

REDUÇÃO DE NOX COM ETANOL SOBRE CATALISADORES
SUPPORTADOS EM ÓXIDO MISTO

Erika Batista Silveira

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Martin Schmal
Maria Auxiliadora Scaramelo
Baldanza

Rio de Janeiro
Junho de 2011

REDUÇÃO DE NOX COM ETANOL SOBRE CATALISADORES
SUPPORTADOS EM ÓXIDO MISTO

Erika Batista Silveira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Martin Schmal, Dr. Ing.

Dra. Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, D. Sc.

Dr. Fábio Bellot Noronha, D. Sc.

Dr. Leonardo Fialho de Mello, D. Sc.

Prof. Cristiane Assumpção Henriques, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2011

Silveira, Erika Batista

Redução Catalítica Seletiva de NO_x com Etanol sob Catalisadores Suportados em Óxido Misto / Erika Batista Silveira – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

X, 98 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Martin Schmal

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 85 – 96.

1. Redução de NO_x. 2. Óxidos mistos. 3. Catálise Ambiental
I. Schmal, Martin *et al.*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

É tão estranho
Os bons morrem jovens
Assim parece ser
Quando me lembro de você
Que acabou indo embora
Cedo demais...

Eu continuo aqui
Com meu trabalho e meus amigos
E me lembro de você em dias assim
Dia de chuva, dia de sol
É o que sinto não sei dizer.

Vai com os anjos, vai em paz!
Era assim todo dia de tarde
A descoberta da amizade
Até a próxima vez...

É tão estranho
Os bons morrem antes
Me lembro de você
E de tanta gente que se foi
Cedo demais...

E cedo demais
Eu aprendi a ter tudo o que sempre quis
Só não aprendi a perder
E eu, que tive um começo feliz
Do resto não sei dizer.

Lembro das tardes que passamos juntos
Não é sempre, mas eu sei
Que você está bem agora
Só que este ano
O verão acabou
Cedo demais...

(Love in the afternoon - Renato Russo)

À Danielli, prima querida, que se foi cedo demais... Saudades!

Aos meninos da minha vida:
Crisóstomo, meu marido querido e
Guilherme, nosso filho amado.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que por intermédio de seus mensageiros de luz, sempre me inspirou a agir com dignidade, honestidade e lealdade.

Ao Prof. Martin Schmal pela orientação, paciência e principalmente pelas ótimas discussões que engrandeceram muito este trabalho.

À Dora pela amizade, apoio, conselhos, paciência e por acreditar sempre em mim, principalmente nos momentos mais difíceis. Seu apoio foi muito importante!

A toda equipe do Núcleo de Catálise, técnicos, pesquisadores e colaboradores, juntamente com os alunos de mestrado, doutorado e iniciação científica. Um agradecimento muito especial ao Macarrão pela amizade, carinho e constante bom humor. Ao professor Nelson Pinhal (IF/UFRJ) pela colaboração com as análises de ressonância paramagnética. Agradeço também ao CNPq e a FAPERJ pela bolsa de doutorado.

Aos meus novos colegas de trabalho na UERJ, principalmente a Cláudia e ao André, pela força, compreensão e amizade.

Aos meus pais, Yvan e Rosália, por toda dedicação que me dispensaram. O amor de vocês é o que carrego de mais bonito no meu coração e também é o combustível que me faz seguir em frente. Sem a ajuda de vocês eu não teria conseguido chegar até aqui. Vocês são o meu maior orgulho!

Aos meus irmãos, João e Carol, por todo incentivo que me deram a vida toda. À Clara, minha sobrinha linda, por seu jeitinho meigo de demonstrar afeto.

Ao meu marido, Crisóstomo, que com seu jeito tímido e calado, esteve ao meu lado em todos os momentos, me apoiando e me dando carinho e amor. Agradeço pela paciência, mesmo tendo sido deixado “de lado” por inúmeras vezes. Obrigada por ser meu grande amor!

Ao meu filho, Guilherme, que foi o melhor presente que a vida poderia me trazer. Tudo que fiz e tudo que sou é pra você, meu amor, que mesmo em sua inocência soube me proporcionar a maior de todas as alegrias: Ser sua mãe!

Agradeço também aos meus familiares e amigos, que de perto ou de bem longe, sempre se fizeram presentes e torceram muito por mim.

Erika B. Silveira

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

REDUÇÃO DE NO_x COM ETANOL SOBRE CATALISADORES SUPPORTADOS EM ÓXIDO MISTO

Erika Batista Silveira

Junho/2011

Orientadores: Martin Schmal

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Programa: Engenharia Química

O objetivo principal deste trabalho foi o estudo dos catalisadores de Pd e Ag suportados no óxido misto CeZrO₂ na reação de redução do NO_x com etanol, avaliando a influência da temperatura na reação.

Foram utilizadas diversas técnicas de caracterização de catalisadores, dentre elas, a difração de raios-X (DRX), a dessorção a temperatura programada (TPD), a espectroscopia de refletância difusa na região do UV-visível (DRS) e do infravermelho (DRIFTS), além dos testes catalíticos para avaliar o comportamento dos catalisadores na redução do NO_x com etanol.

O óxido misto CeZrO₂, mesmo na ausência de um metal, se mostrou bastante ativo na reação de redução de NO_x com etanol, porém a reação só ocorre em temperaturas mais altas, a partir de 400°C. A incorporação de 2% em peso de prata ao óxido misto não acarretou mudança significativa no comportamento do catalisador frente à reação de redução de NO_x com etanol. Por outro lado, a incorporação de 2% de paládio ao óxido misto melhorou muito a performance do catalisador, já que a reação começa a ocorrer em temperaturas mais baixas, a partir de 200°C.

Abstract of Thesis presented to COPPE/ UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D. Sc.)

REDUCTION OF NO_x BY ETHANOL OVER CATALYSTS SUPPORTED ON MIXED OXIDE

Erika Batista Silveira

June/2011

Advisors: Martin Schmal

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Department: Chemical Engineering

The main objective of this work was the study of the performance of Pd and Ag catalysts supported on mixed oxide CeZrO₂ in the reduction of NO_x with ethanol reaction, evaluating the influence of temperature on reaction.

For that, several characterization techniques were used such as X-ray diffraction (XRD), temperature programmed desorption (TPD), diffuse reflectance spectroscopy in the UV-visible (DRS) and the infrared spectroscopy (DRIFTS), in addition to catalytic tests to evaluate the behavior of catalysts for the reduction of NO_x with ethanol.

The mixed oxide CeZrO₂, even in the absence of a metal, proved to be very active in the reduction of NO_x with ethanol reaction, but the reaction only occurs at higher temperatures, from 400°C. The incorporation of 2%w. of silver in the mixed oxide did not cause any significant change in the behavior of the catalyst for the NO_x reduction with ethanol. On the other hand, the incorporation of 2%w. of palladium to the mixed oxide greatly improved the performance of the catalyst, because the reaction begins to occur at lower temperatures, from 200°C.

Índice

I.	INTRODUÇÃO	1
II.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
II.1.	CONTROLE DAS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS	9
II.2.	CATÁLISE AMBIENTAL	10
II.3.	O ÓXIDO MISTO CeZrO ₂	11
II.4.	O METAL Pd	18
II.5.	O METAL Ag	21
II.7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	25
III.	MATERIAIS E MÉTODOS	27
III.1.	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	28
III.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	29
3.2.1.	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)	29
3.2.2.	CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL	29
3.2.3.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	31
3.2.4.	REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	31
3.2.5.	DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD DE NO)	31
3.2.6.	DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD DE ETANOL)	31
3.2.7.	ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO IV COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (DRIFTS)	33
3.2.8.	ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X (XPS)	35
3.2.9.	ESPECTROSCOPIA RAMAN	36
3.2.10.	ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE PIRIDINA ACOMPANHADA POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV-Py).	36
3.2.11.	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DE ELÉTRONS (EPR)	37
3.2.13.	ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA (DRS)	38
III.3.	TESTES CATALÍTICOS	38
IV.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
IV.1.	COMPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL	41
IV.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	42

IV.3.	ESPECTROSCOPIA RAMAN	44
IV.4.	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DE ELÉTRONS (EPR)	46
IV.6.	REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR DE H₂)	47
IV.7.	ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA (DRS) IN SITU	50
IV.8.	ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X (XPS)	54
IV.9.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE PIRIDINA COMO MOLÉCULAS SONDA (IV-PY)	55
IV.10.	DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD DE NO)	57
IV.11.	DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD DE ETANOL)	61
IV.12.	ATIVIDADE CATALÍTICA	66
4.12.1.	DRIFTS COM FLUXO DE NO	67
4.12.2.	DRIFTS COM FLUXO DE NO + ETANOL	71
4.13.3.	TESTES DE DESEMPENHO CATALÍTICO	77
V.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	83
V.1.	CONCLUSÕES	84
V.2.	SUGESTÕES	85
VI.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

Capítulo I

INTRODUÇÃO

A atmosfera do planeta é um dos raros recursos naturais compartilhados pelo mundo inteiro, portanto os efeitos nocivos gerados pelas atividades humanas são sentidos globalmente.

As emissões de NO_x no mundo são de 10 milhões de toneladas por ano provenientes de fontes naturais e de 40 milhões de toneladas por ano a partir de fontes antropogênicas (CÓNSUL et al., 2004). O NO_x é produzido pela oxidação de compostos de nitrogênio presentes nos combustíveis. Além disso, o NO_x pode ser gerado através da reação com nitrogênio e oxigênio presentes no ar. Nos motores de combustão, o NO_x é formado, também, pela queima de combustível para geração de vapor, eletricidade e para atividades industriais em geral.

Os óxidos de nitrogênio denominados NO_x são o óxido nítrico (NO), o óxido nitroso (N_2O) e o dióxido de nitrogênio (NO_2). Entre os NO_x , o NO e o NO_2 são os que apresentam relevância quanto à poluição atmosférica. Destes, mais de 95% das emissões estão sob a forma de NO.

O óxido nitroso é o óxido de nitrogênio mais abundante na atmosfera, sendo estável e quimicamente não reativo. Este óxido não é normalmente considerado poluente, embora tenha um efeito sobre as concentrações de ozônio estratosférico, devido à sua capacidade de reagir com o oxigênio atômico e formar óxido nítrico.

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

O dióxido de nitrogênio é o vilão dos óxidos de nitrogênio. O NO_2 é um gás muito tóxico. A pessoa exposta a este gás sente imediatamente ardência nos olhos, no nariz e nas mucosas em geral. O NO_2 reage com todas as partes do corpo expostas ao ar, pele e mucosas provocando lesões celulares. 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.

Desde sua invenção, há cerca de um século e principalmente nas últimas décadas, os veículos automotores vêm tornando a vida das pessoas bem mais cômoda, principalmente com a construção constante de novas rodovias que encurtam distâncias e interligam os grandes centros urbanos em menor tempo. É indiscutível a contribuição favorável dos automóveis na vida de todos, embora, esteja claro que os automóveis não trouxeram somente benefícios. Dentre os vários problemas existentes na interface homem-automóvel podem ser citados: os acidentes, os congestionamentos nas grandes metrópoles, as poluições sonora e atmosférica.

Sob um amplo aspecto, são de extrema importância para a humanidade quaisquer esforços ou pesquisas no sentido de eliminar ou amenizar estes e outros problemas pertinentes ao transporte rodoviário. No que diz respeito à poluição atmosférica, é necessário a imposição de leis e fiscalizações mais rígidas, a melhoria do transporte coletivo (metrô, ônibus e trem), a realização intensa de pesquisas visando a melhoria dos combustíveis, dos catalisadores e filtros e o desenvolvimento de novos motores movidos com energia alternativa (elétrica e solar, por exemplo).

A poluição do ar e sonora decorrente da enorme frota é vivenciada diariamente pelos moradores das grandes cidades. Segundo o relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo, publicado em 2007 pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb), os veículos são responsáveis por 97% das emissões de monóxido de carbono, 97% de hidrocarbonetos, 96% de óxidos de nitrogênio, 40% de material particulado e 35% de dióxido de enxofre.

O PROÁLCOOL foi um programa bem-sucedido de substituição em larga escala dos derivados de petróleo. Foi desenvolvido para evitar o aumento da dependência externa de divisas quando dos choques de preço de petróleo. De 1975 a 2000, foram produzidos cerca de 5,6 milhões de veículos a álcool hidratado. Acrescido a isso, o Programa substituiu por uma fração de álcool anidro (entre 1,1% a 25%) um volume de gasolina pura consumida por uma frota superior a 10 milhões de veículos a gasolina, evitando, assim, nesse período, emissões de gás carbônico da ordem de 110

milhões de toneladas de carbono (contido no CO₂), a importação de aproximadamente 550 milhões de barris de petróleo e, ainda, proporcionando uma economia de divisas da ordem de 11,5 bilhões de dólares.

Trinta e seis anos depois do início do Proálcool, o Brasil vive agora uma nova expansão dos canaviais com o objetivo de oferecer, em grande escala, o combustível alternativo. O plantio avança além das áreas tradicionais, do interior paulista e do Nordeste, e espalha-se pelos cerrados. A nova escalada não é um movimento comandado pelo governo, como a ocorrida no final da década de 70, quando o Brasil encontrou no álcool a solução para enfrentar o aumento abrupto dos preços do petróleo que importava. A corrida para ampliar unidades e construir novas usinas é movida por decisões da iniciativa privada, convicta de que o álcool terá, a partir de agora, um papel cada vez mais importante como combustível, no Brasil e no mundo.

A implementação no país de mecanismos de controle de qualidade ambiental, como a ISO 14000, também representa significativo impulso ao controle de qualidade do ar, com o envolvimento direto da iniciativa privada. Por hora, o desafio é reduzir emissões de NO_x e material particulado pelos motores a diesel, que ainda estão acima do recomendado. Para atingir as metas, a indústria trabalha na pesquisa de catalisadores mais eficientes e na melhoria do combustível - em especial o nosso diesel, que tem alto teor de enxofre. Sem a redução desses índices, em poucos anos os benefícios obtidos desde a criação do Proconve (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos), em 1986, seriam perdidos, devido ao crescimento exponencial da frota.

Para se adaptar às novas necessidades ambientais, surgiram catalisadores bimetalícos de Pd ou Pt + Rh. Utilizando-se um segundo elemento nesses catalisadores, aumentou-se a capacidade de decomposição dos gases, podendo estes atuar na oxidação de CO e HCs e na redução de NO_x. A escolha do ródio (Rh), que continua sendo utilizado até hoje, foi determinada levando-se em consideração a elevada capacidade desse elemento (superior a qualquer outro) de reduzir NO_x a N₂, com baixa formação de NH₃, em presença de H₂ (BRAMWENDA et al., 1995). Assim surgiram os catalisadores de três vias, compostos de uma mistura de Rh, Pt e/ou Pd, capazes de minimizar a níveis aceitáveis, e até mesmo eliminar, os principais contaminantes (NO_x, CO e HCs) presentes nos sistemas de exaustão dos automóveis (FRITZ e PITCHON, 1997).

Devido ao alto custo do Rh, outros elementos têm sido estudados no intuito de substituí-lo. HALASZ et al. (1993) avaliaram a redução de NO com CO e/ou H₂ sobre catalisadores PdO-MoO₃/γ-Al₂O₃, com distintos teores de molibdênio. Segundo os autores, a diferença de atividade e seletividade entre ambos os sistemas, Pd/γ-Al₂O₃ e PdO-MoO₃/γ-Al₂O₃, evidencia a existência de um efeito do Mo, mesmo a baixas concentrações.

Os catalisadores de metal de transição/alumina mostram atividades comparáveis com as dos catalisadores sobre zeólitas para a redução catalítica seletiva com propeno. Para o catalisador Co/Al₂O₃ foi sugerido que o papel do promotor é oxidar NO com oxigênio para formar NO₂ que, subseqüentemente, reagirá com o alqueno sobre a alumina produzindo nitrogênio. Também foi comprovado que altos teores de cobalto promovem a oxidação do propeno em detrimento da conversão de NO (HAMADA et al., 1996).

Outros sistemas catalíticos estudados na redução catalítica seletiva de NO utilizam o óxido de cério como promotor. O uso do cério é normalmente relacionado com a sua capacidade de armazenar oxigênio e com a propriedade de estabilização da alumina. Na presença de um metal de transição, o óxido de cério favorece a formação de espécies oxidadas. Porém, este catalisador diminui sua eficiência em condições de operação transientes, devido ao fato de que o óxido de cério perde a capacidade reversível de armazenar e liberar oxigênio (HORI et al., 1998).

A adição de ZrO₂ ao óxido de cério melhora a capacidade de armazenamento de oxigênio do CeO₂. Estudos feitos no NUCAT evidenciaram o potencial desses óxidos na redução do NO_x quando se forma uma solução sólida dos mesmos, denominada óxido misto (MELLO et al., 2003). HORI et al. (1998) observaram que a concentração ótima de Zr, em se tratando de capacidade de armazenamento de oxigênio, estava em torno de 25% em mol de Zr para as amostras Ce_xZr_{1-x}O₂ preparadas por co-precipitação de hidróxidos.

Uma outra fonte de emissão de NO_x é representada pelos motores a diesel e usinas termoeletricas. Nestes processos, a combustão ocorre sob grande excesso de oxigênio, conhecida como queima pobre.

A redução catalítica seletiva de NO_x , em condições de queima pobre, é um processo que permite a decomposição dos óxidos de nitrogênio, utilizando um agente redutor apropriado no fluxo de gases.

A tecnologia mais utilizada comercialmente, para redução dos óxidos de nitrogênio em fontes estacionárias com excesso de oxigênio, utiliza amônia como agente redutor e catalisadores constituídos fundamentalmente por dióxido de titânio (TiO_2), trióxido de tungstênio (WO_3), pentóxido de vanádio (V_2O_5) e trióxido de molibdênio (MoO_3) (ARMOR, 1992).

O uso de zeólitas trocadas com íons cobre tem sido estudado por diversos autores, porém este tipo de catalisador é vulnerável à desativação na presença de SO_2 e vapor de água, além de apresentar baixa estabilidade térmica. Foi observado que o SO_2 causa um efeito reversível sobre a atividade inicial do catalisador Cu-ZSM-5, para a redução de NO por hidrocarbonetos tais como etileno, propano e propeno. Entretanto, após um longo período de exposição a este gás, a desativação do catalisador é permanente. Este fato foi atribuído à adsorção do gás sobre os cátions de cobre. A água também inibe a atividade catalítica, dependendo da quantidade utilizada e da temperatura. Este efeito é causado, provavelmente, pela adsorção competitiva da água sobre o metal (AMIRIDIS et al., 1996).

Diante do cenário apresentado, torna-se necessário intensificar as pesquisas por mecanismos mais eficientes de controle da qualidade do ar. Portanto, o objetivo do atual trabalho é estudar a reação de redução do NO_x com etanol, verificando a influência da temperatura na reação. Para tal, propõe-se a utilização do óxido misto CeZrO_2 como suporte, em grande parte devido à propriedade de armazenamento de oxigênio deste tipo de solução sólida. Isto explica a crescente aplicação destes óxidos em reações redox, tais como a SCR do NO_x com CO e HC's, oxidação parcial do etanol, reforma do metano. Além disso, ao suporte foram adicionados os metais Pd, devido aos bons resultados apresentados na literatura, inclusive em trabalhos desenvolvidos no NUCAT

(MELLO, et al., 2003, VIEIRA, 2008, ROSENO, 2008), e Ag, pelos novos e promissores resultados publicados (SHIMIZU et al., 2000a, HE e YU, 2005). Através dos resultados obtidos, pretende-se propor sistemas catalíticos alternativos, visando diminuir custos em relação aos atuais catalisadores comerciais, mantendo, contudo a eficiência da redução de NO_x com etanol e a minimização de formação de produtos indesejáveis tais como acetaldeído e etileno.

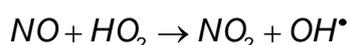
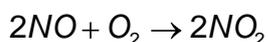
Capítulo II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 Controle das emissões atmosféricas

O controle das emissões geradas por fontes móveis é um problema de interesse global. Nos últimos 60 anos, a frota automotiva mundial aumentou de 40 milhões de veículos para cerca de 700 milhões, e a perspectiva é que este número passasse para 920 milhões de automóveis até 2010 (KASPAR, 2003). Na verdade, esta era uma perspectiva otimista, já que em 2008 a frota automotiva mundial já era de 1 bilhão de veículos (REVISTA ZAP CARROS, 2008).

Qualquer que seja a fonte, ao chegar à atmosfera a espécie NO é convertida a NO₂ através das reações:



No estudo da remoção dos óxidos de nitrogênio, assim como no caso das reações de oxidação do monóxido de carbono e hidrocarbonetos, existe a dificuldade de reproduzir em laboratório as reações que ocorrem na exaustão de automóveis. No caso dos óxidos de nitrogênio, existe uma complexidade adicional associada às diversas formas em que o nitrogênio pode estar presente, como óxidos ou na forma de nitrogênio ligado a carbono, como, por exemplo, como aminas e nitrocompostos, provenientes dos combustíveis.

É neste contexto que se insere a importância dos catalisadores no controle da poluição atmosférica, especialmente na redução dos NO_x. Não se deve, porém, se ater em processos para remoção dos poluentes ou seus precursores das correntes de alimentação, nem mesmo perder tempo em encontrar uma forma de resolver o problema ambiental através de uma reengenharia dos equipamentos utilizados. Deve-se, portanto, focar no controle desses poluentes no momento em que estes estão prestes a entrar na atmosfera, utilizando-se de uma ferramenta denominada catálise ambiental. (BOND, 1987).

II.2 Catálise ambiental

A catálise é a principal tecnologia responsável por soluções reais para vários temas ambientais, mas também é uma importante oportunidade de mercado. Atualmente, o mercado da catálise envolve cerca de 9 bilhões de dólares, dos quais um terço envolve a catálise ambiental.

A catálise ambiental se refere às tecnologias desenvolvidas para a redução da emissão de compostos considerados inaceitáveis. As questões atribuídas à catálise ambiental são o controle das emissões de fontes móveis, a remoção de NO_x das fontes estacionárias, a conversão dos compostos sulfurosos e COV (compostos orgânicos voláteis), o tratamento do lixo líquido e sólido (polímeros, entre outros), e a conversão e a eliminação dos gases de efeito estufa. A catálise ambiental também engloba a aplicação da catálise para as novas refinarias eco-compatíveis, processos químicos catalíticos, tecnologias catalíticas para minimização do lixo e desenvolvimento de rotas catalíticas para valorizar produtos sem a formação de poluentes indesejáveis (CENTI et al., 2002). A Figura 2.1 apresenta uma representação do papel da catálise na preservação do meio ambiente.

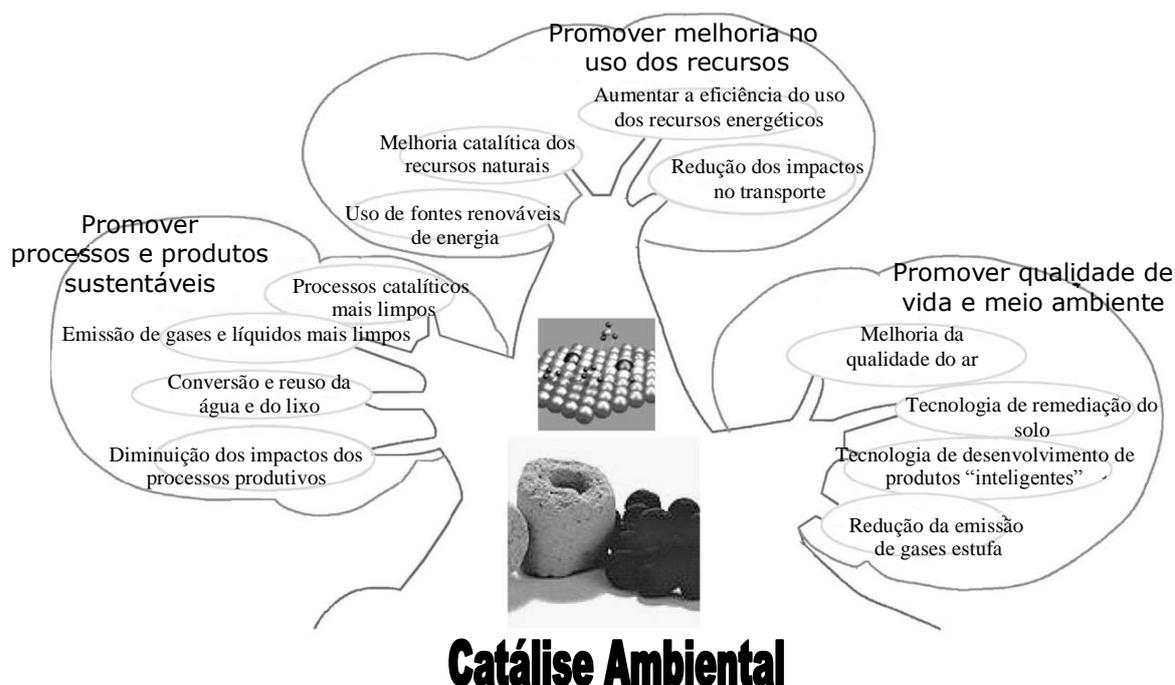


Figura 2.1 Árvore ilustrando o papel da catálise na promoção do meio ambiente (adaptado de CENTI et al., 2002).

II.3 O óxido misto CeZrO₂

A céria é amplamente utilizada nos catalisadores automotivos. Sabe-se que a céria promove as reações de shift e reforma, estabiliza a alumina e favorece a dispersão metálica, porém, o papel mais importante da céria é agir como um armazenador de oxigênio (YAO e YU YAO, 1994). Esta propriedade habilita o catalisador a operar mais eficientemente por torná-lo menos sensível às variações de concentração que ocorrem nos gases de exaustão durante as condições normais de uso. Tipicamente, como o catalisador envelhece, sua eficiência de conversão sob condições transientes diminui, em parte porque as partículas de céria perdem sua habilidade de estocar e liberar (como CO₂ ou H₂O) oxigênio reversivelmente. Uma possível explicação para essa perda de atividade é a sinterização da céria em altas temperaturas, e que faz a céria inativa para a reação redox $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$. Uma outra explicação para essa perda de atividade é a perda da interface entre o metal nobre e a céria, a qual se sabe é a responsável por promover a liberação do oxigênio, devido à sinterização do metal nobre. Devido à tendência em desativar sob alta temperatura, há a necessidade da busca por materiais capazes de armazenar oxigênio mais estáveis termicamente, isto é, capazes de resistir a temperaturas acima de 900°C por um longo período de tempo.

