



PROCEDIMENTOS DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ESTIMAÇÃO DE
PARÂMETROS NA ANÁLISE DE CATALISADORES Pd-Ba/ZrO₂ PARA A
REDUÇÃO DE NO COM ETANOL

Fabício Thiengo Vieira

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: José Carlos Costa da Silva Pinto

Martin Schmal

Maria Auxliadora S. Baldanza

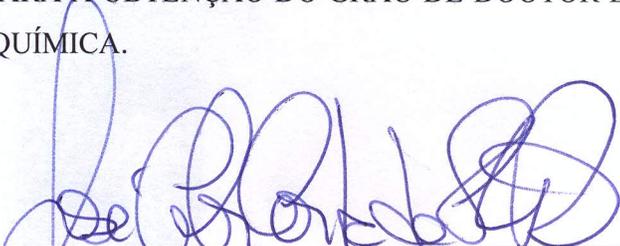
Rio de Janeiro
Fevereiro de 2012

PROCEDIMENTOS DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ESTIMAÇÃO DE
PARÂMETROS NA ANÁLISE DE CATALISADORES Pd-Ba/ZrO₂ PARA A
REDUÇÃO DE NO COM ETANOL

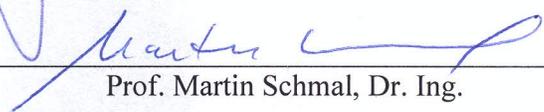
Fabício Thiengo Vieira

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.

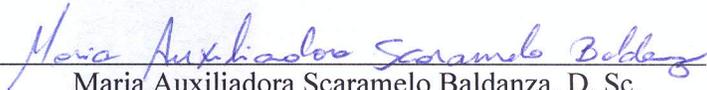
Examinada por:



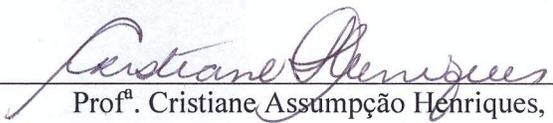
Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D. Sc.



Prof. Martin Schmal, Dr. Ing.



Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, D. Sc.



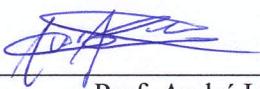
Profª. Cristiane Assumpção Henriques, D. Sc.



Prof. Amaro Gomes Barreto Junior, D. Sc.



Prof. Marcio Schwaab, D. Sc.



Prof. André Luis Alberton, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2012

Vieira, Fabrício Thiengo

Procedimentos de planejamento experimental e estimacão de parâmetros na análise de catalisadores Pd-Ba/ZrO₂ para a reduçãõ de NO com etanol/Fabrício Thiengo Vieira – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XXIV, 320 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Martin Schmal

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 218-244.

1. Catalisadores de Pd. 2. Reduçãõ de NO_x. 3. Análise de dados experimentais. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Aos meus pais, Rita e Edson (In Memmorian)
e a minha amada esposa Vanessa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me possibilitar enxergar o mundo de uma maneira mais profunda e bela, conhecendo a cada dia um pouco mais Sua sabedoria.

Um agradecimento mais que especial a minha mãe, por toda a abdicção de tantas coisas para que esse momento se tornasse realidade. Eu sei o quanto você lutou por mim e serei eternamente agradecido por tudo. Sua luta e determinação serão exemplos para toda vida.

Não poderia deixar de agradecer ao meu irmão, que mesmo de longe sempre torceu por mim.

Ao meu saudoso pai, fica a saudade por ter partido tão cedo, mas sei que você estaria orgulhoso de ver seu filho receber tal título.

A minha esposa tenho que agradecer profunda e amorosamente por ser minha sustentação nesses anos. Foi muito duro passar esses quatro anos sem ter você por perto todos os dias, mas o seu carinho e apoio me motivaram a seguir. Obrigado por me compreender, me amar tanto e suportar a minha rigidez.

Um agradecimento especial ao meu tio Roberto, que desde o início de minha caminhada me ajudou de várias formas. Valeu tio! Agradeço também ao meu primo Vicente pela ajuda lá no início de tudo. Quantas revistas Veja emprestadas para me preparar para o vestibular!

Agradeço também aos meus orientadores. A Dora, pela amizade e infundáveis conselhos. Levo por toda a vida sua amizade e bondade. Meu muito obrigado por ser seu amigo e orientado.

A Martin Schmal agradeço pela orientação e por me ensinar a valorizar os alunos como pessoa, tratando cada um como um ser e não como um número. Ao José Carlos agradeço pelas oportunidades e pela confiança. Obrigado por me apresentar ao maravilhoso mundo da análise de dados e estimação de parâmetros e pelas oportunidades de monitoria da disciplina COQ 866. Conviver com os alunos, compartilhar idéias e aprender com eles foi uma grande experiência.

Ao programa de engenharia química da COPPE agradeço pelo conhecimento e por me dar a oportunidade de conviver nesses seis anos tanto com pessoas fantásticas como com as mais frívolas e execráveis que infelizmente tive o desgosto de conhecer e forçosamente conviver nesses anos.

Felizmente, esses anos me trouxeram algo que é o que realmente vale na vida: amigos, poucos sim, mas amigos de verdade. E a cada um agradeço de modo individual.

Ao meu grande amigo João Baptista eu agradeço pelo companheirismo e pelos conselhos. Você foi um grande companheiro, exemplo de garra e determinação. Nossas conversas, fins de semana no laboratório, brincadeiras e partidas de sinuca serão sempre lembradas.

Ao André Alberton eu agradeço simplesmente por você existir. Exemplo de ser humano, de uma prestatividade e bondade sem tamanho. Seu auxílio no desenvolvimento de alguns pontos de minha tese foi fundamental. Levo sua amizade e seu exemplo de conduta comigo companheiro.

A Kese eu agradeço pela amizade verdadeira. Apesar de eu ser uma pessoa que não permite muita aproximação na maioria do tempo, você sempre procurou me animar e dar uma palavra amiga. Sempre lembrarei de você.

Aos demais membros do laboratório de modelagem, simulação e controle de processos meu muito obrigado, em especial ao Cauê, Pedro, Bruno e Eduardo Lemos, pessoas de bom caráter e companheiros!

Não poderia deixar de lembrar do saudoso Gustavo Krause, grande companheiro, que enfrentou bravamente a vida. Sua passagem nesse mundo foi curta, mas deixou pra mim uma grande lição. Fica aqui o meu abraço companheiro!

Fica também meu agradecimento ao Antônio José pelo apoio primoroso no laboratório, pela torcida conjunta pelo nosso Vascão e pela amizade. Sua solicitude e bom humor foram marcantes. Ao Ayr e ao Antônio Roberto agradeço pela amizade e pelas brincadeiras.

Ao CNPq e a FAPERJ meus agradecimentos pela concessão da bolsa de estudos de doutorado.

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

PROCEDIMENTOS DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ESTIMAÇÃO DE
PARÂMETROS NA ANÁLISE DE CATALISADORES Pd-Ba/ZrO₂ PARA A
REDUÇÃO DE NO COM ETANOL

Fabício Thiengo Vieira

Fevereiro/2012

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Martin Schmal

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Programa: Engenharia Química

Esta tese propõe a utilização de catalisadores Pd-Ba/ZrO₂ na remoção de NO_x da atmosfera, prejudiciais tanto à saúde humana quanto a atmosfera. Estes foram preparados com diversos teores de Pd e Ba, a fim de avaliar como a composição influencia o desempenho destes. Além disso, utiliza-se como agente redutor etanol, uma vez que a utilização de hidrocarbonetos oxigenados para esse fim tem sido amplamente estudada e incentivada nos últimos anos.

Os catalisadores foram caracterizados por várias técnicas, como análise textural, difração de raios-X, quimissorção estática de H₂, adsorção de NO com programação de temperatura, espectroscopia na região do infravermelho com fluxo de NO e microscopia eletrônica de varredura. Além disso, os catalisadores foram submetidos a testes de atividade catalítica sob diferentes composições de alimentação e sob ampla faixa de temperatura.

Ao mesmo tempo, esse trabalho investigou os erros experimentais sobre a atividade catalítica e foram propostos modelos cinéticos e aplicadas ferramentas de estimação de parâmetros.

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

PROCEDURES OF EXPERIMENTAL PLANNING AND PARAMETER
ESTIMATION IN THE ANALYSIS OF Pd-Ba/ZrO₂ CATALYSTS FOR NO_x
REDUCTION WITH ETHANOL

Fabício Thiengo Vieira

February/2012

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Martin Schmal

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Department: Chemical Engineering

This thesis proposes the use of Pd-Ba/ZrO₂ catalysts in removing NO_x from the atmosphere, both harmful to human health and the atmosphere. These were prepared with different amounts of Pd and Ba in order to assess how the composition influences their performance. In addition, we use ethanol as a reducing agent, since the use of oxygenated hydrocarbons for this purpose has been widely studied in recent years and encourages.

The catalysts were characterized by various techniques, such as textural analysis, X-ray diffraction, static chemisorption of H₂, NO adsorption with temperature programming, infrared spectroscopy with NO flux and scanning electron microscopy. In addition, the catalysts were tested for catalytic activity under different feed compositions and wide temperature range.

At the same time, this study investigated the experimental errors on the catalytic activity and kinetic models have been proposed and applied tools for parameter estimation.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1	Os óxidos de nitrogênio.....	6
2.2	Fontes geradoras de NO _x e tecnologias de controle de emissões.....	7
2.3	Aspectos termodinâmicos.....	12
2.4	Efeitos oscilatórios em reações envolvendo NO.....	13
2.5	Catalisadores de armazenamento e redução de NO _x	15
2.5.1	Influência da metodologia de preparação no desempenho dos catalisadores NSR.....	17
2.5.2	Adsorção, caracterização superficial e armazenamento de NO _x	25
2.5.3	Caracterização dos componentes dos catalisadores NSR.....	37
2.5.4	Caracterização do suporte.....	47
2.5.5	Efeito da H ₂ O, CO ₂ e contaminantes sobre os catalisadores NSR.....	48
2.5.6	Estudos sobre a redução de NO e o uso de etanol como redutor.....	55
2.5.7	Modelagem de sistemas cinéticos: aplicação às reações de redução de NO... ..	70
2.5.8	Estudos cinéticos com catalisadores NSR.....	76
3	ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	83
3.1	A função objetivo.....	84
3.2	A minimização da função objetivo.....	88
3.3	Análise estatística dos resultados.....	90
3.4	Técnicas de reparametrização.....	92
3.5	Planejamento fatorial.....	95
4	OBJETIVOS E PROPOSTA DE TESE.....	97
5	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	99
5.1	Preparação dos catalisadores.....	99
5.2	Caracterização dos catalisadores.....	100
5.2.1	Fluorescência de raios-X (FRX).....	100
5.2.2	Caracterização textural.....	100
5.2.3	Quimissorção estática de H ₂	101
5.2.4	Dessorção a temperatura programada de NO e etanol (TPD).....	101
5.2.5	Análise termogravimétrica (TGA).....	104

5.2.6	Difração de raios-X (DRX)	104
5.2.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	105
5.2.8	Espectroscopia por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) com adsorção de NO e etanol.....	105
5.3	Espectroscopia Raman.....	106
5.4	Simulação termodinâmica	106
5.5	Testes de atividade catalítica	106
5.5.1	Aparato experimental	106
5.5.2	Análise cromatográfica.....	107
5.5.3	Determinação da vazão volumétrica no saturador.....	108
5.5.4	Metodologia dos testes de atividade catalítica e composição das cargas reacionais.....	109
5.5.5	Cálculo da conversão de NO nas cargas sem oxigênio	110
5.5.6	Cálculo da conversão de NO nas cargas contendo oxigênio	110
5.5.7	Cálculo da conversão de etanol	110
5.5.8	Cálculo da seletividade a N ₂	110
5.5.9	Cálculo da seletividade das espécies contendo carbono.....	111
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	112
6.1	Preparação dos catalisadores	112
6.2	Composição química	113
6.3	Quimissorção estática de H ₂	113
6.4	Análise textural.....	115
6.5	TPD de NO	116
6.6	TPD de etanol	120
6.7	Análise termogravimétrica	122
6.8	Difração de raios-X	125
6.9	Microscopia eletrônica de varredura	129
6.10	Espectroscopia por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)	130
6.11	Espectroscopia Raman.....	142
6.12	Simulação termodinâmica	143
6.13	Testes de atividade catalítica	145
6.14	Caracterização das incertezas das frações molares.....	154

6.15	Análise de componentes principais	160
6.16	Efeito dos erros experimentais sobre o intervalo de confiança em problemas cinéticos.....	163
6.17	Cálculo dos avanços de reação	180
6.18	Dificuldades na modelagem em problemas de cinética química.....	183
6.19	Propostas de mecanismos cinéticos.....	185
6.19.1	Desidratação do etanol	186
6.19.2	Reação entre NO e etanol nos sítios de Pd, resultando na formação de N ₂ , N ₂ O, CO ₂ e CH ₄	188
6.20	Método UBI-QEP: uma ferramenta para o cálculo de entalpia de reação e energia de ativação de reações químicas envolvendo espécies adsorvidas.....	191
6.21	Estimação de parâmetros	200
6.21.1	Modelo 1 – formação do N ₂ a partir de reação consecutiva. Desidrogenação do etanol, seguida da conversão do etileno a CO ₂ e CH ₄ . ..	204
6.21.2	Modelo 2 – formação do N ₂ e N ₂ O a partir de reações paralelas. Desidrogenação do etanol, seguida da conversão do etileno a CO ₂ e CH ₄ . ..	208
6.21.3	Modelo 3 – formação do N ₂ a partir de reação consecutiva. Conversão do etanol a etileno, CO ₂ e CH ₄ a partir de reações paralelas.....	210
6.21.4	Modelo 4 – formação do N ₂ e N ₂ O a partir de reações paralelas. Conversão do etanol a etileno, CO ₂ e CH ₄ a partir de reações paralelas.....	212
7	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	215
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	218
	APÊNDICE A – PERFIS DE DESSORÇÃO APÓS ADSORÇÃO DE ETANOL.....	245
	APÊNDICE B – INCERTEZAS DAS FRAÇÕES MOLARES DE CADA COMPONENTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS CARGAS C2 E C3.....	249
	APÊNDICE C – DADOS DE FRAÇÃO MOLAR PARA OS AJUSTES DE AVANÇOS DE REAÇÃO	257
	APÊNDICE D – AVANÇOS DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS SISTEMAS 1 E 2	283
	APÊNDICE E – REGIÕES DE CONFIANÇA DOS PARÂMETROS	288
	APÊNDICE F – MATRIZES DE CORRELAÇÃO PARAMÉTRICA	316

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 - Variações das pressões parciais de N ₂ , NH ₃ e N ₂ O durante a reação NO+H ₂ a 460K e pressão parcial de NO e H ₂ de 3x10 ⁻⁶ mbar (adaptado de COBDEN <i>et al.</i> , 1992).	14
Figura 2-2 - Esquema do sistema de pirólise para soluções de sais precursores alimentadas separadamente (adaptado de BÜCHEL <i>et al.</i> , 2009).	22
Figura 2-3 - Perfil de decomposição de BaCO ₃ nas amostras preparadas por direcionador de estrutura (Meso) e por impregnação (IM) (adaptado de LUO <i>et al.</i> , 2008).	24
Figura 2-4 - Espectro de DRIFTS para a adsorção de NO _x a diferentes temperaturas para as amostras Pt-Meso (a) e Pt-IM (b) (adaptado de LUO <i>et al.</i> , 2008).	25
Figura 2-5 - Estrutura <i>bulk</i> de um cristal de MgO (esquerda) e as respectivas representações do cluster e da supercélula (adaptado de GRASSIAN, 1995).	26
Figura 2-6 - Soma de energia de adsorção isolada de NO _x (barras claras) ao longo de uma série de óxidos de metais alcalino-terrosos no plano (0 0 1) e a estabilização adicional gerada pela adsorção cooperativa (barras escuras). Os gráficos (a), (b) e (c) correspondem, respectivamente, à co-adsorção de NO e NO ₂ , dois NO ₂ e NO ₂ e NO ₃ (adaptado de GRASSIAN, 1995).	28
Figura 2-7 - Microscopia de tunelamento de uma superfície modelo Al ₂ O ₃ / NiAl (A); deposição de BaO (B); tratamento a 800 K em atmosfera oxidante (C); Exposição da superfície a NO ₂ (D) (adaptado de DESIKUSUMASTUTI <i>et al.</i> , 2008).	29
Figura 2-8 - Espectro na região do infravermelho para o catalisador fresco e envelhecido após a exposição a NO ₂ (linha cheia) e hidrogênio (linha tracejada). Nitratos bidentados (▲) e nitratos iônicos (●) (adaptado de PARK <i>et al.</i> , 2008).	30
Figura 2-9 - Armazenamento de NO em função de ciclos de armazenamento (60 s) e redução (1,2 s) utilizando uma mistura redutora 1,5% H ₂ + 4,5 % CO (adaptado de BREEN <i>et al.</i> , 2008).	36
Figura 2-10 - Difratoograma das amostras tratadas com 10% O ₂ /He e 10% H ₂ /He a 900 °C (adaptado de KIM <i>et al.</i> , 2006).	39
Figura 2-11 - Morfologia da partícula durante o processo de estocagem de NO _x (esquerda) e regeneração (direita) (TUTTLES <i>et al.</i> , 2004).	43
Figura 2-12 - Distribuição das fases e fração de bário envolvido no processo de armazenamento de NO _x (adaptado de PIACENTINI <i>et al.</i> , 2005).	44
Figura 2-13 - Efeito do teor de bário e tipo de suporte na capacidade de armazenamento de NO _x (adaptado de PIACENTINI <i>et al.</i> , 2007).	45
Figura 2-14 - Espectro de IV de espécies adsorvidas em catalisador Pt-Ba sob fluxo de NO/O ₂ a 573 K (adaptado de FORZATTI <i>et al.</i> , 2006).	46
Figura 2-15 - Espectro de XPS de Pd 3d em catalisadores de Pd suportado em vários óxidos após calcinação sob fluxo de O ₂ a 300 °C (adaptado de OKUMURA e NIWA, 2002).	48

Figura 2-16 - Influência do enxofre na conversão de NO _x (adaptado de TAKEUCHI e MATSUMOTO, 2004).....	49
Figura 2-17 - Efeito dos promotores no armazenamento de NO _x e conversão de hidrocarbonetos (adaptado de TAKEUCHI e MATSUMOTO, 2004)	50
Figura 2-18 - Perfis de TG/DTA para os precursores: (a) Ba(NO ₃) ₂ impregnado em alumina; (b) Ba(NO ₃) ₂ e Fe(NO ₃) ₂ co-impregnados em Al ₂ O ₃ ; (c) após a primeira etapa da de impregnação de Ba(NO ₃) ₂ em alumina na preparação em duas etapas de impregnação (adaptado de LUO <i>et al.</i> , 2008).	52
Figura 2-19 - Difractogramas das amostras Pt, Pt-Ba e Pt-BaPx (x=0,05-0,7). Reflexões de Pt (1) (JCPDS 10425), alumina (2) (JCPDS 4802) e BaCO ₃ (3) (JCPDS 41373) (adaptado de GALISTEO <i>et al.</i> , 2008).	53
Figura 2-20 - Quantidade de NO _x armazenada em catalisador Pt/BaO/Al ₂ O ₃ em função da temperatura para diversos tempos de armazenamento (adaptado de MUNCRIEF <i>et al.</i> , 2004).	56
Figura 2-21 - Comparação entre valores medidos e calculados da conversão de NO a NO ₂ nos catalisadores Pt/Al ₂ O ₃ e Pt/BaO/Al ₂ O ₃ (adaptado de MUNCRIEF <i>et al.</i> , 2004).....	58
Figura 2-22 - Conversão de NO _x para um catalisador 0,5Pt/7,5Ba/2,5Fe como função do tempo total de ciclo e LF (adaptado de HENDERSHOT <i>et al.</i> , 2006).....	59
Figura 2-23 - Energias envolvidas na quebra das ligações da molécula de etanol (IDRISS, 2004).	62
Figura 2-24 - Reações de decomposição de etanol e etanal (adaptado de DAVIDSON <i>et al.</i> , 2001).	64
Figura 2-25 - Diferentes rotas para o etanol em catalisadores de Rh, Pd e Pt (adaptado de IDRISS, 2004).	65
Figura 2-26 - Esquema de interação do etanol com zircônia sulfatada (adaptado de ROSENO <i>et al.</i> , 2009).	67
Figura 2-27 - Esquema de formação das espécies acetato (adaptado de MELLO <i>et al.</i> , 2003).	68
Figura 2-28 - Perfis de temperatura obtidos na parte posterior do monolito nas diversas composições de redutor e O ₂ . (a) 1% e 0%, (b) 1,2% e 0%, (c) 1,8% e 0,3 %, (d) 2,8 e 0,9 %, (e) 3,8% e 1,4% (adaptado de EPLING <i>et al.</i> , 2008).	69
Figura 2-29 - Esquema da formação de Ba(NO ₃) ₂ em uma partícula de BaCO ₃ a partir do modelo de contração de núcleo (OLSSON <i>et al.</i> , 2005).....	78
Figura 2-30 - Esquema de formação de Ba(NO ₃) ₂ em uma partícula de BaCO ₃ , admitindo a formação de um núcleo inativo no centro da partícula (adaptado de OLSSON <i>et al.</i> , 2005).	81
Figura 3-1 - Correlação paramétrica como função da temperatura de referência (SCHWAAB, 2007).	95
Figura 5-1 – Padrão de fragmentação de acetaldeído (adaptado de NIST chemistry webbook)	103
Figura 5-2 – Padrão de fragmentação de etanol (adaptado de NIST chemistry webbook)	103

Figura 6-1 - Isotermas de adsorção de N ₂ a 77K.....	115
Figura 6-2 - Perfil de dessorção de NO das amostras 1Pd-xBa/ZrO ₂ (x = 9, 16, 23) ..	117
Figura 6-3 - Perfil de dessorção de NO das amostras 1,5Pd-xBa/ZrO ₂ (x = 9, 16, 23).....	118
Figura 6-4 - Perfil de dessorção de NO das amostras 2Pd-xBa/ZrO ₂ (x = 9, 16, 23) ..	118
Figura 6-5 – Quantidade de produto dessorvido por mg de Pd após adsorção de NO para os catalisadores com 1% de Pd.	119
Figura 6-6 – Quantidade de produto dessorvido por mg de Pd após adsorção de NO para os catalisadores com 1.5% de Pd.	120
Figura 6-7 – Quantidade de produto dessorvido por mg de Pd após adsorção de NO para os catalisadores com 2% de Pd.	120
Figura 6-8 – Perfil de dessorção após adsorção de etanol da amostra 1Pd-9Ba	121
Figura 6-9 – Análise termogravimétrica das amostras com 1% de Pd.....	123
Figura 6-10 – Análise termogravimétrica das amostras com 1,5% de Pd.....	123
Figura 6-11 – Análise termogravimétrica das amostras com 2% de Pd.....	124
Figura 6-12 – Análise de DTA das amostras com 1% de Pd	124
Figura 6-13 – Análise de DTA das amostras com 1,5% de Pd	125
Figura 6-14 – Análise de DTA das amostras com 2% de Pd	125
Figura 6-15 – Difratomogramas das amostras com 1% de Pd.	127
Figura 6-16 – Difratomogramas das amostras com 1,5% de Pd.	127
Figura 6-17 – Difratomogramas das amostras com 2% de Pd.	128
Figura 6-18 – Imagem obtida por microscopia de varredura e espectro de energia dispersiva da amostra 1,5Pd9Ba.....	130
Figura 6-19 – DRIFTS com adsorção de NO da amostra 1Pd-9Ba/ZrO ₂	132
Figura 6-20 – DRIFTS com adsorção de NO da amostra 1Pd-16Ba/ZrO ₂	133
Figura 6-21 – DRIFTS com adsorção de NO da amostra 1Pd-23Ba/ZrO ₂	134
Figura 6-22 – DRIFTS com adsorção de NO da amostra 1,5Pd-9Ba/ZrO ₂	136
Figura 6-23 – DRIFTS com adsorção de NO da amostra 1,5Pd-16Ba/ZrO ₂	137
Figura 6-24 – DRIFTS com adsorção de NO da amostra 1,5Pd-23Ba/ZrO ₂	138
Figura 6-25 – DRIFTS com adsorção de NO da amostra 2Pd-9Ba/ZrO ₂	139
Figura 6-26 – DRIFTS com adsorção de NO da amostra 2Pd-16Ba/ZrO ₂	140
Figura 6-27 – DRIFTS com adsorção de NO da amostra 2Pd-23Ba/ZrO ₂	141
Figura 6-28 – Imagem da amostra 1,5Pd-9Ba com aumento de 100x	142
Figura 6-29 – Espectro Raman da amostra 1,5Pd9Ba.....	143
Figura 6-30 – Rendimento de N ₂ por mol de NO alimentado para a carga C3	152
Figura 6-31 – Rendimento de N ₂ por mol de NO alimentado para a carga C2.....	152
Figura 6-32 – Procedimento para definição dos limites dos desvios da conversão	170

Figura 6-33 – Efeito da variabilidade da atividade catalítica sobre o desvio na conversão.....	171
Figura 6-34 – Probabilidade acumulada de ε_x como função do desvio da atividade catalítica.....	172
Figura 6-35 – Definição de sítios de adsorção do tipo <i>ontop</i> , <i>hollow</i> e <i>bridged</i> para superfícies fcc(1 1 1), fcc(1 0 0) e bcc(1 0 0). O átomo adsorvido é representado por um círculo preenchido e os átomos metálicos da primeira e segunda camada são representados por um círculo aberto e um sombreado, respectivamente (SHUSTOROVICH e SELLERS, 1998).....	191
Figura 6-36 – Influência da energia de ativação sobre a velocidade específica de reação química.....	200
Figura 6-37 – Ajuste do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂ para o modelo 1.....	204
Figura 6-38 – Ajuste do catalisador 1Pd-23Ba/ZrO ₂ para o modelo 1.....	205
Figura 6-39 – Ajuste do catalisador 1,5Pd-9Ba/ZrO ₂ para o modelo 1.....	206
Figura 6-40 – Ajuste do catalisador 1,5Pd-16Ba/ZrO ₂ para o modelo 1.....	206
Figura 6-41 – Ajuste do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO ₂ para o modelo 1.....	207
Figura 6-42 – Ajuste do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ para o modelo 1.....	208
Figura 6-43 – Ajuste do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO ₂ para o modelo 2.....	209
Figura 6-44 – Ajuste do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ para o modelo 2.....	209
Figura 6-45 – Ajuste do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂ para o modelo 3.....	210
Figura 6-46 – Ajuste do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ para o modelo 3.....	211
Figura 6-47 – Ajuste do catalisador 2Pd-23Ba/ZrO ₂ para o modelo 3.....	212
Figura 6-48 – Ajuste do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂ para o modelo 4.....	213
Figura 6-49 – Ajuste do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ para o modelo 4.....	213
Figura 6-50 – Ajuste do catalisador 2Pd-23Ba/ZrO ₂ para o modelo 4.....	214
Figura A 1 – Perfil de dessorção após adsorção de etanol da amostra 1Pd-16Ba.....	245
Figura A 2 – Perfil de dessorção após adsorção de etanol da amostra 1Pd-23Ba.....	245
Figura A 3 – Perfil de dessorção após adsorção de etanol da amostra 1,5Pd-9Ba.....	246
Figura A 4 – Perfil de dessorção após adsorção de etanol da amostra 1,5Pd-16Ba.....	246
Figura A 5 – Perfil de dessorção após adsorção de etanol da amostra 1,5Pd-23Ba.....	247
Figura A 6 – Perfil de dessorção após adsorção de etanol da amostra 2Pd-9Ba.....	247
Figura A 7 – Perfil de dessorção após adsorção de etanol da amostra 2Pd-16Ba.....	248
Figura A 8 – Perfil de dessorção após adsorção de etanol da amostra 2Pd-23Ba.....	248
Figura B 1 – Incertezas da fração molar do N ₂ em função da temperatura para a carga C3.....	249
Figura B 2 – Incertezas da fração molar do N ₂ em função da temperatura para a carga C2.....	249

Figura B 3 – Incertezas da fração molar do NO em função da temperatura para a carga C3.....	250
Figura B 4 – Incertezas da fração molar do NO em função da temperatura para a carga C2.....	250
Figura B 5 – Incertezas da fração molar do CH ₄ em função da temperatura para a carga C3.....	251
Figura B 6 – Incertezas da fração molar do CH ₄ em função da temperatura para a carga C2.....	251
Figura B 7 – Incertezas da fração molar do CO em função da temperatura para a carga C3.....	252
Figura B 8 – Incertezas da fração molar do CO em função da temperatura para a carga C2.....	252
Figura B 9 – Incertezas da fração molar do N ₂ O em função da temperatura para a carga C3.....	253
Figura B 10 – Incertezas da fração molar do N ₂ O em função da temperatura para a carga C2.....	253
Figura B 11 – Incertezas da fração molar do C ₂ H ₄ em função da temperatura para a carga C3.....	254
Figura B 12 – Incertezas da fração molar do C ₂ H ₄ em função da temperatura para a carga C2.....	254
Figura B 13 – Incertezas da fração molar do C ₂ H ₄ O em função da temperatura para a carga C3.....	255
Figura B 14 – Incertezas da fração molar do C ₂ H ₄ O em função da temperatura para a carga C2.....	255
Figura B 15 – Incertezas da fração molar do C ₂ H ₆ O em função da temperatura para a carga C3.....	256
Figura B 16 – Incertezas da fração molar do C ₂ H ₆ O em função da temperatura para a carga C2.....	256
Figura C 1– Valores experimentais e preditos do N ₂ para o sistema 1.....	257
Figura C 2 – Valores experimentais e preditos do NO para o sistema 1.....	257
Figura C 3 – Valores experimentais e preditos do CH ₄ para o sistema 1.....	258
Figura C 4 – Valores experimentais e preditos do N ₂ O para o sistema 1.....	258
Figura C 5 – Valores experimentais e preditos do C ₂ H ₄ para o sistema 1.....	259
Figura C 6 – Valores experimentais e preditos do CO ₂ para o sistema 1.....	259
Figura C 7 – Valores experimentais e preditos do C ₂ H ₆ O para o sistema 1.....	260
Figura C 8 – Valores experimentais e preditos do N ₂ para o sistema 1 com carga nominal.....	260
Figura C 9 – Valores experimentais e preditos do NO para o sistema 1 com carga nominal.....	261

Figura C 10 – Valores experimentais e preditos do CH ₄ para o sistema 1 com carga nominal	261
Figura C 11 – Valores experimentais e preditos do N ₂ O para o sistema 1 com carga nominal	262
Figura C 12 – Valores experimentais e preditos do C ₂ H ₄ para o sistema 1 com carga nominal	262
Figura C 13 – Valores experimentais e preditos do CO ₂ para o sistema 1 com carga nominal	263
Figura C 14 – Valores experimentais e preditos do C ₂ H ₆ O para o sistema 1 com carga nominal	263
Figura C 15 – Valores experimentais e preditos do N ₂ para o sistema 1 sem etanol na carga.....	264
Figura C 16 – Valores experimentais e preditos do NO para o sistema 1 sem etanol na carga.....	264
Figura C 17 – Valores experimentais e preditos do CH ₄ para o sistema 1 sem etanol na carga.....	265
Figura C 18 – Valores experimentais e preditos do N ₂ O para o sistema 1 sem etanol na carga.....	265
Figura C 19 – Valores experimentais e preditos do CH ₄ para o sistema 1 sem etanol na carga.....	266
Figura C 20 – Valores experimentais e preditos do CO ₂ para o sistema 1 sem etanol na carga.....	266
Figura C 21 – Valores experimentais e preditos do N ₂ para o sistema 1 sem etanol e carga nominal.....	267
Figura C 22 – Valores experimentais e preditos do NO para o sistema 1 sem etanol e carga nominal.....	267
Figura C 23 – Valores experimentais e preditos do CH ₄ para o sistema 1 sem etanol e carga nominal.....	268
Figura C 24 – Valores experimentais e preditos do N ₂ O para o sistema 1 sem etanol e carga nominal.....	268
Figura C 25 – Valores experimentais e preditos do C ₂ H ₄ para o sistema 1 sem etanol e carga nominal.....	269
Figura C 26 – Valores experimentais e preditos do CO ₂ para o sistema 1 sem etanol e carga nominal.....	269
Figura C 27 – Valores experimentais e preditos do N ₂ para o sistema 2	270
Figura C 28 – Valores experimentais e preditos do NO para o sistema 2.....	270
Figura C 29 – Valores experimentais e preditos do CH ₄ para o sistema 2.....	271
Figura C 30 – Valores experimentais e preditos do N ₂ O para o sistema 2	271
Figura C 31 – Valores experimentais e preditos do C ₂ H ₄ para o sistema 2	272
Figura C 32 – Valores experimentais e preditos do CO ₂ para o sistema 2.....	272

Figura C 33 – Valores experimentais e preditos do C ₂ H ₆ O para o sistema 2	273
Figura C 34 – Valores experimentais e preditos do N ₂ para o sistema 2 com carga nominal	273
Figura C 35 – Valores experimentais e preditos do NO para o sistema 2 com carga nominal	274
Figura C 36 – Valores experimentais e preditos do CH ₄ para o sistema 2 com carga nominal	274
Figura C 37 – Valores experimentais e preditos do N ₂ O para o sistema 2 com carga nominal	275
Figura C 38 – Valores experimentais e preditos do C ₂ H ₄ para o sistema 2 com carga nominal	275
Figura C 39 – Valores experimentais e preditos do CO ₂ para o sistema 2 com carga nominal	276
Figura C 40 – Valores experimentais e preditos do C ₂ H ₆ O para o sistema 2 com carga nominal	276
Figura C 41 – Valores experimentais e preditos do N ₂ para o sistema 2 sem etanol na carga.....	277
Figura C 42 – Valores experimentais e preditos do NO para o sistema 2 sem etanol na carga.....	277
Figura C 43 – Valores experimentais e preditos do CH ₄ para o sistema 2 sem etanol na carga.....	278
Figura C 44 – Valores experimentais e preditos do N ₂ O para o sistema 2 sem etanol na carga.....	278
Figura C 45 – Valores experimentais e preditos do C ₂ H ₄ para o sistema 2 sem etanol na carga.....	279
Figura C 46 – Valores experimentais e preditos do CO ₂ para o sistema 2 sem etanol na carga.....	279
Figura C 47 – Valores experimentais e preditos do N ₂ para o sistema 2 sem etanol e carga nominal.....	280
Figura C 48 – Valores experimentais e preditos do NO para o sistema 2 sem etanol e carga nominal.....	280
Figura C 49 – Valores experimentais e preditos do CH ₄ para o sistema 2 sem etanol e carga nominal.....	281
Figura C 50 – Valores experimentais e preditos do N ₂ O para o sistema 2 sem etanol e carga nominal.....	281
Figura C 51 – Valores experimentais e preditos do C ₂ H ₄ para o sistema 2 sem etanol e carga nominal.....	282
Figura C 52 – Valores experimentais e preditos do CO ₂ para o sistema 2 sem etanol e carga nominal.....	282
Figura D 1 – Graus de avanços do sistema 1 a 200 °C.....	283
Figura D 2 – Graus de avanços do sistema 1 a 250 °C.....	283

Figura D 3 – Graus de avanços do sistema 1 a 300 °C	284
Figura D 4 – Graus de avanços do sistema 1 a 350 °C	284
Figura D 5 – Graus de avanços do sistema 1 sem etanol a 400 °C	285
Figura D 6 – Graus de avanços do sistema 2 a 200 °C	285
Figura D 7 – Graus de avanços do sistema 2 a 250 °C	286
Figura D 8 – Graus de avanços do sistema 2 a 300 °C	286
Figura D 9 – Graus de avanços do sistema 2 a 350 °C	287
Figura D 10 – Graus de avanços do sistema 2 a 400 °C	287
Figura E 1 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	288
Figura E 2 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	288
Figura E 3 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	289
Figura E 4 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	289
Figura E 5 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 3	290
Figura E 6 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 3	290
Figura E 7 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 3	291
Figura E 8 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 3	291
Figura E 9 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 4	292
Figura E 10 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 4	292
Figura E 11 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 4	293
Figura E 12 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 4	293
Figura E 13 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 1Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	294
Figura E 14 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 1Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	294
Figura E 15 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 1Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	295
Figura E 16 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 1Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	295

Figura E 17 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 1,5Pd-9Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	296
Figura E 18 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 1,5Pd-9Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	296
Figura E 19 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 1,5Pd-9Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	297
Figura E 20 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 1,5Pd-9Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	297
Figura E 21 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 1,5Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	298
Figura E 22 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 1,5Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	298
Figura E 23 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 1,5Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	299
Figura E 24 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 1,5Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	299
Figura E 25 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	300
Figura E 26 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	300
Figura E 27 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	301
Figura E 28 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	301
Figura E 29 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 2	302
Figura E 30 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 2	302
Figura E 31 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 2	303
Figura E 32 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 2	303
Figura E 33 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	304
Figura E 34 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	304
Figura E 35 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	305
Figura E 36 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 1	305
Figura E 37 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 2	306

Figura E 38 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 2	306
Figura E 39 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 2	307
Figura E 40 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 2	307
Figura E 41 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 3	308
Figura E 42 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 3	308
Figura E 43 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 3	309
Figura E 44 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 3	309
Figura E 45 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 4	310
Figura E 46 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 4	310
Figura E 47 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 4	311
Figura E 48 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 4	311
Figura E 49 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 2Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 3	312
Figura E 50 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 2Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 3	312
Figura E 51 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 2Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 3	313
Figura E 52 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 2Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 3	313
Figura E 53 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 2Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 4	314
Figura E 54 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 2Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 4	314
Figura E 55 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 2Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 4	315
Figura E 56 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 2Pd-23Ba/ZrO ₂ de acordo com o modelo 4	315

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1-1 - Limites máximos de emissão de poluentes no Brasil (http://www.ibama.gov.br/proconve)	2
Tabela 2-1 - Óxidos de nitrogênio (GRASSIAN, 2005)	6
Tabela 2-2 - Características das técnicas de abatimento de NO _x (GRASSIAN, 2005).....	9
Tabela 2-3 - Principais precursores de platina e bário utilizados na preparação de catalisadores por impregnação.....	18
Tabela 2-4 - Variação na metodologia de impregnação para catalisadores NSR.....	19
Tabela 2-5 - Estudos envolvendo NO e moléculas orgânicas	61
Tabela 2-6 - Estudos sobre o comportamento do etanol em superfícies metálicas.	62
Tabela 2-7 - Sumário de modelos cinéticos baseados na composição gasosa.....	74
Tabela 2-8 - Sumário de modelos cinéticos detalhados.	75
Tabela 5-1 – Programação de temperaturas das colunas cromatográficas	107
Tabela 5-2 – Fator entre as colunas cromatográficas	108
Tabela 5-3 – Constantes da Equação de Wagner	108
Tabela 5-4 – Vazão volumétrica das cargas reacionais.....	109
Tabela 6-1 - Composição química dos catalisadores.....	113
Tabela 6-2 - Dispersão e área metálica.....	115
Tabela 6-3 - Características texturais	116
Tabela 6-4 – Planos cristalinos das espécies de Pd e Ba nos catalisadores com 1% de Pd.	126
Tabela 6-5 - Tamanho de partícula de BaCO ₃	129
Tabela 6-6 – Resumo das bandas observadas por espectroscopia na região do infravermelho durante a adsorção de NO	131
Tabela 6-7 – Dados de conversão e distribuição de produtos a partir de simulação termodinâmica	144
Tabela 6-8 – Dados de conversão e seletividade para a carga 0.6% NO + 0.4% etanol (C3).....	147
Tabela 6-9 – Continuação da Tabela 6-8.....	148
Tabela 6-10 – Matriz de correlação da distribuição dos produtos da carga C3.....	149
Tabela 6-11 - Dados de conversão e seletividade para a carga 0.6% NO + 0.2% etanol (C2).....	150
Tabela 6-12 – Continuação da Tabela 6-11	151
Tabela 6-13 – Matriz de correlação da distribuição dos produtos da carga C2.....	151

Tabela 6-14 – Dados de conversão e seletividade para a carga 0.6% NO + 0.4% etanol + 0.4% O ₂ (C4)	153
Tabela 6-15 – Continuação da Tabela 6-14.....	154
Tabela 6-16 – Réplicas do teste de atividade catalítica com a carga C3 e catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂	155
Tabela 6-17 – Dados de média, variância e desvio padrão para as réplicas do testes de atividade catalítica da carga C3	156
Tabela 6-18 – Réplicas do teste de atividade catalítica com a carga C2 e catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂	157
Tabela 6-19 – Dados de média, variância e desvio padrão para as réplicas do testes de atividade catalítica da carga C2	158
Tabela 6-20 – Desvios padrões e variâncias para as cargas C2 e C3	160
Tabela 6-21 – Componentes principais dos erros da carga C3 segundo a análise PCA	162
Tabela 6-22 – Componentes principais dos erros da carga C2 segundo análise PCA	163
Tabela 6-23 – Limites inferior e superior de ϵ_x para como função do desvio da atividade catalítica	172
Tabela 6-24 – Relação entre desvio da atividade catalítica (δ_a) e desvio padrão experimental (S_x) para 95% de confiança.....	174
Tabela 6-25 – Limites de ϵ_x para vários valores de conversão e desvio da atividade catalítica (δ_a) para 95% de confiança	175
Tabela 6-26 – Composição da carga reacional.....	183
Tabela 6-27 – Valores da função objetivo.....	201
Tabela 6-28 – Erro no balanço de átomos de carbono.	203
Tabela 6-29 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 1Pd-16Ba modelo 1	204
Tabela 6-30 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 1Pd-23Ba modelo 1	205
Tabela 6-31 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 1,5Pd-9Ba modelo 1	205
Tabela 6-32 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 1,5Pd-16Ba modelo 1	206
Tabela 6-33 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 1,5Pd-23Ba modelo 1	207
Tabela 6-34 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 2Pd-16Ba modelo 1	207
Tabela 6-35 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 1,5Pd-23Ba modelo 2.....	208
Tabela 6-36 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 2Pd-16Ba modelo 2.....	209
Tabela 6-37 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 1Pd-16Ba modelo 3.....	210
Tabela 6-38 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 2Pd-16Ba modelo 3.....	211
Tabela 6-39 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 2Pd-23Ba modelo 3.....	211
Tabela 6-40 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 1Pd-16Ba modelo 4.....	212
Tabela 6-41 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 2Pd-16Ba modelo 4.....	213

Tabela 6-42 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 2Pd-23Ba modelo 4.....	214
Tabela F 1 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂ modelo 1	316
Tabela F 2 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂ modelo 3	316
Tabela F 3 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 1Pd-16Ba/ZrO ₂ modelo 4	316
Tabela F 4 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 1Pd-23Ba/ZrO ₂ modelo 1	317
Tabela F 5 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 1,5Pd-9Ba/ZrO ₂ modelo 1	317
Tabela F 6 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 1,5Pd-16Ba/ZrO ₂ modelo 1	317
Tabela F 7 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO ₂ modelo 1	318
Tabela F 8 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO ₂ modelo 2	318
Tabela F 9 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ modelo 1	318
Tabela F 10 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ modelo 2	319
Tabela F 11 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ modelo 3	319
Tabela F 12 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 2Pd-16Ba/ZrO ₂ modelo 4	319
Tabela F 13 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 2Pd-23Ba/ZrO ₂ modelo 3	320
Tabela F 14 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 2Pd-23Ba/ZrO ₂ modelo 4	320

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental ocorre quando qualquer forma de energia ou qualquer substância é despejada no ambiente a uma taxa mais elevada do que a capacidade que o mesmo tem de absorvê-las. Assim pode ser definida a poluição ambiental, conhecida desde os primórdios da civilização, mas quase sempre restrita a alguns grupos ou cidades. No entanto, com a rápida industrialização e o desenvolvimento de tecnologias avançadas, assim como devido ao enorme crescimento da população, a poluição ambiental atingiu uma proporção global.

A poluição do ar é de suma importância, pois os gases tóxicos liberados no meio ambiente podem causar danos à saúde dos seres humanos, provocando doenças como a bronquite, rinite, pneumonia, alterações no sistema imunológico e até mesmo câncer. Diversos receptores, além dos seres humanos, são afetados também pela poluição do ar, como animais, plantas, materiais naturais e sintéticos, ecossistemas aquáticos e, também, as propriedades atmosféricas, como visibilidade, taxa de formação de neblina e de precipitação, a incidência da radiação solar e a temperatura (MELLO, 2000).

Os automóveis e as indústrias são os maiores responsáveis pela emissão de gases poluentes. Os gases de exaustão dos automóveis são formados não somente por CO_2 e H_2O , os produtos da combustão completa, mas, devido à regulagem do motor e à qualidade do combustível e dos aditivos a ele acrescentados, são gerados CO (produzido pela queima incompleta do combustível), hidrocarbonetos não reagidos, material particulado e NO_x , que é gerado pela oxidação de compostos de nitrogênio presentes nos combustíveis. Além disso, o NO_x pode ser gerado também pela reação entre o nitrogênio e o oxigênio presentes no ar.

A presença destes poluentes na atmosfera, atingindo níveis cada vez mais elevados, aumentou a preocupação da sociedade e a despertou para a necessidade de eliminar (ou ao menos reduzir) a emissão destes agentes na atmosfera. Dessa forma, surgiram as primeiras legislações sobre o controle de emissões automotivas na década de 60, nos Estados Unidos.

Desde então, os níveis permitidos de poluentes foram diminuindo, o que fez com que os primeiros catalisadores de pós-combustão fossem desenvolvidos, de modo a garantir que as exigências relativas ao controle de emissões fossem atingidas. Os primeiros catalisadores de pós-combustão conseguiam apenas oxidar o CO e

hidrocarbonetos a CO₂. Com o desenvolvimento dos catalisadores de três - vias (TWC - *Three Way Catalyst*) foi possível controlar, também, as emissões de NOx. Nestes catalisadores, além de Pt e Pd inicialmente utilizados, foi incorporado o Rh, responsável pela redução de NOx a N₂ (ARMOR, 1992).

No Brasil, no início da década de 70, começaram os esforços para se estabelecer o controle de poluentes atmosféricos. Em 1976 foram estabelecidos padrões nacionais e estaduais de qualidade do ar para quatro poluentes: partículas em suspensão, dióxido de enxofre, monóxido de carbono e oxidantes fotoquímicos. Mas foi somente em 1986 que o governo, através da CETESB e IBAMA, criou leis e também um programa de controle das emissões dos veículos, o PROCONVE (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores) (MURGEL, 1993, HIRAI *et al.*, 1993). Este programa foi baseado na legislação de outros países, principalmente dos EUA, e estabeleceu limites de emissão para vários poluentes. A Tabela 1-1 apresenta os limites máximos de emissão de poluentes no Brasil (<http://www.ibama.gov.br/proconve>).

Tabela 1-1 - Limites máximos de emissão de poluentes no Brasil
(<http://www.ibama.gov.br/proconve>)

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

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

Na Tabela 1.1 deve-se destacar a restrição cada vez mais severa à emissão de NO, seja para automóveis movidos à gasolina, etanol ou óleo diesel, embora a

fiscalização ainda seja diminuta. Por conta disso, o uso de catalisadores passou a ser a solução ideal para que se atinjam os níveis mais rígidos estabelecidos. Por isso, a partir de 1992 os automóveis começaram a ser equipados com catalisadores de pós-combustão.

Uma outra forma encontrada para controlar as emissões de poluentes foi utilizar combustíveis menos agressivos ao meio ambiente, como o etanol hidratado, que é considerado um combustível de queima limpa, por reduzir as emissões de hidrocarbonetos, olefinas, compostos aromáticos, SO₂ e fuligem. A adição de etanol anidro à gasolina, como agente antidetonante, é empregada em diversos países e constitui uma alternativa aos aditivos altamente poluentes, como chumbo tetraetila e MTBE (metil-tercio-butil-éter), provenientes do petróleo. No Brasil, o uso desta mistura, contendo 20-25% de etanol, denominada gasool, teve um impacto imediato na qualidade do ar das grandes cidades.

Assim, desde 2003 os automóveis com essa nova tecnologia têm sido fabricados no Brasil. A originalidade destes veículos não está nos modelos das montadoras, mas nos motores que os põem em movimento, que funcionam com etanol hidratado, gasolina ou com qualquer mistura desses combustíveis. Em 2010, a indústria automobilística brasileira produziu dois terços dos automóveis com motores bicomcombustível (www.comciencia.br).

Apesar das vantagens discutidas acima, uma grande quantidade de álcool não reagido, aldeídos (produtos da oxidação parcial do álcool) e CO são emitidos pelos veículos que utilizam etanol hidratado como combustível. Sabe-se que o formaldeído e acetaldeído, principais aldeídos encontrados na descarga de veículos a álcool, são cancerígenos e podem ser associados a diversos efeitos nocivos sobre a saúde, como provocar irritação nos olhos, nariz e garganta, causar bronquite e asma, além de alergias na pele.

Para desenvolver os catalisadores para abatimento de poluentes de exaustão, são visados três objetivos principais: desenvolvimento do sistema de exaustão, desenvolvimento do catalisador e a compreensão do mecanismo de reação. Dependendo dos objetivos, os modelos cinéticos desenvolvidos para representarem o mecanismo de reação podem ser diferentes. No caso particular dessa tese de doutorado, pretende-se caracterizar apropriadamente os catalisadores e identificar as etapas mecanísticas. A partir daí, deseja-se propor modelos cinéticos que sejam capazes de descrever a reação de redução de NO, utilizando etanol como agente redutor.

Os modelos cinéticos podem ser formulados segundo uma abordagem fenomenológica, empírica ou uma combinação dessas duas abordagens. A abordagem fenomenológica presume a descrição dos modelos reacionais baseados nas caracterizações dos catalisadores. Neste sentido, caracterizações *in situ* constituem ótimas ferramentas de análise, permitindo a investigação de intermediários de reação e tipos de sítios catalíticos, esclarecendo por quais rotas a reação se processa, acrescentando características fenomenológicas do sistema ao modelo.

Segundo a abordagem empírica, o modelo nada mais é do que uma ferramenta de interpolação e predição, não havendo necessidade de satisfazer pressupostos mecanísticos. Em sistemas de baixa complexidade, este tipo de modelagem também pode auxiliar na elucidação do mecanismo de reação, uma vez que os modelos empíricos podem ser casos particulares dos modelos fenomenológicos mais complexos.

Posto isso, o principal objetivo desse trabalho é descrever a cinética de catalisadores usados para promover a redução de NO utilizando etanol como agente redutor. Nessa tese, os catalisadores são compostos de Pd como fase ativa, bário como promotor e zircônia como suporte. A fim de avaliar o efeito dos teores de cada componente no desempenho dos catalisadores para a reação estudada, tanto o teor de paládio quanto o de bário foram variados em três teores de cada componente, a saber: 1, 1,5 e 2% para o Pd e 9, 16 e 23% para o bário.

Uma vez propostos os diferentes modelos e de posse de um conjunto inicial de dados experimentais de testes catalíticos, faz-se a estimação dos parâmetros de cada modelo e conduzem-se os testes estatísticos pertinentes para a avaliação da qualidade dos modelos propostos, a fim de avaliar qual(is) modelo(s) descreve(m) adequadamente os resultados experimentais disponíveis.

O presente documento está dividido em sete capítulos, incluindo essa breve introdução. Nos Capítulos 2 e 3 são apresentadas a revisão da literatura sobre o NO e sobre os catalisadores e sistemas reacionais mais utilizados para a redução de NO_x, além da descrição do ferramental disponível para planejamento de experimentos, estimação de parâmetros e análise de modelos cinéticos. No Capítulo 4 são apresentados os objetivos perseguidos nesse trabalho de tese.

No Capítulo 5 é descrita toda a metodologia experimental utilizada na preparação, caracterização e testes dos catalisadores. No Capítulo 6 são apresentados os resultados das caracterizações dos catalisadores, testes de atividade catalítica e todas as

análises dos dados quanto aos erros experimentais e ao processo de estimação de parâmetros e adequação dos modelos.

Finalmente, no Capítulo 7 são apresentadas as principais conclusões do trabalho e algumas sugestões para a realização de trabalhos futuros.

2.1 Os óxidos de nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) são moléculas muito simples, naturalmente presentes na atmosfera. As fontes naturais destes óxidos incluem a atividade vulcânica e a atividade microbiana. Durante muito tempo houve pouco interesse sobre estes óxidos de nitrogênio. No entanto, os níveis de NO_x aumentaram de tal forma, devido ao crescimento das atividades industriais, que eles se tornaram uma família extremamente importante de poluentes atmosféricos.

NO_x é um termo coletivo usado para fazer referência aos óxidos de nitrogênio em geral. A Tabela 2-1 lista alguns destes compostos com algumas de suas propriedades gerais. Os dois óxidos de maior interesse são o NO e o NO_2 , sendo esses gases emitidos para a atmosfera em grande quantidade. Estes dois óxidos exercem um papel importante na fotoquímica da troposfera e da estratosfera (GRASSIAN, 2005).

Tabela 2-1 - Óxidos de nitrogênio (GRASSIAN, 2005)

nome	fórmula	propriedades
óxido nítrico	NO	gás incolor e inodoro
dióxido de nitrogênio	NO_2	gás castanho
óxido nitroso	N_2O	gás incolor, de odor levemente doce
trióxido de nitrogênio	N_2O_3	instável a temperatura ambiente
pentóxido de nitrogênio	N_2O_5	sólido incolor

As emissões antropogênicas de óxidos de nitrogênio são compostas principalmente por NO. Esta espécie é facilmente oxidada a NO_2 por ozônio ou radicais hidropéroxido (HOO^\cdot). Estas reações são representadas pelas reações R 2.1 e R 2.2, respectivamente:



O NO_2 pode reagir também com radical hidróxido, resultando na formação de ácido nítrico (reação R 2.3). Esse ácido solúvel em água contribui para a formação de chuva ácida (MANAHAN, 2001).



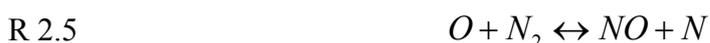
2.2 Fontes geradoras de NO_x e tecnologias de controle de emissões

As principais fontes de emissões de NO_x são os processos de combustão. Os óxidos de nitrogênio são emitidos quando combustíveis fósseis são queimados para produzir vapor em usinas e indústrias químicas ou quando gasolina é usada para movimentar automóveis.

Automóveis e outras fontes móveis foram responsáveis por metade das emissões de NO_x de fontes antropogênicas na Europa em 2000. De um total de 9500 mil toneladas de NO emitido, cerca de 40% vêm de fontes estacionárias, tais como plantas de energia, caldeiras industriais, refinarias de petróleo, etc. Uma porcentagem pequena de emissões resulta de processos industriais (por exemplo, produção química e produção de metal), agricultura (terra e resíduos agrícolas) e incineração de resíduos (GUGELE e RITTER, 2000).

Há três mecanismos básicos de formação de NO_x durante a combustão: térmico, *prompt* e a partir de compostos nitrogenados. Um entendimento destes mecanismos é vital quando se deseja projetar tecnologias para redução de emissão de NO_x .

a) Geração térmica de NO_x : Este método de formação de NO_x foi proposto por ZELDOVICH (1947) e envolve a reação entre N_2 e O_2 gasoso em condições de combustão. Tal proposta é descrita pelas reações R 2.4 a R 2.6.



Tanto a análise termodinâmica quanto a análise cinética são importantes para a interpretação da formação de NO_x térmico, de tal forma que concentração, temperatura e tempo de residência influenciam a quantidade de NO_x produzido. Por exemplo, a

formação de NO_x pode ser limitada, reduzindo-se a temperatura de chama ($<1300^\circ\text{C}$) e o tempo de residência.

b) Geração de NO_x *prompt*: ocorre quando nitrogênio molecular (N_2) do ar reage com radicais livres de hidrocarbonetos. Tal via se processa em condições ricas em combustível, nas quais os radicais hidrocarbonetos estão presentes em maior quantidade. Em geral, NO é formado preferencialmente pela via térmica e a formação de NO_x segundo essa rota pode ser diminuída se o processo for conduzido a baixas temperaturas e condições altamente oxidantes.

c) A partir de compostos nitrogenados: Alguns combustíveis podem conter compostos que possuem ligações N-H ou N-C. Os exemplos incluem piridina, quinolina e aminas em geral. Durante o processo de combustão, estes compostos orgânicos nitrogenados se decompõem em HCN , NH_3 ou radicais livres, tais como NH^\cdot e CN^\cdot . Todos estes compostos formam NO_x (HEINSOHN e KABEL, 1990). A geração de NO_x por tal rota é independente da temperatura de chama em temperaturas normais de combustão e é insensível à natureza do composto orgânico nitrogenado. A quantidade de NO_x formado depende da quantidade de compostos nitrogenados no combustível original.

O óleo combustível tipicamente contém de 0,1% a 0,5% em compostos de nitrogênio, enquanto que o carvão pode conter até 1,6%. Esse tipo de emissão de NO_x compreende de 20% a 50% das emissões totais de NO_x , dependendo das condições de combustão (de NEVERS, 1995). A formação de NO_x por essa rota pode ser limitada, diminuindo-se a concentração de compostos nitrogenados no combustível ou operando os queimadores em condições ricas em combustível.

Em relação ao controle de emissão de NO_x , existem basicamente duas metodologias principais: o controle de combustão e o tratamento dos gases de exaustão. O controle de combustão é um método primário de tratamento para controlar emissões de NO_x , uma vez que os esforços são feitos para reduzir o nível de formação de NO_x durante o processo de combustão, enquanto que o tratamento do gás de exaustão é um método secundário de tratamento. A Tabela 2-2 apresenta um resumo das principais características das técnicas de abatimento de NO_x (GRASSIAN, 2005).

Tabela 2-2 - Características das técnicas de abatimento de NO_x (GRASSIAN, 2005)

Técnica de abatimento	modo de operação	eficiência (%)
injeção de água	redução da temperatura máxima de combustão	40-70
recirculação do gás de exaustão	redução da temperatura máxima de combustão	40-80
diminuição no pré aquecimento do ar	redução da temperatura máxima de combustão	25-65
redução da injeção de ar em excesso	redução da temperatura máxima de combustão	1-15
desativação de queimadores	redução da temperatura máxima de combustão	30-60
queimadores em estágio	redução do tempo de residência na máxima temperatura de combustão	30-50
redução catalítica seletiva	redução química de NO _x	70-90
redução catalítica não seletiva	redução química de NO _x	25-50
absorção catalítica	redução química de NO _x a absorção de SO ₂	60-90
combustão catalítica	combustão a baixa temperatura	>90

As técnicas para controle de combustão podem incluir desde mudanças simples nas condições operacionais até o projeto de bicos de gás sofisticados. Todas essas abordagens se baseiam na análise termodinâmica e cinética da formação de NO_x, seja reduzindo-se a temperatura máxima de chama ou a concentração de oxigênio na zona primária de chama, resultando numa menor taxa de formação de NO_x. Outra opção é a conversão de NO_x novamente a nitrogênio e oxigênio. Com muita frequência, mais de uma técnica de controle é usada em conjunto para reduzir a emissão de NO_x. A seguir é apresentada uma descrição breve de algumas técnicas de controle de combustão atualmente disponíveis para reduzir as emissões de NO_x (SCHNELLE e BROWN, 2002, BOSCH e JANSSEN, 1987, WOOD, 1994):

a) Injeção de água ou vapor: resulta no abaixamento da temperatura máxima de combustão, reduzindo a formação térmica de NO_x.

b) Recirculação do gás de exaustão: Uma porção do gás de exaustão é recirculado de volta no ar de combustão. Este gás é relativamente esgotado em oxigênio, fazendo com que a concentração de oxigênio na zona de combustão seja diminuída, reduzindo a temperatura de combustão.

c) Redução do pré-aquecimento do ar de combustão: O ar de combustão normalmente é aquecido pelo gás de exaustão. Isto tende a aumentar a temperatura de combustão, resultando na formação térmica de NO_x . Eliminar essa etapa compromete o processo de combustão em si, mas pode limitar a geração de NO_x .

d) Reduzir o ar de excesso: A redução do oxigênio em excesso enviado à zona de combustão reduz a taxa de reação com o N_2 (embora também possa comprometer a eficiência da combustão).

e) Desativar bicos dos queimadores: Para equipamentos com vários queimadores, alguns bicos de gás selecionados podem ser tirados de serviço, mantendo o fluxo de ar constante. Essa é uma maneira barata para baixar a temperatura de combustão.

f) Queimadores em estágio: Os bicos de injeção de combustível podem ser dispostos em estágios, alimentados com ar ou outra fonte de combustível.

f1) Ar: A chama primária é queimada com combustível em excesso e níveis baixos de ar. Isto é alcançado, por exemplo, dividindo-se o ar de combustão em duas correntes. A primeira fração é misturada com combustível para gerar condições ricas em combustível, enquanto a segunda corrente é introduzida abaixo da chama primária, onde a temperatura está mais baixa.

f2) Combustível: O combustível é introduzido em duas posições. Parte é misturada com ar em excesso na primeira zona, formando uma chama primária quente. Estas condições promovem a formação de NO_x térmico. Combustível adicional é fornecido fora da zona primária de chama, formando uma zona de baixa concentração de oxigênio. Nessa condição, parte do NO_x é convertida de volta a nitrogênio e oxigênio.

g) Combustão catalítica: Utiliza um catalisador que permite que a combustão ocorra a temperaturas mais baixas. Entretanto, esta não é uma técnica amplamente utilizada, pois

o comportamento catalítico desses sistemas ainda é pouco conhecido. No entanto, pode ser uma maneira muito eficiente de reduzir formação de NO_x (FORZATTI, 2000).

Além do controle da combustão, a emissão de NO_x pode ser realizada a partir do tratamento dos gases de exaustão, utilizando uma série de técnicas, dentre elas:

a) Redução catalítica seletiva (SCR): NO_x é seletivamente reduzido (usando redutores tais como amônia, CO , H_2 ou hidrocarbonetos) a nitrogênio e água, usando um catalisador. A redução catalítica não seletiva também pode ser usada, mas é menos desejável que a SCR porque o oxigênio na corrente de exaustão, assim como o NO_x , é consumido pelo redutor.

b) Redução seletiva não catalítica: As emissões de NO_x no gás de exaustão são convertidas em nitrogênio e água, injetando-se uréia (NH_2CONH_2) ou amônia. As reações R 2.7 e R 2.8, numa forma simplificada, podem ser descritas como (MUZIO *et al.*, 2002):



c) Sorção: Alguns processos, sejam por via úmida ou seca, envolvem a remoção simultânea de NO_x e SO_x (SO_2 e SO_3) de correntes de exaustão. Em sistemas por via úmida, como lavadores de gases são utilizados aditivos para converter NO insolúvel no líquido de lavagem. Estes aditivos incluem agentes oxidantes fortes tais como KMnO_4 e NaClO_2 (CHU *et al.*, 2001).

Um exemplo de sorção via seca usa um catalisador de óxido de cobre (por exemplo, óxido de cobre em alumina). O óxido de cobre reage com SO_x , formando sulfato de cobre. Ambos os óxido de cobre e o respectivo sulfato catalisam a redução seletiva de NO_x na presença de amônia. O catalisador é periodicamente regenerado a forma de óxido, gerando uma corrente rica em SO_2 , a qual pode ser posteriormente processada para formar enxofre elementar ou até mesmo H_2SO_4 (CENTI *et al.*, 1995).

