 163-170, 1996.
- [46] FORNASIERO, P., DI MONTE, R., MONTINI, T., *et al.*, *Studies in Surface Science and Catalysis 130*, Amsterdam, Elsevier, 2000.
- [47] SHIGAPOV, A. N., JEN, H. W., GRAHAM, G. W., *et al.*, *Studies in Surface Science and Catalysis 130*, Amsterdam, Elsevier, 2000.
- [48] DEGOBERT, P. "How Catalytic Mufflers Act On Unregulated Pollutants" *Rev. Inst. Fr. Pet.* v. 40, n. 5, pp. 635-648, 1985.

- [49] GANDHI, H., SHELEF, M., "Effects of sulphur on noble metal automotive catalysts", *Appl. Catal.* v. 42, pp. 175-186, 1991.
- [50] HIGHTOWER, J. W., *Studies in Surface Science and Catalysis. Preparation of Catalysis III*, Amsterdam, Elsevier, 1983.
- [51] TAYLOR, K. C. "Nitric oxide catalysis in automotive exhaust systems", *Catal. Rev. Sci. Eng.* v. 35, n. 4, pp. 457-481, 1993.
- [52] MATSUMOTO, S. "Catalytic reduction of nitrogen oxides in automotive exhaust containing excess oxygen by NO_x storage-reduction catalyst", *CATTECH* v. 4, n. 2, pp. 102-109, 2001.
- [53] KATOH, K., KIHARA, T., ASANUMA, T., *et al.* "Development of NO_x storage-reduction 3-way catalyst system for lean-burn engines" *Toyota Tech. Rev.* v. 44, n. 2, pp. 27-32, 1995.
- [54] SRINIVASAN, R., DAVIS, B.H. "Influence of zirconium salt precursors on the crystal structures of zirconia", *Catal. Lett.* v. 14, n. 2, pp. 165-170, 1992.
- [55] SU, S.C., BELL, A.T. "A Study of the Structure of Vanadium Oxide Dispersed on Zirconia", *J. Phys. Chem. B* v. 102, pp. 7000-7007, 1998.
- [56] DANG, Z., ANDERSON, B.G., AMENOMIYA, Y., *et al.* "Silica-Supported Zirconia. 1. Characterization by Infrared Spectroscopy, Temperature-Programmed Desorption, and X-ray Diffraction", *J. Phys. Chem.* v. 99, pp. 14437-14443, 1995.
- [57] MILLER, J.M., LAKSHMI, L.J. "Spectroscopic Characterization of Sol-Gel-Derived Mixed Oxides", *J. Phys. Chem. B* v. 102, pp. 6465-6470, 1995.
- [58] TANABE, K., "Surface and catalytic properties of ZrO₂", *Mater. Chem. Phys.* v. 13, n. 3-4, pp. 347-364, 1985.
- [59] SRINIVASAN, R., TAULBEE, D., DAVIS, B.H., "The effect of sulfate on the crystal structure of zirconia", *Catal. Lett.* v. 9, pp. 1-7, 1991.
- [60] TANABE, K., MISONO, M., ONO, *et al.* in: *New Solid Acids and Bases, Their Catalytic Properties*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* v. 51, p. 169, 1989.
- [61] OKUMURA, K., NIWA, M. "Metal-Support Interaction which Controls the Oxidation State, Structure and Catalysis of Pd", *Catalysis Surveys From Japan* v. 5, n. 2, pp. 121-126, 2002.
- [62] YAMAGUCHI, T., NAKANO, Y., TANABE, K. "Infrared Study of Surface Hydroxyl Groups on Zirconium Oxide", *Bull. Chem. Soc. Japan* v. 51, n. 9, pp. 2482-2487, 1978.
- [63] BACHILLER-BAEZA, B., RODRIGUEZ-RAMOS, I., GUERRERO-RUIZ, A. "Interaction of carbon dioxide with the surface of zirconia polymorphs", *Langmuir* v. 14, pp. 3556-3564, 1998.