Uma maneira de estabilizar a céria contra a sinterização foi dopar a céria com um óxido de outro elemento terra rara, tal como o La₂O₃ e Ga₂O₃ (CHO, 1991 e MIKI et al., 1990), porém, estes materiais não se mostraram significativamente eficazes na formulação dos catalisadores automotivos. Um tempo depois, reportou-se que a adição de ZrO₂ à céria conduziria a melhorias em sua capacidade de armazenamento de oxigênio (FORNASIERO et al., 1995, MUROTA et al., 1993 e OSAWA et al., 1993). As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) e redução a temperatura programada (TPR) e foi observado que a redução da céria se tornou mais fácil de acordo com a introdução de Zr nas amostras. As análises de DRX mostraram que o Zr foi incorporado à céria através da formação de uma solução sólida. Nestes últimos trabalhos, as temperaturas envolvidas na preparação das amostras eram entre 900 e 1500°C, resultando em materiais altamente sinterizados e, portanto, materiais com baixa área superficial, tornando-os indesejáveis como catalisadores.

LEITENBURG et al. (1996) relataram a obtenção de materiais de maior área superficial por coprecipitação de hidróxidos provenientes de nitratos de cério e zircônio, seguida de calcinação em uma faixa de temperatura entre 827 e 1127°C. Observou-se a formação de uma solução sólida do tipo fluorita. O material é caracterizado por uma maior redutibilidade e maior capacidade de armazenamento de oxigênio se comparado à céria pura. A atividade catalítica na oxidação do isobutano não foi muito afetada pela introdução do ZrO_2 , mas a seletividade a isobuteno aumentou significativamente, por exemplo, a temperatura de 360°C, a seletividade a isobuteno passou de 12 para 40%. Esta melhoria está relacionada a um aumento da mobilidade do oxigênio e um aumento da atividade do par redox Ce^{4+}/Ce^{3+} , que ocorre como consequência da criação de defeitos na superfície e na fase “bulk” da solução sólida, induzida pela introdução de pequenos cátions Zr^{4+} na estrutura fluorita.

HORI et al. (1998) prepararam os suportes CeO_2 e $CeZrO_2$ utilizando duas rotas de baixa temperatura (500°C): calcinação de precipitados de hidróxidos e “queima” de uma mistura de acetatos. Os suportes receberam 0,5% de Pt e foram caracterizados tanto antes quanto após tratamento térmico (800 e 1000°C). Análises de DRX mostraram que se formou uma solução sólida de $CeZrO_2$ nas amostras preparadas por precipitação de hidróxidos e calcinação a 500°C. Esta era a rota química de menor temperatura já reportada para a preparação de tal óxido até então. As amostras preparadas por “queima” de uma mistura de acetatos apresentaram quase exclusivamente CeO_2 e ZrO_2 em duas fases separadas. As medidas de armazenamento de O_2 mostraram que a adição de zircônia aumentou a capacidade de estocagem de oxigênio em comparação com a céria sozinha para as duas rotas de preparação. Nos materiais que apresentaram segregação de fases, a quantidade de oxigênio armazenado reversivelmente foi 1,7-2,5 vezes maior por grama de catalisador se comparado com a céria sozinha. Os benefícios da adição de zircônia foram mais pronunciados quando da formação da solução sólida, que armazenou 3-5 vezes mais oxigênio que a céria. Quando se otimizou a concentração de Zr, a solução sólida tratada a 1000°C mostrou maior capacidade de armazenamento de O_2 que a céria sem tratamento térmico. Para os dois métodos de preparação, a concentração de Zr ótima (por grama de catalisador) foi de 25% em mol para amostras tratadas a 1000°C, porém, a performance das soluções sólidas foi praticamente insensível a incorporação de Zr entre 25 e 50% em mol.

GONZÁLEZ-VELASCO et al. (1999) investigaram a atividade catalítica de óxidos mistos de cério/zircônio com diferentes composições. As amostras não sofreram redução antes dos testes catalíticos. A atividade catalítica dos óxidos mistos foi surpreendentemente alta, considerando que não havia metal nobre na composição dos catalisadores, principalmente para as reações de oxidação (CO e C₃H₆), enquanto que a atividade para a reação de redução (NO) foi bastante baixa. A baixa conversão para o NO não foi surpreendente, já que o NO é sempre o componente que apresenta mais problemas para ser eliminado, mesmo quando se utilizam catalisadores metálicos e não apenas suportes. Provavelmente, a falta de atividade para o NO se deu devido à competição com os outros componentes pelos sítios de adsorção. Verificou-se que atividade específica dos óxidos mistos para oxidação do CO e do C₃H₆ é dada pela contribuição da atividade específica individual de cada óxido. Como tendência geral, quanto maior o teor de cério, maior foi a atividade do catalisador para a oxidação do CO e C₃H₆. A melhor atividade catalítica foi observada para o óxido misto com uma razão CeO₂/ZrO₂ de 80/20 em mol, como uma combinação de alta atividade específica e área superficial mais alta (122g/m²).

GONZÁLEZ-VELASCO et al. (2000) estudaram a atividade de óxidos mistos com diferentes teores de cério/zircônio submetidos a diferentes tratamentos térmicos sob atmosferas oxidantes, redutoras e ciclos redox. Foram estudados os efeitos de cada reagente da corrente de alimentação individualmente, na qual alguns componentes foram removidos e substituídos por nitrogênio. Para os testes feitos com uma mistura reacional contendo CO, CO₂, NO, C₃H₆, O₂ e H₂O, verificou-se que em nenhum dos casos testados (composições e tratamentos térmicos diferentes) houve conversão do NO quando os óxidos mistos foram reduzidos, porém, observou-se alta conversão do CO e do C₃H₆. Após os ciclos redox, onde as amostras são oxidadas e reduzidas várias vezes e o tratamento final é a oxidação, a atividade intrínseca dos óxidos mistos foi igual à das amostras que apenas sofreram oxidação. Este fato sugere que a redução do suporte é um processo reversível. As amostras que passaram pelo ciclo redox apresentaram maior atividade na presença do que na ausência de água, e maior atividade se comparadas às amostras que passaram por apenas um tratamento térmico. Isto ocorre, provavelmente, devido ao stress causado na estrutura do sólido pelos diferentes tratamentos de oxidação e redução, que produzem um deslocamento dos oxigênios de sua posição original na

estrutura cristalina, favorecendo assim a mobilidade desses oxigênios e promovendo a redução dos sólidos em temperaturas mais baixas.

Uma explicação sensata para a atividade dos óxidos mistos reduzidos ter sido maior parece ser uma modificação do estado de oxidação dos óxidos mistos após os tratamentos de redução e oxidação. Trabalhos da literatura mostraram que tratamentos térmicos com H₂ induzem a redução da superfície da céria em temperaturas acima de 200°C (BERNAL et al., 1993). A redução acontece em dois estágios: primeiramente, o hidrogênio é quimissorvido dissociativamente em dois íons oxigênio, formando grupos hidroxila, e o estado de redução da superfície é parcialmente revertido apenas aplicando vácuo na amostra; e o segundo estágio é: após a formação e dessorção de água da superfície da céria, são criadas vacâncias de oxigênio na estrutura do sólido (BERNAL et al., 1993, TROVARELLI, 1996 e FALLAH et al., 1994). Após a superfície da céria ter sido totalmente reduzida, acima de 530°C, começa a redução da fase “bulk”, favorecida pela alta mobilidade do oxigênio na estrutura da céria (TROVARELLI, 1996).

DATURI et al. (1999) estudaram a superfície de óxidos mistos Ce_xZr_{1-x}O₂ com diferentes teores de Ce e Zr, através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR). A adsorção de moléculas sonda nos óxidos mistos Ce/Zr mostrou que as frequências vibracionais das espécies adsorvidas formadas diferem daquelas observadas para espécies adsorvidas nos compostos puros. Isto evidencia que os óxidos mistos não são apenas misturas simples de dois óxidos e sim soluções sólidas. Quando espécies metoxi foram usadas como moléculas sonda, a adsorção nos sítios superficiais Zr⁴⁺ distingue-se da adsorção nos sítios Ce⁴⁺, ou seja, percebe-se claramente que o Zr é responsável pelo aparecimento das bandas em torno de 1150 cm⁻¹, enquanto o Ce é responsável pelas bandas em torno de 1100 cm⁻¹, porém ocorre uma perturbação mútua nas propriedades de adsorção, levando à variações nas frequências de vibração das moléculas de acordo com o teor de Ce/Zr presente na amostra, indicando a formação da solução sólida. A composição da superfície, verificada por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), é bem semelhante à da fase “bulk”, para as amostras antes e após o pré-tratamento de limpeza da superfície (aquecimento com O₂ até 600°C, seguido de evacuação na mesma temperatura).

Utilizando as intensidades das bandas das espécies metoxi adsorvidas nos sítios catiônicos, verificou-se que a composição da superfície dos óxidos mistos é a mesma da fase “bulk”. Porém, verificou-se que após o pré-tratamento, havia uma menor quantidade de O₂ na superfície se comparada às amostras dos óxidos puros. Portanto, a solução sólida expõe maior número de íons Ce⁴⁺ do que o esperado, levando-se em consideração o teor nominal de cada amostra. Esta é uma indicação de que a instabilidade do oxigênio superficial é maior para as soluções sólidas.

Da adsorção de monóxido de carbono e piridina, confirmou-se que, embora fraca, a acidez de Lewis do Zr⁴⁺ superficial é maior que a dos íons Ce⁴⁺ nos óxidos puros. Verificou-se que para os óxidos mistos, os íons Zr⁴⁺ e Ce⁴⁺ continuam distintos com relação à acidez de Lewis, porém, a acidez do Zr⁴⁺ é diminuída enquanto a do Ce⁴⁺ aumenta em comparação aos óxidos puros.

Utilizando o CO₂ como molécula sonda, verificou-se que as várias espécies carbonato observadas para os óxidos mistos já haviam sido observadas para a céria e a zircônia puras, sem nenhuma mudança notável na carbonatação. Porém, conclui-se, através da observação das espécies carbonáceas monodentadas e polidentadas, que as espécies de oxigênio superficiais estão mais relaxadas nos óxidos mistos ricos em céria do que na céria pura, e que a céria é estabilizada pelo zircônio, ocorrendo o efeito oposto no caso dos óxidos mistos ricos em zircônio (DATURI et al., 1999).

FORNASIERO et al. (1999) prepararam o óxido misto Ce₅₀Zr₅₀O₂ com área superficial de 40m²/g e caracterizaram tal amostra através de TPR. A amostra passou por um pré-tratamento de Ar a temperatura de 1000°C por 2 horas e pulso de O₂ (100µL) a cada 30 segundos. Após subseqüentes análises de TPR, houve uma grande modificação nos perfis de redução, onde a redução em baixas temperaturas (em torno de 400°C) foi promovida pelo TPR prévio. Este comportamento redox incomum já havia sido observado anteriormente e foi associado à natureza peculiar dos óxidos mistos. Os autores concluíram que o comportamento redox em baixas temperaturas dos óxidos mistos está fortemente associado às propriedades da fase “bulk” dos óxidos, os processos ocorrendo mais rapidamente na superfície se comparada à fase “bulk”.

YAO et al. (1997) utilizaram as técnicas de DRX e MET para estudar o sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Identificou-se a formação de uma solução sólida de simetria cúbica $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ nas amostras sem tratamento térmico com teor de Zr variando entre $x=0$ até 0,5. Das análises das modificações dos parâmetros de rede como função do teor de Zr, sugeriu-se que a concentração de Zr na fase solução sólida é menor que o teor nominal de Zr. Isto, somado ao fato de que não foi observada nenhuma fase Zr por MET, implica que o excesso de zircônia existe em um estado altamente disperso que não foi detectado por DRX. Nas amostras termicamente tratadas, verificou-se a presença de duas fases de solução sólida. Uma delas era a original, de simetria cúbica. A outra também era uma fase de simetria cúbica, porém apresenta maior teor de Zr se comparada com a original, e sua estrutura se aproxima da fase tetragonal ZrO_2 com o aumento do teor nominal de Zr. A sinterização da zircônia provavelmente é a responsável pelo aparecimento dessa segunda fase.

Os experimentos confirmaram que a céria pode reagir com a alumina formando CeAlO_3 após tratamento de redução. Porém, não foi detectada a presença de CeAlO_3 nas amostras reduzidas que continham Zr. Essa observação implica que a zircônia altamente dispersa pode prevenir a reação da céria com a alumina.

Os trabalhos de YAO et al. (1997), FORNASIERO et al. (1999), DATURI et al. (1999) e GONZÁLEZ-VELASCO et al. (1999 e 2000) são alguns dos poucos trabalhos da literatura que estudam os óxidos mistos sem a presença de um metal nobre, tentando explicar melhor a natureza desses óxidos sem a influência de metais como Rh, Pd ou Pt já amplamente estudados na redução de NO_x .

Mais recentemente (SILVEIRA et al., 2008), evidenciou-se a eficiência do óxido misto CeZrO_2 na reação de decomposição do NO. Neste trabalho, observou-se que, mesmo na ausência de metais como Pd, Pt e Rh, a reação de decomposição do NO ocorre em temperatura ambiente, conforme mostrado pelo TPD de NO. Além disso, praticamente não foi observada a formação de N_2O durante o TPD de NO. A presença de O_2 prejudicou muito a decomposição do NO devido à diminuição das vacâncias de oxigênio surgidas após a redução.

Porém, existem diversos trabalhos que utilizam o óxido misto CeZrO_2 como suporte não somente na redução dos NO_x como também para outras finalidades, como na reforma a vapor.

No trabalho desenvolvido por OLIVEIRA et al. (2001), a fase metálica do catalisador $\text{Pt/CeO}_2\text{ZrO}_2$ foi caracterizada por DRX, DRS, TPR, além de TPD de H_2 e CO . Catalisadores de Pt suportados em Al_2O_3 , CeO_2 e ZrO_2 foram utilizados para comparação. Os resultados de DRX permitiram comprovar a formação de uma solução sólida no suporte CeZrO_2 contendo 75% em mol de CeO_2 e 25% em mol de ZrO_2 . Os resultados de TPR e DRS indicaram a formação de óxidos de platina como precursor, após a etapa de calcinação, além da redução do suporte $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ a baixas temperaturas promovida pela platina. Os experimentos de TPD de H_2 e CO sugerem a formação de novos sítios de adsorção após a redução da solução sólida $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ nas vizinhanças da Pt.

Os resultados obtidos por PASSOS et al. (2005) na oxidação do metano mostraram o importante papel da redutibilidade do suporte e da dispersão metálica na estabilidade dos catalisadores de platina. Os catalisadores $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ apresentaram maior estabilidade que os catalisadores Pt/CeO_2 e Pt/ZrO_2 . Estes resultados foram atribuídos a um equilíbrio entre a habilidade de transferência de oxigênio do suporte e dispersão metálica. Uma maior taxa de transferência de oxigênio mantém a superfície metálica livre de carbono. Este mecanismo de remoção de carbono acontece na interface metal-suporte. Dentre os catalisadores $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, aquele contendo 50% em mol de céria apresentou uma pequena desativação durante a reação apesar de apresentar alta capacidade de armazenamento de O_2 . Os resultados de atividade obtidos na desidrogenação do ciclohexano mostraram que o catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ apresentou menor dispersão metálica se comparado aos outros $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$. Como o aumento da partícula metálica diminui a área de interface metal-suporte, a eficácia do mecanismo de limpeza superficial é reduzida quando há baixa dispersão metálica. Isto pode explicar a razão deste catalisador ser menos estável durante a reação. Além disso, $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ e $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ exibiram alta estabilidade e desempenhos similares na oxidação parcial do metano, o que foi atribuído à mesma quantidade de oxigênio disponível na interface metal-suporte nos dois catalisadores.

O comportamento redox de sistemas ternários de CeZrO_2 também foi estudado, utilizando-se óxidos trivalentes como dopantes (VIDMAR et al., 1997). Os cátions Ga^{3+} , Y^{3+} e La^{3+} foram inseridos na estrutura cristalina do $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$. Desses cátions, o Y^{3+} é que apresenta raio iônico (1,1015Å) mais próximo do raio crítico, enquanto o Ga^{3+} (0,62Å) e La^{3+} (1,18Å) são, respectivamente, muito pequeno e muito grande. Convencionalmente, o raio crítico é definido como o raio que não produz nenhuma expansão da rede cristalina devido a sua inclusão. Algumas diferenças puderam ser observadas nos perfis de TPR devido à adição dos cátions trivalentes. Primeiramente, verificou-se a necessidade de uma quantidade apropriada de dopante (2,5-5,0% em mol) para que haja uma melhora significativa na redução. Dentre os cátions avaliados, aquele que apresenta raio iônico mais próximo do raio crítico do $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ é o mais eficaz em promover a redução em baixas temperaturas. E por último, verificou-se que a capacidade de armazenamento de oxigênio após redução em baixa temperatura melhorou em 30% se comparada à amostra que não foi dopada. Porém, a capacidade de armazenamento de oxigênio total após redução a 1000°C foi menos afetada.

II.4 O metal Pd

Devido ao alto custo do Rh, outros elementos têm sido estudados no intuito de substituí-lo. O Pd tem sido amplamente estudado devido a seu menor custo, se comparado aos outros metais nobres utilizados, e elevada disponibilidade, em relação à Pt e ao Rh. Este elemento, em condições de operação nos catalisadores de três vias, tem alta capacidade de reduzir os óxidos de nitrogênio em presença de O_2 , além de oxidar o CO. No entanto, na presença de hidrocarbonetos, sua capacidade de remoção de NO, em condições redutoras, é inferior à apresentada por catalisadores contendo ródio, devido a um envenenamento causado pelos HCs (FRITZ e PITCHON, 1997). Esse problema pode ser solucionado através da incorporação de outro metal. (HALASZ et al., 1992).

No contexto da catálise ambiental, a pesquisa nesta área foi marcada pela busca de sistemas catalíticos alternativos, com metais que substituíssem o Rh (devido à incompatibilidade entre sua reserva mundial, a demanda requerida e o alto custo), com a atividade para remoção de poluentes atmosféricos equivalente à apresentada pelos catalisadores de três vias existentes até então.

HALASZ et al. (1993) avaliaram a redução de NO com CO e/ou H₂ sobre catalisadores PdO-MoO₃/γ-Al₂O₃, com distintos teores de molibdênio. Segundo os autores, a diferença de atividade e seletividade entre ambos os sistemas, Pd/γ-Al₂O₃ e PdO-MoO₃/γ-Al₂O₃, evidencia a existência de um efeito do Mo, mesmo a baixas concentrações.

A influência do precursor de Pd na redutibilidade do Mo em sistemas Pd-MoO₃/Al₂O₃ foi estudada por NORONHA et al. (1999). Observou-se, por ensaios de redução à temperatura programada, que a adição de paládio promove a redução do Mo⁶⁺ para Mo⁴⁺. Neste trabalho, baseando-se na capacidade de adsorção de NO e/ou CO por estes sistemas, conclui-se que a seletividade da dissociação de NO a N₂ + N₂O, nos catalisadores Pd-MoO₃/Al₂O₃, está diretamente vinculada à quantidade de óxido parcialmente reduzido. A ação catalítica destes sistemas bimetálicos, sobre a reação NO + CO, foi atribuída a um mecanismo bifuncional: após a adsorção e dissociação do NO sobre o Mo⁴⁺, o oxigênio dissociado é transferido para o Pd, onde é consumido pelo CO durante sua oxidação a CO₂.

Inicialmente, as moléculas de CO são quimissorvidas sobre os átomos de Pd superficiais, e as moléculas de NO sobre os átomos de Mo⁴⁺, que são logo oxidados a Mo⁶⁺, desprendendo N₂ como produto da reação. Neste mecanismo, as espécies Pd-Co_{ads} têm um papel fundamental: reduzir os átomos de paládio superficiais (Pd⁰), durante a oxidação do CO a CO₂. Aos átomos de Pd⁰ é atribuída a função de reduzir parcialmente os átomos de Mo, da forma Mo⁶⁺ a Mo⁵⁺ ou Mo⁴⁺, preferencialmente os que estão em contato com Pd. Este mecanismo considera que o Mo, além de ser um promotor, existe como óxido redutível na superfície do catalisador, sobre o qual o NO reagirá preferencialmente (SCHMAL et al., 1999 e BALDANZA et al., 2000).

TONETTO et al. (2003) realizaram estudos da decomposição do NO sobre Pd/γ-Al₂O₃, Mo/γ-Al₂O₃ e Pd-Mo/γ-Al₂O₃. Estudou-se a reação a uma temperatura de 400°C usando um gás contendo 1100 ppm de NO em He. Através dos testes catalíticos, observou-se que o catalisador binário apresenta um comportamento diferente na decomposição do NO e que a principal diferença foi uma maior atividade deste

catalisador no estado estacionário em baixa temperatura. Os resultados das caracterizações de TPR e quimissorção indicaram que as propriedades físico-químicas do paládio são alteradas pela efetiva interação com o molibdênio. Pode-se dizer que essa interação é a responsável pelas modificações observadas na atividade de decomposição do NO. Portanto, estes resultados podem indicar a existência de uma interface Pd-Mo com propriedades catalíticas diferentes dos metais sozinhos.

Em um trabalho desenvolvido no NUCAT, MELLO et al. (2003) estudaram a redução do NO com etanol em catalisadores de Pd suportados em $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e CeO_2ZrO_2 . A amostra de Pd/ CeO_2ZrO_2 apresentou maior atividade de conversão de NO e maior seletividade a N_2 e CO_2 quando comparada ao Pd- $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. As análises de TPD de NO e etanol revelaram que o Ce-Zr tem maior habilidade em dissociar NO a N_2 , e também em decompor etanol com a formação de CO_2 . Além disso, os experimentos de TPSR mostraram que na amostra Pd-8Mo, o NO adsorve preferencialmente nos sítios de Pd e o etanol compete com o NO por sítios de adsorção no óxido de molibdênio parcialmente reduzido. Este, porém, não foi o caso do $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, onde tanto o NO quanto o etanol adsorvem e decompõe na superfície do óxido misto. Os resultados de TPSR também revelaram que a reação entre o NO e as espécies de carbono adsorvidas ocorrem com a formação de N_2 , N_2O , CO e CO_2 . Para esta reação, o Pd/ $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ foi mais ativo, concordando com os resultados obtidos nos testes catalíticos. Aparentemente, essas diferenças afetam consideravelmente a reação NO + etanol e estão relacionadas à melhor performance do catalisador Pd/ $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ em comparação ao catalisador Pd- $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Os trabalhos mais recentes desenvolvidos no NUCAT para a reação de redução do NO com etanol também utilizaram o paládio, porém com outros suportes. No trabalho desenvolvido por ROSENO (2008), utilizaram-se catalisadores de Pd suportados em zircônia sulfatada e alumina sulfatada. Na reação NO + etanol, os catalisadores foram bastante seletivos ao etileno indicando que grande parte das espécies etóxi foram desidratadas nos sítios ácidos dos suportes. A adição de O_2 à reação favoreceu a formação de NO_2 , que reage mais facilmente com o etanol que o NO. Além disso, o etanol foi oxidado a CO_2 , com consequente diminuição da seletividade a formação de etileno via reação de desidratação. Este comportamento

sugere que praticamente todo o etanol adsorvido no suporte foi oxidado a CO_2 não havendo reação paralela no suporte.

Em outro trabalho, desenvolvido por VIEIRA (2008), estudou-se a redução do NO com etanol em catalisador de Pd-Ba/ZrO₂. Avaliou-se a capacidade do etanol como agente redutor, a influência da adição de bário, que funciona como um agente armazenador de NO e o efeito do oxigênio do meio reacional. Os dados dos testes catalíticos indicaram que o catalisador Pd-Ba/ZrO₂ é eficaz para a redução do NO com 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, comparando-se com os resultados obtidos para o catalisador Pd/ZrO₂. Outro ponto importante do trabalho foi a considerável redução na formação de acetaldeído.

II.5 O metal Ag

SHIMIZU et al. (2000a) estudaram o catalisador Ag/Al₂O₃ com teor de 2% em peso preparado pelo método sol-gel para a redução seletiva de NO por vários alcanos em presença de vapor d'água. Eles verificaram um aumento notável da atividade do catalisador na redução do NO_x e tolerância a água conforme o número de carbonos do alcano aumenta. Foi observado, também, que a oxidação do hidrocarboneto pelo O₂ em ausência de NO aumenta com o aumento do número de carbonos. Uma tendência similar na conversão do hidrocarboneto em presença e ausência de NO indica que a ativação deste é um fator importante na redução de NO sobre o catalisador Ag/Al₂O₃. Considerando o fato que a energia média de uma ligação C-H diminui quando o número de carbonos nos alcanos aumenta, parece haver uma relação entre a reatividade da molécula do hidrocarboneto e a atividade catalítica na redução de NO.

SHIMIZU et al. (2000a) também compararam a conversão na redução catalítica seletiva do NO por n-octano em presença de 2% de H₂O sobre vários catalisadores óxido metálico suportados em alumina (Ni, Co, Ga, Sn) e Ag/Al₂O₃ (preparado por sol-gel). A conversão de NO sobre os catalisadores Ag/Al₂O₃ (preparado por sol-gel) e Ag/Al₂O₃ (impregnação, 2% em peso) foi claramente maior quando comparada as outras amostras. Análise de DRX dos catalisadores de prata mostrou linhas de difração

devido ao suporte alumina, mas não mostraram linhas devido ao metal Ag ou óxidos Ag_2O , sugerindo que as espécies Ag se encontram altamente dispersas. Muitos estudos sugerem o íon Ag^+ e a fase Ag_2O como espécies fundamentais na redução seletiva do NO a N_2 , enquanto o metal prata promove a combustão do redutor, como o metano (LI e FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, 1997) e propileno (SATO et al., 1997, BETHKE e KUNG, 1997, MARTÍNEZ-ARIAS et al., 2000). Em comparação à alumina, as zeólitas que possuem acidez de Brønsted estabilizam a prata em íons Ag^+ , devido a sua natureza de troca iônica (LI et al., 1997).