2.3 Aspectos termodinâmicos

NO, NO₂ e os demais óxidos de nitrogênio têm energias livres de formação positivas na condição padrão de temperatura e pressão. Assim, a decomposição de qualquer um desses óxidos em seus constituintes elementares (N₂ e O₂) não é favorecida termodinamicamente e constitui um problema a ser enfrentado pela catálise. Do ponto de vista fundamental, os aspectos catalíticos da transformação do NO_x diferem de modo significativo quando comparados, por exemplo, aos processos de oxidação de CO ou hidrocarbonetos. Como as energias de formação dos óxidos de nitrogênio são semelhantes e relativamente pequenas, a força motriz para muitas reações relevantes é também pequena e altamente sensível à temperatura, pressão total e concentração de N₂ e O₂.

A reação de decomposição de NO, a qual é conceitualmente a via mais simples para remoção de NO, é descrita como:



A partir de dados termodinâmicos (AFEEFY *et al.*, 2003), observa-se que a reação direta é exotérmica ($\Delta H^{\circ}_{298} = -43,2 \text{ kcal mol}^{-1}$) e, como esperado para uma reação que conserva o número de moles, é verificado apenas uma pequena variação de entropia ($\Delta S^{\circ}_{298} = -6 \text{ kcal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Assim, a variação da energia livre de Gibbs na temperatura ambiente é de $-41,4 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Dessa forma, a temperatura na qual a variação da energia livre de Gibbs é igual a zero (isto é, a temperatura na qual o equilíbrio se inverte do sentido de formação dos produtos para os reagentes) é de aproximadamente 7200 K. Apesar dessa vantagem termodinâmica em relação à decomposição do NO, a reação não catalisada é extremamente lenta, mesmo a altas temperaturas (2000K), por razões mecanísticas, isto é, a cinética do processo é complicada (TRUNG *et al.*, 1975).

Para uma estratégia ambiental que seja factível, torna-se necessário desenvolver um sistema catalítico que seja capaz de reduzir os níveis de NO_x a valores muito baixos, o que é termodinamicamente complicado. Por exemplo, a 500 °C em atmosfera de ar, a pressão parcial de NO no equilíbrio é de aproximadamente 10⁻⁶ atm.

Quando se opera com uma corrente gasosa que contém 100 ppm de NO, a máxima conversão possível a N₂ é 99%; a 10 ppm de NO, 90%. Baseado no princípio

de reversibilidade microscópica (ESPENSON, 1981), um catalisador idealmente eficiente para a reação de decomposição de NO que processe uma mistura N_2/O_2 contendo menos que 1 ppm de NO tenderia a aumentar a concentração de NO na corrente de saída, o que é claramente indesejável.

Enquanto a termodinâmica e a cinética do NO_x em fase gás aparentam estar bem estabelecidas, o mesmo não pode ser dito para processos catalíticos envolvendo NO_x . A teoria do funcional da densidade (DFT) (KOHN *et al.*, 1996, SEMINARIO e POLITZER, 1995, PARR e YANG, 1999) avançou significativamente nos últimos 15 anos, tornando-se uma técnica poderosa para fornecer descrições da catálise heterogênea ao nível molecular, sendo útil para interpretar o comportamento cinético desses sistemas.

2.4 Efeitos oscilatórios em reações envolvendo NO

Reações químicas em condições bem distantes da condição de equilíbrio podem apresentar uma variedade de efeitos interessantes, como oscilações, propagação de ondas químicas, transições de fases cinéticas, instabilidade e caos, sendo esses efeitos representados normalmente por equações não-lineares. Assim, uma pergunta pertinente é: Por que e de que maneira uma reação exibe comportamento oscilatório sob certas condições operacionais? Na verdade, não há uma resposta fechada para essa questão. Entretanto, as oscilações podem ser dispostas em dois grandes grupos:

2.4.1 – Não isotérmicas: Essa classificação é a mais aceita para o caso de oscilações de reações exotérmicas sobre catalisadores suportados em condição de alta pressão. Certa quantidade de energia liberada na reação exotérmica provoca o aquecimento do metal e aumenta ainda mais a taxa de reação, aumentando o calor produzido, até o ponto no qual a temperatura é tão alta que passa a inibir a adsorção dos reagentes.

Assim, a taxa de reação cai de modo abrupto, a temperatura é reduzida e o processo de adsorção volta a ocorrer, dando início a um novo ciclo. Um bom exemplo para esse tipo de oscilação está descrito no trabalho de CHEN *et al.* (1993).

2.4.2 – Isotérmico: Esse modelo geral pode ser dividido em várias classes, tendo como característica comum uma transição periódica entre dois estados superficiais com atividades diferentes:

2.4.2a – Transição entre dois estados com composições químicas distintas: Nesse tipo de fenômeno se enquadram as reações que são sensivelmente dependentes do estado químico da fase ativa, podendo citar como exemplo as oscilações na taxa da reação NO-CO sobre Pt-CeO₂ observada por MERGLER e NIEUWENHURYS (1996).

2.4.2b – Transição entre superfícies com diferentes atividades: Os primeiros trabalhos apresentando esse tipo de oscilação trataram da reação entre NO e CO a baixas pressões sobre fitas de platina (ADLOCH *et al.*, 1981) e superfícies Pt(100) (SINGH-BOPARAI e KING, 1980).

2.4.2c – Transições entre dois estados superficiais com diferentes concentrações de adsorbatos: o modelo de vacâncias envolve transições entre superfícies livres e recobertas de adsorbato. Esse modelo foi proposto para descrever a reação NO-CO (ERTL, 1990) e NO-H₂ sobre Pt(100) (SIERA *et al.*, 1991).

A Figura 2-1 apresenta o comportamento observado por COBDEN *et al.* (1992) para a reação NO+H₂ sobre Pt(100).

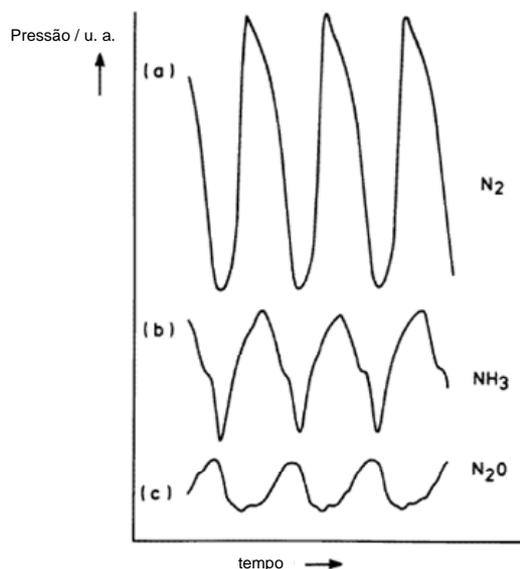


Figura 2-1 - Variações das pressões parciais de N₂, NH₃ e N₂O durante a reação NO+H₂ a 460K e pressão parcial de NO e H₂ de 3x10⁻⁶ mbar (adaptado de COBDEN *et al.*, 1992).

Outro exemplo clássico para comportamento oscilatório é a oxidação de CO, a qual foi estudada inicialmente por ENGEL e ERTL (1979). Segundo os autores, a taxa

de reação é função da fração de CO e do teor de oxigênio adsorvido sobre o catalisador, sendo observado que, a partir de determinada temperatura, a taxa de reação aumenta de modo significativo, temperatura essa conhecida como “*light-off temperature*”.

A partir de estudo de XPS, os autores observaram que, quando a amostra é aquecida na presença de CO e O₂, CO domina a cobertura da superfície a baixas temperaturas, sendo desprezível a dissociação do O₂. A 400 K há uma inversão drástica no recobrimento da superfície, passando a existir muito mais oxigênio dissociado.

De modo geral, a reação pode ser compreendida da seguinte maneira: oxigênio se adsorve e requer dois sítios para dissociar. Estando dissociado, os dois oxigênios atômicos reagem com duas moléculas de CO adsorvidas, resultando na formação de duas moléculas de CO₂ e quatro sítios livres, o que torna o processo auto sustentado, gerando esse fenômeno oscilatório.

2.5 Catalisadores de armazenamento e redução de NO_x

O controle das emissões de óxido de nitrogênio de fontes de combustão é um desafio antigo e importante para proteção do ambiente. O nitrogênio forma um número grande de óxidos (GREENWOOD e EARNSHAW, 1997), incluindo o óxido nitroso (N₂O), um gás altamente nocivo em relação ao efeito estufa, óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂). Os dois últimos são nocivos e contribuem diretamente para a formação de chuva ácida, além de participarem da formação da fumaça fotoquímica (*smog*) e material particulado (SEINFELD *et al.*, 1992, FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

NO_x é um subproduto inevitável de combustão no ar. NO é o componente primário de combustão para a formação de NO_x e sua formação pode ser vista no contexto de seu equilíbrio entre N₂ e O₂.

Este equilíbrio é dominado pelos reagentes em condições ambientais, mas a concentração de equilíbrio do NO aumenta rapidamente com o aumento de temperatura.

Além disso, a altas temperaturas um número considerável de rotas para a formação de NO tornam-se viáveis, incluindo a oxidação direta de N₂ por oxigênio e radicais hidroxila gerados durante a combustão (NO térmico), reações de hidrocarbonetos com N₂ (NO *prompt*) e a oxidação direta de combustível nitrogenado (MILLER e BOWMAN, 1989). Como os gases de escapamento resfriam rapidamente,

estas reações são inibidas. Assim, a meta fundamental da catálise de NO_x é reverter as reações de geração de NO que ocorrem a temperaturas mais baixas.

O NO_x produzido durante a combustão a partir de misturas estequiométricas ar-combustível, como é o caso dos modernos motores a gasolina, pode ser convertido com alta eficiência novamente a N_2 a partir do uso dos chamados catalisadores de três vias (TWCs) (KUMMER, 1980). Esses catalisadores são compostos de metais nobres dispersos sobre um suporte óxido (KUMMER, 1986, SHELEF e GRAHAM, 1994).

A eficácia do TWC é ligada diretamente à capacidade de equilibrar as quantidades de oxidante (NO_x e O_2) e redutor (CO , H_2 e hidrocarbonetos) (SHELEF e MCCABE, 2000). Como o TWC tem capacidade pequena para discriminar entre as reações de NO_x e O_2 com o redutor, limita-se o uso de excesso de O_2 para a redução, fazendo com que a procura por catalisadores eficientes para remoção de NO_x nessas condições atraia muita atenção (PARVULESCU *et al.*, 1998).

Motores de queima pobre a gasolina e a diesel são inerentemente mais eficientes que os respectivos motores operados em condições estequiométricas (WEISS, 2000). Contudo, a ausência de uma tecnologia satisfatória de controle da emissão de NO_x é um impedimento sério a sua adoção mais ampla.

A remoção de NO_x sob condições de excesso de O_2 pode ser realizada ou por redução catalítica seletiva (SCR) ou pelo armazenamento e regeneração, partindo-se de um catalisador capaz de armazenar NO_x em condições de excesso de oxigênio, os chamados catalisadores de armazenamento e redução (NSR). Vários óxidos de metais de transição e zeólitas são ativos para SCR com NH_3 (no caso da aplicação em fontes estacionárias) ou hidrocarbonetos (PARVULESCU *et al.*, 1998).

No caso dos catalisadores NSR, óxidos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos são adicionados como adsorventes de NO_x (MIYOSHI *et al.*, 1995). Sob condições de excesso de O_2 , NO_x é armazenado na forma de nitratos. Durante a regeneração, os nitratos são decompostos, ocorrendo então a redução nos sítios metálicos e a regeneração dos sítios de armazenamento.

Os catalisadores de três vias atuais exigem do motor um regime em uma estreita faixa de razão ar/combustível ($A/F=14,7$), uma vez que somente nessa condição CO , hidrocarbonetos e NO_x podem ser removidos simultaneamente. Entretanto, nessa razão o motor não opera de maneira econômica em relação ao consumo de combustível, que poderia ser alcançada se o motor operasse em condições de excesso de oxigênio ($A/F=20-25$), especialmente quando motores a diesel são utilizados. Tais motores

permitem redução do consumo de combustível da ordem de 30-35%, comparando-se com um motor equivalente à gasolina e operando próximo da razão estequiométrica, mas a presença de O₂ nas emissões dificulta a redução de NO a N₂.

Diante desse quadro, foram desenvolvidos catalisadores que apresentam tanto a capacidade de oxidar CO e hidrocarbonetos quanto de armazenar NO para sua posterior redução a N₂. Tais catalisadores são denominados NSR, do inglês “*NOx storage and release*”, isto é, catalisadores de estocagem e liberação de NO_x. Eles são compostos basicamente de um metal do grupo da platina como fase ativa (principalmente Pt e Pd) e um metal alcalino ou alcalino-terroso como componente armazenador de NO_x, suportados em um material de alta área específica.

2.5.1 Influência da metodologia de preparação no desempenho dos catalisadores NSR

Em relação aos métodos de preparação de catalisadores, é consenso que esta etapa exerce um papel crucial sobre a dispersão dos componentes. No caso dos catalisadores NSR, a metodologia mais empregada é a de impregnação ao ponto úmido.

De acordo com esse método, as espécies de bário são dispersas bidimensionalmente sobre o suporte. Assim, para que a capacidade de armazenamento seja aumentada, é necessário utilizar o maior teor de bário possível. Entretanto, se a quantidade de bário excede a quantidade necessária para a formação de uma monocamada, a tendência é que se formem cada vez mais partículas com características *bulk*.

A fim de aumentar o grau de dispersão do bário, outros métodos têm sido desenvolvidos, como co-precipitação (LI *et al.*, 2003), pirólise (PIACENTINI *et al.*, 2006, STROBEL *et al.*, 2006) e sol-gel (NARULA *et al.*, 2001). Sabe-se também que materiais mesoporosos em geral exibem alta área específica e excelente dispersão dos componentes, sendo então materiais potenciais para o captura de NO.

Vários estudos têm discutido sobre o processo de armazenamento de NO_x, mas há uma grande lacuna em relação à metodologia de preparação dos catalisadores, sendo empregados vários métodos e várias sequências de preparação para um mesmo método.

Nesse sentido, é apresentada a seguir uma série de estudos com catalisadores a base de Pt, a fim de ilustrar como se comportam tais precursores na preparação dos catalisadores. Embora a fase ativa empregada nos catalisadores estudados seja Pd, o

comportamento dos metais nobres dessa família é similar no que diz respeito à influência do precursor nas propriedades do material.

A Tabela 2-3 apresenta um resumo dos principais precursores de platina, cujo comportamento é similar ao dos catalisadores de Pd, e bário empregados na preparação desses catalisadores.

Tabela 2-3 - Principais precursores de platina e bário utilizados na preparação de catalisadores por impregnação.

PRECURSOR	CITAÇÕES
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$	OLSSON <i>et al.</i> , 2001, OLSSON <i>et al.</i> , 2002, DAWODY <i>et al.</i> , 2005.
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2$	CASTOLDI <i>et al.</i> , 2004, PIACENTINI <i>et al.</i> , 2005, NOVA <i>et al.</i> , 2002, NOVA <i>et al.</i> , 2006, DAWODY <i>et al.</i> , 2005, ELIZUNDIA <i>et al.</i> , 2007, NOVA <i>et al.</i> , 2004, PIACENTINI <i>et al.</i> , 2006.
$\text{H}_2\text{Pt}(\text{Cl})_6$	FANSON <i>et al.</i> , 2003, JAMES <i>et al.</i> , 2003, DAWODY <i>et al.</i> , 2005
$\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$	ABDULHAMID <i>et al.</i> , 2004, DAWODY <i>et al.</i> , 2005, LINDHOLM <i>et al.</i> , 2007.
$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	CASTOLDI <i>et al.</i> , 2004, PIACENTINI <i>et al.</i> , 2005, NOVA <i>et al.</i> , 2002, NOVA <i>et al.</i> , 2006, ELIZUNDIA <i>et al.</i> , 2007, NOVA <i>et al.</i> , 2004, PIACENTINI <i>et al.</i> , 2006, EPLING <i>et al.</i> , 2004.
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	FANSON <i>et al.</i> , 2003, OLSSON <i>et al.</i> , 2001, OLSSON <i>et al.</i> , 2002, JAMES <i>et al.</i> , 2003, ABDULHAMID <i>et al.</i> , 2004, DAWODY <i>et al.</i> , 2005, LINDHOLM <i>et al.</i> , 2007, SZANYI <i>et al.</i> , 2005.

DAWODY *et al.* (2005) estudaram o efeito do tipo de precursor de platina e mostraram que a amostra preparada com o precursor nitrato foi a mais ativa. Além disso, MAEDA *et al.* (2011) mostraram que o uso de nitrato como precursor do bário promove melhor decomposição e redução dos nitratos.

Por outro lado, há grande discordância sobre qual é a melhor metodologia para incorporação da platina e bário no suporte. Nesse aspecto, o método de impregnação é o mais utilizado, embora a sequência de impregnação varie muito na literatura, conforme ilustrado na Tabela 2-4.

Um trabalho recente apresentado por LINDHOLM *et al.* (2009) propõe avaliar a influência da metodologia de preparação no desempenho de catalisadores NSR. Para isso, foram preparados catalisadores a partir de precursores de nitrato de platina e nitrato

de bário. As amostras foram preparadas por impregnações sucessivas de cada componente, sendo que a amostra na qual a platina foi impregnada posteriormente apresentou dispersão superior.

Tabela 2-4 - Variação na metodologia de impregnação para catalisadores NSR

Método de impregnação	Citações
Impregnação do precursor de bário após a impregnação da platina	CASTOLDI <i>et al.</i> , 2004, PIACENTINI <i>et al.</i> , 2005, NOVA <i>et al.</i> , 2002, NOVA <i>et al.</i> , 2006, JAMES <i>et al.</i> , 2003, NOVA <i>et al.</i> , 2004, PIACENTINI <i>et al.</i> , 2006, LINDHOLM <i>et al.</i> , 2007.
Impregnação do precursor de platina após a impregnação do bário	FANSON <i>et al.</i> , 2003, OLSSON <i>et al.</i> , 2001, OLSSON <i>et al.</i> , 2002, ABDULHAMID <i>et al.</i> , 2004, DAWODY <i>et al.</i> , 2005, EPLING <i>et al.</i> , 2004.

Entretanto, quando se observou a capacidade de armazenamento de NO, a amostra com bário impregnado por último apresentou o melhor desempenho. Esse resultado foi ainda mais marcante a temperaturas mais elevadas, em torno de 400 °C, concordando com os dados de literatura que apontam a faixa entre 350 e 400 °C como a temperatura ideal para armazenamento de NO (MAHZOUL *et al.*, 1999, FRIDELL *et al.*, 1999, HAN *et al.*, 2001). Na amostra em que Pt foi impregnada por último, o armazenamento foi melhor na faixa entre 200 e 300 °C.

Uma explicação possível reside no fato de que a utilização da solução ácida de nitrato de platina pode promover a dissolução de parte do bário, sendo que, durante a reconstrução dessas partículas, pode ocorrer a formação de grandes agregados.

Além disso, foi observado que, durante testes catalíticos conduzidos sob atmosfera redutora, a amostra na qual a platina foi impregnada por último apresentou maior seletividade a N₂O do que a amostra na qual o bário é o último componente a ser impregnado. Uma explicação é a de que a amostra que teve bário impregnado por último, evitando-se o problema de dissolução quando se impregna platina por último, apresenta melhor dispersão do bário e melhor interação com a platina. Segundo a literatura, esse fato resulta em melhor desempenho do catalisador (TAKAHASHI *et al.*,

1996, MAHZOUL *et al.*, 1999, CASTOLDI *et al.*, 2004, ELIZUNDIA *et al.*, 2007, NOVA *et al.*, 2004, EPLING *et al.*, 2004).

A fim de avaliar a preparação de materiais com características mais apropriadas para o processo de armazenamento de NO, PIACENTINI *et al.* (2006) avaliaram a viabilidade de usar a técnica de pirólise para obter materiais nanométricos. A metodologia é baseada na dispersão e ignição de soluções dos precursores (MÄDLER *et al.*, 2002). Tais materiais são caracterizados por alta área específica (STROBEL *et al.*, 2003), devido à área externa das partículas e à estrutura não porosa, o que aumenta a estabilidade térmica (STROBEL *et al.*, 2005).

O processo convencional de *flame pyrolysis* apresenta limitações para controlar a distribuição de dois ou mais componentes no material, como é o caso dos óxidos metálicos mistos, resultando em catalisadores para o armazenamento de NO_x com características ruins. Uma alternativa é a utilização de duas chamas, o que permite o controle dos parâmetros de cada chama de maneira independente, permitindo um melhor controle da interação interpartícula (STROBEL *et al.*, 2006).

ESTROBEL *et al.* (2006) estabeleceram um comparativo entre materiais preparados por pirólise e impregnação, resultando em materiais com características texturais distintas. Nos materiais impregnados, observam-se estruturas mesoporosas com poros de formato tubular, os quais são gradativamente recobertos, à medida que o teor de bário é aumentado, além de recobrimento do suporte em grande extensão por esses aglomerados de bário. No entanto, no caso dos materiais nanoestruturados, observa-se a formação de pequenas partículas de suporte e bário e uma menor interface bário-suporte, resultando num recobrimento menos eficiente.

Outro fato importante observado pelos autores foi a formação de BaCO₃ de baixa estabilidade térmica nas amostras preparadas por pirólise, mesmo quando o teor de bário era baixo (4,5%). No caso das amostras preparadas por impregnação ao ponto úmido, essa fase foi observada apenas quando os teores de bário eram superiores a 16%. Além disso, no caso das amostras nanoestruturadas, não se observou a formação de fases de bário de estabilidade térmica mais elevada.

A fim de avaliar a capacidade de redução das amostras preparadas por essas duas metodologias, foram realizados testes a partir da injeção de pulsos de redutor (C₃H₆) e uma corrente contendo redutor e oxigênio. Foi observado que a presença de oxigênio diminui a capacidade de redução.

Entretanto, em ambas as amostras o nitrato foi completamente reduzido. A única diferença pronunciada foi observada na amostra preparada por pirólise com alto teor de bário, a qual apresentou uma capacidade inferior na redução dos nitratos. Isso pode ser decorrência do fato de que nitratos e carbonatos apresentam volumes molares significativamente diferentes, o que resulta numa reconstrução da superfície durante o processo de captura de NO, influenciando de maneira mais severa esse tipo de amostra.

Outra questão que vem sendo abordada desde 1995 estabelece como a proximidade entre a Pt e o componente armazenador de NO influenciam o desempenho dos catalisadores NSR (MIYOSHI *et al.*, 1995). Uma forma relativamente simples de comprovar esse fato é estabelecer um comparativo entre o desempenho de misturas binárias Pt/Al₂O₃ e misturas ternárias Pt-Ba/Al₂O₃. Foi verificado que, no caso da mistura ternária, ocorre uma troca de NO nos sítios aproximadamente cinco vezes maior, indicando um *spillover* direto e reverso da Pt para o Ba (CANT *et al.*, 2006).

Diante disso, BÜCHEL *et al.*, (2009) avaliaram o efeito da localização da platina sobre o processo de armazenamento e redução de NO_x. Para tal, foram preparadas por pirólise, utilizando duas chamas para a combustão dos precursores, amostras PtAl-Ba, Al-BaPt e PtAl-BaPt, nas quais o elemento que aparece descrito juntamente com a platina indica que ambos os precursores foram alimentados na mesma chama, enquanto o outro foi alimentado na segunda chama. Dessa forma, ocorre a deposição preferencial ora no bário, ora na alumina. Esse aparato é apresentado na Figura 2-2.

Os autores observaram que, no caso da amostra PtAl-Ba, ocorreu a formação de aglomerados “clusters” de Pt, enquanto que na amostra Al-BaPt houve um contato íntimo entre bário e platina. Os autores verificaram também que, em condições de regeneração do catalisador, a amostra Al-BaPt apresentou desempenho sensivelmente superior. Isso indica, de maneira bem clara, o efeito benéfico da proximidade entre Pt e Ba, favorecendo a decomposição dos nitratos formados durante a adsorção de NO (NOVA *et al.*, 2006) e um pronunciado *spillover* reverso (CANT *et al.*, 2006). Além disso, esse contato íntimo favoreceria a atividade de redução da Pt (KONSOLAKIS e YENTEKAKIS, 2001).

Os autores também analisaram o efeito da mudança da alimentação ao comparar NO e NO₂. Observou-se para a amostra Al-BaPt um maior armazenamento quando se utiliza NO₂, uma vez que a etapa de oxidação do NO é eliminada. Entretanto, quando se muda a condição gasosa para um estado que favorece a redução do NO previamente armazenado, o desempenho é pior do que o observado quando se utiliza NO. Isso ocorre

devido ao fato de que a dissociação do NO_2 em sítios de platina resulta num aumento da pressão parcial de O_2 , o que pode causar a oxidação parcial dos sítios de metal nobre (DESAI *et al.*, 2001).

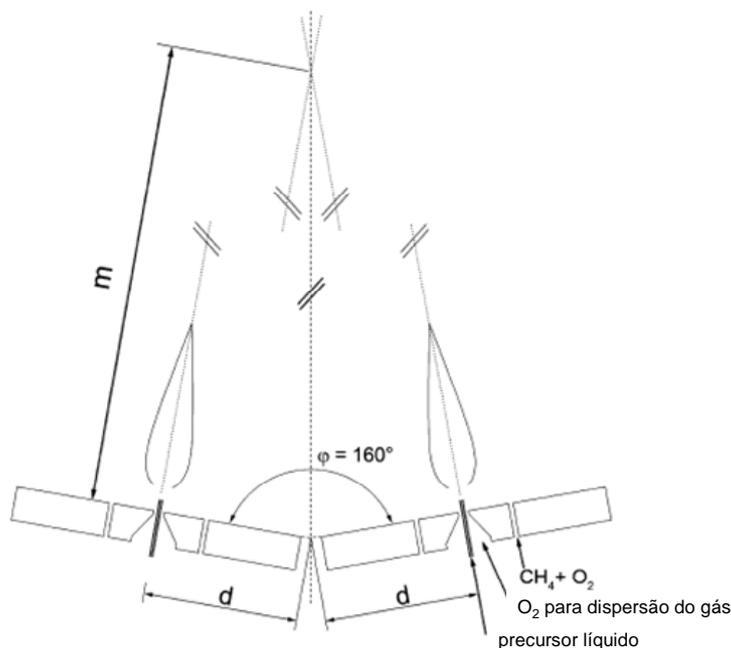


Figura 2-2 - Esquema do sistema de pirólise para soluções de sais precursoras alimentadas separadamente (adaptado de BÜCHEL *et al.*, 2009).

Seguindo essa linha de preparação de catalisadores, STROBEL *et al.*, (2006) propuseram um sistema de preparação dos catalisadores por pirólise em uma única etapa, utilizando o sistema *two flame pyrolysis* para a combustão dos precursores, possibilitando maior controle da formação das estruturas responsáveis pelo armazenamento de NO_x .

Nesse processo, pode-se obter BaCO_3 cristalino em grande quantidade, ocorrendo principalmente a fase de menor estabilidade térmica. Os autores observaram que o posicionamento adequado das chamas pode resultar em 80% de bário na forma de carbonato e dispersão metálica acima de 70%.

Apesar de o trabalho apresentar uma nova metodologia para a obtenção de materiais com características mais apropriadas para o armazenamento de NO_x , sua utilização em um sistema mais próximo do real não foi descrita. Assim, não se pode garantir que um sistema composto por partículas de dimensões mais reduzidas e com

alta área específica seja capaz de manter as características texturais e estabilidade em condições reais de operação.

Em outro trabalho envolvendo novas metodologias de preparação, LUO *et al.* (2008) prepararam materiais mesoporosos a partir de polímeros direcionadores de estrutura e a partir do método convencional de impregnação ao ponto úmido, a fim de comparar a influência da metodologia de preparação no desempenho dos catalisadores.

Um ponto importante foi que, após a impregnação com platina, verificou-se por difração de raios-X que as reflexões características de BaCO₃ foram ligeiramente menores para a amostra preparada com o direcionador de estrutura (Meso), enquanto que na amostra preparada por impregnação (IM) o comportamento foi o oposto. Para elucidar esse fato, os autores acompanharam por espectrometria de massas a decomposição térmica das amostras, conforme ilustrado na Figura 2-3.

No caso da amostra Meso calcinada a 600 °C observaram-se dois picos relativos ao CO₂: um centrado a 180 °C e outro a 805 °C, aos quais se atribui, respectivamente, a dessorção de CO₂ fracamente adsorvido e a decomposição de BaCO₃ de baixa estabilidade térmica (PIACENTINI *et al.*, 2006).

Embora a decomposição do BaCO₃ em amostras calcinadas a temperaturas superiores tenha sido inferior à observada nessa amostra, os autores indicaram que isso pode ter ocorrido devido à formação de partículas de BaO e BaAl₂O₄ invisíveis ao raio-X, decorrente da re-precipitação das partículas de bário por causa da utilização de um precursor ácido de platina. Enquanto isso, na amostra IM o pico centrado a 970 °C foi relacionado à decomposição de BaCO₃ de alta estabilidade térmica.

De um modo geral, após a deposição da platina observou-se uma redução na temperatura de decomposição do BaCO₃ em ambas as amostras em torno de 170 °C, sendo sugerido pelos autores que a platina catalisa o processo de decomposição. Entretanto, não se pode deixar de considerar o fato de que a utilização de um precursor ácido de platina pode dissolver o bário na superfície, promovendo sua redispersão. Essa pode ser a verdadeira causa da redução de temperatura de decomposição, uma vez que, quando se tem partículas mais dispersas (e conseqüentemente menores), a redução é facilitada.

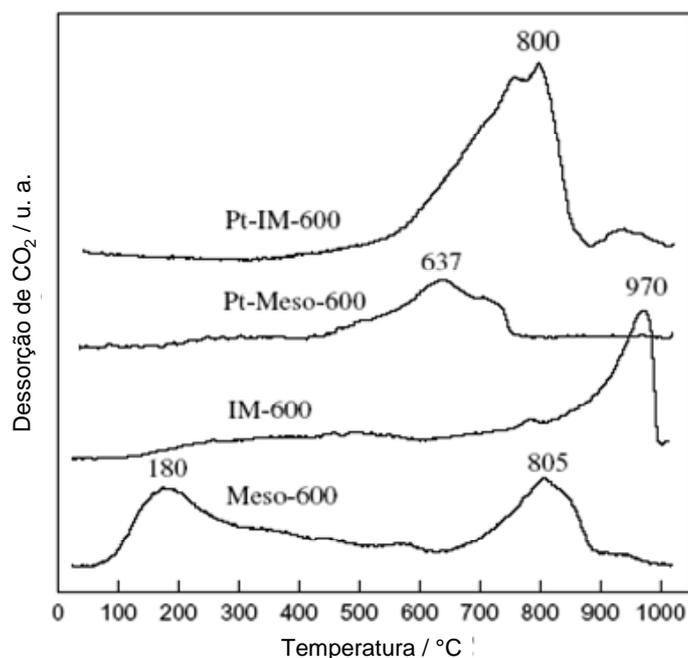


Figura 2-3 - Perfil de decomposição de BaCO₃ nas amostras preparadas por direcionador de estrutura (Meso) e por impregnação (IM) (adaptado de LUO *et al.*, 2008).

A fim de avaliar quais são as espécies formadas na superfície das amostras durante o processo de armazenamento, foi realizada a análise por DRIFTS sob fluxo de NO+O₂ a diferentes temperaturas, conforme indicado na Figura 2-4.

Para a amostra Meso calcinada a 600 °C observaram-se bandas a 1231 cm⁻¹ devido a nitritos formados a temperatura ambiente (NOVA *et al.*, 2004). Tal banda aumentou de intensidade até 150 °C, sendo que a temperaturas mais altas observou-se a redução de intensidade. Ao mesmo tempo, surgiram bandas características de nitratos iônicos em 1317 e 1413 cm⁻¹, sugerindo assim a transformação de nitritos em nitratos.

Além disso, os autores observaram o aparecimento de uma banda em 1545 cm⁻¹, associada ao nitrato bidentado (NOVA *et al.*, 2004). Assim, os autores indicam que, a depender da temperatura, existem duas rotas de armazenamento de NO, seja por nitrito ou nitrato.

No caso da amostra preparada por impregnação, o espectro é semelhante ao da outra amostra. Entretanto, as intensidades para os três tipos de nitritos e nitratos são menores. Além disso, as espécies armazenadas apresentaram estabilidade mais elevada, sendo observados nitratos não decompostos até aproximadamente 550 °C.

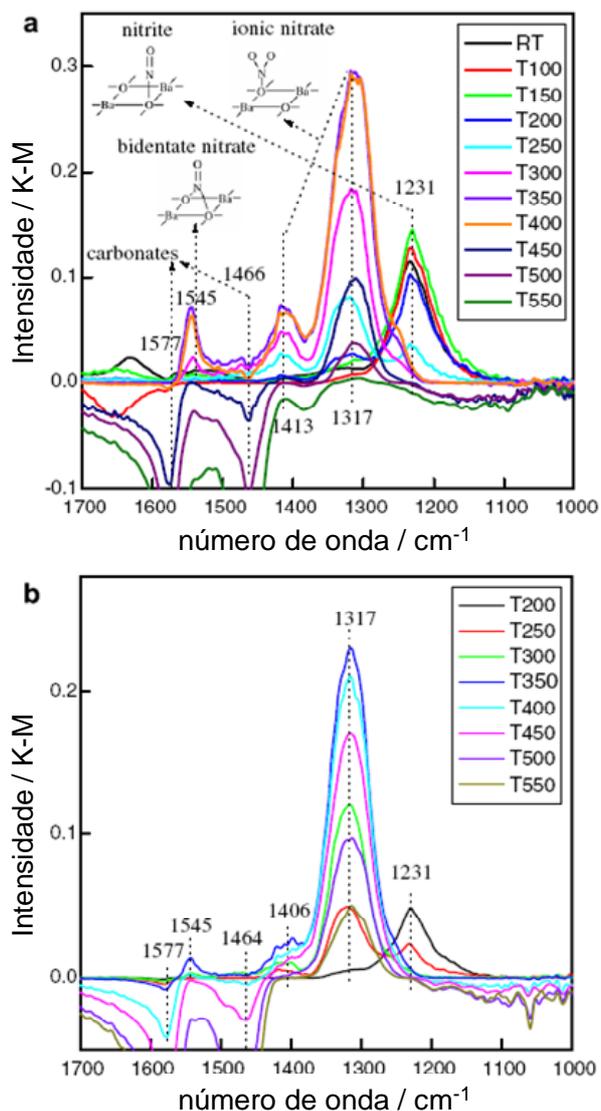


Figura 2-4 - Espectro de DRIFTS para a adsorção de NO_x a diferentes temperaturas para as amostras Pt-Meso (a) e Pt-IM (b) (adaptado de LUO *et al.*, 2008).

2.5.2 Adsorção, caracterização superficial e armazenamento de NO_x

A adsorção de NO_x sobre uma superfície de óxido metálico talvez seja a reação heterogênea mais relevante nos estudos catalíticos de abatimento de NO_x. Vários adsorventes são conhecidos ou têm sido propostos para aplicação de adsorção de NO_x sobre superfícies de óxidos metálicos (HADJIVANOV, 2000). As reações sobre superfícies de óxidos metálicos tradicionalmente foram classificadas como de ácidos-bases de LEWIS ou oxidação-redução (HENRICH e COX, 1994). Contudo, conforme discutido adiante, o NO_x pode exibir combinações inesperadas destas duas naturezas, mesmo nos óxidos metálicos mais simples (SCHNEIDER, 2004, SCHNEIDER *et al.*,

2002). Para exemplificar, discute-se a adsorção de NO_2 sobre óxido de magnésio (MgO), a fim de se ilustrar algumas questões relacionadas à reatividade de NO_x sobre superfícies de óxidos metálicos.

Um catalisador heterogêneo pode ser representado numa simulação molecular como um grupo finito de átomos ou como uma placa semi-infinita. As ilustrações de ambos os tipos de modelos para o MgO (0 0 1) são mostradas na Figura 2-5: um grupo de íons organizados em duas camadas, com estequiometria $\text{Mg}_{25}\text{O}_{25}$, e uma supercélula tetragonal com estequiometria $\text{Mg}_{16}\text{O}_{16}$, disposta em três camadas iônicas. Cada modelo apresenta vantagens e desvantagens para representar o sistema.

O modelo de supercélula abrange mais diretamente as interações presentes por toda extensão do composto, evitando efeitos de borda verificados em clusters finitos. A aproximação de clusters evita interações sem fundamentação física entre os elementos e possibilita maior flexibilidade para o tratamento de sistemas carregados ou excitados eletronicamente.

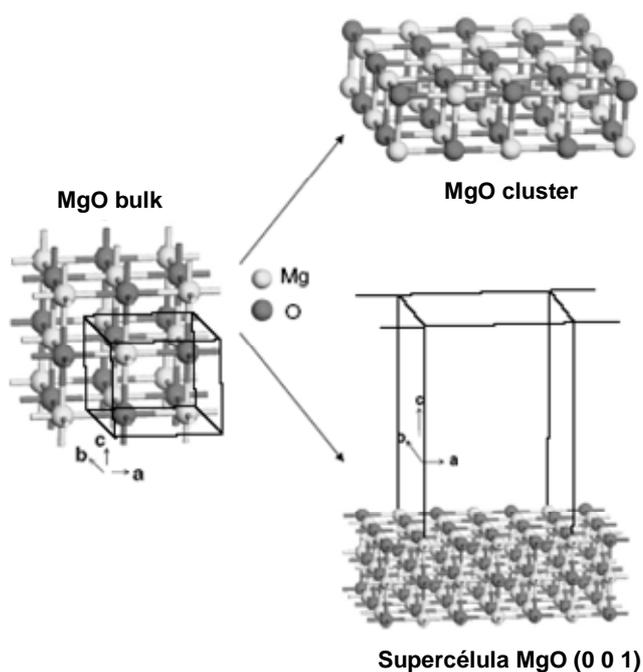


Figura 2-5 - Estrutura *bulk* de um cristal de MgO (esquerda) e as respectivas representações do cluster e da supercélula (adaptado de GRASSIAN, 1995).

O MgO é um óxido iônico e, como tal, sua estrutura eletrônica inclui uma série de orbitais O 2p (banda de valência) separados por uma lacuna de energia de uma série de orbitais vazios de caráter Mg 3s (banda de condução). O conjunto de elétrons de

valência está disponível para doar carga e confere ao MgO seu caráter de base de Lewis, enquanto a banda de condução é potencialmente disponível a aceitar carga.

Apesar de todos os orbitais do NO₂ poderem se combinar com os correspondentes níveis eletrônicos do MgO, deve-se destacar que o NO₂ interage mais diretamente com o centro acceptor Mg²⁺, formando um orbital ligante completamente preenchido e o correspondente antiligante vazio. Já que o preenchimento é parcial, o outro elétron de ligação vem do MgO, sendo criada uma deficiência de elétrons na banda de valência. Como o nível de ligação está mais polarizado para a superfície do NO₂ do que para o MgO, este é parcialmente reduzido por esta interação. Essa é uma medida da habilidade do NO₂ de oxidar ou extrair elétrons do MgO, causando uma transferência de carga, resultando numa espécie do tipo NO₂⁻ (MILETIC *et al.*, 2003). À medida que se aumenta a massa atômica na família dos óxidos metais alcalinos terrosos essa transferência de carga torna-se mais pronunciada, fortalecendo ainda mais a ligação do óxido com o NO₂.

A mesma análise pode ser feita em relação aos outros óxidos alcalinos terrosos (SCHNEIDER, 2004). Como se observa na Figura 2-6, a energia de adsorção aumenta com a massa atômica na família de alcalino-terrosos. Os resultados para BaO, por exemplo, estão de acordo com as energias de adsorção inferidas para a cinética de adsorção de NO_x (OLSSON *et al.*, 2001).

DESIKUSUMASTUTI *et al.* (2008) estudaram a dependência das propriedades dos materiais de armazenamento de NO_x com o tamanho das partículas, sendo observado que tanto a estabilidade quanto a cinética de formação de nitratos apresentam dependência em relação a essa variável. Foi constatado que partículas bem pequenas de BaO são convertidas prontamente em nitratos.

Entretanto, esses nitratos apresentam estabilidade térmica extremamente baixa. Além disso, foi verificado que os suportes também influenciam de modo significativo a estabilidade dessas fases.

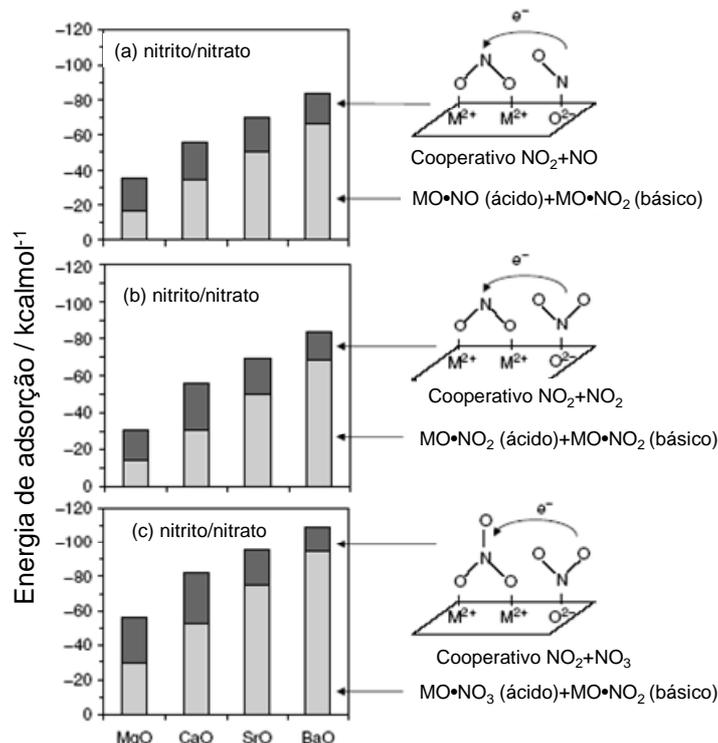


Figura 2-6 - Soma de energia de adsorção isolada de NO_x (barras claras) ao longo de uma série de óxidos de metais alcalino-terrosos no plano (0 0 1) e a estabilização adicional gerada pela adsorção cooperativa (barras escuras). Os gráficos (a), (b) e (c) correspondem, respectivamente, à co-adsorção de NO e NO₂, dois NO₂ e NO₂ e NO₃ (adaptado de GRASSIAN, 1995).

Os autores observaram também o efeito da reconstrução da superfície como consequência da transformação de BaO no respectivo nitrato, uma vez que este apresenta volume molar bem superior ($V_{m,BaO} = 26,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e $V_{m,Ba(NO_3)_2} = 80,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$). Esse efeito da reconstrução da superfície é ilustrado na Figura 2-7. Observa-se uma distribuição relativamente uniforme das partículas de bário sobre a superfície. Nessas condições, espera-se que as partículas sofram um processo de coalescência, reação ou até mesmo difusão através do suporte (BÄUMER e FREUND, 1999).

Após a deposição, a amostra foi tratada termicamente sob atmosfera oxidante a 800 K, sendo verificado um alargamento na distribuição de tamanho de partícula, evidenciando a sinterização. Por fim, observa-se a reconstrução da superfície após exposição ao NO₂.

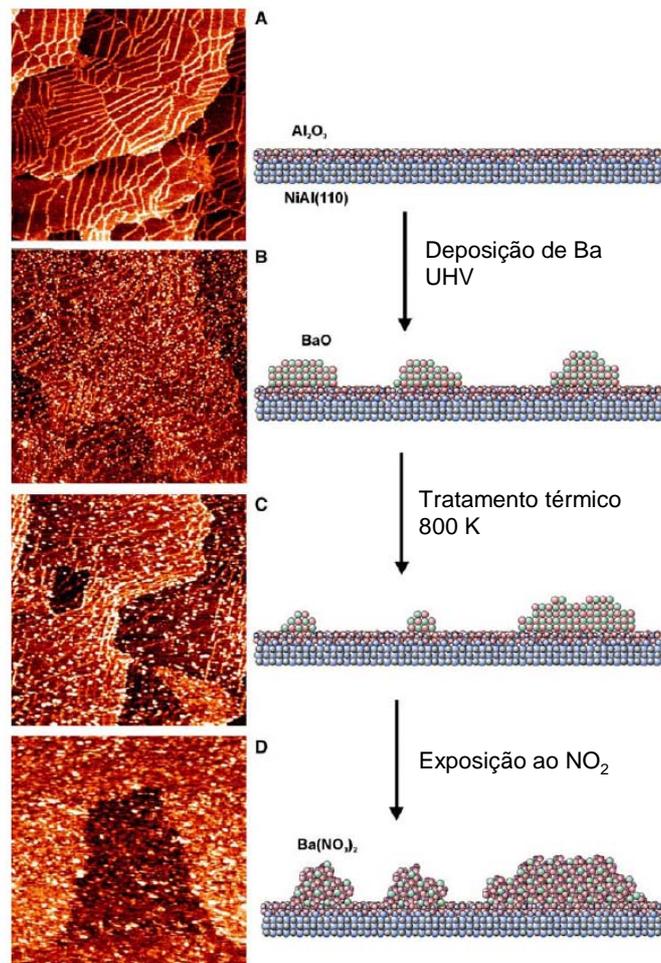


Figura 2-7 - Microscopia de tunelamento de uma superfície modelo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$ (A); deposição de BaO (B); tratamento a 800 K em atmosfera oxidante (C); Exposição da superfície a NO_2 (D) (adaptado de DESIKUSUMASTUTI *et al.*, 2008)

Em suma, os autores propõem a existência de dois efeitos principais responsáveis pela dependência da estabilidade das espécies superficiais de NO em relação ao tamanho de partícula: o primeiro estaria ligado ao reduzido potencial eletrostático de pequenas partículas iônicas. No caso de pequenos clusters, esse efeito tem sido verificado e investigado por GRÖNBECK *et al.* (2006). O segundo efeito seria causado pela interação entre as partículas (nitritos e nitratos) e o suporte. Para o caso de clusters de BaO monodispersos, CHENG e GE (2007) apontam um efeito estabilizador da alumina para a adsorção de NO_2 . Entretanto, os autores observaram que as espécies em íntimo contato com o suporte são fortemente desestabilizadas, quando comparadas com partículas maiores ou então quando há a formação de multicamadas.

No trabalho de PARK *et al.* (2008) foi avaliado o efeito do tratamento hidrotérmico de uma amostra Pt-Ba/ Al_2O_3 por uma corrente de nitrogênio com 10% de

H₂O a 850 °C. As amostras não apresentaram modificações significativas quanto às características texturais nem quanto à capacidade de armazenamento de NO, sendo verificado pelas análises de dessorção apenas um alargamento no perfil de dessorção.

Todavia, a quantidade dessorvida se manteve praticamente a mesma para todas as amostras. Entretanto, analisando-se a amostra por difração de raios-X após o tratamento, foi possível observar novos picos em 40°, 48°, 69° e 83°, relativos ao AlPt₃ (BRONGER *et al.*, 1997).

Em consequência da formação da espécie AlPt₃, foi verificada uma redução na atividade de redução de NO_x. A partir da análise de espectroscopia na região do infravermelho, foi possível identificar que as espécies adsorvidas seriam constituídas por nitratos iônicos e bidentados, conforme descrito na literatura (PRINETTO *et al.*, 2001, WESTERBERG e FRIDELL, 2001).

A Figura 2-8 ilustra bem esse comportamento: enquanto na amostra fresca se observam bandas largas de NO₂ e sua redução após fluxo de H₂, no caso das amostras que sofreram hidrotreatamento tais bandas são menos intensas e a redução desses nitratos não foi completa, mesmo após a exposição da amostra a um fluxo de 15 atm de H₂ a 200 °C.

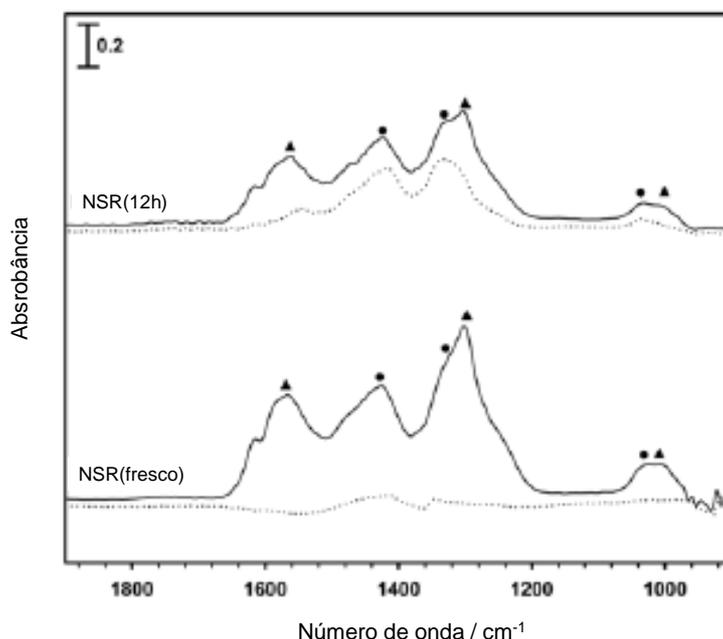


Figura 2-8 - Espectro na região do infravermelho para o catalisador fresco e envelhecido após a exposição a NO₂ (linha cheia) e hidrogênio (linha tracejada). Nitratos bidentados (▲) e nitratos iônicos (●) (adaptado de PARK *et al.*, 2008).

FROLA *et al.* (2008) avaliaram as propriedades superficiais de catalisadores Pt-Ba/Al₂O₃ variando o teor de bário entre 0 e 30 %. Em relação à dispersão da platina, observou-se uma redução progressiva, possivelmente como consequência da decomposição exotérmica do precursor acetato de bário, como descrito em outros trabalhos (CASTOLDI *et al.*, 2004, NOVA *et al.*, 2005).

Ademais, os autores observaram, a partir da análise de FTIR nas amostras calcinadas, bandas intensas em 1440 cm⁻¹, com ombro em 1550, 1400 e 1370 cm⁻¹, além de bandas de menor intensidade em 1752 e 1059 cm⁻¹, as quais aumentam em intensidade com o aumento do teor de bário. Conforme NAKAMOTO (1986), essas bandas estão relacionadas com a presença de BaCO₃ *bulk*, o que indica que o aumento do teor de bário promove a formação cada vez mais pronunciada dessa espécie.

Os autores realizaram um condicionamento da amostra a partir de ciclos de fluxo de NO₂ sob aquecimento, seguido de vácuo, resultando em modificações significativas tanto no tamanho quanto na distribuição do tamanho das partículas de platina. O mesmo foi observado no caso das amostras contendo bário, mas o efeito foi menos pronunciado.

Assim, os autores propuseram que o bário exerce um papel duplo: por um lado a rápida e extremamente exotérmica decomposição do precursor de bário resulta na sinterização da platina, ao mesmo tempo em que a presença deste evita a sinterização ainda mais pronunciada do metal nobre quando se compara com a amostra sem bário. Além disso, os autores observaram que, para teores acima de 16%, não houve redução significativa na dispersão da platina, uma vez que acima desse teor ocorreria a formação de agregados de bário.

Embora os mecanismos de armazenamento de NO estejam sob forte investigação, ainda existem muitas questões em aberto. Entretanto, há um consenso geral de que a oxidação do NO resulta numa melhoria no processo de armazenamento. Trabalhos anteriores têm demonstrado que, numa ampla faixa de temperatura, NO não se adsorve sobre superfícies de aluminato de bário, mesmo na presença de O₂, enquanto NO₂ é prontamente adsorvido (HODJATI *et al.*, 2000).

Em um estudo realizado com catalisadores NSR contendo Pt, ERKFELDT *et al.* (2001) não verificaram armazenamento de NO_x a 150 °C quando se utiliza NO, enquanto isso ocorre com NO₂. Entretanto, em um trabalho desenvolvido por FRIDELL *et al.* (1999) com um catalisador Pt-Rh-Ba/Al₂O₃, não foi observada diferença

significativa na quantidade armazenada a 380 °C ao se utilizar NO ou NO₂. Esse comportamento foi justificado a partir de três proposições:

Em primeiro lugar, a atividade de oxidação do NO a uma temperatura mais elevada seria pronunciada (OLSSON e FRIDELL, 2002, CROCOLL *et al.*, 2005, MULLA *et al.*, 2006). Em segundo lugar, a presença de NO₂ inibiria a oxidação de NO (MULLA *et al.*, 2005). Entretanto, como NO₂ é armazenado mais rapidamente, à medida que se eleva a temperatura até uma faixa entre 300 e 400 °C, menos NO₂ estaria presente para inibir a oxidação do NO. Finalmente, o equilíbrio termodinâmico entre NO e NO₂ nessa faixa de temperatura impõe uma restrição à concentração de NO₂ (KABIN *et al.*, 2004).

Existem hipóteses que explicariam esse aumento de desempenho, quando se utiliza NO₂: primeiro, considerar que o armazenamento é função da pressão parcial de NO₂ (KWAK *et al.*, 2006) e, finalmente, considerar a existência de diferentes sítios envolvidos no processo de armazenamento (EPLING *et al.*, 2004, PIACENTINI *et al.*, 2005, MEDHEKAR *et al.*, 2007).

Como exemplo, ao se considerar a existência tanto de sítios de bário próximos e afastados dos sítios de platina, poderia ocorrer a adsorção de NO apenas em sítios de bário próximos à platina, sendo posteriormente oxidados, enquanto que o NO₂ poderia se adsorver diretamente em qualquer um dos sítios descritos.

AL-HARBI e EPLING (2009) investigaram a utilização de NO ou NO₂ no processo de armazenamento em catalisadores NSR entre 200 e 500 °C e observaram diferenças significativas apenas nas condições extremas de temperatura. No caso de temperaturas mais baixas, observou-se que o NO₂ se adsorve com maior facilidade mesmo na ausência de O₂. Considerando que ele é adsorvido a partir da fase gasosa, o efeito inibidor que ele causa sobre o NO seria cada vez menos pronunciado. Além disso, no caso do NO seria necessária uma ativação do O₂ para ocorrer a oxidação, o que é dificultado a uma temperatura mais baixa.

Outra questão verificada em vários trabalhos (PRINETTO *et al.*, 2001, KIKUYAMA *et al.*, 2002, ZHAOQIONG e ANDERSON, 2004) trata da influência da platina sobre a estabilidade térmica e a decomposição de nitritos/nitratos. Lançando mão da consideração de que NO se adsorveria em sítios de bário próximos à platina, preferencialmente na forma de nitritos (espécies de menor estabilidade térmica), isso potencializaria a decomposição dos nitritos quando a composição gasosa for propícia. Como essa decomposição estaria favorecida, ou seria simplesmente maior do que a

observada em sítios não próximos de sítios de platina, isso resultaria numa maior quantidade de NO não reagido.

Seguindo o mesmo pensamento, quando se utiliza NO₂ seriam formados tanto nitritos quanto nitratos, resultando numa menor quantidade de NO_x não reduzido (WESTERBERG e FRIDELL, 2001, KWAK *et al.*, 2006, SCHMITZ e BAIRD, 2002, FROLA *et al.*, 2007).

No estudo desenvolvido por OLSSON *et al.* (2007) sobre o armazenamento de NO foi observado que o catalisador foi capaz de estocar mais NO_x quando se utilizou NO₂ como fonte de NO_x, o que já havia sido reportado em estudos anteriores (ERKFELDT *et al.*, 2001). Além disso, os autores realizaram experimentos de dessorção, a fim de avaliar o efeito da presença de CO₂ e H₂O, sendo verificado que a presença desses componentes inibe de maneira significativa as espécies formadas em toda a faixa de temperatura estudada (100-400 °C). Esse efeito é mais pronunciado a baixa temperatura, reduzindo de 92% a quantidade adsorvida.

Um fato interessante observado durante a dessorção a temperatura mais baixa é a ocorrência de dois picos de dessorção, o qual também foi verificado por CANT *et al.*, (2003). Tal fato é descrito por EPLING *et al.* (2004) como decorrência da existência de múltiplos sítios de adsorção, cada qual com sua cinética própria de armazenamento de NO_x. Outra possibilidade seria a dessorção de NO_x da alumina, o que já foi verificado em outros sistemas a baixa temperatura (WESTERBERG e FRIDELL, 2001).

Em relação ao comportamento do catalisador para o armazenamento de NO_x, quando há CO₂ e H₂O presente no sistema ocorre uma drástica redução inicial no armazenamento. Entretanto, decorrido um tempo longo o suficiente, tal efeito desaparece. Inicialmente haveria o armazenamento a partir de nitritos ou outra forma de NO_x fracamente ligada, conforme proposto por OLSSON *et al.* (2005), espécies essas que são fortemente inibidas pela formação de carbonato. Entretanto, passado certo período, ocorreria a formação de nitratos, os quais podem remover os carbonatos.

O mecanismo clássico de armazenamento de NO_x admite que tanto BaO quanto BaCO₃ são espécies armazenadoras (EPLING *et al.*, 2004a). Além disso, vários trabalhos (EPLING *et al.*, 2004b, FANSON *et al.*, 2003, SZANYI *et al.*, 2005a, SZANYI *et al.*, 2005b, ELBOUAZZAOUI *et al.*, 2005) indicam que há uma distribuição dessas espécies sobre a superfície e que essa distribuição é um fator crucial para a eficiência do armazenamento.

Em um estudo realizado por PIACENTINI *et al.* (2005), observou-se que cada espécie envolvida no processo de armazenamento de NO possui uma atividade específica, relacionada diretamente à estabilidade térmica da espécie. BaCO₃ em contato íntimo com o suporte se decompõe parcialmente a baixa temperatura, gerando a espécie mais ativa no processo de armazenamento de NO, enquanto que a espécie de carbonato *bulk* sofreria decomposição a temperatura mais elevada, sendo menos eficaz. Estas observações foram confirmadas por CHEN *et al.*, (2005), os quais identificaram espécies de bário com diferentes estabilidades térmicas.

KIM *et al.* (2008) avaliaram o efeito da adição de Co e Rh em catalisadores Pt/BaO/Al₂O₃ preparados por impregnação. Para avaliar o armazenamento de NO_x, utilizou-se uma corrente de 1000 ppm de NO e 8% de O₂ a 300 °C. Para a redução do NO armazenado, foi utilizada uma corrente de 5000 ppm de propeno.

De um modo geral, tanto o armazenamento de NO quanto a posterior redução foram mais pronunciados quando o teor de Pt foi aumentado de 1 para 3%. No caso da adição de cobalto, foi observado que há um teor ótimo desse metal para que o desempenho de armazenamento de NO seja aumentado, sendo verificado que num teor de 2% de Co o processo de armazenamento é maximizado.

Além disso, baseados em trabalhos anteriores de difração de raios-X que indicam que o cobalto está presente na forma de Co₃O₄ (VIJAY *et al.*, 2005), o qual atuaria como um bom oxidante para o NO, os autores esperavam um aumento na conversão de NO durante a etapa de redução. Entretanto, esse comportamento não foi observado e a amostra que apresentou o melhor teor de cobalto para o armazenamento de NO foi a que levou justamente ao pior resultado para a redução.

No caso do Rh, o cenário foi o oposto. Esse comportamento foi explicado a partir de um estudo anterior de XPS em catalisadores Pt-Rh/BaO/Al₂O₃, o qual indicou que em condições de redução a composição superficial do Rh é aumentada de 35 %, enquanto que a composição de Pt é reduzida de 65%, o que diminui o número de sítios Pt-Ba em contato (AMBERNTSSON *et al.*, 2003).

Além disso, foi reportado também que NO_x armazenado em Pt-BaO/Al₂O₃ é convertido preferencialmente em N₂O e NH₃ sobre Pt, enquanto sobre Rh seria formado preferencialmente N₂ (ABDULHAMID *et al.*, 2006). Esse fato explicaria o fato de que a adição de Rh promoveria uma maior seletividade a N₂, mesmo sendo prejudicado o processo de adsorção de NO.

Recentemente, BREEN *et al.* (2008) investigaram os aspectos chave do processo de regeneração dos sítios de armazenamento de NO_x, utilizando moléculas de ¹⁵NO em catalisadores Pt/Ba/Al₂O₃ e Pt-Rh/Ba/Al₂O₃. Para os testes catalíticos, foram realizados ciclos de armazenamento e redução do NO, sendo a etapa de armazenamento de 60 segundos e a de redução de 1,2 segundos. Os testes foram realizados a 250 e 350 °C.

No caso dos testes realizados a 350 °C os autores observaram que a amostra com maior capacidade de armazenamento de NO foi 1,6Pt/BaO/Al₂O₃, a qual foi capaz de manter a atividade de armazenamento praticamente constante ao passar dos ciclos.

Além disso, comparando-se a amostra com 0,5% de Pt com a correspondente contendo Rh, verificou-se que a adição de Rh auxilia no processo de armazenamento de NO, uma vez que a perda de capacidade de armazenamento é menos pronunciada.

Entretanto, normalizando-se a quantidade de NO armazenado em função da razão entre quantidade de átomos de Pt expostos e átomos de bário, observou-se que a atividade seguiu a seguinte ordem: 0,5Pt > 0,5Pt0,8Rh > 1,1Rh.

Os testes realizados a 250 °C indicaram de modo geral uma quantidade de NO_x armazenado ainda menor. Verificou-se também que nessa temperatura houve uma maior formação de N₂O quando CO estava presente na corrente de regeneração do catalisador.

Os autores atribuem a perda de desempenho do catalisador à diferença entre as taxas de armazenamento e redução do NO, ainda mais pronunciada a temperatura mais baixa. Pt é um catalisador de oxidação extremamente eficiente para NO, fazendo com que o armazenamento inicial de NO seja muito bom.

Entretanto, como a taxa de redução do NO não é tão alta e o tempo de redução é pequeno, isso faz com que nem todo NO seja reduzido, resultando numa perda progressiva de desempenho do catalisador, até que se atinja um ponto no qual tanto a taxa de armazenamento quanto a redução sejam equivalentes. A alternativa intuitiva seria aumentar o tempo de regeneração, que nesse caso é de 1,2 segundos, mas isso resultaria em um cenário cada vez mais distante do real, no qual o período de redução flutua em torno de 1 segundo. Esse comportamento é ilustrado na Figura 2-9.

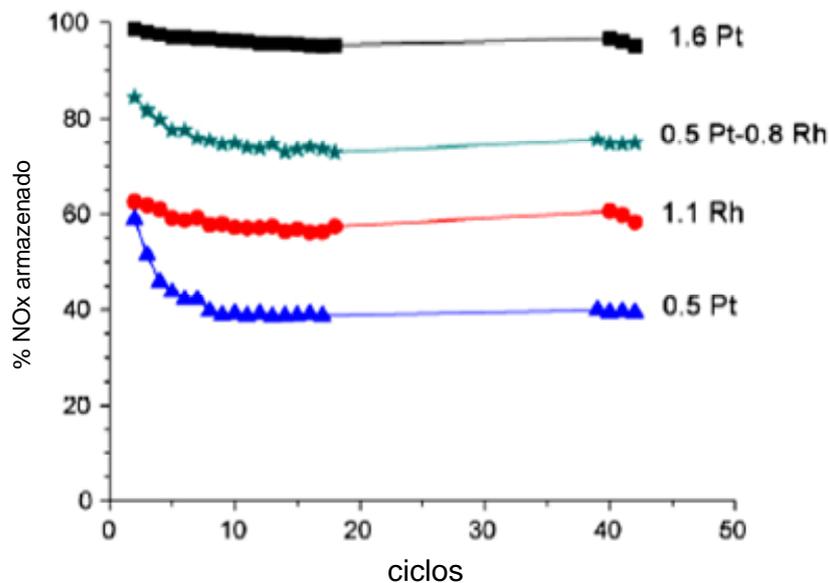


Figura 2-9 - Armazenamento de NO em função de ciclos de armazenamento (60 s) e redução (1,2 s) utilizando uma mistura redutora 1,5% H₂ + 4,5 % CO (adaptado de BREEN *et al.*, 2008).