- [64] MA, Z., YANG, C., WEI, W., *et al.*, “Surface properties and CO adsorption on zirconia polymorphs”, *Journal of Molecular Catalysis A* v. 227, pp. 119–124, 2005.
- [65] BOLIS, V.; MORTERRA, C.; VOLANTE, M., *et al.* “Development and suppression of surface acidity on monoclinic zirconia: a spectroscopic and calorimetric investigation”, *Langmuir* v. 6, n. 3, pp. 695-701, 1990.
- [66] MORTERRA, C., GIAMELLO, E., ORIO, L., *et al.* “Formation and Reactivity of Zr^{3+} Centers at the Surface of Vacuum-Activated Monoclinic Zircônia”, *J. Phys. Chem.* v. 94, n. 7, pp. 3111-3116, 1990.
- [67] POKROVSKI, K., JUNG, K. T.; BELL, A. T. “Investigation of CO and CO₂ Adsorption on Tetragonal and Monoclinic Zirconia”, *Langmuir* 17, pp. 4297-4303, 2001.
- [68] TRET’YAKOV, N.E., POZDNYAKOV, D.V., ORANSKAYA, O.M., *et al.*, *Russ. J. Chem.* 44 (1970) 596.
- [69] TSYGANENKO, A. A., FILIMONOV, V. N. “Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides”, *J. Mol. Struct.* v. 19, n .2, pp. 579-589, 1973.
- [70] AGRON, P.A., FULLER, E.L., HOLMES, H.F. “IR studies of water sorption on ZrO₂ polymorphs”, *J. Colloid Interface Sci.* v. 52, n. 3, pp. 553-561, 1975.
- [71] YAMAGUCHI, T., NAKANO, Y., IIZUKA, T., *et al.* “Catalytic Activity of ZrO₂ and ThO₂ for H-D Exchange Reaction Between Methyl Group of Adsorbed Isopropyl Alcohol-d₈ and Surface OH Group” *Chem. Lett.* 677-678, 1976.
- [72] BENESTIL, M., MORAVEK, V., LAMOTTE, J., *et al.*, *Spectrochim. Acta, Part A* 43 (1987) 1487.
- [73] KONDO, J., DOMEN, K., MARUYA, K., *et al.* “Infrared study of molecularly adsorbed H₂ on ZrO₂”, *Chem. Phys. Lett.* v.188, n. 5-6, pp. 443-445, 1990.
- [74] CERRATO, G.; BORDIGA, S.; BARBERA, *et al.* “Surface characterization of monoclinic ZrO₂ I. Morphology, FTIR spectral features, and computer modelling”, *Appl. Surf. Sci.* 115, n. 1, pp. 53-65, 1997.
- [75] CERRATO, G.; BORDIGA, S.; BARBERA, *et al.* “A surface study of monoclinic zirconia (m-ZrO₂)”, *Surf. Sci.* v. 377-379, pp 50-55, 1997.
- [76] HE, M.Y., EKERDT, J.G., “Infrared studies of the adsorption of synthesis gas on zirconium dioxide”, *J. Catal.* v. 87, pp. 381-388, 1984.
- [77] HERTL, W. “Surface Chemistry of Zirconia Polymorphs”, *Langmuir* v. 5, pp. 96-100, 1989.