Em outro estudo também realizado por SHIMIZU et al. (2000b), foi possível verificar a predominância de íons Ag^+ altamente dispersos em catalisadores $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com teor inferior a 2% em peso, preparados pelo método sol-gel e por impregnação. Em catalisadores com maior teor de metal, eles observaram grupos Ag_n . Através de uma relação entre a estrutura das espécies de prata e sua função catalítica na SCR com n-octano, os autores indicaram os íons Ag^+ responsáveis pela redução seletiva do NO a N_2 , enquanto os grupos Ag_n tem por função a combustão do hidrocarboneto e formação de N_2O .

BETHKE e KUNG (1997) mostraram que a eficiência do catalisador $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ depende do teor de prata. Melhor desempenho catalítico foi observado com teores entre 2% e 3% em peso. Teores maiores resultam em maior taxa de oxidação do hidrocarboneto C_3H_6 com O_2 ao invés da reação com NO. Isto é atribuído ao efeito do aumento do tamanho da partícula de óxido de prata, ocasionando espécies redutíveis (que levam a formação de Ag^0) com maior atividade para a oxidação não seletiva do propeno. Portanto, foi proposto que para grupos de menor tamanho a prata pode ser estabilizada em um estado oxidado (Ag^+) como consequência da interação com o suporte alumina, o qual constitui o centro ativo para a reação de redução do NO_x . LI e FLYTZANI-STEPHANOPOULOS (1997) mostraram que quando a prata está presente como cátion trocado nas zeólitas, situação onde dificilmente formam-se partículas grandes de óxido ou metal, a conversão de NO_x utilizando metano como redutor não diminui com o aumento do teor de Ag até 10% em peso.

MARTÍNEZ-ARIAS et al. (2000) estudaram a redução de NO_x com propeno em presença de água sobre catalisadores $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com diferentes teores de prata (1,5-6%

em peso). Eles observaram maior atividade de redução nos catalisadores de teor intermediário. Análise de DRIFTS indicaram a formação de espécies acrilato e nitrato adsorvidas na superfície do catalisador. Estas espécies são resultantes da oxidação do propeno e NO, e espécies isocianato e cianeto, as quais são intermediário final no processo de redução do NO_x.

Estudos anteriores (FURUSAWA et al., 2002) investigaram o papel do íon Ag⁺ e da fase Ag₂O em três diferentes sistemas (Ag/Al₂O₃, Ag/ZSM-5, e Ag/HY) na redução seletiva de NO com propileno em presença de oxigênio. Através de caracterizações, como redução a temperatura programada com H₂, difração de raios-X, infravermelho, microscopia de transmissão eletrônica e dessorção a temperatura programada de N₂O, indicou-se a fase Ag₂O como o sítio ativo para a reação estudada. E a diferença no desempenho catalítico entre os catalisadores Ag/Al₂O₃ e Ag/ZSM-5, 3% e 2% em peso, respectivamente, foi devido a deposição de coque sobre os sítios ácidos da amostra Ag/ZSM-5 e da quantidade de fase ativa Ag₂O presente.

SHI et al. (2002) estudaram o desempenho catalítico dos catalisadores Ag/NaZSM-5 e Ag/HZSM-5, 11% e 12% em peso, respectivamente, na redução seletiva de NO_x por metano. A prata adicionada sobre ambos os suportes aumenta extremamente a atividade catalítica destes. Através de análises de dessorção a temperatura programada de NO e reação a temperatura programada, pode-se verificar que o NO adsorve como espécies N₂O₂ em ausência de oxigênio. Estas espécies são diretamente decompostas em altas temperaturas (> 400°C) e não são totalmente reduzidas por metano. Testes de dessorção a temperatura programada de NO/O₂ e reação a temperatura programada mostraram que espécies nitrato são formadas na coadsorção de NO e O₂, e foram reduzidas pelo metano a N₂. Os nitratos foram mais reativos do que o O₂, e o metano pode preferencialmente e seletivamente reduzir os nitratos a nitrogênio anterior a sua combustão com oxigênio.

O catalisador Ag/Al₂O₃ estudado por JEN (1998) na SCR de NO_x por propileno ou mistura propileno/propano na presença de oxigênio em excesso, mostrou boa atividade na redução do NO_x. Observou-se um aumento da atividade com o aumento da

concentração de O₂ de 1,5% até 10%. A reatividade do catalisador para esta reação foi relacionada com a atividade de oxidação do hidrocarboneto.

KESHAVARAJA et al. (2000) demonstraram a alta atividade na redução seletiva de NO com metano em catalisadores de Ag suportados em alumina. Os catalisadores foram ativos entre as temperaturas de 450°C a 700°C, exibindo uma notável atividade e estabilidade. O desempenho dos catalisadores foi atribuído a pequenos grupos de prata oxidada e a íons Ag cravados no suporte alumina, os quais tem alta atividade para a SCR com metano, mas baixa atividade para a combustão deste hidrocarboneto.

YEOM et al. (2006) estudaram o mecanismo de redução de NO_x com etanol sob o catalisador Ag/Al₂O₃. Os autores pretendiam esclarecer duas questões principais: 1) O porque da baixa atividade do catalisador Ag/Al₂O₃ na redução do NO com etanol a 200°C e 2) O porque do aumento significativo da atividade do catalisador na mesma reação a temperaturas mais elevadas. De acordo com os autores, a 320°C o etanol reage preferencialmente com o oxigênio, formando acetaldeído. Subsequentemente, íons acetato são formados na superfície e reagem com o NO₂ para formar nitrometano. Forma-se amônia pela hidrólise dos íons NCO⁻. Esta amônia forma nitrito de amônia através da reação com NO + NO₂ + H₂O. Tal composto é termicamente instável a temperaturas acima de 100°C e se decompõe em N₂ + H₂O. A 200°C, o mecanismo dominante da oxidação do etanol é a reação com NO₂. O nitrito de etila, que é produzido nesta reação se decompõe em diversos produtos, N₂O e acetaldeído. A princípio, o acetaldeído é desejável, pois sua adsorção acarreta na presença de acetato superficial. No entanto, a 200°C o acetato da superfície não é reativo. Além disso, o N₂O é um produto de decomposição relativamente indesejável, porque não se reduz a N₂ nas condições de reação. A Figura 2.2 apresenta o esquema do mecanismo proposto para a redução do NO_x com etanol nas temperaturas de 200 e 320°C.

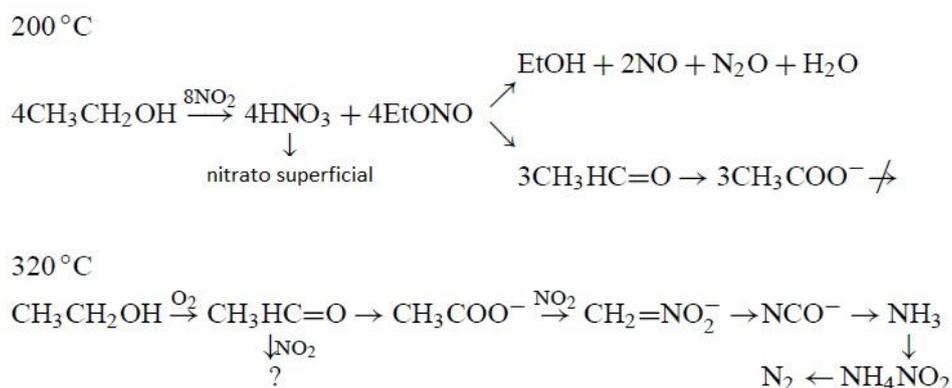


Figura 2.2 Mecanismo da redução do NOx com etanol sob Ag/Al₂O₃ proposto por YEOM et al. (2006).

ZHANG *et al.* (2007) verificaram o bom desempenho do catalisador 4% Ag/Al₂O₃ na SCR de NOx sob a mistura reagente constituída de 800 ppm NOx, 1565 ppm etanol, 10% volume O₂ e 10% volume H₂O. Porém, houve a emissão de CO como um dos produtos da reação. Uma conversão de NOx de aproximadamente 90% foi atingida entre 300-600°C. Com a elevação da temperatura de reação a concentração de CO aumentou gradualmente e alcançou um valor máximo de 800 ppm a 350°C. Portanto, um segundo catalisador 10% Cu/Al₂O₃ foi acoplado após o catalisador de prata com o objetivo da eliminação do CO. Esta constitui uma tentativa para tornar o sistema viável em aplicações práticas.

II.6 Considerações finais

De acordo com os trabalhos apresentados nesta revisão, pode-se ter idéia da busca contínua por sistemas cada vez mais eficazes na eliminação dos poluentes atmosféricos, principalmente os óxidos de nitrogênio. Existem inúmeros estudos sobre as propriedades e a utilização de catalisadores automotivos para veículos movidos à gasolina. Apesar disso, há um consenso geral sobre a necessidade de se desenvolver sistemas mais eficientes, que possam operar numa faixa da razão ar/combustível mais ampla e que contenham menor quantidade de metais nobres.

É neste contexto que se insere o objetivo deste trabalho que é o estudo da redução do NO_x com etanol sob Pd e Ag suportados em óxido misto CeZrO₂, caracterizando e avaliando as propriedades destes materiais na reação, principalmente as propriedades redox e a influência da temperatura na atividade catalítica dos materiais. Dessa forma, pretende-se principalmente explorar as propriedades desses óxidos mistos, buscando elucidar o mecanismo da redução de NO_x com etanol sob os metais suportados nestes óxidos, mostrando que estes materiais não são suportes inativos, e influenciam diretamente na reação de redução de NO_x com etanol.

Capítulo III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 Preparação dos catalisadores

O óxido misto CeZrO_2 foi preparado pelo método de co-precipitação de hidróxidos (HORI et al., 1998), utilizando-se como precursores sais de nitrato e calcinação em baixa temperatura.

De acordo com a literatura (HORI et al., 1998), o óxido misto CeZrO_2 preparado envolvendo calcinação a altas temperaturas (900 – 1500°C) resultava em materiais altamente sinterizados e, portanto, de baixa área superficial e inadequado para o uso como catalisador. Para eliminar este inconveniente, HORI et al. (1998) prepararam o óxido misto partindo de diferentes teores de CeO_2 e ZrO_2 , utilizando rotas de baixa temperatura. De acordo com os resultados obtidos pelos autores, a concentração ótima de Ce e Zr, em relação à capacidade de armazenamento de oxigênio, no óxido misto foi de 75% e 25% em mol, respectivamente.

Primeiramente, foram preparadas soluções de nitrato de zircônio ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) e nitrato de cério amoniacal. ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$), ambos da Aldrich, contendo 75% em mol de céria e 25% em mol de zircônia, no intuito de se obter uma solução sólida. Logo após, os hidróxidos de cério e zircônio foram precipitados utilizando-se excesso de hidróxido de amônio. O precipitado foi lavado com água destilada e filtrado até atingir o pH 7. Finalmente, o precipitado foi calcinado em mufla a 500°C, durante 2 horas.

Ao óxido misto, foram adicionados os metais Pd e Ag, com teor igual a 2% em peso, por impregnação ao ponto úmido. Para tal, foram usados como precursores os sais de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e AgNO_3 , ambos da Sigma-Aldrich, respectivamente. Após a impregnação, os catalisadores foram calcinados sob fluxo de ar a 30 mL/min por 2 horas a temperatura de 500°C.

III.2 Caracterização dos catalisadores

3.2.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises de FRX foram realizadas em um aparelho Rigaku modelo RIX 3100. Foram analisados os óxidos CeO₂, ZrO₂, PdO e Ag₂O dos catalisadores preparados, a fim de comparar o valor real de cada óxido com o teor nominal.

Esta análise utiliza uma fonte geradora de raios-X, onde a radiação X tem energia suficiente para expulsar elétrons dos sub-níveis mais internos de um átomo. Deste modo, quando esta radiação é absorvida pela amostra, causa a remoção dos elétrons (elétron primário) dos sub-níveis mais internos dos átomos formando espécies excitadas. Estas, após um breve período de tempo, devem retornar ao estado fundamental, o que ocorre quando um elétron de um sub-nível mais externo ocupa a vacância formada. 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 dos seus comprimentos de onda é feita 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, sendo necessário, contudo, o uso de padrões apropriados. O material a ser analisado deve estar na forma amorfa para que não ocorra difração e para isto a amostra foi prensada produzindo-se a pastilha a ser analisada.

3.2.2 Caracterização Textural

As técnicas de caracterização textural baseiam-se na propriedade que têm as moléculas de um gás de serem atraídas por uma superfície sólida de tal forma que a concentração de moléculas na interface do sólido é maior do que na fase gasosa. Este enriquecimento na superfície é chamado de adsorção. No caso do interesse ser a caracterização textural, busca-se analisar a adsorção física, que se caracteriza por envolver interações adsorvente/adsorbato relativamente fracas e ser pouco seletiva. O

adsorbato normalmente empregado é o N₂. Embora qualquer gás condensável possa ser usado, as medidas são mais confiáveis para moléculas pequenas e esféricas. A idéia básica é variar a pressão parcial do N₂ gasoso em contato com a amostra e medir a quantidade de gás adsorvido.

No intuito de caracterizar a textura dos catalisadores, foram feitas análises de área específica (método BET) dos catalisadores preparados. A técnica empregada foi a adsorção física de nitrogênio, utilizando um equipamento Micromeritics ASAP2010. Primeiramente, as amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 300°C, durante 12 horas. Após resfriá-las e pesá-las, prosseguiu-se a obtenção das isotermas pelo método volumétrico, com a adsorção de N₂ a 77K.

3.2.3 Difração de Raios X (DRX)

Quando um feixe de raios X atinge um plano de átomos de um sólido cristalino, uma parte é difratada (refletida) e outra atravessa o plano indo atingir um plano subsequente. Se dois ou mais planos são considerados, as condições para difração em fase vão depender do caminho percorrido pelo feixe de raios X.

A condição para difração em fase é dada pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.1)$$

onde: θ = ângulo entre o feixe incidente e o plano em questão;

λ = comprimento de onda característico de radiação incidente;

d_{hkl} = distância interplanar para um dado conjunto de planos de reflexão identificados pelos índices de Miller (h, k, l) (característico do sólido);

n = ordem da difração.

A idéia básica da técnica é variar θ até que a Lei de Bragg seja satisfeita. Isto pode ser feito girando o cristal ou usando um grande número de cristais orientados ao acaso (método do pó).

Assim, para um dado plano caracterizado por d_{hkl} existirá um número significativo de cristais nos quais este plano estará orientado em relação ao feixe segundo um ângulo θ adequado.

Deste modo, para um dado sólido cristalino, os planos (h, k, l) característicos deste sólido difratarão a radiação incidente segundo ângulos bem definidos (dependendo do comprimento de onda da radiação utilizada), determinados por um detector.

Neste trabalho, foi utilizado um aparelho Rigaku modelo Miniflex com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha = 1,54178\text{\AA}$). Para todas as amostras, os valores de 2θ variaram de 0° a 90° , com passo de $0,05^\circ$.

3.2.5 Redução a Temperatura Programada (TPR)

Essa técnica consiste em submeter a amostra a uma mistura redutora com um aumento linear de temperatura. O objetivo da utilização desta técnica foi determinar as espécies existentes nos óxidos mistos antes da redução.

Inicialmente, as amostras, foram submetidas a um tratamento térmico a 500°C , por 30 minutos, sob fluxo de 30 mL/min de Ar, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, a fim de remover a umidade da amostra. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. A redução foi efetuada da temperatura ambiente até 1000°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de uma mistura contendo 1,59 % H_2/Ar e vazão de 30 mL/min. A variação da concentração de H_2 do gás efluente do reator foi acompanhada através de um detector de condutividade térmica, o qual enviava o sinal para um registrador. O consumo total de H_2 foi calculado pela integração da área sob a curva.

3.2.6 Dessorção a Temperatura Programada (TPD de NO e etanol)

A idéia básica da análise por TPD é estudar as interações entre moléculas sonda apropriadas e a superfície do catalisador. Em linhas gerais, o procedimento experimental consiste em adsorver a molécula sonda desejada sobre o catalisador,

seguido do aquecimento segundo uma taxa previamente definida sob fluxo de um gás inerte e acompanhamento dos gases presentes na corrente de saída. As massas monitoradas durante as análises de dessorção a temperatura programada são apresentadas na Tabela III.1.

Tabela III.1 – Massas monitoradas durante as análises de TPD e os respectivos produtos a que se referem

<i>Produto</i>	<i>Fragmentos principais</i>
H ₂	2
CO	28, 12
N ₂	28, 14
CH ₄	16, 15
O ₂	32, 16
C ₂ H ₅ OH	31, 45, 27, 29
C ₂ H ₄ O	29, 44
C ₂ H ₄	28, 27
H ₂ O	18, 17, 16
NO	30
N ₂ O	44, 30 28
CO ₂	44, 28
NO ₂	46

Primeiramente, as amostras, pesando aproximadamente 200 mg, sofreram um pré-tratamento sob fluxo de He com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min, até 500°C, por 30 minutos, a fim de se eliminar a água e as impurezas do catalisador. Em seguida, as amostras foram resfriadas sob fluxo de He até a temperatura ambiente. As amostras foram reduzidas com hidrogênio puro com uma vazão de 30 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min, até a temperatura de 500°C por 1 hora, seguido de purga com hélio, por 30 minutos, na temperatura de redução e depois resfriadas sob fluxo de He até a temperatura ambiente.

O NO foi adsorvido no catalisador através de uma mistura comercial contendo 1% NO/He, com fluxo de 50 mL/min. Em seguida, as análises de TPD foram realizadas através do aquecimento dos catalisadores a uma taxa de 20°C/min, até 500°C, sob fluxo de He (50 mL/min).

A mistura de etanol foi obtida passando-se He através de um saturador contendo etanol absoluto mantido a temperatura ambiente. Em seguida, as análises de TPD foram realizadas através do aquecimento dos catalisadores a uma taxa de 20°C/min, até 500°C, sob fluxo de He (50 mL/min).

3.2.7 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do IV com Transformada de Fourier (DRIFTS)

A análise de IV é uma das ferramentas mais poderosas para a caracterização de espécies NO_x adsorvidas, porém existem poucos trabalhos nesta linha (KANTCHEVA e CIFTLIKLI, 2002).

Nesta análise, um feixe de radiação com comprimento de onda na região do infravermelho (nº de onda de 50 a 10000 cm⁻¹, sendo nº de onda = 1/λ) incide sobre a amostra e mede-se a absorção de energia correspondente a passagem dos átomos do estado fundamental para o estado excitado. Esta energia está associada às vibrações moleculares (movimento dos átomos uns em relação aos outros). Esses movimentos causam deformações das ligações entre os átomos (estiramento) e deformações nos ângulos das ligações. As frequências (nº de onda) em que se dão a absorção são características de grupos funcionais específicos.

Para este trabalho, utilizou-se um espectrômetro modelo Nicolet, equipado com detector MCT, resfriado com N₂ líquido, operando com resolução espectral de 4 cm⁻¹. A amostra foi colocada em um porta-amostra que contém sistema para aquecimento que pode chegar até 800°C, situado dentro de uma câmara com janelas de ZnSe (4000 – 650 cm⁻¹).

Para cada catalisador foram realizadas duas análises de DRIFTS distintas, que serão descritas a seguir:

3.2.7.1 Fluxo de NO

Os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento com redução da amostra com fluxo de 30 mL/min de H₂ a 500°C durante 1 hora. Após a redução, fez-se purga com 30 mL/min de He por 30 min na mesma temperatura.

Os espectros de DRIFTS foram adquiridos em cada uma das condições de análise que seguem:

- (a) Fluxo de NO a temperatura ambiente,
- (b) fluxo de NO a 100°C,
- (c) fluxo de NO a 200°C,
- (d) fluxo de NO a 300°C,
- (e) fluxo de NO a 400°C,
- (f) fluxo de NO a 500°C,
- (g) câmara fechada por 15 min a 500°C,
- (h) fluxo de He a 500°C.

3.2.7.2 Adsorção de Etanol seguido de Fluxo de NO

Os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento com redução da amostra com fluxo de 30 mL/min de H₂ a 500°C durante 1 hora. Após a redução, fez-se purga com 30 mL/min de He por 30 min na mesma temperatura. Salienta-se que o álcool utilizado nesta análise foi adsorvido na superfície do catalisador através de um fluxo de He (~20 mL/min) passando por um saturador contendo etanol absoluto a 0°C.

Os espectros de DRIFTS foram adquiridos em cada uma das condições de análise que seguem:

- (a) Fluxo etanol (~20 mL/min), durante 30 minutos, a 30°C,
- (b) fluxo de NO a temperatura ambiente,
- (c) fluxo de NO a 100°C,
- (d) fluxo de NO a 200°C,

- (e) fluxo de NO a 300°C,
- (f) fluxo de NO a 400°C,
- (g) fluxo de NO a 500°C,
- (h) câmara fechada por 15 min a 500°C,
- (i) fluxo de He a 500°C.

3.2.8 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

Na análise por XPS faz-se incidir sobre a amostra raios X de alta energia e medem-se os espectros (energia cinética e intensidade) dos elétrons primários ejetados. Assim, pode ser determinada a energia de ligação característica dos elétrons de cada elemento.

Todos os elementos, exceto o H e He, podem ser detectados por XPS. Dada a pequena profundidade de escape dos elétrons ejetados dos sólidos, somente uma camada de alguns ângstrons (alguns átomos) próxima à superfície externa do cristal pode ser analisada. Deste modo, esta é uma técnica de análise superficial.

Perfis de concentração podem ser obtidos bombardeando-se a amostra com íons de gases nobres (processo denominado “etching” ou “sputtering”), o que expõe as camadas internas da mesma, permitindo sua análise.

A análise por XPS fornece informações sobre o estado de oxidação dos elementos presentes, a partir da energia de ligação determinada.

Os espectros de XPS foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer modelo 1257. As energias de ligação foram corrigidas tendo como base o valor de referência de 284,6 eV, que corresponde ao C_{1s} (polietileno).

A análise de XPS foi realizada no laboratório de microscopia do Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais da COPPE.

3.2.9 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para a investigação dos catalisadores por ser uma boa técnica para avaliar as ligações M-O e os defeitos da estrutura. (REDDY et al., 2008, ATRIBAK et al., 2008).

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas usando espectrofotômetro Raman Horiba/Jobin Yvon, modelo LabRAM 800 equipado com microscópio confocal Olympus modelo BX40 e acoplado a um detetor do tipo CCD. Utilizou-se como fonte de excitação um laser de íons de argônio ($\lambda = 532$ nm) com potência de aproximadamente 30 mW. As análises foram efetuadas a temperatura ambiente observando a radiação espalhada à 180° da radiação incidente ("back scattering") usando uma lente objetiva 100x.

3.2.10. Adsorção/Dessorção de Piridina acompanhada por Espectroscopia no Infravermelho (IV-Py).

As características ácidas do óxido misto foram determinadas pela técnica de adsorção/dessorção de piridina acompanhada por Espectroscopia no Infravermelho (IV-Py). A aquisição do espectro foi realizada em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, equipado com um detector DTGS, operando na região entre 4000 e 1000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras. A amostra preparada na forma de pastilha auto-suportada, foi transferida para uma célula de vidro Pyrex (adaptada para análises de infravermelho por transmitância *in situ*) com janelas de fluoreto e cálcio (CaF_2), e então, tratada a 500°C durante 3 horas, sob vácuo de 10^{-4} torr, em uma unidade de alto vácuo. Após o resfriamento a temperatura ambiente, espectros das amostras foram coletados e usados como referência. Logo em seguida, a célula foi aquecida a 150°C , e a amostra foi posta em contato com vapor de piridina à 0°C por 30 minutos. Ao final deste período e ainda a 150°C , a célula foi novamente evacuada a 10^{-4} Torr por 30 minutos a fim de remover as espécies fracamente adsorvidas. O passo seguinte foi resfriar o sistema a temperatura ambiente e coletar os espectros da amostra.

As bandas relativas à adsorção de piridina que permitem identificar os sítios ácidos presentes nos materiais localizam-se a 1545-1555 cm^{-1} e a 1435-1455 cm^{-1} . A primeira banda corresponde a formação do íon piridínio devido a adsorção de piridina em sítios ácidos de Brönsted (-OH). A segunda banda atribui-se à coordenação da molécula de piridina com os centros de Lewis (M^+), por transferência de elétrons (ZAKI *et al.*, 2001). A Figura 3.3 apresenta as espécies formadas pela adsorção da molécula de piridina nos sítios de Lewis (a) e de Brönsted (b).

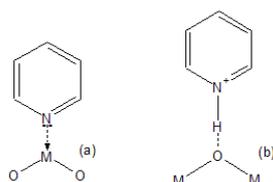


Figura 3.1 – Espécies formadas pela adsorção da molécula de piridina nos sítios de Lewis (a) e de Brönsted (b), segundo (adaptado de ZAKI *et al.*, 2001).

3.2.11 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR)

Como forma de evidenciar a presença das vacâncias de oxigênio, a técnica de EPR tem se mostrado bastante eficaz.

As análises por ressonância paramagnética de elétrons (EPR) foram efetuadas em um espectrômetro Bruker ER-380 operando em frequência de microndas de 9,7 GHz de modo contínuo. Os catalisadores foram introduzidos em uma célula de quartzo ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) e as medidas foram realizadas à temperatura ambiente sem qualquer tratamento. Os parâmetros de operação foram os seguintes, potência de microonda de 20 mW, frequência de modulação de 100 KHz, amplitude de modulação de 4,7 G; varredura do campo magnético de 100 G, tempo de varredura de 42 s e constante de tempo de detecção de 1.28 ms.

O fator-g (g) foi calculado pela equação

$$g = \frac{h \cdot \nu}{\beta \cdot H} \quad (3.3)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação, β é o valor para o magnéton de Bohr e H é o campo magnético aplicado.

A análise de EPR foi realizada no laboratório do Instituto de Física da UFRJ.