Em relação ao baixo desempenho do Rh, isso pode ser atribuído à não ocorrência de *spillover* de NO do Rh para os sítios de armazenamento, conforme observado por ABDULHAMID *et al.* (2006). Alternativamente, esse baixo desempenho pode ser considerado também pelo fato de que Rh não é um bom catalisador de oxidação, conforme verificado por SCHATTLER e TAYLOR (1977).

Durante a etapa de redução observou-se a formação de N₂, N₂O e NH₃. Para os catalisadores de Pt, BURCH e MILLINGTON (1995) propuseram que o papel do redutor é atuar na redução de PtOx a Pt⁰, o qual pode então dissociar o NO, seguindo-se então a combinação dos átomos de nitrogênio adsorvidos para a formação de N₂. No caso do N₂O, sua formação ocorreria a partir da combinação entre nitrogênio e NO adsorvidos. Já no caso da formação de NH₃, CUMARANATUGE *et al.* (2007) sugerem que a formação de amônia é função da razão NO_x/H₂, de tal forma que nas regiões onde a concentração de hidrogênio é elevada, a formação de NH₃ é mais pronunciada.

Outro ponto interessante notado pelos autores foi a formação de amônia quando se utilizou CO como redutor. Para explicar esse fato, uma alternativa proposta foi que hidrogênio seria gerado a partir da reação de *shift* (WGS). Segundo EPLING *et al.* (2007), os catalisadores NSR apresentam atividade para a reação WGS mesmo a temperatura baixa, em torno de 200 °C. Alternativamente, SZAILER *et al.* (2006) sugerem que a formação de amônia se dá a partir da reação entre NO e CO, que

formaria isocianato, o qual posteriormente seria prontamente hidrolisado para formar amônia.

2.5.3 Caracterização dos componentes dos catalisadores NSR

Recentemente MALPARTIDA *et al.* (2008) desenvolveram um extenso trabalho de caracterização das espécies presentes em catalisadores NSR, utilizando difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia eletrônica de raios-X (XPS) em amostras Pt-Ba/Al₂O₃ oxidadas e reduzidas. Após a análise de difração de raios-X, os autores observaram que a amostra Pt-Ba/Al₂O₃ apresenta reflexões características de BaCO₃ mais pronunciadas do que na amostra correspondente sem platina.

Ao mesmo tempo, os autores observaram, após a análise de uma amostra preparada a partir da mistura física entre alumina e BaCO₃ com composição igual à da amostra Ba/Al₂O₃, que a amostra preparada por mistura física apresentou reflexões características do carbonato cerca de vinte vezes mais intensas. Isso indica que na amostra Ba/Al₂O₃ o carbonato está muito bem disperso, confirmando o que já havia sido anteriormente descrito por LIETTI *et al.* (2001).

Analisando as amostras por XPS, os autores confirmaram a existência de bário na forma de carbonato, com pico característico de Ba 3d_{5/2} em 780,5 eV. Analisando-se os picos característicos para a platina, foi observado que a presença de bário provoca um descolamento para energias mais elevadas. Foram detectados íons Pt²⁺ e uma cauda no sinal nas amostras contendo bário, o que pode ser atribuído a espécies de Pt com maior número de oxidação, como Pt⁴⁺ (DAMYANOVA e BUENO, 2003).

Os autores observaram ainda o comportamento dessas amostras para o armazenamento de NO, com a formação de água e CO₂, o que indica que existem diferentes espécies ativas para o armazenamento de NO, como BaO, Ba(OH)₂ ou BaCO₃.

Os autores verificaram também que a redução da amostra promove a formação de partículas de platina ainda mais dispersas, o que foi comprovado a partir da análise de espectroscopia na região do infravermelho, utilizando-se CO como molécula sonda. Essa formação é caracterizada pela formação de carbonilas terminais com menor frequência de estiramento.

A fim de avaliar o efeito do tamanho das partículas de platina sobre o processo de armazenamento de NO_x, KIM *et al.* (2006) desenvolveram um estudo com um catalisador Pt/BaO/Al₂O₃, simulando o efeito de um tratamento térmico severo sobre os componentes do catalisador. Inicialmente, os autores submeteram porções da amostra à calcinação a 700, 800 e 900 °C por um período de 32 h, sendo coletado um difratograma de raios-X a cada hora. Verificou-se que, de maneira geral, há um aumento gradual do tamanho de partícula, mais pronunciado conforme se eleva a temperatura.

No entanto, somente a amostra calcinada a 900 °C apresentou aumento gradativo de tamanho de partícula, enquanto as outras duas apresentaram um crescimento suave após a primeira hora de calcinação.

Outra observação interessante foi a de que as amostras calcinadas sob atmosfera oxidante e redutora apresentaram resultados bem diferenciados, conforme indicado na Figura 2-10. Nesse caso, nas amostras calcinadas em atmosfera redutora o processo de sinterização não foi tão pronunciado, sendo a amostra submetido à atmosfera redutora muito semelhante ao da γ -alumina.

De acordo com estudo de DATYE *et al.* (2006), o processo de sinterização da platina pode estar relacionado com a formação de espécies voláteis PtO_x, seguindo-se assim um processo de sinterização por coalescência das partículas, uma vez que nessas condições a mobilidade das partículas sobre a superfície seria facilitada.

Em relação às amostras calcinadas em condições oxidantes, BARTHOLOMEW *et al.* (1993) apontam que a taxa de sinterização de metais suportados em óxidos aumenta exponencialmente com a temperatura.

O paládio apresenta propriedades catalíticas distintas que podem torná-lo um componente adequado em catalisadores NSR. O metal exibe alta atividade em catalisadores TWC; isto é, tanto as reações de oxidação quanto as de redução são catalisadas em condições estequiométricas (HEPBURN *et al.*, 1994, BRISLEY *et al.*, 1995, JOBSON *et al.*, 1996).

Além disso, paládio apresenta uma boa estabilidade térmica e, de modo particular, tem a habilidade de manter alta atividade, seja sob condições de queima pobre a altas temperaturas (BURCH e HAYES, 1995, BURCH *et al.*, 1999) ou a baixa temperatura (TÖRNCRONA *et al.*, 1997).

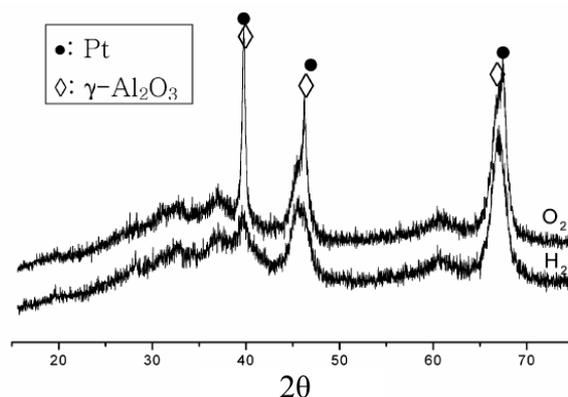


Figura 2-10 - Difratoograma das amostras tratadas com 10% O₂/He e 10% H₂/He a 900 °C (adaptado de KIM *et al.*, 2006).

Igualmente, alguns dados da literatura indicam que as propriedades *bulk* e superficiais do sistema Pd/PdO são muito variáveis. Isso resulta em modificações estruturais e de atividade em resposta às variações de temperatura e ambiente gasoso, especialmente em relação à pressão parcial de O₂ (FARRAUTO *et al.*, 1992, FARRAUTO *et al.*, 1995, DATYE *et al.*, 2000).

Durante o estudo acerca do efeito do estado de oxidação do paládio na conversão de propano, YAZAWA *et al.* (1998) verificaram que a conversão do hidrocarboneto é sensivelmente afetada pelo estado de oxidação do paládio. Definindo a razão $S = [O_2]/5[C_3H_8]$, os autores observaram que o aumento na razão de óxido de paládio aumentou a conversão de propano na faixa $S < 5,5$, enquanto que em razões $S > 5,5$ a conversão é reduzida. Os autores atribuem esse comportamento à razão Pd/PdO, indicando assim que o equilíbrio entre as espécies de paládio é fundamental para maximizar a combustão do propano.

Segundo o trabalho de VESECKY *et al.* (1996) sobre a redução de NO por CO na superfície de cristais de paládio, o tamanho da partícula e o plano cristalino envolvido na etapa de adsorção são aspectos fundamentais do processo. Os autores observaram que as partículas maiores apresentam maior quantidade de faces (111) e que tal plano tem maior capacidade de adsorver e dissociar NO em relação ao CO.

Por outro lado, partículas menores apresentam uma porcentagem menor de planos (111), o que torna as adsorções de NO e de CO equivalentes, reduzindo a capacidade de adsorção de NO e, conseqüentemente, a capacidade de dissociação. Nessas condições, uma fração maior de sítios estaria ocupada por moléculas de CO

adsorvidas de uma maneira tão estável quanto o observado para as moléculas de NO, causando um envenenamento da parte da superfície.

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

Durante o período de queima pobre, NO é oxidado pelo metal que constitui a fase ativa do catalisador, sendo então armazenado em BaO, BaCO₃ ou Ba(OH)₂ na forma de nitrito e/ou nitrato de bário. Durante o curto período de queima rica, esses compostos são liberados e se difundem para os sítios do metal nobre, sendo então reduzidos a N₂.

Foi observado por KOBAYASHI *et al.* (2001) que a conversão de CO, NO e hidrocarbonetos apresenta uma relação inversa com a eletronegatividade dos promotores, no caso Ba, Sr e La. A basicidade contribui para a eficiência do catalisador, uma vez que modificações na densidade eletrônica do paládio, devido à adição dos promotores, gera espécies muito mais ativas frente à redução do NO_x.

Os autores propuseram também que parte do bário é incorporado na rede da zircônia e esta é estabilizada na forma cúbica. Como a zircônia é substituída por bário na rede, são criadas vacâncias de oxigênio para que haja compensação de cargas (TAKASHI *et al.*, 2000).

Outra questão relevante apontada por TAKAHASHI *et al.* (1996) trata da relação entre a eletronegatividade do componente armazenador e a quantidade de NO_x estocado, existindo uma relação direta entre a basicidade do componente armazenador de NO_x e a quantidade de NO_x estocado. Além disso, no caso do catalisador NSR, os autores observaram que a basicidade do componente armazenador de NO_x pode afetar a conversão de hidrocarbonetos, quando se utilizam compostos armazenadores muito básicos.

Em relação às espécies envolvidas no processo de armazenamento de NO_x, NOVA *et al.* (2002) observaram durante o estudo da redução de NO_x por propeno em catalisadores Pt-Ba/Al₂O₃ que a adsorção de NO_x pode ocorrer em BaO, BaCO₃ e Ba(OH)₂. A adsorção de NO_x em BaO resultaria na formação de nitrito e nitrato, que também são formados durante a adsorção de NO_x em BaCO₃ e Ba(OH)₂.

Entretanto, nesse caso a formação de nitrito e nitrato em BaCO₃ e Ba(OH)₂ são acompanhadas da liberação de CO₂ e H₂O, respectivamente. De acordo com os autores, o óxido de bário é uma fase pouco estável e reage com CO₂ atmosférico, formando carbonato de bário. Quando NO₂ reage com carbonato, CO₂ é liberado devido à formação de nitrato de bário, uma vez que as espécies nitrato são mais estáveis (RODRIGUES *et al.*, 2001).

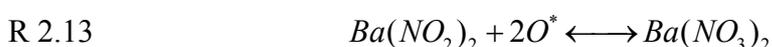
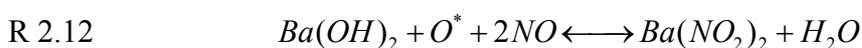
A partir de vários trabalhos desenvolvidos por OLSSON *et al.* (1999, 2001, 2002), foi proposto um modelo cinético considerando a existência de um sítio simples de estocagem de NO_x, no qual a formação de Ba(NO₃)₂ se dá a partir de uma progressiva adsorção em BaO formado pela reação de NO₂ adsorvido em BaO.

Embora o modelo funcione bem sob condições específicas, ele revela algumas limitações quando a oxidação de NO a NO₂ e o armazenamento de NO_x têm de ser levados em consideração simultaneamente durante a adsorção de NO na presença de O₂ sobre o catalisador Pt-Ba/Al₂O₃ (SCOTTI *et al.*, 2004).

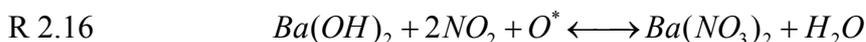
Um mecanismo que leva em consideração a existência de múltiplos sítios, devido à presença de diferentes espécies de Ba, parece se ajustar melhor. A presença de diferentes espécies de Ba é largamente aceita, mas o papel que cada fase desempenha no processo de armazenamento ainda é questão de discussão.

LIETTI *et al.* (2001) propuseram uma ordem de reatividade para espécies de bário com o NO_x, na qual os sítios BaO possuem maior atividade de estocagem de NO_x, seguido do Ba(OH)₂ e BaCO₃. Após realizarem um extenso estudo acerca do processo de armazenamento e redução de NO_x em catalisadores Pt-Ba/γ-Al₂O₃, foi proposto um conjunto de reações para descrever tal processo. Segundo os autores, o armazenamento de NO_x pode ocorrer de três maneiras:

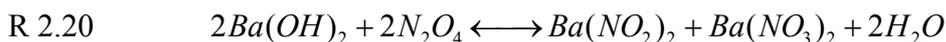
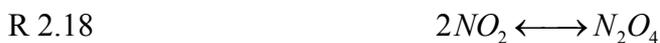
a) Adsorção de NO nos sítios de Pt próximos ao BaO ou Ba(OH)₂ para formação Ba(NO₂)₂ e Ba(NO₃)₂;



b) Formação de $Ba(NO_3)_2$ por meio da oxidação de NO a NO_2 , seguida da reação de NO_2 nos sítios da Pt próximos ao BaO ou $Ba(OH)_2$;



c) Oxidação do NO a NO_2 , a dimerização do NO_2 a N_2O_4 no sítio de BaO ou $Ba(OH)_2$ para formar $Ba(NO_2)_2$ e $Ba(NO_3)_2$;



Além disso, o papel das espécies superficiais e *bulk* ainda é uma questão não resolvida. Recentemente, modelos de contração de núcleo foram propostos por TUTTLIES *et al.* (2004), MUNCRIEF *et al.* (2004) e OLSSON (2004). Nesses modelos, mais de uma camada superficial da partícula é considerada como reativa em relação à formação de nitrato, sendo que as limitações difusionais impedem que as espécies internas participem do processo de estocagem.

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

Dessa maneira, a regeneração do material resulta na formação de fendas e canais por toda a extensão da partícula, possibilitando o acesso ao carbonato de bário *bulk*, como ilustrado na Figura 2-11.

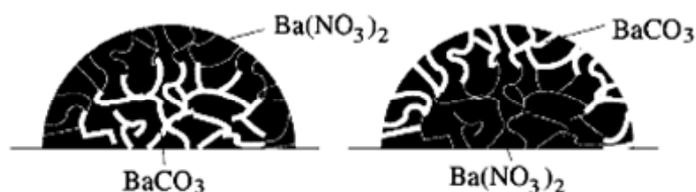


Figura 2-11 - Morfologia da partícula durante o processo de estocagem de NO_x (esquerda) e regeneração (direita) (TUTTILIES *et al.*, 2004).

PIACENTINI *et al.* (2005) estudaram a decomposição térmica das espécies envolvidas no armazenamento de NO_x em catalisadores Pt-Ba/ Al_2O_3 e verificaram a presença de BaO altamente disperso, presente principalmente em catalisadores com baixo teor de Ba (4,5%), o qual reage com NO_x formando nitrato de bário amorfo. Os autores verificaram que esse nitrato possui baixa estabilidade térmica, comparando-se com o nitrato de bário formado em amostras com maior teor de Ba, não sendo adequado para a estocagem de NO_x a temperaturas superiores a 300 °C.

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

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

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

Os resultados desse trabalho indicam que, não somente as fases presentes no catalisador, mas também a distribuição destas sobre a superfície, conduzem a diferentes capacidades de estocagem de NO_x . Segundo os autores, a fração de espécies contendo Ba que são ativas no processo de estocagem de NO_x depende do teor de Ba, resultando

numa curva do tipo vulcano, a partir da qual os autores verificaram que um teor de Ba da ordem de 17% alcança a máxima eficiência no armazenamento de NO_x e representa uma boa relação entre a atividade e a estabilidade das fases contendo Ba, como pode ser visto na Figura 2-12.

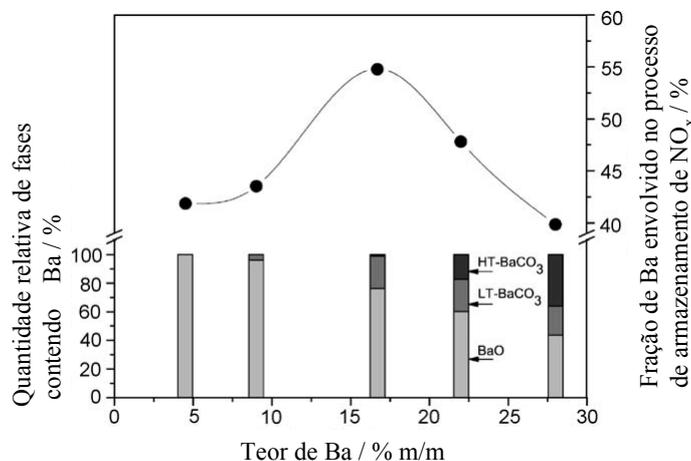


Figura 2-12 - Distribuição das fases e fração de bário envolvido no processo de armazenamento de NO_x (adaptado de PIACENTINI *et al.*, 2005).

Baixos teores de Ba resultam em uma quantidade reduzida de sítios LT- BaCO_3 ativos devido à alta dispersão e ao contato íntimo com o suporte, o que de fato leva à instabilidade da fase ativa de carbonato de bário durante a preparação do catalisador e formação de menos BaO ativo. A menor eficiência dos catalisadores com maior teor de Ba é sinalizada por uma maior concentração relativa de fase HT- BaCO_3 e um incremento na resistência à transferência de massa.

Ao estudarem catalisadores de Pt-Ba suportados em zircônia, PIACENTINI *et al.* (2007) observaram a liberação de NO na forma de um sinal definido, indicando a formação de uma fase uniforme de nitrato de bário durante o armazenamento de NO_x .

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

Os autores observaram também que o suporte influencia o comportamento de armazenamento de NO_x a partir de suas propriedades químicas e físicas. A influência das propriedades químicas seria mais pronunciada em baixos teores de Ba, tendo em vista que grande parte da superfície do suporte é livre de bário, enquanto que as

propriedades texturais tornam-se mais dominantes em teores maiores. A Figura 2-13 ilustra a relação entre o teor de bário e o tipo de suporte na capacidade armazenamento de NO_x .

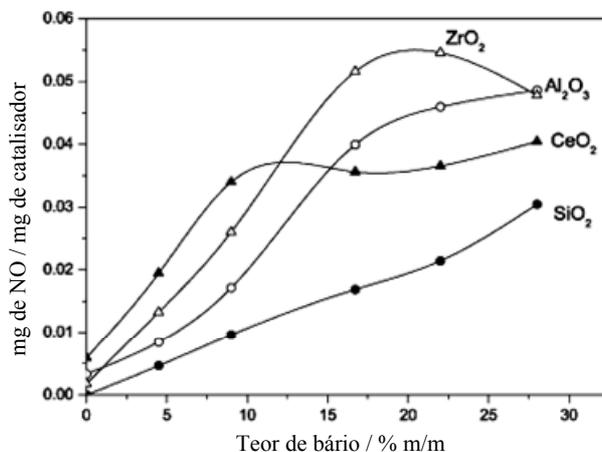


Figura 2-13 - Efeito do teor de bário e tipo de suporte na capacidade de armazenamento de NO_x (adaptado de PIACENTINI *et al.*, 2007).

SHIMIZU *et al.* (2008) investigaram por espectroscopia na região do infravermelho o efeito do suporte na formação e redução de nitratos. Para esses estudos foram utilizados como suportes alumina, magnésia, zircônia e sílica.

De um modo geral, processo de armazenamento de NO foi mais pronunciado quando se utilizou um fluxo de $\text{NO} + \text{O}_2$, em vez de um fluxo de NO_2 . De acordo com TAKEUCHI e MATSUMOTO (2004), o processo de armazenamento de NO se inicia com a oxidação de NO a NO_2 , seguido da adsorção no sítio de bário. Assim, presume-se que a oxidação do NO é uma etapa importante no processo, podendo estar relacionada com o processo de transformação de nitritos em nitratos (SEDLMAIR *et al.*, 2003, LIETTI *et al.*, 2001, FORZATTI *et al.*, 2006). Portanto, a oxidação dos nitritos poderia constituir um caminho preferencial, em detrimento da rota direta de formação de nitratos a partir da adsorção de NO_2 .

Segundo FORZATTI *et al.* (2006) o armazenamento de nitratos se inicia a partir da oxidação do NO na fase gás, seguindo-se então duas possíveis rotas: a primeira envolve o desproporcionamento do NO_2 nos sítios de bário, resultando na liberação de NO, enquanto a segunda rota envolve o armazenamento de NO_2 na forma de nitritos, seguido da oxidação a nitrato.

Os autores observaram que o armazenamento de nitratos segue a ordem inversa da força ácidas do suporte, a saber: $\text{MgO} > \text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$, conforme ilustrado na

Figura 2-14, que apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho, sendo observadas bandas características de nitratos mono e bidentados, entre 1650 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} .

Além disso, os autores analisaram a capacidade de redução dos nitratos, observando-se um comportamento inverso daquele observado no processo de armazenamento; isto é, a capacidade de redução é ditada pela força ácida. Esse comportamento já havia sido observado por YAZAWA *et al.* (2002) durante estudos de oxidação de propano, em que se verificou que a capacidade de oxidação está relacionada com o estado de oxidação do metal nobre, o qual está mais reduzido em suportes mais ácidos.

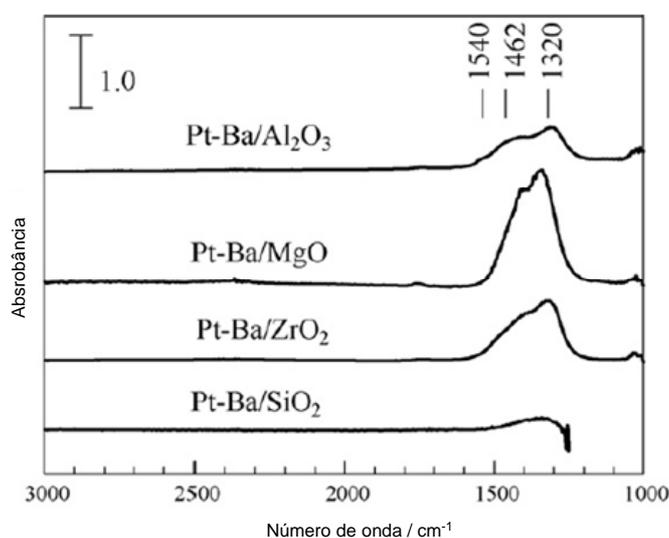


Figura 2-14 - Espectro de IV de espécies adsorvidas em catalisador Pt-Ba sob fluxo de NO/O_2 a 573 K (adaptado de FORZATTI *et al.*, 2006).

Recentemente, alguns trabalhos têm investigado a utilização de aditivos aos catalisadores NSR. Como exemplo, pode ser citado o trabalho de LI *et al.* (2010), no qual os autores avaliaram a adição de cobalto em catalisadores NSR e o efeito de um suporte misto de zircônia e alumina.

Foi observado que a adição de cobalto, embora aumente a capacidade de adsorção de NO, prejudica o processo de redução, principalmente em amostras com baixo teor de Pt. Além disso, a utilização de um suporte misto de Zr/Al promove uma interação mais fraca entre oxigênio e o metal nobre, favorecendo a formação de N_2 .

Além disso, outros pesquisadores têm avaliado a adição de K em catalisadores de Pt ou Pd suportados em alumina para a remoção de NO_x . PRINETTO e

colaboradores (2010) investigaram a adição de K ao sistema e verificaram que a presença deste metal favorece a formação de nitritos e nitratos.

Entretanto, observou-se também que a nas amostras com adição de K o processo de sinterização inerente desses catalisadores é mais intenso. Considera-se também que o uso em K em vez de Ba favorece a adsorção do NO. Por outro lado, o uso de Ba se mostra mais indicado para a redução com hidrocarbonetos (TAKEUCHI e MATSUMOTO, 2004.)

Os teores dos constituintes também influenciam o desempenho dos catalisadores. Essas características foram analisadas por SAITO e colaboradores (2010), que concluíram que teores mais elevados de Ba favorecem a formação de nitratos iônicos em detrimento da formação das espécies superficiais. Tais nitratos iônicos seriam mais eficientes no processo de *spillover* do NO e o teor mais elevado favoreceria a interação Pt-Ba. Por outro lado, o teor de Pt mais baixo favoreceria a dispersão do metal nobre, o que é favorável.

2.5.4 Caracterização do suporte

Dentre os inúmeros suportes óxidos, a zircônia tem recebido uma atenção especial devido a sua estabilidade em uma ampla faixa de temperaturas e a sua resistência ao envenenamento, sendo cada vez mais utilizada em várias aplicações, incluindo desde células combustíveis até sensores de gás (SRINAVASAN e DAVIS, 1992, SU e BELL, 1998, DANG *et al.*, 1995, MILLER e LAKSHMI, 1995).

As propriedades físico-químicas da zircônia, características estruturais e propriedades ácido-básicas a tornam um catalisador e um suporte atrativo para uma variedade de reações.

Adicionalmente, a zircônia é mais inerte quimicamente do que suportes clássicos, como a sílica e alumina, o que a torna um suporte atraente quando se utiliza etanol como redutor. Espera-se que a utilização desse suporte reduza a produção de aldeídos, normalmente observados quando se utiliza um suporte clássico de catalisadores automotivos, como a alumina. Sua extrema resistência térmica e alta densidade também podem ser vantajosas (SRINIVASAN e DAVIS, 1992, DANG *et al.*, 1995).

A superfície da zircônia contém grupos ácidos de Brønsted e Lewis, hidroxilas, além de pares coordenativamente insaturados $Zr^{4+}O^{2-}$. YAMAGUCHI *et al.* (1978)

consideram que existem dois tipos de hidroxila na superfície da zircônia e que as hidroxilas terminais são mais ativas do que as ligadas em ponte.

Segundo OKUMURA e NIWA (2002), a propriedade ácida ou básica do suporte induz uma modificação do estado de oxidação do Pd por meio de uma interação eletrônica entre Pd e a superfície do suporte. Tais interações foram observadas por XPS, como indicado pela Figura 2-15, observando-se o aumento da energia de ligação com o aumento da acidez dos suportes avaliados.

Os autores verificaram um comportamento particular para o caso do catalisador de paládio suportado em zircônia, no qual o paládio estaria estabilizado na forma Pd⁰. Tal comportamento foi justificado como sendo resultado de uma fraca interação entre o suporte e o metal. Conseqüentemente, a superfície do Pd não sofreria a influência da acidez do suporte, mantendo a espécie estabilizada na forma metálica, a qual é extremamente ativa na oxidação de hidrocarbonetos.

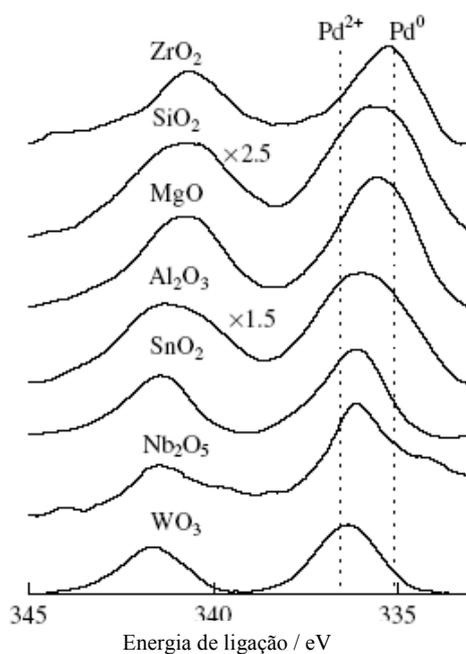


Figura 2-15 - Espectro de XPS de Pd 3d em catalisadores de Pd suportado em vários óxidos após calcinação sob fluxo de O₂ a 300 °C (adaptado de OKUMURA e NIWA, 2002)

2.5.5 Efeito da H₂O, CO₂ e contaminantes sobre os catalisadores NSR

Embora várias investigações estejam sendo conduzidas para os catalisadores NSR e vários modelos teóricos para o armazenamento de NO tenham sido

desenvolvidos (LIETI *et al.*, 2001, FRIDELL *et al.*, 1999, NOVA *et al.*, 2004, LIU e ANDERSON, 2004, SEDLMAIR *et al.*, 2003, PRINETTO *et al.*, 2001, SCHOLE *et al.*, 2007, SCHMITZ e BAIRD, 2002, BROQVIST *et al.*, 2005), ainda existem problemas não resolvidos, principalmente em relação à eliminação de enxofre do combustível.

Em relação ao efeito do enxofre sobre a capacidade de armazenamento de NO_x , TAKEUCHI e MATSUMOTO (2004) verificaram que a presença de enxofre no sistema provoca a formação de sulfato de bário, envenenando o catalisador, uma vez que tais espécies são muito estáveis. A Figura 2-16 ilustra o efeito do enxofre na conversão de NO_x .

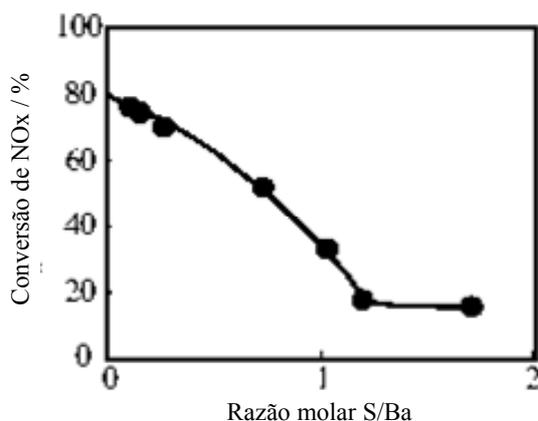


Figura 2-16 - Influência do enxofre na conversão de NO_x (adaptado de TAKEUCHI e MATSUMOTO, 2004).

A estabilidade do sulfato pode estar diretamente relacionada com a eletronegatividade dos metais utilizados como promotores. Como pode ser visto na Figura 2-17, apesar de o bário apresentar grande capacidade de converter hidrocarbonetos, como ele possui uma das menores eletronegatividades dentre os metais mais utilizados como armazenadores de NO_x , isso resulta na formação de um sulfato mais estável e conseqüentemente na redução da capacidade de armazenamento de NO_x e da conversão dos hidrocarbonetos.

A ligação deste componentes aos catalisadores causa desativação do catalisador e envolve a formação de um sulfato do metal alcalino-terroso responsável pelo processo de armazenamento de NO , o qual é termodinamicamente estável mesmo a altas temperaturas (ABDULHAMID *et al.*, 2006, ENGSTROM *et al.*, 1999). Além disso, a temperatura na qual a decomposição de tais sulfatos ocorre pode ser bem superior à temperatura na qual os nitratos são estáveis.

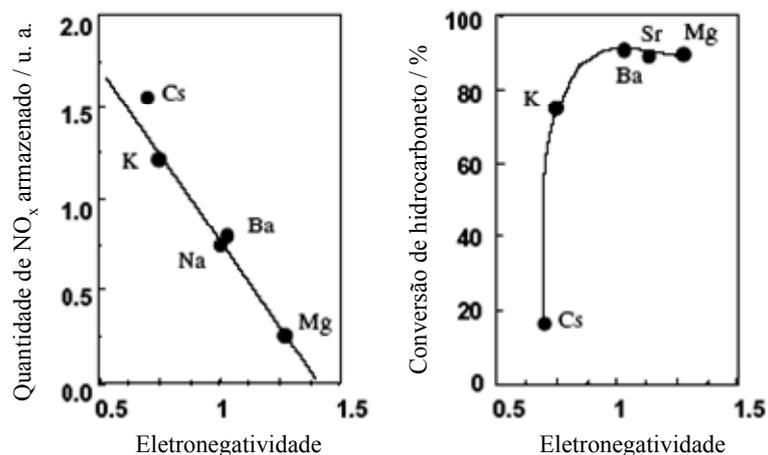


Figura 2-17 - Efeito dos promotores no armazenamento de NO_x e conversão de hidrocarbonetos (adaptado de TAKEUCHI e MATSUMOTO, 2004)

Para solucionar esse problema, vários métodos têm sido desenvolvidos. Dentre eles, a incorporação de ferro ao catalisador parece ser a alternativa mais prática e adequada. Entretanto, nos vários estudos realizados, as opiniões têm sido bastante divergentes. YAMAZAKI *et al.* (2001) sustentam a idéia de que o ferro reduz a temperatura de dessorção dos sulfatos.

Por outro lado, FANSON *et al.* (2003) indicam que os sítios de ferro são capazes de armazenar NO. Entretanto, HENDERSHOT *et al.* (2007) questionam tais proposições, indicando que a introdução de ferro não modifica de modo significativo a resistência do catalisador ao envenenamento por enxofre nem contribui de modo apreciável com o armazenamento de NO.

Em relação à capacidade de armazenamento de NO, alguns autores observaram até mesmo uma redução na capacidade de estocagem de NO após a introdução de ferro (HENDERSHOT *et al.*, 2003). De acordo com esses autores, a metodologia de preparação dos catalisadores influencia de maneira significativa a interação de cada componente.

Assim, o conhecimento das características individuais de cada material como função das condições de preparo constitui uma ferramenta útil para o desenvolvimento de catalisadores mais apropriados.

LUO *et al.* (2008) estudaram a interação entre Pt e Ba e o efeito da adição de Fe em catalisadores Pt-Ba/Al₂O₃ preparados por impregnação ao ponto úmido. Os autores utilizaram nas preparações nitratos de bário e ferro, estabelecendo um comparativo entre

os perfis de decomposição por termogravimetria (DTG) das amostras de nitrato de ferro e da amostra preparada por co-impregnação com os dois nitratos, conforme apresentado na Figura 2-18.

Observou-se perda de massa entre 100 e 400 °C, atribuída à decomposição do nitrato de ferro, enquanto que entre 450 e 600 °C foi observada a decomposição do nitrato de bário. Quando comparado com o perfil de DTG da amostra Ba/Al₂O₃, os autores verificaram o desaparecimento da região característica do nitrato altamente disperso, indicando que a introdução de ferro inibe a dispersão das espécies de bário.

Em relação à capacidade de armazenamento de NO, os autores observaram que, para as amostras Ba/Al₂O₃, quando se utilizam mais etapas de impregnação de bário, consegue-se também estocar mais NO, uma vez que a impregnação de bário em etapas sucessivas promove uma melhor dispersão. De modo surpreendente, os autores observaram que as amostras contendo ferro foram capazes de armazenar mais NO, a despeito do fato de que o ferro promove a aglomeração do bário.

A fim de elucidar esse comportamento, os autores realizaram uma análise de difração de raios-X das amostras após o armazenamento de NO e verificaram reflexões características de nitratos de bário e uma redução nas reflexões características do aluminato de bário.

Por isso, os autores indicam que o ferro não participa de modo direto do processo de armazenamento, mas promove a mobilidade do NO até os sítios *bulk* de aluminato de bário. Esse comportamento é semelhante ao observado por DECKER e KLABUNDE (1996) acerca do efeito positivo do ferro sobre óxidos de metais alcalino-terrosos utilizados como adsorventes de toxinas.

No caso de contaminação por fósforo, GALISTEO *et al.* (2008) avaliaram a influência deste contaminante sobre a capacidade de armazenamento de NO_x em um catalisador Pt-Ba/Al₂O₃ a partir da impregnação de diferentes quantidades de fósforo, numa faixa de razão atômica P/Ba entre 0,01 e 0,7. Embora essa metodologia de incorporação seja bem simples, ela parece ser apropriada para descrever o processo de desativação de catalisadores (LARESE *et al.*, 2004, 2006).

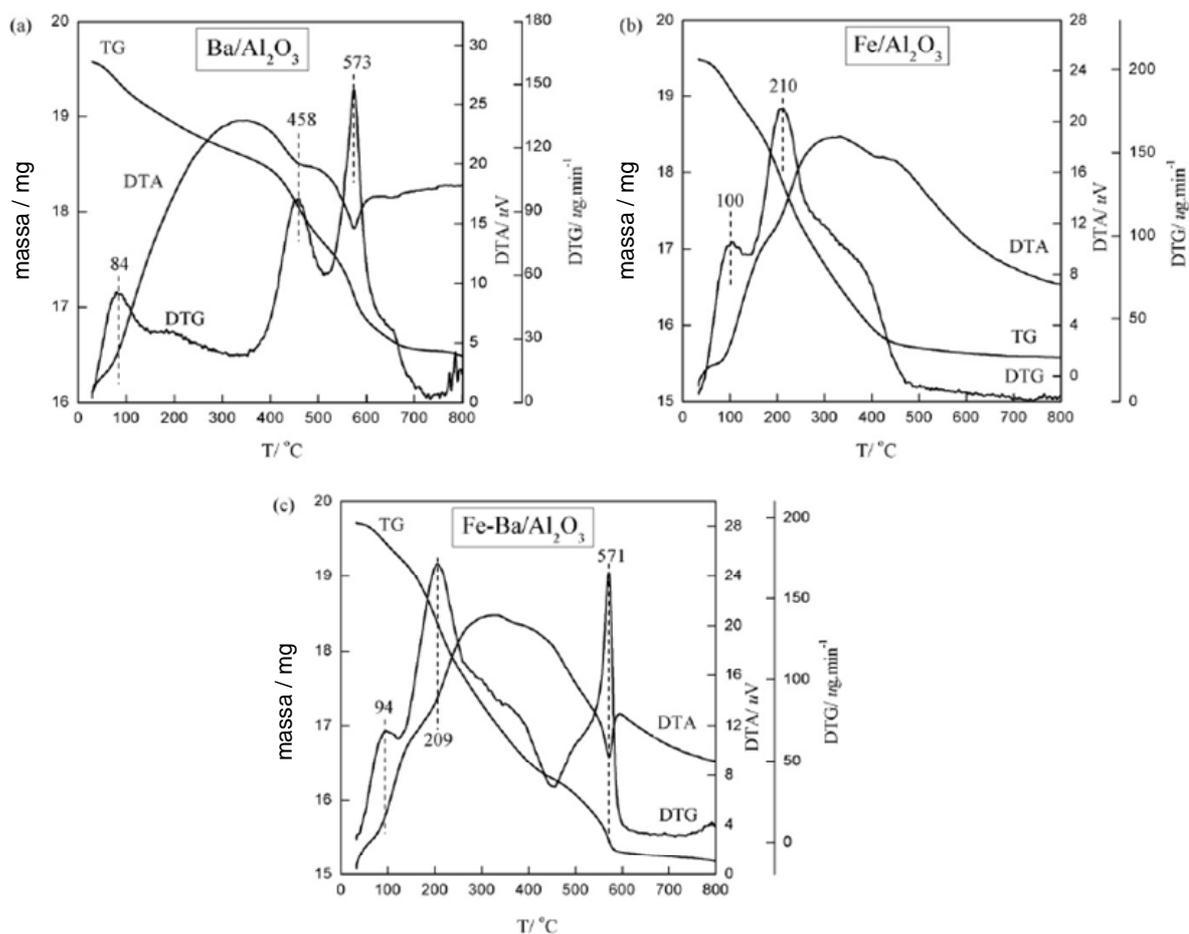


Figura 2-18 - Perfis de TG/DTA para os precursores: (a) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ impregnado em alumina; (b) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ co-impregnados em Al_2O_3 ; (c) após a primeira etapa da impregnação de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ em alumina na preparação em duas etapas de impregnação (adaptado de LUO *et al.*, 2008).

Os autores observaram por difração de raios-X que, a partir da razão P/Ba 0,3, as reflexões no espectro características do BaCO_3 (espécies essas responsáveis pelo armazenamento de NO) foram menos intensas do que na amostra isenta de fósforo, conforme ilustrado pela Figura 2-19. Além disso, analisando as amostras por XPS, os autores observaram que nas amostras com razão P/Ba igual a 0,05 ocorre redução na quantidade de carbonatos superficiais, indicando que a partir de um teor inferior ao constatado pela difração de raios-X já se observa a interferência do fósforo.

A disparidade entre os resultados das análises se deve ao fato de que, enquanto a difração de raios-X apresenta um resultado da amostra de forma global, a análise de XPS retrata o que ocorre na superfície. Considerando o fato de que o acesso aos carbonatos *bulk* pelo NO é dificultado por limitações difusionais e que a concentração destes na superfície é afetada de modo mais pronunciado, verifica-se que pequenos

teores de fósforo são suficientes para alterar a disponibilidade das espécies responsáveis pelo armazenamento de NO.

Outra possível causa para a redução da quantidade de carbonatos é que, durante o processo de impregnação da solução de fósforo, poderia ocorrer a dissolução parcial das espécies de bário.

Uma série de estudos tem sido dedicada ao entendimento dos mecanismos que regem o armazenamento de NO_x e a regeneração dos sítios envolvidos nesse processo. Entretanto, as condições de teste nos diversos trabalhos variam de maneira significativa.

Nesse ponto, o efeito da inclusão de água e/ou CO₂ na corrente reacional é uma das maiores causas de discordância. No entanto, há o consenso geral de que individualmente cada componente afeta negativamente o sistema, enquanto que a adição de H₂O a uma corrente contendo CO₂ melhora ou piora o desempenho do processo, de acordo com as condições de análise (BALCON *et al.*, 1999, RODRIGUES *et al.*, 2001, AMBERNTSSON *et al.*, 2001, LIETTI *et al.*, 2001, TOOPS *et al.*, 2003, EPLING *et al.*, 2003, KIM *et al.*, 2005, TOOPS *et al.*, 2005, HENDERSHOT *et al.*, 2006, SZANYI *et al.*, 2007, BROQVIST *et al.*, 2005, NOVA *et al.*, 2002).

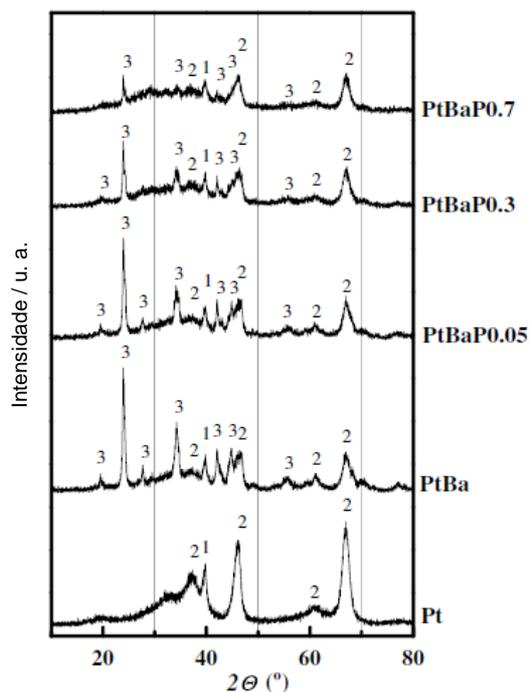


Figura 2-19 - Difratomogramas das amostras Pt, Pt-Ba e Pt-BaP_x (x=0,05-0,7). Reflexões de Pt (1) (JCPDS 10425), alumina (2) (JCPDS 4802) e BaCO₃ (3) (JCPDS 41373) (adaptado de GALISTEO *et al.*, 2008).

De modo geral, as modificações induzidas pela presença da água são as seguintes: bloqueio dos sítios de adsorção devido à formação de hidroxilas, mudanças

na morfologia das partículas de bário devido ao favorecimento da formação de partículas de nitrato com características *bulk* a partir das espécies altamente dispersas e favorecimento da formação de hidróxido de bário, considerado menos ativo para o armazenamento de NO.

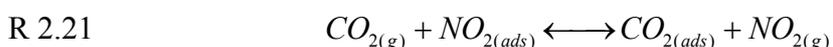
No caso do CO₂, seu efeito negativo é atribuído ao favorecimento da formação de carbonatos com maior estabilidade térmica.

EPLING *et al.* (2008) estudaram o processo de formação e a estabilidade do carbonato em catalisador Pt-Ba/ γ -Al₂O₃. A partir da análise por espectroscopia na região do infravermelho, após a exposição da amostra a CO₂ entre 27 e 400 °C observou-se que a banda em 1448 cm⁻¹ permaneceu praticamente inalterada, sendo que essa banda está associada ao carbonato de bário com características *bulk* (FROLA *et al.*, 2007).

Durante o aquecimento pode estar acontecendo simultaneamente a formação de carbonatos monodentados e a redução na quantidade de carbonatos bidentados. Como as espécies monodentadas são mais estáveis, isso explicaria a presença de carbonatos com características *bulk*.

Os autores avaliaram o efeito da água sobre as espécies superficiais carbonatadas. No caso dos experimentos realizados a 27 °C, os autores não observaram mudanças significativas, exceto uma pequena mudança na intensidade da banda correspondente aos bicarbonatos, uma vez que nessas condições haveria uma competição entre água e CO₂ pelas hidroxilas superficiais. Entretanto, quando a amostra foi aquecida a 137 °C, os autores observaram um aumento da intensidade da banda relativa aos carbonatos *bulk*.

BALCON *et al.* (1999) avaliaram o efeito da presença de CO₂ na liberação de NO_x adsorvido durante o estudo de catalisadores de Pt e Rh promovidos por bário, suportados em monolito recoberto por alumina. A presença de CO₂ seria responsável por uma perda progressiva na capacidade de estocagem do NO_x, devido à formação de carbonatos superficiais. Os autores propuseram que, na presença de CO₂, estabelece-se o equilíbrio descrito pela Reação R 2.21, sugerindo uma competição pela estocagem entre CO₂ e NO₂ por um único tipo de sítio (EPLING *et al.*, 2004, AMBERNTSSON *et al.*, 2001).



OLSSON *et al.* (2004) avaliaram a influência da composição gasosa quanto à formação de NO₂ e à redução de NO_x em catalisadores Pt/Al₂O₃ e observaram que para todos os catalisadores a água inibe a reação de oxidação do NO a NO₂. De acordo com os autores, a adição de água no sistema promove a liberação de NO adsorvido, provocando uma redução no nível de NO₂, que, mesmo após a eliminação da água do sistema, não retorna à concentração inicial.

2.5.6 Estudos sobre a redução de NO e o uso de etanol como redutor

UEDA e HARUTA (1999) desenvolveram um estudo sobre a redução de NO sobre catalisadores de ouro utilizando diversos tipos de redutores. No caso dos catalisadores clássicos de Rh suportado em alumina, sabe-se que a redução com CO se processa acima de 123 °C (KOBYLINSKY e TAYLOR, 1974, MURAKAMI e FUJITANI, 1986). Entretanto, os autores observaram uma boa atividade para o catalisador a temperaturas mais baixas. Nessas condições, os catalisadores clássicos resultariam na formação preferencial de N₂O, enquanto nos catalisadores de ouro foi observada a formação de N₂ a partir de 27 °C.

Quando se utiliza CO como redutor, a atividade catalítica apresenta uma relação direta com a força de inibição do próprio CO, uma vez que este se liga fortemente com a maioria dos metais nobres (SHINJOH *et al.*, 1987). No caso dos catalisadores de ouro, essa ligação é mais fraca, o que ajuda a compreender o melhor desempenho até mesmo a temperaturas mais baixas (BOCUZI *et al.*, 1997).

MUNCRIEF *et al.* (2004) desenvolveram um estudo cinético sobre o catalisador Pt-Ba/Al₂O₃ e propuseram um modelo cinético capaz de prever tanto a oxidação do NO como as limitações envolvidas no processo de armazenamento de NO. Os testes catalíticos foram realizados com cargas compostas por uma corrente de 5% de O₂ e 500 ppm de NO, variando-se apenas a quantidade de redutor na condição de armazenamento e redução, utilizando nessas condições 0,1 e 2% de C₃H₆, respectivamente.

Durante os testes, os autores observaram que, abaixo de 200 °C e acima de 400 °C, a conversão de NO foi reduzida de modo apreciável. No caso da temperatura mais baixa, isso se deve ao fato de que nessas condições não ocorre a ignição do redutor, fazendo com que o oxigênio permaneça adsorvido e conseqüentemente a platina esteja oxidada, o que compromete a dissociação do NO. No caso da temperatura mais elevada, o desempenho é comprometido devido à decomposição do nitrato de bário.

A fim de compreender melhor a cinética, os autores avaliaram o comportamento do armazenamento de NOx como função da temperatura para diversos tempos de armazenamento, conforme apresentado na Figura 2-20. De modo geral, passados 10 minutos de armazenamento, surgem dois pontos de máximo: um a temperatura ambiente e outro acima de 200 °C. Cada máximo se apresenta mais proeminente, à medida que o tempo de exposição aumenta.

Com base nesses resultados, os autores propuseram a existência de efeitos de transporte, termodinâmicos, cinéticos e até a existência de mais de um sítio envolvido no processo de armazenamento. Segundo os autores, em curtos tempos de exposição esses efeitos seriam decorrentes principalmente de limitações para a transferência de massa, conforme observado também por HUANG *et al.* (2001).

Por outro lado, o efeito da temperatura em tempos de exposição maiores indicaria a existência de efeitos cinéticos e termodinâmicos: a temperaturas mais baixas do que a de máximo armazenamento, o processo seria limitado cineticamente pela baixa temperatura; acima dessa temperatura, ocorreria a decomposição do nitrato.

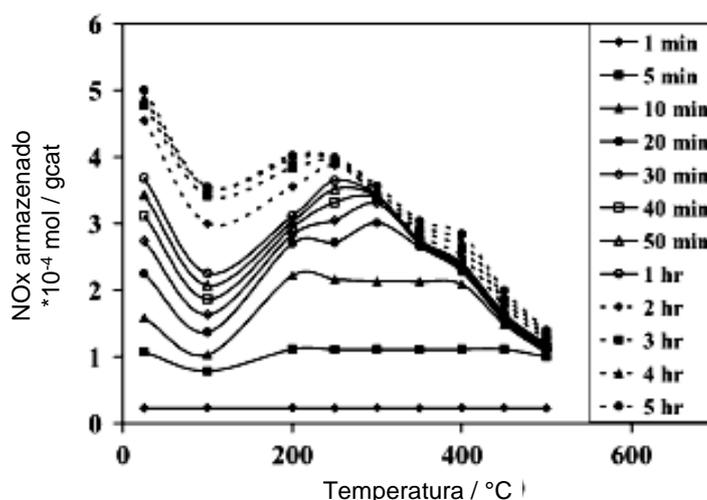
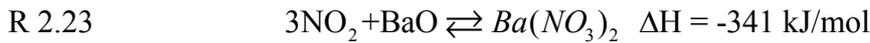
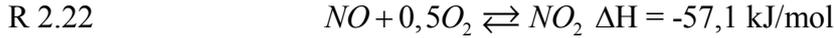


Figura 2-20 - Quantidade de NOx armazenada em catalisador Pt/BaO/Al₂O₃ em função da temperatura para diversos tempos de armazenamento (adaptado de MUNCRIEF *et al.*, 2004).

Em relação à suposta existência de limitação cinética, os autores admitem que a oxidação do NO seja a etapa que controla o processo. Assim como em trabalhos de outros autores (RODRIGUES *et al.*, 2001, OLSSON *et al.*, 1999), observou-se que a taxa de oxidação de NO é máxima a 300 °C. Desse modo, a temperaturas mais baixas esse processo seria limitado cineticamente. No caso do máximo localizado a

temperatura ambiente, é provável que ocorra a adsorção de NO na alumina (PRINETTO *et al.*, 2001), formação de nitrito de bário (MAHZOUL *et al.*, 1999) ou até a adsorção de NO na platina (LI *et al.*, 2003).

A fim de investigar o armazenamento de NO, os autores propuseram um modelo para simular esse processo, considerando que o armazenamento de NO se dá a partir do desproporcionamento do NO₂, descrito pelas Reações R 2.22 e R 2.23:



Nesse caso, o balanço material pode ser escrito como:

$$\text{E 2.1} \quad \left(\frac{u_G P_T}{RT \rho_c} \right) \frac{dy_i}{dz} = \sum v_{ij} r_j$$

onde r_j é a taxa da reação j , v_{ij} é o coeficiente estequiométrico do componente i na reação j , ρ_c é a densidade do leito catalítico, P_T é a pressão total, u_G é a velocidade superficial, y_i é a fração molar do componente e z a posição axial ao longo do reator.

Os autores admitiram que a oxidação do NO segue as seguintes etapas:



As Reações R 2.24 e R 2.25 correspondem à adsorção dos reagentes, enquanto que as Reações R 2.26 a R 2.28 correspondem aos dois possíveis caminhos da reação. A Reação R 2.26 admite uma expressão cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood (LH) (Equação E 2.2), enquanto que a Reação R 2.28 corresponde a uma expressão do tipo Eley-Rideal (ER) (Equação E 2.3). Essas expressões podem ser escritas na forma:

$$\text{E 2.2} \quad r1 = k_{LH}(T)P_{NO} \left(\frac{K_{NO} \sqrt{K_{O_2} P_{O_2}}}{(1 + \sqrt{K_{O_2} P_{O_2}} + K_{NO} P_{NO} + K_{NO_2} P_{NO_2})^2} \right) \left[1 - \left(\frac{1}{K_{e1}(T)} \right) \left(\frac{P_{NO_2}}{P_{NO} P_{O_2}^{0.5}} \right) \right]$$

$$E 2.3 \quad r_1 = k_{ER}(T)P_{NO} \left(\frac{\sqrt{K_{O_2} P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_{O_2} P_{O_2}}} \right) \left[1 - \left(\frac{1}{Ke_1(T)} \right) \left(\frac{P_{NO_2}}{P_{NO} P_{O_2}^{0.5}} \right) \right]$$

Além disso, a constante global de equilíbrio pode ser dada em cada caso na forma:

$$E 2.4 \quad Ke_1(T) = \frac{k_{-LH}(T)K_{NO_2}(T)}{k_{LH}(T)K_{NO}(T)K_{O_2}^T(T)}$$

$$E 2.5 \quad Ke_1(T) = \frac{k_{-ER}(T)}{k_{ER}(T)K_{O_2}^{0.5}(T)}$$

Os resultados após a estimação dos parâmetros são apresentados na Figura 2-21, indicando um bom ajuste e a boa capacidade de representar o comportamento da conversão de NO.

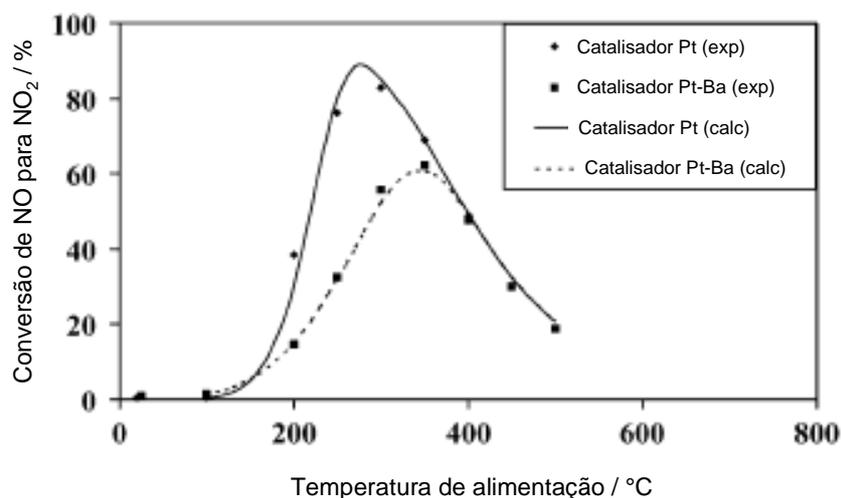


Figura 2-21 - Comparação entre valores medidos e calculados da conversão de NO a NO₂ nos catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/BaO/Al₂O₃ (adaptado de MUNCRIEF *et al.*, 2004)

HENDERSHOT *et al.* (2006) desenvolveram um estudo com o auxílio de um aparato que permite a coleta de grande quantidade de dados experimentais (*high-throughput*) para avaliar o desempenho de um catalisador NSR, como função da composição do catalisador e das composições gasosas.

Para tal estudo foram avaliados os teores de Pt, Ba e Fe, além da influência do tempo total de cada ciclo armazenamento-redução e a razão entre o tempo de armazenamento e o tempo total de ciclo. Para descrever o desempenho, foram propostos

dois modelos empíricos que levam em consideração o tempo total de ciclo e a fração do ciclo em condição de armazenamento (LF).

Em relação ao efeito do tempo total de ciclo e à fração do ciclo em condições de armazenamento, os autores observaram que, para um valor fixo de LF, a máxima conversão de NO foi alcançada em um tempo de ciclo intermediário. Esse resultado é semelhante ao observado por HAN *et al.* (2001) e KABIN *et al.* (2004). Um fator que limita o aumento da fase LF é a taxa de redução dos nitratos. Como o tempo para redução dos nitratos não é suficientemente longo para a redução completa do NO armazenado na forma de nitrato, cada vez menos sítios de armazenamento estariam disponíveis, o que provocaria uma perda contínua de desempenho.

Para contornar esse problema, as alternativas seriam aumentar a taxa de redução ou então aumentar a quantidade de agente redutor. No caso do aumento da quantidade de agente redutor, isso poderia resultar numa condição de operação em que a fase LF é cada vez menor, o que contraria o objetivo de reduzir o consumo de combustíveis já que a queima é mais eficiente em condições LF. A Figura 2-22 ilustra a relação entre LF e o tempo total de ciclo sobre a conversão de NO_x.

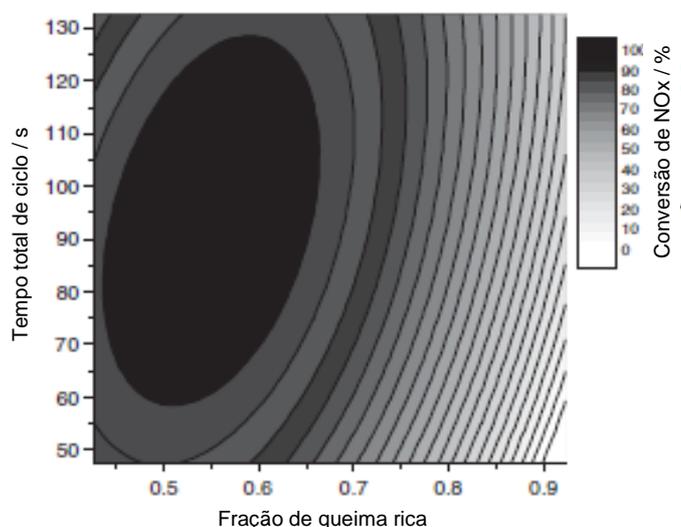


Figura 2-22 - Conversão de NO_x para um catalisador 0,5Pt/7,5Ba/2,5Fe como função do tempo total de ciclo e LF (adaptado de HENDERSHOT *et al.*, 2006).

Em relação ao aumento da taxa de redução a partir da mudança da composição do catalisador, a forma mais direta seria modificar o componente ativo ou introduzir um novo componente capaz de proporcionar maior capacidade de redução, o que normalmente resulta num maior custo do material.

Analisando todos os catalisadores, os autores observaram que as maiores conversões de NO_x foram alcançadas para um teor de Pt acima de 0,5% e bário acima de 7,5%, sendo que existe um teor ótimo de Pt, dependente diretamente do teor de bário. Em relação à adição de ferro, foi observado que seu efeito é o de aumentar a região de completa conversão de NO. A adição de ferro não aumentou só a conversão do catalisador Pt/Ba, mas também das amostras Pt/Fe e Ba/Fe. Os autores admitem que o ferro possa armazenar NO na forma de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, quando combinado com Pt, e como um catalisador de oxidação e redução, quando combinado com bário.

No trabalho de VIEIRA (2008) foi realizada a redução de NO por etanol em catalisador Pd/ZrO₂ promovido por bário, avaliando-se a influência da composição gasosa e temperatura de reação sobre o desempenho do catalisador. Foram realizados testes com excesso de redutor e também com a presença de oxigênio no meio reacional. Verificou-se que a carga com excesso de redutor foi a que apresentou melhores resultados, com redução total do NO a N₂ a partir de 300 °C.

Além disso, outro ponto a ser destacado é o efeito promotor do bário, resultando em um aumento significativo de seletividade a N₂, quando se comparam as amostras contendo apenas paládio.

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

Em relação ao efeito da adição de O₂, observou-se que a presença desse componente prejudica sensivelmente o processo de redução de NO_x , uma vez que nessas condições o agente redutor sofre preferencialmente oxidação total, reduzindo a quantidade de redutor disponível.

Entretanto, o autor sugere que pode ser utilizado O₂ em pequena quantidade, a fim de que a formação de metano seja reduzida, favorecendo assim a formação de CO₂, tendo em vista que o CH₄ é muito mais nocivo do que o CO₂ no tocante ao efeito estufa.

A complexidade das reações de NO com moléculas orgânicas se deve à complexidade inerente da química desse tipo de molécula. Para melhor entender essas questões, uma série de pontos devem ser avaliados. De que maneira a presença de moléculas orgânicas influencia a adsorção de NO e vice-versa? Quais são os possíveis produtos nitrogenados e como a natureza desses compostos orgânicos interfere na formação desses produtos? Como é influenciada a seletividade dos produtos

nitrogenados com a variação da razão NO/orgânicos, tratamento térmico das moléculas orgânicas e natureza da fase ativa? As rotas de reação são alteradas na presença de moléculas orgânicas oxigenadas?

Até hoje, a maioria dos estudos a respeito da redução de NO_x tem enfatizado a utilização de moléculas redutoras como H₂, CO, NH₃ e hidrocarbonetos não oxigenados, principalmente C₃H₈ e C₃H₆. Entretanto, as moléculas orgânicas têm despertado interesse cada vez maior como redutores de NO, mas ainda são poucos os trabalhos dedicados a esse tipo de estudo, sendo os principais listados na Tabela 2-5.

Tabela 2-5 - Estudos envolvendo NO e moléculas orgânicas

Estudo realizado	Referência
NO/CH ₄ em Pd(110)	VESECKY <i>et al.</i> , (1996)
NO/CH ₄ em Mo(110)	CHAN <i>et al.</i> , (2002)
C ₂ H ₄ em Rh-CeO _x (111)	MULLINS e ZHANG (2001)
C ₂ H ₄ em Pt(332)	HU e GRIFFITHS (2007a)
CH ₃ OH em Pt(332)	HU e GRIFFITHS (2007b)
¹³ C ₂ H ₅ OH em Pt(332)	HU e GRIFFITHS (2007c)
C ₆ H ₆ em Pt(332)	HU e GRIFFITHS (2008)

No que diz respeito à adsorção de etanol sobre superfícies de Pt, existem apenas alguns trabalhos, limitados ao estudo de interação com as superfícies Pt(111) e Pt(331), conforme apresentado na Tabela 2-6.