- [78] NAKANO, Y., IIZUKA, T., HATTORI, H., *et al.*, “Surface properties of zirconium oxide and its catalytic activity for isomerization of 1-butene”, *J. Catal.* v. 57, pp. 1-10, 1978.
- [79] XU, B.Q., YAMAGUCHI, T., TANABE, K. “Acid-Base Bifunctional Behavior of ZrC_2 in Dual Adsorption of CO_2 and NH_3 ”, *Chem. Lett.* v. 17, n. 10, pp. 1663-1666, 1988.
- [80] KONDO, J., ABE, H., SAKATA, Y., *et al.* “Infrared Studies of Adsorbed Species of H_2 , CO and CO_2 over ZrO_2 ”, *Chem. Soc. Faraday Trans.* v. 84, n. 2, pp. 511-519, 1988.
- [81] MORTERRA, C., ORIO, L. “Surface characterization of zirconium oxide. II. The interaction with carbon dioxide at ambient temperature”, *Mater. Chem. Phys.* v. 24, n. 3, pp. 247-268, 1990.
- [82] BACHILLER-BAEZ, B., RODRIQUEZ-RAMOS, I., GUERRERO-RUIZ, A. “Interaction of Carbon Dioxide with the Surface of Zirconia Polymorphs”, *Langmuir*, v. 14, n. 13, pp. 3556-3564, 1998.
- [83] HEPBURN, J.S., PATEL, K.S., MENEGHEL, *et al.* “Development of Pd-Only Three Way Catalyst Technology”, SAE Paper 941058, 1994.
- [84] BRISLEY, R.J., CHANDLER, G.R., JONES, *et al.* “The Use of Palladium in Advanced Catalysts”, SAE Paper 950259, 1995.
- [85] JOBSON, E., HJORTSBERG, O., ANDERSSON, S.L., *et al.* “Reactions Over a Double Layer Tri-Metal Three-Way Catalyst”, SAE Paper 960801, 1996.
- [86] LINDNER, D., LOX, E.S., VAN YPEREN, R., *et al.* “Reduction of Exhaust Gas Emissions by Using Pd-based Three-way Catalysts,” SAE Paper 960802, 1996.
- [87] MCCABE, R.W., USMEN, R.K. “Characterization of Pd-based automotive catalysts”, *Stud. Surf. Sci. Catal.* v. 101, pp. 355-368, 1996.
- [88] SKOGLUNDH, M., JOHANSSON, H., LÖWENDAHL, L. *et al.*, “Cobalt-promoted palladium as a three-way catalyst”, *Appl. Catal. B* v. 7, pp. 299-319, 1996.
- [89] BURCH, R., HAYES, M.J. “C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on solid catalysts”, *J. Mol. Catal.* v. 100, pp. 13-33, 1995.
- [90] BURCH, R., CRITTLE, D.J., HAYES, M.J., “C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts”, *Catalysis Today* v. 47, pp. 229-234, 1999.
- [91] TÖRNCRONA, A., SKOGLUNDH, M., THORMÄHLEN, P., *et al.* “Low temperature catalytic activity of cobalt oxide and ceria promoted Pt and Pd: -influence of pretreatment and gas composition”, *Appl. Catal. B* v. 14, pp. 131-145, 1997.

- [92] FARRAUTO, R.J., HOBSON, M.C., KENNELLY, T., *et al.* “Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane”, *Appl. Catal. A* v. 81, pp. 227-237, 1992.
- [93] FARRAUTO, R.J., LAMPERT, J.K., HOBSON, M.C., *et al.* “Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts; support effects”, *Appl. Catal. B* v. 6, pp. 263-270, 1995.
- [94] DATYE, A.K., BRAVO, J., NELSON, T.R., *et al.* “Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd \leftrightarrow PdO transformation on alumina supports”, *Appl. Catal. A* v. 198, pp. 179-196, 2000.
- [95] YAZAWA, Y., YOSHIDA, H., TAKAGI, N. *et al.* “Oxidation state of palladium as a factor controlling catalytic activity of Pd/SiO₂-Al₂O₃ in propane combustion”, *Appl. Catal. B* v. 19, pp 261-266, 1998.
- [96] LYUBOVSKY, M., PFEFFERLE, L. “Complete methane oxidation over Pd catalyst supported on α -alumina. Influence of temperature and oxygen pressure on the catalyst activity”, *Catal. Today* v. 47, pp. 29-44, 1999.
- [97] SALASC, S., SKOGLUNDH, M., FRIDELL, E. “A comparison between Pt and Pd in NO_x storage catalysts”, *Applied Catalysis B* v. 36, pp. 145–160, 2002.
- [98] VESECKY, S.M., RAINER, D.R., GOODMAN, D.W. “Basis for the structure sensitivity of the CO+NO reaction on palladium”, *J. Vac. Sci. Technol.* v. 14, n. 3, pp. 1457-1463, 1996.
- [99] KOBAYASHI, T., YAMADA, T., KAYANO, K. “Effect of basic metal additives on NO_x reduction property of Pd-based three-way catalyst”, *Applied Catalysis B* v. 30, pp. 287–292, 2001.
- [100] TAKASHI, H., AKIHIRO, T., HIROSHI, S., KYOICHI, S., *Transactions of the Materials Research Society of Japan* v. 25, p. 1131, 2000.
- [101] TAKAHASHI, N., SHINJOH, H., IJIMA, T., *et al.* “The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst”, *Catal. Today* v. 27, pp. 63-69, 1996.
- [102] NOVA, I., CASTOLDI, L., LIETTI, L., *et al.* “On the dynamic behavior of “NO_x-storage/reduction” Pt–Ba/Al₂O₃ catalyst”, *Catalysis Today* v. 75, pp. 431–437, 2002.
- [103] RODRIGUES, F., JUSTE, L., POTVIN, C., *et al.* “NO_x storage on barium-containing three-way catalyst in the presence of CO₂”, *Catal. Lett.* v. 72, pp. 59-64, 2001.
- [104] OLSSON, L., FRIDELL, E., SKOGLUNDH, M., *et al.* “Mean field modelling of NO_x storage on Pt/BaO/Al₂O₃”, *Catal. Today* v. 73, pp. 263-270, 2002.