3.2.12 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-visível (DRS) in situ

Esta técnica de caracterização foi empregada com o objetivo de identificar o estado de coordenação das espécies presentes nos catalisadores.

A intensidade da luz espalhada em um determinado comprimento de onda a partir de uma camada de sólido de espessura ínfima é comparada com o espalhamento obtido a partir de uma substância de referência não absorvente ou o próprio suporte (branco). A razão entre a intensidade luminosa espalhada do catalisador e a da referência é registrada em função do comprimento de onda, dando origem ao espectro de DRS.

As amostras analisadas neste trabalho passaram pelo tratamento de redução, conforme descrito anteriormente, e os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, antes e após a redução, na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. 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, foi utilizada para a obtenção dos espectros. O aparelho utilizado nas análises de DRS foi um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 5, equipado com acessório de refletância difusa Harrick de geometria Praying Mantis.

III.3 Testes Catalíticos

O desempenho dos catalisadores foi testado na reação de redução de NO com etanol. Os testes foram realizados em um microreator de vidro, à pressão atmosférica. A unidade está acoplada em linha a um espectrômetro de massas (Balzers, PRISMA) e a

um cromatógrafo Varian 3900, equipado com um detector de condutividade térmica e com sistema de criogênia. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia a gás utilizando-se duas colunas, uma Peneira Molecular 5A e uma Porabond Q, e He como gás de arraste. As análises foram realizadas com programação de temperatura permanecendo, inicialmente, a 15°C durante 6 minutos, com posterior aquecimento até 35°C durante 20 minutos e, finalizando com um novo aquecimento até 220°C, por 20 minutos (taxa de aquecimento=40°C/min).

Primeiramente, as amostras sofreram um pré-tratamento sob fluxo de He (50 mL/min) a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 500°C, por 30 minutos. Após o resfriamento das amostras sob fluxo de He, as mesmas foram reduzidas com hidrogênio puro (30 mL/min), por 1 hora. A temperatura de redução foi de 500°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Uma purga com He, na temperatura de redução, e com fluxo de 50 mL/min foi realizada por 30 minutos. A seguir, os catalisadores foram resfriados sob fluxo de He até a temperatura inicial de reação, 200°C. Para todas as amostras, a massa utilizada foi de 200 mg. A mistura de etanol/He utilizada na reação foi obtida passando-se uma corrente de He a 40 mL/min através de um saturador contendo etanol absoluto, com a temperatura controlada a 7°C.

A reação de redução do NO com etanol foi realizada na condição redutora utilizando-se 0,6% NO + 0,4% etanol + He como diluente, vazão de 250 mL/min. A reação foi avaliada em diferentes temperaturas, sendo 200, 300, 400 e 500°C.

Capítulo IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 Composição e caracterização textural

A Tabela IV.1 apresenta o teor mássico de cada óxido simples presente no óxido misto obtido, por FRX, e o valor de área BET obtido através da adsorção de N₂.

Tabela IV.1 – Resultados de composição e caracterização textural do óxido misto CeZrO₂

<i>Amostra</i>	<i>Teor nominal de CeO₂ (%)</i>	<i>Teor real de CeO₂ (%)</i>	<i>Teor nominal de ZrO₂ (%)</i>	<i>Teor real de ZrO₂ (%)</i>	<i>Área BET (m²/g)</i>
CeZrO₂	75	75	25	25	94

A Tabela IV.2 apresenta os valores do teor metálico obtido por FRX e os valores de área BET dos catalisadores obtidos através da adsorção de N₂.

Tabela IV.2 – Resultados de composição e caracterização textural dos catalisadores

<i>Amostra</i>	<i>Teor metálico nominal (%)</i>	<i>Teor metálico real (%)</i>	<i>Área BET (m²/g)</i>
Pd/CeZrO₂	2	1,8	77
Ag/CeZrO₂	2	2,2	48

Os teores nominais de cada óxido para a amostra de CeZrO₂ são iguais aos reais, indicando que não houve perda de material na etapa de preparação. Em relação aos metais, também se observa concordância entre os teores reais e nominais, indicando que o método de impregnação utilizado foi satisfatório.

A Tabela IV.1 também apresenta o valor de área superficial BET do óxido misto. Como padrão de comparação, poderiam ser usados os valores obtidos por GONZÁLEZ-VELASCO et al. (1999 e 2000) e YAO et al. (1997), porém, existem alguns inconvenientes. Nos primeiros trabalhos, foram utilizados óxidos mistos de CeZrO₂ com diferentes teores de CeO₂ e ZrO₂ que foram cedidos pela Rhodia, portanto não foi relatada a metodologia de preparo das amostras. No caso de YAO et al. (1997), o óxido misto era suportado em alumina. No trabalho de GONZÁLEZ-VELASCO et al. (1999 e 2000), foi obtido o óxido misto (Ce/Zr = 68/32) com área superficial de 110 m²/g. Já YAO et al. (1997) obtiveram o óxido misto (Ce/Zr = 65/35) com área superficial de 84 m²/g. Em um trabalho mais recente, LETICHEVSKY et al. (2005)

estudaram diferentes condições na coprecipitação de hidróxidos do óxido misto CeZrO_2 e concluíram que o uso do nitrato de cério amoniacal, $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$ ao invés do nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) é o fator responsável pela formação da solução sólida. Segundo os autores, não é simples entender a química da solução de cério, pois os íons de cério podem sofrer complexação ou hidrólise dependendo da concentração dos íons, do pH e da eventual adição de um forte agente oxidante na solução. Esses parâmetros nem sempre são utilizados da mesma forma pelos diversos grupos de pesquisa e isso pode explicar os diferentes resultados apresentados na literatura (LETICHEVSKY et al 2005). Portanto, o resultado obtido para a área superficial do óxido misto CeZrO_2 pode ser considerado satisfatório, principalmente levando-se em consideração que a temperatura de calcinação é relativamente baixa.

Com a incorporação dos metais, observa-se uma diminuição no valor da área BET em relação ao óxido misto, principalmente para o catalisador de prata. Este fato pode estar relacionado ao tamanho de partícula e, conseqüentemente, à baixa dispersão metálica.

IV.2 Difração de raios-X (DRX)

A análise de DRX é essencial na caracterização de óxidos mistos, pois com os resultados obtidos através dessa técnica pode-se comprovar a obtenção de uma solução sólida ou verificar a presença de fases segregadas.

No trabalho desenvolvido por PASSOS et al., 2005, foram preparados os suportes $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,14}\text{Zr}_{0,86}\text{O}_2$. De acordo com os autores, o deslocamento dos picos em $2\theta = 28,6^\circ$ e $2\theta = 29,0^\circ$ correspondente ao difratograma da céria é que caracteriza o tipo de solução sólida obtida. A Tabela IV.3 apresenta, de forma resumida, a influência da adição de zircônia na estrutura dos suportes.

Tabela IV.3 Resumo dos resultados obtidos por DRX (PASSOS et al., 2005).

<i>AMOSTRA</i>	<i>DESLOCAMENTO EM 2θ (°)</i>	<i>ESTRUTURA</i>
CeO ₂	28,6 e 33,2	Fase cúbica
Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	29,0 e 33,5	Solução sólida com simetria cúbica
Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂	29,3 e 33,8	Céria cúbica dopada com Zr e uma pequena quantidade de Ce dopado com Zr tetragonal.
Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂	29,8 e 34,5	Solução sólida com simetria tetragonal
Ce _{0,14} Zr _{0,86} O ₂	30,1 e doublet em 34,4 e 35,0	Zircônia tetragonal e solução sólida tetragonal

O difratograma do óxido misto obtido no presente trabalho é apresentado na Figura IV.1.

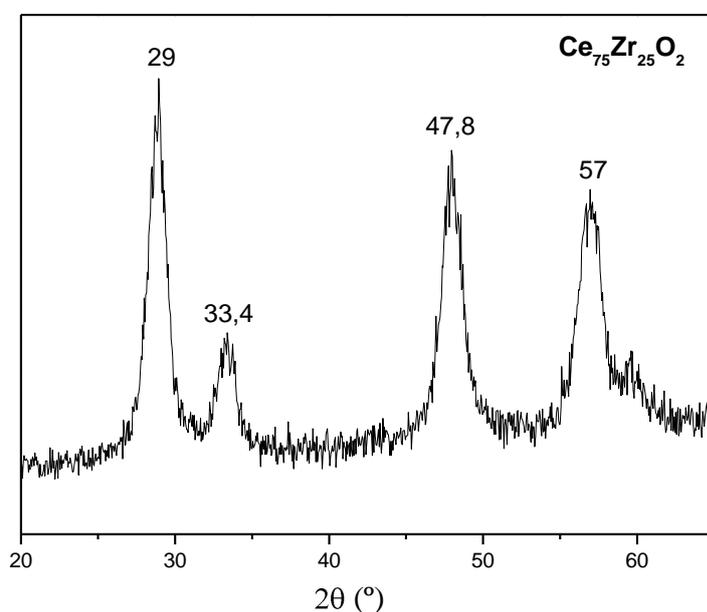


Figura IV.1 – Difratograma do óxido misto Ce₇₅Zr₂₅O₂.

Observa-se que a introdução de 25% de ZrO₂ na matriz de CeO₂ não provocou o aparecimento de uma fase separada de ZrO₂. Analisando-se os dois primeiros picos, observou-se um deslocamento de $2\theta = 28,6^\circ$ e $33,1^\circ$, correspondentes ao CeO₂, para $2\theta = 29,0^\circ$ e $33,4^\circ$, respectivamente. De acordo com a literatura (HORI et al., 1998 e OLIVEIRA et al., 2001), o deslocamento destes picos indica uma mudança no parâmetro de rede e evidencia que o CeO₂ e o ZrO₂ formam uma solução sólida homogênea com estrutura cúbica.

A estabilidade do óxido misto CeZrO_2 também foi estudada anteriormente (SILVEIRA et al, 2008). Neste estudo, utilizou-se a técnica de DRX *in situ* e verificou-se que após a redução com hidrogênio a temperatura de 500°C, o óxido misto não apresentou segregação de fases, mostrando-se bastante estável termicamente. Com isso, garante-se a integridade do suporte durante a reação de redução de NO com etanol estudada no presente trabalho, levando-se em consideração que a reação foi realizada entre 200 a 500°C.

Os difratogramas das amostras Pd/CeZrO_2 e Ag/CeZrO_2 não foram apresentados, pois os mesmos ficaram idênticos ao obtido para o óxido misto, provavelmente pelo baixo teor metálico. Através da análise de DRX dos catalisadores, verificou-se que não houve segregação de fases com a adição dos metais Pd e Ag, já que não se observou o aparecimento de outros picos (BOZO et al., 2001). Além disso, não se observou a formação de fases extras em relação à presença de paládio e prata, o que é bastante razoável devido ao baixo teor de metal impregnado nos catalisadores.

No intuito de evidenciar a presença dos metais e das vacâncias de oxigênio, foram utilizadas diferentes técnicas de caracterização, apresentadas a seguir.

IV.3 Espectroscopia Raman

A Figura IV.2 apresenta o espectro Raman obtido para o óxido misto CeZrO_2 e para o catalisador Pd/CeZrO_2 .

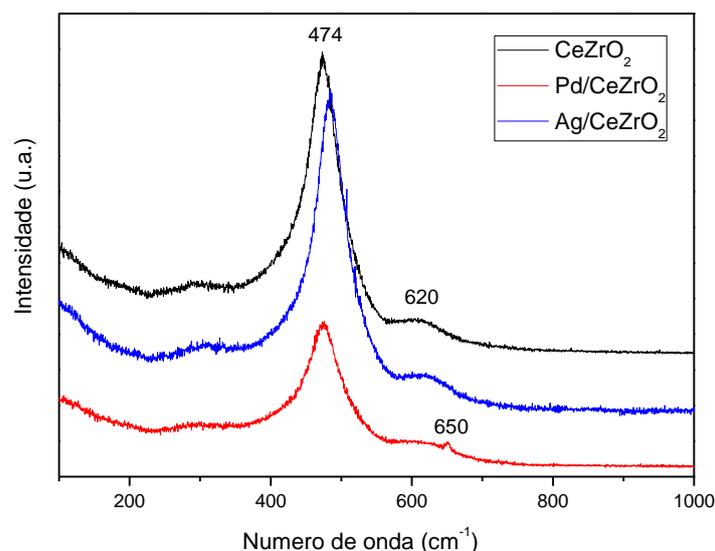


Figura IV.2 – Espectro Raman do óxido misto CeZrO₂ e dos catalisador Pd/CeZrO₂ e Ag/CeZrO₂.

O espectro Raman obtido apresenta uma banda em 300 cm⁻¹ e um ombro em 620 cm⁻¹, além de um pico mais intenso em 474 cm⁻¹. Este pico mais intenso é devido à vibração F_{2g} da estrutura tipo fluorita. O óxido de cério puro apresenta o pico em 462 cm⁻¹, correspondente a mesma vibração. Tal deslocamento na posição dos picos significa mudança na energia de ligação. O espectro Raman deste tipo de óxido é regido pelas vibrações da rede de oxigênio e é bastante sensível à simetria cristalina. A presença de Zr⁴⁺ na rede da céria deforma a estrutura, o que pode ser claramente observado pelo deslocamento do pico.

Analogamente ao resultado observado por difratometria de raios-X, não foram observadas bandas relacionadas à presença da zircônia no espectro Raman obtido, demonstrando, dessa forma, a homogeneidade da estrutura obtida para o óxido misto.

O ombro em 620 cm⁻¹ corresponde ao modo óptico longitudinal (LO) não degenerado da céria, surgido devido à relaxação da simetria, que está diretamente ligado às vacâncias de oxigênio da rede cristalina. A pequena banda em 300 cm⁻¹ pode ser atribuída ao deslocamento dos átomos de oxigênio das posições ideais na rede cristalina. (REDDY et al., 2008, ATRIBAK et al., 2008).

De acordo com WANG et al. (2010) a presença da banda em 650 cm^{-1} está relacionada ao modo Raman B_{2g} do PdO, o que indica a presença de partículas de PdO bulk na superfície do catalisador.

Para o catalisador Ag/CeZrO₂, não se observou a presença da prata, e portanto o espectro Raman do catalisador ficou idêntico ao obtido para o óxido misto.

IV.4 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR)

A técnica de EPR é bastante poderosa e sensível, utilizada na investigação do estado de oxidação das espécies paramagnéticas presentes na superfície e no “bulk” de sólidos (GIAMELLO, 1998). A ressonância paramagnética de elétrons é capaz de detectar centros paramagnéticos formados em processos redox. Esta técnica também tem se mostrado bastante eficaz em evidenciar a presença das vacâncias de oxigênio associadas a espécies paramagnéticas (ABOUKAIS *et al.*, 2005).

A Figura IV.3 apresenta o espectro de EPR do óxido misto CeZrO₂, realizado a temperatura ambiente.

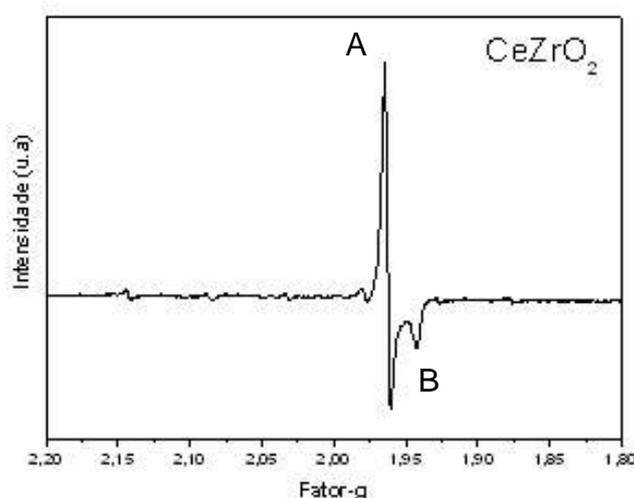


Figura IV.3 – Espectro de EPR CeZrO₂.

De acordo com a literatura (ZHAO et al., 2007), os sinais A e B são característicos da presença de íons Ce³⁺ contendo elétrons desemparelhados. O sinal A

($g = 1,962-1,968$) corresponde ao Ce^{3+} da superfície, e o sinal B ($g = 1,943-1,947$) é atribuído ao Ce^{3+} *bulk*.

No trabalho desenvolvido por RABELO NETO, 2009, utilizou-se a técnica de EPR para caracterizar óxidos de cério simples e o óxido misto $CeZrO_2$. Neste trabalho, verificou-se que o óxido misto apresenta um pequeno deslocamento do sinal A ($g=1,962$) em relação aos óxidos de cério simples ($g=1,965$).

No caso do óxido misto $CeZrO_2$ não foi detectado nenhum sinal de vacância de oxigênio, que seria $g = 2,034$ (ABI-AAD et al., 1995), e isto é devido ao curto tempo de relaxação do spin a temperatura ambiente, que torna muito difícil a detecção das vacâncias O^{-2} e O^{-} . Seria preciso realizar a análise de EPR em temperatura criogênica para verificar o surgimento do sinal de vacância de oxigênio, o que não foi possível no presente trabalho.

Segundo ADAMSKI et al., (2007) e WANG et al., (2001), as espécies Ce^{3+} são associadas intrinsecamente às vacâncias de oxigênio formadas devido à relativa facilidade de redução do cátion Ce^{4+} a Ce^{3+} de acordo com a seguinte equação:



onde O_O^x é o íon O^{2-} presente na rede da céria e $V_O^{\bullet\bullet}$ é a vacância de oxigênio duplamente carregada com prótons. Portanto, pode ser feita uma correlação entre o sinal característico do cátion Ce^{3+} obtido por EPR com a concentração de vacâncias de oxigênio.

IV.6 Redução a temperatura programada (TPR de H_2)

A introdução de zircônia na rede cristalina da céria afeta significativamente suas características oxirredutoras. Isto ocorre devido às mudanças estruturais da rede da céria pela substituição do Ce^{4+} (raio iônico $0,97\text{\AA}$) pelo Zr^{4+} (raio iônico $0,84\text{\AA}$). Dessa

forma, o volume da célula unitária diminui, diminuindo então a energia de ativação para a difusão do íon oxigênio dentro da rede cristalina, conseqüentemente favorecendo a redução. A introdução da zircônia também aumenta a formação de defeitos estruturais que, provavelmente promovem o comportamento redox (TROVARELLI et al., 1997).

O perfil de TPR obtido para o óxido misto CeZrO_2 é apresentado na Figura IV.4. Pode-se verificar que a redução se inicia a partir de 360°C , com um pico de redução na temperatura de 630°C e um ombro em torno de 990°C . Segundo ZHANG et al. (2009), a céria apresenta dois picos de redução. Um deles entre 300 e 600°C e um pico de redução incompleta acima de 700°C . De acordo com os autores, o primeiro pico de redução da céria pode ser atribuído à redução superficial do oxigênio e não deve ser interpretado como redução bulk da céria, já que esta só ocorre em temperaturas acima de 700°C . Através do perfil de TPR obtido para o óxido misto, pode-se verificar que a adição da zircônia facilita a redução da céria, como já era esperado. Considerando-se que a zircônia não sofre redução, pelo cálculo da quantidade de H_2 consumido, verificou-se uma redução de 68% da céria.

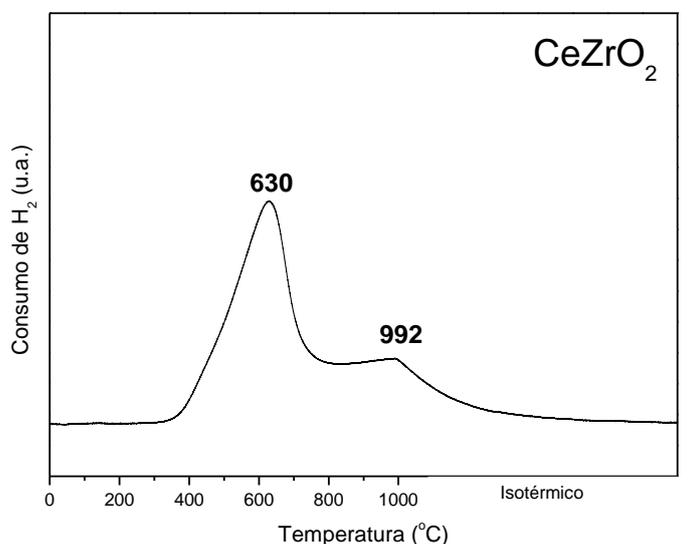


Figura IV.4 – Perfil de TPR do óxido misto CeZrO_2 .

A Figura IV.5 apresenta o perfil de TPR do catalisador Pd/CeZr, onde se observa a redução do PdO a temperatura ambiente, com formação de β -hidreto de paládio, que se decompõe a 60°C . Observando o perfil de TPR obtido, nota-se que a inserção do

paládio modificou o comportamento oxirredutor do catalisador, promovendo a redução do suporte. Verifica-se um pico de redução em torno de 130°C, que pode ser atribuído a habilidade do paládio em ativar o H₂ e espalhá-lo sobre o suporte, facilitando sua redução (*spillover* de H₂).

Para calcular o grau de redução do óxido misto com o metal suportado, considerou-se a redução total do paládio, além de considerar que a zircônia não sofre redução. Pelo consumo de hidrogênio obtido pela integração da área do gráfico, verificou-se uma redução da céria de 60%, que é compatível com o resultado obtido para o óxido misto.

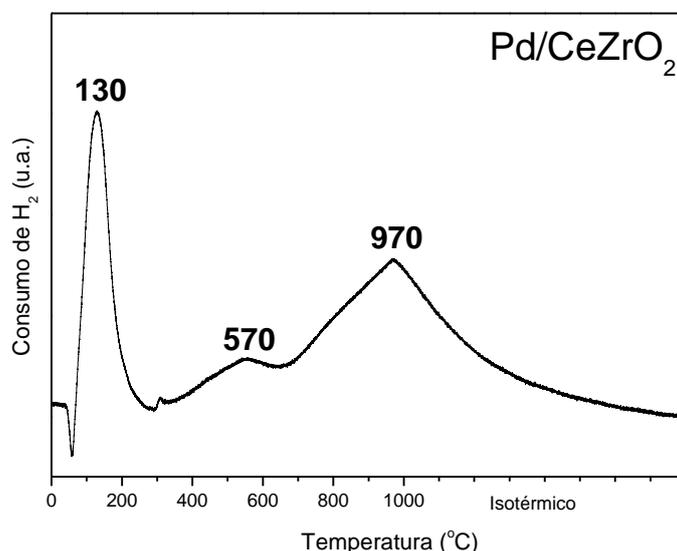


Figura IV.5 – Perfil de TPR do catalisador Pd/CeZrO₂.

A Figura IV.6 apresenta o perfil de TPR do catalisador Ag/CeZr. O primeiro pico de redução, em torno de 200°C, corresponde à redução simultânea do Ag₂O e do oxigênio superficial da céria (TANG et al., 2006). Pode-se observar que, da mesma maneira que aconteceu na incorporação do paládio, a adição da prata promove a redução do suporte.

Fazendo-se as mesmas considerações descritas anteriormente e considerando-se a redução total da prata, pelo consumo de hidrogênio, verificou-se uma redução da céria de 53%, que também é compatível com o resultado obtido para o óxido misto.

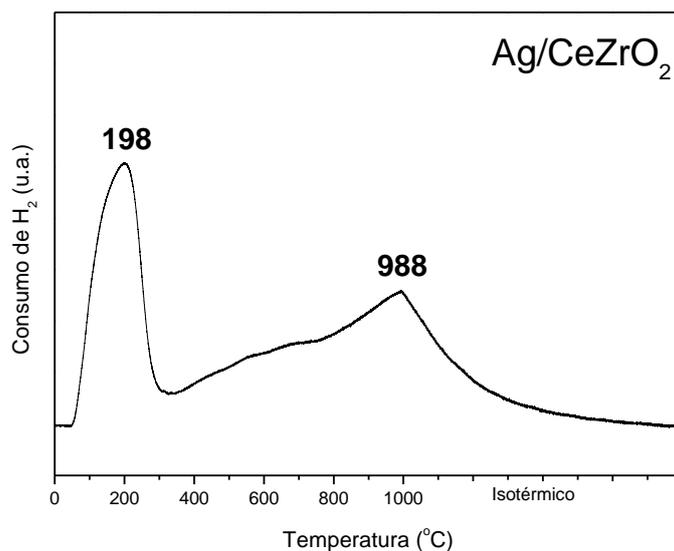


Figura IV.6 – Perfil de TPR do catalisador Ag/CeZrO₂.

IV.7 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-visível (DRS)

No intuito de identificar o estado de coordenação das espécies presentes nos catalisadores, utilizou-se a técnica de DRS. No presente trabalho, as análises foram realizadas para as amostras oxidadas (não tratadas) e após redução com hidrogênio a 500°C por 1 hora. Para o catalisador de prata também fez-se a análise após fluxo de NO nas temperaturas de 200 e 300°C.

As análises de espectroscopia de refletância difusa do óxido misto CeZrO₂ antes e após a redução estão representadas na Figura IV.7.

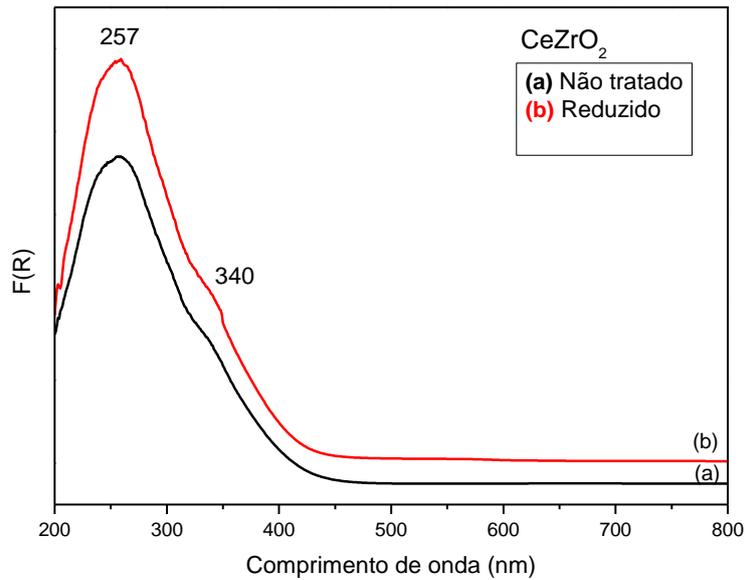


Figura IV.7 – Espectro de DRS do óxido misto CeZrO₂ antes e após a redução.