De um modo geral, é consenso que etanol se adsorve molecularmente a 100 K em Pt(111), que essa interação se dá predominantemente a partir do átomo de oxigênio da hidroxila e que a decomposição da molécula ocorre em etapas que são controladas principalmente pela estrutura da platina.

Não há um consenso geral quanto à extensão da decomposição do etanol, mas se acredita que ela se inicia com a cisão da ligação O-H e H-C (α -C), enquanto que as cisões das ligações C-C e H-C (β -C) ocorrem a temperaturas mais elevadas.

Tabela 2-6 - Estudos sobre o comportamento do etanol em superfícies metálicas.

AUTORES	ESTUDO
LEE <i>et al.</i> , (2004)	Análise por XPS da química de etanol em superfície de Pt(111)
ALCALA <i>et al.</i> (2003)	Estudos de DFT da clivagem da ligação C-C e C-O de derivados de etanol em Pt(111)
CONG <i>et al.</i> (1998)	Cisão da ligação C-C a baixas temperaturas sobre Pt(331)
VESSELLI <i>et al.</i> (2005)	Modelagem da decomposição de etanol em Pt(111)
SEXTON <i>et al.</i> (1982)	Decomposição de álcool C ₁ -C ₄ em superfícies Pt(111)
RAJUMON <i>et al.</i> (1998)	Quimissorção de etanol em Pt(111)
PANJA <i>et al.</i> (1998)	Adsorção de metano, etanol e água em ligas Pt-Sn

A Figura 2-23 apresenta as energias necessárias para as possíveis quebras de ligações da molécula de etanol.

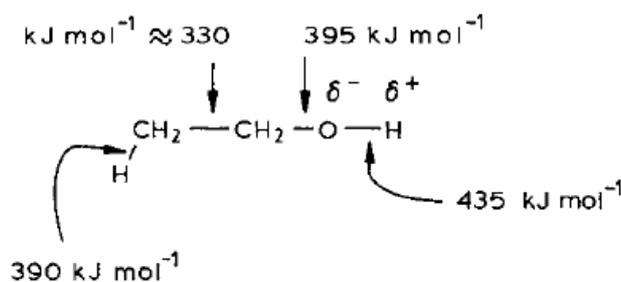


Figura 2-23 - Energias envolvidas na quebra das ligações da molécula de etanol (IDRISS, 2004).

No trabalho de DAVIDSON *et al.* (2001), acerca do mecanismo de decomposição catalítica do etanol em catalisador Pd/Al₂O₃, observou-se que, após a injeção de um pulso de etanol no catalisador fresco, ocorre a formação de etanal. Além disso, a baixas temperaturas (100 °C) ocorreu a retenção de CO na superfície, causando desativação no catalisador, tendo em vista que, após a injeção de um segundo pulso de

etanol, metano foi observado em quantidades bem reduzidas (redução da formação de metano de 86%).

Esse efeito do CO estaria relacionado à forte interação entre essa molécula e os sítios de paládio e ao efeito da clivagem da ligação C-C na etapa de descarbonilação. Além disso, foi observado pelos autores que a faixa mais adequada para a decomposição do etanol está compreendida entre 190 e 230 °C, acima da qual se observa a formação de etileno e até mesmo dietil éter.

As reações de decomposição superficial do etanol são descritas na Figura 2-24. O esquema apresenta as seguintes etapas: adsorção do etanol (*a*) e formação do etóxido (*b*), ocorrendo principalmente sobre Pd (111). No caso do etanal, este apresenta sensibilidade estrutural. Sobre Pd(110), etóxido perde hidrogênio posteriormente para formar η -acetil (I), via II (etapas *c*, *g*, *q*, *r*) ou via III (etapas *c*, *g*, *h*, *p*, *r*), sem a dessorção do etanal não reagido (etapa *s*).

Sobre Pd (111) a espécie II é estável a 27 °C, ocorrendo acima dessa temperatura descarbonilação (etapas *r* e *e*) e a dessorção de etanal (etapa *s*), sendo essas etapas competitivas (DAVIS e BARTEAU, 1989). Entretanto, o modo de descarbonilação depende das estruturas, ocorrendo a clivagem do β -hidrogênio sobre Pd(111), o que não se observou sobre Pd(110). Sobre Pd(111), etanal perderia dois hidrogênios adicionais (etapas *h* e *i*), resultando na formação do ceteno correspondente, que permanece adsorvido (IV), o qual posteriormente sofre a clivagem C-C para formar metileno superficial (etapa *j*).

Sobre Pd(111) e paládio microcristalino suportado, etanal passa por um rápido processo de coqueamento, com perda de atividade catalítica presumidamente pela seqüência de desidrogenação das etapas *g* e *l*. Efeitos similares têm sido reportados na reação de furfural sobre paládio (SING *et al.*, 1980).

No trabalho de IDRIS (2004), a respeito das reações de etanol sobre superfícies de metais nobres suportados em óxido de cério, verificou-se que a desidrogenação do etanol é facilitada na presença de Pt ou Pd e que a elevada temperatura pode resultar na formação de crotonaldeído. Ao contrário, na presença de Rh foram detectadas quantidades bem reduzidas de acetaldeído, enquanto que a formação de CO foi mais pronunciada. Isso indica a tendência do Rh quebrar a ligação C-C no etanol, enquanto que a presença de um segundo metal, com características hidrogenantes (tal como Pd), resultaria na formação de metano.

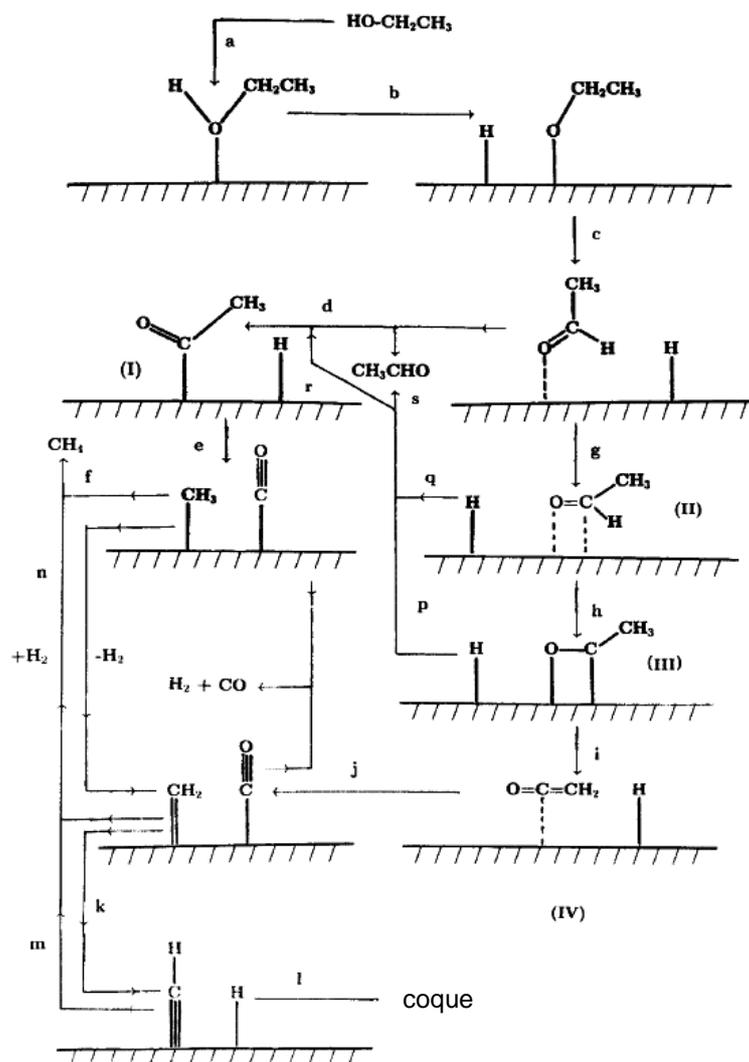


Figura 2-24 - Reações de decomposição de etanol e etanal (adaptado de DAVIDSON *et al.*, 2001).

As diferenças entre os esquemas de reação do etanol, de acordo com a fase ativa, são apresentadas na Figura 2-25. De um modo geral, a geração de hidrogênio envolve duas etapas principais. A primeira etapa envolve a quebra da ligação C-C e o Rh se apresenta como um metal adequado para essa tarefa. A segunda etapa envolve a oxidação do CO a CO₂. Embora o autor tenha observado atividade para os catalisadores de ouro, ele não se apresenta como a melhor alternativa, uma vez que é necessária alta temperatura para a formação de quantidades apreciáveis de hidrogênio, sendo então o catalisador de Pt o mais apropriado.

Outros autores também sustentam a existência de diferentes rotas para a decomposição e oxidação do etanol, seja por descarbonilação ou via espécies acetato

(BOWKER *et al.*, 1997). Tais rotas foram confirmadas por XPS (HOLROYD *et al.*, 1999).

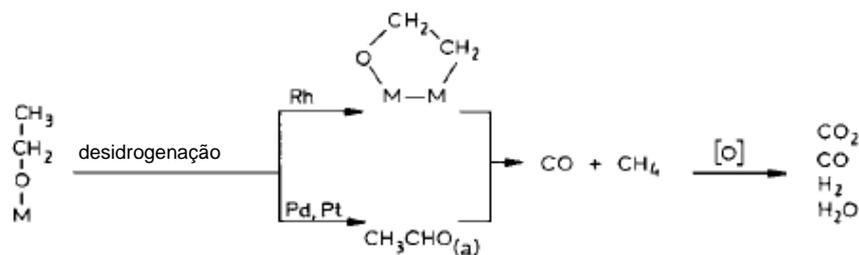


Figura 2-25 - Diferentes rotas para o etanol em catalisadores de Rh, Pd e Pt (adaptado de IDRIS, 2004).

A adição de etanol à gasolina permite maior controle da poluição do ar, uma vez que ele é um combustível renovável. Entretanto, existem alguns problemas associados com o etanol em relação à emissão de pequenas quantidades de aldeídos e até mesmo álcool não queimado. Além disso, a utilização de etanol em motores de combustão interna aumenta a quantidade de oxigênio no gás de exaustão, prejudicando o processo de redução de NO (NAGARAJAN *et al.*, 2009).

KAGI *et al.* (2002) avaliaram o efeito da adição de aditivos à gasolina sobre a emissão de poluentes e verificaram que a adição de oxigenados (como é o caso do etanol) promovem redução da emissão de CO, CO_2 e NO. Além disso, foi verificado que, quanto menor a razão C/H, melhor é a redução na emissão desses poluentes.

Dentre os vários estudos a respeito da utilização de etanol para a redução de NO por etanol, podem ser citados os trabalhos de MIYADERA *et al.* (1997) que observaram a formação de uma grande variedade de compostos nitrogenados (N_2O , NH_3 , CH_3CN e HCN). Pode ser citado também o trabalho de DONG *et al.* (2008) num sistema composto por $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Pt}/\text{TiO}_2 + \text{Cu}/\text{TiO}_2$, no qual se observou conversão de NO em torno de 90% entre 350 e 450 °C, sendo que a conversão é função da quantidade de etanol admitido no sistema. O aumento da quantidade de etanol também provoca um aumento da formação de CO.

No trabalho de NAGARAJAN *et al.* (2009) sobre a redução de óxido nítrico por etanol em superfícies de paládio, os autores observaram inicialmente a probabilidade de choque de NO e O_2 com a superfície e verificaram uma maior probabilidade para o NO. A probabilidade de choque decresce de modo acentuado com o aumento da temperatura.

Além disso, os autores observaram uma probabilidade de dissociação de O_2 de 0,32, enquanto NO se adsorve molecularmente e com baixa probabilidade (JONES,

1999, SHARPE e BOWKER, 1996), reflexo das energias de dissociação de O₂ (498 kJ/mol) e NO (598,3 kJ/mol) (SCHIMICK *et al.*, 1982, BLANKSBY e ELLISON, 2003).

Observou-se ainda que a adsorção do etanol possui probabilidade de choque de 0,04, indicando uma fraca interação. Esse comportamento pode ser bem diferente, a depender do plano exposto. No caso do Pd(110), observou-se uma probabilidade de choque em torno de 0,30 (BOWKER *et al.*, 1997, HOLROYD *et al.*, 1999).

Os autores analisaram a formação de produtos a 327 °C com diferentes razões etanol:NO e observaram que a dissociação do NO aumenta com o aumento do teor de etanol, favorecendo a formação de N₂ e CO₂. Os autores atribuíram esse comportamento a um efeito sinérgico entre NO e etanol, sendo a superfície enriquecida com oxigênio proveniente da dissociação do NO, o qual reagiria com o etanol, sendo então os sítios regenerados para a adsorção de mais moléculas de NO.

Verificou-se também que a adição de oxigênio promove a oxidação do etanol. Enquanto uma mistura 1:1 etanol-O₂ resulta numa redução de 50% na quantidade de etanol, pode-se alcançar 80% para uma mistura 1:4. Além disso, verificou-se que a adição de O₂ em grande quantidade acelera de modo significativo a oxidação.

Foi observado também que a adsorção de etanol em superfícies recobertas por oxigênio é desprezível a 273 °C, sendo observado o mesmo comportamento para misturas etanol-NO. No entanto, na faixa 277-327 °C verificou-se um aumento na probabilidade de choque do etanol na presença de O₂, NO ou mistura NO+O₂. Assim, seria possível reduzir NO a N₂ mesmo na presença de oxigênio, a partir de uma adequada oscilação entre as condições de excesso e limitação de combustível.

No trabalho de ROSENO *et al.* (2009), utilizando catalisadores de paládio suportados em zircônia sulfatada para a redução de NO por etanol, foi observado que o suporte sulfatado resultou na formação de sítios fortes do tipo Brønsted, os quais favorecem a formação de espécie etóxi, considerada a forma mais comum de adsorção de etanol em óxidos metálicos (SILVA *et al.*, 2008, YEE *et al.*, 2000). Tal mecanismo é apresentado na Figura 2-26.

No estudo sobre a redução de NO por etanol realizado por MELLO *et al.* (2003) com catalisadores Pd-Mo/Al₂O₃ e Pd/CeO₂-ZrO₂, os autores verificaram um maior grau de redução de NO para o catalisador suportado em CeO₂-ZrO₂, maior seletividade a N₂, menor formação de acetaldeído e presença de CO₂ como a espécie de carbono em maior

quantidade. Segundo os autores, embora os dois catalisadores sejam formados por óxidos redutíveis, os mecanismos de redução do NO são distintos.

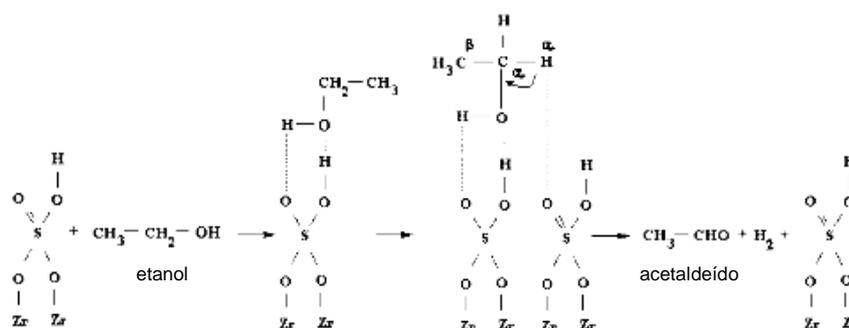


Figura 2-26 - Esquema de interação do etanol com zircônia sulfatada (adaptado de ROSENO *et al.*, 2009)

Os dados de TPD de NO mostraram que o óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ é mais redutível e possui maior capacidade de dissociação de NO que o óxido de molibdênio, enquanto que os dados de TPD de etanol indicaram maior formação de CO_2 para o óxido de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ e mostraram que o álcool não se difunde para os sítios de paládio para se decompor. Outra característica distinta entre os materiais está no fato de que, ao contrário da amostra Pd-MoO_3 , o NO não compete pelos sítios de adsorção com o etanol na amostra suportada em $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

Em outro estudo realizado por MELLO *et al.* (2003) com catalisadores $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, dados de TPD de etanol indicaram a formação de CO, CH_4 e H_2 devido à decomposição do etanol nos sítios de paládio. Os autores observaram a partir da análise de FTIR a presença de espécies etóxi adsorvidas na alumina. Esses resultados indicam que as espécies adsorvidas migram para as partículas de Pd, onde são decompostas. O trabalho de CORDI e FALCONER (1996) sugere que parte das espécies etóxi migra para os sítios Pd e que a decomposição a partir do $\alpha\text{-C}$ forma CO, enquanto que o $\beta\text{-C}$ resultaria na formação de CH_4 . De acordo com os autores, a redução de NO pelo etanol consistiria das seguintes etapas, ilustrada na Figura 2-27:

- 1 – Adsorção do NO nos sítios de paládio e adsorção dissociativa do etanol no suporte, formando espécies etóxi;
- 2 – Desidrogenação das espécies etóxi, gerando acetaldeído;
- 3 – Ativação do acetaldeído, originando as espécies acetato;

4 – Reação entre as espécies acetato e NO na interface metal-óxido;

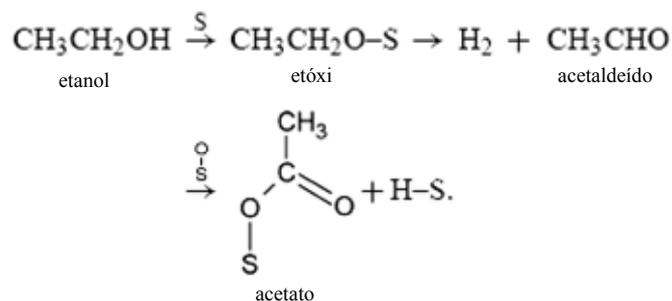


Figura 2-27 - Esquema de formação das espécies acetato (adaptado de MELLO *et al.*, 2003).

EPLING *et al.* (2008) realizaram um estudo sobre o efeito da presença de O₂ durante a redução de nitratos, baseado num estudo anterior que demonstrou que O₂ os estabiliza, inibindo sua liberação e fazendo com que a temperatura de decomposição seja mais alta (AMBERNTSSON *et al.*, 2001). Entretanto, na presença de O₂ a oxidação do redutor é mais pronunciada, o que provocaria um aumento da temperatura na superfície devido ao calor gerado pela combustão (EPLING *et al.*, 2006). Assim, considerando que a estabilidade dos nitratos é reduzida com o aumento da temperatura, esse calor gerado pelo processo de combustão compensaria a inibição causada pelo O₂.

Os autores observaram também que, mesmo à custa do consumo de uma fração do redutor, o calor gerado pela combustão favorece o processo. A geração de calor influencia positivamente o processo como um todo e de maneira mais significativa em condições de operação a temperaturas mais baixas, o que seria uma boa estratégia para aplicações em sistemas de partida a frio.

A fim de ilustrar esse efeito, a Figura 2-28 apresenta perfis de temperatura ao longo do leito para um teste catalítico realizado a 375 °C, em que se observa como a temperatura oscila de acordo com a composição de redutor e O₂. Pode-se observar uma variação de temperatura de aproximadamente 30 °C no caso da mistura com maior teor de redutor e oxigênio. Entretanto, se as condições do meio reacional forem favoráveis ao armazenamento de NO, o calor gerado pode dificultar o processo, caso a dissipação do calor gerado não acompanhe as modificações de composição gasosa. No caso analisado pelos autores, esse efeito pode ser percebido até 30 s após a mudança de composição gasosa para uma mistura sem redutor.

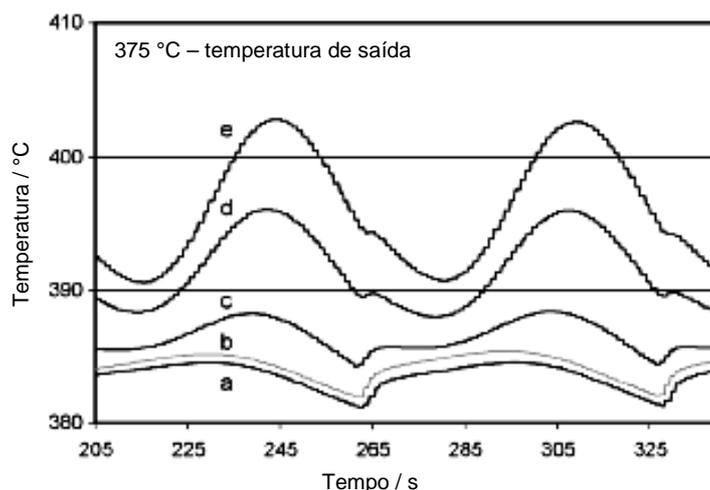


Figura 2-28 - Perfis de temperatura obtidos na parte posterior do monolito nas diversas composições de redutor e O₂. (a) 1% e 0%, (b) 1,2% e 0%, (c) 1,8% e 0,3 %, (d) 2,8 e 0,9 %, (e) 3,8% e 1,4% (adaptado de EPLING *et al.*, 2008).

Embora seja consenso que a estabilidade dos nitratos diminui com o aumento da temperatura, uma série de trabalhos tem apontado que a faixa ótima de temperatura para catalisadores de armazenamento de redução de NO está compreendida entre 350 e 400 °C (BROGAN *et al.*, 1996, FRIDELL *et al.*, 1999, LIETTI *et al.*, 2001, LI *et al.*, 2001, SCHENK *et al.*, 2001, BLAKEMAN *et al.*, 2003, TAKEUCHI e MATSUMOTO, 2004, GILL *et al.*, 2004). Acima dessa temperatura a instabilidade dos nitratos e as limitações termodinâmicas para a oxidação do NO seriam mais pronunciadas, ocasionando redução no desempenho do processo.

Devido à necessidade da introdução de fontes energéticas mais limpas, há uma tendência mundial da introdução do etanol nas misturas tanto de diesel quanto de gasolina. Assim, muitas pesquisas têm buscado compreender como os catalisadores vão se comportar nessas condições.

Pode ser citado o uso de catalisadores à base de prata, que estão sendo cada vez mais utilizados quando há etanol na corrente reacional. Nesse sentido KIM e colaboradores (2011) investigaram a remoção catalítica de NO_x com o uso de uma mistura diesel-etanol, utilizando catalisadores de Ag. Os autores observaram que a utilização da prata leva à formação de espécies de espécies isocianato e que a presença de etanol no meio reacional promove a redução do NO_x a temperaturas abaixo de 350 °C.

YEOM e colaboradores (2010) avaliaram o uso de etanol como redutor em exaustão de motores a diesel, devido a sua disponibilidade e menor toxicidade, quando

comparado com outros compostos aplicados como redutores, tais como acetaldeído e amônia. Os autores observaram que a rota reacional na presença de etanol favorece a formação do N_2 , tornando esse composto adequado ao processo.

Alternativas têm sido empregadas com o uso do etanol para a remoção de NO_x , como a injeção de álcool juntamente com a gasolina na câmara de combustão. Esse tipo de sistema foi avaliado por CHEN e colaboradores (2010) e se mostrou eficaz, com redução de até 30% nas emissões de NO_x . Entretanto, esse tipo de sistema encontra dificuldades quanto à presença de água quando se utiliza etanol.

Por outro lado, novos materiais têm atraído interesse no processo de eliminação de NO_x . Dentre eles, TUREK *et al.* (2010) utilizaram espinélios de Co nesse processo, que são relativamente baratos. Verificou-se que a utilização desses materiais pode ser atraente para a remoção de NO_x utilizando etanol, uma vez que a reação do álcool nesses sistemas se dá a partir da formação de intermediários que favorecem a formação de N_2 .

2.5.7 Modelagem de sistemas cinéticos: aplicação às reações de redução de NO

Em relação à modelagem cinética em sistemas heterogêneos, a aproximação mais utilizada é a denominada *mean field modelling*, a qual admite que a cobertura média da superfície possa ser utilizada para modelar as reações superficiais.

Entretanto, essa consideração pode ser questionada em muitas situações. Por exemplo, no caso de sólidos policristalinos, a superfície é bem heterogênea, composta de muitos planos cristalinos, os quais apresentam diferentes probabilidades de choque da molécula com a superfície (ZHDANOV e KASEMO, 2000). Além disso, pode ocorrer a reconstrução da superfície devido à adsorção dos diferentes compostos (ERTL, 2001, 2002) e a formação de ilhas de compostos adsorvidos, principalmente a baixas temperaturas.

Para exemplificar essas situações, OLSSON *et al.* (2003) mostraram que, quando a mobilidade superficial seja alta, esses modelos podem ser ajustados a partir de uma estrutura do tipo Langmuir-Hinshelwood, embora a interpretação do fator pré-exponencial seja afetada.

Na modelagem de catalisadores para abatimento de poluentes de exaustão, são destacados três objetivos principais: desenvolvimento do sistema de exaustão, desenvolvimento do catalisador e o entendimento do mecanismo de reação.

Dependendo dos objetivos, os modelos cinéticos são diferentes. No caso do desenvolvimento do sistema de exaustão, somente as predições precisam ser acuradas; para o desenvolvimento do catalisador é necessário identificar a(s) etapa(s) limitante(s); para o entendimento do mecanismo de reação, é necessário identificar todas as etapas e, para efeito de comparação com outros catalisadores, estimar os parâmetros com boa precisão.

A modelagem cinética de um catalisador para abatimento de gases de exaustão é muito mais complexa do que a de um processo industrial convencional, uma vez que no primeiro caso as condições de processo para o catalisador variam muito, visto que a composição do gás de exaustão varia de acordo com o tipo de motor, velocidade, capacidade, etc. Além disso, existem as variações decorrentes dos vários aditivos que compõem o combustível.

Uma questão que deve ser levada em consideração é o fato de que os catalisadores não são estáveis. OLSSON e FRIDELL (2002) observaram que a taxa de oxidação do NO é maior no catalisador sinterizado e GRANGER *et al.* (2001) observaram um aumento da seletividade do produto de interesse num catalisador envelhecido. Nesse caso específico, foi observado que a ordem de reação em relação ao NO variou de +0,4 para -0,5 durante 14 dias de testes.

Diante disso, uma conclusão geral é a de que um estudo cinético resulta em um modelo que é válido para um catalisador específico, numa determinada condição específica. Para que essa proposição não se torne uma fonte de frustração para o experimentador, é necessário caracterizar o catalisador eficientemente antes e após os experimentos, a fim de se compreender o mecanismo reacional de forma mais embasada.

Na modelagem cinética é necessário ainda identificar o que é constante e o que é parâmetro ajustável. Como exemplo, MONTREUIL *et al.* (1992) compararam duas diferentes gerações de catalisadores e observaram que pelo menos 20 dos 95 parâmetros deveriam ser ajustados para descrever os novos resultados experimentais.

A maioria dos modelos cinéticos tem sido ajustada segundo uma estrutura de Langmuir-Hinshelwood (Equação E 2.6) ou por uma estrutura que segue a lei das potências (Equação E 2.7), de acordo com as seguintes equações:

$$E\ 2.6 \quad r_i = \frac{A_i \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) C_i^{\alpha_i} C_j^{\beta_j}}{\left(1 + K_i \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) C_i + K_j \exp\left(-\frac{\Delta H_j}{RT}\right) C_j\right)^{n_i} \left(1 + K_k \exp\left(-\frac{\Delta H_k}{RT}\right) C_j\right)^{n_k}}$$

$$E\ 2.7 \quad r_i = A_i \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \prod_j C_j^{\alpha_j}$$

De uma forma geral, a equação da taxa descrita a partir da lei das potências é descrita de maneira mais simples e pode ajustar qualquer reação sobre uma pequena faixa de condições experimentais. Enquanto isso, a estrutura do tipo LH apresenta melhor fundamentação teórica e é mais robusta para extrapolação.

A Tabela 2-7 lista os modelos mais citados na literatura para tratamento de gases de exaustão baseados apenas na concentração das espécies em fase gasosa. Nessa Tabela, destaca-se o modelo proposto por VOLTZ *et al.* (1973). Mesmo sendo um modelo puramente empírico e sem interpretação física dos parâmetros, ele é um dos modelos mais citados e utilizados. Para ilustrar como modelos sem interpretação física dos parâmetros podem gerar resultados espúrios, esse tipo de modelo pode, por exemplo, indicar calor de adsorção positivo para o NO e um baixo calor de adsorção para o CO.

Devido à grande complexidade dos sistemas de exaustão, é muito comum que seja feita a combinação de vários modelos para descrever o grande conjunto de reações envolvidas. Entretanto, o efeito sinérgico entre os vários materiais pode variar grandemente, aumentando ainda mais a complexidade da modelagem desses sistemas.

Por exemplo, céria é normalmente adicionada com o intuito de aumentar o armazenamento de oxigênio e estabilizar o catalisador. Entretanto, esta é muitas vezes desconsiderada quando a modelagem é realizada para condições de regime estacionário. Apesar disso, OH (1990) observou que a adição de céria ao catalisador Rh/Al₂O₃ muda completamente a cinética, chegando ao ponto da ordem de reação em relação ao CO e NO mudar de sinal e o efeito inibidor do NO na oxidação do CO desaparecer.

Deve sempre ser levado em consideração que medidas da concentração de cada componente na fase gasosa e o ajuste das equações de taxa de reação nem sempre resultarão na informação necessária para o desenvolvimento de um catalisador e o entendimento do mecanismo reacional. Quando se deseja construir um modelo cinético

que descreva de modo qualitativo e quantitativo as características do sistema, é fundamental agregar conhecimentos diversos para um melhor embasamento teórico.

Um modelo cinético considerado como “verdadeiro” deve conter parâmetros com sentido físico e grandeza compatível. A descrição do mecanismo para um sistema catalítico normalmente resulta em várias etapas reacionais, o que implica em muitos parâmetros e, normalmente, correlações entre vários destes.

Mesmo quando um bom planejamento experimental é aplicado para reduzir esse efeito, o conhecimento teórico ainda é uma ferramenta muito útil e poderosa para validar o resultado empírico.

A Tabela 2-8 apresenta uma série de modelos que são funções da composição gasosa, grau de cobertura da superfície e temperatura. A vantagem desses modelos é que eles descrevem regimes transientes de maneira mais confiável. Uma vez que a cobertura da superfície é determinada, os parâmetros podem ser descritos em função do grau de cobertura e da temperatura. Além disso, como a energia de ativação e o calor de adsorção são influenciados pela presença de outras moléculas adsorvidas, esse comportamento pode ser descrito de modo mais seguro quando a cobertura da superfície é levada em consideração.

Outro ponto a se considerar é a questão de sensibilidade à estrutura, o que dificulta a utilização de parâmetros cinéticos obtidos em monocristais para o caso de sistemas policristalinos. Como exemplo, OH *et al.* (1986) obtiveram resultados semelhantes para a oxidação de CO em Rh(111) e Rh/Al₂O₃, mas resultados bem distintos no caso da redução de NO por CO nesses mesmos dois sistemas.

Além do mais, para exemplificar como o esquema reacional pode ser complexo, no trabalho de CHATTERJEE *et al.* (2001) foi estudada a conversão de CO, C₃H₆ e NO, cujo esquema reacional é composto de 61 reações e 31 espécies químicas!

Tabela 2-7 - Sumário de modelos cinéticos baseados na composição gasosa.

catalisador	compostos	T(°C)	condição	estrutura do modelo	reações	regime transiente	referência
Pt/Al ₂ O ₃	D	204-371	L	LH-e	2	não	VOLTZ <i>et al.</i> (1973)
PtRhNiCeO ₂ /Al ₂ O ₃	e, H ₂ O, CO ₂ , SO ₂	268-480	L/R	LH-e	3	não	SUBRAMANIAM e VARMA (1985)
PtRh/Al ₂ O ₃ , PdRh/Al ₂ O ₃	D, C ₃ H ₈ , SO ₂	371-593	L/R	LH-e	13	não	MONTREUIL <i>et al.</i> (1992)
PtRhCeO ₂ /Al ₂ O ₃	ECE-15	motor	L/R	LH-e	7	sim	PATTAS <i>et al.</i> (1994)
Pt/Al ₂ O ₃ , PtRhCeO ₂ /Al ₂ O ₃	B, H ₂ O, CO ₂	190-230	L/R	LH-m	8	não	NIBBELKE <i>et al.</i> (1997)
PtRhCeO ₂ /Al ₂ O ₃	D, NEDC	100-500	L/R	LH-m	6	sim	KOLTSAKSIS <i>et al.</i> (1997)
Pt/Al ₂ O ₃	D, C ₃ H ₈	150-700	L/R	LH-m	13	não	BURCH e WATLING (1998)
Pt/Al ₂ O ₃	e, C ₈ H ₁₈	100-500	L	lei das potências	13	não	BURCH <i>et al.</i> (1998)
PtRh/Al ₂ O ₃	E	300	L/R	LH-m	7	não	GRANGER <i>et al.</i> (1998)
PtRhCeO ₂ /Al ₂ O ₃	C ₂ H ₄ , O ₂ , H ₂ O, CO ₂	190-210	L/R	lei das potências	4	não	NIBBELKE <i>et al.</i> (1998)
PtCeO ₂ /Al ₂ O ₃	D, H ₂ O, CO ₂	100-600	L/R	LH-m	7	sim	BOTAS <i>et al.</i> (2001)
PtRh/Al ₂ O ₃	E	25-500	L/R	LH-e	11	não	GRANGER <i>et al.</i> (2001)
PtRhCeO ₂ /Al ₂ O ₃	D, H ₂ O, CO ₂	127-527	L/R	LH-e	9	sim	MATTHESS <i>et al.</i> (2001)
PtRhCeO ₂ /Al ₂ O ₃	e, C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , NH ₃ , H ₂	ciclo FTP	L/R	LH-e	22	sim	SHAMIM <i>et al.</i> (2002)

LH-e – estrutura Langmuir-Hinshelwood empírica; LH-m – estrutura Langmuir-Hinshelwood a partir de um mecanismo assumido.

a – compostos; b – CO, CO₂; c – CO, CO₂, C₃H₆; d – CO, O₂, C₃H₆, NO; e – CO, O₂, NO; L – queima pobre; R – queima rica

Tabela 2-8 - Sumário de modelos cinéticos detalhados.

catalisador	componentes de entrada	temperatura (°C)	condição de operação	espécies superficiais	reações	transiente	referência
Rh/Al ₂ O ₃	CO, O ₂ , NO	177-323	L/R	4	8	não	OH <i>et al.</i> (1986)
Pt/Rh/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	CO, O ₂	120-160	–	7	13	sim	NIBBELKE <i>et al.</i> (1997)
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	CO, O ₂	300-400	pulso de CO	5	9	sim	HOLMGREN <i>et al.</i> (1998)
Pt/céria	¹⁶ O ₂ , ¹⁸ O ₂	100-600	L	6	9	sim	HOLMGREN <i>et al.</i> (1999)
PtRhCeO ₂ /Al ₂ O ₃	CO, O ₂ , C ₃ H ₆ , NO, N ₂	100-600	L/R	23	61	não	CHATTERJEE <i>et al.</i> (2001)
PtRh/Al ₂ O ₃	CO, O ₂ , NO	100-350	R	3	4-6	não	GRANGER <i>et al.</i> (2001)
Pt/Rh/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , O ₂	230-270	–	10	23	sim	HOEBINK <i>et al.</i> (2001)
Pt/Rh/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	C ₂ H ₄ , O ₂	120-170	–	4	11	sim	HOEBINK <i>et al.</i> (2001)
Pt/BaO/Al ₂ O ₃	NO, NO ₂ , O ₂	300-600	L	7	20	sim	OLSSON <i>et al.</i> (2001)
Pt/BaO/Al ₂ O ₃	NO ₂ , C ₃ H ₆	30-400	L	12	35	sim	OLSSON <i>et al.</i> (2002)
Pd/MgO	NO, CO	200-400	R	5	8	sim	PRÉVOT e HENRY (2002)
Pt/SiO ₂ e Pt/Al ₂ O ₃	NO, C ₃ H ₆ , O ₂	267-402	L	2	6	não	CAPTAIN <i>et al.</i> (2002)
Pt/Al ₂ O ₃	CO, O ₂	25-77	L	3	2	sim	BOURAN <i>et al.</i> (2002)

L – queima pobre; R – queima rica

2.5.8 Estudos cinéticos com catalisadores NSR

No trabalho de OLSSON *et al.* (2001) foi realizado um estudo cinético sobre a oxidação NO e armazenamento de NO_x em catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/BaO/Al₂O₃. Nesse trabalho, durante a oxidação de NO sobre platina foram consideradas as etapas de adsorção dissociativa do O₂ e de adsorção de NO ou NO₂ sobre os sítios metálicos. Além disso, foi considerado que a formação de NO₂ poderia ocorrer a partir da reação entre NO e oxigênio adsorvidos.

Um ponto importante considerado pelos autores foi a redução na energia de ativação de dessorção de NO₂ quando oxigênio é adsorvido previamente à adsorção de NO₂. Isso estaria relacionado às modificações nos estado de ligação do NO₂ com a superfície. Essa consideração é representada na equação E 2.8, onde α é uma constante e θ_{Pt-O} representa o grau de cobertura de oxigênio na platina.

$$E 2.8 \quad E = E_0(1 - \alpha\theta_{Pt-O})$$

OLSSON *et al.* (2002) desenvolveram um modelo para o armazenamento de NO_x em catalisadores Pt/BaO/Al₂O₃ para o caso de monolitos, considerando o sistema como uma série de tanques agitados. A idéia básica dos autores foi a construção de um modelo em várias etapas, de modo a fazer inicialmente um número mínimo de experimentos para a obtenção de um conjunto inicial de parâmetros, os quais seriam mantidos fixos no decorrer das próximas etapas de modelagem. Esse tipo de abordagem é muito comum, mas se mostra inadequada, pois não permite avaliar em conjunto os efeitos da variáveis uma vez que a correlação entre elas é eliminada.

Desse modo, foi proposta inicialmente a descrição do processo de adsorção/dessorção de oxigênio em Pt/Al₂O₃. Estimados os parâmetros dessa etapa, esses parâmetros foram utilizados na etapa de oxidação do NO em Pt/Al₂O₃ e Pt/Ba/Al₂O₃. Feito isso, os autores desenvolveram o modelo para armazenamento em Ba/Al₂O₃ e Pt/BaO/Al₂O₃.

Após o desenvolvimento de cada etapa do modelo, os parâmetros foram utilizados para descrever o processo armazenamento e regeneração do catalisador de maneira conjunta. Como o processo de regeneração envolve um conjunto de etapas elementares, isso resulta em um conjunto elevado de parâmetros a serem estimados.

Entretanto, a utilização dessa abordagem levou à redução do esforço, fazendo com que o modelo final fosse o mais simples possível e com maior possibilidade de interpretação física dos parâmetros.

A fim de ilustrar o desenvolvimento do modelo, os autores apresentam a descrição do desenvolvimento da modelagem cinética no caso de ausência de redutor e no caso da presença deste, como segue.

No armazenamento em Pt/BaO/Al₂O₃ sem agente redutor, o modelo envolve inicialmente a adsorção de NO₂ (Reação R 2.29) e liberação de NO (Reação R 2.30):



A formação desse sítio coberto por oxigênio seria o responsável pela formação de nitrato a partir da adsorção de NO₂ (Reação R 2.31). Além disso, foi verificada a presença de O₂, levando os autores a propor as seguintes etapas (Reação R 2.32).



Ao mesmo tempo, NO₂ poderia ainda adsorver sobre um sítio S₁-NO₃, o que resultaria numa estequiometria de 3 NO₂ para cada NO liberado, o que está de acordo com um trabalho anterior de CANT *et al.* (2006). Essa etapa é descrita pela reação R 2.33.



Do mesmo modo, os autores propuseram uma etapa para descrever o mecanismo de *spillover* do NO adsorvido no sítio de platina para os sítios de bário, etapa que justificaria o aumento de dessorção de NO_x observado pelos autores durante os experimentos. Essa etapa é representada pela reação R 2.34.



OLSSON *et al.* (2005) desenvolveram um modelo global para o armazenamento de NO, levando em consideração as modificações na estrutura das espécies armazenadoras. Levando em consideração que a etapa de oxidação do NO sobre o metal nobre é uma etapa importante no mecanismo de armazenamento de NOx, os autores incluem essa etapa reversível no mecanismo, segundo a Reação R 2.35.



Nesse caso, a constante de equilíbrio é calculada a partir da mudança da energia livre de Gibbs, segundo a Equação E 2.9,

$$\text{E 2.9} \quad Kp = \exp(-\Delta G / RT)$$

sendo para essa reação $\Delta H = -58 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta S = -76 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, o que indica uma temperatura limite para a reação direta de 489 °C.

Em relação ao armazenamento de NO, os autores propõem uma modelagem que envolve a formação de nitratos, uma vez que a presença destes tem sido verificada em outros trabalhos (SEDLMAIR *et al.*, 2003, FRIDELL *et al.*, 2001).

Além disso, o transporte interno de massa é levado em consideração na modelagem, resultando numa descrição mais realista do processo de armazenamento. Nesse sentido, os trabalhos de KOJIMA *et al.* (2001) e HEPBURN *et al.* (1998) levam em conta essas limitações de transporte de massa a partir de um modelo de contração de núcleo (shrinking-core), ilustrado na Figura 2-29.

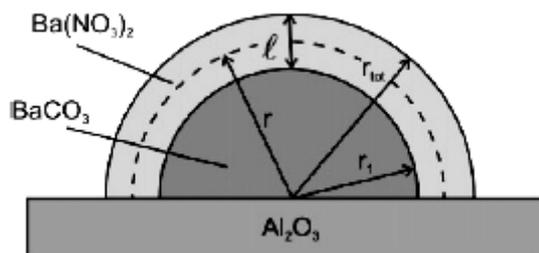
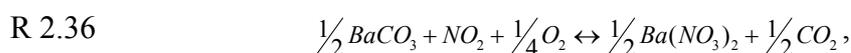


Figura 2-29 - Esquema da formação de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ em uma partícula de BaCO_3 a partir do modelo de contração de núcleo (OLSSON *et al.*, 2005).

Nesse tipo de modelo, as taxas de reação são dependentes somente das concentrações das espécies em fase gasosa e a cobertura dos sítios livres em r_l é sempre 1, isto é, $\theta_{BaCO_3}=1$. Assim, todos os sítios estariam previamente ocupados, antes que a adsorção pudesse ocorrer nas camadas mais internas da partícula. Porém, no início do processo de armazenamento os sítios são utilizados, fazendo com que o grau de cobertura seja um fator a ser levado em consideração (KOJIMA *et al.*, 2001, KIM *et al.*, 2003, KETFI-CHERIF *et al.*, 2000).

Assim, é possível admitir a taxa de reação como a contribuição de duas parcelas: uma parcela que trata das reações superficiais, dependente do grau de cobertura, e outra parcela que considera a taxa de penetração dos reagentes na partícula. Contudo, os autores argumentam que nesse caso haveria muitos parâmetros a determinar, os quais seriam de difícil estimação e que possivelmente apresentariam alta correlação. Assim, os autores propuseram apenas considerar a taxa dependente apenas do grau médio de cobertura da partícula.

Nesse caso, considerou-se a seguinte expressão para o armazenamento de NO:



que assumiria a seguinte expressão para taxa:

$$E \ 2.10 \quad r = r_f - r_b$$

$$E \ 2.11 \quad rf = k_f C_{NO_2}^{r=r_1} C_{O_2}^{1/4} \theta_{BaCO_3,m}$$

$$E \ 2.12 \quad rb = k_b C_{O_2}^{1/2} \theta_{Ba(NO_3)_2,m}$$

sendo $\theta_{BaCO_3,m}$ e $\theta_{Ba(NO_3)_2,m}$ os graus de cobertura médios de carbonato e nitrato de bário, respectivamente. Além disso, a taxa de difusão (R_{diff}) em qualquer posição radial r é dada por:

$$E \ 2.13 \quad R_{diff} = D(4\pi r^2) \frac{dc}{dr}$$

sendo D a difusividade efetiva. Integrando a Equação E 2.13 entre r_1 e r_{tot} , com as correspondentes concentrações $C_{NO_2}^{r=r_1}$ e $C_{NO_2}^{r=r_{tot}}$, resulta em:

$$E \ 2.14 \quad R_{diff} = \frac{4\pi D}{l} (C_{NO_2}^{r=r_{tot}} - C_{NO_2}^{r=r_1}) r_1 r_{tot}$$

Considerando que na interface as taxas de difusão e reação são iguais, tem-se que:

$$E\ 2.15 \quad \frac{4\pi D}{l} (C_{NO_2}^{r=rtot} - C_{NO_2}^{r=r1}) r_1 r_{tot} = 4\pi r_{tot}^2 \left(k_f C_{NO_2}^{r=r1} C_{O_2}^{1/4} \theta_{BaCO_3,m} - k_b CO_2^{1/2} \theta_{Ba(NO_3)_2,m} \right)$$

A Equação E 2.15 resulta na seguinte expressão para a concentração de NO₂ na frente de reação:

$$E\ 2.16 \quad C_{NO_2}^{r=r1} = \frac{C_{NO_2}^{r=rtot} + k_b \frac{l}{D} \frac{r_1}{r_{tot}} \theta_{Ba(NO_3)_2,m}}{1 + k_f \frac{l}{D} \frac{r_1}{r_{tot}} \theta_{BaCO_3,m}}$$

Inserindo as Equações E 2.11, E 2.12 e E 2.16 na Equação E 2.10, chega-se a:

$$E\ 2.17 \quad r = \frac{k_f}{1 + k_f \frac{l}{D} \frac{r_1}{r_{tot}} \theta_{BaCO_3,m}} C_{NO_2}^{r=rtot} C_{O_2}^{1/4} \theta_{BaCO_3,m} - \frac{k_b}{1 + k_f \frac{l}{D} \frac{r_1}{r_{tot}} \theta_{BaCO_3,m}} C_{CO_2}^{1/2} \theta_{Ba(NO_3)_2,m}$$

A partir da equação E 2.17, define-se constante de taxa *bulk* como:

$$E\ 2.18 \quad k^{bulk} = \frac{k_f}{1 + k_f \frac{l}{D} \frac{r_1}{r_{tot}} \theta_{BaCO_3,m}}$$

A constante de taxa k^{bulk} descreve como a velocidade específica é influenciada pela espessura da camada de nitrato. Quando há a formação de nitrato, a espessura da camada (l) aumenta, fazendo com que a constante da taxa diminua. Entretanto, ao mesmo tempo se verifica que a cobertura média de BaCO₃ diminui, resultando num efeito contrário sobre k^{bulk} .

Quando os autores realizaram os experimentos em condições de saturação do catalisador, observou-se que apenas uma fração do bário foi utilizada para o armazenamento de NO_x. Assim, os autores propuseram outro modelo, o qual inclui a existência de um núcleo inativo, conforme ilustrado na Figura 2-30.

Para calcular a espessura l da camada de Ba(NO₃)₂ em um dado ponto, lança-se mão da seguinte expressão:

$$E\ 2.19 \quad \theta_{Ba(NO_3)_2,m} = \frac{V_{Ba(NO_3)_2}}{V_{total}} = \frac{r_{tot}^3 - r_1^3}{r_{tot}^3 - r_0^3}$$

onde $V_{Ba(NO_3)_2}$ é o volume de $Ba(NO_3)_2$ e V_{total} o volume total da partícula. Rearranjando a Equação E 2.19 obtém-se a expressão que define a espessura l da camada de $Ba(NO_3)_2$

$$E\ 2.20 \quad l = r_{tot} - \left[r_{tot}^3 - \theta_{Ba(NO_3)_2, m} (r_{tot}^3 - r_0^3) \right]^{1/3}$$

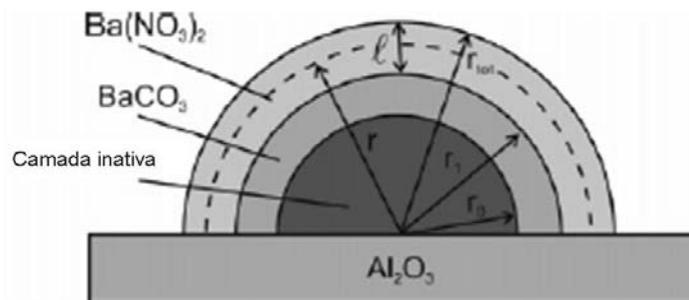


Figura 2-30 - Esquema de formação de $Ba(NO_3)_2$ em uma partícula de $BaCO_3$, admitindo a formação de um núcleo inativo no centro da partícula (adaptado de OLSSON *et al.*, 2005).

Em relação a essas duas abordagens, os autores fizeram uma série de considerações adicionais. Foi observado experimentalmente que somente uma fração dos sítios poderia ser utilizada no processo de armazenamento. Dessa forma, para descrever os experimentos de maneira apropriada, o número de sítios deveria ser reduzido, tratando o número de sítios como um parâmetro a ser ajustado pelo modelo.

Para a reação de formação de $Ba(NO_3)_2$ a partir de $BaCO_3$, sabe-se que essa transformação não é favorecida termodinamicamente acima de 400 °C. Todavia, sabe-se também que bário armazena NOx acima dessa temperatura (FRIDELL *et al.*, 1999, DOU e BALLAND, 2002).

Por isso, diferentes autores argumentam que parte desses nitratos seria composto por espécies superficiais, as quais teriam valores de entalpia e entropia diferentes das espécies *bulk*. Assim, a alternativa proposta pelos autores para corrigir isso seria manter o valor de entalpia igual ao das espécies *bulk* e ajustar o valor de entropia.

No caso do modelo que apresenta o núcleo inativo, o parâmetro que mais apresenta mudança é justamente a difusividade, sendo 17 vezes menor do que no caso do modelo sem esse núcleo inativo.

Além disso, como em ambos os modelos apenas 7% dos sítios de bário são ativos para o armazenamento de NO_x , a inclusão desse núcleo inativo parece ser justa. Não parece razoável no modelo sem o núcleo inativo que uma perda de sítios de aproximadamente 90% se justifique apenas pela formação de aluminato de bário ou pelo bloqueio parcial dos sítios.

Entretanto, quando se consideram partículas grandes (100 nm), é possível que o interior dessas partículas não esteja acessível à corrente gasosa, o que justifica essa consideração.

Por fim, os autores validaram o modelo, considerando o núcleo inativo e realizando testes com o catalisador Pt/Rh/BaO/Al₂O₃. Foi utilizada uma carga com $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$, a qual continha oxigênio em diferentes proporções durante a etapa de armazenamento. O modelo foi adequado para ajustar bem ambas as condições de operação e foi capaz de simular a redução da formação de NO_2 e armazenamento de NO_x , quando a concentração de O_2 é reduzida.

3 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Durante o desenvolvimento de um modelo matemático para a representação de um processo ou fenômeno qualquer, surgem algumas variáveis que não podem ser medidas, as quais devem então ter seus valores inferidos a partir de um conjunto de dados disponíveis por meio de um procedimento chamado de estimação de parâmetros. É durante este procedimento que as previsões dos modelos são comparadas aos dados reais, permitindo a avaliação e o aperfeiçoamento do modelo.

O procedimento de estimação de parâmetros consiste basicamente na minimização de uma função objetivo, manipulando-se os parâmetros do modelo. Os métodos de minimização tradicionalmente utilizados são os métodos determinísticos, dos quais alguns utilizam derivadas da função objetivo e buscam o conjunto de parâmetros que anula o gradiente da função objetivo, de forma a garantir matematicamente que o valor encontrado é um mínimo (pelo menos, um mínimo local).

Muitas vezes, dada a não linearidade dos modelos matemáticos, a função objetivo pode apresentar múltiplos mínimos locais, pode ocorrer alta correlação entre os parâmetros, pode inexistir uma boa estimativa inicial dos parâmetros e pode haver a presença de parâmetros que não são significativos. Em muitos casos, os modelos podem ter parâmetros não estimáveis, seja devido à má formulação do modelo ou à ausência de dados experimentais.

Uma forma de superar estas dificuldades durante a minimização é utilizar métodos não determinísticos de otimização, os quais são caracterizados pelo caráter aleatório da busca e um número muito grande de avaliações da função objetivo, fazendo com que a busca tenha um caráter global (ou seja, existe uma maior probabilidade de encontrar o mínimo global da função objetivo).

Dentre os métodos não determinísticos, o método do Enxame de Partículas (KENNEDY e EBERHART, 1995, 2001) merece destaque, dadas a grande eficiência e robustez que este método apresenta na solução de problemas de estimação de parâmetros, quando comparado aos demais métodos não determinísticos (SCHWAAB, 2005, SCHWAAB *et al.*, 2008).

Uma dificuldade que não pode ser totalmente superada é a alta correlação paramétrica, a qual pode ser atribuída a três fontes distintas: experimentos mal-

planejados, má formulação das equações do modelo e a não linearidade do modelo. Alguns desses aspectos serão discutidos nas próximas seções.

3.1 A função objetivo

A definição da função objetivo baseada em conceitos estatísticos rigorosos é fundamental para a análise dos resultados. Uma forma de introduzir uma interpretação estatística rigorosa no procedimento de estimação de parâmetros pode ser feita por meio da definição da função de verossimilhança. Como as variáveis medidas experimentalmente estão sujeitas a erros, estas podem ser vistas como variáveis aleatórias descritas por uma função de densidade de probabilidades:

$$E 3.1 \quad P(Z^e; Z^*, V_e)$$

que fornece a probabilidade de se obterem os valores experimentais Z^e , dados os valores reais desconhecidos Z^* e uma medida do erro experimental V_e .

Admitindo que o modelo seja perfeito e que os experimentos sejam bem feitos, parece razoável variar os parâmetros de forma a maximizar a probabilidade de observar os resultados experimentais (BARD, 1974). Assim, como o modelo é considerado perfeito, os valores reais e desconhecidos Z^* podem ser considerados iguais aos valores calculados a partir do modelo Z^m .

Com relação à função de densidade de probabilidades, a escolha mais comum consiste em admitir que os dados experimentais sejam normalmente distribuídos. Assim, admitindo-se que os desvios experimentais sigam a distribuição normal, o método da máxima verossimilhança consiste em maximizar a seguinte função (Equação E 3.2):

$$E 3.2 \quad L(z^m, \theta) = \frac{(2\pi)^{-N/2}}{\sqrt{\det(V)}} \exp\left[-\frac{1}{2}(z^e - z^m)^T V^{-1}(z^e - z^m)\right]$$

onde N é o número total de medidas e V é a matriz de covariâncias dos erros experimentais. Maximizar a Equação E 3.2 é o mesmo que minimizar a função

$$E 3.3 \quad S(z^m, \theta) = (z^e - z^m)^T V^{-1}(z^e - z^m)$$

Se os experimentos são realizados de forma independente, os termos da matriz de covariâncias V que correlacionam as variáveis de diferentes experimentos são nulos. Assim, pode-se reescrever a função objetivo como (Equação E 3.4):

$$E 3.4 \quad S(z^m, \theta) = \sum_{i=1}^{NE} S(z_i^m, \theta) = (z_i^e - z_i^m)^T V_{e_i}^{-1} (z_i^e - z_i^m)$$

É muito comum dividir o vetor das variáveis z em dois outros vetores: o das variáveis independentes x e o das variáveis dependentes y . Geralmente, os valores das variáveis independentes são controlados de forma a observar o efeito que exercem sobre as variáveis dependentes, fazendo com que a correlação entre os erros de medição das variáveis independentes e dependentes possa ser desprezado. Assim, a Equação E 3.4 pode ser reescrita como:

$$E 3.5 \quad S(x^m, \theta) = \sum_{i=1}^{NE} [y_i^e - y_i^m(x_i^m, \theta)]^T V_{y_i}^{-1} [y_i^e - y_i^m(x_i^m, \theta)] + \sum_{i=1}^{NE} (x_i^e - x_i^m)^T V_{x_i}^{-1} (x_i^e - x_i^m)$$

onde V_{x_i} e V_{y_i} são as matrizes de covariância dos desvios experimentais relacionados às variáveis independentes e às variáveis dependentes, em cada condição experimental i .

A Equação E 3.5 mostra de forma clara que os desvios em ambos os grupos de variáveis podem ser considerados durante a estimação de parâmetros. Entretanto, deve-se observar que os valores de y_m são calculados a partir de um modelo, dados os parâmetros θ e as variáveis independentes x_m . Geralmente os desvios nas variáveis independentes são descartados, já que estas podem ser especificadas com certa precisão, resultando na seguinte equação:

$$E 3.6 \quad S(\theta) = \sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - y_i^m(x, \theta))^T V_{y_i}^{-1} (y_i^e - y_i^m(x_i^e, \theta))$$

Se as medidas das variáveis dependentes são realizadas de forma a não haver correlação entre elas, a função objetivo pode ser reescrita em uma forma conhecida como função de mínimos quadrados ponderados:

$$E 3.7 \quad S(\theta) = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{(y_{ij}^e - y_{ij}^m(x_i^e, \theta))^2}{\sigma_{ij}^2}$$

onde NY é o número de variáveis dependentes e σ_{ij}^2 é a variância associada à medida da variável dependente j no experimento i .

Admitindo que o erro das variáveis dependentes seja constante, obtém-se a conhecida função de mínimos quadrados:

$$E\ 3.8 \quad S(\theta) = \sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - y_i^m(x_i^e, \theta))^2$$

Este resultado assegura uma interpretação estatística ao método de mínimos quadrados. Entretanto, ao longo do desenvolvimento acima descrito foram consideradas diversas hipóteses, as quais devem ser satisfeitas para que o método de mínimos quadrados tenha real interpretação estatística. Observe que a soma das diferentes variáveis foi removida, já que o uso da função de mínimos quadrados não é apropriado em problemas multivariáveis, devido às óbvias diferenças entre as grandezas das respostas e à confusão resultante da soma de variáveis com diferentes unidades físicas, sendo a matriz V a responsável pela normalização e adimensionamento de cada termo da soma.

Freqüentemente a matriz de covariâncias dos erros experimentais é totalmente ou parcialmente desconhecida, o que é particularmente verdadeiro quando os desvios experimentais são correlacionados. O método da máxima verossimilhança permite que estes componentes desconhecidos sejam considerados como parâmetros adicionais e estimados em conjunto com os parâmetros do modelo.

Entretanto, quando o número de variáveis é grande, a dimensão do problema de estimação aumenta consideravelmente, tornando esta prática pouco útil e não usual (RICKER, 1984).

Além disso, durante a estimação a matriz de covariâncias (cujos elementos estão sendo estimados) esta pode tornar-se quase singular (BARD e LAPIDUS, 1968), levando à estimação de parâmetros sem quaisquer significados físico e/ou matemático, inserindo dificuldades adicionais na minimização da função objetivo (SANTOS e PINTO, 1998).

A construção da região de confiança de verossimilhança é realizada através da seleção dos pontos, pré-avaliados pelo enxame de partículas durante a minimização, que satisfazem à Equação E 3.9:

$$E 3.9 \quad S(\theta) \leq S(\hat{\theta}) \left(1 + \frac{NP}{N-NP} F_{NP, N-NP}^\alpha \right)$$

onde $F_{NP, N-NP}^\alpha$ é o valor do limite superior da distribuição F com NP e $N-NP$ graus de liberdade e com um nível de confiança α (sempre igual a 0.95 nesse trabalho).

Já a região de confiança elíptica utiliza a matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros, definida como (BARD, 1974):

$$E 3.10 \quad V_\theta = \left[\sum_{i=1}^{NE} B_i^T V_i^{-1} B_i \right]^{-1}$$

sendo B_i a matriz de sensibilidade das respostas dos modelos em relação aos parâmetros na condição experimental i , definida como:

$$E 3.11 \quad B_i = \begin{bmatrix} \frac{\partial y_{1,i}}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial y_{1,i}}{\partial \theta_{NP}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_{NY,i}}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial y_{NY,i}}{\partial \theta_{NP}} \end{bmatrix}$$

Quando a função objetivo de mínimos quadrados é usada, a matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros deve ser escrita como:

$$E 3.12 \quad V_\theta = s^2 \left[\sum_{i=1}^{NE} B_i^T B_i \right]^{-1}$$

A diagonal principal da matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros contém as variâncias das estimativas dos parâmetros. Estes valores podem ser usados para a avaliação dos intervalos de confiança das estimativas dos parâmetros.

Os elementos que não estão na diagonal da matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros caracterizam a covariância entre pares de parâmetros, que são medidas da dependência entre as estimativas paramétricas.

Com o objetivo de normalizar o tamanho desta dependência, a matriz de correlação das estimativas dos parâmetros deve ser calculada a partir da matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros na forma:

E 3.13

$$\rho_{ij} = \frac{v_{ij}}{\sqrt{v_{ii}v_{jj}}}$$

onde v_{ij} é o elemento ij da matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros. Todos os valores de ρ_{ij} estão no intervalo $[-1, 1]$. Conforme o valor absoluto de ρ_{ij} se aproxima de 1, maior é o grau de correlação entre as estimativas dos parâmetros.

3.2 A minimização da função objetivo

Definida a função objetivo, a etapa seguinte consiste na minimização desta por meio da busca de um conjunto de parâmetros para o qual a função atinja o menor valor possível. A princípio, a minimização pode ser feita por qualquer método de otimização, já que o mínimo independe do método usado para encontrá-lo.

Porém, o caráter não linear dos modelos, a presença de mínimos locais e a alta correlação paramétrica tornam a minimização da função objetivo uma tarefa não trivial. Assim, a escolha adequada do método pode ser determinante para o sucesso do procedimento de estimação de parâmetros.

Pelas razões expostas, nos problemas encontrados na engenharia, a minimização da função objetivo deve ser realizada com auxílio de um método numérico iterativo, o qual pode ser classificado genericamente em três grupos: os métodos com derivadas, os de busca direta e os métodos não determinísticos.

O método com derivadas mais simples é o método do gradiente, que utiliza somente as derivadas de primeira ordem. Já o método de Newton utiliza, além do vetor gradiente, a matriz Hessiana da função objetivo (ou seja, as derivadas de segunda ordem).

Por outro lado, a necessidade do cálculo das derivadas, a necessidade de inversão da matriz Hessiana e as dificuldades em propor uma estimativa inicial para os parâmetros podem dificultar a utilização destes métodos.

Os métodos de busca direta não utilizam as derivadas da função objetivo, sendo a direção de busca determinada a partir da inferência direta dos valores da própria função. A principal vantagem dos métodos de busca direta é o fato de não utilizarem o cômputo das derivadas da função objetivo, tornando as iterações deste método mais rápidas. Contudo, o fato de não utilizarem as derivadas faz com que a

busca seja baseada em uma quantidade pequena de informações a respeito da função objetivo, sendo usualmente necessário um número maior de iterações para que o mínimo seja alcançado.

Tendo em vista as dificuldades acima relatadas, os algoritmos não determinísticos surgem como uma solução eficiente, robusta e de simples implementação computacional, tornando estes métodos muito atraentes. Os métodos não determinísticos de otimização são caracterizados pela realização de um grande número de avaliações da função objetivo em toda a região de busca, de forma a aumentar a probabilidade de encontrar o ótimo global da função objetivo.

O método heurístico do enxame de partículas proposto por KENNEDY e EBERHART (1995) consiste na otimização de uma função objetivo por meio da troca de informações entre os elementos (partículas) do grupo, resultando em um algoritmo eficiente, robusto e de simples implementação computacional.