- [105] OLSSON, L.; PERSSON, H.; FRIDELL, E., *et al.* “A Kinetic Study of NO Oxidation and NO_x Storage on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃”, *J. Phys. Chem. B* v. 105, n. 29, pp. 6895-6906, 2001.
- [106] OLSSON, L.; WESTERBERG, B.; PERSSON, H., *et al.* “A Kinetic Study of Oxygen Adsorption/Desorption and NO Oxidation over Pt/Al₂O₃ Catalysts”, *J. Phys. Chem. B* v. 103, n. 47, pp. 10433-10439, 1999.
- [107] SCOTTI, A.; NOVA, I.; TRONCONI, E., *et al.* “Kinetic Study of Lean NO_x Storage over the Pt-Ba/Al₂O₃ System”, *Ind. Eng. Chem. Res.* V. 43, pp. 4522-4534, 2004.
- [108] LIETTI, L., FORZATTI, P., NOVA, I., *et al.* “O_x Storage Reduction over Pt-Ba/γ-Al₂O₃ Catalyst”, *Journal of Catalysis* v. 204, pp. 175-191, 2001.
- [109] TUTTLIES, U., SCHMEISSER, V., EIGENBERGER, G. “A New Simulation Model for NO_x Storage Catalyst Dynamics”, *Top. Catal.* v. 30–31, pp. 187-192, 2004.
- [110] MUNCRIEF, R.L., KHANNA, P., KABIN, K.S., *et al.* “Mechanistic and kinetic studies of NO_x storage and reduction on Pt/BaO/Al₂O₃”, *Catal. Today* v. 98, pp. 393-402, 2004.
- [111] OLSSON, L. “Global Kinetic LNT Model”. In: Proceeding of the Seventh DOE Crosscut Workshop on Lean Emissions Reduction Simulation (CLEERS) 16–17 June (2004).
- [112] PIACENTINI, M., MACIEJEWSKI, M., BAIKER, A. “Pt-Ba/alumina NO_x storage-reduction catalysts: Influence of Ba loading on NO_x storage behavior”, *Applied Catalysis B* v. 60, pp. 265–275, 2005.
- [113] SEDLMAIR, C., SESHAN, K., JENTYS, A., *et al.* “Elementary steps of NO_x adsorption and surface reaction on a commercial storage–reduction catalyst” *J. Catal.* v. 214, pp. 308-316, 2003.
- [114] PIACENTINI, M., MACIEJEWSKI, M., BAIKER, A. “NO_x storage-reduction behavior of Pt–Ba/MO₂ (MO₂ = SiO₂, CeO₂, ZrO₂) catalysts”, *Applied Catalysis B* v. 72, pp. 105–117, 2007.
- [115] HECK, R., FARRAUTO, R. “Automobile exhaust catalysts”, *Appl. Catal.* v. 221, pp. 443-457, 2001.
- [116] LAFYATIS, D., ANSELL, G., BENNETT, S., *et al.* “Ambient temperature light-off for automobile emission control”, *Appl. Catal. B* v. 18, pp. 123-135, 1998.
- [117] KASPAR, J., FORNASIERO, P., HICKEY, N. “Automotive catalytic converters: current status and some perspectives”, *Catal. Today* v. 77, pp. 419-449, 2003.
- [118] BOSTEELS, D.; SEARLES, R. “Exhaust Emission Catalyst Technology”, *Plat. Met. Rev.* v. 46, n. 1, pp. 27-36, 2002.