De acordo com KAMBOLIS et al., 2010, o espectro de DRS do óxido misto pode apresentar três picos na região entre 230 e 490 nm, sendo que a intensidade dos picos depende da quantidade de cério presente no óxido misto e do tamanho de partícula. A banda inserida na região entre 275-375 nm, com um máximo em torno de 320-330 nm, pode ser atribuída à transferência de carga $\text{Ce}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$, enquanto a banda que aparece entre 228-275 nm, com um máximo em torno de 250 nm, pode ser atribuída à transferência de carga $\text{Ce}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ e/ou $\text{Zr}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$.

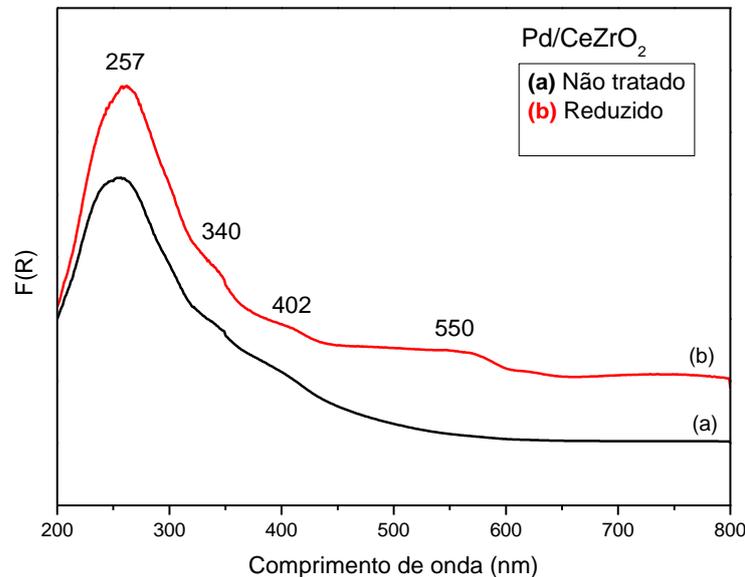


Figura IV.8 – Espectro de DRS do catalisador Pd/CeZrO₂ antes e após redução.

De acordo com o trabalho desenvolvido em catalisadores mássicos de paládio por RAKAI et al. (1992), a banda entre 400 e 470 nm pode ser atribuída à transição d-d do óxido de paládio. LOMOT et al. (1995) 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. (1999) 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)₄²⁺]. 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 (ZOU et al., 1992).

Para o catalisador de Pd/CeZrO₂, representado na Figura IV.8, antes da redução, observa-se, além das bandas relacionadas ao óxido misto, apenas a banda referente a transição d-d do óxido de paládio, indicando a presença de óxido de paládio *bulk*, com baixa dispersão. Após a redução, verifica-se a presença de um pico em torno de 550 nm, atribuído a presença de paládio metálico.

Para o catalisador de Ag/CeZrO₂, antes e após a redução, foram obtidos os espectros apresentados nas Figuras IV.9.

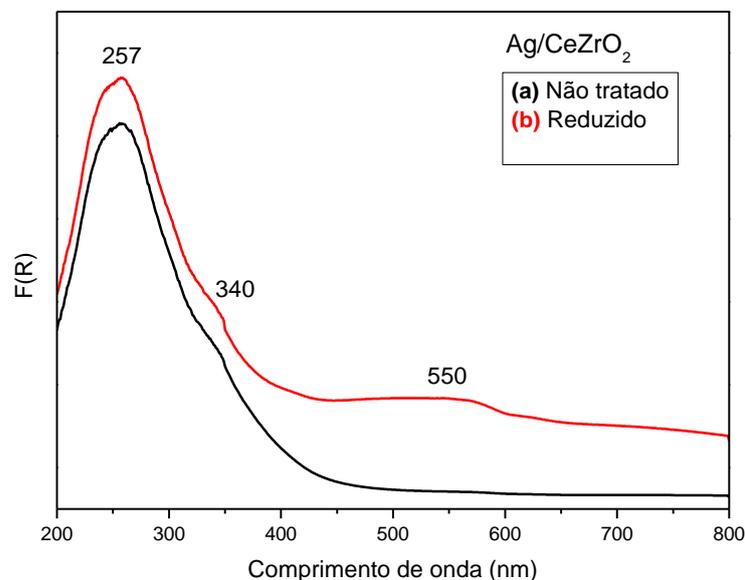


Figura IV.9 – Espectro de DRS do catalisador Ag/CeZrO_2 antes e após redução.

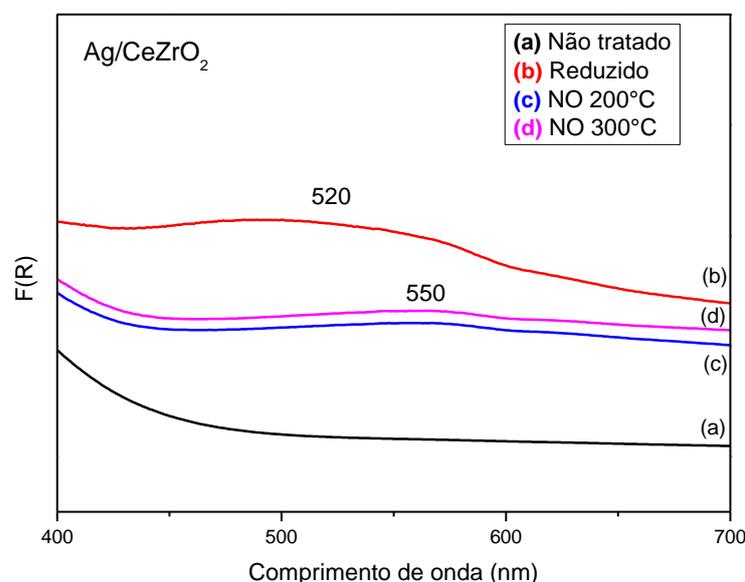


Figura IV.10 – Espectro de DRS do catalisador Ag/CeZrO_2 antes e após redução e após fluxo de NO em 200 e 300°C.

ZHANG et al. (2008) estudaram a performance de nanocompósitos de Ag-TiO_2 através da redução/oxidação da prata. Segundo os autores, comparando-se com TiO_2 puro, o espectro de DRS das amostras de Ag-TiO_2 apresentaram uma região de absorção entre 400 e 800nm, com um pico em 520nm, atribuída ao efeito de ressonância de plasma de superfície (SPR) do Ag^0 .

Antes da redução, o espectro obtido para o catalisador de prata apresenta apenas as bandas relativas ao óxido misto CeZrO_2 , conforme pode ser observado na Figura IV.9. Após a redução, observa-se a presença de um pico em 520 nm, que pode ser atribuído a presença de prata metálica, como pode ser visto na Figura IV.10. Após o fluxo de NO, observa-se que o catalisador de prata não volta ao mesmo estado de oxidação apresentado antes da redução, devido a presença de uma banda em 550 nm, que indica a presença de Ag^0 no catalisador. Desta forma, verifica-se que, na presença de NO, o catalisador de prata sofre uma oxidação branda, já que não volta para o estado de oxidação original.

IV.8 XPS

O espectro de XPS para o catalisador de Ag/CeZrO_2 , obtido com o catalisador na forma oxidada, é apresentado na Figura IV.11. Esta técnica foi utilizada somente para este catalisador, já que os resultados de DRX e Raman não evidenciaram a presença da prata, devido ao baixo teor metálico e também pela dificuldade em se caracterizar catalisadores a base de prata.

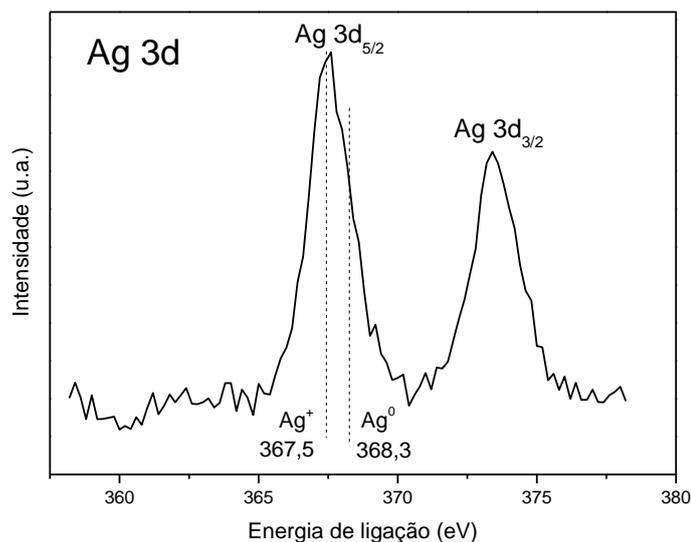


Figura IV.11 – Espectro de XPS da região de Ag 3d do catalisador Ag/CeZrO_2 .

De acordo com a literatura, as energias de ligação do Ag^0 e do Ag_2O são 368,3 e 367,5 eV, respectivamente (SHE et al., 2006), confirmando o resultado apresentado na FIGURA IV.10.

IV.9 Espectroscopia no infravermelho de piridina como moléculas sonda (IV-Py)

A concentração e o tipo de sítios ácidos ativos na superfície do óxido misto CeZrO_2 foi determinado com o uso da técnica de adsorção de piridina acompanhada por espectroscopia no infravermelho (IV-Py). A escolha da piridina deve-se a sua característica de forte basicidade de Lewis e, por isso, possui a capacidade de adsorver-se tanto nos sítios ácidos de Lewis quanto nos de Brönsted presentes na superfície dos catalisadores. Por esta razão a piridina é amplamente utilizada como molécula sonda na caracterização das propriedades ácidas em catálise (MORTERRA e CERRATO, 1990).

A Figura IV.11 apresenta o espectro de infravermelho de piridina (IV-Py) do óxido misto CeZrO_2 .

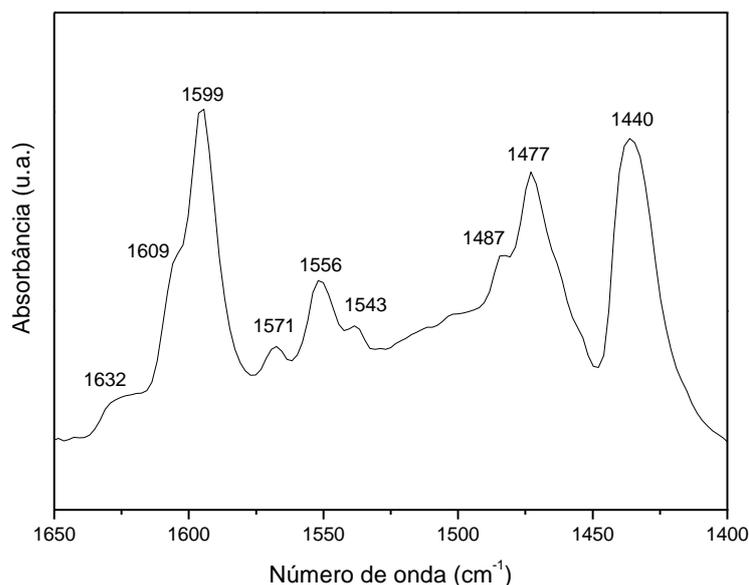


Figura IV.11 – Espectro de IV de piridina do óxido misto CeZrO_2 .

As bandas observadas em torno de 1440, 1477, 1599, 1609 e 1632 cm^{-1} , podem ser associadas à molécula de piridina coordenada aos sítios ácidos de Lewis. Pela análise do espectro de IV-Py, pode-se notar que o óxido misto apresenta acidez de Brönsted e de Lewis. Os sítios ácidos de Lewis estão associados aos íons Ce^{4+} , Ce^{3+} e

Zr^{4+} coordenadamente insaturados (cus), e por serem sítios aceptores de elétrons. As bandas localizadas entre 1543-1556 e em torno de 1480 cm^{-1} foram atribuídas à piridina adsorvida nos sítios ácidos de Brønsted (hidroxilas ácidas superficiais), com formação do íon piridínio. A presença de hidroxilas ácidas pode ser confirmada pelo aparecimento da banda negativa em torno de 3670 cm^{-1} no espectro de IV-Py, conforme observado na Figura IV.12. Estas bandas são características de hidroxilas superficiais presentes na superfície dos óxidos de cério ligadas ao íon piridínio, que é a forma na qual a molécula de piridina adsorve-se aos sítios ácidos de Brønsted (RAO e SAHU, 2001; ZAKI et al., 2001; BINET et al., 1999; ZAKI et al., 1997; MORTERRA e MAGNACCA, 1996; MORTERRA e CERRATO, 1990; ZAKI et al., 1989).

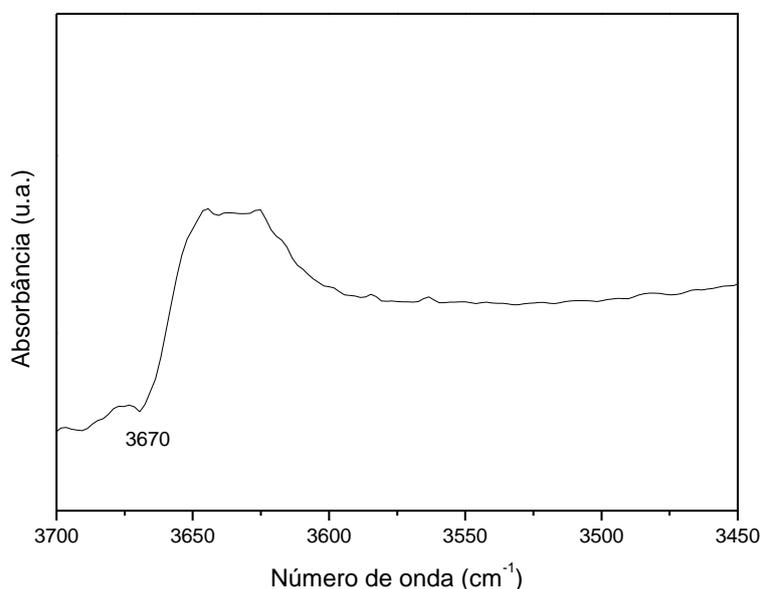


Figura IV.12 – Espectro de IV de piridina da região das hidroxilas do óxido misto $CeZrO_2$.

A Tabela IV.4 apresenta os valores de acidez de Lewis e Bronsted, a acidez total e a razão entre Lewis e Bronsted. Comparando-se o resultado obtido para o óxido misto com óxidos simples de CeO_2 , apresentados por RABELO NETO, 2009, pode-se notar que o óxido misto $CeZrO_2$ apresenta predominantemente acidez de Lewis em relação aos óxidos simples. No entanto, os valores de acidez total se mostraram muito semelhantes.

Tabela IV.4 – Concentração de sítios ácidos de Lewis, Brønsted e total do óxido misto CeZrO₂.

Catalisador	Acidez (μmol/g)			Razão Lewis/Brønsted
	Lewis	Brønsted	Total	
CeZrO ₂ (P)	182,7	100,8	283,6	1,81

IV.10 Dessorção a temperatura programada (TPD de NO)

As análises de TPD de NO permitiram verificar a força de interação do NO nos diferentes catalisadores. Os resultados desta análise foram determinados monitorando as massas dos gases dessorvidos através de um espectrômetro de massas, após a adsorção de NO. As massas do NO, N₂, N₂O e NO₂ foram acompanhadas pelos sinais m/e=30, m/e=28, m/e=44 e m/e=46, respectivamente.

Os resultados de TPD de NO para o óxido misto CeZrO₂ (SILVEIRA et al., 2008) mostraram que, já na adsorção a temperatura ambiente, há formação de N₂ e N₂O. Além disso, na dessorção, houve formação de N₂ e N₂O em baixa temperatura, cerca de 100°C e não se observou a dessorção de O₂. Tais resultados, apresentados nas Figuras IV.13 e IV.14, foram de grande importância para entender o comportamento do óxido misto na reação de decomposição do NO na ausência de um metal nobre.

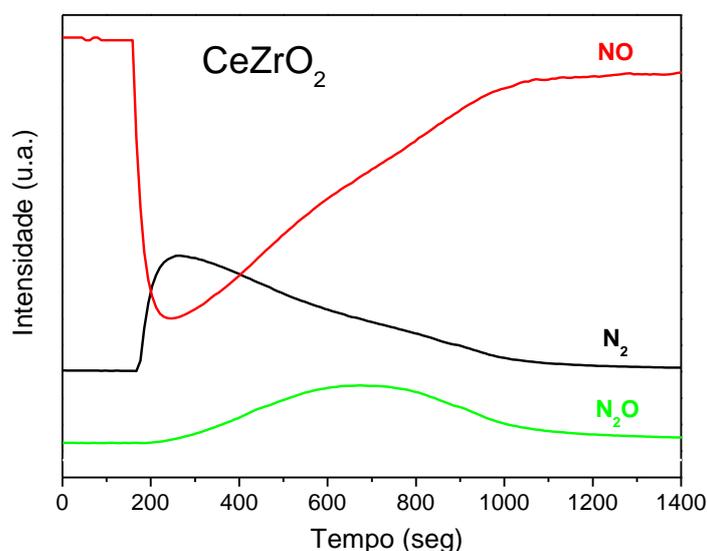


Figura IV.13 – Perfil de adsorção de NO do óxido misto CeZrO₂, à temperatura ambiente.

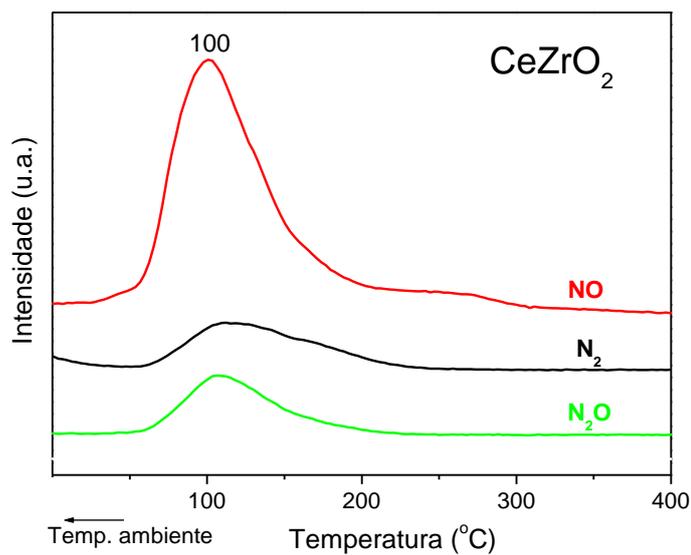


Figura IV.14 – Perfil de TPD de NO do óxido misto CeZrO_2 .

As Figuras IV.15 e IV.16 apresentam o perfil de adsorção de NO e o TPD de NO do catalisador Pd/CeZrO_2 , respectivamente.

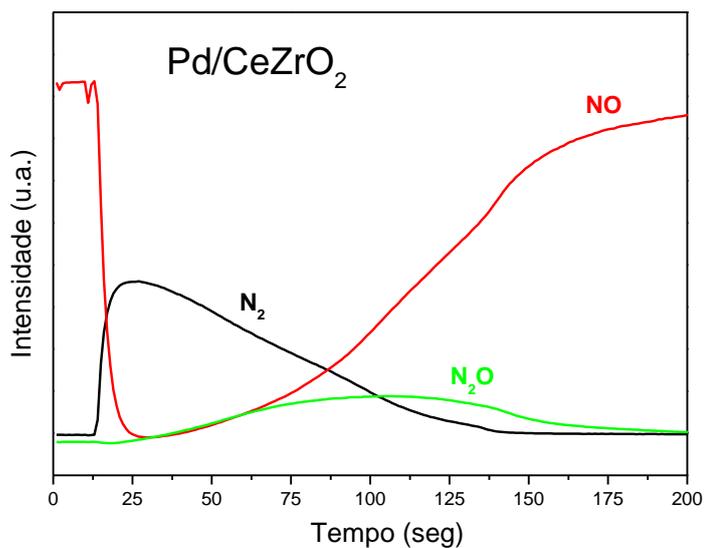


Figura IV.15 – Perfil de adsorção de NO do catalisador Pd/CeZrO_2 , à temperatura ambiente.

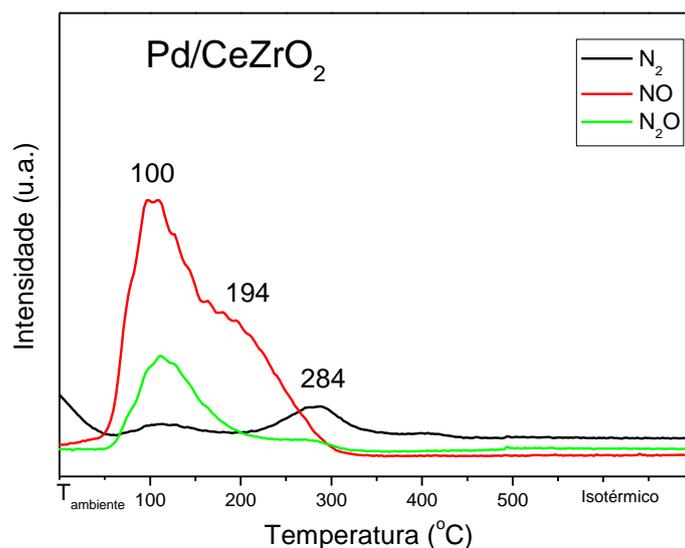
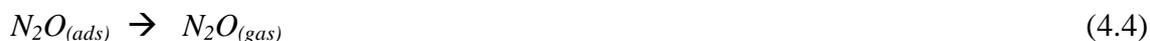


Figura IV.16 – Perfil de TPD de NO do catalisador Pd/CeZrO₂.

Pode-se observar que, para o catalisador Pd/CeZrO₂, também se verifica a formação de N₂ e N₂O na adsorção a temperatura ambiente, da mesma forma que acontece com o óxido misto puro.

Através do perfil de TPD obtido para o catalisador Pd/CeZrO₂, observa-se a dessorção simultânea de NO e N₂O em torno de 100°C, sendo o N₂O resultado da reação de desproporcionamento do NO, conforme ilustrado nas seguintes equações:



Além da dessorção em 100°C, observa-se um ombro em 194°C, que indica a formação de um novo sítio de adsorção após a incorporação do Pd ao suporte. A contribuição do paládio também pode ser evidenciada devido à formação de N₂ na temperatura de 284°C, indicando a adsorção dissociativa do NO formando N₂. Tal comportamento pode ser descrito pelas seguintes equações:



Analisando-se as reações descritas, verifica-se a formação de oxigênio adsorvido, tanto na formação de N_2O (reação 4.2) quanto na formação N_2 (reação 4.6). A formação dessa espécie é de extrema importância para a redução do NO com etanol, pois este oxigênio é que ficará disponível para a oxidação do etanol e é para a estocagem deste oxigênio é que são utilizadas as vacâncias de oxigênio, já evidenciadas através dos espectros de Raman e de EPR.

As Figuras IV.17 e IV.18 apresentam o perfil de adsorção de NO e o TPD de NO do catalisador Ag/CeZrO₂, respectivamente.

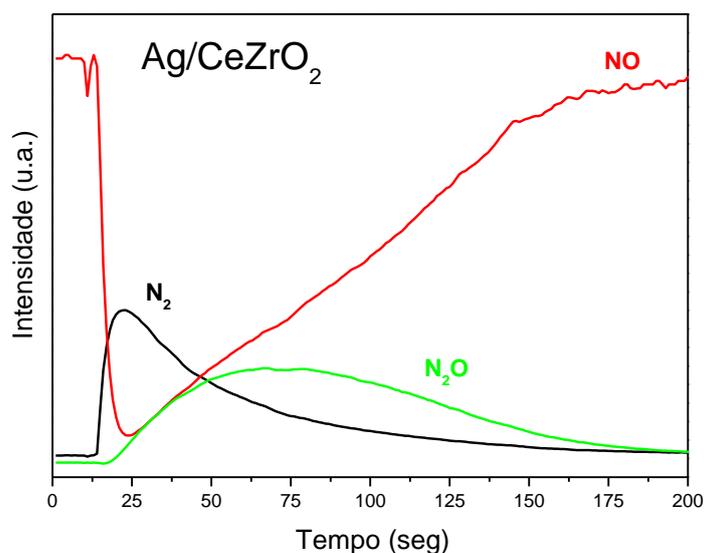


Figura IV.17 – Perfil de adsorção de NO do catalisador Ag/CeZrO₂, à temperatura ambiente.

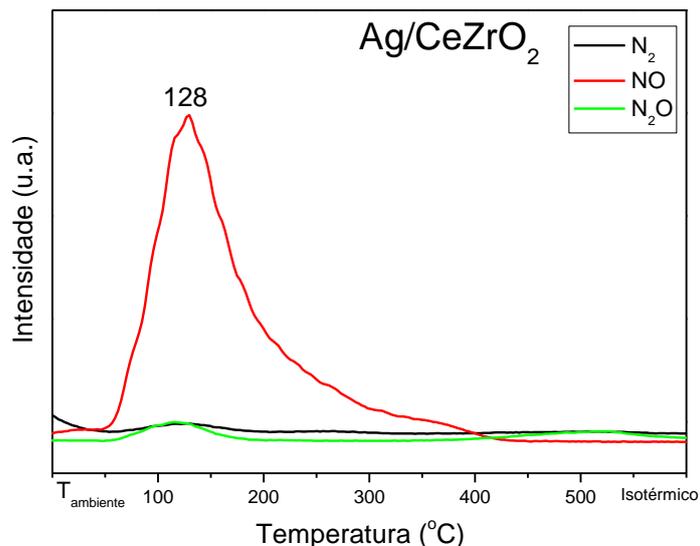


Figura IV.18 – Perfil de TPD de NO do catalisador Ag/CeZrO₂.

Da mesma forma que acontece para o suporte sozinho, observa-se a formação de N₂ e N₂O na adsorção a temperatura ambiente.