O movimento de cada partícula em cada iteração corresponde à soma de três termos distintos: o primeiro é um termo relativo à inércia da partícula e traduz o modo com que a partícula vem se movendo; o segundo é um termo relativo à atração da partícula ao melhor ponto que já encontrou; o terceiro termo é relativo à atração da partícula ao melhor ponto que todo o grupo (ou parte dele) já encontrou.

O algoritmo original sofreu uma alteração, proposta por SHI e EBERHART (1998), que consistiu na introdução de um novo parâmetro, chamado de peso de inércia ou fator de inércia, o qual pondera o termo relativo à velocidade prévia da partícula. Desta forma, as equações recursivas do método são as seguintes:

$$E\ 3.14 \quad v_{i,d}^{k+1} = w \cdot v_{i,d}^k + c_1 \cdot r_1 \cdot (p_{i,d}^k - x_{i,d}^k) + c_2 \cdot r_2 \cdot (p_{global,d}^k - x_{i,d}^k)$$

$$E\ 3.15 \quad x_{i,d}^{k+1} = x_{i,d}^k + v_{i,d}^{k+1}$$

onde os índices k , i e d denotam, respectivamente, a iteração, a partícula e a direção de busca; v é a velocidade e x a posição no espaço de busca; c_1 e c_2 são duas constantes positivas, chamadas respectivamente de parâmetro cognitivo e social; w é o peso de inércia; r_1 e r_2 são dois números aleatórios com distribuição uniforme no intervalo $[0, 1]$ e são sempre diferentes para cada direção, partículas e iteração; p_i é o melhor ponto encontrado pela partícula i e p_{global} é o melhor valor encontrado por todo enxame.

O método do enxame de partículas pode apresentar o caráter global ou local da busca, a depender dos valores dos parâmetros de busca, em particular do peso de inércia w .

Um problema geralmente encontrado na utilização dos algoritmos não determinísticos está relacionado à necessidade de realizar um número muito grande de avaliações da função objetivo. Entretanto, SCHWAAB (2005) e SCHWAAB *et al.* (2008) mostraram que estes pontos podem ser utilizados para a determinação da região de confiança dos parâmetros, sem a necessidade de aproximações. Desta forma, a principal desvantagem dos algoritmos não determinísticos é transformada em uma vantagem, já que permite uma análise estatística mais rigorosa dos resultados.

3.3 Análise estatística dos resultados

Para uma análise estatística dos resultados é necessário, antes de tudo, que a função objetivo que foi minimizada tenha sido formulada de acordo com a estrutura da matriz de covariâncias dos erros experimentais. Assim, a própria função objetivo pode ser interpretada como uma variável aleatória que segue uma distribuição de probabilidades, possibilitando toda a análise estatística dos resultados.

Admitindo que os desvios entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo seguem a distribuição normal, a função objetivo consiste em uma soma ponderada do quadrado de variáveis aleatórias com distribuição normal, o que justamente define a distribuição χ^2 (chi-quadrado), possibilitando a interpretação estatística da função objetivo com base nesta distribuição. O intervalo de confiança para a função objetivo pode então ser definido como (SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$E 3.16 \quad \chi_{N-NP}^2 \left(\frac{1-\alpha}{2} \right) < S(\hat{\theta}) < \chi_{N-NP}^2 \left(\frac{1+\alpha}{2} \right)$$

onde $S(\hat{\theta})$ é o valor mínimo encontrado para a função objetivo, α é o nível de confiança e $N - NP$ é o número de graus de liberdade para o cálculo dos limites inferior (em $(1-\alpha)/2$) e superior (em $(1+\alpha)/2$) da distribuição χ^2 .

Quando o valor mínimo da função objetivo encontra-se dentro dos limites definidos na Equação E 3.16, o modelo em questão é adequado e consegue descrever os valores experimentais dentro de sua precisão. Caso contrário, o modelo não

consegue descrever os valores experimentais e é considerado inadequado. Por fim, quando o valor mínimo da função objetivo é menor que o limite inferior da distribuição χ^2 , o modelo descreve os valores experimentais com uma precisão muito superior à dos erros experimentais, indicando uma possível superparametrização do modelo.

Além disso, os elementos da diagonal da matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros definidos pela Equação E 3.10 correspondem às variâncias de cada estimativa dos parâmetros, as quais podem ser usadas para a definição de intervalos de confiança (SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$E\ 3.17 \quad \hat{\theta} + u\left(\frac{1-\alpha}{2}\right)\sqrt{v_{rr}} < \theta < \hat{\theta} + u\left(\frac{1+\alpha}{2}\right)\sqrt{v_{rr}}$$

$$E\ 3.18 \quad \hat{\theta} + t_{N-NP}\left(\frac{1-\alpha}{2}\right)\sqrt{v_{rr}} < \theta < \hat{\theta} + t_{N-NP}\left(\frac{1+\alpha}{2}\right)\sqrt{v_{rr}}$$

onde v_{rr} é o elemento rr da diagonal da matriz de covariâncias dos parâmetros e corresponde à variância do parâmetro θ ; $u\left(\frac{1+\alpha}{2}\right)$ e $u\left(\frac{1-\alpha}{2}\right)$ são os limites superior e inferior da variável com distribuição normal, com média 0 e variância 1 e $t_{N-NP}\left(\frac{1-\alpha}{2}\right)$ e $t_{N-NP}\left(\frac{1+\alpha}{2}\right)$ são os limites inferior e superior da variável com distribuição t-Student com $N-NP$ graus de liberdade.

É interessante observar que, mesmo quando a matriz dos erros experimentais é diagonal, se o modelo é não linear, a matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros é cheia, indicando dependência entre as estimativas dos parâmetros. Os elementos de fora da diagonal principal da matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros são as covariâncias de cada par de estimativas dos parâmetros. Por conta disso, para facilitar a análise desta dependência são calculadas as correlações entre as estimativas dos parâmetros, conforme descrito pela Equação E 3.13.

Assim, sob a hipótese de que os erros dos parâmetros seguem uma distribuição normal, admitindo válida a aproximação linear do modelo, a região de confiança dos parâmetros tem uma forma elíptica e pode ser obtida com o auxílio da Equação E 3.19 (BARD, 1974; SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$E 3.19 \quad (\theta - \hat{\theta})^T V_{\theta}^{-1} (\theta - \hat{\theta}) \leq \chi_{NP, \alpha}^2$$

Entretanto, tanto a matriz de erros experimentais quanto a matriz de covariâncias dos parâmetros não é conhecida com exatidão, visto que são determinadas por um número limitado de experimentos que representam apenas uma amostra de todos os possíveis experimentos. Desse modo, de um ponto de vista mais rigoroso, a região de confiança deve ser redefinida como (BARD, 1974; SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$E 3.20 \quad (\theta - \hat{\theta})^T V_{\theta}^{-1} (\theta - \hat{\theta}) \leq S(\hat{\theta}) \frac{NP}{N - NP} F_{NP, N - NP}^{\alpha}$$

onde $F_{NP, N - NP}^{\alpha}$ é o valor do limite superior da distribuição F com NP e $N - NP$ graus de liberdade e com um nível de confiança α .

A região de confiança determinada através da região de verossimilhança é definida pelos conjuntos de parâmetros que satisfazem a seguinte equação:

$$E 3.21 \quad S(\theta) \leq S(\hat{\theta}) \left(1 + \frac{NP}{N - NP} F_{NP, N - NP}^{\alpha} \right)$$

Além de obter regiões de confiança muito próximas das regiões exatas, como observado por DONALDSON e SCHNABEL (1987), a utilização da Equação E 3.21 em conjunto com um método heurístico de otimização, como o enxame de partículas, permite a obtenção da região de confiança simultaneamente à minimização da função objetivo, já que os pontos previamente avaliados para a minimização podem ser usados para construir a região de confiança (SCHWAAB, 2005, SCHWAAB *et al.*, 2008).

3.4 Técnicas de reparametrização

Um ponto que ainda causa dificuldades no procedimento de estimação de parâmetros é a alta correlação paramétrica, resultado em grande parte da não linearidade dos modelos utilizados na engenharia química. Embora a técnica de

enxame de partículas seja capaz de encontrar o ponto mínimo em problemas com alta correlação, essa não é eliminada, de maneira que ela está presente e dificulta a análise estatística das estimativas dos parâmetros.

A única forma de eliminar a alta correlação paramétrica consiste em escrever o modelo matemático proposto de uma forma matemática diferente, de modo a causar maior independência entre os parâmetros. Este procedimento é chamado de reparametrização e é bem conhecido na literatura.

RATKOWSKY (1990) apresenta algumas formas de reparametrização em diferentes modelos. Em alguns casos, a reparametrização é feita por meio da inclusão de uma variável de referência.

O desenvolvimento de metodologias para minimizar o efeito da correlação entre as estimativas dos parâmetros é de fundamental importância para facilitar o tratamento matemático dos resultados de uma estimação de parâmetros e aumentar a qualidade de procedimentos subsequentes, como o planejamento de experimentos.

A equação de Arrhenius é usada para descrever o comportamento da constante cinética de uma reação em função da temperatura e é definida como:

$$E\ 3.22 \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

onde k_0 e E são os parâmetros da equação (fator pré-exponencial e energia de ativação), k é a constante cinética, T é a temperatura e R é a constante universal dos gases. A correlação entre os dois parâmetros desta equação é, na grande maioria dos casos, muito próxima a +1.0. Esse fato prejudica sobremaneira a interpretação final dos resultados.

As formas de reparametrização da equação de Arrhenius geralmente consistem na inserção de uma temperatura de referência T_{ref} e podem ser escritas como:

$$E\ 3.23 \quad k = k_{T_{ref}} \exp\left[-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right]$$

$$E\ 3.24 \quad k = \exp\left[A - \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right]$$

$$E\ 3.25 \quad k = k_{T_{ref}} \exp \left[B \left(\frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right]$$

$$E\ 3.26 \quad k = \exp \left[A + B \left(\frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right]$$

onde os parâmetros das equações reparametrizadas estão relacionados com os parâmetros da forma tradicional da equação de Arrhenius de acordo com:

$$E\ 3.27 \quad k_{T_{ref}} = k_o \exp \left(-\frac{E}{RT_{ref}} \right), \quad A = \ln(K_{T_{ref}}) = \ln(K_o) - \frac{E}{RT_{ref}}, \quad B = \frac{E}{RT_{ref}}$$

É possível observar que $k_{T_{ref}}$ é a constante de reação na temperatura de referência T_{ref} . Por outro lado, quando T_{ref} tende ao infinito, $k_{T_{ref}}$ é igual a k_o : ou seja, o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius corresponde à constante de reação quando a temperatura é infinita. Além disso, deve ser observado que os parâmetros $k_{T_{ref}}$, A e B dependem da temperatura de referência usada.

Apesar de estas reparametrizações serem conhecidas há um bom tempo, a definição do valor da temperatura de referência é feita normalmente de forma arbitrária, sendo geralmente usado o valor central da faixa de temperatura considerada nos experimentos.

Entretanto, SCHWAAB (2007) apresentou um exemplo do reator batelada com reação de primeira ordem irreversível, onde é mostrado que para esse caso a temperatura de referência ótima é o inverso de uma média ponderada dos valores experimentais de T_i .

SCHWAAB e PINTO (2007) analisaram os dados de SRINIVASAN e LEVI (1963) da reação de isomerização térmica do biciclo(2,1,1)hexano, demonstrando que a temperatura de referência pode influenciar de maneira significativa a correlação paramétrica. Essa relação é apresentada na Figura 3-1.

Portanto, a escolha apropriada de uma temperatura de referência pode ser benéfica ao procedimento de estimação de parâmetros.

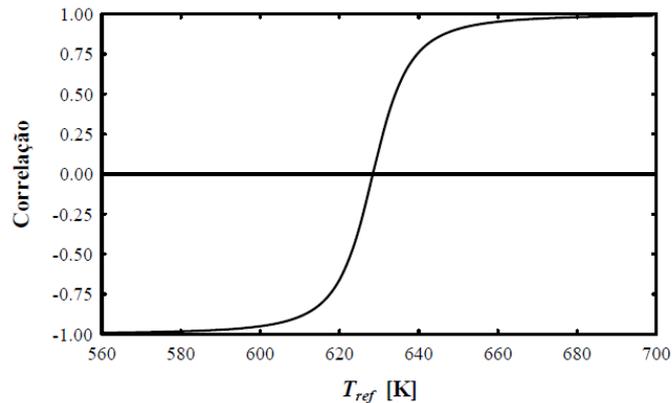


Figura 3-1 - Correlação paramétrica como função da temperatura de referência (SCHWAAB, 2007).

3.5 Planejamento fatorial

Num planejamento fatorial de experimentos, as condições em que serão realizadas as observações são uniformemente distribuídas no intervalo que define a região experimental, sendo definidos os pontos de observação de cada variável e depois realizadas todas as combinações possíveis entre as variáveis.

Para facilitar a análise dos efeitos de cada variável, é interessante normalizar a região experimental, de forma que os limites inferior e superior sejam iguais a -1 e +1, respectivamente, para cada variável. Desta maneira, os efeitos que cada variável independente exerce sobre cada variável dependente podem ser isolados. Assim, é possível quantificar de maneira independente e comparar os efeitos que cada variável exerce sobre a variável dependente. Esta propriedade caracteriza este tipo de planejamento como um plano fatorial ortogonal (BOX *et al.*, 1978; BOX e DRAPER, 1987).

Quando somente dois níveis são considerados, apenas as relações lineares e as combinações entre as variáveis podem ser avaliadas. Se existirem relações não-lineares, o que é muito comum na engenharia química, este planejamento pode ser inadequado para observar tais efeitos. Uma forma de amenizar este problema é realizar experimentos no ponto central, que no domínio das variáveis normalizadas corresponde ao ponto 0. Assim, passa a ser possível observar algum desvio da linearidade (BOX *et al.*, 1978; BOX e DRAPER, 1987).

Um problema com a utilização destes planos fatoriais está relacionado ao grande número de experimentos que precisa ser realizado. Por essa razão, são usados

com frequência os planos meio-fatoriais, obtidos a partir da divisão do plano fatorial completo, mantendo-se algumas de suas propriedades, como a ortogonalidade. Entretanto, à medida que o número de experimentos é diminuído, algumas interações podem não ser mais observadas ou os seus efeitos podem aparecer misturados com os de outras variáveis (BOX *et al.*, 1978; BOX e DRAPER, 1987).

4 OBJETIVOS E PROPOSTA DE TESE

Nos dias atuais, a preocupação com o meio ambiente tem sido cada vez maior. Nesse sentido, a eliminação de poluentes atmosféricos é de suma importância e com esse fim diversos sistemas têm sido aprimorados. Dentre eles, a utilização de catalisadores tem contribuído significativamente com a redução da emissão de poluentes.

No que tange à eliminação de NO_x, muitos catalisadores têm sido estudados, impulsionados pela sua utilização em vários sistemas de abatimento de NO. Além disso, vários estudos recentes têm reportado o uso de hidrocarbonetos oxigenados na redução de NO a N₂, seja como redutor ou a partir da mistura direta nos combustíveis, em função da demanda crescente para utilização de combustíveis menos poluentes.

Diante desse cenário, um dos sistemas catalíticos mais utilizados é o dos catalisadores de armazenamento e redução de NO, conhecidos como catalisadores NSR. Por isso, essa tese propõe a utilização do catalisador Pd-Ba/ZrO₂, que utiliza como suporte zircônia para minimizar a influência do suporte sobre o etanol, principalmente no que diz respeito à redução da formação de acetaldeído e etileno.

Além disso, propõe-se a utilização do bário, para que o catalisador seja semelhante a um sistema NSR típico, e paládio como metal nobre, que, além de apresentar um custo inferior ao de outros metais nobres atualmente utilizados para a redução de NO_x em conversores catalíticos, tem sido considerado um metal promissor para a redução de óxidos de nitrogênio.

Para a investigação de como a composição e as propriedades das fases de bário influenciam o desempenho do catalisador, foram sintetizados e utilizados 9 catalisadores, variando o teor de paládio em 3 níveis de composições, entre 1 e 2%, fazendo o mesmo para o bário, com 3 níveis de composições, entre 9 e 23% (%m/m).

A preparação das amostras teve por objetivo avaliar a influência do teor de paládio sobre a redução de NO. No caso do bário, foram investigadas quais são as espécies de bário presentes em cada amostra, já que, segundo vários trabalhos da literatura, como o de PIACENTINI *et al.* (2005), dependendo do teor de bário ocorre a formação de diferentes espécies com interação diferenciada com o NO.

Analizou-se também como o teor de bário influencia a dispersão do paládio e como ocorre a disposição dessas espécies sobre a superfície, tendo em vista que o

contato íntimo entre paládio e bário resulta em um comportamento diferenciado do catalisador, conforme apontado por EPLING *et al.* (2004), PIACENTINI *et al.* (2005), MEDHEKAR *et al.* (2007).

Os catalisadores foram também avaliados quanto à atividade catalítica sob condições diversas, sempre utilizando etanol como agente redutor. Para tanto, foi feita uma avaliação dos erros experimentais envolvidos nos testes catalíticos e como estes influenciam a análise dos resultados. Ao mesmo tempo, foram sendo propostas rotas reacionais possíveis para o sistema estudado e modelos cinéticos adequados para descrever a redução de NO por etanol.

Uma vez propostos os diferentes modelos e de posse de um conjunto inicial de dados experimentais de testes catalíticos, foi feita a estimação dos parâmetros de cada modelo e os testes estatísticos pertinentes para a avaliação da qualidade dos modelos propostos, a fim de avaliar qual(is) modelo(s) descreve(m) adequadamente os resultados experimentais disponíveis.

5.1 Preparação dos catalisadores

A primeira etapa de síntese dos catalisadores envolveu a preparação do suporte de zircônia a partir da reação entre uma solução de oxinitrato de zircônio 2,16 M e hidróxido de amônia concentrado, tendo como base a metodologia descrita por CHUAH, o qual utilizou cloreto de zircônio como precursor (CHUAH *et al.*, 1996). A solução do sal de zircônio era adicionada ao hidróxido de amônio em excesso de 100% em volume, mantendo-se o meio reacional em agitação constante, com o auxílio de um agitador magnético.

Após a reação, o material era mantido sob agitação por mais 30 minutos e em seguida foi lavado e filtrado, para retirada do excesso de amônia, até pH neutro. Feito isso, o material foi levado à estufa a 120 °C por 18 h. O material seco foi pulverizado em gral e peneirado para o ajuste da granulometria (peneira Tyler 150). Por fim, o material foi calcinado a 500 °C sob fluxo de ar (50 mL/min), a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Após a preparação do suporte, seguia-se a etapa de impregnação ao ponto úmido com as soluções de bário e paládio. Impregnava-se inicialmente o suporte com uma solução 3,1 M de acetato de bário (Vetec), a fim de obter amostras com 9, 16 e 23% de bário, seguindo a formulação proposta por PIACENTINI *et al.* (2005).

Vale ressaltar que para as impregnações de 16 e 23% de bário foram necessárias, respectivamente, 3 e 4 etapas de impregnação, uma vez que o volume de poros das amostras não era suficiente para se impregnar o volume de solução de bário em uma única etapa.

A secagem e calcinação eram semelhantes àquelas utilizadas na preparação do suporte, modificando-se apenas a taxa de aquecimento para 1 °C/min, haja vista que a decomposição do precursor de bário é altamente exotérmica. Feito isso, seguia-se a impregnação de paládio a partir de uma solução 10% (v/v) de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ (Aldrich), seguida da secagem e calcinação nas mesmas condições utilizadas para a impregnação do bário. Os teores de paládio das amostras foram 1, 1,5 e 2%.

5.2 Caracterização dos catalisadores

5.2.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

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

Esta análise utiliza uma fonte geradora de raios-X, a qual possui energia suficiente para expulsar elétrons dos níveis mais internos de um átomo. Deste modo, quando a radiação é absorvida pela amostra, causa a expulsão de elétrons (elétron primário) dos subníveis mais internos dos átomos, formando espécies excitadas. Estas, após um breve período de tempo, retornam ao estado fundamental, quando um elétron de um subnível mais externo ocupa o vazio deixado.

O processo de liberação de energia sob a forma de radiação X ou ejeção de um segundo elétron era então monitorado. As radiações emitidas, que apresentam comprimentos de onda característicos dos elementos que compõe a amostra, foram coletadas e a medida do comprimento de onda correspondente era possível, fazendo-se com que elas incidissem sobre um cristal analisador conhecido e medindo-se os ângulos de difração.

Dessa forma era possível fazer a identificação e a quantificação dos elementos presentes na amostra a partir da comparação com padrões apropriados. Vale ressaltar que o material analisado estava na forma amorfa para que não ocorresse difração.

5.2.2 Caracterização textural

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

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

5.2.3 Quimissorção estática de H₂

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

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

5.2.4 Dessorção a temperatura programada de NO e etanol (TPD)

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

A unidade para a realização das análises de TPD consistia basicamente de um microrreator de vidro aquecido por um forno, cuja temperatura era controlada por um programador de temperatura. Os gases efluentes do reator foram analisados por um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA), acoplado a um computador para aquisição de dados

Previamente à análise de TPD, a amostra era submetida a um pré-tratamento sob fluxo de He (50 cm³/min) e aquecimento até 500 °C (5 °C/min), mantendo-se a temperatura final por 1 h, a fim de eliminar água e impurezas adsorvidas no material.

Após o resfriamento a temperatura ambiente, a amostra foi reduzida com hidrogênio puro (30 cm³/min) na mesma condição do pré-tratamento, seguido de purga com hélio por 30 minutos na temperatura de redução, sendo então resfriada sob fluxo de He até a temperatura ambiente. A adsorção de NO foi feita passando-se pelo reator um fluxo de uma mistura 1% NO/He (50 cm³/min) durante 15 minutos.

No caso da adsorção do etanol, o procedimento de limpeza e redução da amostra é o mesmo. Entretanto, a inserção do etanol na corrente gasosa era feita pela passagem do fluxo de He através de um saturador contendo etanol absoluto mantido a temperatura ambiente. A dessorção de NO ou etanol ocorreu mediante aquecimento da amostra até 500 °C (20 °C/min) sob fluxo de He (50 cm³/min). Para os TPD de NO e etanol, as massas de catalisador foram de 250 e 50 mg, respectivamente.

Para os cálculos semiquantitativos das quantidades de cada gás dessorvido, foram feitas as correções para cada fragmento, levando-se em consideração a influência dos fragmentos secundários sobre a área de um fragmento que representava um composto de interesse, determinados por meio da injeção de pulsos de uma quantidade conhecida do gás.

No caso do etanol, foram monitorados os fragmentos 44 (N₂O), 30 (NO) e 28 (N₂). Para o TPD de etanol, foram escolhidos os fragmentos 2, 15, 18, 27, 28, 29, 31 e 44. Os fragmentos 2, 18 e 31 são exclusivos das espécies H₂, H₂O e etanol, respectivamente. Os fragmentos 15, 27, 28, 29 e 44 foram escolhidos para representar CH₄, C₂H₄, CO, acetaldeído e CO₂, respectivamente.

A fim de representar cada componente de forma correta, os sinais dos fragmentos principais dos compostos são corrigidos descontando-se a contribuição de fragmentos secundários de outros compostos com mesmo sinal. Em um primeiro momento, todos os sinais têm seu valor descontado do sinal de fundo, sendo representados por I_x^c. Feito isso, o sinal de cada composto é corrigido, descontando-se a influência de fragmentos secundários de outros componentes.

A intensidade relativa dos fragmentos de cada componente foi determinada experimentalmente a partir da injeção de pulsos. Feito isso, as áreas dos fragmentos foram calculadas e atribuíu-se a intensidade relativa de 100 % ao sinal mais intenso, sendo que as áreas dos demais fragmentos tinham a intensidade relativa calculada de forma proporcional à respectiva área. Somente nos caso do acetaldeído e etanol essas intensidades relativas foram baseadas em dados da literatura, conforme apresentado nas Figura 5-1 e Figura 5-2 (NIST chemistry webbook).

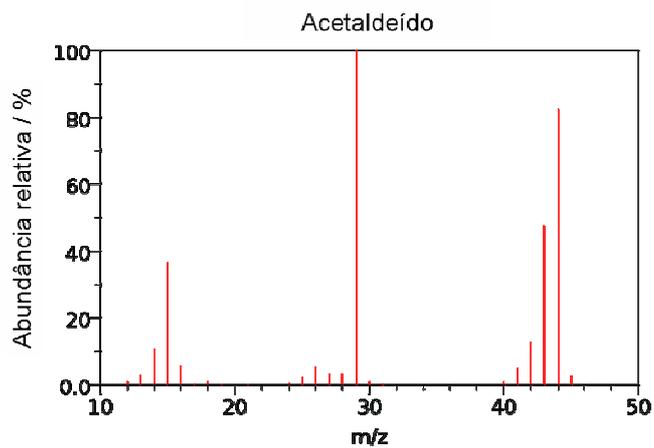


Figura 5-1 – Padrão de fragmentação de acetaldeído (adaptado de NIST chemistry webbook)

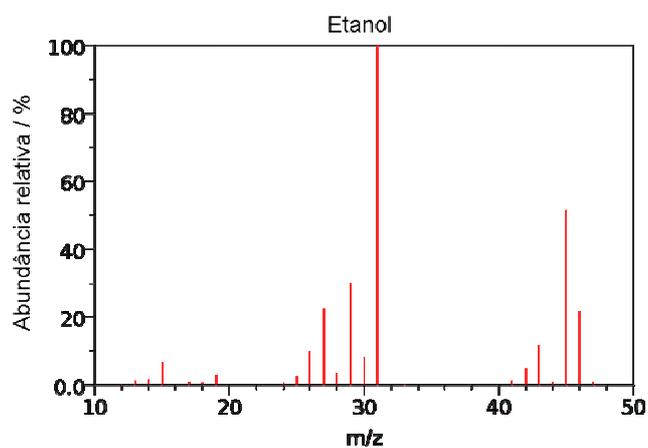


Figura 5-2 – Padrão de fragmentação de etanol (adaptado de NIST chemistry webbook)

Para o TPD de NO, a intensidade de cada componente foi definida a partir das seguintes Equações:

$$E\ 5.1 \quad I_{N_2O} = I_{44}^c$$

$$E\ 5.2 \quad I_{NO} = I_{30}^c - 0,28I_{44}^c$$

$$E\ 5.3 \quad I_{N_2} = I_{28}^c - 0,34I_{44}^c$$

Assim, a para o TPD de etanol a intensidade de cada componente foi definida pelas Equações:

$$E\ 5.4 \quad I_{C_2H_6O} = I_{31}^c$$

$$\begin{aligned}
\text{E 5.5} \quad & I_{H_2O} = I_{18}^c \\
\text{E 5.6} \quad & I_{H_2} = I_2^c \\
\text{E 5.7} \quad & I_{C_2H_4O} = I_{29}^c - 0,297I_{31}^c \\
\text{E 5.8} \quad & I_{CO_2} = I_{44}^c - 0,825I_{29}^c + 0,237I_{31}^c \\
\text{E 5.9} \quad & I_{C_2H_4} = I_{27}^c - 0,036I_{29}^c + 0,01I_{31}^c \\
\text{E 5.10} \quad & I_{CH_4} = I_{15}^c - 0,364I_{29}^c + 0,042I_{31}^c \\
\text{E 5.11} \quad & I_{CO} = I_{28}^c - 0,11I_{44}^c - I_{27}^c + 0,126I_{29}^c - 0,036I_{31}^c
\end{aligned}$$

5.2.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra como função da temperatura. O acoplamento do equipamento ao microcomputador permite acompanhar as transformações sofridas pela amostra, adquirindo os dados sob a forma digital.

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

Além disso, pode-se lançar mão da análise térmica diferencial (DTA), a qual se baseia na medida da diferença de temperatura entre a substância estudada e um material de referência, submetida a uma programação controlada de temperatura.

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

5.2.6 Difração de raios-X (DRX)

As fases cristalinas foram identificadas com auxílio dos difratogramas de raios-X. Utilizou-se um aparelho Rigaku modelo Miniflex, com radiação de cobre

(CuK α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os valores de 2θ variaram entre 20 e 80 °, com passo de 0,02° e 1 segundo de contagem por passo.

O valor do tamanho de cristalito foi obtido empregando-se a equação de Scherrer (BOND, 1987):

$$E\ 5.12 \quad d = \frac{k \cdot \lambda}{\cos(\phi) \cdot L}$$

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

5.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A fim de analisar a superfície dos catalisadores e a disposição dos componentes, as amostras foram analisadas em microscópio FEI Quanta 400 FEG, operando a 20 kV. A preparação da amostra foi feita a partir da dispersão do catalisador na forma de pó sobre um filme de carbono condutor, aderido à superfície de porta-amostra de latão.

Após a dispersão do catalisador, este foi metalizado com Au, por meio da técnica de *sputtering*. As análises de espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) foram realizadas com equipamento Oxford e software INCA Energy System 250. As medidas foram realizadas utilizando valores de WD iguais a 10 mm.

5.2.8 Espectroscopia por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) com adsorção de NO e etanol

As análises foram realizadas em um espectrômetro Nicolet, modelo Nexus 470 (resolução 4cm^{-1} e detector MCT-A), equipado com um acessório de refletância difusa (Spectra-Tech) com câmara para aquecimento até 800 °C e janelas de ZnSe. As amostras, sem diluição ou empacotamento, foram tratadas *in situ*. Esta técnica permitiu caracterizar a forma com que as moléculas se ligam quimicamente à superfície do catalisador, a fim de verificar como paládio e bário influenciam na formação dos intermediários da reação entre NO e etanol.

5.3 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada como técnica complementar para evidenciar a formação de nitratos cristalinos. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente utilizando um espectrômetro LabRam HR-UV800 / Jobin-Yvon, com resolução de $1 \mu\text{m}^3$, equipado com laser de He-Ne ($\lambda=632 \text{ nm}$), detector de condutividade térmica ($T = -70 \text{ C}$) e microscópio ótico Olympus BX 41. Foi utilizado objetiva com aumento de 100x e *spot* de $100 \mu\text{m}$.

5.4 Simulação termodinâmica

As simulações termodinâmicas foram realizadas no programa Unisim® Design Suíte R370.1, para os cálculos das composições de equilíbrio químico. Fornecidas as condições de temperatura, pressão e composição inicial, utilizou-se um modelo de reator de equilíbrio, que minimiza a energia livre de Gibbs total do sistema, sujeito à restrição do balanço de átomos. Foi empregada a equação do Virial como equação de estado no pacote termodinâmico para o cálculo da energia livre dos compostos.

5.5 Testes de atividade catalítica

5.5.1 Aparato experimental

Os testes para avaliação da atividade catalítica empregaram um reator de vidro em U cuja temperatura é controlada por um termopar tipo K, associado a um controlador/programador Therma modelo TH 2031, acoplado a um forno de resistências elétricas. A unidade possui um saturador cuja temperatura é controlada por um banho termostático (Cole Parmer, modelo 12101-00). Além disso, o sistema possui um controlador de fluxo digital de gases de quatro canais (Matheson, modelo 8274), sendo utilizado um canal para o H_2 , um para o NO , um para o O_2 e um para o He. O He destinado ao saturador teve sua vazão controlada por uma válvula micrométrica. A determinação das vazões volumétricas foi realizada por um medidor de fluxo tipo bolhometro com o auxílio de um cronômetro.

Para evitar a condensação de etanol, a linha entre a saída do reator e a entrada do cromatógrafo foi mantida aquecida a aproximadamente 90 °C com um sistema de resistências, empregando-se um controlador de temperatura COEL modelo HM.

5.5.2 Análise cromatográfica

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

Os parâmetros para o método são: vazão de gás na coluna de 2 mL/min, temperatura do filamento do TCD 300 °C, temperatura do bloco do TCD 250 °C, range do TCD 0,05. A programação de temperatura aplicada nas colunas cromatográficas é apresentada na Tabela 5-1.

Tabela 5-1 – Programação de temperaturas das colunas cromatográficas

Temperatura (°C)	taxa de aquecimento (°C/min)	tempo de permanência na temperatura desejada (min)	tempo total (min)
15	—	6	6
35	40	20	31,8
220	40	20	56

Como o sistema consiste de duas colunas e no caso de O₂, N₂ e CO a separação só ocorre na coluna M5A, esses gases foram injetados separadamente a fim de se estabelecer um fator entre as áreas de cada um desses gases em cada coluna, para que a quantificação dos gases esteja normalizada para uma só coluna, no caso a PBQ. Os fatores entre as colunas são apresentados na Tabela 5-2.

Tabela 5-2 – Fator entre as colunas cromatográficas

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

5.5.3 Determinação da vazão volumétrica no saturador

A alimentação de etanol no meio reacional se deu a partir do fluxo de He por um saturador contendo etanol puro. A partir de uma relação de equilíbrio termodinâmico líquido-vapor, pode-se determinar a temperatura necessária no saturador para que a corrente de entrada no reator possua a composição desejada de etanol. A relação de equilíbrio empregada foi a equação de Wagner (Equação E 5.13).

$$E\ 5.13 \quad \ln(P) = C1 + \frac{C2}{C3+T} + C4 \cdot T + C5 \cdot T^2 + C6 \cdot \ln(T)$$

A Tabela 5-3 apresenta os valores das constantes da Equação de Wagner (REID *et al.*, 1987) para o etanol, com validade entre 7 e 97 °C.

Tabela 5-3 – Constantes da Equação de Wagner

constante	valor
C1	123,91
C2	-8754,08
C3	0
C4	0,02
C5	0
C6	-18,10

5.5.4 Metodologia dos testes de atividade catalítica e composição das cargas reacionais

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

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

A Tabela 5-4 apresenta as cargas reacionais avaliadas e as vazões volumétricas para cada caso. A vazão total foi $250 \text{ cm}^3/\text{min}$ e massa de catalisador 50 mg. A temperatura da reação foi variada entre 200 e $400 \text{ }^\circ\text{C}$, a cada 50°C e o saturador foi mantido a $7,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 5-4 – Vazão volumétrica das cargas reacionais

carga	vazão (cm^3/min)			
	NO	He saturador*	O ₂	He
C1	150	—	—	100
C2	150	20	—	80
C3	150	40	—	60
C4	150	40	19,6	40,4

* vazão de He para fornecer o teor de etanol desejado

No caso das cargas contendo oxigênio, foi acoplado ao sistema um analisador de gases Testo 350, uma vez que o oxigênio não pode ser quantificado por cromatografia. Os resultados avaliados nos testes foram a conversão e a seletividade dos produtos nitrogenados e de carbono, sendo que a seletividade de cada um desses grupos de componentes foi calculada de modo independente.

5.5.5 Cálculo da conversão de NO nas cargas sem oxigênio

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

$$E\ 5.14 \quad X_{NO} = 100 \cdot \frac{2y_{N_2} + 2y_{N_2O}}{y_{NO} + 2y_{N_2} + 2y_{N_2O}}$$

5.5.6 Cálculo da conversão de NO nas cargas contendo oxigênio

No caso das cargas contendo oxigênio, todo NO é convertido a NO_2 , o que impossibilita o cálculo a partir da Equação E 5.14. Assim, a conversão é calculada a partir dos valores de concentração de NO (em ppm) obtidos a partir do analisador de gases, sendo y_{NO_e} a concentração de NO na carga e y_{NO_s} a concentração de NO após a reação.

$$E\ 5.15 \quad X_{NO} = 100 \cdot \frac{y_{NO_e} - y_{NO_s}}{y_{NO_e}}$$

5.5.7 Cálculo da conversão de etanol

A conversão de etanol é obtida a partir do balanço de carbono, conforme apresentado na Equação E 5.16, sendo y_i a fração molar da espécie em questão.

$$E\ 5.16 \quad X_{C_2H_6O} = 100 \cdot \frac{y_{CO} + y_{CO_2} + 2y_{C_2H_4} + 2y_{C_2H_4O} + y_{CH_4}}{y_{C_2H_6O} + y_{CO} + y_{CO_2} + 2y_{C_2H_4} + 2y_{C_2H_4O} + y_{CH_4}}$$

5.5.8 Cálculo da seletividade a N_2

A seletividade a N_2 foi calculada a partir da Equação E 5.17, onde y_{N_2} e y_{N_2O} representam, respectivamente, as frações molares do N_2 e N_2O .

$$E\ 5.17 \quad S_{N_2} = 100 \cdot \frac{y_{N_2}}{y_{N_2} + y_{N_2O}}$$

5.5.9 Cálculo da seletividade das espécies contendo carbono

A seletividade das diversas espécies contendo carbono foi calculada a partir do balanço de carbono apresentado na Equação E 5.18, que apresenta como exemplo o cálculo para a seletividade a CO_2 .

$$E\ 5.18 \quad S_{CO_2} = 100 \cdot \frac{y_{CO_2}}{y_{CH_4} + y_{CO} + y_{C_2H_4} + y_{CO_2} + y_{C_2H_4O}}$$

6.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados a partir da impregnação do suporte de zircônia com precursores de bário e paládio. Conforme observado previamente por VIEIRA (2008), a reação para formação do precursor do suporte foi conduzida adicionando-se lentamente a solução do sal de zircônio (2 mL/min) ao hidróxido de amônia, mantendo-se o meio reacional em agitação constante com o auxílio de um agitador magnético e a 50°C. Entretanto, foi verificado pelo autor que o rendimento final de ZrO₂ foi de aproximadamente 40%.

A fim de aumentar o rendimento na preparação do suporte, foram propostas modificações no procedimento de preparação do suporte utilizado por VIEIRA (2008). Desse modo, foram realizadas preparações e o esquema de mistura dos reagentes mais adequado foi a partir da mistura instantânea e o meio reacional foi mantido a temperatura ambiente. Assim, o rendimento da reação passou a 67%.

Preparado o suporte, foi realizada a impregnação ao ponto úmido da solução de acetato de bário. Com exceção das amostras com teor de bário de 9%, nas demais foram necessárias várias etapas de impregnação, sendo 3 etapas para as amostras com 16% e 4 para as contendo 23%, sendo cada amostra levada à estufa por 18h após cada etapa de impregnação e calcinadas em seguida.

De acordo com LUO *et al.* (2008), mais etapas de impregnação resultariam em um catalisador com maior capacidade de estocar NO, uma vez essas impregnações em etapas sucessivas promoveriam uma melhor dispersão do bário.

A impregnação ao ponto úmido do paládio foi realizada como última etapa e após a incorporação do bário, já que se essa fosse realizada antes poderia ocorrer o recobrimento do metal nobre pelo bário. Além disso, se o paládio fosse impregnado antes, poderia ocorrer a sinterização do Pd, caso o bário fosse impregnado por último, tendo em vista que a decomposição do precursor de bário é altamente exotérmica (FROLA *et al.*, 2008). Segundo o trabalho de LINDHOLM *et al.* (2009), a impregnação do metal nobre como última etapa da preparação resultaria numa melhor dispersão da fase ativa.

6.2 Composição química

A Tabela 6-1 apresenta a composição química de cada amostra determinada por fluorescência de raios-X. Pode-se observar que, no caso do paládio, o teor real obtido foi bem próximo do teor nominal. Isso se deve ao fato de que a impregnação do paládio foi realizada após a impregnação do bário. Somente no caso das amostras com 2% de paládio foram necessárias duas etapas de impregnação. Entretanto, o teor real é bem próximo do teor nominal.

Em relação ao teor de bário, observa-se uma diferença mais pronunciada entre o teor nominal e o teor real. Isso pode ser explicado pela necessidade de várias impregnações sucessivas (3, no caso das amostras com 16 % de bário, e 4, para as amostras com 23 %) do precursor e por perdas durante a preparação da solução do precursor e no próprio procedimento de impregnação, exceto para as amostras com 2% de Pd, nas quais se observa que o teor de Ba é superior ao nominal. Nesse caso, a diferença também se deve às perdas de material durante a etapa de impregnação, ocasionando uma adição de bário superior ao desejado.

Tabela 6-1 - Composição química dos catalisadores

	1Pd-9Ba/ZrO₂		1Pd-16Ba/ZrO₂		1Pd-23Ba/ZrO₂	
	nominal	real	nominal	real	nominal	Real
Pd	1	0,9	1	0,9	1	0,8
Ba	9	8,3	16	15,1	23	21,2
<hr/>						
	1,5Pd-9Ba/ZrO₂		1,5Pd-16Ba/ZrO₂		1,5Pd-23Ba/ZrO₂	
	nominal	real	nominal	real	nominal	Real
Pd	1,5	1,5	1,5	1,4	1,5	1,3
Ba	9	8,7	16	14,0	23	21,0
<hr/>						
	2Pd-9Ba/ZrO₂		2Pd-16Ba/ZrO₂		2Pd-23Ba/ZrO₂	
	nominal	real	nominal	real	nominal	Real
Pd	2	1,9	2	1,9	2	2,0
Ba	9	11,5	16	18,1	23	25,0

6.3 Quimissorção estática de H₂

A partir dos resultados de quimissorção de H₂, foram calculadas as áreas metálicas, dispersão e tamanho médio das partículas de paládio. A área metálica por massa de catalisador (S_m) pode ser calculada a partir da Equação E 6.1 (BOND, 1987):

$$E\ 6.1 \quad S_m = \frac{n_{H_2ads} \cdot N_{Av} \cdot f}{v \cdot m_{cat}}$$

sendo n_{H_2ads} a quantidade de H₂ adsorvido (em μmol), N_{Av} é o número de Avogadro, f o fator estequiométrico (nesse caso 2), v a densidade de sítios (0,0787 átomos/nm²) e m_{cat} a massa de catalisador.

A dispersão metálica pode ser calculada a partir da equação E 6.2 (BOND, 1987):

$$E\ 6.2 \quad D = \frac{n_{ads} \cdot f \cdot M_{Pd} \cdot 100}{X_{Pd} \cdot \eta \cdot m_{cat}}$$

sendo M_{Pd} a massa molecular do paládio, X_{Pd} o teor metálico e η o grau de redução.

O diâmetro médio das partículas metálicas pode ser calculado, admitindo-se partículas esféricas, de acordo com a equação E 6.3 (BOND, 1987):

$$E\ 6.3 \quad \bar{d} = \xi \frac{V_{sp}}{S_m}$$

sendo ξ o fator de forma (6 para partículas esféricas) e V_{sp} o volume específico do metal (o inverso da massa específica), que no caso do paládio é 12,02 cm³/g.

A Tabela 6-2 apresenta os resultados de dispersão e área metálica das amostras. Observa-se que as amostras apresentam, de modo geral, dispersão relativamente baixa, variando entre 22 e 34 %. Considerando as amostras com mesmo teor de metal nobre, verifica-se que no geral o aumento do teor de bário provoca redução na dispersão metálica.

Além disso, foram realizadas três réplicas da quantidade de H₂ adsorvida para a amostra 1.5Pd-16Ba/ZrO₂, indicando um desvio padrão na dispersão metálica de 5,8, na área metálica de 25,9 m²/gPd e no tamanho de partícula de Pd de 1,37 nm. Assim, considerando os erros durante a análise, embora os resultados apresentados na Tabela 6-2 indiquem que Pd e Ba influenciam as propriedades avaliadas, nada pode ser afirmado quando os erros experimentais são considerados.

Tabela 6-2 - Dispersão e área metálica

Amostra	D(%)	S _m (m ² /gPd)	\bar{d} (nm)
1Pd-9Ba/ZrO ₂	26±11,6	115±51,8	4,3±2,7
1Pd-16Ba/ZrO ₂	30±11,6	131±51,8	3,8±2,7
1Pd-23Ba/ZrO ₂	24±11,6	105±51,8	4,3±2,7
1,5Pd-9Ba/ZrO ₂	27±11,6	119±51,8	4,2±2,7
1,5Pd-16Ba/ZrO ₂	28±11,6	126±51,8	3,9±2,7
1,5Pd-23Ba/ZrO ₂	22±11,6	96±51,8	5,2±2,7
2Pd-9Ba/ZrO ₂	34±11,6	153±51,8	3,2±2,7
2Pd-16Ba/ZrO ₂	27±11,6	118±51,8	4,2±2,7
2Pd-23Ba/ZrO ₂	25±11,6	113±51,8	4,4±2,7

D – dispersão; S_m – área metálica; \bar{d} - diâmetro de partícula

6.4 Análise textural

As características texturais dos catalisadores foram determinadas pela adsorção de N₂ a 77 K. Os perfis das isotermas do suporte e dos catalisadores com 1% de Pd são apresentados na Figura 6-1, caracterizando isotermas do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos, com histerese tipo H1, de poros cilíndricos com abertura em ambas as extremidades. Comparando-se as isotermas das amostras contendo bário com a do suporte, verifica-se um menor volume adsorvido, uma vez que ocorre o bloqueio da abertura de poros devido à incorporação do bário. Entretanto, não se observam mudanças na forma das isotermas. O comportamento é similar para as demais amostras.

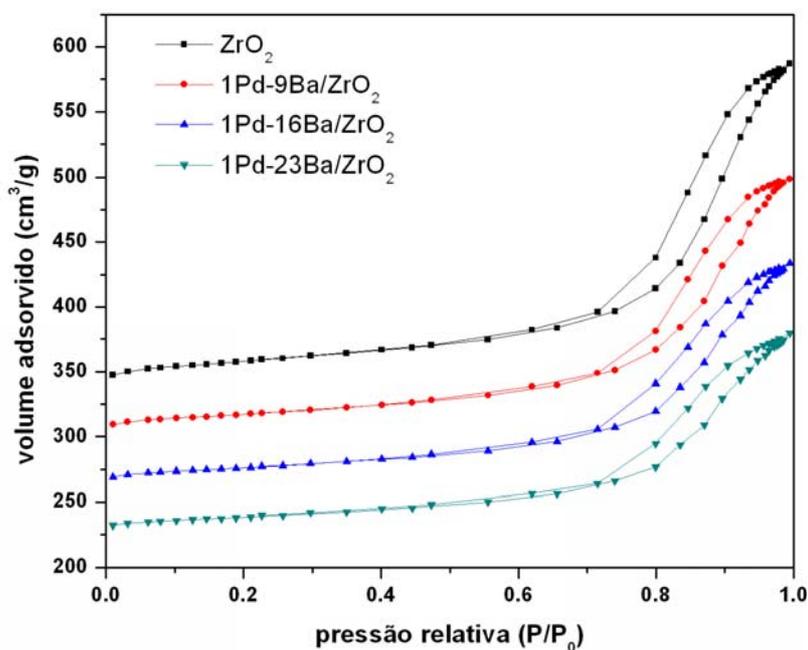


Figura 6-1 - Isotermas de adsorção de N₂ a 77K

Além disso, pelos dados da Tabela 6-3, observa-se que o diâmetro médio dos poros não foi alterado, ocorrendo somente a redução no volume de N₂ adsorvido, comprovando o recobrimento de uma fração dos poros e que a deposição dos materiais não altera a estrutura porosa da zircônia.

Tabela 6-3 - Características texturais

catalisador	área BET (m ² /gZrO ₂)	volume de poros (cm ³ /g ZrO ₂) [†]	diâmetro médio de poro (Å)
ZrO ₂	100±5,8	0,38±0,01	153±12
1Pd-9Ba/ZrO ₂	90±5,8	0,30±0,01	151±12
1,5Pd-9Ba/ZrO ₂	94±5,8	0,30±0,01	146±12
2Pd-9Ba/ZrO ₂	93±5,8	0,3±0,01	143±12
1Pd-16Ba/ZrO ₂	87±5,8	0,26±0,01	144±12
1,5Pd-16Ba/ZrO ₂	85±5,8	0,26±0,01	149±12
2Pd-16Ba/ZrO ₂	86±5,8	0,25±0,01	143±12
1Pd-23Ba/ZrO ₂	87±5,8	0,24±0,01	145±12
1,5Pd-23Ba/ZrO ₂	85±5,8	0,23±0,01	145±12
2Pd-23Ba/ZrO ₂	83±5,8	0,23±0,01	146±12

† - volume de poros total

6.5 TPD de NO

O perfil de TPD de NO para a amostra com 1 % de paládio apresenta poucas modificações em relação tanto à dessorção de NO quanto à formação de N₂, quando se modifica o teor de bário nas amostras. Observa-se a dessorção de NO somente a temperaturas elevadas (aproximadamente 500 °C), indicando uma pequena fração de NO não reagido fortemente adsorvido.

Observa-se ainda a formação pronunciada de N₂, com perfis bem semelhantes e com temperatura de máximo de formação entre 140 e 150 °C. Ao mesmo tempo, observa-se uma segunda região de formação de N₂ entre 250 e 290 °C, conforme apresentado na Figura 6-2.

VIEIRA (2008) observou para o caso específico da amostra 1Pd-16Ba/ZrO₂ que o bário influencia de maneira significativa a formação de N₂. Além disso, a formação de N₂ nessa amostra foi mais pronunciada em torno de 330 °C, embora deva ser levado em consideração que nessa amostra a área superficial era menor (47 m²/g ZrO₂) do que na nova amostra preparada com mesmo teor de bário (87 m²/g ZrO₂).

Desse modo, a distribuição das espécies de bário e o tamanho médio das partículas de paládio poderiam ser bem diferentes, o que justificaria a mudança na

temperatura de máxima formação de N_2 , quando se comparam duas amostras preparadas com o mesmo teor.

Observa-se que o teor de bário não influencia de modo significativo a taxa de formação de N_2 . VIEIRA (2008) verificou que a adição de bário pode promover o aumento da taxa de formação de N_2 , embora o responsável direto por essa formação seja o paládio, uma vez que na amostra sem o metal nobre a formação de N_2 é desprezível, independentemente do teor de bário.

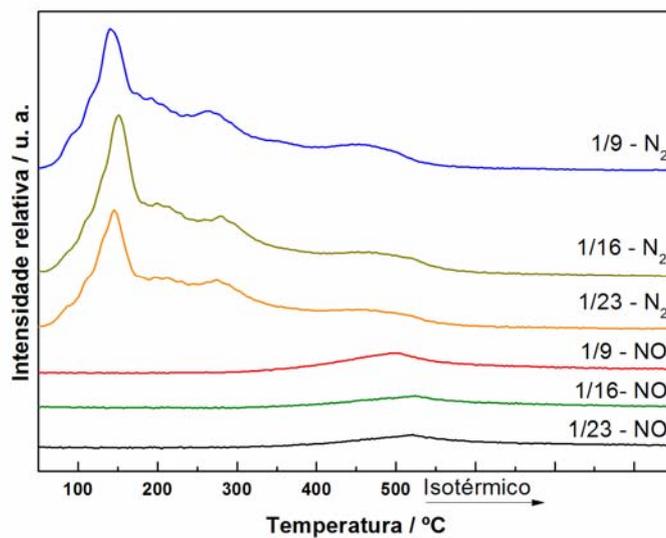


Figura 6-2 - Perfil de dessorção de NO das amostras $1Pd-xBa/ZrO_2$ ($x = 9, 16, 23$)

No caso da amostra com 1.5 % de Pd, observa-se a partir da Figura 6-3 que o perfil de formação de N_2 para a amostra contendo 9% de bário é semelhante ao da amostra correspondente com teor de paládio de 1%. Mudanças significativas são observadas para as amostras com 16 e 23% de bário.

Para a amostra com 16% de bário há uma mudança significativa no perfil de formação de N_2 , sendo favorecida a formação de nitrogênio a uma temperatura mais elevada, comportamento bem distinto da amostra com 1% de paládio. No caso da amostra com 23% de bário, o perfil é semelhante ao da amostra com 1% de paládio, porém com formação menos pronunciada a uma temperatura mais baixa.

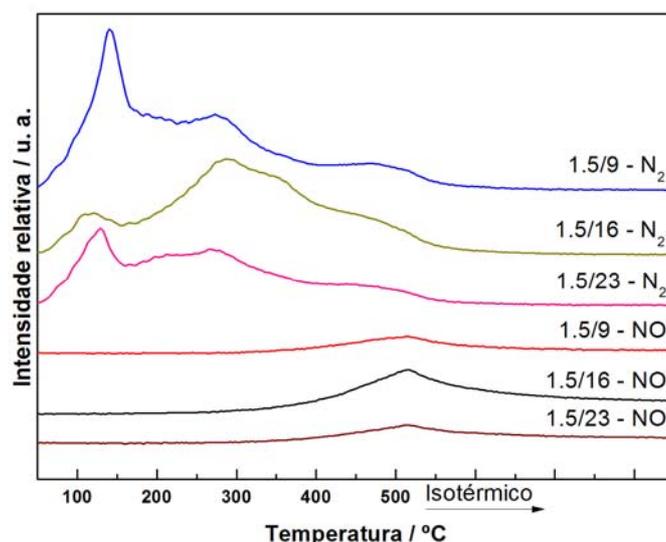


Figura 6-3 - Perfil de dessorção de NO das amostras 1,5Pd-xBa/ZrO₂ (x = 9, 16, 23)

Quanto à amostra com 2% de paládio, os perfis apresentam modificações significativas, conforme apresentado na Figura 6-4. Observa-se para a amostra com 23 % de bário a formação de N₂O em torno de 150 °C e dessorção constante de NO, sendo a dessorção bem pronunciada acima de 400 °C.

Em relação à formação de N₂, embora o teor de paládio seja o mais elevado, a formação de nitrogênio para as amostras com 9 e 16 % de bário se mostra menos pronunciada do que nas amostras com menor teor de paládio, com exceção da amostra com 23 % de bário, a qual apresenta uma formação pronunciada de N₂, com temperatura de máxima formação centrada em torno de 310 °C.

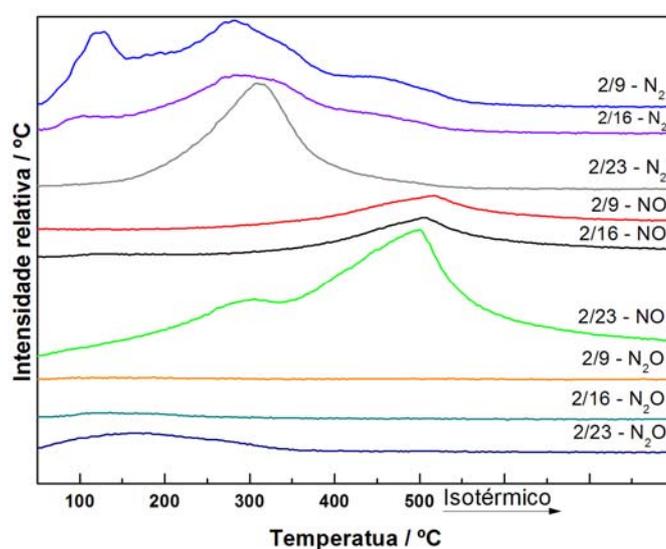


Figura 6-4 - Perfil de dessorção de NO das amostras 2Pd-xBa/ZrO₂ (x = 9, 16, 23)

A Figura 6-5 apresenta os resultados relacionados à quantidade dos gases desorvidos para as amostras com teor de 1% de Pd. Verifica-se que a quantidade de N_2 formado é praticamente a mesma para todas as amostras, indicando que nesse caso o teor de Ba não interfere na capacidade de formação de N_2 .

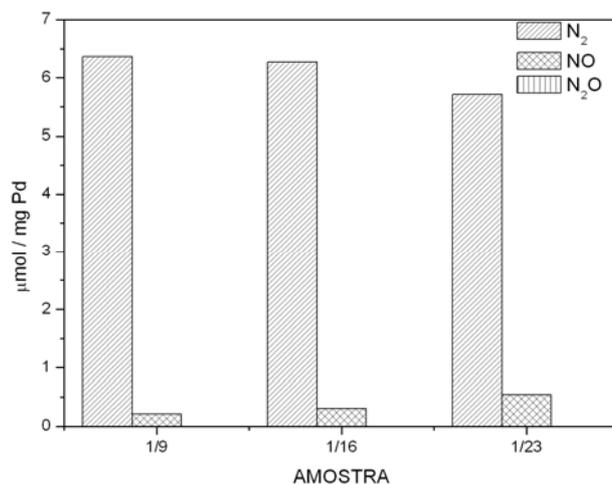


Figura 6-5 – Quantidade de produto desorvido por mg de Pd após adsorção de NO para os catalisadores com 1% de Pd.

De modo significativamente diferente, para os casos em que os teores de Pd são aumentados para 1.5 e 2%, observa-se na Figura 6-6 e Figura 6-7 que a quantidade de N_2 formado é entre 50 e 60% menor. Especificamente no caso da amostra com 2% de Pd, a quantidade de nitrogênio formado é reduzida, conforme o teor de Ba aumenta.

LINDHOLM *et al.* (2009) reportaram que, durante a preparação dos catalisadores, a etapa de adição do Pd promove a solubilização do Ba. Por outro lado, durante a etapa de secagem e calcinação do catalisador, após a impregnação do metal nobre, ocorre um processo de aglomeração e crescimento das partículas de Ba. Isso faz com que as partículas de Ba estejam menos dispersas e, por conseguinte, que o contato e interação com as partículas de metal nobre sejam menores.

Considerando que a adsorção do NO acontece nos sítios de Ba e que posteriormente a dissociação e combinação dos átomos de N para formar o nitrogênio gasoso ocorre nos sítios de Pd, é de suma importância que os sítios Pd-Ba possam interagir da melhor forma possível. Para que isso ocorra, os sítios devem estar tão próximos quanto possível.

Uma vez que o processo de dissolução do bário promove a redução da dispersão deste sobre a superfície, a interação Pd-Ba fica prejudicada, o que pode explicar os resultados da quantidade de N_2 formado.

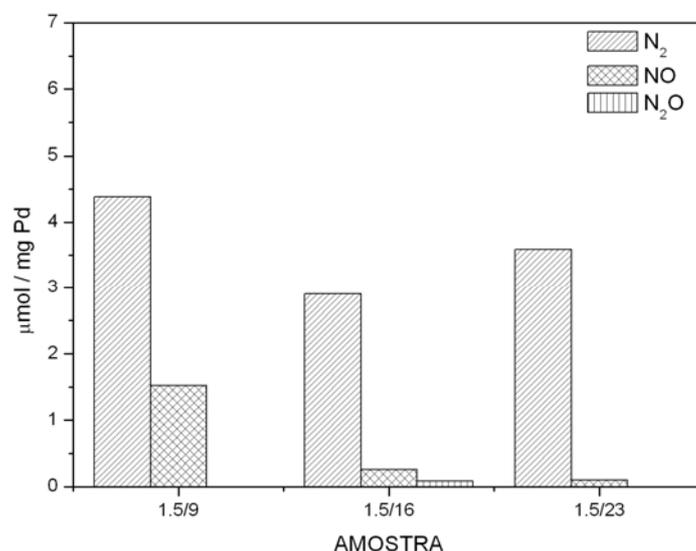


Figura 6-6 – Quantidade de produto desorvido por mg de Pd após adsorção de NO para os catalisadores com 1.5% de Pd.

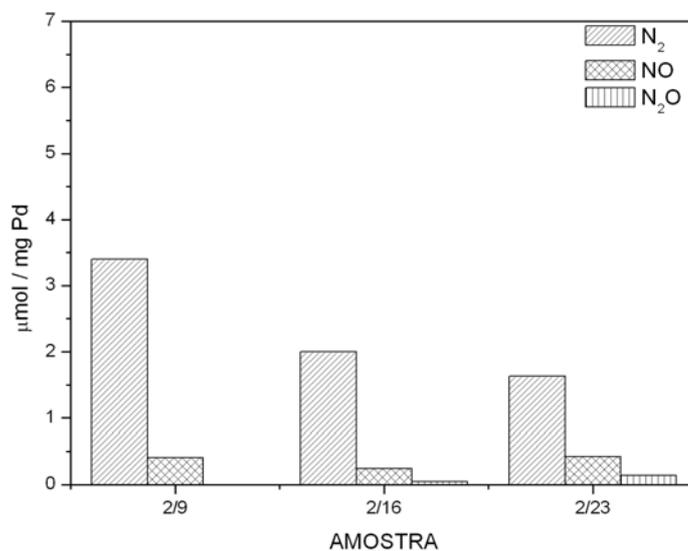


Figura 6-7 – Quantidade de produto desorvido por mg de Pd após adsorção de NO para os catalisadores com 2% de Pd.

6.6 TPD de etanol

A fim de ilustrar os resultados, é apresentado na Figura 6-8 o perfil de desorção após adsorção de etanol do catalisador 1Pd-9Ba. Os perfis de TPD das demais amostras estão apresentados no apêndice A.

De modo geral, pode-se observar que nem o teor de paládio nem o teor de bário influenciam a formação das diversas espécies. Observa-se basicamente a formação de hidrogênio, água, CO e acetaldeído, além de pequenas porções de metano e etileno, o que caracteriza as reações de decomposição, desidrogenação e desidratação do etanol.

Uma questão curiosa vista nos perfis é a formação simultânea de hidrogênio e água entre 100 e 200 °C. Em relação a esse fato, a formação de água e hidrogênio estaria relacionada à desidratação e desidrogenação, respectivamente. Entretanto, essas reações implicam na formação tanto de etileno quanto de acetaldeído.

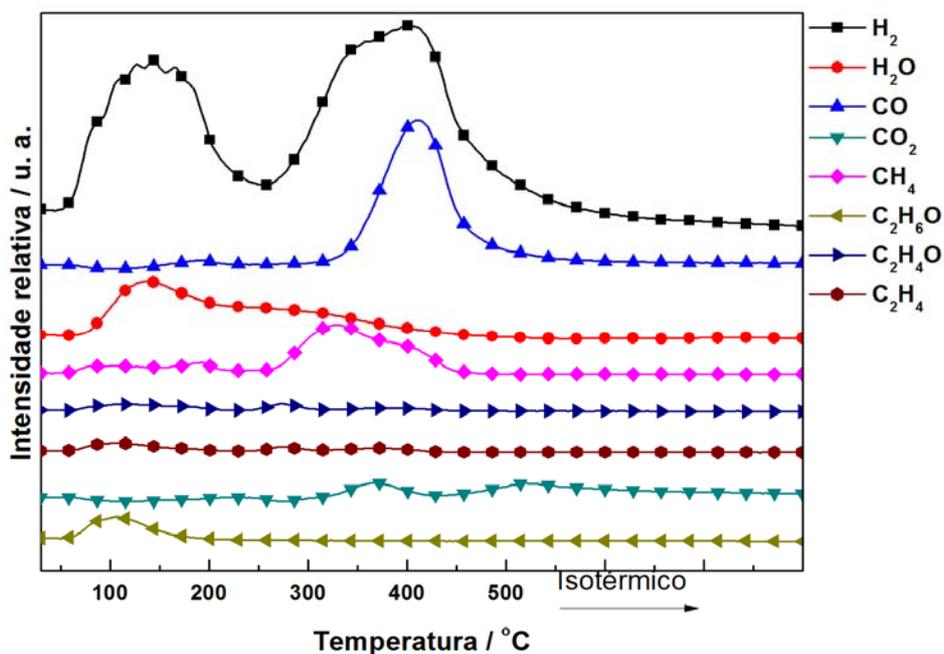


Figura 6-8 – Perfil de dessorção após adsorção de etanol da amostra 1Pd-9Ba

Em relação ao hidrogênio, uma hipótese seria a de que este poderia ser resultado da dessorção de hidrogênio previamente adsorvido durante a etapa de redução da amostra. No entanto, considerando a elevada temperatura de redução e a realização de um experimento de dessorção sob fluxo de He, no qual não se verificou a dessorção de hidrogênio após a redução da amostra, é razoável admitir que a formação de H₂ está relacionada à desidrogenação do etanol.