- [119] FARRAUTO, R., HECK, R. “Catalytic converters: state of the art and perspectives”, *Catal. Today* v. 51, pp. 351-360, 1999.
- [120] SANTRA, A.; GOODMAN, D. “Catalytic Oxidation of CO by Platinum Group Metals: From Ultrahigh Vacuum to Elevated Pressures” *Electrochim. Acta* v. 47, n. 22-23, pp. 3595-3609, 2002.
- [121] YEE, A., MORRISON, S. J., IDRIS, H. “A Study of the Reactions of Ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by Steady State Reactions, Temperature Programmed Desorption, and In Situ FT-IR”, *Journal of Catalysis* v. 186, pp. 279-295, 1999.
- [122] ZHANG, X., HE, H., MA, Z. “Hydrogen promotes the selective catalytic reduction of NO_x by ethanol over Ag/Al₂O₃”, *Catalysis Communications* v.8, pp. 187-192, 2007.
- [123] SHIBATA, J., SHIMIZU, K., SATOKAWA, S., *et al.* “Promotion effect of hydrogen on surface steps in SCR of NO by propane over alumina-based silver catalyst as examined by transient FT-IR”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* v. 5, pp 2154-2160, 2003.
- [124] MELLO, L. F. de, BALDANZA, M. A. S., NORONHA, F. B., *et al.*, “NO reduction with ethanol on MoO₃/Al₂O₃ and CeO₂-ZrO₂-supported Pd catalysts”, *Catal. Today* v. 85, pp. 3-12, 2003.
- [125] MELLO, L. F. de, NORONHA, F. B., SCHMAL, M., “NO reduction with ethanol on Pd-Mo/Al₂O₃ catalysts”, *J. Catal.* v. 220, pp. 358-371, 2003
- [126] CORDI, E.M., FALCONER, J.L. “Oxidation of Volatile Organic Compounds on Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, and PdO/Al₂O₃ Catalysts”, *J. Catal.* v. 162, pp. 104-117, 1996
- [127] OLSSON, L., ABUL-MILH, M., KARLSSON, H., *et al.* “The Effect of a Changing Lean Gas Composition on the Ability of NO₂ Formation and NO_x Reduction over Supported Pt Catalysts”, *Topics in Catalysis* v. 30/31, pp. 85-90, 2004.
- [128] BALCON, S., POTVIN, C., SALIN, L. “Influence of CO₂ on storage and release of NO_x on barium-containing catalyst”, *Catal. Lett.* v. 60, pp. 39-43, 1999.
- [129] EPLING, W. S., PARKS, J. E., CAMPBELL, G. C., *et al.* “Further evidence of multiple NO_x sorption sites on NO_x storage/reduction catalysts”, *Catal. Today* v. 96, pp. 21-30, 2004.
- [130] AMBERNTSSON, A., PERSSON, H., ENGSTRÖM, P., *et al.* “NO_x release from a noble metal/BaO catalyst: dependence on gas composition”, *Applied Catalysis B* v. 31, pp. 27-38, 2001.
- [131] TAKEUCHI, M., MATSUMOTO, S. “NO_x storage-reduction catalysts for gasoline engines”, *Top. Catal.* v. 28, pp. 151-156, 2004