Ao se analisar o perfil de TPD obtido para o catalisador de Ag/CeZrO₂, observa-se uma discreta formação simultânea de N₂O e NO na temperatura de 128°C, resultado da reação de desproporcionamento do NO. Em temperaturas mais elevadas, não se observa a formação de outros produtos e nem mesmo a dessorção de NO. Portanto, pode-se dizer que a incorporação da prata apenas deslocou a dessorção do NO para uma temperatura mais elevada em relação ao suporte.

A partir dos resultados de TPD, pode-se verificar uma grande diferença entre os catalisadores utilizados no presente trabalho. Analisando-se os resultados por hora apresentados, o catalisador de paládio se mostrou mais adequado na reação de redução de NO que o catalisador de prata, já que na presença da prata não se evidenciou mudança significativa no perfil de TPD em relação ao óxido misto sozinho.

IV.11 Dessorção a temperatura programada (TPD de etanol)

Os perfis de TPD após a adsorção de etanol foram obtidos, tal como as análises de TPD de NO, monitorando a dessorção dos produtos através da técnica de

espectroscopia de massas. As massas acompanhadas foram: $m/e=44$ (dióxido de carbono), $m/e=31$ (etanol), $m/e=29$ (acetaldeído), $m/e=27$ (etileno), $m/e=18$ (água), $m/e=15$ (metano), $m/e=28$ (monóxido de carbono) e $m/e=2$ (hidrogênio). Foram utilizados, em alguns casos, os fragmentos secundários, como, por exemplo, o do metano, uma vez que o principal ($m/e=16$) sofre interferência da água, cuja fragmentação é $m/e=18, 17$ e 16 .

Na Figura IV.19 está representado o perfil de TPD de etanol do óxido misto $CeZrO_2$.

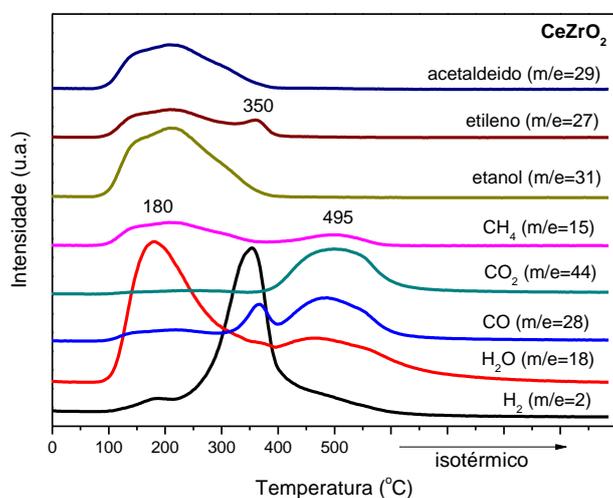


Figura IV.19 – Perfil de TPD de etanol do catalisador $CeZrO_2$.

Nota-se a dessorção de etanol ($m/e=31$) fracamente adsorvido na faixa de temperatura entre 100 e 300°C. Juntamente com o pico de etanol, com máximo em aproximadamente 180°C, observa-se a dessorção de CH_4 ($m/e=15$) e uma ligeira formação de H_2 ($m/e=2$) e CO ($m/e=28$), provenientes, provavelmente, da decomposição do etanol, conforme a reação a seguir:



A dessorção dos sinais $m/e=29$ e $m/e=27$ que caracterizam os produtos acetaldeído e etileno, respectivamente, foram também observadas em torno de 180°C.

Em temperaturas mais elevadas, com um máximo em 350°C, nota-se a formação de etileno, gerado pela desidratação do etanol.

De acordo com ROSENO et al. (2008), os sítios ácidos da zircônia são responsáveis diretos pela desidratação do etanol, formando etileno. Além desta reação, também ocorre a desidrogenação do etanol, com a formação de acetaldeído, conforme descrito nas seguintes reações:



O surgimento de dois picos de dessorção de etileno (180 e 350°C) sugere a presença de dois tipos de sítios ácidos sobre este suporte. A presença dos sítios ácidos já foi evidenciada através da análise de IV de piridina, comprovando que o óxido misto apresenta acidez de Brönsted e de Lewis.

Além disso, pode-se observar também um pico de dessorção de CO₂ (m/e=44) a temperatura de aproximadamente 500°C, que pode ser atribuído a reação do CO formado na decomposição do etanol com as hidroxilas do suporte, conforme reação descrita a seguir:



Na Figura IV.20 está representado o perfil de TPD de etanol do catalisador Pd/CeZrO₂.

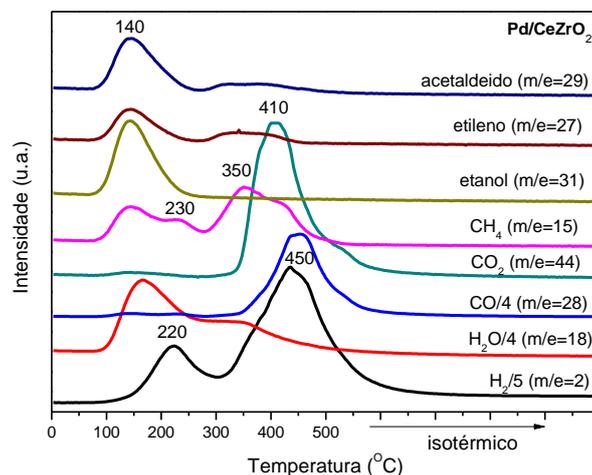


Figura IV.20 – Perfil de TPD de etanol do catalisador Pd/CeZrO₂.

Pode-se observar que o perfil de TPD de etanol do catalisador Pd/CeZrO₂ não muda muito em relação ao suporte. Apesar de ser uma análise qualitativa, fica claro que a presença do metal favorece a reação de decomposição do etanol.

Em baixa temperatura, por volta de 140°C, observa-se um pico de dessorção do etanol (m/e=31) fracamente adsorvido, juntamente com a formação das espécies m/e=29 e m/e=27 que caracterizam os produtos acetaldeído e etileno, respectivamente. Espécies estas provenientes das reações 4.10 e 4.11, descritas anteriormente. Há também a formação de metano (m/e=15) e hidrogênio (m/e=2) na mesma faixa de temperatura.

CORDI e FALCONER, 1996, estudaram a dessorção de etanol sobre alumina e Pd/alumina. A desidratação do etanol a etileno e água foi a reação predominante observada no TPD após a adsorção de etanol sobre alumina. O pico de etileno foi observado a aproximadamente 360°C. Simultaneamente houve a desidrogenação do etanol formando acetaldeído e H₂, porém três vezes mais hidrogênio foi dessorvido do que acetaldeído. Os autores propuseram que o acetaldeído restante permaneceu, provavelmente, na superfície onde pode reagir posteriormente, desidrogenando e gerando espécies de carbono. Uma pequena quantidade de CO₂ foi dessorvida acima de 530°C devido, provavelmente, a decomposição do acetaldeído. Já sobre o catalisador de paládio os principais produtos identificados foram CO, CH₄ e H₂. Uma pequena quantidade de etanol foi desidratada a etileno e desidrogenada a acetaldeído, na mesma temperatura.

No presente trabalho, em temperatura mais elevada, por volta de 400°C, observa-se a formação simultânea de CH₄, CO e H₂ (m/e=15, 28 e 2, respectivamente) provenientes da decomposição do etanol. Na mesma faixa de temperatura, observa-se elevada formação de CO₂ (m/e=44), que pode ser atribuído a reação do CO formado na decomposição do etanol com as hidroxilas do suporte, conforme reação 4.12.

A Figura IV.21 apresenta o perfil de TPD de etanol obtido para o catalisador Ag/CeZrO₂.

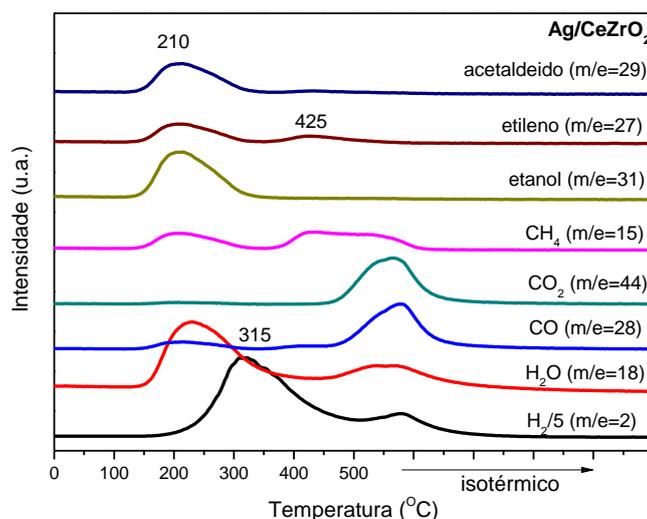


Figura IV.21 – Perfil de TPD de etanol do catalisador Ag/CeZrO₂.

Em relação ao perfil de TPD obtido para o catalisador Pd/CeZrO₂, observa-se um aumento da temperatura de dessorção do etanol fracamente adsorvido de 140 para 210°C. No entanto, observa-se também a formação de etileno e acetaldeído na mesma faixa de temperatura, mesmo que em menor proporção. Além disso, há a formação de H₂ e CH₄ em baixa temperatura. Da mesma forma que ocorre com os demais catalisadores, há a formação de CO₂ em alta temperatura, provavelmente devido a reação 4.12.

Observando-se o perfil de TPD de NO e etanol dos catalisadores, fica claro que a presença do Pd influencia positivamente a reação de decomposição do NO com formação de N₂ no TPD de NO, e também pelo favorecimento da decomposição do etanol no TPD de etanol. Por outro lado, a presença da Ag não tem a mesma influência positiva, se comparado ao óxido misto. No caso do TPD de NO, o óxido misto se

comporta melhor que na presença da prata. Já no TPD de etanol, não se observa uma mudança significativa no comportamento do catalisador em relação ao suporte.

Desta forma, torna-se necessário investigar mais profundamente o que ocorre durante a redução do NO com etanol sob os catalisadores propostos, a fim de explicar a influência positiva ou negativa das espécies metálicas. Para tal, utilizou-se da técnica de infravermelho *in situ* (DRIFTS) descrita nos itens 4.12.1 e 4.12.2.

IV.12 Atividade catalítica

O desempenho dos catalisadores foi avaliado na reação de redução de NO com etanol, no entanto, a comparação entre os catalisadores utilizados deve ser vista com cautela, devido à grande diferença na atividade dos mesmos. Para exemplificar este fato, são apresentados os gráficos das Figuras IV.22 e IV.23, onde estão representadas as conversões de NO e etanol, respectivamente, obtidas em função da temperatura para o óxido misto e os metais suportados.

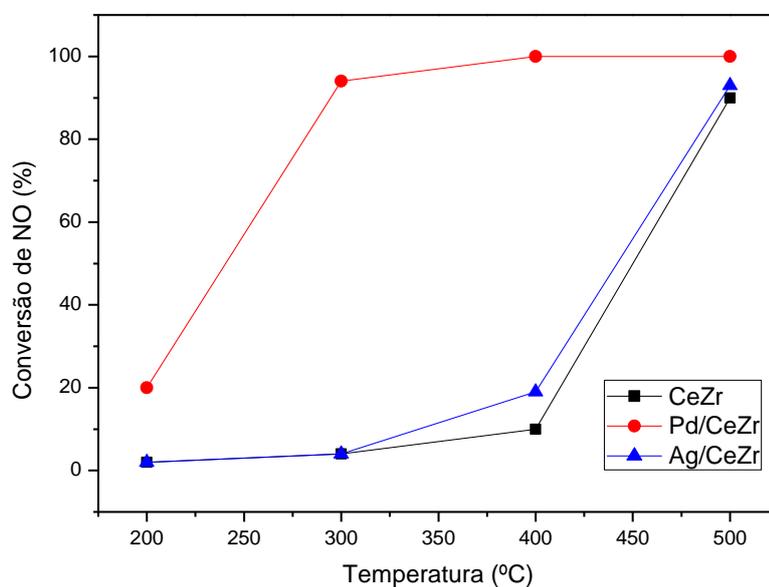


Figura IV.22 – Conversão de NO dos catalisadores para a reação de NO com etanol

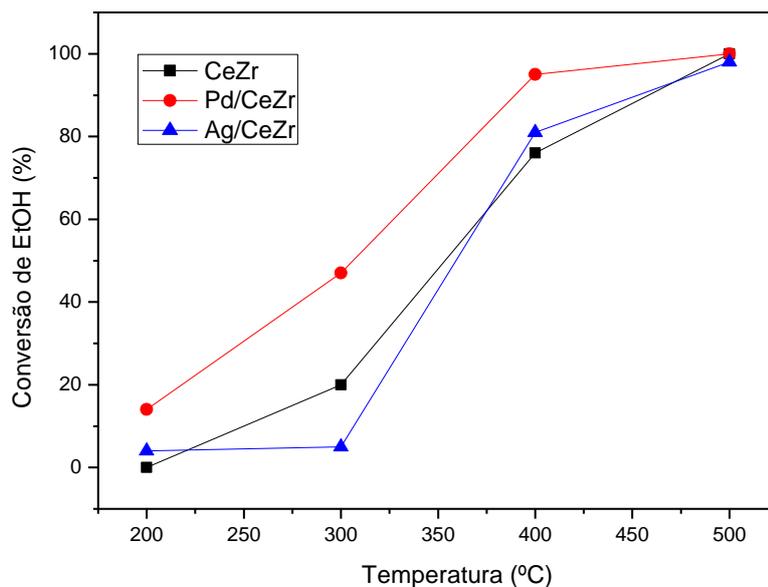


Figura IV.23 – Conversão de etanol dos catalisadores para a reação de NO com etanol

Analisando-se os gráficos, fica evidente a grande diferença entre os catalisadores. Enquanto o catalisador de prata acompanha o desempenho do óxido misto, a presença do paládio faz aumentar significativamente a atividade do catalisador mesmo em temperaturas mais baixas.

No intuito de tentar explicar o comportamento dos catalisadores na reação de redução do NO com etanol, utilizou-se a análise de DRIFTS. As medidas foram realizadas em fluxo de forma a simular as mesmas condições de reação, acompanhando por infravermelho o aumento de temperatura da temperatura ambiente até 500°C.

4.12.1 DRIFTS com fluxo de NO

Primeiramente, fez-se apenas o experimento com fluxo de NO, simulando a decomposição do mesmo, tanto para o suporte como para os metais suportados.

A Figura IV.24 apresenta o espectro de DRIFTS obtido para a decomposição do NO sob o suporte CeZrO₂.

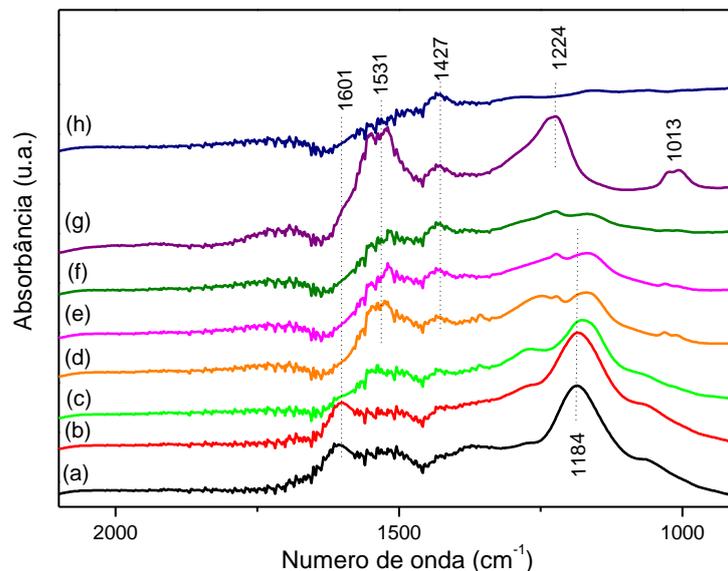


Figura IV.24 – Espectro de DRIFTS de decomposição do NO sob o suporte CeZrO₂. Onde: (a) fluxo de NO a temperatura ambiente, (b) fluxo de NO a 100°C, (c) fluxo de NO a 200°C, (d) fluxo de NO a 300°C, (e) fluxo de NO a 400°C, (f) fluxo de NO a 500°C, (g) câmara fechada por 15 min a 500°C, (h) fluxo de He a 500°C.

Na literatura existem poucos trabalhos sobre a adsorção de NO em ZrO₂, segundo HADJIIVANOV et al. (2002) e os resultados obtidos são controversos, principalmente na região dos nitritos e nitratos (entre 1600 e 1000 cm⁻¹). Existem também poucos trabalhos sobre a adsorção de NO em materiais contendo céria. SALAMA et al. (2005) fizeram um estudo sobre a adsorção de NO em Ce-MOR e Ce-ZSM-5, enquanto MOHAMED e KATIB (2006) estudaram a adsorção de NO e CO em Ce-MOR.

KANTCHEVA e CIFTLIKLI (2002) identificaram a banda em 1186 cm⁻¹ após a adsorção de NO na ZrO₂ a temperatura ambiente. Segundo os autores, essa banda é relativa à presença de espécies NO_x. Em tal trabalho, após o aquecimento da amostra a temperatura de 300°C, a banda a 1186 cm⁻¹ desaparece, enquanto aparece uma banda bem pronunciada em torno de 1568 cm⁻¹ que, segundo os autores, corresponde a espécies superficiais de nitrato bidentado. Como conclusão, os autores sugerem que as espécies NO_x caracterizadas pela banda a 1186 cm⁻¹ e que desaparecem após aquecimento contribuem para a formação de espécies nitrito e nitrato superficiais.

Já HADJIIVANOV et al. (2002) propõem que a banda a 1190 cm⁻¹ corresponde simplesmente a espécies nitrito. Na mesma linha, MARTÍNEZ-ARIAS et al. (2003)

afirmam que a banda a 1184 cm^{-1} é típica de espécies nitrito coordenadas a cátions de cério.

Embora contraditória, a interpretação da banda em torno de 1186 cm^{-1} de KANTCHEVA e CIFTLIKLI (2002) parece se aplicar no presente trabalho. Analisando-se a Figura IV.23, observa-se que a banda em 1184 cm^{-1} , diminui de intensidade com o aumento da temperatura, até desaparecer em torno de 400°C , enquanto a banda em 1531 cm^{-1} , atribuída às espécies nitrato (CHEN et al., 2011) aparece a partir de 200°C , aumenta de intensidade após fechar a câmara em 500°C e desaparece ao passar o fluxo de He na mesma temperatura. Tal comportamento já era esperado, pois as espécies nitratos, responsáveis diretas pela formação de N_2 , são espécies bastante instáveis, além disso este fenômeno já foi observado no trabalho anteriormente realizado (SILVEIRA, 2006).

As bandas em 1224 cm^{-1} e 1013 cm^{-1} , também são atribuídas às espécies nitrato e se comportam de maneira semelhante, também surgindo em temperaturas entre 200 e 300°C , aumentando de intensidade ao fechar a câmara e desaparecendo após fluxo de He, demonstrando a instabilidade das espécies.

À temperatura ambiente, também, observa-se a banda em 1601 cm^{-1} . De acordo com a literatura (CAGLAR et al., 2011), a banda em 1601 cm^{-1} corresponde ao NO_2 gasoso. Nota-se que a banda em 1601 cm^{-1} aparece apenas até a temperatura de 100°C .

A Figura IV.25 apresenta o espectro de DRIFTS obtido para a decomposição do NO sob o catalisador Pd/CeZrO₂.

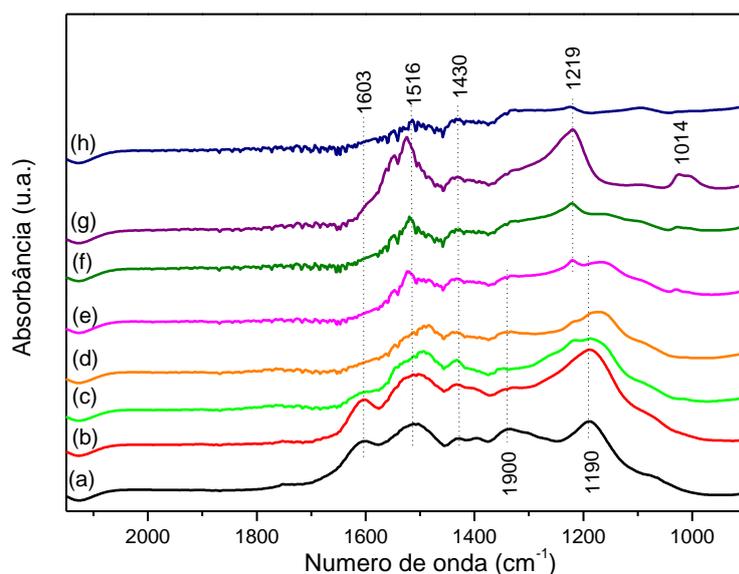


Figura IV.25 – Espectro de DRIFTS de decomposição do NO sob o catalisador Pd/CeZrO₂. Onde: (a) fluxo de NO a temperatura ambiente, (b) fluxo de NO a 100°C, (c) fluxo de NO a 200°C, (d) fluxo de NO a 300°C, (e) fluxo de NO a 400°C, (f) fluxo de NO a 500°C, (g) câmara fechada por 15 min a 500°C, (h) fluxo de He a 500°C.

Analisando-se a Figura IV.25, nota-se que a presença do paládio não alterou muito o espectro da decomposição do NO. Observa-se o surgimento de uma banda em 1340 cm⁻¹, que de acordo com a literatura (FRANCHINI et al., 2010) foi identificada como banda de nitrato.

Como os resultados de DRIFTS são qualitativos, o resultado obtido parece estar dentro do contexto, já que o catalisador Pd/CeZrO₂ e o suporte CeZrO₂ apresentaram comportamento muito semelhantes nos resultados de TPD de NO e TPD de etanol. Provavelmente, a presença do metal tenha influência positiva na atividade do catalisador e através dos resultados por hora apresentados, ainda não foi possível comprovar a eficiência do metal.

A Figura IV.26 apresenta o espectro de DRIFTS obtido para a decomposição do NO sob o catalisador Ag/CeZrO₂.

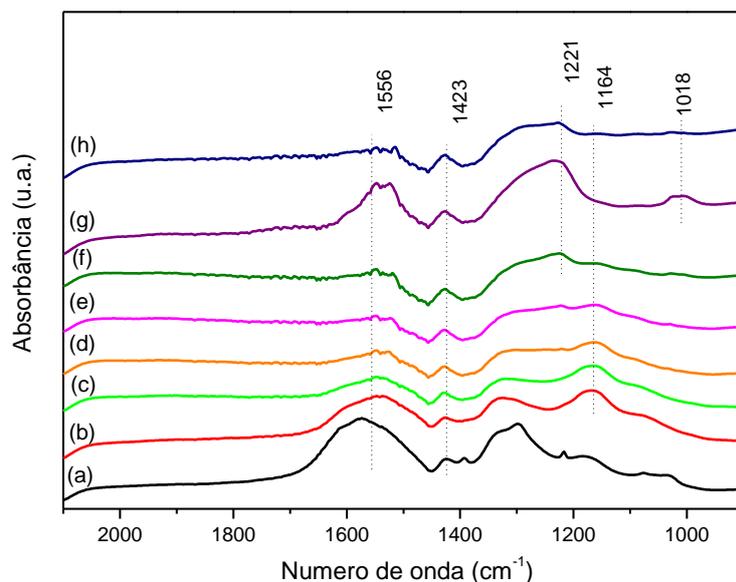


Figura IV.26 – Espectro de DRIFTS de decomposição do NO sob o catalisador Ag/CeZrO₂. Onde: (a) fluxo de NO a temperatura ambiente, (b) fluxo de NO a 100°C, (c) fluxo de NO a 200°C, (d) fluxo de NO a 300°C, (e) fluxo de NO a 400°C, (f) fluxo de NO a 500°C, (g) câmara fechada por 15 min a 500°C, (h) fluxo de He a 500°C.

O espectro da decomposição do NO sob o catalisador de Ag/CeZrO₂ apresentou o mesmo comportamento das demais amostras. A única diferença é um alargamento da banda em torno de 1600 cm⁻¹ à temperatura ambiente, o que dificulta a identificação da mesma. No entanto, observa-se que com o aumento da temperatura a banda em 1556 cm⁻¹ vai se tornando mais pronunciada até a temperatura de 500°C e posterior fechamento da câmara, desaparecendo após o fluxo de He na mesma temperatura.

Através das análises de TPD de NO e TPD de etanol, observou-se que o catalisador de Ag/CeZrO₂ apresentava um desempenho inferior ao catalisador de Pd/CeZrO₂ e até mesmo em relação ao suporte CeZrO₂.

4.12.2 DRIFTS com fluxo de NO + etanol

Através da técnica de infravermelho, buscou-se estudar a reação de redução do NO com etanol em fluxo, de modo a acompanhar os intermediários de reação e assim tentar explicar os fenômenos envolvidos. Os espectros foram divididos em 2 regiões para melhor visualização das bandas.

As Figuras IV.27 e IV.28 apresentam os espectros de DRIFTS obtidos para a redução do NO com etanol sob o suporte CeZrO₂.

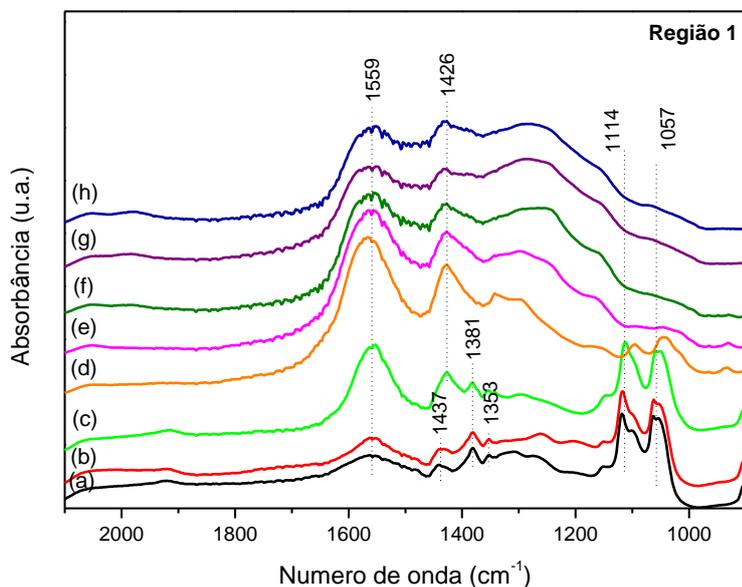


Figura IV.27 – Região 1 do espectro de DRIFTS da reação do NO com etanol sob o suporte CeZrO₂. Onde: (a) fluxo de NO a temperatura ambiente, (b) fluxo de NO a 100°C, (c) fluxo de NO a 200°C, (d) fluxo de NO a 300°C, (e) fluxo de NO a 400°C, (f) fluxo de NO a 500°C, (g) câmara fechada por 15 min a 500°C, (h) fluxo de He a 500°C.