Uma hipótese, por não se observar nessa faixa de temperatura a formação de etileno nem de acetaldeído, poderia ser a de que tais espécies permaneceriam adsorvidas no catalisador, sendo dessorvidas ou transformadas em moléculas menores a temperaturas mais elevadas, conforme proposto por BI *et al.* (2007). Vale ainda

ressaltar que esses perfis são qualitativos: isto é, não representam as quantidades absolutas de cada composto.

6.7 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica das amostras, apresentadas da Figura 6-9 a Figura 6-11, revela um comportamento semelhante a baixas temperaturas, com perda de água em torno de 100 °C. Vale ressaltar ainda que, no caso das amostras com 9% de bário, não se verificou a partir da análise térmica diferencial (DTA) qualquer transformação bem definida, como é possível ver da Figura 6-12 a Figura 6-14. Além disso, deve-se destacar que o teor de paládio não influenciou o perfil de decomposição de nenhuma amostra.

No caso das amostras com 16 e 23 % de bário, observou-se um comportamento diferenciado. Nessas amostras ocorreu perda de massa semelhante até aproximadamente 700 °C, sendo que a 740 °C verificou-se pelo DTA um pico endotérmico, relacionado com a decomposição de carbonato de bário de baixa estabilidade térmica. Essa decomposição foi semelhante tanto para a amostra com 16 ou 23 % de bário.

Em torno de 820 °C verificou-se um outro sinal endotérmico no DTA, referente à decomposição de carbonato de bário de alta estabilidade térmica. Como consequência do teor de bário, observa-se que esse sinal é bem mais definido para a amostra com maior teor de bário.

No trabalho de PIACENTINI *et al.* (2005), realizado com catalisador Pt-16Ba/Al₂O₃, a decomposição das espécies de carbonato de bário de baixa e alta estabilidade térmica ocorreu a 700 e 875 °C, respectivamente. No trabalho de VIEIRA (2008) realizado com catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂, a temperatura de decomposição dessas espécies foi de 715 e 815 °C, respectivamente. Assim, as temperaturas de decomposição de 740 e 820 °C concordam com os resultados anteriormente verificados, confirmando que essas decomposições são relativas às espécies de carbonato de bário.

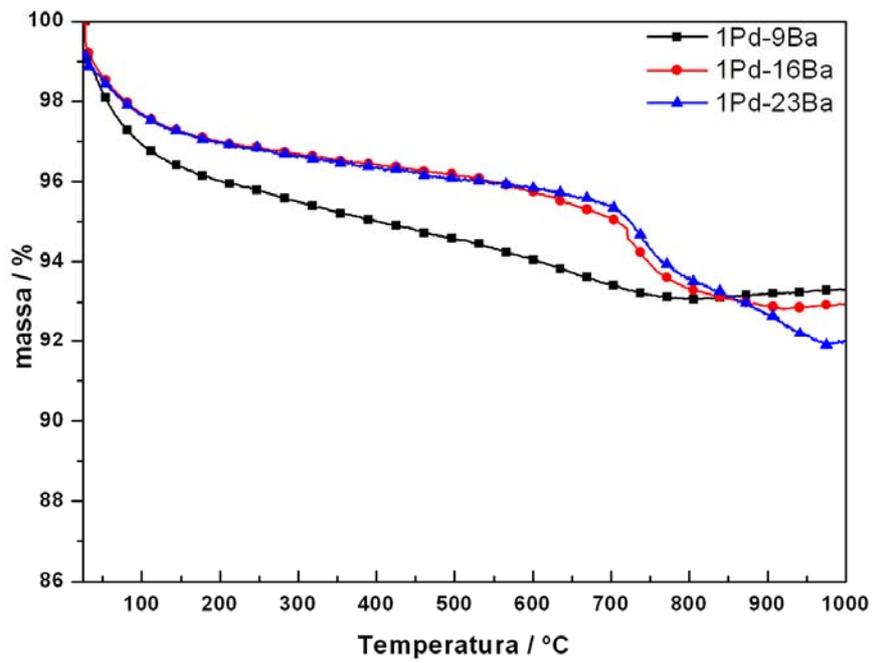


Figura 6-9 – Análise termogravimétrica das amostras com 1% de Pd.

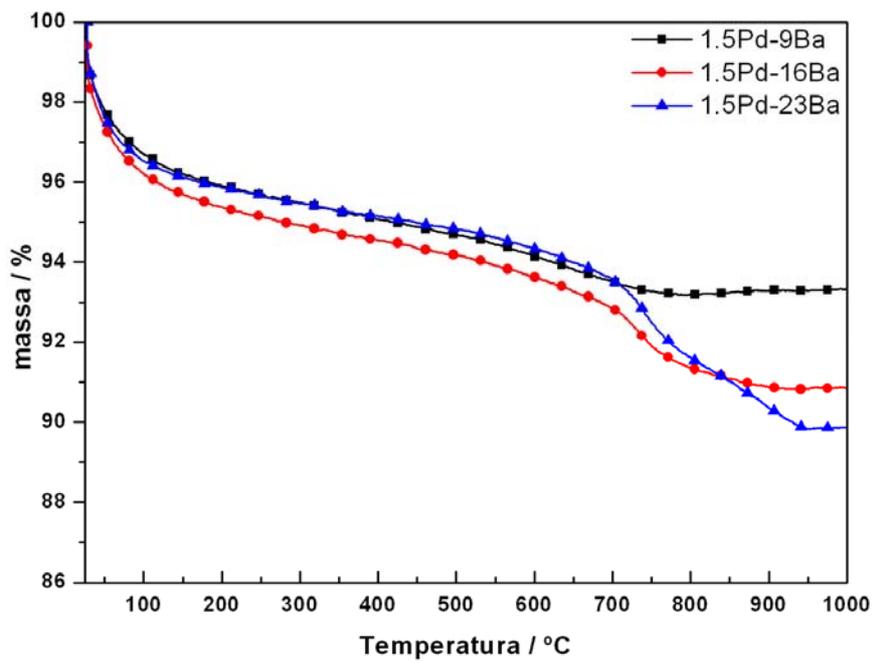


Figura 6-10 – Análise termogravimétrica das amostras com 1,5% de Pd.

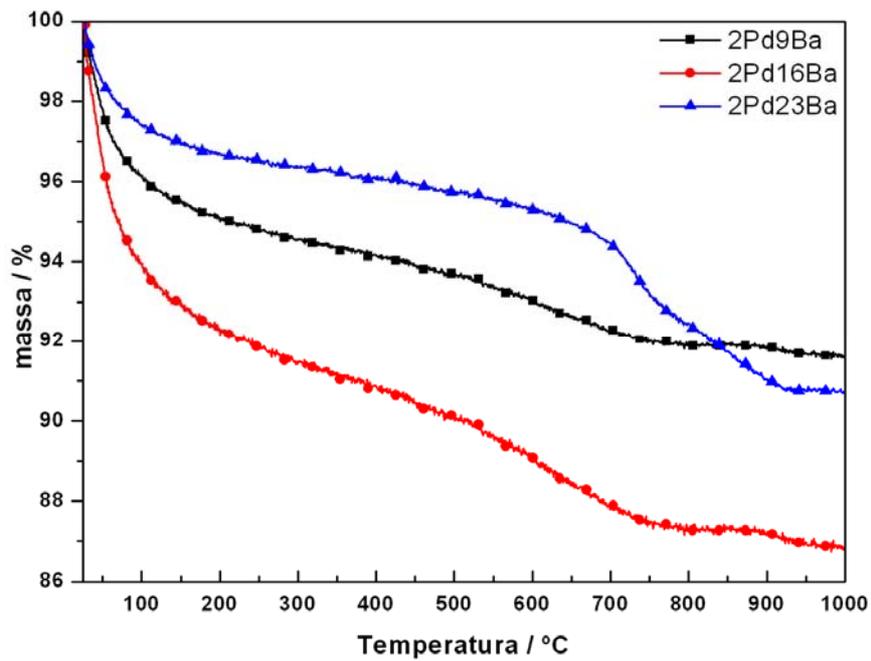


Figura 6-11 – Análise termogravimétrica das amostras com 2% de Pd.

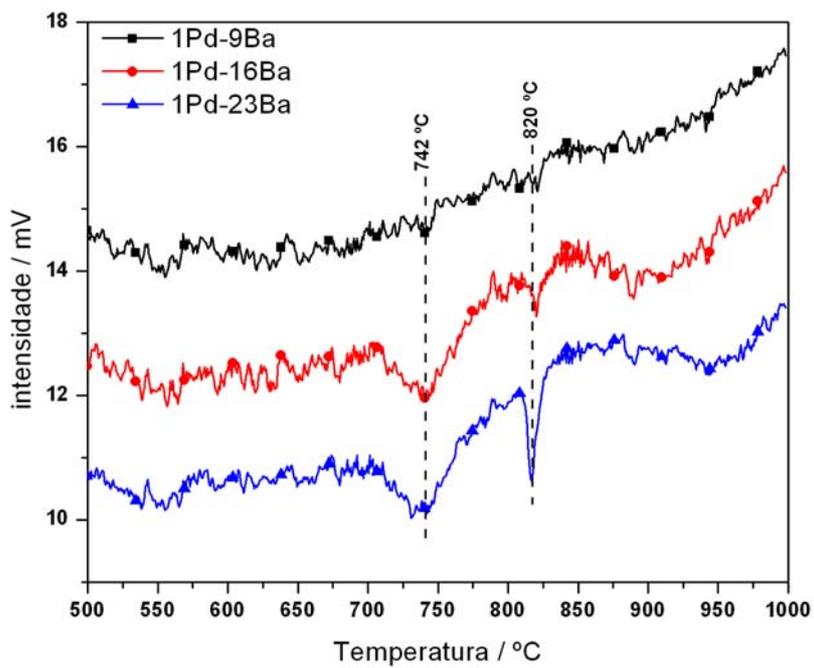


Figura 6-12 – Análise de DTA das amostras com 1% de Pd

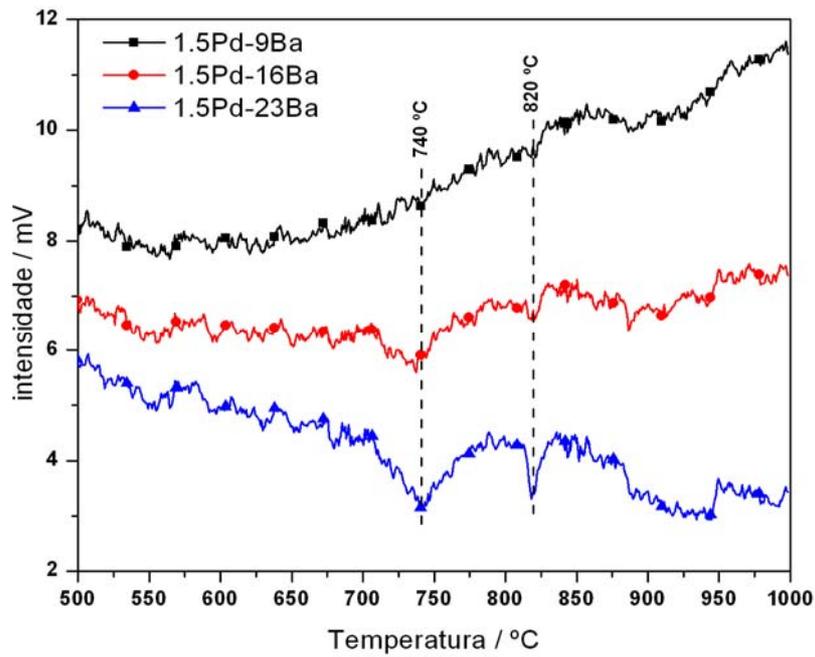


Figura 6-13 – Análise de DTA das amostras com 1,5% de Pd

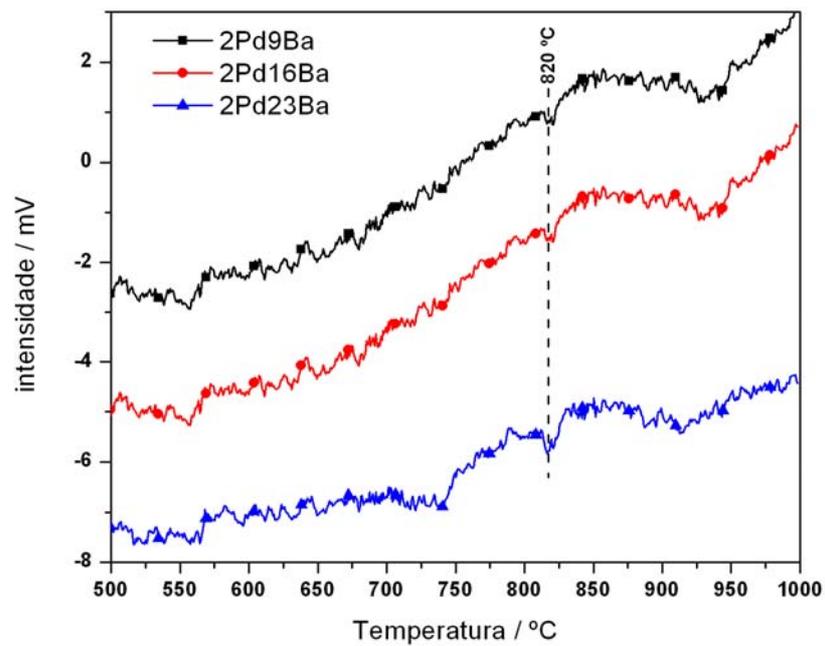


Figura 6-14 – Análise de DTA das amostras com 2% de Pd

6.8 Difração de raios-X

A partir das análises dos difratogramas de raios-X, observou-se que o aumento do teor de paládio não promove a formação de nenhuma nova fase. Além disso, não foi possível detectar o Pd por essa técnica, tendo em vista o tamanho diminuto das

partículas, conforme indicado pelos dados de quimissorção de hidrogênio na seção 6.3.

A Figura 6-15 apresenta os picos em destaque para as amostras com 1% de Pd, os quais são associados ao suporte e ao bário. Esses sinais são correspondentes ao BaCO₃ ortorrômbico (JCPDS 05-0378 e 45-1471). No caso do suporte, identificou-se a zircônia monoclinica (JCPDS 37-1484) e a fase ortorrômbica (JCPDS 37-1413). Os respectivos picos, as espécies correspondentes e seus planos cristalinos são apresentados na Tabela 6-4.

Para essa amostra, vê-se que a intensidade dos picos referentes ao suporte é reduzida, à medida que o teor de bário é aumentado, resultado do recobrimento do suporte. Em contrapartida, é possível observar que a intensidade dos picos relativos ao bário aumenta conforme se adiciona bário.

Além disso, observa-se que as espécies de bário apresentam vários planos cristalinos expostos, o que caracteriza uma superfície bem irregular. Do ponto de vista do processo de adsorção, isso é bom, uma vez que a energia livre na superfície é maior, sendo o material mais reativo.

Tabela 6-4 – Planos cristalinos das espécies de Pd e Ba nos catalisadores com 1% de Pd.

pico (°)	espécie	plano cristalino (hkl)	pico (°)	espécie	plano cristalino (hkl)
23,9	Ba	111	44,8	Ba	132
28,2	Zr1	021	46,8	Ba	113
30,2	Zr2	111	50,2	Zr1	011
31,4	Zr1	111	55,5	Zr1	-311
34,4	Ba	112	60,0	Zr1	-203
35,0	Zr2	020	62,8	Zr1	113
40,9	Zr1	-112	65,3	Zr1	023
42,0	Ba	122	68,2	Ba	332
43,0	Ba	041			

Zr1 – ZrO₂ monoclinica; Zr2 – ZrO₂ ortorrômbica

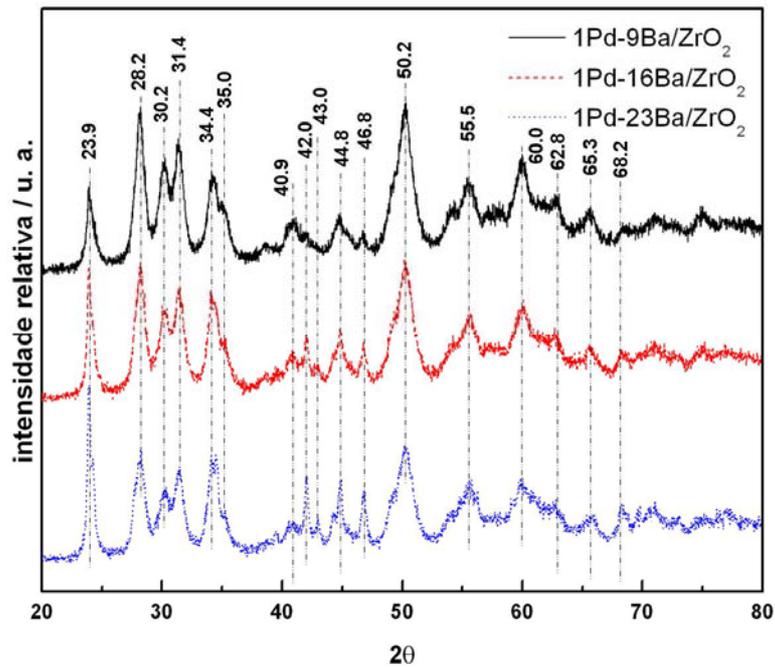


Figura 6-15 – Difratoogramas das amostras com 1% de Pd.

Para as amostras com 1,5% de Pd (Figura 6-16) observa-se um comportamento similar ao das amostras com 1% de Pd, exceto que o pico a 24,3°, correspondente ao plano cristalino (021) do Ba, fica mais pronunciado, conforme se aumenta o teor de bário, confirmando o crescimento das partículas.

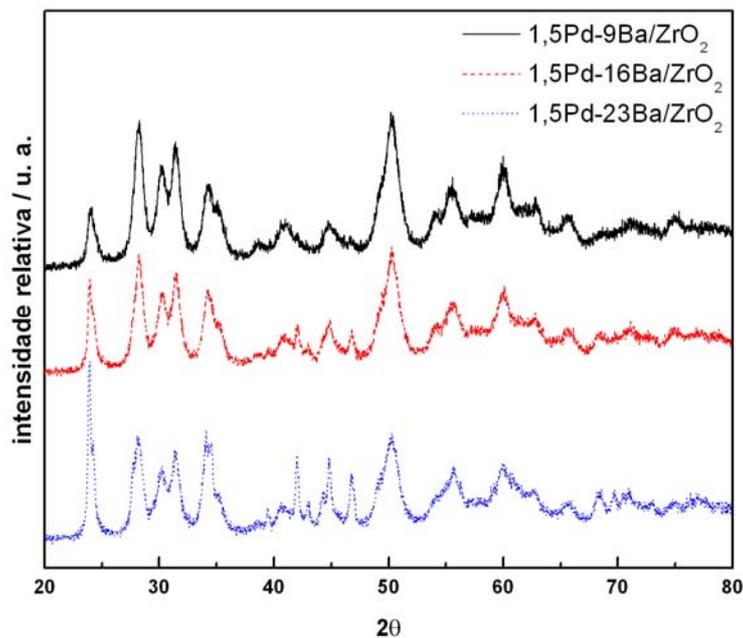


Figura 6-16 – Difratoogramas das amostras com 1,5% de Pd.

De modo similar, para as amostras com 2% de Pd (Figura 6-17), vê-se que, além do pico em 24,3°, correspondente ao plano (102), há também a ocorrência do pico a 34,0°, relacionado ao plano (021) do BaCO₃. Considerando a presença de outros planos cristalográficos para tais amostras, vemos que as estruturas indicam mais planos expostos: isto é, a superfície é ainda mais irregular.

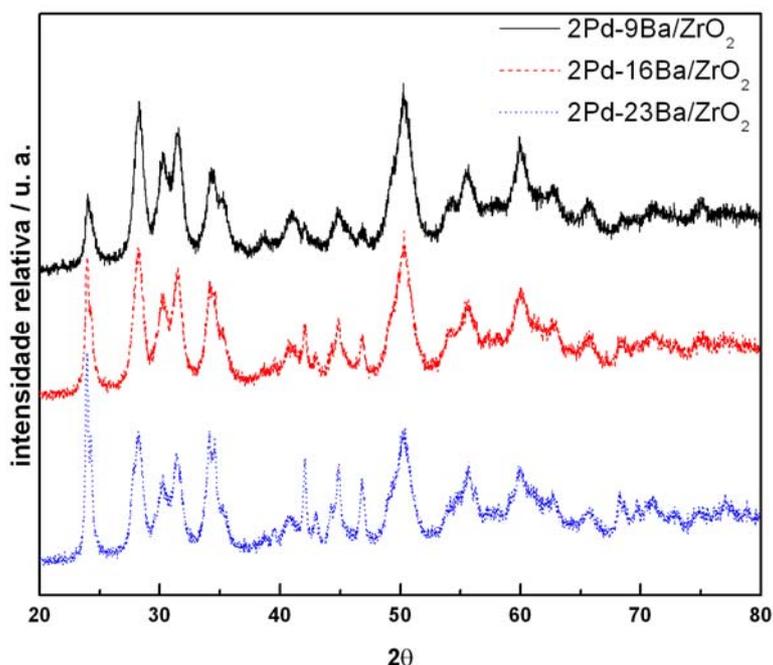


Figura 6-17 – Difratogramas das amostras com 2% de Pd.

Tabela 6-5A Tabela 6-5 apresenta os valores do tamanho de partícula de bário, tomando como base o pico mais intenso do carbonato de bário, centrado a 23,9°. A partir dos resultados, observa-se que no caso do teor de 9% de bário, formam-se partículas de bário relativamente pequenas.

Enquanto isso, comparando-se para um mesmo teor de bário o aumento do tamanho de partícula para cada teor de paládio, há indício que, após a impregnação de paládio, essas partículas podem estar sendo solubilizadas. Por isso, quando se reorganizam, podem crescer ainda mais, de modo semelhante ao observado por LINDHOLM *et al.* (2009).

Outro efeito poderia estar associado à formação de várias camadas de bário, conforme proposto por PIACENTINI *et al.* (2005), o que parece razoável, tendo em vista que a análise termogravimétrica indica a formação de espécies de bário com estabilidades térmicas diferenciadas.

Além disso, o resultado para a amostra 1Pd-16Ba/ZrO₂ está de acordo com o observado anteriormente por VIEIRA (2008) para uma amostra similar, na qual o tamanho de partícula de bário foi de 18,4±4,1 nm. De acordo com o exposto, é possível relacionar a presença dos vários planos cristalográficos das espécies de bário ao processo de dissolução deste, que, no momento de recristalização das partículas, resultaria na formação de aglomerados irregulares.

Tabela 6-5 - Tamanho de partícula de BaCO₃

Amostra	dp (nm)
1Pd-9Ba/ZrO ₂	17,6±1,5
1Pd-16Ba/ZrO ₂	16,3±1,1
1Pd-23Ba/ZrO ₂	42,8±2,4
1,5Pd-9Ba/ZrO ₂	11,5±1,2
1,5Pd-16Ba/ZrO ₂	21,6±2,4
1,5Pd-23Ba/ZrO ₂	45,7±5,9
2Pd-9Ba/ZrO ₂	10,7±1,4
2Pd-16Ba/ZrO ₂	39,3±3,4
2Pd-23Ba/ZrO ₂	53,1±6,2

dp – diâmetro de partícula

6.9 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 6-18 apresenta a imagem da amostra 1,5Pd9Ba, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente com a análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Pode-se observar a formação de grandes aglomerados de bário sobre o suporte.

Uma vez que os resultados de difração de raios-X indicaram a presença de partículas de bário com tamanhos de partícula inferiores a 50 nm e a micrografia revela a presença de partículas maiores, infere-se que a superfície seja recoberta por partículas de Ba abrangendo uma ampla faixa de tamanho de partícula.

Particularmente, PIACENTINI *et al.* (2005) observaram em amostras semelhantes às estudadas a formação de várias camadas de bário, com diferentes

propriedades. Como exemplo, os dados de estabilidade térmica concordam bem com resultados anteriores (VIEIRA *et al.*, 2008).

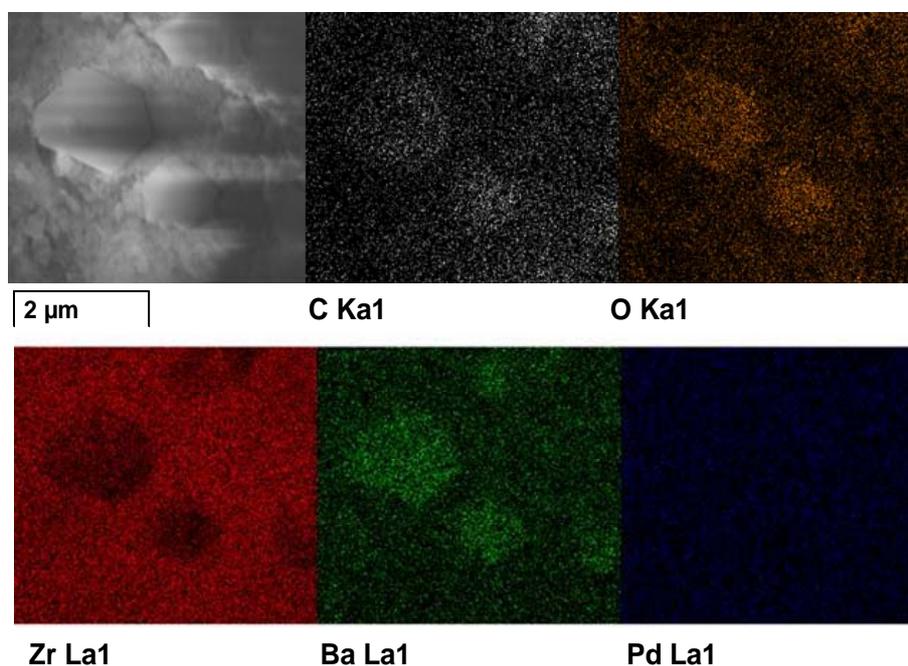


Figura 6-18 – Imagem obtida por microscopia de varredura e espectro de energia dispersiva da amostra 1,5Pd9Ba.

6.10 Espectroscopia por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)

A análise de espectroscopia na região do infravermelho é de grande importância no campo da catálise. A partir desta técnica, pode-se identificar como as espécies adsorvem sobre a superfície, o que possibilita a proposição de mecanismos de reação.

Nesse sentido, cada um dos catalisadores estudados foi analisado sob fluxo de NO e os espectros foram coletados entre 150 e 400 °C, a fim de avaliar como o NO adsorve sobre a superfície e que espécies são formadas. A Tabela 6-6 apresenta um resumo com as bandas observadas por espectroscopia na região do infravermelho durante a adsorção de NO.

Tabela 6-6 – Resumo das bandas observadas por espectroscopia na região do infravermelho durante a adsorção de NO

banda (cm ⁻¹)	espécie	referência
3665	hidroxilas do suporte ligadas ao NO	KANTCHEVA e CIFTLIKLI, 2002
2800	modos $\nu(\text{N}=\text{O})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ de nitratos em ponte sobre o suporte	GUGLIELMINOTTI e BOCCUZZI, 1996
2240	N ₂ O fracamente adsorvido no suporte	GUGLIELMINOTTI e BOCCUZZI, 1996
2435	nitrito formado pela decomposição de nitrato no suporte	HADJIYANOV (2000)
1740	NO em Pd metálico	CHIN <i>et al.</i> (1999)
1722	NO ligado ao Pd	WANG <i>et al.</i> (2005)
1620	nitrato em ponte	HADJIIVANOV, 2000
1580	nitrato bidentado	XIE <i>et al.</i> , 2006
1545	nitratos bidentado	NOVA <i>et al.</i> , 2004
1540	nitrato bidentado	PRINETTO <i>et al.</i> , 2003
1535	nitrato monodentado	HADJIIVANOV <i>et al.</i> , 2001
	modo $\nu(\text{N}=\text{O})$ de nitrito monodentado	ABDULHAMID <i>et al.</i> (2006)
1410	nitrito N-coordenado	KIJLSTRA <i>et al.</i> , 1997; GOODMAN <i>et al.</i> , 1998; POZDNYAKOV e FILMONOV, 1973; DAVYDOV, 1990
	nitrato iônico	NOVA <i>et al.</i> , 2004
1385	nitrato bulk	POZDNYAKOV e FILMONOV, 1973; DAVYDOV, 1990; EGUCHI e KIKUYAMA, 2002
1210	nitrito	HADJIIVANOV, 2000; NOVA <i>et al.</i> , 2004; FANSON <i>et al.</i> , 2003

Conforme apresentado na Figura 6-19, para o catalisador 1Pd9Ba ocorrem predominantemente bandas de nitrato em ponte e nitritos sobre o suporte. A banda referente às hidroxilas a 3665 cm⁻¹ aumenta de intensidade com a temperatura e isso ocorre devido à reação entre tais grupamentos do suporte ligados em ponte com o NO, indicando que a zircônia não foi completamente recoberta pelo bário (KANTCHEVA e CIFTLIKLI, 2002), o que é plausível se for considerado o baixo teor de bário nessa amostra.

A banda fraca em 2800 cm⁻¹ é resultado da combinação dos modos $\nu(\text{N}=\text{O})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ de nitratos em ponte. Além disso, observa-se a banda a 2240 cm⁻¹, atribuída a N₂O fracamente adsorvido (GUGLIELMINOTTI e BOCCUZZI, 1996), cuja intensidade diminui à medida que a temperatura é elevada.

Ademais, segundo CHIN *et al.* (1999), a banda bem definida em 1740 cm^{-1} é resultado a quimissorção de NO em Pd metálico. Por outro lado, ABDULHAMID *et al.* (2006) atribuem a banda em 1410 cm^{-1} ao modo $\nu(\text{N}=\text{O})$ de nitrito monodentado. Essa banda também é atribuída ao nitrito N-coordenado (KIJLSTRA *et al.*, 1997; GOODMAN *et al.*, 1998; POZDNYAKOV e FILMONOV, 1973; DAVYDOV, 1990) e ao nitrato iônico (NOVA *et al.*, 2004).

Por outro lado, a banda em 1210 cm^{-1} é associada ao nitrito, que se mantém estável em toda a faixa de temperatura investigada. A formação de nitrito está associada à ligação do NO a sítios de bário distantes dos sítios de Pd, impossibilitando a conversão destes a nitrato na condição de fluxo aplicada no sistema.

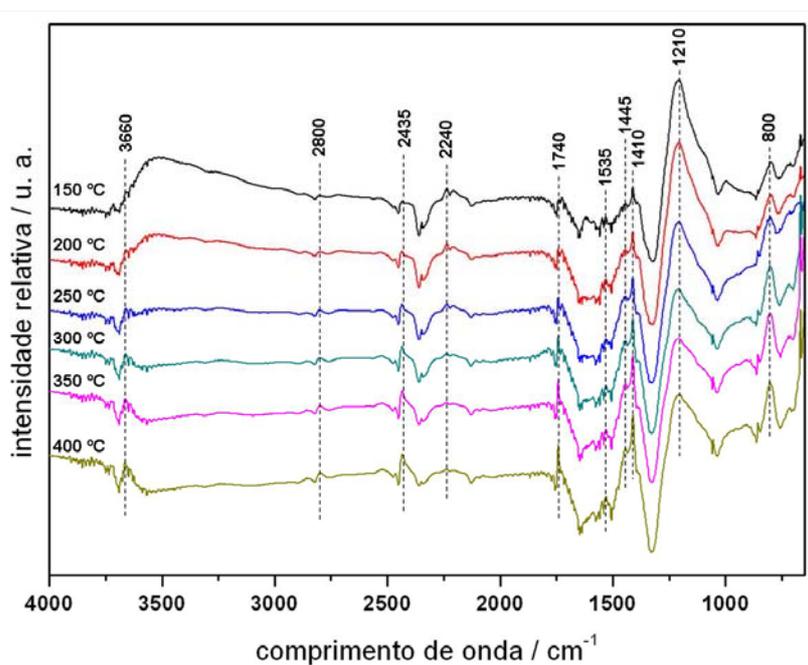


Figura 6-19 – DRIFTS com adsorção de NO da amostra 1Pd-9Ba/ZrO₂

Para a amostra 1Pd16Ba, observam-se mudanças consideráveis, conforme pode ser visto na Figura 6-20. O aspecto mais interessante dessa amostra é a formação de nitrato em ponte, com banda em 1620 cm^{-1} (HADJIIVANOV, 2000), da forma bidentada, observada em 1580 cm^{-1} (XIE *et al.*, 2006), que se mantêm estáveis até 300 °C, além da banda de nitrato iônico.

A presença de nitratos nesse caso caracteriza um maior contato entre Pd e Ba e isso parece razoável, uma vez que nessa amostra o teor de bário é maior. Com base nos dados de difração de raios-X apresentados na Tabela 6-5, observa-se que não há aumento do tamanho de partícula de bário com o aumento do teor deste. Nesse

sentido, o bário parece estar bem disperso sobre o suporte, favorecendo o contato íntimo deste com o Pd, o que explica a formação de bandas de nitrato.

Entretanto, vê-se que, a partir de 300 °C, as espécies nitrato perdem estabilidade térmica, ao passo que as bandas correspondentes ao nitrato iônico e nitrito estão bem definidas. Essa situação é um indício de que nessa condição de temperatura o material começa a sofrer sinterização. Esse comportamento não foi observado por difração de raios-X, uma vez que tal análise foi conduzida à temperatura ambiente.

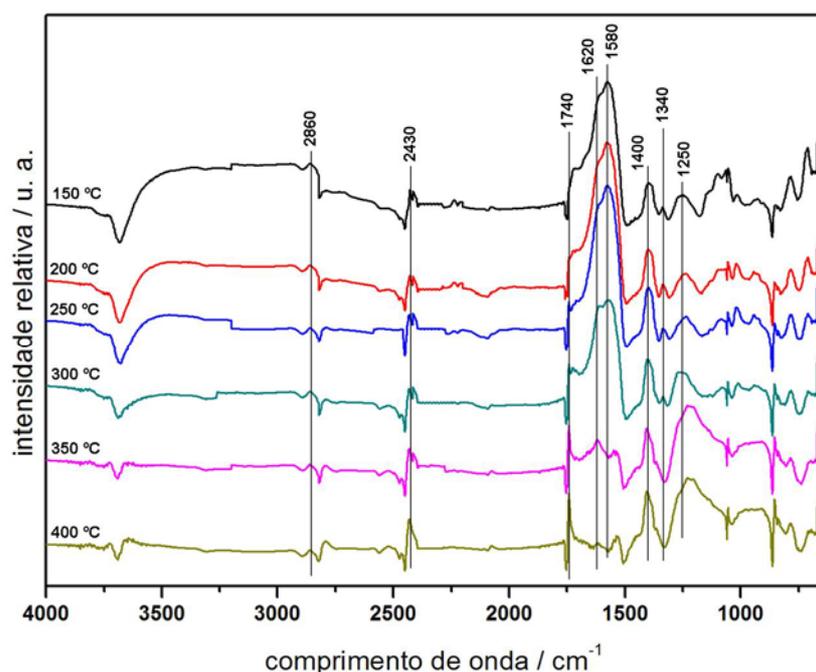


Figura 6-20 – DRIFTS com adsorção de NO da amostra 1Pd-16Ba/ZrO₂

No caso da amostra 1Pd23Ba, observa-se na Figura 6-21 a ocorrência de nitrito sobre o suporte. Com o teor mais elevado de bário, a dispersão sobre o suporte é menor, resultando em maior exposição do suporte.

Além disso, à medida que a banda em 1210 cm⁻¹ diminui de intensidade com a temperatura, a banda em 1405 cm⁻¹ aumenta de intensidade, indicando que poderia estar ocorrendo a transformação progressiva de nitritos em nitratos iônicos, a partir da reação dos nitritos com hidroxilas da zircônia (KANTCHEVA e CIFTLIKLI, 2002).

Outra questão relevante nessa amostra se deve ao fato de que, embora o teor de Ba seja o maior, predominam as bandas de nitrito, concordando bem com os resultados de raios-X apresentados na Tabela 6-5, que indicam aumento significativo

no tamanho de partícula de bário e o contato destas com o Pd (que seria responsável pela doação de oxigênio para a formação de nitratos) é reduzido.

De um modo geral, as características mais marcantes que diferem as amostras com 1% de Pd estão relacionadas com o tipo de ligação do NO com os sítios. Nesse sentido, considerando os dados de tamanho de partícula apresentados na Tabela 6-5, vê-se que o NO adsorve principalmente sobre o suporte nas amostras com 9 e 23% de Ba, uma vez que nessas amostras o teor de Ba é baixo ou então o Ba é pouco disperso, consequência do crescimento das partículas.

Por outro lado, no caso da amostra com 16% de Ba, observa-se a partir dos dados de tamanho de partícula apresentados na seção 6.8 que não há crescimento das partículas, quando comparado com a amostra de menor teor de bário. Desse modo, este está mais disperso sobre o suporte.

Como consequência, observa-se a ocorrência de bandas em 1580 cm^{-1} de nitrato bidentado (XIE *et al.*, 2006), ao contrário das demais amostras, onde ocorre a formação de nitrato monodentado em 1535 cm^{-1} (HADJIIVANOV *et al.*, 2001).

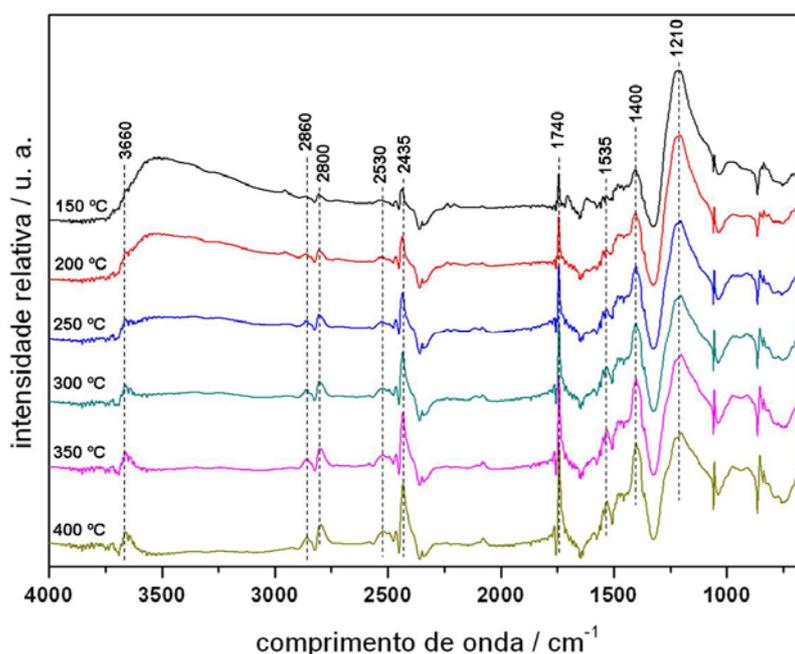


Figura 6-21 – DRIFTS com adsorção de NO da amostra 1Pd-23Ba/ZrO₂

O espectro de DRIFTS da amostra 1.5Pd9Ba é apresentado na Figura 6-22. A banda em 3665 cm^{-1} aumenta de intensidade com a temperatura e isso ocorre devido à reação entre grupamentos hidroxila do suporte ligados em ponte com o NO, indicando que a zircônia não foi completamente recoberta pelo bário (KANTCHEVA e CIFTLIKLI, 2002).

A banda fraca em 2800 cm^{-1} é resultado da combinação dos modos $\nu(\text{N}=\text{O})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ de nitratos em ponte. Além disso, a banda em 2435 cm^{-1} é atribuída às espécies nitrito formadas durante a decomposição térmica de nitratos superficiais sobre o suporte, conforme descrito por HADJIIVANOV (2000).

Enquanto isso, mais uma vez observa-se a banda em 1740 cm^{-1} relacionada à adsorção de NO diretamente sobre os sítios de Pd. Ademais, vê-se um ombro até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em 1722 cm^{-1} , também atribuído à ligação Pd-NO, conforme reportado por WANG *et al.* (2005).

A banda em 1540 cm^{-1} perde intensidade conforme a temperatura é elevada, sendo característica de nitrato bidentado (PRINETTO *et al.*, 2003). Ao contrário, NOVA *et al.* (2004) atribuíram essa banda à espécie monodentada. Essas bandas são descritas de maneira genérica, mas, a despeito da ampla aceitação dos sítios ativos de bário, as frequências vibracionais para tais espécies ainda é uma questão divergente (SEDLMAIR *et al.*, 2003; SU e AMIRIDIS, 2004; HADJIIVANOV, 2000; WESTERBERG e FRIDELL, 2001).

Admitindo que de maneira geral a ligação da espécie monodentada é mais forte, considera-se que esta é a espécie presente, uma vez que se observa a presença do nitrato a temperaturas elevadas.

A banda em 1385 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de íons nitrato e indicam a presença de nitrato *bulk* (POZDNYAKOV e FILMONOV, 1973; DAVYDOV, 1990; EGUCHI e KIKUYAMA, 2002). A formação do nitrato *bulk* é resultado da formação de multicamadas de bário, o que explica a múltipla temperatura de decomposição destes, devido à formação de nitratos com estabilidade térmica diferenciada. A outra banda em 1210 cm^{-1} se deve a presença de espécies nitrito (HADJIIVANOV, 2000; NOVA *et al.*, 2004; FANSON *et al.*, 2003).

Os resultados experimentais sugerem fortemente a presença de dois tipos de sítios de bário, que diferem de comportamento devido a sua proximidade ao Pd, resultando em um efeito geométrico no qual os sítios próximos ao metal nobre versus os sítios a longa distância diferem de modo apreciável quanto à reatividade (JAMES *et al.*, 2003; TAKAHASHI *et al.*, 1996; MAHZOUL *et al.*, 1999).

Conforme observado nos perfis de TPD a partir da Figura 6-2 a Figura 6-4, a formação de nitrato a baixa temperatura favorece a formação de N_2 . Além do mais, a presença de nitrato superficial e iônico indicam a presença de mais de um tipo de sítio capaz de capturar NO e a ampla utilização dos sítios de bário.

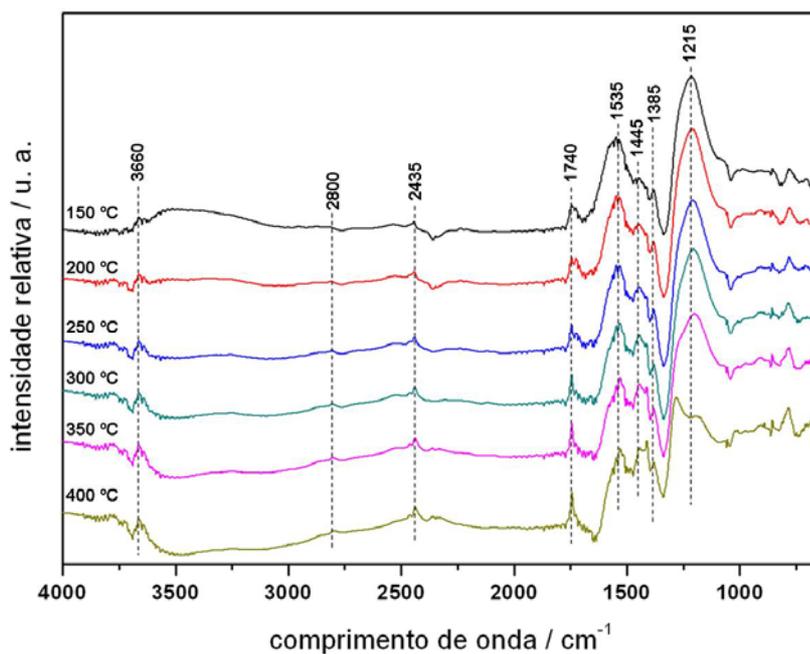


Figura 6-22 – DRIFTS com adsorção de NO da amostra 1,5Pd-9Ba/ZrO₂

O espectro apresentado na Figura 6-23 apresenta características interessantes, como uma banda mais pronunciada relativa ao nitrito sobre o suporte, que diminui de intensidade conforme a temperatura é elevada, indicando que o bário é menos disperso, o que está de acordo com os dados de tamanho de partícula apresentados na seção 6.8 .

Do mesmo modo, a banda em 1740 cm⁻¹ apresenta aumento na quantidade de NO adsorvido, enquanto que a banda em 1722 cm⁻¹, devido à presença de espécies nitrosil sobre o Pd, tem a intensidade progressivamente reduzida (WANG *et al.*, 2005).

Comparando com o espectro da Figura 6-22, presume-se que a banda intensa em 1740 cm⁻¹ indica que nem todo NO adsorvido no Pd sofre *spillover* para os sítios de bário, o que pode ser comprovado pela menor intensidade da banda de nitrato superficial.

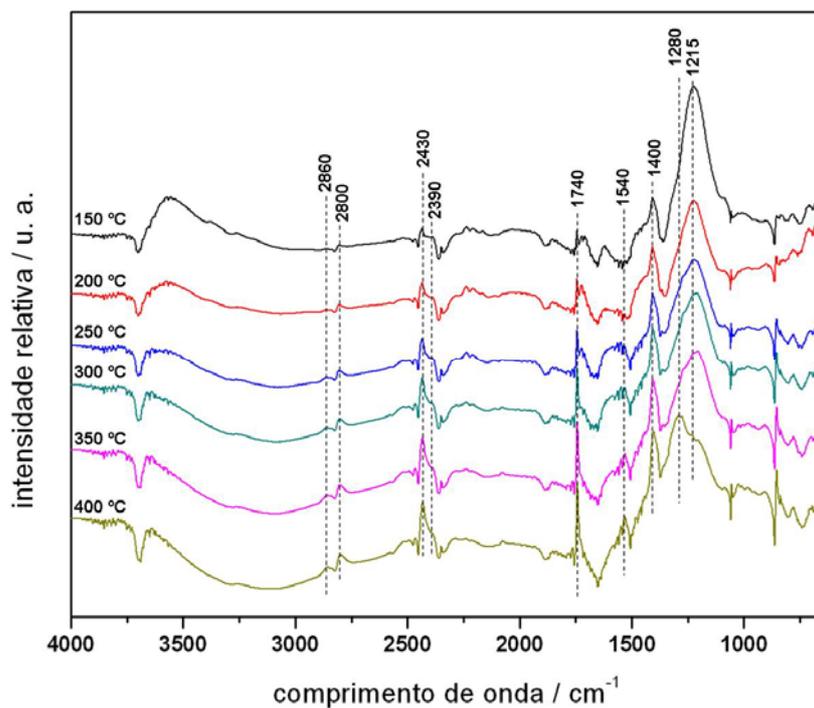


Figura 6-23 – DRIFTS com adsorção de NO da amostra 1,5Pd-16Ba/ZrO₂

Em relação à amostra 1.5Pd23Ba, o espectro apresentado na Figura 6-24 revela pontos interessantes. Embora os dados de difração de raios-X indiquem um significativo aumento do tamanho de partícula, observam-se bandas pronunciadas de nitrito sobre o suporte e nitratos superficiais, o que explica a formação de N₂ a baixa temperatura, embora em quantidade inferior.

Além disso, como a banda característica de nitrito em 1220 cm⁻¹ está presente de modo significativo, considera-se que ocorre a formação de multicamada de bário. Assim, sobre o bário disperso pelo suporte haveria a formação de nitratos superficiais, enquanto que os agregados de bário seriam responsáveis pela presença de nitrito e nitrato iônico.

Nesse sentido, a amostra se caracteriza pela presença de bário disperso pelo suporte, em contato com os sítios de Pd, e na forma de aglomerados de Ba responsáveis pela banda de nitrito. Deve-se considerar também que tais espécies apresentam boa estabilidade térmica.

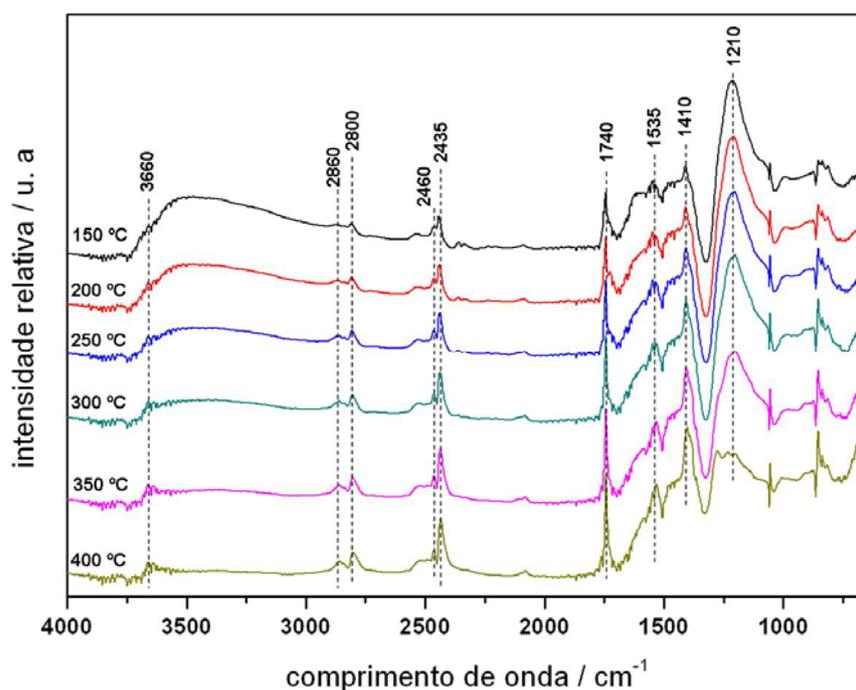


Figura 6-24 – DRIFTS com adsorção de NO da amostra 1,5Pd-23Ba/ZrO₂

O espectro de DRIFTS da amostra 2Pd9Ba é apresentado na Figura 6-25. Observa-se uma banda pronunciada na região das hidroxilas, juntamente com a banda em 1620 cm⁻¹, até 150 °C. A banda fraca em 2800 cm⁻¹ é resultado da combinação dos modos $\nu(\text{N=O})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ de nitratos em ponte.

Além disso, novamente se observa a banda em 2440 cm⁻¹, atribuída à espécie nitrito formado durante a decomposição térmica de nitratos superficiais sobre o suporte. Observa-se também a banda em 1740 cm⁻¹, relacionada ao NO adsorvido em Pd metálico.

Interessante também notar que a banda em 1545 cm⁻¹ permanece estável em toda a faixa de temperatura, indicando a presença de nitratos bidentado (NOVA *et al.*, 2004), o que é razoável, tendo em vista que nessa amostra o baixo teor de bário propicia uma boa dispersão do promotor, favorecendo a formação desse tipo de nitrato.

Igualmente, a presença da banda em 1215 cm⁻¹ evidencia a presença de nitritos e indica que também ocorrem sítios de bário que não estão em contato com Pd.

A característica mais interessante nessa amostra é a presença de nitrato iônico, cuja região entre 1410-1450 cm⁻¹ se torna mais bem definido com o aumento de temperatura. Analisando esses perfis juntamente com os resultados de TPD, apresentados na seção 6.5 sugere-se que o máximo de formação de N₂ em torno de

125 °C estaria relacionado com a presença dos nitratos superficiais, enquanto que a região mais alargada centrada em torno de 285 °C surgiria em função da presença do nitrito e do nitrato iônico, uma vez que essa última espécie se apresenta de forma mais pronunciada, à medida que se eleva a temperatura. No entanto, deve-se considerar também a formação de N₂ nessa amostra.

Como a presença de nitratos e nitritos ocorre em toda a faixa de temperatura investigada, observa-se que o bário se apresenta bem disperso pelo suporte, o que favorece a formação de uma fase com boa resistência a temperatura. Além disso, a presença dessas duas formas de ligação evidencia a boa dispersão do Ba.

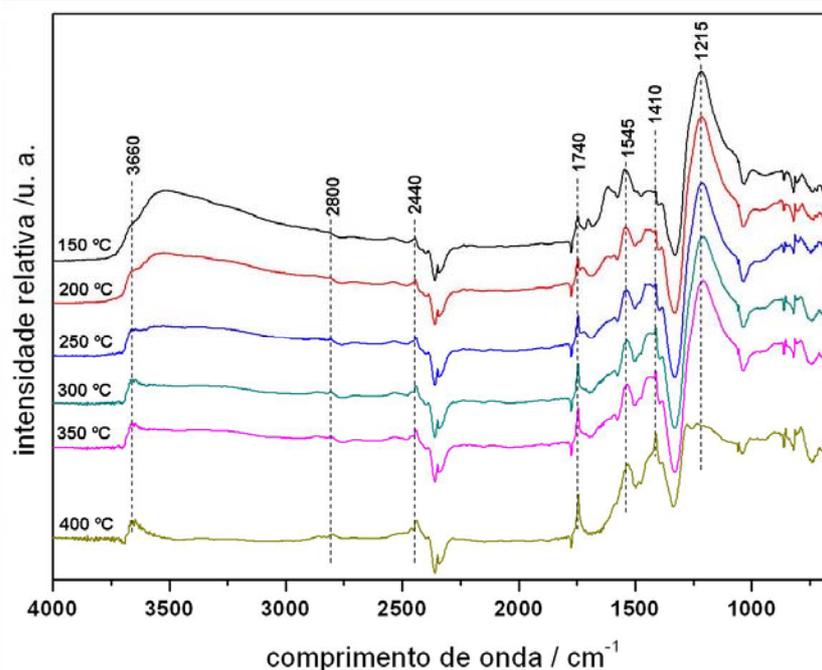


Figura 6-25 – DRIFTS com adsorção de NO da amostra 2Pd-9Ba/ZrO₂

No caso da amostra 2Pd-16Ba, o conjunto de espectros apresentados na Figura 6-26 indica características semelhantes às observadas para a amostra anterior. Entretanto, vale destacar alguns pontos. Em primeiro lugar, observa-se que a banda em 1740 cm⁻¹ é mais pronunciada, indicativo da adsorção de NO sobre sítios de Pd⁰, o que dá o indício de mais sítios de Pd sem interação com o bário.

Em segundo lugar, essa amostra apresenta uma característica interessante, referente ao aumento da intensidade das bandas de nitrato superficial até 300 °C. Esse processo poderia estar relacionado a uma transformação termicamente ativada dos nitritos em nitratos. A partir desse ponto, tanto nitritos como nitratos perdem estabilidade térmica. Considerando que tais espécies têm essa perda de estabilidade

em temperatura relativamente baixa e levando em consideração o trabalho de NOVA *et al.* (2004), parece clara a ocorrência das espécies de bário bem dispersas.

Entretanto, considerando-se a ocorrência da banda bem pronunciada em 1740 cm^{-1} , há também a ocorrência de sítios de Pd distantes dos sítios de Ba, o que leva a inferir que há a ocorrência de regiões com Ba bem dispersos sobre a superfície e de regiões nas quais o bário é pouco disperso.

Outra hipótese seria a de que essas espécies superficiais de nitrato sofreriam um processo de formação de clusters, com propriedades iônicas, caracterizando a sinterização das partículas de Ba, uma vez que, à medida que a banda de nitrato superficial perde intensidade, há o aumento de intensidade das bandas de nitrato iônico, o que explicaria tal fenômeno.

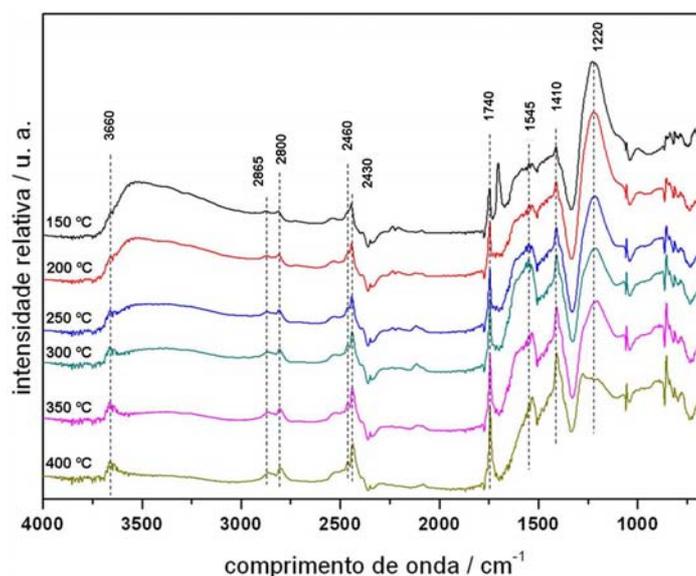


Figura 6-26 – DRIFTS com adsorção de NO da amostra 2Pd-16Ba/ZrO₂

Quanto à amostra 2Pd9Ba, o espectro apresentado na Figura 6-27 mostra apenas algumas mudanças que merecem destaque. Como era de se esperar, visto que o teor de bário é maior e este se encontra menos disperso sobre o suporte, a banda em 2442 cm^{-1} é mais intensa e bem definida. A característica mais marcante dessa amostra é que, enquanto a banda de nitrito reduz progressivamente de intensidade, há um ligeiro aumento na banda de nitrato superficial, alcançando o máximo em torno de 300 °C, concordando com o perfil de TPD apresentado na Figura 6-4, que descreve a formação de N₂.

Assim, parece estar ocorrendo a transformação de nitrito em nitrato promovida pelo aumento de temperatura, promovendo maior mobilidade das espécies sobre a

superfície. Deve ser considerado também que a amostra tem teor mais elevado de Pd, o que teoricamente favorece a formação de nitrato, mesmo que as partículas de Ba tenham apresentado crescimento significativo. Além disso, mas uma vez se observa a formação de nitrato iônico, indicando que os sítios de bário *bulk* são transformados também em nitratos. Da mesma forma que na amostra anterior, essa apresenta uma formação relativamente pequena de N₂.

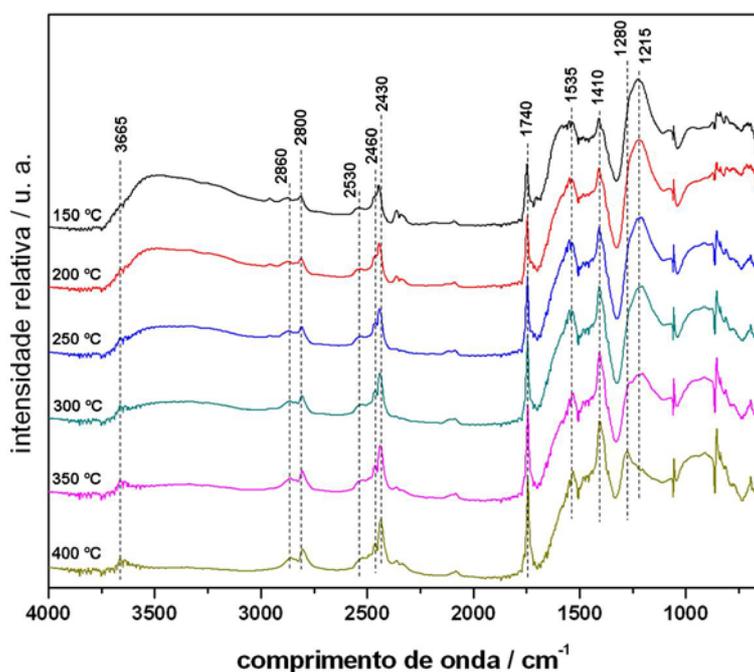


Figura 6-27 – DRIFTS com adsorção de NO da amostra 2Pd-23Ba/ZrO₂

De modo geral, avaliando o comportamento da adsorção do NO em todos os catalisadores, observa-se que o aumento do teor de Pd promove o crescimento das partículas de Ba, expondo o suporte ao NO, o que pode ser comprovado pela observação das bandas compreendidas entre 2430 e 2860 cm⁻¹.

Além disso, vê-se que esse processo de crescimento das partículas de Ba reflete na forma como o NO se adsorve em tais sítios, promovendo a formação de nitritos e nitratos, que se ligam ao promotor em diferentes configurações. Observa-se também a formação de espécies amorfas altamente dispersas pelo suporte, denominadas espécies superficiais, quanto espécies iônicas, caracterizadas pelo caráter cristalino, que se formariam sobre a camada de bário amorfo ou seriam resultado do crescimento das partículas.

6.11 Espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman da amostra 1.5Pd9Ba foi realizada depois que a amostra foi submetida ao fluxo de NO para a análise por DRIFTS, a qual confirma a existência de bário na forma de nitrato. A Figura 6-28 apresenta a imagem da região onde foi coletado o espectro.

Nessa imagem, os aglomerados mais claros são característicos do suporte de zircônia, enquanto que a região mais escura no centro da imagem foi investigada de modo mais amplo, onde se pode verificar que o agregado é constituído por bário. Deve ainda ser salientada na imagem a presença de pequenos pontos escuros, denominados artefatos, mas que nada interferiram na análise da região em questão.

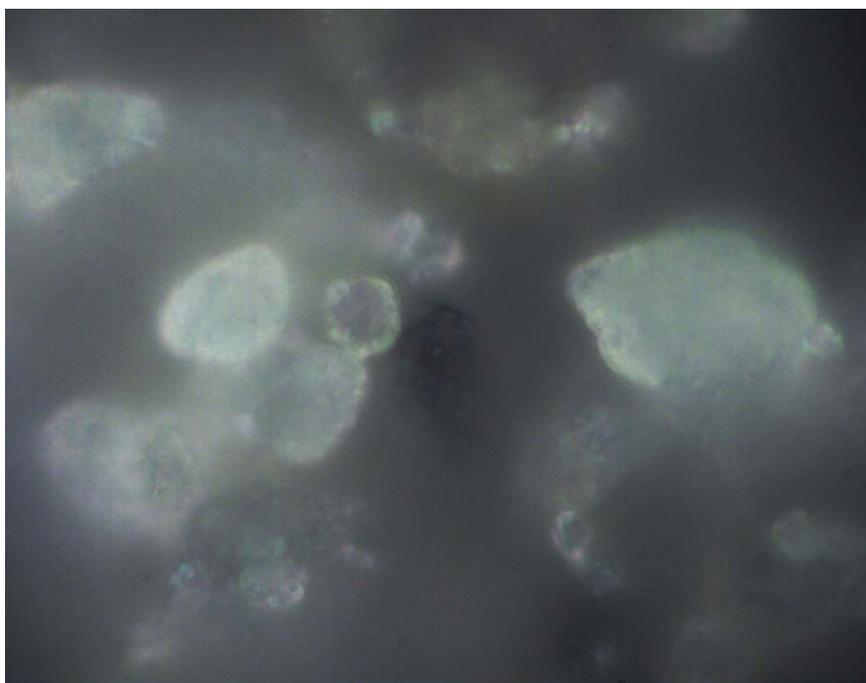


Figura 6-28 – Imagem da amostra 1,5Pd-9Ba com aumento de 100x

A Figura 6-29 apresenta o espectro Raman da amostra 1,5Pd9Ba, o qual revela bandas bem definidas de zircônia monoclinica em 190, 220, 378, 475 e 630 cm^{-1} (RIEMER *et al.*, 1994). De acordo com UY *et al.* (2004), a banda bem definida em 1055 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico N-O do nitrato iônico, concordando com o observado no resultados de DRIFTS.

Além disso, a banda em 330 cm^{-1} sugere proximidade entre Pd e Ba. As demais bandas em 130 e 150 cm^{-1} podem ser associadas ao nitrato de bário (ZVEREV

et al., 1999), enquanto que a banda em 690 cm^{-1} é atribuída ao carbonato de bário (LI *et al.*, 2009), formado durante a exposição da amostra ao ambiente.

MAMEDE *et al.* (2003) sugerem uma modificação na força de ligação Pd-O devido ao acúmulo de átomos de O provenientes da dissociação do NO, resultando em aglomerados de PdO, o que seria mais uma evidência da interação Pd-Ba.