- [132] MATSUMOTO, S., IKEDA, Y., SUZUKI, H., *et al.* “NO_x storage-reduction catalyst for automotive exhaust with improved tolerance against sulfur poisoning”, *Applied Catalysis B* v. 25, pp. 115–124, 2000.
- [133] CHUAH, G. K., JAENICKE, S., CHEONG, S. A., *et al.*, “The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia”, *Appl. Catal.* v. 145, pp. 267-284, 1996.
- [134] BOND, G. C., *Heterogeneous Catalysis: Principles and applications*, 2^o Edição, Clarendon Press- Oxford, 1987.
- [135] KENNEDY, J., EBERHART, R. C., “Particle swarm optimization”. In: Proc. of IEEE International Conference on Neural Networks (ICNN), Vol. IV, pp.1942-1948, Perth, Australia, 1995.
- [136] REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. e POLLING, B. E., *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 1987.
- [137] FEIO, L. S., ESCRITORI, J. C., NORONHA, F. B., *et al.* “Combustion of Butyl Carbitol using Supported Palladium Catalysts”, *Catal. Lett.* v. 120, pp. 229–235, 2008.
- [138] RAKAI, A., TESSIER, D., BONZON-VERDURAZ, F. “Palladium-alumina catalysts: a diffuse reflectance study” *New J. Chem* v. 16, n. 8-9, pp. 869-875, 1992.
- [139] LOMOT, D., JUSZCZYK, W., PIELASZEK, J., *et al.* “Structure and reactivity of supported palladium catalysts. I. Pd/SiO₂ prepared from PdCl₂”, *New J. Chem.* v. 19, n. 3, pp. 263-273, 1995.
- [140] SCHMAL, M., BALDANZA, M. A. S., VANNICE, M. A. “Pd-xMo/Al₂O₃ Catalysts for NO Reduction by CO”, *J. Catal.* v. 185, pp. 138–151, 1999.
- [141] ZOU, W., GONZÁLES, R. D. “The chemical anchoring of noble metal amine precursors to silica”, *Catal Today* v. 15, n. 3-4, pp. 443-453, 1992.
- [142] PIACENTINI, M., MACIEJEWSKI, M., BAIKER, A. “Pt-Ba/alumina NO_x storage-reduction catalysis: Effect of Ba-loading on build-up, stability and reactivity of Ba-containing phases”, *Appl. Catal. B* v. 59, pp. 187–195, 2005.
- [143] ROSENO, K. T. C., BALDANZA, M. A. S., SCHMAL, M. “NO_x reduction with ethanol on Pd/zeolites-effect of oxygen”, *Catal. Lett.*, in press
- [144] BI, J., HONG, Y., LEE, C., *et al.* “Novel zirconia-supported catalysts for low-temperature oxidative steam reforming of ethanol”, *Catalysis Today* v. 129, pp. 322–329, 2007.
- [145] ROSENO, K. T. C., Redução de NO_x com Metano, CO e Etanol, Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

[146] MELLO, L. F., Efeito de Compostos Oxigenados no Comportamento Catalítico dos Catalisadores Pd-MoO₃/γ-Al₂O₃ Para Reações de Redução do NO_x, Dissertação de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.

APÊNDICE A

A.1 – Cálculo da conversão de NO nas cargas sem oxigênio

Nesse caso, a conversão de NO foi calculada a partir do balanço de nitrogênio, onde y_{NO} , y_{N_2} e y_{N_2O} são, respectivamente, as frações molares de NO, N_2 e N_2O (equação A.1).

$$X_{NO} = 100 \cdot \frac{2y_{N_2} + 2y_{N_2O}}{y_{NO} + 2y_{N_2} + 2y_{N_2O}} \quad [A.1]$$

A.2 – Cálculo da conversão de NO nas cargas contendo oxigênio

No caso das cargas contendo oxigênio, todo NO é convertido a NO_2 , o que impossibilita o cálculo a partir de A.1. Assim sendo, a conversão é calculada a partir dos valores de concentração de NO (em ppm) obtidos a partir do analisador de gases, sendo y_{NO_e} a concentração de NO na carga e y_{NO_s} a concentração de NO após a reação (equação A.2).

$$X_{NO} = 100 \cdot \frac{y_{NO_e} - y_{NO_s}}{y_{NO_e}} \quad [A.2]$$

A.3 – Cálculo da conversão de etanol

A conversão de etanol é obtida a partir do balanço de carbono, conforme apresentado na equação A.3, sendo y_i a fração molar da espécie em questão.

$$X_{C_2H_6O} = 100 \cdot \frac{y_{CO} + y_{CO_2} + 2y_{C_2H_4} + 2y_{C_2H_4O} + y_{CH_4}}{y_{C_2H_6O} + y_{CO} + y_{CO_2} + 2y_{C_2H_4} + 2y_{C_2H_4O} + y_{CH_4}} \quad [A.3]$$

A.4 – Cálculo da seletividade a N₂

A seletividade a N₂ foi calculada a partir da equação A.4, onde y_{N_2} e y_{N_2O} representam, respectivamente, as frações molares do N₂ e N₂O.

$$S_{N_2} = 100 \cdot \frac{y_{N_2}}{y_{N_2} + y_{N_2O}} \quad [A.4]$$

A.5 – Cálculo da seletividade das espécies contendo carbono

A seletividade das diversas espécies contendo carbono foi calculada a partir do balanço de carbono apresentado na equação A.5, que apresenta como exemplo o cálculo para a seletividade a CO₂.

$$S_{CO_2} = 100 \cdot \frac{y_{CO_2}}{y_{CH_4} + y_{CO} + y_{C_2H_4} + y_{CO_2} + y_{C_2H_4O}} \quad [A.5]$$