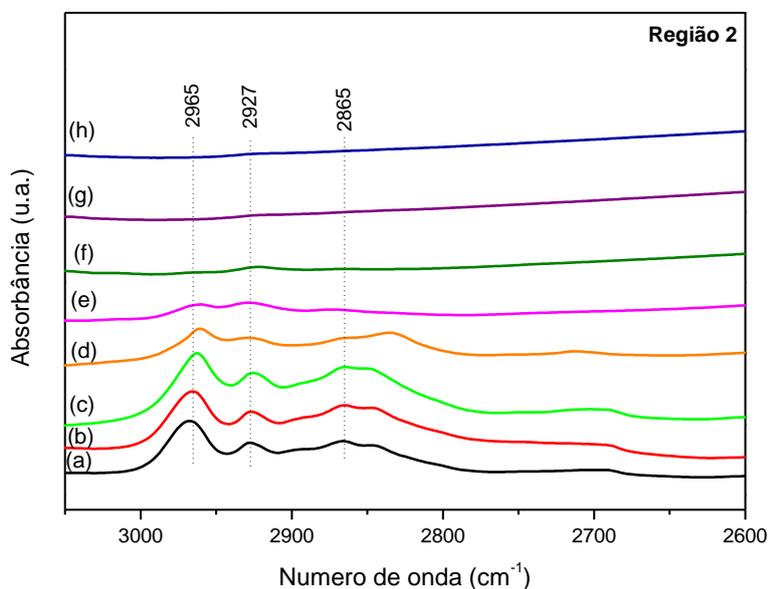


Figura IV.28 – Região 2 do espectro de DRIFTS da reação do NO com etanol sob o suporte CeZrO₂. Onde: (a) fluxo de NO a temperatura ambiente, (b) fluxo de NO a 100°C, (c) fluxo de NO a 200°C, (d) fluxo de NO a 300°C, (e) fluxo de NO a 400°C, (f) fluxo de NO a 500°C, (g) câmara fechada por 15 min a 500°C, (h) fluxo de He a 500°C.

Analisando-se os espectros da região 1, observa-se, a temperatura ambiente, a formação de espécies nitrato representadas pelas bandas em torno de 1000 cm^{-1} . Com o aumento da temperatura, essas espécies desaparecem. Também ambiente, aparecem as bandas em 1437 , 1381 e 1353 cm^{-1} , sendo que a banda em 1437 cm^{-1} , pode ser atribuída a espécies carbonato (FRANCHINI et al., 2010), a banda em 1381 cm^{-1} , a espécies formiato (FRANCHINI et al., 2010) e a banda em 1353 cm^{-1} , a espécies acetato ou carbonato (ROSENO, 2008). Destas espécies, apenas a que se encontra em torno de 1400 cm^{-1} aumenta de intensidade com o aumento da temperatura e mesmo após o fluxo de He na temperatura de 500°C , permanece estável.

A banda em 1559 cm^{-1} tanto pode ser atribuída a espécies nitrato, como também pode ser contribuição de espécies de carbono, como acetato ou carbonato (ROSENO, 2008). Esta banda aparece logo à temperatura ambiente, e permanece estável mesmo após fluxo de He em alta temperatura. Como as espécies nitrato, que são intermediárias na formação de N_2 e N_2O , são bastante instáveis, o fato dessa banda em torno de 1559 cm^{-1} ainda permanecer estável em alta temperatura, demonstra a dualidade na interpretação desta banda.

Na Figura IV.28, na região 2 do espectro, observa-se a formação das bandas em torno de 2900 cm^{-1} que são atribuídas às espécies etóxi (ROSENO, 2008). Nota-se que estas bandas vão diminuindo com o aumento da temperatura até desaparecem após 400°C .

Para o catalisador de Pd/CeZrO_2 , foram obtidos os espectros apresentados nas Figuras IV.29 e IV.30.

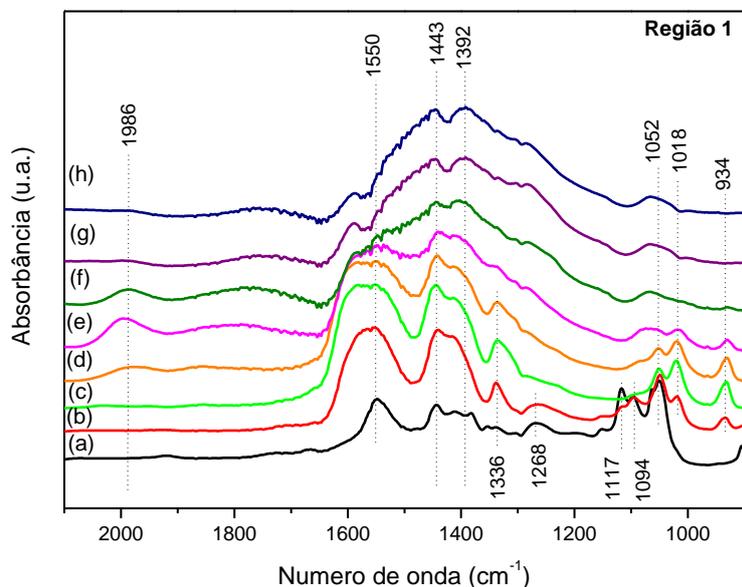


Figura IV.29 – Região 1 do espectro de DRIFTS da reação do NO com etanol sob o catalisador Pd/CeZrO₂. Onde: (a) fluxo de NO a temperatura ambiente, (b) fluxo de NO a 100°C, (c) fluxo de NO a 200°C, (d) fluxo de NO a 300°C, (e) fluxo de NO a 400°C, (f) fluxo de NO a 500°C, (g) câmara fechada por 15 min a 500°C, (h) fluxo de He a 500°C.

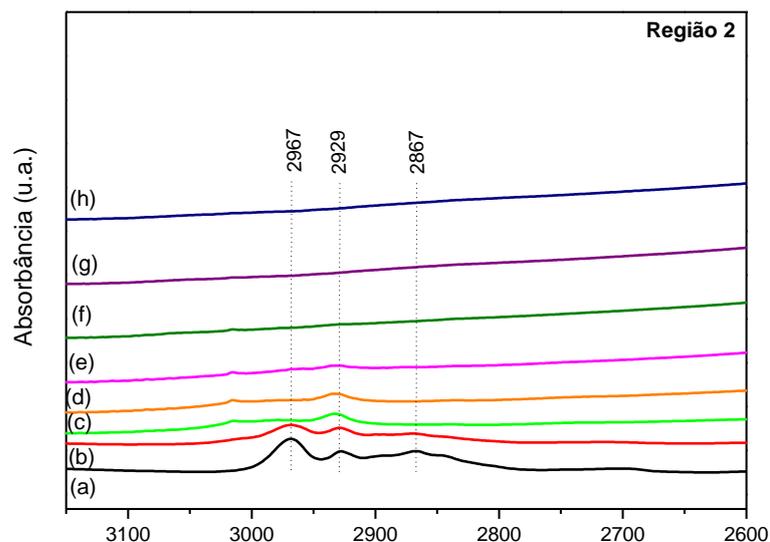


Figura IV.30 – Região 2 do espectro de DRIFTS da reação do NO com etanol sob o catalisador Pd/CeZrO₂. Onde: (a) fluxo de NO a temperatura ambiente, (b) fluxo de NO a 100°C, (c) fluxo de NO a 200°C, (d) fluxo de NO a 300°C, (e) fluxo de NO a 400°C, (f) fluxo de NO a 500°C, (g) câmara fechada por 15 min a 500°C, (h) fluxo de He a 500°C.

Analisando-se a Figura IV.29, que representa a região 1 do espectro, pode-se observar a formação das bandas na região entre 900 e 1100 cm^{-1} logo a temperatura ambiente. A banda em 934 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C-O do etanol, enquanto as bandas em 1018 e 1052 cm^{-1} podem ser atribuídas tanto a espécies acetato,

quanto a espécies nitrato (ROSENO, 2008). Tais bandas permanecem estáveis até 400°C. Já as bandas em 1117 e 1094 cm^{-1} aparecem logo à temperatura ambiente, mas são bem mais instáveis, uma vez que as mesmas desaparecem após 100°C. Essas bandas podem ser atribuídas à formação de espécies nitrato.

Da mesma forma que acontece para o óxido misto, observa-se o surgimento da banda em 1550 cm^{-1} , à temperatura ambiente, que pode ser atribuída a espécies de nitrogênio ou carbono. Tal banda se intensifica com o aumento da temperatura até 200°C e a partir de então começa a diminuir de intensidade até desaparecer na temperatura de 400°C. Para o óxido misto, essa banda se mantém estável até 500°C, desaparecendo somente após o fluxo de He nesta temperatura.

Ainda na região 1 do espectro, observa-se o surgimento da banda em 1986 cm^{-1} a partir de 300°C, permanecendo até 500°C. De acordo com FRANCHINI, et al. (2010), a banda em torno de 1900 cm^{-1} é atribuída ao CO ligado em ponte ao Pd^0 e a banda em torno de 2050 cm^{-1} é atribuída ao CO ligado linearmente ao Pd^0 . No presente trabalho, a banda em 1986 cm^{-1} se encontra entre essas duas bandas mencionadas na literatura, podendo ser atribuída ao CO ligado ao Pd^0 tanto em ponte quanto linear.

Na região 2 do espectro, observa-se o surgimento das bandas em torno de 2900 cm^{-1} , atribuídas às espécies etóxi. Diferentemente do que acontece com o óxido misto, tais espécies permanecem estáveis apenas até 200°C. O desaparecimento desta banda pode estar relacionado ao surgimento da banda em 1986 cm^{-1} a partir de 300°C, com a formação de CO proveniente da oxidação do etanol.

Para o catalisador de prata, os espectros obtidos estão apresentados nas Figuras IV.31 e IV.32.

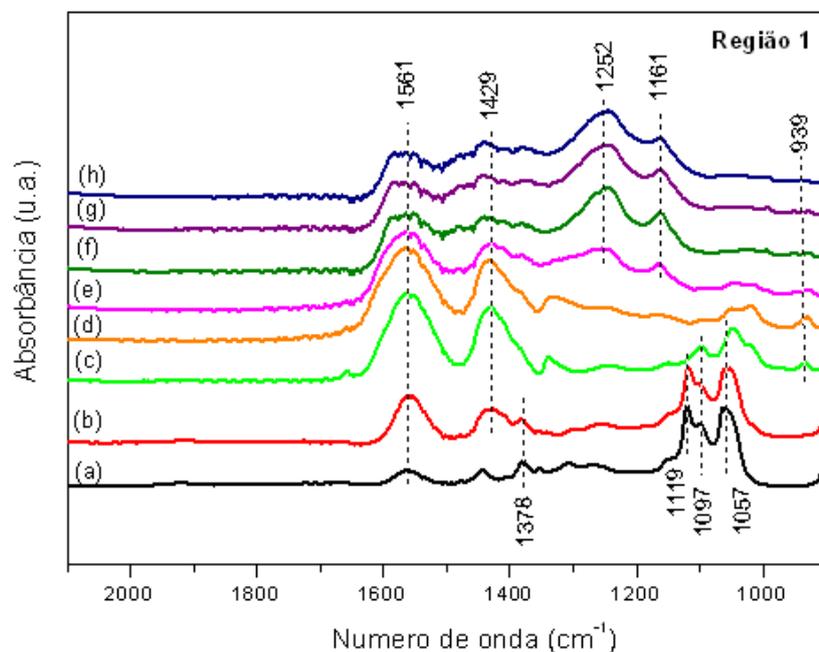


Figura IV.31 – Região 1 do espectro de DRIFTS da reação do NO com etanol sob o catalisador Ag/CeZrO₂. Onde: (a) fluxo de NO a temperatura ambiente, (b) fluxo de NO a 100°C, (c) fluxo de NO a 200°C, (d) fluxo de NO a 300°C, (e) fluxo de NO a 400°C, (f) fluxo de NO a 500°C, (g) câmara fechada por 15 min a 500°C, (h) fluxo de He a 500°C.

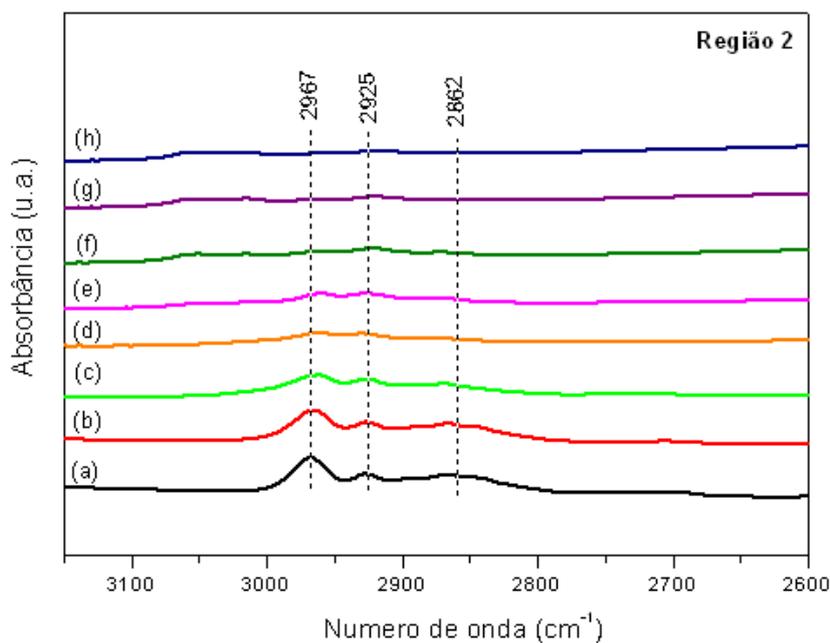


Figura IV.32 – Região 2 do espectro de DRIFTS da reação do NO com etanol sob o catalisador Ag/CeZrO₂. Onde: (a) fluxo de NO a temperatura ambiente, (b) fluxo de NO a 100°C, (c) fluxo de NO a 200°C, (d) fluxo de NO a 300°C, (e) fluxo de NO a 400°C, (f) fluxo de NO a 500°C, (g) câmara fechada por 15 min a 500°C, (h) fluxo de He a 500°C.

Analisando-se os gráficos da região 1, observa-se pequenas diferenças entre o comportamento do catalisador de prata e óxido misto CeZrO_2 . Para o catalisador de prata, há o surgimento da banda em 939 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento C-O do etanol entre 200 e 400°C . Além disso, observa-se o surgimento de uma banda em 1252 cm^{-1} , que de acordo com a literatura (FRANCHINI, et al, 2010), pode ser atribuída a presença de espécies nitrito, que se mostram bem mais estáveis que os nitratos, já que permanecem adsorvidos mesmo após fluxo de He a 500°C .

Na região 2 do espectro, observa-se a presença de espécies etóxi, que permanecem estáveis até 400°C , da mesma forma que ocorre com o óxido misto CeZrO_2 .

4.12.3 Testes de desempenho catalítico - Fluxo de 0,4% de etanol + 0,6% NO (condição redutora)

Analisando-se os resultados obtidos, através da Figura IV.33 e da Tabela IV.5, observa-se que, mesmo na ausência dos metais Pd e Ag, o óxido misto CeZrO_2 mostra-se bastante ativo para reação de redução do NO com etanol. Em trabalho realizado previamente (SILVEIRA et al., 2006), verificou-se que a atividade deste óxido misto na reação de decomposição do NO foi bastante satisfatória em temperaturas baixas (100°C) e até mesmo em temperatura ambiente, chegando-se a uma conversão de 40% e seletividade de 70% para N_2 na reação a 100°C . Porém, o óxido misto perdeu a atividade rapidamente devido a ausência de um agente redutor para completar o ciclo redox.

No presente trabalho, verifica-se, conforme esperado, um aumento significativo da conversão com o aumento da temperatura, tanto para o NO como para o etanol. Na temperatura de 200°C , há apenas a decomposição do NO. A 300°C também se verifica conversão de etanol, havendo apenas a formação de CO_2 . A 400°C a conversão de etanol tem aumento significativo, e não proporcional ao aumento da conversão de NO, o que pode explicar a diminuição da quantidade de CO_2 formada, pois apenas uma parte do etanol reage com o NO. Verifica-se também a formação de etileno, devido a desidratação do etanol nos sítios ácidos e a formação de acetaldeído devido a desidrogenação do etanol. Além disso, observa-se pequena formação de CO. Quanto à

seletividade às espécies de nitrogênio, nota-se que o aumento da temperatura favorece a formação de N_2 em detrimento da formação de N_2O . Este fato também já foi verificado anteriormente para a reação de decomposição de NO (SILVEIRA et al., 2006). Com o aumento da temperatura para 500°C , observa-se um grande aumento da conversão de NO e conseqüentemente prevalece a reação do NO com etanol, com maior formação de CO_2 . Ainda pode-se verificar a desidratação do etanol nos sítios ácidos, pela formação do etileno, porém, não há mais a presença de acetaldeído. Além disso, ainda há pequena formação de CO e CH_4 .

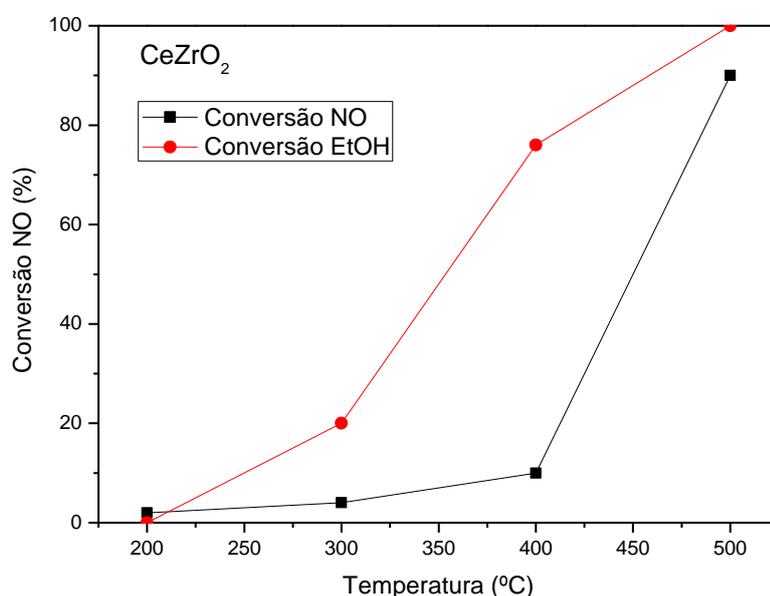


Figura IV.33 – Conversão de NO e etanol para o óxido misto CeZrO_2 sob o fluxo de 0,4% de etanol + 0,6% de NO.

Tabela IV.5 - Seletividade do óxido misto CeZrO_2 sob fluxo de 0,4% de etanol + 0,6% de NO.

$T(^{\circ}\text{C})$	Conversão (%)		Composição de saída N (%)		Composição de saída C (%)				
	NO	EtOH	N_2	N_2O	CO	CO_2	Etileno	Acetal.	CH_4
200	2	0	100	0	0	0	0	0	0
300	4	20	54	46	0	100	0	0	0
400	10	76	100	0	11	53	13	23	0
500	90	100	100	0	11	69	18	0	2

A Figura IV.34 apresenta o gráfico de conversão *versus* temperatura para o catalisador de paládio e a Tabela IV.6 apresenta os valores de composição de saída das espécies de nitrogênio e carbono.

Para o catalisador Pd/CeZrO₂, verifica-se um aumento da conversão, tanto para o NO quanto para o etanol, em temperaturas mais baixas. Entre 200 e 300°C, observa-se, para as espécies de nitrogênio, aumento na seletividade a N₂ com a elevação da temperatura. Para as espécies de carbono, observa-se a formação de CO₂, além de acetaldeído, proveniente da desidrogenação do etanol, e CO e CH₄, que são produtos da decomposição do etanol. Em temperaturas mais altas, verifica-se a predominância da decomposição do etanol, visto que aumenta a formação de CO e CH₄ em detrimento da diminuição da formação de CO₂ e acetaldeído.

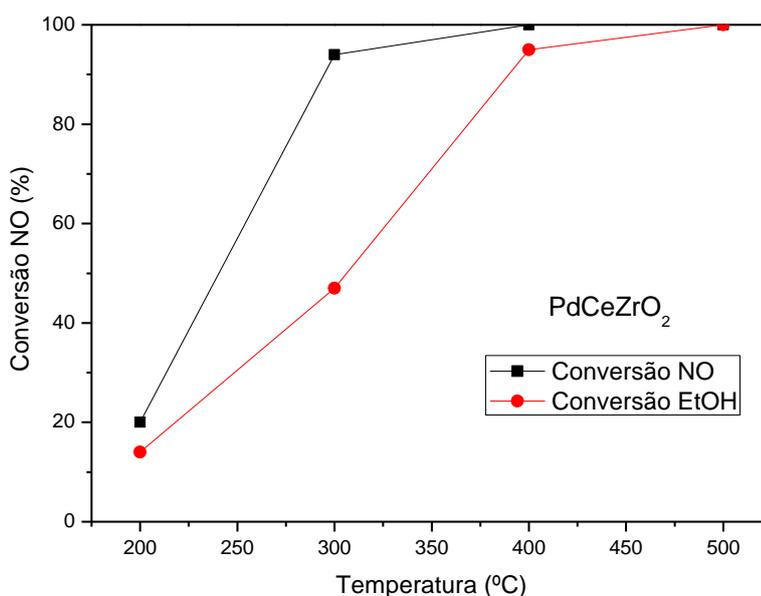


Figura IV.34 – Conversão de NO e etanol para o catalisador Pd/CeZrO₂ sob o fluxo de 0,4% de etanol + 0,6% de NO.

Tabela IV.6 - Seletividade do catalisador Pd/CeZrO₂ sob fluxo de 0,4% de etanol + 0,6% de NO.

T(°C)	Conversão (%)		Composição de saída N (%)		Composição de saída C (%)				
	NO	EtOH	N ₂	N ₂ O	CO	CO ₂	Etileno	Acetal.	CH ₄
200	20	14	21	79	0	21	0	36	43
300	94	47	84	16	7	60	0	24	9
400	100	95	100	0	11	51	3	0	35
500	100	100	100	0	13	0	0	0	67

A Figura IV.35 apresenta o gráfico de conversão *versus* temperatura para o catalisador de prata e a Tabela IV.7 apresenta os valores de composição de saída das espécies de nitrogênio e carbono.

O catalisador Ag/CeZrO₂ apresenta o mesmo perfil de seletividade e conversão em relação às espécies nitrogenadas que óxido misto já mencionado. Em relação às espécies de carbono, o catalisador também apresentou perfil muito semelhante ao observado para o óxido misto CeZrO₂. No entanto, segundo a literatura (SHIMIZU et al., 2000a), a escolha do catalisador de Ag se deve ao fato desse tipo de material ser bastante resistente à presença de vapor d'água no meio reacional.

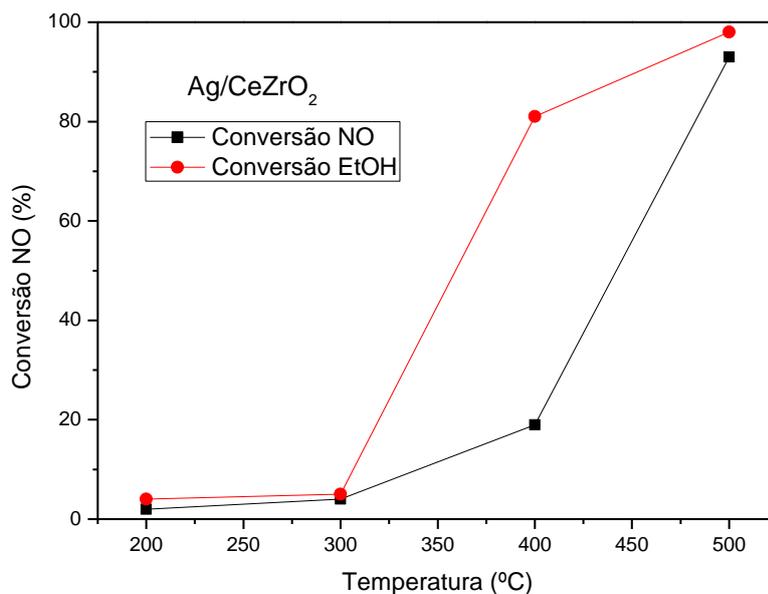


Figura IV.35 – Conversão de NO e etanol para o catalisador Ag/CeZrO₂ sob o fluxo de 0,4% de etanol + 0,6% de NO.

Tabela IV.7 - Seletividade do catalisador Ag/CeZrO₂ sob fluxo de 0,4% de etanol + 0,6% de NO.

<i>T(°C)</i>	<i>Conversão (%)</i>		<i>Composição de saída N (%)</i>		<i>Composição de saída C (%)</i>				
	<i>NO</i>	<i>EtOH</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>Etileno</i>	<i>Acetal.</i>	<i>CH₄</i>
200	4	4	29	71	0	0	0	100	0
300	2	5	100	0	0	100	0	0	0
400	19	81	100	0	15	56	18	12	0
500	93	98	100	0	20	62	19	0	0

O óxido misto CeZrO₂ já foi estudado anteriormente (SILVEIRA, et al., 2008) na decomposição do NO e se mostrou bastante ativo para esta reação, apesar da ausência de um metal nobre. Isto demonstra, além da eficiência do óxido misto, a grande influência que ele exerce na reação, quando utilizado como suporte.