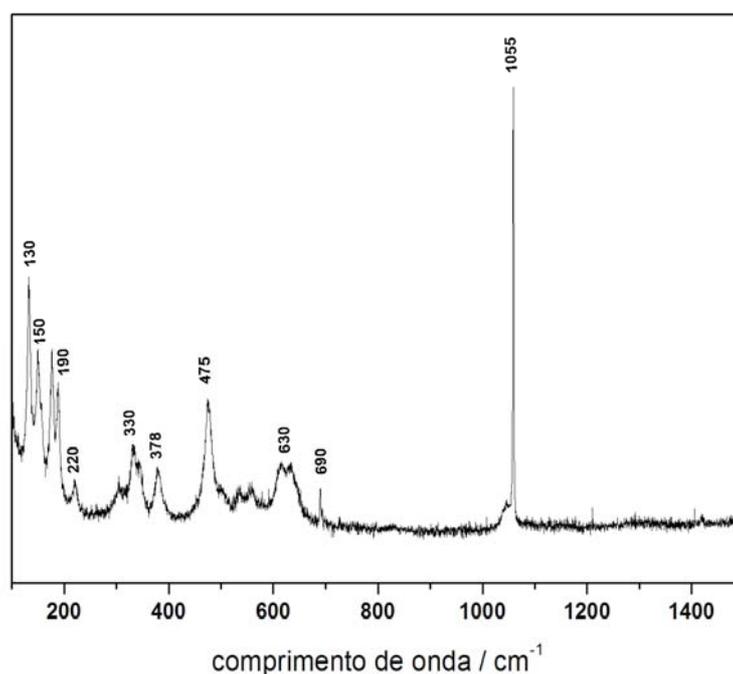


Figura 6-29 – Espectro Raman da amostra 1,5Pd9Ba

6.12 Simulação termodinâmica

A simulação termodinâmica foi realizada utilizando a equação de Peng-Robinson como equação de estado. Cada carga da simulação foi considerada na condição de pressão atmosférica e $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando na simulação o reator de Gibbs, respeitando o balanço de átomos.

No caso da carga contendo apenas NO em He na alimentação, vê-se que a condição de equilíbrio em toda a faixa de temperatura indica a formação de N_2 e a oxidação do NO. Os resultados são apresentados na Tabela 6-7.

Para as cargas utilizadas nos testes reacionais, a simulação termodinâmica indica que na carga com teor mais elevado de etanol, a condição de equilíbrio resulta na formação de N_2 em qualquer temperatura avaliada.

Enquanto isso, na carga com menor teor de etanol há predominância da reação de oxidação do NO. Quanto à distribuição dos produtos de carbono, nas duas cargas o comportamento é o mesmo, com a formação de CH₄ e CO₂ na proporção 3:1.

Investigando a carga com adição de oxigênio vê-se que a tendência é a de formação preferencial de NO₂, o que não é interessante, já que o objetivo principal é converter NO preferencialmente a N₂. Como é possível observar, a simulação termodinâmica indica que a carga reacional mais indicada para a formação de N₂ é a carga com razão NO/etanol 3:2.

Tabela 6-7 – Dados de conversão e distribuição de produtos a partir de simulação termodinâmica

NO									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	NO₂	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	100	—	33	67	—	—	—	—	—
250	100	—	33	67	—	—	—	—	—
300	100	—	33	67	—	—	—	—	—
350	100	—	33	67	—	—	—	—	—
400	100	—	33	67	—	—	—	—	—
0.6% NO + 0.2% C₂H₆O									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	NO₂	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	100	100	33	67	0	25	0	0	75
250	100	100	33	67	0	25	0	0	75
300	100	100	33	67	0	25	0	0	75
350	100	100	33	67	0	25	0	0	75
400	100	100	33	67	0	25	0	0	75
0.6% NO + 0.4% C₂H₆O									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	NO₂	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	100	100	100	0	0	25	0	0	75
250	100	100	100	0	0	25	0	0	75
300	100	100	100	0	0	25	0	0	75
350	100	100	100	0	0	25	0	0	75
400	100	100	100	0	0	25	0	0	75
0.6% NO + 0.4% C₂H₆O + 0.4% O₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	NO₂	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	100	100	30	70	0	75	25	0	0
250	100	100	30	70	0	75	25	0	0
300	100	100	30	70	0	75	25	0	0
350	100	100	30	70	0	75	25	0	0
400	100	100	30	70	0	75	25	0	0

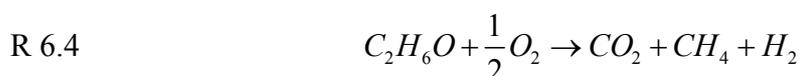
6.13 Testes de atividade catalítica

Inicialmente, a atividade catalítica do suporte foi avaliada. Os resultados foram similares aos obtidos anteriormente por VIEIRA (2008), indicando que a zircônia promove basicamente a desidratação do etanol devido à ação dos sítios ácidos. Em relação ao NO, o suporte não exerce nenhum efeito, haja vista que a conversão foi sempre nula.

Posteriormente, foram realizados testes com as três amostras contendo 1% de Pd sob fluxo apenas de NO/He e constatou-se que tais amostras não apresentaram nenhuma atividade catalítica nessas condições. Entretanto, quando os catalisadores foram submetidos ao fluxo da mistura reacional contendo tanto NO quanto etanol, o cenário mudou. Observou-se nessas condições que o etanol atua de maneira eficiente para que as condições promotoras da redução de NO sejam garantidas.

Nesse sentido, pode-se observar a partir dos resultados de atividade catalítica que, com exceção das amostras 1Pd-23Ba, 1,5Pd-9Ba, 1,5Pd-16Ba e 2Pd-16Ba a formação de N₂ foi favorecida quando o etanol era convertido principalmente a CH₄ e CO₂. No caso dessas amostras citadas, houve uma indicação clara de que, quando a seletividade do etanol a etileno era significativa, a formação de N₂ era menor, indicando que existe mais de uma rota reacional envolvida, além de confirmar o papel do etanol na conversão do NO. Esse efeito pode estar associado diretamente a exposição do suporte não recoberto pelo bário, aumentando o caráter ácido do catalisador, favorecendo a desidratação do etanol em detrimento da participação deste no processo de redução do NO.

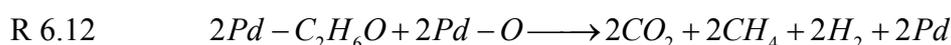
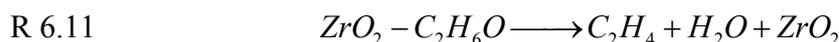
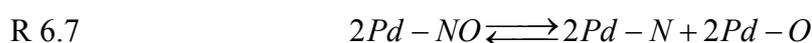
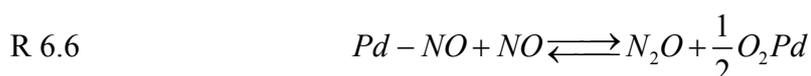
Considerando a distribuição de produtos predominante, há o indício da ocorrência das seguintes reações:



Diante desse conjunto de reações, a formação de N₂ seria promovida da seguinte maneira: NO inicialmente se adsorveria nos sítios de paládio e migraria para os sítios de bário, onde permaneceriam adsorvidos na forma de nitratos e nitritos, conforme observado a partir da análise de DRIFTS.

Ao mesmo tempo, o etanol reagiria sobre os sítios de Pd, ocorrendo a formação preferencial de etileno a temperaturas mais baixas. Com o aumento da temperatura, após a formação do etileno, este reagiria com átomos de oxigênio adsorvidos sobre a superfície do paládio, favorecendo a presença do metal nobre em sua forma metálica, promovendo a combinação dos átomos de nitrogênio adsorvidos e a formação de N₂.

Outra possível rota reacional envolveria de maneira direta apenas os sítios de paládio, sobre o qual ocorreria tanto a dissociação do NO quanto as reações do etanol. Desse modo, a formação de N₂ ocorreria apenas quando os oxigênios provenientes da dissociação do NO reagissem com o etanol, liberando os sítios de Pd para a combinação dos átomos de nitrogênio adsorvidos. Nesse caso, a presença dos átomos de bário exerceria um efeito eletrônico sobre o Pd, potencializando as reações de dissociação do NO e as reações do etanol. Assim, foi proposta de modo simplificado a seguinte rota reacional:



A partir desse modelo simplificado, considera-se que a formação de etileno ocorre nos sítios do suporte, enquanto que a formação dos demais produtos de carbono são formados a partir da reação do etanol nos sítios de Pd. Nesse caso, o

etanol seria responsável diretamente pela “limpeza” dos sítios de paládio, a partir da utilização dos átomos de oxigênio adsorvidos no processo de conversão a dióxido de carbono e metano.

Tabela 6-8 – Dados de conversão e seletividade para a carga 0.6% NO + 0.4% etanol (C3)

1Pd-9Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	96	97	0	100	0	0	99	1	0
250	95	100	42	58	4	15	63	4	14
300	100	100	71	29	3	31	29	5	32
350	100	100	87	13	2	41	13	4	40
400	100	100	100	0	2	48	3	4	43
1Pd-16Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	43	80	9	91	0	0	60	40	0
250	93	88	35	65	0	14	72	0	14
300	100	98	69	31	0	26	26	19	29
350	100	100	90	10	0	35	7	16	42
400	100	100	100	0	0	42	0	17	41
1Pd-23Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	49	98	18	82	0	0	96	4	0
250	94	96	39	61	6	15	64	3	12
300	100	100	86	14	0	34	22	4	40
350	100	100	89	11	0	40	20	3	37
400	100	100	73	27	0	29	37	3	31
1.5Pd-9Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	63	91	21	79	2	6	71	11	9
250	100	100	43	57	1	19	62	4	14
300	100	100	43	57	0	19	60	4	17
350	100	100	50	50	0	22	58	4	16
400	98	100	53	47	0	19	55	6	20
1.5Pd-16Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	40	87	15	85	5	0	79	3	13
250	98	99	47	53	0	19	65	0	16
300	100	100	49	51	0	20	56	4	19
350	100	100	52	48	0	20	58	5	17
400	100	100	47	53	0	20	55	5	20

Tabela 6-9 – Continuação da Tabela 6-8

1.5Pd-23Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	50	80	21	79	1	3	72	14	10
250	97	91	47	53	4	15	60	6	15
300	100	100	88	12	0	33	22	6	39
350	100	100	87	13	0	36	21	6	36
400	100	100	100	0	0	66	0	8	25
2Pd-9Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	93	87	14	86	3	7	79	0	11
250	98	96	51	49	3	20	49	9	19
300	99	100	95	5	0	37	11	10	42
350	100	100	100	0	0	50	0	10	40
400	100	100	100	0	0	65	0	14	21
2Pd-16Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	76	85	21	79	3	6	72	9	9
250	100	99	53	47	1	22	49	7	21
300	100	100	56	44	0	23	51	7	20
350	100	100	61	39	0	23	53	6	19
400	100	100	53	47	0	18	50	9	22
2Pd-23Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	62	64	18	82	0	0	81	7	12
250	98	87	49	51	2	23	52	5	18
300	100	97	83	17	3	35	20	3	40
350	100	100	96	4	3	46	4	2	43
400	100	100	100	0	3	63	0	2	32

A partir das frações molares dos compostos para a carga C3, a Tabela 6-10 mostra que alguns componentes apresentam uma correlação forte, isto é, acima de 0,7. Por exemplo, no caso do N₂, vê-se que a formação deste está diretamente ligação à formação de dióxido de carbono e metano e que a correlação com o N₂O reflete o balanço mássico. Além disso, etileno apresenta uma relação inversa forte tanto com CO₂ quanto com CH₄. Nesse sentido, o conjunto de reações anteriormente descrito concorda bem com os resultados aqui apresentados.

Tabela 6-10 – Matriz de correlação da distribuição dos produtos da carga C3

	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
N₂	1.0						
N₂O	<i>-1.0</i>	1.0					
CO	-0.2	0.2	1.00				
CO₂	<i>0.9</i>	<i>-0.9</i>	-0.13	1.00			
C₂H₄	<i>-1.0</i>	<i>1.0</i>	0.12	<i>-0.94</i>	1.00		
C₂H₄O	-0.0	0.0	-0.25	-0.05	-0.15	1.00	
CH₄	<i>0.9</i>	<i>-0.9</i>	-0.10	<i>0.78</i>	<i>-0.89</i>	-0.08	1.00

Em outro caso, os testes de atividade catalítica apresentaram uma característica bastante interessante quando a quantidade de etanol era reduzida à metade. Nesse caso, na maioria das amostras a distribuição dos produtos foi similar, sendo que em nenhuma das amostras a formação de N₂ foi considerada elevada, conforme apresentado na Tabela 6-11 e Tabela 6-12. Esses resultados indicam que há uma quantidade ótima de etanol a ser alimentado juntamente com o NO, a fim de que a formação de N₂ seja favorecida.

Além disso, uma outra evidência a partir desses resultados é que a velocidade de decomposição do NO é muito superior à velocidade de reação do etanol com os átomos de oxigênio adsorvidos. Uma vez que a quantidade de etanol é reduzida, a remoção dos átomos de oxigênio adsorvidos não seria suficiente para liberar por completo os sítios de Pd. Desse modo, a formação de N₂ não seria tão significativa quanto na carga contendo o dobro de etanol.

De modo semelhante ao observado para a carga C3, vê-se que a formação do produto de interesse (N₂) ainda apresenta uma relação forte com a formação de CH₄ e CO₂ a partir do consumo de etileno, entendendo-se a forte interação inversa entre o etileno e o CH₄ e o CO₂, como pode ser visto na Tabela 6-12.

Entretanto, nessa condição reacional a correlação entre os componentes não é tão forte como no caso da reação com a carga reacional 1. Combinando essa análise com os resultados dos testes de atividade catalítica, é possível inferir que há uma forte dependência entre a conversão de etileno a CO₂ e CH₄ e a formação de N₂. Nesse sentido, a proposta das reações descrita anteriormente parece razoável.

Tabela 6-11 - Dados de conversão e seletividade para a carga 0.6% NO + 0.2% etanol (C2)

1Pd-9Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	83	98	0	100	0	8	77	5	10
250	99	100	23	77	1	17	70	5	8
300	100	100	26	74	0	18	64	4	14
350	100	100	36	64	0	20	60	6	14
400	96	100	45	55	0	20	57	0	23
1Pd-16Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	41	100	9	91	0	8	80	0	12
250	95	100	25	75	0	17	74	0	9
300	98	100	20	80	0	16	74	0	9
350	86	100	32	68	0	21	68	0	11
400	66	100	37	63	0	18	66	0	16
1Pd-23Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	30	86	11	89	0	6	83	1	10
250	78	95	33	67	1	16	73	0	10
300	100	100	42	58	0	19	63	0	18
350	99	100	54	46	0	22	59	0	18
400	99	100	54	46	0	23	54	1	22
1.5Pd-9Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	60	99	13	87	0	7	69	18	7
250	97	100	29	71	0	12	68	12	8
300	94	100	26	74	0	13	64	14	8
350	79	100	28	72	0	15	57	16	12
400	94	100	26	74	0	13	64	14	8
1.5Pd-16Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	45	93	19	81	0	9	75	4	12
250	94	98	30	70	0	16	68	5	10
300	100	100	33	67	0	18	65	3	15
350	100	100	44	56	0	21	61	6	12
400	98	100	57	43	0	24	58	7	11

Tabela 6-12 – Continuação da Tabela 6-11

1.5Pd-23Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	33	99	0	100	0	1	97	0	2
250	95	99	29	71	1	18	65	5	10
300	100	100	31	69	0	16	65	3	16
350	99	100	40	60	0	23	57	3	16
400	97	100	42	58	0	24	52	4	20
2Pd-9Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	76	100	10	90	0	9	80	4	7
250	99	100	27	73	0	15	75	3	6
300	98	100	31	69	0	15	74	5	6
350	88	100	30	70	0	16	66	6	12
400	67	100	37	63	0	13	64	9	14
2Pd-16Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	69	91	19	81	0	10	75	4	10
250	99	99	32	68	1	19	70	0	11
300	100	100	45	55	0	19	63	2	16
350	100	100	54	46	0	38	30	0	32
400	99	100	53	47	0	23	53	0	23
2Pd-23Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	59	93	17	83	1	9	58	24	8
250	99	100	37	63	0	19	57	13	10
300	100	100	47	53	0	19	55	11	15
350	100	100	55	45	0	21	55	4	19
400	100	100	57	43	0	19	58	0	23

Tabela 6-13 – Matriz de correlação da distribuição dos produtos da carga C2

	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
N₂	1.0						
N₂O	<i>-1.0</i>	1.0					
CO	-0.1	0.1	1.00				
CO₂	<i>0.8</i>	<i>-0.8</i>	-0.04	1.00			
C₂H₄	<i>-0.8</i>	<i>0.8</i>	0.06	<i>-0.84</i>	1.00		
C₂H₄O	-0.2	0.2	0.12	-0.30	-0.16	1.00	
CH₄	<i>0.7</i>	<i>-0.7</i>	-0.22	<i>0.75</i>	<i>-0.78</i>	-0.38	1.00

Além disso, quando se analisa o rendimento em N₂ por mol de NO alimentado, vê-se que no caso da carga C3 o rendimento foi superior, quando comparado como rendimento da carga com teor de etanol reduzido, corroborando os apontamentos anteriores sobre a importância do etanol nesse sistema para a redução do NO. Como

exemplo, a Figura 6-30 e a Figura 6-31 apresentam o rendimento de N_2 para as cargas 2 e 3. Vale ressaltar que para as demais amostras o comportamento foi similar. Normalizando o rendimento pelo teor de Pd, as amostras com 1% de Pd apresentaram o maior rendimento relativo.

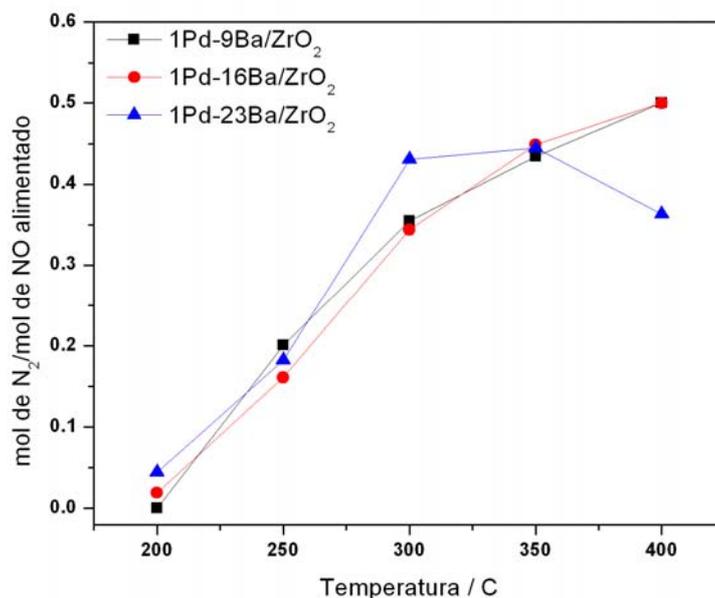


Figura 6-30 – Rendimento de N_2 por mol de NO alimentado para a carga C3

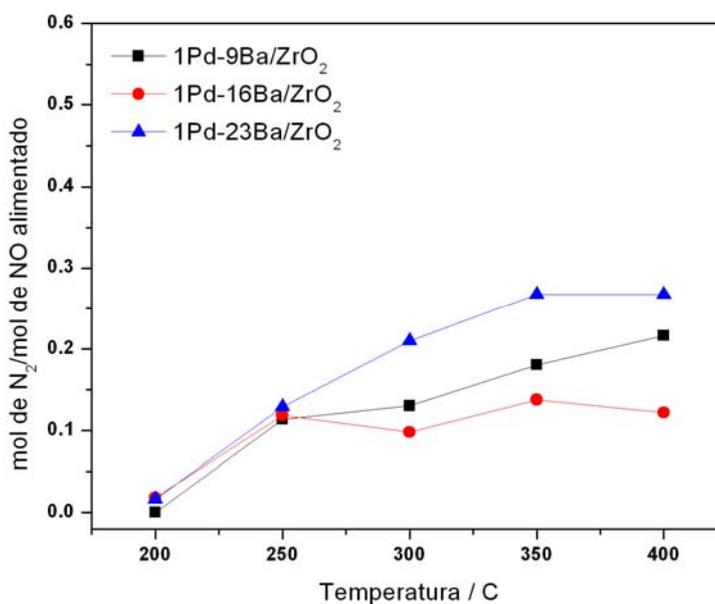


Figura 6-31 – Rendimento de N_2 por mol de NO alimentado para a carga C2

Adicionando-se oxigênio ao meio reacional, o comportamento do sistema muda de modo significativo. A adição de oxigênio favorece a oxidação total do etanol. Desse modo, seja pelo oxigênio adicionado ao meio reacional ou pela

deficiência de etanol, a formação de N₂ fica comprometida, indicando que a presença de O₂ é altamente desfavorável para o processo de formação de N₂. Os resultados dos testes com a presença de oxigênio no meio reacional são apresentados na Tabela 6-14. Vale ressaltar que nessa condição reacional não foi possível calcular a seletividade a N₂ e N₂O.

Tabela 6-14 – Dados de conversão e seletividade para a carga 0.6% NO + 0.4% etanol + 0.4% O₂ (C4)

1Pd-9Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	3	25	—	—	0	0	100	0	0
250	9	100	—	—	0	77	15	0	8
300	5	100	—	—	0	86	9	0	6
350	4	100	—	—	0	91	9	0	0
400	2	100	—	—	0	91	9	0	0
1Pd-16Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	1	28	—	—	0	0	100	0	0
250	10	100	—	—	0	92	8	0	0
300	8	100	—	—	0	89	11	0	0
350	7	100	—	—	0	90	10	0	0
400	4	100	—	—	0	92	8	0	0
1Pd-23Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	1	24	—	—	0	0	100	0	0
250	8	100	—	—	0	82	18	0	0
300	4	100	—	—	0	91	9	0	0
350	5	100	—	—	0	95	5	0	0
400*	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1.5Pd-9Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	3	1	—	—	0	0	100	0	0
250	12	100	—	—	0	92	8	0	0
300	14	100	—	—	0	86	14	0	0
350	9	100	—	—	0	92	8	0	0
400	7	100	—	—	0	94	6	0	0
1.5Pd-16Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	2	0	—	—	0	0	0	0	0
250	8	100	—	—	0	86	14	0	0
300	5	100	—	—	0	95	5	0	0
350	6	100	—	—	0	92	8	0	0
400	7	100	—	—	0	97	3	0	0

* ponto experimental não computado por problemas durante o experimento

Tabela 6-15 – Continuação da Tabela 6-14

1.5Pd-23Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	2	13	—	—	0	0	100	0	0
250	11	100	—	—	0	88	12	0	0
300	11	100	—	—	0	90	6	0	4
350	14	100	—	—	0	95	5	0	0
400	18	100	—	—	0	82	4	0	14
2Pd-9Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	0	100	—	—	0	0	100	0	0
250	3	100	—	—	0	85	15	0	0
300	2	100	—	—	0	87	13	0	0
350	3	100	—	—	0	86	14	0	0
400	5	100	—	—	0	89	11	0	0
2Pd-16Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	0	15	—	—	0	0	100	0	0
250	1	100	—	—	0	82	18	0	0
300	3	100	—	—	0	90	10	0	0
350	7	100	—	—	0	92	8	0	0
400	5	100	—	—	0	94	6	0	0
2Pd-23Ba/ZrO₂									
Temperatura	xNO	xC₂H₆O	N₂	N₂O	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₄O	CH₄
200	1	23	—	—	0	0	100	0	0
250	1	100	—	—	0	70	30	0	0
300	4	100	—	—	0	86	14	0	0
350	9	100	—	—	0	91	9	0	0
400	8	100	—	—	0	88	12	0	0

6.14 Caracterização das incertezas das frações molares

A fim de conhecer as incertezas experimentais durante os testes de atividade catalítica, foram realizados cinco experimentos com as cargas reacionais C2 e C3, utilizando o catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂. Os resultados dos testes para a carga C3, expressos em função da fração molar de cada componente, são apresentados na Tabela 6-16.

Tabela 6-16 – Réplicas do teste de atividade catalítica com a carga C3 e catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂

200 °C								
N ₂	NO	CH ₄	CO	N ₂ O	C ₂ H ₄	CO ₂	C ₂ H ₄ O	C ₂ H ₆ O
0.00	0.02	0.00	0.00	0.26	0.69	0.00	0.01	0.02
0.04	0.37	0.07	0.00	0.11	0.29	0.00	0.00	0.12
0.04	0.25	0.03	0.01	0.14	0.38	0.02	0.00	0.13
0.03	0.14	0.00	0.00	0.19	0.54	0.02	0.00	0.08
0.06	0.14	0.00	0.01	0.18	0.52	0.06	0.00	0.03
250 °C								
N ₂	NO	CH ₄	CO	N ₂ O	C ₂ H ₄	CO ₂	C ₂ H ₄ O	C ₂ H ₆ O
0.13	0.03	0.10	0.03	0.18	0.42	0.10	0.03	0.00
0.13	0.00	0.09	0.00	0.17	0.42	0.11	0.00	0.07
0.11	0.02	0.09	0.02	0.17	0.38	0.14	0.00	0.07
0.13	0.00	0.00	0.03	0.19	0.51	0.09	0.00	0.04
0.13	0.00	0.09	0.02	0.16	0.43	0.17	0.00	0.00
300 °C								
N ₂	NO	CH ₄	CO	N ₂ O	C ₂ H ₄	CO ₂	C ₂ H ₄ O	C ₂ H ₆ O
0.21	0.00	0.23	0.02	0.09	0.20	0.21	0.04	0.00
0.29	0.00	0.30	0.01	0.04	0.12	0.25	0.00	0.00
0.24	0.00	0.25	0.02	0.07	0.15	0.26	0.00	0.02
0.28	0.00	0.22	0.00	0.08	0.16	0.26	0.00	0.00
0.22	0.00	0.21	0.00	0.09	0.25	0.22	0.00	0.00
350 °C								
N ₂	NO	CH ₄	CO	N ₂ O	C ₂ H ₄	CO ₂	C ₂ H ₄ O	C ₂ H ₆ O
0.27	0.00	0.28	0.01	0.04	0.09	0.28	0.03	0.00
0.39	0.00	0.31	0.00	0.00	0.01	0.28	0.00	0.00
0.31	0.00	0.30	0.02	0.02	0.05	0.31	0.00	0.00
0.35	0.00	0.30	0.00	0.00	0.02	0.34	0.00	0.00
0.23	0.00	0.20	0.00	0.10	0.24	0.24	0.00	0.00
400 °C								
N ₂	NO	CH ₄	CO	N ₂ O	C ₂ H ₄	CO ₂	C ₂ H ₄ O	C ₂ H ₆ O
0.29	0.00	0.31	0.01	0.00	0.02	0.34	0.03	0.00
0.42	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.37	0.00	0.00
0.35	0.00	0.28	0.01	0.00	0.00	0.36	0.00	0.00
0.37	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.43	0.00	0.00
0.27	0.00	0.18	0.00	0.09	0.22	0.24	0.00	0.00

Com os dados das réplicas, foram calculados as médias, os desvios padrões e as variâncias das réplicas dos testes com a carga C3, os quais são apresentados na Tabela 6-17.

Tabela 6-17 – Dados de média, variância e desvio padrão para as réplicas do testes de atividade catalítica da carga C3

Média									
Temperatura	N₂	NO	CH₄	CO	N₂O	C₂H₄	CO₂	C₂H₄O	C₂H₆O
200	0.03	0.19	0.02	0.00	0.17	0.49	0.02	0.00	0.08
250	0.13	0.01	0.07	0.02	0.17	0.44	0.12	0.01	0.04
300	0.25	0.00	0.24	0.01	0.07	0.18	0.24	0.01	0.00
350	0.31	0.00	0.28	0.01	0.03	0.08	0.29	0.01	0.00
400	0.34	0.00	0.24	0.00	0.02	0.05	0.35	0.01	0.00
Variância									
Temperatura	N₂	NO	CH₄	CO	N₂O	C₂H₄	CO₂	C₂H₄O	C₂H₆O
200	4.66E-04	1.74E-02	9.53E-04	2.57E-05	3.32E-03	2.35E-02	6.65E-04	8.94E-06	2.48E-03
250	7.42E-05	2.04E-04	1.66E-03	1.45E-04	1.84E-04	2.31E-03	9.77E-04	1.26E-04	1.33E-03
300	1.17E-03	0.00E+00	1.35E-03	8.89E-05	3.99E-04	2.80E-03	4.45E-04	2.90E-04	5.78E-05
350	4.34E-03	0.00E+00	1.95E-03	8.06E-05	1.60E-03	9.08E-03	1.39E-03	1.49E-04	0.00E+00
400	3.80E-03	0.00E+00	3.04E-03	4.27E-05	1.73E-03	8.97E-03	4.43E-03	1.87E-04	0.00E+00
Desvio padrão									
Temperatura	N₂	NO	CH₄	CO	N₂O	C₂H₄	CO₂	C₂H₄O	C₂H₆O
200	2.16E-02	1.32E-01	3.09E-02	5.07E-03	5.77E-02	1.53E-01	2.58E-02	2.99E-03	4.98E-02
250	8.61E-03	1.43E-02	4.07E-02	1.21E-02	1.35E-02	4.81E-02	3.13E-02	1.12E-02	3.64E-02
300	3.42E-02	0.00E+00	3.67E-02	9.43E-03	2.00E-02	5.29E-02	2.11E-02	1.70E-02	7.60E-03
350	6.59E-02	0.00E+00	4.42E-02	8.98E-03	4.00E-02	9.53E-02	3.73E-02	1.22E-02	0.00E+00
400	6.16E-02	0.00E+00	5.51E-02	6.53E-03	4.16E-02	9.47E-02	6.65E-02	1.37E-02	0.00E+00

No caso da carga C2, também foram realizadas cinco réplicas de testes de atividade catalítica para um mesmo catalisador e os resultados com as frações molares de cada componente são apresentados na Tabela 6-18.

Tabela 6-18 – Réplicas do teste de atividade catalítica com a carga C2 e catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂

200 °C								
N ₂	NO	CH ₄	CO	N ₂ O	C ₂ H ₄	CO ₂	C ₂ H ₄ O	C ₂ H ₆ O
0.00	0.08	0.07	0.00	0.19	0.56	0.06	0.03	0.01
0.00	0.20	0.07	0.01	0.17	0.46	0.05	0.03	0.01
0.03	0.08	0.07	0.01	0.21	0.52	0.08	0.00	0.00
0.01	0.10	0.00	0.00	0.21	0.62	0.07	0.00	0.00
0.01	0.13	0.00	0.00	0.22	0.56	0.04	0.00	0.04
250 °C								
N ₂	NO	CH ₄	CO	N ₂ O	C ₂ H ₄	CO ₂	C ₂ H ₄ O	C ₂ H ₆ O
0.06	0.01	0.06	0.01	0.19	0.52	0.13	0.03	0.00
0.09	0.01	0.09	0.01	0.20	0.48	0.11	0.02	0.00
0.09	0.00	0.07	0.00	0.18	0.55	0.11	0.00	0.00
0.07	0.00	0.05	0.00	0.20	0.56	0.12	0.00	0.00
0.08	0.00	0.05	0.01	0.21	0.52	0.13	0.00	0.00
300 °C								
N ₂	NO	CH ₄	CO	N ₂ O	C ₂ H ₄	CO ₂	C ₂ H ₄ O	C ₂ H ₆ O
0.07	0.00	0.10	0.00	0.19	0.48	0.13	0.03	0.00
0.12	0.00	0.12	0.00	0.16	0.43	0.16	0.01	0.00
0.07	0.00	0.09	0.00	0.21	0.53	0.10	0.00	0.00
0.07	0.00	0.06	0.00	0.20	0.53	0.14	0.00	0.00
0.09	0.00	0.13	0.00	0.17	0.44	0.17	0.00	0.00
350 °C								
N ₂	NO	CH ₄	CO	N ₂ O	C ₂ H ₄	CO ₂	C ₂ H ₄ O	C ₂ H ₆ O
0.10	0.00	0.10	0.00	0.17	0.43	0.14	0.04	0.00
0.15	0.00	0.13	0.00	0.15	0.37	0.18	0.02	0.00
0.09	0.02	0.12	0.00	0.18	0.48	0.11	0.00	0.00
0.10	0.00	0.05	0.00	0.19	0.49	0.16	0.00	0.00
0.14	0.00	0.15	0.00	0.14	0.39	0.18	0.00	0.00
400 °C								
N ₂	NO	CH ₄	CO	N ₂ O	C ₂ H ₄	CO ₂	C ₂ H ₄ O	C ₂ H ₆ O
0.12	0.02	0.16	0.00	0.15	0.41	0.15	0.00	0.00
0.19	0.00	0.15	0.00	0.13	0.32	0.18	0.03	0.00
0.08	0.05	0.13	0.00	0.15	0.46	0.12	0.00	0.00
0.09	0.00	0.12	0.00	0.17	0.46	0.16	0.00	0.00
0.16	0.00	0.14	0.00	0.14	0.38	0.19	0.00	0.00

De modo semelhante, para a carga C2 também foram calculados as médias, as variâncias e desvios padrões. Os resultados são apresentados na Tabela 6-19.

Tabela 6-19 – Dados de média, variância e desvio padrão para as réplicas do testes de atividade catalítica da carga C2

Média									
Temperatura	N₂	NO	CH₄	CO	N₂O	C₂H₄	CO₂	C₂H₄O	C₂H₆O
200	0.01	0.12	0.04	0.00	0.20	0.54	0.06	0.01	0.01
250	0.08	0.00	0.07	0.00	0.20	0.52	0.12	0.01	0.00
300	0.08	0.00	0.10	0.00	0.19	0.48	0.14	0.01	0.00
350	0.12	0.00	0.11	0.00	0.17	0.43	0.16	0.01	0.00
400	0.13	0.01	0.14	0.00	0.15	0.41	0.16	0.01	0.00
Variância									
Temperatura	N₂	NO	CH₄	CO	N₂O	C₂H₄	CO₂	C₂H₄O	C₂H₆O
200	1.69E-04	2.71E-03	1.49E-03	1.16E-05	3.59E-04	3.27E-03	2.40E-04	3.56E-04	3.18E-04
250	1.43E-04	8.08E-06	3.07E-04	1.51E-05	1.27E-04	8.62E-04	1.13E-04	2.39E-04	0.00E+00
300	4.70E-04	0.00E+00	8.62E-04	0.00E+00	4.71E-04	2.29E-03	6.46E-04	1.45E-04	0.00E+00
350	6.65E-04	5.75E-05	1.26E-03	0.00E+00	4.53E-04	2.88E-03	8.23E-04	3.91E-04	0.00E+00
400	2.15E-03	4.65E-04	2.81E-04	0.00E+00	2.38E-04	3.51E-03	6.34E-04	1.43E-04	0.00E+00
Desvio padrão									
Temperatura	N₂	NO	CH₄	CO	N₂O	C₂H₄	CO₂	C₂H₄O	C₂H₆O
200	1.30E-02	5.20E-02	3.86E-02	3.40E-03	1.90E-02	5.72E-02	1.55E-02	1.89E-02	1.78E-02
250	1.20E-02	2.84E-03	1.75E-02	3.89E-03	1.13E-02	2.94E-02	1.06E-02	1.55E-02	0.00E+00
300	2.17E-02	0.00E+00	2.94E-02	0.00E+00	2.17E-02	4.79E-02	2.54E-02	1.20E-02	0.00E+00
350	2.58E-02	7.58E-03	3.55E-02	0.00E+00	2.13E-02	5.37E-02	2.87E-02	1.98E-02	0.00E+00
400	4.64E-02	2.16E-02	1.68E-02	0.00E+00	1.54E-02	5.92E-02	2.52E-02	1.20E-02	0.00E+00

A partir do teste F de Fisher, que compara se as variâncias podem ser consideradas equivalentes, pode-se comparar se a variância a 200 °C é equivalente às variâncias nas demais temperaturas. Para isso, foi estabelecido o limite do intervalo de 95% de confiança para o teste F, com quatro graus de confiança no denominador e no numerador, resultando no intervalo $0,1 < F < 9,6$.

Desse modo, no caso da carga C3 pode ser observado que para o CH₄, CO e CO₂ os erros experimentais são equivalentes em toda a faixa de temperaturas. Nesse caso, o erro experimental pode ser representado por uma variância única, definida a partir da Equação E 6.4, onde ν_i representa o grau de liberdade do componente e $S_{x_i}^2$ a variância experimental do componente.

$$E\ 6.4 \quad S_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^{NR} S_{x_i}^2 \cdot \nu_i}{\sum_{i=1}^{NR} \nu_i}$$

No caso do N₂ o erro é equivalente entre 200 e 300 °C. Por outro lado, etileno e N₂O apresentam uma característica comum: os erros entre 200 e 250 °C e 200 e 300 °C não são equivalentes, resultado da grande mudança na quantidade desses componentes dentro dessa faixa de temperatura. Entretanto, os erros entre 200 e 350 °C e 200 e 400 °C são equivalentes. Além disso, os comparativos para NO e etanol não podem ser considerados na análise, tendo em vista que os reagentes são, de modo geral, completamente consumidos a temperatura relativamente baixa.

Considerando essa análise, é possível admitir que os erros experimentais sejam equivalentes nas diferentes condições, tendo em vista que a quantidade de réplicas é baixa. Assim, a Equação E 6.4 pode ser considerada para o cômputo da variância, como representativa para toda a faixa de temperatura investigada.

Nesse ponto, duas considerações devem ser apontadas. Em primeiro lugar, é possível que os erros sejam constantes em toda a faixa de temperatura porque a quantidade de réplicas é relativamente pequena e a precisão é baixa. Por outro lado, estudos de sistemas catalíticos raramente apresentam a caracterização dos erros experimentais e dificilmente é possível realizar réplicas com todas as amostras estudadas. Isso implica na escolha de um catalisador para representar a caracterização dos erros de todas as amostras.

A Tabela 6-20 apresenta os valores de variância e desvio padrão para as cargas C2 e C3, quando se considera a variância equivalente para toda a faixa de temperatura.

A partir desses resultados vê-se que em alguns casos o desvio padrão é da ordem de grandeza da medida e que em alguns momentos não se pode dizer que o erro é diferente da medida.

Isso acarreta em um problema sério quando se pensa em utilizar tais resultados no processo de estimação de parâmetros cinéticos, uma vez que tais pontos, sob a luz da análise estatística, são considerados iguais para diferentes temperaturas.

Sobre essa última hipótese, vale lembrar que o processo de análise e quantificação dos compostos foi realizado por meio de cromatografia a gás, a partir da integração das áreas de cada componente. Nesse sentido, podem ocorrer erros durante a integração, uma vez que em muitos casos os limites de integração são definidos manualmente.

Assim, quando a área a ser integrada é pequena, muitas vezes é um tanto complicado definir quais são os limites de integração, pois o sinal pode ser confundido com ruído, o que acarreta uma outra fonte de erro.

Tabela 6-20 – Desvios padrões e variâncias para as cargas C2 e C3

CARGA C3								
N₂	NO	CH₄	CO	N₂O	C₂H₄	CO₂	C₂H₄O	C₂H₆O
variância (x10 ⁻³)								
1.97	3.51	1.79	0.076	1.45	9.33	1.58	0.15	0.77
desvio padrão								
0.04	0.06	0.04	0.01	0.04	0.10	0.04	0.01	0.03
CARGA C2								
N₂	NO	CH₄	CO	N₂O	C₂H₄	CO₂	C₂H₄O	C₂H₆O
variância (x10 ⁻³)								
0.72	0.64	0.84	0.0053	0.33	2.56	0.49	0.25	0.063
desvio padrão								
0.03	0.03	0.03	0.00	0.02	0.05	0.02	0.02	0.01

6.15 Análise de componentes principais

A análise de componentes principais (PCA) permite investigar se as flutuações experimentais são induzidas por uma fonte de erro comum (fator). De modo geral, a

aplicação da análise PCA sobre as réplicas dos dados de atividade catalítica permite investigar quais componentes apresentam maior variabilidade e dão indício de quantas reações influenciam o erro experimental, analisando-se a contribuição de cada componente que compõe o vetor da direção principal quais seriam tais reações.

A partir da Tabela 6-20 vê-se que a 200 °C o erro experimental é dominado pelo consumo do NO e pelo etileno, uma vez que os compostos apresentam maior contribuição no erro experimental. Com o aumento de temperatura, vemos que a 250 °C a conversão do etanol a CH₄, em detrimento do etileno, passa a ser a reação com maior contribuição na variabilidade dos resultados.

Vê-se também que um segundo fator passa a exercer uma contribuição significativa para o erro experimental, sendo que o etanol é o componente dominante. Isso pode estar associado ao erro inerente da quantificação deste componente.

A partir de 300 °C, considerando que a partir dessa temperatura a conversão de NO quanto etanol é praticamente total, vê-se que tais componentes pouco contribuem para o erro experimental. Nessa condição vemos que o erro é sempre descrito por dois fatores.

A partir dessa temperatura a principal contribuição para o erro experimental é associada ao etileno. Isso faz sentido, uma vez que a quantificação deste componente é complicada, uma vez que durante o procedimento cromatográfico de análise e quantificação dos componentes, o etileno era observado em um tempo de retenção numa região na qual o sinal apresentava um deslocamento contínuo, sendo difícil definir com precisão os limites de integração do pico correspondente a esse componente, causando dessa forma erro na quantificação deste.

Enquanto isso, o segundo fator indica que existe também contribuição dos erros de N₂, CH₄ e CO₂ sobre o erro experimental. Uma vez que a contribuição desse fator é menor, essa contribuição pode ser associada diretamente ao erro experimental natural de atividade do catalisador. Para as demais temperaturas, vê-se que as contribuições secundárias pelo erro experimental dos produtos seguem esse comportamento associado à variabilidade de atividade do catalisador.

Tabela 6-21 – Componentes principais dos erros da carga C3 segundo a análise PCA

	200 °C		250 °C		300 °C		350 °C		400 °C	
	fator	fator	fator	fator	fator	fator	fator	fator	fator	
	1	1	2	1	2	1	2	1	2	
N₂	0.06	-0.06	-0.13	0.40	-0.54	0.47	0.76	0.35	0.57	
NO*	0.61	0.09	-0.08							
CH₄	0.13	0.59	-0.19	0.44	0.55	0.33	-0.13	0.18	-0.75	
CO	0.00	-0.11	-0.15	0.01	0.26	0.01	-0.20	0.01	-0.10	
N₂O	-0.26	-0.17	0.08	-0.26	-0.17	-0.30	0.02	-0.31	0.12	
C₂H₄	-0.71	-0.72	-0.13	-0.72	-0.06	-0.72	0.26	-0.72	0.15	
CO₂	-0.02	0.27	-0.18	0.21	-0.42	0.24	-0.50	0.48	0.19	
C₂H₄O	-0.01	0.02	-0.15	-0.09	0.37	-0.01	-0.21	0.01	-0.18	
C₂H₆O*	0.20	0.08	0.92	0.02	0.02					
Variância (%)	95.8	61.3	21.9	77.5	12.9	92.2	5.6	77.3	18.9	

* – as lacunas em branco indicam que o composto não é observado nessa condição

Para o caso da carga C2, os dados apresentados na Tabela 6-22 indicam que o comportamento a 200 °C é similar ao observado para a carga C3, onde o erro se deve principalmente ao etileno.

De forma semelhante ao observado para a outra carga reacional, vê-se que nas temperaturas mais elevadas o etileno contribui significativamente para o erro experimental e que os demais produtos também devem ser considerados na composição de fatores que determinam o erro experimental.

Além disso, deve ser salientado que nessa carga reacional a formação de N₂ é relativamente menor e que a contribuição deste sobre o erro experimental é cada vez maior, conforme se aumenta a temperatura. Isso talvez seja um indício de um erro associado à quantificação das áreas no cromatograma associada ao N₂.

Considerado a dificuldade de definir de modo preciso os limites de integração da área do N₂, vê-se que a quantificação deste componente se confunde com o erro, adicionando um erro aos dados experimentais, o que justifica a contribuição deste componente sobre a composição do erro, descrito pela análise PCA.

É importante observar que, em todos os casos, 2 fatores parecem controlar as flutuações experimentais, a despeito de serem medidas 9 variáveis. Isso mostra claramente que as flutuações não são independentes e ocorrem de forma correlacionada. O primeiro fator é fortemente dominado pelas incertezas do eteno, possivelmente, como mostrado adiante, resultante das incertezas relacionadas à alimentação do etanol. O segundo fator não parece indicar uma estrutura consistente e repetitiva, talvez refletindo os inevitáveis erros experimentais.

Tabela 6-22 – Componentes principais dos erros da carga C2 segundo análise PCA

	200 °C		250 °C		300 °C	350 °C	400 °C
	fator	fator	fator	fator	fator	fator	fator
	1	2	1	2	1	1	2
N₂	0.06	-0.12	-0.10	0.44	-0.28	0.34	-0.57
NO*	-0.55	0.66	-0.06	0.04			
CH₄	-0.32	-0.63	-0.40	0.53	-0.41	0.41	-0.11
CO*	-0.03	-0.03	-0.11	-0.06			
N₂O	0.19	0.03	0.02	-0.34	0.33	-0.29	0.15
C₂H₄	0.73	0.22	0.86	0.22	0.73	-0.74	0.73
CO₂	0.05	-0.23	0.03	-0.47	-0.32	0.28	-0.24
C₂H₄O	-0.16	-0.08	-0.26	-0.36	-0.05	0.05	-0.11
C₂H₆O*	0.02	0.19					
variância							
(%)	64	24.4	60.9	23.3	86.5	79.8	87.5

* – as lacunas em branco indicam que o composto não é observado nessa condição

6.16 Efeito dos erros experimentais sobre o intervalo de confiança em problemas cinéticos

Ao longo da construção do saber, os seres humanos desenvolveram as leis que determinam o comportamento de vários sistemas e processos. De acordo com o ideal determinista, para cada questão formulada, tais leis sempre resultam nas mesmas respostas. Por exemplo, para um tanque de reação continuamente alimentando, se o processo ocorre sempre sob as mesmas condições operacionais, de acordo com as leis estabelecidas para este sistema, a concentração de saída deve ser sempre a mesma.

No entanto, sabemos que isso nem sempre é verdadeiro, pois vários fatores contribuem para que o resultado de um experimento seja desconhecido, embora à primeira vista, todas as variáveis pareçam ser bem definidas. Este é o chamado pesadelo determinista, que envolve uma série de fatores que promovem a variabilidade dos resultados experimentais, como a heterogeneidade de indivíduos envolvidos na realização das medições experimentais, a precisão finita dos instrumentos, a medida indireta de uma variável, as falhas no processo de medição, o controle limitado sobre um pequeno grupo de variáveis e etc.

A caracterização adequada dos erros experimentais é essencial para a correta avaliação dos resultados e ajuste do modelo cinético. No entanto, é comum ignorar a influência dos erros experimentais durante os estudos cinéticos, devido à dificuldade de caracterizar como os erros experimentais dependem das condições de reação.

Além disso, o comportamento do erro experimental pode depender das características específicas do sistema experimental. No entanto, em muitos casos as principais fontes de erros experimentais são inevitáveis, devido à oscilações das variáveis de entrada.

Uma vez que os erros experimentais são associados às causas de natureza aleatória, a caracterização adequada dos erros é possível apenas pela repetição do experimento infinitas vezes. Como esta possibilidade não é praticamente viável no estudo de cinética química, é necessário o uso de distribuições de probabilidade para descrever os sistemas reais.

Nesse sentido, a distribuição normal de probabilidades é útil porque se aplica a um grande número de problemas físicos e tem a vantagem de exigir apenas os valores médios e variância para descrever a distribuição de probabilidade.

Além disso, a distribuição normal é matematicamente tratável e permite a aplicação dos testes t de Student e chi-quadrado para descrever, respectivamente, o comportamento da média e variância da distribuição amostral. No entanto, para definir estatisticamente os limites de conversão e seletividade de um problema cinético, a distribuição normal pode resultar em valores fora do domínio $[0, 1]$, uma vez que a distribuição normal é definida em um domínio ilimitado infinito.

A fim de analisar o efeito das medidas dos erros em experimentos cinéticos reais, vamos tomar como exemplo uma reação de primeira ordem, uma vez que vários sistemas podem ser representados com precisão considerável a partir de sistemas de

primeira ordem, mesmo que fundamentos teóricos não suportem o uso de tais modelos.

Além disso, é bem sabido que funções não lineares podem ser aproximadas localmente por funções lineares, o que permite o uso de expressões de primeira ordem para modelagem de sistemas que não apresentem grandes variações. Finalmente, o procedimento a ser apresentado aqui também pode ser estendido para distribuições de erro mais complexas.

Baseado nas considerações anteriores, admite-se a seguir que um mecanismo pode ser descrito pelo seguinte esquema reacional:



onde A e B são, respectivamente, reagente e produto e k_1 e k_2 são as velocidades específicas de reação. Se a reação é realizada isotermicamente em um sistema sem variação de volume, pode-se escrever o balanço material do sistema na forma das Reações E 6.6 e E 6.7:

E 6.6

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A + k_2 C_B \quad ; \quad C_A(0) = C_{A0}$$

E 6.7

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad ; \quad C_B(0) = 0,$$

onde C_A e C_B são as concentrações de A e B, respectivamente. Na condição de equilíbrio químico observa-se que:

E 6.8

$$k_1 C_A^e = k_2 C_B^e \rightarrow k_1 C_A^e = k_2 (C_{A0} - C_A^e) \rightarrow C_A^e = \frac{k_2 C_{A0}}{k_1 + k_2},$$

onde o sobrescrito representa a concentração na condição de equilíbrio. Definindo-se a conversão de equilíbrio normalizada como

$$E 6.9 \quad x = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} - C_A^e} = \frac{C_B}{C_B^e}$$

Assim, x é definido no intervalo $[0, 1]$ e descreve a conversão de A em função da máxima conversão possível. Inserindo essa variável normalizada no balanço material, obtém-se:

$$E 6.10 \quad \frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_2)x + k_1 \frac{C_{A0}}{(C_{A0} - C_A^e)} ; \quad x(0) = 0,$$

cuja solução é expressa pela equação E 6.11:

$$E 6.11 \quad x = 1 - \exp[-(k_1 + k_2)t] = 1 - \exp[-K t]$$

Deste modo:

$$E 6.12 \quad t = -\frac{\ln(1-x)}{(k_1 + k_2)} = -\frac{\ln(1-x)}{K}$$

$$E 6.13 \quad C_A = C_{A0} - (C_{A0} - C_A^e)[1 - \exp(-K t)]$$

Entretanto, mesmo quando o modelo é apropriado para descrever a evolução da conversão com o tempo, as equações de balanço naturalmente apresentam flutuações devido aos inevitáveis erros.

As duas principais fontes de erros são as medidas de concentração (geralmente por cromatografia) e a atividade do catalisador (devido aos distúrbios das condições de preparação do catalisador, estrutura do leito catalítico ou morfologia das partículas.) Essas fontes de erro podem ser introduzidas no modelo, conforme apresentado nas Equações E 6.14 e E 6.15.

$$E 6.14 \quad C_{A0}^m = C_{A0} + \varepsilon_C$$

E 6.15

$$K^m = K + \varepsilon_K$$

sendo m a representação do valor perturbado e ε representa a flutuação experimental. Como conseqüência, pode-se reescrever a equação de conversão normalizada da seguinte forma:

$$E 6.16 \quad x^m = \frac{C_{A0}^m - C_A^m}{C_{A0}^m - C_A^{e,m}} = \frac{(C_{A0} + \varepsilon_C^{(1)} - C_A^e - \varepsilon_C^{(2)})[1 - \exp(-(K + \varepsilon_K)t)] + \varepsilon_C^{(3)}}{(C_{A0} + \varepsilon_C^{(1)} - C_A^e - \varepsilon_C^{(2)})}$$

onde os sobrescritos (1), (2) e (3) representam as medidas de erros da concentração inicial, da concentração de equilíbrio e da concentração da amostra, respectivamente. Desse modo, as flutuações da conversão (ε_x) podem ser expressas na forma das Equações:

$$E 6.17 \quad \varepsilon_x = x^m - x = \frac{(C_{A0} + \varepsilon_C^{(1)} - C_A - \varepsilon_C^{(3)})}{(C_{A0} + \varepsilon_C^{(1)} - C_A^e - \varepsilon_C^{(2)})} - [1 - \exp(-Kt)]$$

$$E 6.18 \quad \varepsilon_x = x^m - x = \frac{(C_{A0} + \varepsilon_C^{(1)} - \{C_{A0} - (C_{A0} - C_A^e)[1 - \exp(-Kt)]\} - \varepsilon_C^{(3)})}{(C_{A0} + \varepsilon_C^{(1)} - C_A^e - \varepsilon_C^{(2)})} - [1 - \exp(-Kt)]$$

Se as flutuações são desprezíveis, pode-se reescrever a Equação E 6.18 na forma:

$$E 6.19 \quad \varepsilon_x = \frac{(C_{A0} + \varepsilon_C^{(1)} - \{C_{A0} - (C_{A0} - C_A^e)[1 - \exp(-(K + \varepsilon_K)t)\}] - \varepsilon_C^{(3)})}{(C_{A0} - C_A^e)} - \frac{(C_{A0} + \varepsilon_C^{(1)} - \{C_{A0} - (C_{A0} - C_A^e)[1 - \exp(K + \varepsilon_K)t)\}] - \varepsilon_C^{(3)})}{(C_{A0} - C_A^e)^2} (\varepsilon_C^{(1)} - \varepsilon_C^{(2)}) - [1 - \exp(-Kt)]$$

Assim:

$$E 6.20 \quad \varepsilon_x = \exp(-K t) \left[1 - \exp(-\varepsilon_K t) \left[1 - \frac{(\varepsilon_C^{(1)} - \varepsilon_C^{(2)})}{(C_{A0} - C_A^e)} \right] \right] + \frac{\varepsilon_C^{(2)} - \varepsilon_C^{(3)}}{(C_{A0} - C_A^e)}$$

$$E 6.21 \quad \varepsilon_x = (1-x) \left[1 - \exp\left(\ln(1-x) \frac{\varepsilon_K}{K}\right) \left[1 - \frac{(\varepsilon_C^{(1)} - \varepsilon_C^{(2)})}{(C_{A0} - C_A^e)} \right] \right] + \frac{\varepsilon_C^{(2)} - \varepsilon_C^{(3)}}{(C_{A0} - C_A^e)}$$

$$E 6.22 \quad \varepsilon_x = (1-x) \left[1 - \exp[\ln(1-x) a] [1-b] \right] + c$$

sendo que os parâmetros a , b e c caracterizam o grau de flutuação da atividade do catalisador e as medidas de concentração, respectivamente. De modo geral, é mais complicado controlar todos os parâmetros relacionados à preparação dos catalisadores, do leito catalítico e da forma das partículas do que controlar as condições de medidas da concentração das amostras.

Nesse caso, parece razoável admitir que as variações da atividade do catalisador controlem a precisão experimental, de modo que podemos expressar a flutuação da conversão (δa) de acordo com a Equação E 6.23:

$$E 6.23 \quad \varepsilon_x = (1-x) \left\{ 1 - \exp[\ln(1-x) \delta a] \right\}$$

que relaciona as incertezas relacionadas com a preparação de catalisadores com incertezas relacionadas com a medição da conversão. Quando a medição das concentrações controla as flutuações experimentais, então:

$$E 6.24 \quad \varepsilon_x = (1-x) b + c$$

Mesmo quando as flutuações experimentais das variáveis fundamentais (atividade do catalisador e concentração) podem ser consideradas como apresentando flutuações normais, as equações que descrevem os desvios mostram que os dados de conversão não seguem necessariamente a distribuição normal.

Na realidade, uma vez que x é sempre definido no intervalo $[0, 1]$, a distribuição da flutuação de x não segue necessariamente a distribuição normal, a qual é definida no domínio sem um limite definido. Assim, a fim de relacionar as flutuações experimentais com as incertezas de x , é necessário observar que:

$$E 6.25 \quad \wp_{\varepsilon_x}(\varepsilon_x) = \wp_a(a) \frac{da}{d\varepsilon_x}$$

ou

$$E 6.26 \quad \wp_{\varepsilon_x}(\varepsilon_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \wp_c(c) \wp_b(b(c; \varepsilon_x)) \left. \frac{\partial b}{\partial \varepsilon_x} \right|_c dc$$

onde $\wp_z(z)$ é a distribuição da flutuação da variável z . Por exemplo, se admitirmos que a distribuição uniforme pode ser usada para representar as incertezas na forma da Equação E 6.27:

$$E 6.27 \quad \wp_z(z) = \begin{cases} 0 & , z < z_{\min} \\ \frac{1}{(z_{\max} - z_{\min})} & \\ 0 & , z > z_{\max} \end{cases}$$

Chega-se a:

$$E 6.28 \quad \wp_{\varepsilon_x}(\varepsilon_x) = \begin{cases} 0 & , \varepsilon_x < \varepsilon_{x \min} \\ \frac{1}{2\delta_a} \frac{1}{[(1-x) - \varepsilon_x] \ln(1-x)} & , \varepsilon_{x \min} < \varepsilon_x < \varepsilon_{x \max} \\ 0 & , \varepsilon_x > \varepsilon_{x \max} \end{cases}$$

sendo δ_a o parâmetro que caracteriza a distribuição e os limites inferior e superior de ε_x é representado pelas Equações E 6.29 e E 6.30, respectivamente:

$$E 6.29 \quad \varepsilon_{x \min} = (1-x) \{1 - \exp[\ln(1-x) \delta_a]\}$$

$$E 6.30 \quad \varepsilon_{x \max} = (1-x) \{1 - \exp[-\ln(1-x) \delta_a]\}$$

A Figura 6-32 apresenta o fluxograma que descreve o procedimento para avaliar a variação da conversão devido às flutuações da atividade do catalisador e define os limites da flutuação da conversão.

Inicialmente, define-se o desvio padrão da atividade catalítica (S_a), com média zero. Em seguida, são gerados números aleatórios (foram utilizados 5000 pontos) e para cada ponto aleatório é calculado o inverso da distribuição cumulativa normal com desvio S_a , cujo valor é utilizado na estimativa do desvio da conversão devido à flutuação da atividade do catalisador. Posteriormente, calcula-se o desvio padrão de todos os valores de ϵ_x , ordena-se esses em ordem crescente e constrói-se o gráfico desses valores contra a probabilidade acumulada, que é calculada da seguinte forma:

$$E\ 6.31 \quad Pac(i) = \begin{cases} \frac{1}{N+1} & \text{para } i=1 \\ Pac(i-1) + \frac{1}{N+1} & \text{para } i=2, N \end{cases}$$

Desse modo, é possível estabelecer os limites mínimo e máximo de ϵ_x para um determinado nível de confiança, usualmente 95%.

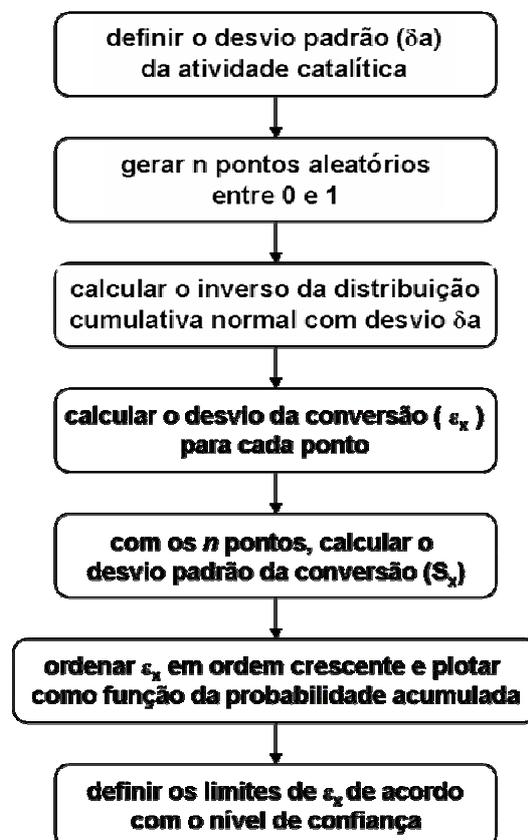


Figura 6-32 – Procedimento para definição dos limites dos desvios da conversão

A partir da Figura 6-33 é possível observar como a variação na atividade do catalisador influencia o erro na conversão. Quanto maior a variabilidade na atividade do catalisador, maior a variação na conversão, como já poderia ser esperado.

Entretanto, vemos que o comportamento de ε_x tende a apresentar um perfil parabólico, indicando que para cada valor de δa , ocorre um ponto de máximo de ε_x muito bem definido. Desse modo, para um valor definido de δa , a variação em ε_x não é uma função monotônica de x . Esse comportamento foi descrito anteriormente por ALBERTON *et al.* (2009), para sistemas de primeira ordem.

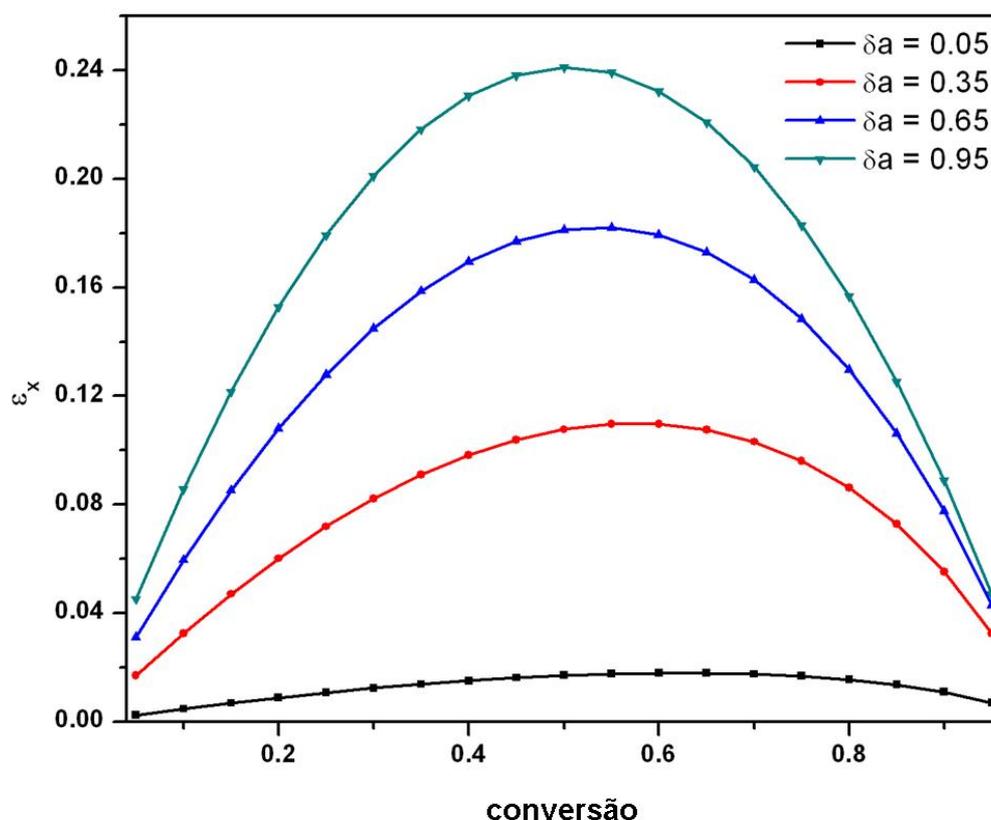


Figura 6-33 – Efeito da variabilidade da atividade catalítica sobre o desvio na conversão

A Figura 6-34 apresenta o gráfico de ε_x como função da probabilidade acumulada para uma conversão igual a 0.05 e três valores distintos de desvio padrão. Tal gráfico apresenta características interessantes. Em primeiro lugar, pode-se notar que a distribuição cumulativa dos valores de ε_x não é simetricamente distribuída em torno do zero, embora tais valores tenham sido calculados a partir de uma equação que tem seu parâmetro gerado aleatoriamente a partir de uma distribuição normal,

concordando com o que foi discutido anteriormente. Além disso, a forma da curva é sensivelmente influenciada pelo desvio padrão, aumentando conforme o desvio da atividade catalítica é elevado.