Esperar-se-ia que a incorporação de metais ao óxido misto favorecesse a atividade do mesmo, como foi observado para o catalisador de paládio, porém o mesmo não ocorreu no caso do catalisador de prata, como pode ser observado pelos resultados de atividade catalítica, onde se verifica apenas a influência do suporte na reação.

Resultado semelhante de atividade catalítica para catalisadores de prata com teor metálico de 2% foram obtidos por HE e YU, 2005. Neste trabalho, foram utilizados catalisadores de prata suportados em alumina, com teores de prata variando entre 2 e 8% em massa. A diferença de atividade entre os catalisadores com 2 e 4% de prata foi bastante significativa, o que não ocorreu quando do aumento do teor de prata para 6 e 8%. O catalisador 2% Ag/Al₂O₃ apresentou conversão de NO em temperaturas acima de 300°C, aumentando bastante a conversão apenas a partir de 500°C. Este comportamento é análogo ao observado para o catalisador Ag/CeZrO₂ utilizado no presente trabalho. Para maiores teores de prata, os catalisadores se apresentaram mais ativos em temperaturas mais baixas, sendo que a máxima conversão de NO_x foi obtida para o catalisador 4% Ag/Al₂O₃.

No presente trabalho, observou-se através do TPD de NO uma grande diferença entre os catalisadores de prata e paládio. Para o catalisador de prata, observou-se a

formação de N_2 e N_2O na adsorção a temperatura ambiente, da mesma forma que o observado para o óxido misto na ausência de metal, porém na dessorção, após fluxo de He, não se observa o surgimento de N_2 e N_2O , apenas a dessorção do NO. Esta pode ser uma das explicações da baixa atividade do catalisador de prata, já que a ausência das espécies N_2 e N_2O também implica na ausência do oxigênio adsorvido (reações 4.2 e 4.6), que é essencial para que ocorra a oxidação do etanol.

As análises de DRIFTS também explicam um pouco da diferença entre os dois catalisadores, pois as espécies, tanto de nitrogênio quanto de carbono, permanecem estáveis em maiores temperaturas para o catalisador de prata em relação ao catalisador de paládio.

No presente trabalho, portanto, mostrou-se que a incorporação da prata ao óxido misto $CeZrO_2$ no teor de 2% não promove a melhoria do sistema catalítico, pois praticamente não há diferença entre a atividade e a seletividade quando se compara o óxido misto e o catalisador de prata. Já a incorporação de 2% de paládio ao óxido misto melhorou significativamente a atividade do catalisador, como já era esperado, levando-se em consideração os resultados obtidos nos últimos trabalhos realizados no NUCAT (ROSENO, 2008 E VIEIRA, 2008) com 1% de paládio na reação de redução do NO_x com etanol.

Capítulo V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

V.1 Conclusões

A partir dos resultados mostrados e discutidos no capítulo anterior, as principais conclusões deste trabalho foram:

- 1) O óxido misto CeZrO_2 se mostrou bastante ativo na reação de redução do NO_x com etanol mesmo na ausência de um metal, porém em temperaturas mais altas, a partir de 400°C
- 2) A incorporação de 2% de prata ao óxido misto CeZrO_2 não acarretou mudança significativa na atividade do catalisador. Este comportamento pode ser explicado através das análises de TPD de NO e DRIFTS com fluxo de NO e etanol.
- 3) O catalisador 2%Pd/ CeZrO_2 se mostrou bastante ativo na reação de redução de NO_x com etanol, em baixa temperatura, apresentando-se muito superior ao catalisador de prata.

V.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros nesta linha de pesquisa destacam-se:

- 1) Preparo de catalisadores de Ag/CeZrO₂ com maiores teores de prata, para comparar com os resultados da literatura de catalisadores de prata que utilizam outros materiais como suporte, sendo o mais comum, alumina.
- 2) Preparo de catalisadores bimetálicos de Pd e Ag, no intuito de promover o sinergismo entre os dois metais e aproveitar as propriedades de cada um na redução do NO_x com etanol.
- 3) Verificar a dispersão do metal nos catalisadores utilizando a reação modelo de desidrogenação do ciclo-hexano.
- 4) Verificar a influência de outros compostos encontrados na descarga de veículos sobre a atividade dos catalisadores estudados, além de testar a resistência destes catalisadores em relação a H₂O e SO_x na reação NO + etanol.
- 5) Realizar testes de estabilidade para os catalisadores estudados na reação de redução do NO_x com etanol.

Capítulo VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABI-AAD, E., BENNANI, A., BONNELLE, J., ABOUKAIS, A., 1995, "Transition metal ion dimers formed in CeO₂: An EPR study", *Journal of the Chemical Society*, v. 91, pp. 99-104.
- ABOUKAIS, A., ZHILINSKAYA, E. A., LAMONIER, J.-F., *et al.*, 2005, "EPR study of ceria-silica and ceria-alumina catalysts: Localization of superoxide radical anions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 260, pp.199-207.
- APPEL, L., EON, J. E SCHMAL, M., 1998, "The CO₂-CeO₂ interaction and its role in the CeO₂ reactivity", *Catalysis Letters*, v. 56, pp.199-202.
- ATRIBAK, I., BUENO-LÓPEZ, A., GARCÍA-GARCÍA, A., 2008, "Combined removal of diesel soot particulates and NO_x over CeO₂-ZrO₂ mixed oxides", *Journal of Catalysis*", v. 259, pp. 123-132.
- BALDANZA, M. A. S., MELLO, L. F., VANNICE, A., NORONHA, F. B., SCHMAL, M., 2000, "Adsorptive and catalytic properties of alumina-supported Pd-Mo catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 192, pp. 64-76.
- BARZETTI, T., SELLI, E., MOSCOTTI, D., *et al.*, 1996, "Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts", *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, v. 92, pp.1401-1407.
- BERNAL, S., CALVINO, J. J., CIFREDO, G. A., GATICA, J. M., PÉREZ OMIL, J. A., PINTADO, J. M., 1993, "Hydrogen chemisorption on ceria – influence of the oxide surface area and degree of reduction", *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, v. 89, pp. 3499-3505.
- BETHKE, K. A., KUNG, H. H., 1997, "Supported Ag Catalysts for the Lean Reduction of NO with C₃H₆", *Journal of Catalysis*, v. 172, pp. 93-102.
- BINET, C., DATURI, M. E LAVALLEY, J.-C., 1999, "IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states", *Catalysis Today*, v. 50, pp.207-225.

- BOND, G. C., 1987, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, 2 ed, New York, Oxford.
- BURCH, R., SCIRE, S., 1994, "Selective catalytic reduction of nitric oxide with ethane and methane on some metal exchanged ZSM-5 zeolites", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 24, pp. 295-318.
- CAGLAR, B., UNER, D., 2011, "NO oxidation and NO_x storage over Ce-Zr mixed oxide supported catalysts", *Catalysis Communications*, v. 12, pp. 450-453.
- CENTI, G., PERATHONER, S., 1995, "Nature of active species in copper-based catalysts and their chemistry of transformation of nitrogen oxides", *Applied Catalysis A: General*, v. 132, pp. 179-259.
- CENTI, G., CIAMBELLI, P., PERATHONER, S., RUSSO, P., 2002, "Environmental catalysis: trends and Outlook", *Catalysis Today*, v. 75, pp.3-15.
- CHEN, X. M., ZHU, A. M., AU, C.T., 2011, "Enhanced Low-Temperature Activity of Ag-Promoted Co-ZSM-5 for the CH₄-SCR of NO", *Catalysis Letters*, v. 141, pp. 207-212.
- CHO, B. K., 1991, "Chemical modification of catalyst support for enhancement of transient catalytic activity: Nitric oxide reduction by carbon monoxide over rhodium", *Journal of Catalysis*, v. 131, pp. 74-87.
- CÓNSUL, J. M. D., THIELE, D., VESES, R. C., BAIBICH, I. M., DALLAGO, R. M., 2004, "Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio", *Química Nova*, v. 27, n. 3, pp. 1-23.
- CORDI, E.M.; FALCONER, J.L., 1996, "Oxidation of volatile organic compounds on Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, and PdO/Al₂O₃ catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 162, pp. 104-117.

- CORMAS, A., PALOMARES, A.E., REY, F., MÁRQUEZ, F., 1997, "Simultaneous catalytic removal of SO_x and NO_x with hydrotalcite-derived mixed oxides containing copper, and their possibilities to be used in FCC units", *Journal of Catalysis*, v. 170, pp. 170-149.
- DATURI, M., BINET, C., LAVALLEY, J. C., GALTAYRIES, A., SPORKEN, R., 1999, "Surface investigation on Ce_xZr_{1-x}O₂ compounds", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 1, pp. 5717-5724.
- DÍAZ, G., HERNÁNDEZ-PEREZ, R., GÓMEZ-CORTÉZ, A., BENAÏSSA, M., MARISCAL, R., FIERRO, J. L. G., 1999, "CuO-SiO₂ sol-gel catalysts: characterization and catalytic properties for NO reduction", *Journal of Catalysis*, v. 187, pp. 1-14.
- EMEIS, C. A., 1993, "Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 141, pp.347-354.
- FALLAH, J. E., BOUJANA, S., DEXPERT, H., KIENNEMANN, A., MAJERUS, J., TOURET, O., VILLAIN, F., LE NORMAND, F., 1994, "Redox processes on pure ceria and on Rh/CeO₂ catalyst monitored by X-ray absorption (Fast Acquisition Mode)", *Journal of Physical Chemistry*, v. 98, pp. 5522-5533.
- FORNASIERO, P., DI MONTE, R., RANGA RAO, G., KASPAR, J., MERIANI, S., TROVARELLI, A., GRAZIANI, M., 1995, "Rh-loaded CeO₂-ZrO₂ solid solutions as highly efficient oxygen exchangers: Dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural properties" *Journal of Catalysis*, v. 151, pp. 168-177.
- FORNASIERO, P., KASPAR, J., GRAZIANI, M., 1999, "On the rate of determining step in the reduction of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 22, pp. 11-14.

- FRANCHINI, C. A., CESAR, D. V., SCHMAL, M., 2010, "The Interaction of Oxides of the Pd/Ce/Zr/Al₂O₃ Catalysts Prepared by Impregnation Over Alumina and Promoting Effects on Surface Properties", *Catalysis Letters*, v. 137, pp. 45-54.
- FRITZ, A., PITCHON, V., 1997, "Review: The Current State of Research on Automotive Lean NO_x Catalysis", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 13, pp. 1-25.
- FURUSAWA, T., SESHAN, K., LERCHER, J. A., LEFFERTS, L., AIKA, K., 2002, "Selective Reduction of NO to N₂ in the Presence of Oxygen over Supported Silver Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 37, pp. 205-216.
- GIAMELLO, E., 1998, "Reactive intermediates formed upon electron transfer from the surface of oxide catalysts to adsorbed molecules", *Catalysis Today*, v. 41, pp.239-249.
- GONZÁLEZ-VELASCO, J. R., GUTIÉRREZ-ORTIZ, M. A., MARC, J. L., BOTAS, J., GONZÁLEZ-MARCOS, M. P., BLANCHARD, G., 1999, "Contribution of cerium/zirconium mixed oxides to the activity of a new generation of TWC", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 22, pp. 167-178.
- GONZÁLEZ-VELASCO, J. R., GUTIÉRREZ-ORTIZ, M. A., MARC, J. L., BOTAS, J., GONZÁLEZ-MARCOS, M. P., BLANCHARD, G., 2000, "Effects of redox thermal treatments and feedstream composition on the activity of Ce/Zr mixed oxides for TWC applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 25, pp. 19-29.
- HALASZ, I., BRENNER, A., SHELEF, M., 1993, "Catalytic reduction of nitric oxide on PdO-MoO₃/γ-Al₂O₃", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 2, pp. 131-146.
- HE, H., YU, Y., 2005, "Selective catalytic reduction of NO_x over Al/Al₂O₃: from reaction mechanism to diesel engine test", *Catalysis Today*, v. 100, pp. 37-47.

- HORI, C. E., PERMANA, H., SIMON NG, K. Y., BRENER, A., MORE, K., RAHMOELLER, K. M., BELTON, D., 1998, "Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed oxide CeO₂-ZrO₂ system", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 16, pp. 105-117.
- IBAMA, 2004, "Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE", 2^a ed. atualizada, *Coleção Meio Ambiente. Série Diretrizes – Gestão Ambiental*, n. 2, Brasília, IBAMA.
- ISTADI E AMIN, N. A. S., 2006, "Synergistic effect of catalyst basicity and reducibility on performance of ternary CeO₂-based catalyst for CO₂ OCM to C₂ hydrocarbons", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 259, pp.61-66.
- JEN, H. W., 1998, "Study of Nitric Oxide Reduction over Silver/Alumina Catalysts under Lean Conditions: Effects of Reaction Conditions and Support", *Catalysis Today*, v. 42, pp. 37-44.
- KAI, L., XUEZHONG, W., ZEXING, Z., XIAODONG, W., DUAN, W., 2007, "Oxygen Storage Capacity of Pt-, Pd-, Rh/CeO₂-Based Oxide Catalyst", *Journal of Rare Earths*, v. 25, pp. 6-10.
- KAMBOLIS, A., MATRALIS, A., TROVARELLI, A., 2010, "Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane", *Applied Catalysis A: General*, v. 377, pp. 16-26.
- KASPAR, J., FORNASIERO, P., HICKEY, N., 2003, "Automotive catalytic converters: current status and some perspectives", *Catalysis Today*, v. 77, pp. 419-449.
- KESHAVARAJA, A., SHE, X., FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M., 2000, "Selective Catalytic Reduction of NO with Methane over Ag-alumina Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 27, pp. L1-L9.

- KIKUYAMA, S., MIURA, A., KIKUCHI, R., TAKEGUSHI, T., EGUCHI, K., 2004, "SO_x sorption-desorption characteristics by ZrO₂-based mixed oxides", *Applied Catalysis A: General*, v. 259, pp. 191-197.
- LEITENBURG, C., TROVARELLI, A., LLORCA, J., CAVANI, F., BINI, G., 1996, "The effect of doping CeO₂ with zirconium in the oxidation of isobutene", *Applied Catalysis A: General*, v. 139, pp. 161-173.
- LETICHEVSKY, S., TELLEZ, C. A., AVILLEZ, R. R., SILVA, M. I. P., FRAGA, M. A., APPEL, L. G., 2005, "Obtaining CeO₂-ZrO₂ mixed oxides by coprecipitation: role of preparation conditions", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 58, pp. 203-210.
- LI, Z., FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M., 1997, "Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Methane over Cerium and Silver Ion-exchanged ZSM-5 Zeolites", *Applied Catalysis A: General*, v. 165, pp. 15-34.
- LOMOT, D., JUSZCZYK, W., PIELASZEK, J., *et al.*, 1995, "Structure and reactivity of supported palladium catalysts. I. Pd/SiO₂ prepared from PdCl₂", *New J. Chem.* v. 19, pp. 263-273.
- MARTÍNEZ-ARIAS, A., FERNÁNDEZ-GARCIA, M., IGLESIAS-JUEZ, A., ANDERSON, J. A., CONESA, J. C., SORIA, J., 2000, "Study of the Lean NO_x Reduction with C₃H₆ in the Presence of Water over Silver/Alumina Catalysts Prepared from Microemulsions", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 28, pp. 29-41.
- MEIQING, S., XINQUAN, W., YUAN, A., DUAN, W., MINWEI, Z., JUN, W., 2007, "Dynamic Oxygen Storage Capacity Measurements on Ceria-Based Material" *Journal of Rare Earths*, v.25, pp.48-52.

- MELLO, L. F., BALDANZA, M. A. S., NORONHA F. B., SCHMAL, M., 2003, "NO reduction with ethanol on MoO₃/Al₂O₃ and CeO₂-ZrO₂-supported Pd catalysts", *Catalysis Today*, v. 85, pp. 3-12.
- MIKI, T., OGAWA, T., HANEDA, M., KAKUTA, N., UENO, A., 1990, "Enhanced oxygen storage capacity of cerium oxides in CeO₂/La₂O₃/Al₂O₃ containing precious metals", *Journal of Physical Chemistry*, v. 94, pp. 6464-6467.
- MORTERRA, C. E CERRATO, G., 1990, "On the use of pyridine adsorption as an analytical tool in surface chemistry", *Langmuir*, v. 6, pp.1810-1812.
- MORTERRA, C. E MAGNACCA, G., 1996, "Surface characterization of modified aluminas .5. Surface acidity and basicity of CeO₂-Al₂O₃ systems", *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, v. 92, pp.5111-5116.
- MUROTA, T., HASEGAWA, T., AOZASA, S., MATSUI H., MOTOYAMA, M., 1993, "Production method of cerium oxide with high storage capacity of oxygen and its mechanism", *Journal of Alloys Compounds*, v. 193, pp. 298-299.
- NELSON, A. E., SCHULZ, K. H., 2003, "Surface chemistry and microstructural analysis of Ce_xZr_{1-x}O_{2-y} model catalyst surface", *Applied Surface Science*, v. 210, pp. 206-221.
- NORONHA, F. B., BALDANZA, M., A., S., SCHMAL, M., 1999, "CO and NO adsorption on alumina-Pd-Mo catalysts: Effect of the precursor salts", *Journal of Catalysis*, v. 188, pp. 270-280.
- OLIVEIRA, E. R., MATTOS, L. V., NORONHA, F. B., PASSOS, F. B., 2001, "Caracterização de catalisadores Pt/Ce-ZrO₂", In: *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise: A Catálise do Novo Milênio*, v. 1, pp. 529-534, Bento Gonçalves.

- OSAWA, M., KIMURA, M., ISOGAI, A., 1993 “The application of Ce-Zr oxide solid solution to oxygen storage promoters in automotive catalysts”, *Journal of Alloys Compounds*, v. 193, pp. 73-75.
- PASSOS, F. B., OLIVEIRA, E. R., MATTO, L. V., NORONHA, F. B., 2005, “Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts”, *Catalysis Today*, v. 101, pp. 23-30.
- RABELO NETO, R. C., 2009, *Síntese de Nanopartículas de Óxido de Cério para a Reação de Isosíntese*, Tese de D. SC., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- RAKAI, A., TESSIER, D., BONZON-VERDURAZ, F., 1992, “Palladium-alumina catalysts: a diffuse reflectance study” *New J. Chem* v. 16, pp. 869-875.
- RAO, G. R. E SAHU, H. R., 2001, "XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of CeO₂-ZrO₂ solid solutions synthesized by combustion method", *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, v. 113, pp.651-658.
- REDDY, B. M., BHARALI, P., THRIMURTHULU, G., SAIKIA, P., KATTA, L., PARK, S., 2008, “Catalytic Efficiency of Ceria-Zirconia and Ceria-Hafnia Nanocomposite Oxides for Soot Oxidation”, *Catalysis Letters*, v. 123, pp. 327-333.
- REVISTA ZAP CARROS, 2008, [internet, acesso em 22/05/2011]. Disponível em: <http://www.zap.com.br/revista/carros/ultimas-noticias/frota-mundial-ja-e-de-1-bilhao-de-carros-20080306/>.
- ROSENO, K. T. C., 2008, *Estudo dos Catalisadores Paládio/Zirconia Sulfatada e Paládio/Alumina Sulfatada na Redução do NO_x com Metano e Etanol*, Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SATO, K., FUJIMOTO, T., KANAI, S., KINTAICHI, Y., INABA, M., HANEDA, M., HAMADA, H., 1997, “Catalytic Performance of Silver Ion-Exchanged Saponite for

- the selective Reduction of Nitrogen Monoxide in the Presence of Excess Oxygen”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 13, pp. 27-33.
- SCHMAL, M., BALDANZA, M. A. S., VANNICE, M. A., 1999, “Pd-xMo/Al₂O₃ Catalysts for NO Reduction by CO”, *Journal of Catalysis*, v. 185, pp. 138-151.
- SHE, X., FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M., 2006, “The role of Ag-O-Al species in silver-alumina catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with methane”, *Journal of Catalysis*, v. 237, pp. 79-93.
- SHI, C., CHENG, M., QU, Z., YANG, X., BAO, X., 2002, “On the Selectively Catalytic Reduction of NO_x with Methane over Ag-ZSM-5 Catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 36, pp. 173-182.
- SHIMIZU, K., SATSUMA, A., HATTORI, T., 2000a, “Catalytic Performance of Ag-Al₂O₃ Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO by Higher Hydrocarbons”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 25, pp. 239-247.
- SHIMIZU, K., OKADA, F., NAKAMURA, Y., SATSUMA, A., HATTORI, T., 2000b, “Mechanism of NO Reduction by CH₄ in the Presence of O₂ over Pd-H-Mordenite”, *Journal of Catalysis*, v. 195, pp. 151-160.
- SHIMIZU, K., SHIBATA, J., YOSHIDA, H., SATSUMA, A., HATTORI, T., 2001, “Silver-alumina Catalysts for Selective Reduction of NO by Higher Hydrocarbons: Structure of Active Sites and Reaction Mechanism”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 30, pp. 151-162.
- SILVA, M. A. P., SCHMAL, M., 2003, “Reduction of NO by CO on Pt-MoO₃/γ-Al₂O₃ catalysts”, *Catalysis Today*, v. 85, pp. 31-37.
- SILVEIRA, E. B., 2006, *Decomposição de NO_x em catalisadores de óxidos mistos CeZrO₂ e CuZrO₂*, Tese M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- SILVEIRA, E. B., PEREZ, C. A. C., BALDANZA, M. A. S., SCHMAL, M., 2007, "NO_x decomposition on a mixed oxide CuZrO₂", *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.172, pp. 497.
- SILVEIRA, E. B., PEREZ, C. A. C., BALDANZA, M. A. S., SCHMAL, M., 2008, "Performance of the CeZrO₂ mixed oxide in the NO_x decomposition", *Catalysis Today*, v.133-135, pp. 555-559.
- TANG, X. F., CHEN, J. L., LI, Y. G., 2006, "Complete oxidation of formaldehyde over Ag/MnO_x-CeO₂ catalysts", *Chemical Engineering Journal*, v. 118, pp. 119-125.
- TONETTO, G. M., FERREIRA, M. L., DAMIANI, D. E., 2003, "A combined theoretical and experimental study of NO decomposition on Pd and Pd-Mo catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 193, pp. 121-137.
- TROVARELLI, A., 1996, "Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials", *Catalysis Review-Science Engineering*, v. 38, pp. 439-520.
- TROVARELLI, A., ZAMAR, F., LLORCA, J., LEITENBURG, C., DOLCETTI, G., KISS, 1997, J., "Nanophase Fluorite-Structured CeO₂-ZrO₂ Catalysts Prepared by High-Energy Mechanical Milling", *Journal of Catalysis*, v. 169, pp. 490-502.
- VIDMAR, P., FORNASIERO, P., KASPAR, J., GUBITOSA, G., GRAZIANI, M., 1987, "Effects of trivalent dopants on the redox properties of Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ mixed oxide", *Journal of Catalysis*, v. 171, pp. 160-168.
- WANG, B., WENG, D., WU, X., FAN, J., 2010, "Influence of H₂/O₂ redox treatments at different temperatures on Pd-CeO₂ catalyst: Structure and oxygen storage capacity", *Catalysis Today*, v. 153, pp. 111-117.
- WEI, Z., LI, H., ZHANG, X., YAN, S., LV, Z., CHEN, Y., GONG, M., 2008, "Preparation and property investigation of CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ oxygen-storage compounds", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 455, pp. 322-326.

- XIE, G., LIU, Z., ZHU, Z., LIU, Q., GE, J., JUANG, Z., 2004, "Simultaneous removal of SO₂ and NO_x from flue gas using CuO/Al₂O₃ catalyst sorbent: I. Deactivation of SCR activity by SO₂ at low temperatures", *Journal of Catalysis*, v. 224, pp. 36-41.
- YAO, H. C., YU YAO, Y. F., 1994, "Cerium in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage", *Journal of Catalysis*, v. 86, pp. 254-265.
- YAO, M. H., BAIRD, R. J., KUNZ, F. W., HOOST, T. E., 1997, "An XRD and TEM investigation of the structure of alumina-supported ceria-zirconia", *Journal of Catalysis*, v. 166, pp. 67-74.
- YEOM, Y.H.; LI, M.; SACHTLER, W.M.H.; WEITZ, E. 2006, "A study of the mechanism for NO_x reduction with ethanol on γ -alumina supported silver", *Journal of Catalysis* v. 238, pp. 100-110.
- ZAKI, M. I., HUSSEIN, G. A. M., MANSOUR, S. A. A., *et al.*, 1989, "Adsorption and Surface-Reactions of Pyridine on Pure and Doped Ceria Catalyst as Studied by Infrared-Spectroscopy", *Journal of Molecular Catalysis*, v. 51, pp.209-220.
- ZAKI, M. I., HUSSEIN, G. A. M., MANSOUR, S. A. A., *et al.*, 1997, "Cerium on silica and alumina catalysts: Dispersion and surface acid-base properties as probed by X-ray diffractometry, UV-Vis diffuse reflectance and in situ IR absorption studies", *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 127, pp.47-56.
- ZAKI, M. I., HASAN, M. A., AL-SAGHEER, F. A., *et al.*, 2001, "In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 190, pp.261-274.
- ZHANG, C.; HE, H.; SHUAI, S.; WANG, J., 2007, "Catalytic performance of Ag/Al₂O₃-C₂H₅OH-Cu/Al₂O₃ system for the removal of NO_x from diesel engine exhaust", *Environmental Pollution*, v. 147, pp. 415-421.

- ZHANG, H., WANG, G., CHEN, D., 2008, "Tuning Photoelectrochemical Performances of Ag-TiO₂ Nanocomposites via Reduction/Oxidation of Ag", *Chemistry of Materials*, v. 20, pp. 6543-6549.
- ZHANG, Z., LIU, Z., LU, J., 2009, "DMC Formation over Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Prepared by Complex-decomposition Method", *Catalysis Letters*, v.129, pp. 428-436.
- ZHAO, M., SHEN, M., WANG, J., 2007, "Effect of surface area and bulk structure on oxygen storage capacity of Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂", *Journal of Catalysis*, v. 248, pp. 258-267.
- ZOU, W., GONZÁLES, R. D., 1992, "The chemical anchoring of noble metal amine precursors to silica", *Catalysis Today* v. 15, pp. 443-453.