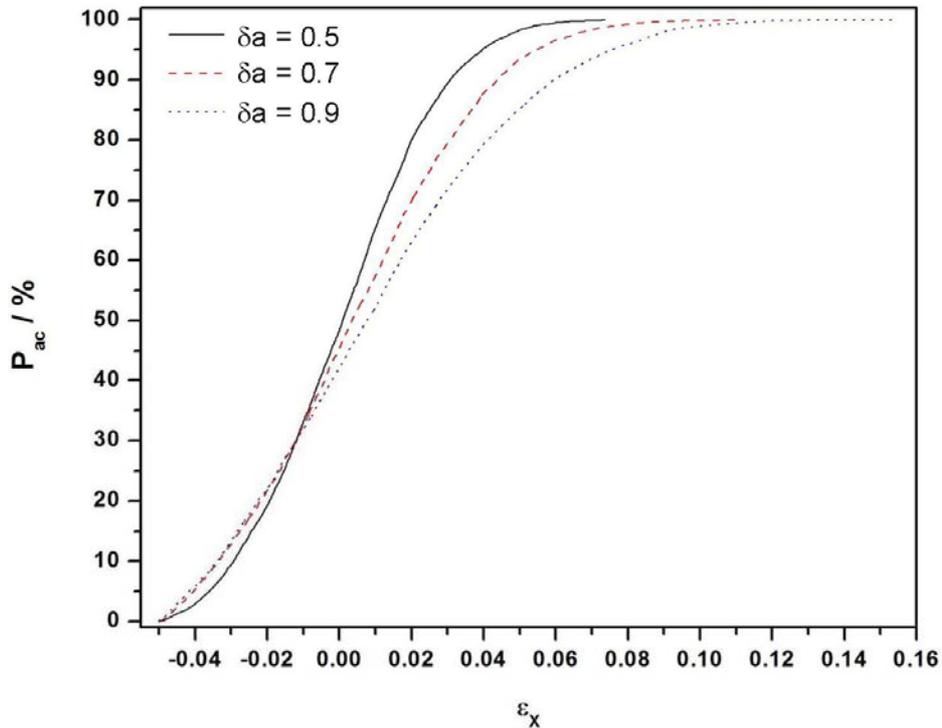


Figura 6-34 – Probabilidade acumulada de ϵ_x como função do desvio da atividade catalítica

Como exemplo, a Tabela 6-23 apresenta os limites de ϵ_x para uma conversão de 0.05, ilustrando como os limites de ϵ_x podem não ser simétricos.

Tabela 6-23 – Limites inferior e superior de ϵ_x para como função do desvio da atividade catalítica

$\delta a = 0.5$		$\delta a = 0.7$		$\delta a = 0.9$	
$(S_x = 0.023)$		$(S_x = 0.029)$		$(S_x = 0.035)$	
ϵ_x min	ϵ_x max	ϵ_x min	ϵ_x max	ϵ_x min	ϵ_x max
-0.04089	0.046994	-0.04486	0.065281	-0.04585	0.087618

Com base nesses resultados, conclui-se que os limites do desvio da conversão são influenciados pelo desvio padrão da atividade catalítica (isto é, pelos erros

experimentais) e, diferente do que é observado quando se considera que os dados são normalmente distribuídos, as barras de erro que delimitam o intervalo de confiança ao longo da região experimental não são simétricas.

Desse modo, a caracterização apropriada dos erros permite levar em consideração os desvios causados pela variabilidade natural da atividade catalítica. Assim, os erros podem ser descritos de forma que os limites estabelecidos pela fração molar sejam respeitados, evitando um cenário em que o erro experimental permite valores negativos ou acima de 1, o que é fisicamente impossível. Os gráficos dos comportamentos dos erros experimentais para cada componente, calculados a partir dos dados apresentados na seção 6.14, são apresentados no Apêndice B.

A Tabela 6-24 mostra como os valores médios e o desvio padrão da conversão (S_x) mudam com as variâncias da atividade catalítica (δa). Em seguida a Tabela 6-25 apresenta uma descrição completa dos limites mínimo e máximo de ε_x para vários valores de conversão (X) e desvio na atividade catalítica (δa).

De posse dos dados de conversão e do desvio padrão experimental, verifica-se na Tabela 6-24 qual o valor correspondente de δa . Dessa forma, é possível determinar a partir da Tabela 6-25 quais são os limites de ε_x .

Por exemplo, no caso de um experimento no qual a conversão média (x) é de 80% e o desvio padrão é de 0.23, quando se consideram os dados normalmente distribuídos e para um nível de confiança de 95%, o valor médio está compreendido no intervalo $0.34 < x < 1.26$. Observa-se que esse intervalo permite que a conversão possa ser maior que 100%, o que é fisicamente impossível.

De acordo com a proposta apresentada, para esse mesmo caso de conversão e desvio padrão, vê-se a partir da Tabela 6-24 que o valor do parâmetro δa correspondente é 0.8. Assim, a partir da Tabela 6-25, para a conversão de 80% e δa igual a 0.8 os valores mínimo e máximo de ε_x são, respectivamente, -0.65 e 0.18. Assim, o intervalo da conversão fica compreendido no intervalo $0.15 < x < 0.98$, respeitando o intervalo [0,1].

Tabela 6-24 – Relação entre desvio da atividade catalítica (δa) e desvio padrão experimental (S_x) para 95% de confiança

X	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90	0.95
δa	S_x																		
0.1	0.005	0.009	0.014	0.018	0.022	0.025	0.028	0.03	0.034	0.035	0.037	0.037	0.037	0.036	0.034	0.033	0.029	0.024	0.016
0.2	0.01	0.019	0.027	0.036	0.043	0.05	0.056	0.062	0.066	0.071	0.072	0.075	0.076	0.075	0.073	0.068	0.061	0.055	0.039
0.3	0.015	0.029	0.042	0.054	0.065	0.076	0.084	0.094	0.102	0.106	0.113	0.114	0.116	0.118	0.118	0.113	0.108	0.099	0.078
0.4	0.019	0.037	0.054	0.07	0.084	0.096	0.11	0.123	0.133	0.138	0.145	0.153	0.157	0.158	0.16	0.156	0.149	0.145	0.121
0.5	0.023	0.044	0.064	0.083	0.1	0.116	0.13	0.141	0.156	0.167	0.175	0.182	0.185	0.189	0.187	0.183	0.179	0.172	0.152
0.6	0.026	0.051	0.073	0.095	0.114	0.132	0.145	0.162	0.174	0.183	0.195	0.198	0.21	0.207	0.211	0.21	0.201	0.194	0.181
0.7	0.029	0.056	0.083	0.103	0.126	0.142	0.159	0.178	0.187	0.2	0.206	0.214	0.216	0.227	0.217	0.22	0.213	0.206	0.187
0.8	0.032	0.061	0.088	0.113	0.134	0.153	0.172	0.187	0.201	0.213	0.219	0.227	0.232	0.236	0.23	0.23	0.226	0.215	0.199
0.9	0.035	0.067	0.095	0.12	0.145	0.164	0.181	0.198	0.212	0.222	0.23	0.237	0.238	0.241	0.237	0.234	0.231	0.214	0.2

Tabela 6-25 – Limites de ε_x para vários valores de conversão e desvio da atividade catalítica (δa) para 95% de confiança

x = 0,05									
δa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ε_x min	-0.0097	-0.0195	-0.0291	-0.0374	-0.0423	-0.043	-0.0445	-0.0453	-0.0456
ε_x max	0.0096	0.0188	0.028	0.0384	0.0477	0.0571	0.0632	0.0749	0.0832
x = 0,10									
δa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ε_x min	-0.0193	-0.0385	-0.0561	-0.0723	-0.0817	-0.0878	-0.0899	-0.0907	-0.0902
ε_x max	0.0185	0.0357	0.0559	0.0728	0.0876	0.1038	0.1238	0.1394	0.1528
x = 0,15									
δa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ε_x min	-0.028	-0.0581	-0.0814	-0.1098	-0.1239	-0.1296	-0.1326	-0.1366	-0.1361
ε_x max	0.0272	0.0528	0.0777	0.1018	0.125	0.1472	0.168	0.1922	0.2241
x = 0,20									
δa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ε_x min	-0.036	-0.0712	-0.1128	-0.1499	-0.1615	-0.174	-0.1803	-0.1816	-0.1775
ε_x max	0.0337	0.0648	0.099	0.1309	0.157	0.1874	0.2161	0.2404	0.2637

x = 0,25									
δa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ϵx_{\min}	-0.0429	-0.0911	-0.1394	-0.1833	-0.1968	-0.2144	-0.2233	-0.2205	-0.2277
ϵx_{\max}	0.0418	0.081	0.1149	0.1512	0.1862	0.2229	0.2458	0.2795	0.2994
x = 0,30									
δa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ϵx_{\min}	-0.0516	-0.1061	-0.1565	-0.2183	-0.2438	-0.2593	-0.2679	-0.2693	-0.2743
ϵx_{\max}	0.0479	0.0912	0.1326	0.1721	0.2051	0.2365	0.2772	0.3057	0.3321
x = 0,35									
δa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ϵx_{\min}	-0.0579	-0.1197	-0.1921	-0.2519	-0.2805	-0.3009	-0.3064	-0.3142	-0.3193
ϵx_{\max}	0.0518	0.0994	0.1474	0.1822	0.2269	0.2663	0.283	0.3229	0.3487
x = 0,40									
δa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ϵx_{\min}	-0.0632	-0.1381	-0.2076	-0.2857	-0.3288	-0.3387	-0.3539	-0.3607	-0.3511
ϵx_{\max}	0.0555	0.1087	0.1508	0.195	0.2356	0.2685	0.3092	0.3289	0.3668

x = 0,45									
δa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ϵX_{\min}	-0.0698	-0.147	-0.2333	-0.3216	-0.3485	-0.3788	-0.3884	-0.3913	-0.3956
ϵX_{\max}	0.06	0.114	0.1629	0.2036	0.247	0.2821	0.3062	0.3343	0.3744
x = 0,50									
δa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ϵX_{\min}	-0.0711	-0.1507	-0.2389	-0.3441	-0.3744	-0.4296	-0.4249	-0.4449	-0.4476
ϵX_{\max}	0.0648	0.1209	0.1676	0.212	0.2496	0.2813	0.3191	0.3356	0.3602
x = 0,55									
δa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ϵX_{\min}	-0.0744	-0.1663	-0.2747	-0.3743	-0.4417	-0.4606	-0.4733	-0.4744	-0.4912
ϵX_{\max}	0.0628	0.1225	0.168	0.206	0.248	0.2725	0.3024	0.3252	0.3465
x = 0,60									
δa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ϵX_{\min}	-0.0782	-0.1795	-0.2894	-0.3881	-0.4545	-0.4977	-0.5082	-0.5074	-0.5159
ϵX_{\max}	0.0668	0.1185	0.1692	0.2082	0.2409	0.2681	0.2876	0.3083	0.3283

x = 0,65									
δa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ϵX_{\min}	-0.082	-0.1807	-0.2951	-0.4274	-0.4846	-0.5344	-0.5508	-0.5562	-0.5706
ϵX_{\max}	0.0672	0.1179	0.1628	0.198	0.2255	0.2496	0.2687	0.2854	0.2923
x = 0,70									
δa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ϵX_{\min}	-0.0802	-0.1779	-0.302	-0.4393	-0.5375	-0.5614	-0.5913	-0.595	-0.5984
ϵX_{\max}	0.0645	0.1138	0.153	0.1869	0.2082	0.2311	0.2437	0.2579	0.2654
x = 0,75									
δa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ϵX_{\min}	-0.0771	-0.1792	-0.3189	-0.468	-0.5431	-0.5933	-0.618	-0.6118	-0.6401
ϵX_{\max}	0.0568	0.1038	0.1382	0.1658	0.1826	0.2012	0.2135	0.2205	0.2298
x = 0,80									
δa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ϵX_{\min}	-0.0734	-0.1806	-0.3129	-0.4491	-0.567	-0.6148	-0.6419	-0.6531	-0.6459
ϵX_{\max}	0.0552	0.0916	0.123	0.1429	0.1566	0.17	0.1792	0.1842	0.1897

$x = 0,85$									
δa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ϵX_{\min}	-0.0689	-0.1715	-0.31	-0.4481	-0.5825	-0.6574	-0.6936	-0.6973	-0.6961
ϵX_{\max}	0.0471	0.0793	0.1025	0.116	0.1276	0.1336	0.1395	0.1424	0.1456
$x = 0,90$									
δa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ϵX_{\min}	-0.0582	-0.1384	-0.2883	-0.4565	-0.542	-0.6746	-0.6771	-0.6961	-0.7208
ϵX_{\max}	0.0372	0.0597	0.0748	0.0842	0.0891	0.0939	0.0961	0.0976	0.0986
$x = 0,95$									
δa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ϵX_{\min}	-0.041	-0.1136	-0.234	-0.4228	-0.5826	-0.6384	-0.6752	-0.681	-0.7092
ϵX_{\max}	0.0225	0.035	0.0415	0.0455	0.0472	0.0486	0.0493	0.0496	0.0498

6.17 Cálculo dos avanços de reação

Nessa seção é feito o cálculo dos graus de avanço de reação, formulado a partir da proposição de dois possíveis conjuntos de reações para descrever a formação dos produtos. Para o sistema 1, propõe-se o seguinte conjunto de reações:



No caso do sistema 2, em conjunto com as Reações R 6.13, R 6.15 e R 6.16 vem a Reação R 6.17:



Em relação aos dois sistemas propostos, o sistema 2 já foi considerado anteriormente como plausível para descrever a formação dos produtos. Entretanto, faz-se a proposição de um conjunto alternativo de reações (sistema 1), que difere apenas no caminho da formação de N_2 e N_2O . Nesse sentido, a formação do N_2 segue reações consecutivas no sistema 1 e reações paralelas no sistema 2.

Tendo em mãos esses dois conjuntos de reações, foi implementada uma rotina em Fortran capaz de calcular os avanços de cada reação química e as composições de cada componente, a partir da minimização de uma função objetivo de mínimos quadrados, usando os dados experimentais e o conjunto de balanços de massa decorrente das reações químicas.

O sistema 1 está sujeito ao seguinte balanço molar definidos pelas Equações E 6.32 a E 6.38, onde y^0 representa a fração molar inicial do componente e ξ_i ($i=1,4$) representa os graus de avanço, respectivamente, das Reações R 6.13 a R 6.16.

$$\text{E 6.32} \quad y_{NO} = y_{NO}^0 - 2\xi_1$$

$$E\ 6.33 \quad y_{N_2O} = y_{N_2O}^0 + \frac{1}{2}\xi_1 - \xi_2$$

$$E\ 6.34 \quad y_{N_2} = y_{N_2}^0 + \xi_2$$

$$E\ 6.35 \quad y_{C_2H_6O} = y_{C_2H_6O}^0 - \xi_3$$

$$E\ 6.36 \quad y_{C_2H_4} = y_{C_2H_4}^0 + \xi_3 - \xi_4$$

$$E\ 6.37 \quad y_{CO_2} = y_{CO_2}^0 + \xi_4$$

$$E\ 6.38 \quad y_{CH_4} = y_{CH_4}^0 + \xi_4$$

De modo semelhante, o sistema 2, segue o balanço molar definido pelas Equações E 6.39 a E 6.45:

$$E\ 6.39 \quad y_{NO} = y_{NO}^0 - \xi_1 - \xi_2$$

$$E\ 6.40 \quad y_{N_2O} = y_{N_2O}^0 + \frac{1}{2}\xi_2$$

$$E\ 6.41 \quad y_{N_2} = y_{N_2}^0 + \frac{1}{2}\xi_1$$

$$E\ 6.42 \quad y_{C_2H_6O} = y_{C_2H_6O}^0 - \xi_3$$

$$E\ 6.43 \quad y_{C_2H_4} = y_{C_2H_4}^0 + \xi_3 - \xi_4$$

$$E\ 6.44 \quad y_{CO_2} = y_{CO_2}^0 + \xi_4$$

$$E\ 6.45 \quad y_{CH_4} = y_{CH_4}^0 + \xi_4$$

Para avaliar esses dois sistemas, foram consideradas as cargas reacionais reais e as cargas com a composição nominal: isto é, a composição teórica desejada, uma vez que a carga real, composta de NO e etanol, apresenta variação em sua composição molar, conforme apresentado na Tabela 6-26.

Nesses termos, foi observado que a condição que melhor ajusta os dados é a que considera a alimentação com a composição nominal e que os dois sistemas ajustam os dados razoavelmente bem, indicando que não é possível desconsiderar nenhum dos dois sistemas como conjuntos possíveis de reações que descrevam a formação dos produtos.

Isso caracteriza bastante bem uma das dificuldades encontradas para a modelagem cinética do sistema.

Foi observado que quando não se considera o etanol para o cômputo da função objetivo, (isto é, o caso no qual este componente não é ajustado) os ajustes obtidos foram melhores. Isso se deve provavelmente ao fato de que a quantificação desse componente é um tanto quanto difícil, uma vez que o etanol é adicionado ao meio reacional a partir do fluxo de He por um saturador contendo etanol puro.

Existem, portanto algumas fontes de erro inevitáveis que promovem a variabilidade na composição da carga, como mostrado na Tabela 6-26. Em primeiro lugar, o controle da vazão de He que passa pelo saturador é feito manualmente, a partir do controle de abertura de uma válvula do tipo agulha, que é extremamente sensível. O ideal seria introduzir o etanol diretamente por bombeamento, não através de um saturador.

Além disso, há também problemas associados com a quantificação do etanol, uma vez que os limites de integração dos picos atribuídos ao etanol nos cromatogramas são definidos manualmente, o que pode gerar mais erros. Por outro lado, há uma fonte de erro ainda mais sutil, que envolve a possível condensação do etanol na linha entre o reator e o cromatógrafo. Assim, nesse tipo de sistema o aquecimento da linha deve ser contínuo e constantemente monitorado e o tamanho da linha deve ser o menor possível.

Portanto, é bastante razoável admitir que a principal fonte de incerteza experimental do problema analisado é a vazão de alimentação do etanol. Esse resultado corrobora a análise de PCA. Tendo em vista que o etanol é convertido completamente nos testes de atividade catalítica, as incertezas na alimentação se transformam em incertezas na quantidade de eteno produzido, derivado diretamente do etanol alimentado.

Os gráficos com os valores experimentais e preditos pelo ajuste para os dois sistemas, para as cargas com e sem etanol são apresentados no Apêndice C. No Apêndice D, são apresentados, para os 2 sistemas, os graus de avanço para cada catalisador, para todas as temperaturas e cargas reacionais analisadas.

Tabela 6-26 – Composição da carga reacional

Catalisador	composição carga C3		composição carga C2	
	NO	C ₂ H ₆ O	NO	C ₂ H ₆ O
1Pd-9Ba/ZrO ₂	0,93	0,07	0,84	0,16
1Pd-16Ba/ZrO ₂	0,64	0,36	0,90	0,10
1Pd-23Ba/ZrO ₂	0,93	0,07	0,85	0,15
1,5Pd-9Ba/ZrO ₂	0,76	0,24	0,85	0,15
1,5Pd-16Ba/ZrO ₂	0,75	0,25	0,82	0,18
1,5Pd-23Ba/ZrO ₂	0,65	0,35	0,87	0,13
2Pd-9Ba/ZrO ₂	0,67	0,33	0,86	0,14
2Pd-16Ba/ZrO ₂	0,59	0,41	0,76	0,24
2Pd-23Ba/ZrO ₂	0,55	0,45	0,86	0,14

6.18 Dificuldades na modelagem em problemas de cinética química

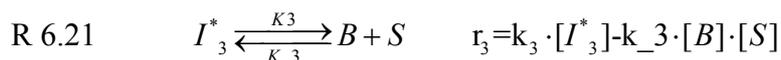
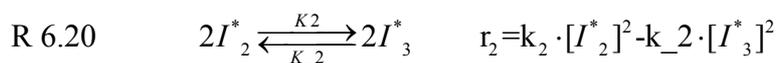
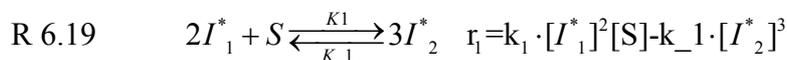
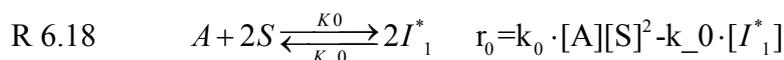
Na maioria dos processos, e de forma especial os sistemas que envolvem reações químicas em meio heterogêneo, a modelagem da cinética de reação pode se apresentar como uma tarefa um tanto quanto complicada. Entretanto, é muito comum nessa área de pesquisa lançar mão de uma abordagem tão simples quanto possível, a fim de se gerar simulações mais confiáveis e projetos de reatores mais simplificados (BOS *et al.*, 1997).

Além disso, um problema muito comum durante a modelagem é a explosão combinatória de possíveis modelos, quando mecanismos complexos de reação são considerados e distintas etapas limitantes do processo são consideradas (PINTO *et al.*, 2011).

Embora o procedimento de modelagem baseado na escolha de uma etapa limitante da taxa possa levar à simplificação de modelos cinéticos, este procedimento ainda é muito popular porque a existência de múltiplas taxas limitantes torna a derivação de expressões cinéticas impossível (PINTO *et al.*, 2011).

No entanto, se o modelo cinético é muito simples, podem ser enfrentadas sérias dificuldades para se adequar o modelo proposto aos dados experimentais disponíveis. Como um modelo cinético não pode ser derivado com bases exclusivamente teóricas, fases subsequentes de ajuste do modelo e estimativa de parâmetros do modelo são inevitáveis (FROMENT E BISCHOFF, 1979).

Para compreender o processo de modelagem cinética, propõe-se o seguinte exemplo (PINTO *et al.*, 2011):



Admitindo que a concentração de todas as espécies superficiais e *bulk* podem ser medidas (o que é muito raro!) seria então possível monitorar a extensão de cada reação superficial. Obviamente, esse cenário é completamente idealizado e muito distante do que os pesquisadores enfrentam no dia a dia. No cenário real, a medida de todas as concentrações das espécies químicas, a identificação de todos os sítios e a definição de todas as etapas do mecanismo reacional é praticamente impossível.

Desse modo, a modelagem de dados cinéticos constitui um problema mal posto, no sentido de que a informação disponível não é suficiente para a determinação de todas as variáveis e/ou parâmetros. Como consequência, algumas simplificações devem ser consideradas, daí a utilização das hipóteses do estado estacionário e a hipótese de etapa limitante.

A hipótese do estado estacionário consiste em admitir que a taxa de formação e consumo dos intermediários é igual. Nesse caso, essa abordagem considera que os intermediários estão em equilíbrio devido à alta reatividade dessas espécies. Portanto, em princípio é possível inferir a concentração das espécies intermediárias a partir das medidas das concentrações de reagentes e produtos.

Entretanto, em muitos casos não é possível calcular a concentração de todas as espécies intermediárias ou superficiais explicitamente, impossibilitando que as expressões de taxa sejam derivadas. Esse tipo de problema ocorre geralmente em sistemas que apresentam múltiplas etapas elementares. Por essa razão, evita-se a proposição de mecanismos complexos, uma vez que a definição de expressões de taxa fechadas pode não ser possível. Contudo, essas simplificações podem tornar o modelo incapaz de descrever o sistema cinético real.

A fim de gerar expressões de taxa fechadas, utiliza-se normalmente a abordagem baseada na existência de uma ou mais etapas limitantes do processo. Como consequência, as etapas mais rápidas do mecanismo atingem o equilíbrio e a taxa global de reação é determinada pela etapa mais lenta. Essa abordagem permite a derivação dos conhecidos modelos de Langmuir-Hinshelwood-Watson (LHW) (BOUDART, 1968; FROMENT E BISCHOFF, 1979; VANNICE, 2005; SCHMAL, 2010).

Uma característica apresentada quando se utilizam as abordagens do estado estacionário e da etapa limitante é a de que é possível descrever equações da taxa para todos os componentes. Entretanto, quando essas abordagens são usadas e o mecanismo de reação é composto por uma rede complexa de etapas, o número de possíveis de mecanismos pode ser considerável.

Dessa forma, o processo de estimação de parâmetros de todos os modelos passa a constituir uma tarefa difícil e o desenvolvimento e implementação dos procedimentos de discriminação de modelos se torna uma questão fundamental para aqueles que trabalham nesse campo de estudo (SCHWAAB *et al.*, 2006; ATKINSON *et al.*, 2007; SCHWAAB *et al.*, 2008; BUZZI-FERRARIS e MANENTI, 2009; DONCKELS *et al.*, 2009; DONCKELS *et al.*, 2010; ALBERTON *et al.*, 2011a; ALBERTON *et al.*, 2011b).

No processo de modelagem cinética e estimação de parâmetros, não se pode garantir que todos os parâmetros possam ser estimados a partir dos dados experimentais disponíveis. Além disso, quando algumas etapas são muito mais rápidas que outras, o problema pode ser de difícil resolução numérica (devido à rigidez) e as soluções podem não ser alcançáveis (HAIRER AND WANNER, 1996).

Ademais, quando o problema é rígido e as abordagens do estado estacionário e da etapa limitante são válidas, alguns parâmetros podem não ser estimados de modo independente. Desse modo, não há garantia de que a proposição de todo conjunto de equações que descrevem a cinética permitirão a melhor representação do problema.

6.19 Propostas de mecanismos cinéticos

A seguir é apresentada uma proposta de mecanismo para o sistema em estudo com quatro possíveis reações e suas respectivas expressões de taxa (r_j), que descrevem o comportamento dos resultados de atividade catalítica. Cabe ressaltar que em todas as expressões o termo C_i representa a concentração da espécie i adsorvida e P_i representa a

pressão da espécie i na fase gasosa. Além disso, a constante de equilíbrio da etapa j (K_j) é dada pela razão entre as constantes de adsorção e dessorção.

A partir da proposta das reações e das possíveis rotas mecanísticas, é possível avaliar algumas características interessantes do sistema, embora possa haver certa frustração quando os objetivos maiores são relacionados à estimação de parâmetros e à discriminação de modelos.

Em primeiro lugar, vê-se que a partir das quatro reações e suas possíveis etapas limitantes, é possível alcançar a impressionante marca de 144 modelos possíveis! Além disso, seguindo a metodologia usual para a construção dos modelos, que leva em consideração a escolha de uma etapa como limitante e as demais no estado estacionário, tem-se um cenário no qual os parâmetros a estimar são muitos e normalmente altamente correlacionados.

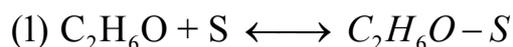
Ademais, em relação ao problema de estimação de parâmetros, o cenário apresenta 28 parâmetros cinéticos a estimar. Considerando que para cada velocidade específica de reação existem 2 parâmetros, o fator de frequência (k_0) e a energia de ativação (E_a), o problema pode ser considerado extremamente complicado.

A seguir são apresentadas as reações propostas para descrever os resultados dos testes de atividade catalítica e as respectivas etapas e equações que descrevem a taxa de reação.

6.19.1 Desidratação do etanol



Essa reação ocorre sobre os sítios da zircônia (sítios S) e o mecanismo envolve as seguintes etapas e suas respectivas equações de taxa de reação:



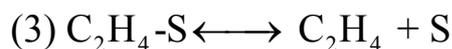
R 6.22

$$r_1 = \vec{k}_1 \left[P_{C_2H_6O} \cdot C_{Pd} - \frac{C_{C_2H_6O}}{K_1} \right]$$



R 6.23

$$r_2 = \vec{k}_2 \left[C_{C_2H_6O} - \frac{P_{H_2O} \cdot C_{C_2H_4}}{K_2} \right]$$



R 6.24

$$r_3 = \vec{k}_3 \left[C_{C_2H_4} - P_{C_2H_6O} \cdot C_{Pd} \cdot K_3 \right]$$

Considerando a abordagem que leva à escolha de uma das etapas como a limitante, existem três possíveis casos:

Etapa 1 controla a reação. Nesse caso, as etapas 2 e 3 são consideradas como no estado estacionário. Desse modo, é possível expressar a concentração das espécies adsorvidas em termos da concentração de espécies medidas. Aplicando o balanço de sítios, obtém-se de modo semelhante à concentração de sítio S . Dessa forma:

$$R\ 6.25 \quad r_1 = \frac{\vec{k}_1 \cdot P_{C_2H_6O}}{1 + \frac{P_{H_2O} \cdot P_{C_2H_6O} \cdot K_3}{K_2} + K_3 \cdot P_{C_2H_6O}}$$

Etapa de desidratação do etanol controla a reação. Nesse caso, de forma similar:

$$R\ 6.26 \quad r_2 = \frac{\vec{k}_2 \cdot K_1 \cdot P_{C_2H_6O}}{1 + (P_{C_2H_6O}) \cdot K_3 + K_1}$$

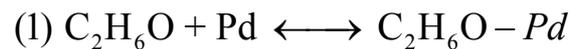
Etapa de dessorção do etileno controla a reação. A expressão de taxa fica na seguinte forma:

$$R\ 6.27 \quad r_3 = \frac{\vec{k}_3 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot P_{C_2H_6O}}{P_{H_2O} \cdot \left[1 + \frac{P_{C_2H_6O} \cdot K_1 \cdot K_2}{P_{H_2O}} + P_{C_2H_6O} \cdot K_1 \right]}$$

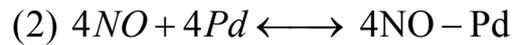
6.19.2 Reação entre NO e etanol nos sítios de Pd, resultando na formação de N₂, N₂O, CO₂ e CH₄



As etapas que descrevem a reação global e suas respectivas expressões de taxa de reação são apresentadas a seguir.



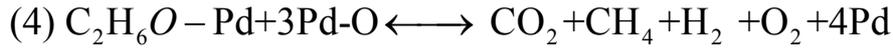
$$R\ 6.28 \quad r_1 = \vec{k}_1 \left[P_{C_2H_6O} \cdot C_{Pd} - \frac{C_{C_2H_6O}}{K_1} \right]$$



$$R\ 6.29 \quad r_2 = \vec{k}_2 \left[P_{NO}^4 \cdot C_{Pd}^4 - \frac{C_{NO}^4}{K_2} \right]$$



$$R\ 6.30 \quad r_3 = \vec{k}_3 \left[C_{NO}^4 - \frac{P_{N_2} \cdot P_{N_2O} \cdot C_{Pd} \cdot C_O^3}{K_3} \right]$$



R 6.31

$$r_4 = \vec{k}_4 \left[C_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} \cdot C_{\text{O}}^3 - \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{Pd}}^4}{K_4} \right]$$

Considerando tais etapas como candidatas a etapa que limita a velocidade de reação, pode-se escrever a expressão de taxa de reação considerando uma das etapas como limitante e as demais são consideradas em equilíbrio, isto é, $r_i = 0$. Como exemplo, se apresenta o caso em que a etapa 3 controla a velocidade de reação.

Etapa 3 controla a reação. Nesse caso, considera-se que a etapa limitante da reação é a transformação do NO adsorvido nos sítios de Pd em N_2 e N_2O . Assim, obtém-se a seguinte expressão de taxa de reação:

$$R \ 6.32 \quad r = \frac{\vec{k}_3 \cdot K_2 \cdot P_{\text{NO}}^4}{\left[1 + P_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} \cdot K_1 + P_{\text{NO}} \cdot K_4^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{O}_2}}{K_1 \cdot K_4 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}} \right) \right]^4}$$

Em função dos resultados dos testes de atividade catalítica, propõe-se que essas duas reações sejam utilizadas para descrever a formação dos produtos. Predominantemente, há a formação de etileno e N_2O a temperaturas mais baixas.

Em contrapartida, com o aumento da temperatura as reações de formação de N_2 , CO_2 e CH_4 são favorecidas. Possivelmente, tais reações apresentam energia de ativação mais elevada e, por isso, são favorecidas quando se eleva a temperatura.

Com base nas etapas descritas, o papel fundamental do etanol é fazer com que os sítios de Pd estejam livres para a adsorção do NO, sua dissociação e posterior combinação dos átomos de nitrogênio. Isso se processaria a partir da reação do etanol com os átomos de oxigênio adsorvidos nos sítios de Pd, provenientes da dissociação do NO.

Embora constitua uma situação controversa, considerar que o etanol ocupe sítios de Pd, esse cenário parece razoável quando se consideram os resultados dos testes de atividade catalítica: afinal em condições de excesso de etanol, este pode permanecer preferencialmente sobre os sítios de Pd e progressivamente reagir com os átomos de oxigênio adsorvidos, liberando mais sítios para a adsorção e dissociação do NO.

Ao contrário, como no caso da carga C2, como a quantidade de etanol é relativamente menor, tem-se uma situação em que predominam moléculas de NO adsorvidas. Nesse caso, a liberação dos sítios a partir da reação com o etanol é dificultada, resultando num efeito inibitório pelo NO.

A partir das possíveis etapas determinantes da velocidade para cada uma das reações apresentadas, vê-se que em todos os casos que muitos parâmetros são necessários para descrever as velocidades de reação. Considerando o objetivo final de estimar os parâmetros cinéticos, vê-se que a metodologia usual de proposição de modelos cinéticos leva a uma situação na qual a correlação paramétrica é inevitável, uma vez que esses parâmetros aparecem na forma de termos multiplicados.

Além disso, mesmo que tais parâmetros sejam expressos como um único parâmetro global, o que impede a observação das velocidades específicas de cada etapa de modo individual, ainda existem muitos parâmetros estimáveis.

Outra questão que deve ser levada em consideração é o fato de que, a depender da grandeza do parâmetro (que pode ser muito menor do que 1) a taxa de reação pode ter caráter pseudo homogêneo. Nesse sentido, a consideração do parâmetro para a construção do modelo e sua estimação constitui uma tarefa pouco útil para descrever a velocidade de reação.

Por outro lado, se o valor do parâmetro é muito maior do que a unidade, a expressão de velocidade de reação pode ser reescrita de forma que o número adicional de parâmetros seja condensado e, nesse caso, perde-se a capacidade de avaliar as velocidades específicas de reação de forma independente, resultando em um modelo simplificado.

Por fim, quando os modelos têm muitos parâmetros, parte dos parâmetros pode ser pouco sensível, contribuindo pouco com a resposta do modelo e podendo ser retirado do modelo. Nesse caso, cabe ao experimentador levar todas essas questões em considerações durante o processo de proposição dos modelos cinéticos.

6.20 Método UBI-QEP: uma ferramenta para o cálculo de entalpia de reação e energia de ativação de reações químicas envolvendo espécies adsorvidas.

No estudo de reações em sistemas catalíticos, a estimativa da energia de ativação associada a cada etapa reacional é de grande interesse. Com o advento dos computadores, várias ferramentas têm sido desenvolvidas para esse fim, promovendo grandes avanços na química quântica.

Dentre essas ferramentas, podem ser citadas a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e o método UBI-QEP (Unity Bond Index-Quadratic Exponential Potential), que permite o cálculo dos calores de adsorção e das energias de ativação com boa precisão, variando somente em torno de 1 a 3 kcal/mol (SHUSTORIVICH e SELLERS, 1998).

Como é bem sabido para sistemas de adsorção, as superfícies não são regulares e, dessa forma, os adsorbatos podem se ligar a uma superfície de várias formas. Isso deve ser levado em consideração no cômputo das energias de ligação e, conseqüentemente, na energia de ativação de tais reações. Para ilustrar, a Figura 6-35 apresenta algumas possíveis formas de ligação adsorbato-adsorvente, a depender do plano cristalino da superfície.

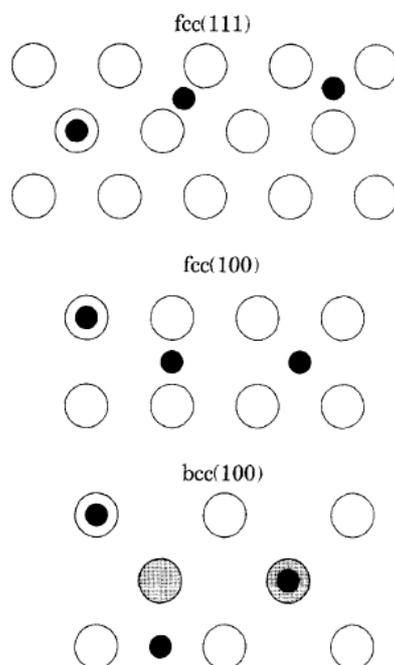


Figura 6-35 – Definição de sítios de adsorção do tipo *ontop*, *hollow* e *bridged* para superfícies fcc(1 1 1), fcc(1 0 0) e bcc(1 0 0). O átomo adsorvido é representado por um círculo preenchido e os átomos metálicos da primeira e segunda camada são representados por um círculo aberto e um sombreado, respectivamente (SHUSTOROVICH e SELLERS, 1998).

O calor de adsorção de uma molécula diatômica sobre um sítio metálico qualquer é definido a partir da seguinte expressão:

$$E \text{ 6.46} \quad Q = \frac{Q_0^2}{\frac{Q_0}{n} + D_{AB}},$$

na qual o parâmetro Q_0 representa a energia de ligação entre o átomo adsorvido e o correspondente metal onde ocorre a adsorção e D_{AB} a energia de ligação da molécula em fase gasosa.

O valor de n indica o tipo de coordenação do átomo adsorvido com o metal, sendo $n = 1$ para interação *ontop*, $n = 2$ para coordenação em ponte, $n = 3$ para estrutura fcc(1 1 1), $n = 4$ para fcc (1 0 0) e $n = 5$ para bcc(1 0 0).

Nos cálculos de energia de ativação apresentados a seguir, será considerada a adsorção monocoordenada ($n = 1$), sendo que o átomo com maior calor de adsorção será considerado com o átomo que adsorve no sítio metálico.

No caso de uma molécula poliatômica, o tratamento é similar ao dado para moléculas diatômicas, sendo que os grupos de átomos são tratados como pseudo-átomos, a fim de que o tratamento matemático seja similar ao de moléculas diatômicas.

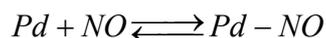
Considerando a proposta de mecanismos cinéticos apresentada na seção 6.19, no qual são propostas 4 reações principais para descrever a transformação dos reagentes, propõe-se a análise de um possível mecanismo geral por um outro ponto de vista.

Enquanto na seção 6.19 são destacadas as reações e etapas elementares que podem ser combinadas para a construção dos modelos, faz-se a seguir uma estimativa para as energias de ativação, a fim de mostrar como o conhecimento das energias de ativação pode influenciar o processo de estimação de parâmetros. Nesse sentido, propõe-se um mecanismo cinético composto pelas seguintes etapas de reação.

Etapa 1

Considera-se a adsorção do NO sobre os sítios de Pd, descrita pela seguinte reação:

R 6.33



A entalpia da reação é calculada a partir da seguinte equação (SHUSTORIVICH e SELLERS, 1998):

E 6.47

$$\Delta H = \sum Q_r - \sum Q_p + \sum D_b - \sum D_f$$

Para essa reação, cada termo apresenta os seguintes valores:

$$\begin{aligned}\sum Q_r &= 0 \\ \sum Q_p &= Q_{Pd - NO} \\ \sum D_b &= 0 \\ \sum D_f &= 0\end{aligned}$$

O termo $\sum Q_r$ representa a energia de ligação dos reagentes. Como está sendo considerada uma molécula em fase gasosa, esse termo é nulo. De modo semelhante, os termos $\sum D_b$ e $\sum D_f$, que representam a cisão de ligações e a formação de novas ligações, respectivamente, são ambos nulos, pois de acordo com a Reação R 6.33 se observa apenas a adsorção, sem ocorrência de nenhuma transformação dos componentes.

Para calcular o calor de adsorção do NO sobre o sítio de Pd. Nessa situação, o calor de adsorção a ser considerado é o do átomo que apresenta o maior valor nominal. Nesse caso, $Q_0(N) = 78 \text{ kcal/mol}$ e $Q_0(O) = 52,3 \text{ kcal/mol}$ (ERT, G., 1979; TSAI, *et al.*, 1985). Desse modo, considerando-se o calor de adsorção do nitrogênio para o cômputo do calor de adsorção do NO. Para isso, a partir da Equação E 6.46, com D_{AB} igual a 151 kcal/mol (LIDE, D., 1994, 1995), o calor envolvido na adsorção do NO nos sítios de Pd é de -26,56 kcal/mol. Pode-se agora calcular a energia de ativação da reação direta (\vec{E}) a partir da seguinte equação:

E 6.48

$$\vec{E} = \frac{1}{2} \left[\Delta H + \frac{Q_{NO}}{Q_{NO}} \right]$$

Assim, observa-se que a energia de adsorção do NO sobre os sítios de Pd é de aproximadamente -12,78 kcal/mol. Entretanto, como a etapa do mecanismo reacional envolve uma molécula em fase gasosa, essa metodologia de cálculo dos calores de adsorção e energia de ativação determina que seja feita uma correção. Assim:

$$E_{6.49} \quad \vec{E}_{gas} = \vec{E} - Q_{AB}$$

Portanto, a energia de ativação corrigida para essa etapa é de -39,34 kcal/mol. Do mesmo modo, a energia de ativação da reação reversa (\overleftarrow{E}) é dada pela seguinte expressão:

$$E_{6.50} \quad \overleftarrow{E} = \overrightarrow{E} - \Delta H$$

Assim, temos a energia de ativação da reação de dessorção do NO dos sítios de Pd é de -12.78 kcal/mol.

Entretanto, pode-se notar que ambas as energias de ativação são negativas. Embora essa metodologia permita que tais valores sejam possíveis, fisicamente valores negativos de energia de ativação não são possíveis. Nesse caso, deve-se considerar que a energia de ativação é nula ou muito pequena, indicando que ambos os processos são não ativados significativamente pela temperatura.

Etapa 2

Considera-se a reação envolvendo a desidrogenação do etanol sobre os sítios de paládio.



Os termos para o cálculo para entalpia dessa etapa são os seguintes:

$$\begin{aligned}\sum Q_r &= 0 \\ \sum Q_p &= Q_{Pd} - C_2H_4O \\ \sum D_b &= 0 \\ \sum D_f &= 103 \text{ kcal/mol}\end{aligned}$$

Nessa reação, observa-se a formação de H_2 , com energia de ligação em fase gasosa de 103 kcal/mol (LIDE, D., 1994, 1995). Além disso, deve-se considerar a adsorção do acetaldeído no sítio de Pd, pelo átomo de hidrogênio ou pelo átomo de oxigênio. Para isso, devem-se considerar os respectivos calores de adsorção de cada átomo no sítio do metal nobre. Nesse caso, considera-se a adsorção do oxigênio por apresentar o maior calor de adsorção, de 52,3 kcal/mol (SHUSTOROVICH e SELLERS, 1998).

Ademais, a energia de ligação em fase gasosa do acetaldeído é de 95,35 kcal/mol (YADAV e GODDARD, 1986). Com essas informações, pode-se calcular o calor de adsorção do acetaldeído sobre os sítios de Pd, que é igual a 18,52 kcal/mol. Assim, a entalpia do processo é de -121,52 kcal/mol e a energia de ativação é de 60,26 kcal/mol (251,88 KJ/mol).

Nessa reação, ocorre a presença de uma espécie em fase gasosa, de modo que deve ser feita a correção da energia de ativação. Nesse sentido, deve ser calculada a energia de ligação do etanol, utilizando o calor de adsorção do oxigênio ($Q_0(O) = 52,3 \text{ kcal/mol}$) e a energia de ligação do etanol em fase gasosa ($D_{AB} = 100,88 \text{ kcal/mol}$). Portanto, o calor de adsorção do etanol é de 3,41 kcal/mol. Posto isso, utilizando a Equação E 6.49, pode-se calcular a energia de ativação corrigida para o etanol, que é de 56,85 kcal/mol (237.63 KJ/mol). De modo semelhante, utilizando a Equação E 6.50, calcula-se a energia de ativação da etapa reversa, que é de 178,37 kcal/mol (745.58 KJ/mol). Essas energias de ativação são extremamente elevadas e indicam sensibilidade extrema à variação de temperatura, o que pode atrapalhar o processo de estimação de parâmetros.

Etapa 3

No caso da decomposição do NO sobre os sítios de Pd, pode-se descrever essa etapa a partir da seguinte equação:



Os termos para o cálculo da entalpia dessa etapa são os seguintes:

$$\begin{aligned}\sum Q_r &= Q_{NO} = 26,56 \text{ kcal / mol} \\ \sum Q_p &= Q_N + Q_O = (78 + 52,3) \text{ kcal / mol} \\ \sum D_b &= D_{NO} = 151 \text{ kcal / mol} \\ \sum D_f &= 0\end{aligned}$$

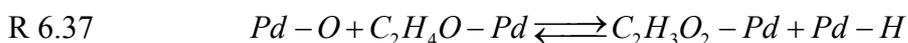
Nessa reação, os termos são relativos ao calor de adsorção do NO, o calor de ligação dos átomos de nitrogênio e oxigênio sobre os sítios de Pd (ERR, 1979; TSAI *et al.*, 1985) e à energia relativa à quebra da ligação N-O (LIDE, D., 1994, 1995). Nesse caso, a entalpia da reação é de 47,26 kcal/mol. Portanto, pode-se calcular a energia de ativação a partir da seguinte expressão:

R 6.36
$$\vec{E} = \frac{1}{2} \left[\Delta H + \frac{Q_N \cdot Q_O}{Q_N + Q_O} \right]$$

Dessa forma, a energia de ativação é de 39,28 kcal/mol (164.2 KJ/mol), extremamente elevada. De forma análoga, a energia de ativação da reação reversa é de -7,98 kcal/mol. Como o valor é negativo, admite-se que a energia de ativação é nula, de maneira que se trata de um processo não ativado pela temperatura.

Etapa 4

Nessa etapa, considera-se a reação entre o acetaldeído adsorvido nos sítios de Pd e os átomos de oxigênio provenientes da decomposição do NO nos mesmos sítios de Pd. Essa etapa é descrita a seguir.



Os termos para o cálculo da entalpia dessa etapa são os seguintes:

$$\begin{aligned}\sum Q_r &= Q_o + Q_{C_2H_4O} \\ \sum Q_p &= Q_H + Q_{C_2H_3O_2} \\ \sum D_b &= D_{C-H} = 81 \text{ kcal / mol} \\ \sum D_f &= D_{C-O} = 86,1 \text{ kcal / mol}\end{aligned}$$

As energias de adsorção do oxigênio e hidrogênio sobre o paládio valem, respectivamente, 87 e 62 kcal/mol. Além disso, o valor do calor de adsorção do acetaldeído nos sítios de Pd vale 10,3 kcal/mol (MHADESHWAR *et al.*, 2009) e para o acetato vale 17,94 kcal/mol (YANAGISAWA *et al.*, 2005). Nesse caso, a energia de ativação da reação direta é calculada a partir da seguinte expressão:

$$R\ 6.38 \quad \vec{E} = \frac{1}{2} \left[\Delta H + \frac{Q_{Pd-H} \cdot Q_{C_2H_3O_2-Pd}}{Q_{Pd-H} + Q_{C_2H_3O_2-Pd}} \right]$$

Assim sendo, a entalpia da reação direta é de 12,3 kcal/mol. Desse modo, a energia de ativação da reação direta é de 13,09 kcal/mol (54,7 KJ/mol) e para a reação reversa a energia de ativação é de 0,79 kcal/mol (3,3 KJ/mol).

Etapa 5

A etapa de combinação dos átomos de nitrogênio para a formação do N₂ é descrita pela seguinte reação:

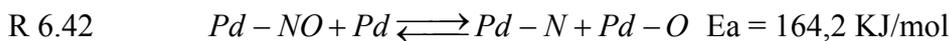


Os termos necessários para o cálculo da entalpia da reação são os seguintes:

$$\begin{aligned}\sum Q_r &= Q_N = 78 \text{ kcal / mol} \\ \sum Q_p &= 0 \\ \sum D_b &= 0 \\ \sum D_f &= D_{N_2} = 226 \text{ kcal / mol}\end{aligned}$$

Assim, a entalpia dessa etapa reacional é de -148 kcal/mol, a energia de ativação da reação direta é de -74 kcal/mol e da reação reversa é de 74 kcal/mol. Vale ressaltar que nesse caso a reação direta como um processo de adsorção não ativada, uma vez que o cálculo da energia de ativação resultou um valor negativo, o que caracteriza esse tipo de adsorção.

Em resumo, obtêm-se os seguintes valores de energia de ativação para as reações diretas:



Pode-se perceber que, com exceção das reações de adsorção do NO e da reação de recombinação dos átomos de nitrogênio para a formação de N₂, que são não ativadas, as demais reações apresentam valores de energia de ativação significativamente elevados. Nessa proposta de rota reacional, considera-se como etapa limitante do processo a formação do acetato adsorvido no sítio de Pd. Embora não seja apresentado nesse mecanismo, posteriormente o acetato adsorvido reagiria com hidrogênio também adsorvido no metal nobre, resultando na formação de CO₂ e CH₄.

Os valores de energia de ativação dessas reações resultam em mudanças significativas da velocidade de reação mesmo com um gradiente de temperatura pequeno. Esse fato é ilustrado na Figura 6-39. Como pode ser observado, tomando-se como exemplo o caso da reação de decomposição do NO adsorvido sobre os sítios de Pd, o aumento de temperatura de 200 para 250 °C resulta no aumento da velocidade de reação em aproximadamente 50 vezes. Na Figura 6-39 pode-se observar que para energias de ativação mais elevadas esse efeito é ainda maior.

Ao se observar os resultados dos testes de atividade catalítica, especificamente os dados de NO e a formação de N₂, percebe-se que a variação da fração molar, principalmente de 200 para 250 °C é significativa, o que pode estar diretamente relacionado com as elevadas energias de ativação do processo.

Nesse sentido, considerando as propostas de modelos cinéticos na seção 6.19, vê-se que a grandeza das energias de ativação pode influenciar de modo significativo a velocidade de reação e, conseqüentemente, influenciar de maneira direta a sensibilidade de um parâmetro à mudança de temperatura em relação aos demais. Assim, a depender da energia de ativação, podem ser feitas algumas considerações teóricas simplificadoras no modelo, uma vez que apenas alguns parâmetros podem ser realmente sensíveis às mudanças nas condições de reação sobre a velocidade de reação.

Essa característica cria algumas dificuldades. Em primeiro lugar, nem sempre os dados necessários para o cômputo das energias de ativação estão disponíveis. Assim, faz-se necessário calcular as energias de ligação baseados na Teoria do Funcional da Densidade, pois muitas vezes essa carga extra de trabalho experimental não é atrativa para o experimentador.

Além disso, cabe ao experimentador ter a sensibilidade de construir o modelo de forma adequada, levando em consideração as ordens de grandeza das velocidades específicas de reação, definindo quais parâmetros realmente devem ser considerados a fim de gerar um modelo tão enxuto quanto possível no que diz respeito ao número de parâmetros, mas sem deixar que o modelo descreva a cinética de modo fidedigno.

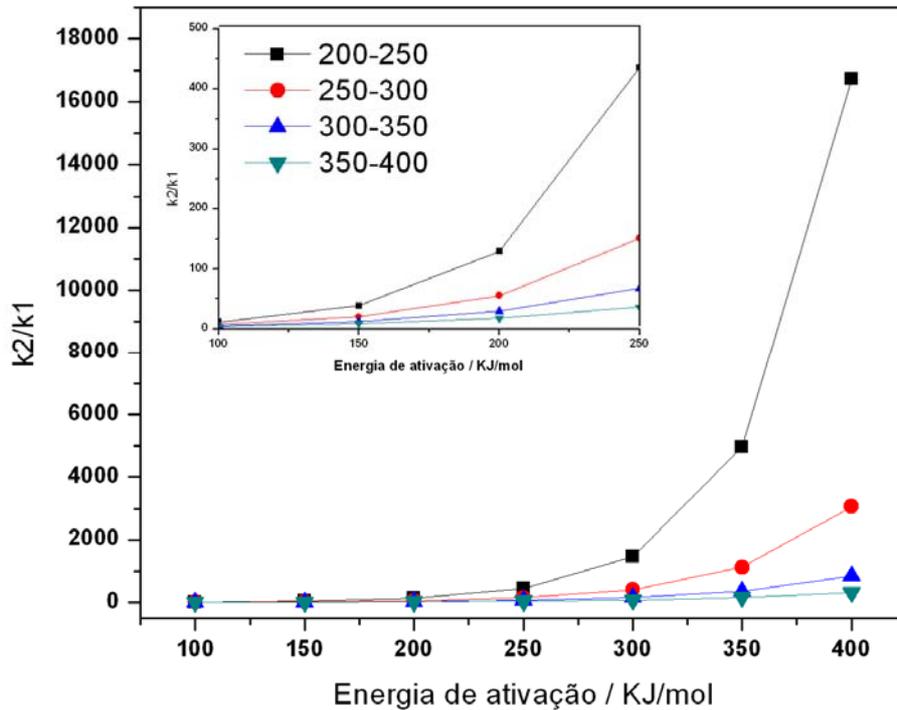


Figura 6-36 – Influência da energia de ativação sobre a velocidade específica de reação química.

6.21 Estimação de parâmetros

Após a obtenção dos dados experimentais, foi realizada a estimação de parâmetros para quatro modelos cinéticos pseudo-homogêneos e também para os modelos propostos na seção 6.19. Cada um dos modelos para o reator de leitor recheado foi implementado em linguagem Fortran no *software* de estimação de parâmetros ESTIMA (NORONHA *et al.*, 1993).

Após a estimação dos parâmetros, foi realizada uma análise da adequação dos modelos aos dados experimentais segundo o teste χ^2 para um nível de confiança de 95%, uma vez que a função objetivo utilizada segue essa distribuição, possibilitando a interpretação estatística dos resultados (BARD, 1974; SCHWAAB e PINTO, 2007).

Nesse sentido, o intervalo do chi-quadrado para os modelos pseudo-homogêneos está compreendido no intervalo $14,57 < \chi^2 < 43,19$, com 27 graus de liberdade. Vale destacar que, uma vez que a quantificação do etanol é uma fonte de erro considerável, foram utilizados para o processo de estimação de parâmetros apenas os dados experimentais da carga reacional C3, tendo em vista que nessa condição o teor de etanol é o maior e, por conseguinte, o nível de erro é relativamente reduzido.

A partir da Tabela 6-27 vemos que em todos os casos avaliados o valor da função objetivo está abaixo do limite inferior do χ^2 , indicando superparametrização dos modelos ou então que os erros experimentais apresentados na seção 6.14 estão superestimados.

Em relação aos erros experimentais, deve ser destacado que os erros experimentais realmente podem estar superestimados uma vez que, devido a dificuldade de se repetir as condições de composição de carga, conforme apresentado na Tabela 6-26, os experimentos para avaliar os erros experimentais não podem ser considerados como réplicas no sentido real do termo, já que nem todas as condições de análise puderam ser mantidas.

Tabela 6-27 – Valores da função objetivo

Catalisador	F_{obj}
1Pd-16Ba modelo 1	$4.8 \cdot 10^{-2}$
1Pd-16Ba modelo 3	$3.1 \cdot 10^{-2}$
1Pd-16Ba modelo 4	$3.2 \cdot 10^{-2}$
1Pd-23Ba modelo 1	0.18
1,5Pd-9Ba modelo 1	$1.4 \cdot 10^{-2}$
1,5Pd-16Ba modelo 1	$4.4 \cdot 10^{-3}$
1,5Pd-23Ba modelo 1	0.18
1,5Pd-23Ba modelo 2	0.10
2Pd-16Ba modelo 1	$9.3 \cdot 10^{-2}$
2Pd-16Ba modelo 2	$2.9 \cdot 10^{-2}$
2Pd-16Ba modelo 3	$4.0 \cdot 10^{-2}$
2Pd-16Ba modelo 4	$3.8 \cdot 10^{-2}$
2Pd-23Ba modelo 3	$5.7 \cdot 10^{-2}$
2Pd-23Ba modelo 4	$5.9 \cdot 10^{-2}$

F_{obj} – valor da função objetivo

Em relação ao processo de estimação de parâmetros, vale destacar que para alguns catalisadores mais de um dos modelos homogêneos foi considerado adequado no que diz respeito à predição dos dados experimentais. Por outro lado, considerando os modelos propostos na seção 6.19, nenhum dos modelos foi capaz de prever os dados experimentais a contento. Nesse ponto, deve ser destacado que a principal dificuldade para a estimação de parâmetros foi a disponibilidade de poucos pontos experimentais, considerando que se trata de um modelo complexo, aliado ao erro experimental significativo de alguns compostos.

Enquanto nos modelos homogêneos há oito parâmetros a estimar, nos modelos apresentados na seção 6.19, o número de parâmetros é maior. Nessa situação, espera-se

que a capacidade de ajuste de um modelo aos dados experimentais seja maior, mas não se observou para nenhum dos modelos propostos um ajuste que representasse o comportamento dos dados experimentais. Isso indica que a forma funcional desses modelos não representa os dados. Considerando o fato de que a superfície é extremamente reativa, como pode ser visto pelos dados de atividade catalítica, o grau de cobertura da superfície é baixo e nesse caso a aproximação por modelos pseudo-homogêneos é satisfatória.

A seguir são apresentadas para cada modelo as expressões cinéticas, uma Tabela com as estimativas dos parâmetros e uma Figura ilustrando a capacidade de predição do modelo frente aos dados experimentais. Adicionalmente, são apresentados nos apêndices E e F, respectivamente, as regiões de confiança dos parâmetros e as matrizes de correlação paramétrica. Vale destacar que, embora as expressões cinéticas de Arrhenius tenham sido implementadas na sua forma reparametrizada, conforme discutido na seção 3.4, com temperatura de referência de 300 °C vê-se que em muitos casos existem ainda muitos parâmetros correlacionados e de forma bastante forte. Nesse caso, deveria ser definida uma temperatura de referência para cada par de parâmetros.

Em relação à correlação paramétrica, deve ser considerado que a concepção dos modelos conduz a esse tipo de ocorrência, uma vez que em todos os casos existe sempre algum componente presente em mais de uma das etapas reacionais.

Ademais, deve ser considerada a não linearidade paramétrica inerente aos modelos cinéticos e também a determinação inadequada da região a ser investigada no que diz respeito à temperatura de reação. Embora a literatura indique a faixa de temperatura escolhida como a mais adequada para a reação em sistemas catalíticos similares, vê-se a partir dos resultados de atividade catalítica que no sistema estudado a resposta varia rapidamente com a temperatura, atingindo em alguns casos rendimento total de N₂ abaixo do limite superior de temperatura definido no plano experimental, 400 °C.

A partir dos resultados apresentados a seguir, pode-se perceber que a energia de ativação em muitos casos varia em até duas ordens de grandeza. Conforme apresentado na seção 6.20, isso resulta em velocidades específicas de reação bem distintas. Esse resultado corrobora os dados experimentais de atividade catalítica apresentados na seção 6.13, que apresentam grande mudança na conversão para um aumento de temperatura de apenas 50 °C.

De acordo com a matriz de covariâncias paramétricas definida na Equação E 3.10, reações com elevada energia de ativação resultam em alta sensibilidade paramétrica, contribuindo com a redução das incertezas. No entanto, a precisão dos parâmetros leva também em conta o erro experimental, que é considerável. Como são poucos pontos experimentais disponíveis para a estimação, compreende-se o elevado erro paramétrico. Outra fonte de erro está relacionada ao balanço de átomos de carbono, conforme descrito na Tabela 6-28. Em alguns casos o erro percentual é significativo, prejudicando a estimação de parâmetros o que pode justificar alguns problemas para o ajuste simultâneo das concentrações de todos os compostos.

Tabela 6-28 – Erro no balanço de átomos de carbono.

1Pd-9Ba		1Pd-16Ba		1Pd-23Ba	
Temperatura	erro*	Temperatura	erro*	Temperatura	erro*
200 °C	-4.66	200 °C	-1.97	200 °C	-2.40
250 °C	-2.72	250 °C	-4.72	250 °C	-2.51
300 °C	-1.06	300 °C	4.18	300 °C	-0.66
350 °C	-0.12	350 °C	9.74	350 °C	-0.32
400 °C	0.45	400 °C	13.20	400 °C	-1.35

1Pd-9Ba		1Pd-16Ba		1Pd-23Ba	
Temperatura	erro*	Temperatura	erro*	Temperatura	erro*
200 °C	-5.68	200 °C	-3.37	200 °C	-3.03
250 °C	-4.49	250 °C	-4.71	250 °C	-3.71
300 °C	-4.27	300 °C	-3.50	300 °C	6.67
350 °C	-3.54	350 °C	-3.63	350 °C	7.59
400 °C	-3.77	400 °C	-3.75	400 °C	15.76

1Pd-9Ba		1Pd-16Ba		1Pd-23Ba	
Temperatura	erro*	Temperatura	erro*	Temperatura	erro*
200 °C	-9.80	200 °C	-5.44	200 °C	-6.92
250 °C	-1.48	250 °C	2.32	250 °C	2.21
300 °C	7.92	300 °C	2.60	300 °C	12.80
350 °C	11.80	350 °C	2.21	350 °C	19.34
400 °C	14.96	400 °C	1.32	400 °C	24.83

* – erro percentual do balanço de carbono

A partir dos ajustes dos modelos, pode-se perceber que no geral o modelo 1 apresenta a melhor qualidade de ajuste, indicando que a formação de N₂ se dá por uma reação em série. De modo semelhante, esse modelo indica que a formação do metano e dióxido de carbono também ocorre por uma reação em série, na qual o etileno é o produto intermediário. Esse comportamento se adequou bem aos dados de atividade catalítica apresentados na seção 6.13, que indicam a formação preferencial dos

intermediários à baixa temperatura, que são prontamente convertidos nos produtos finais de reação conforme a temperatura é elevada.

6.21.1 Modelo 1 – formação do N₂ a partir de reação consecutiva. Desidrogenação do etanol, seguida da conversão do etileno a CO₂ e CH₄.

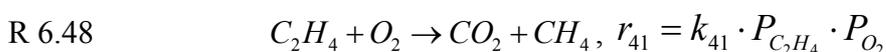
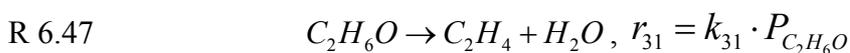
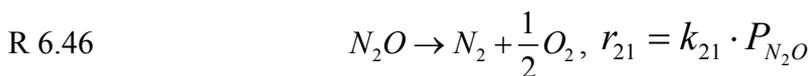
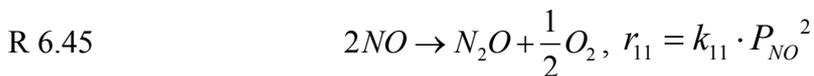


Tabela 6-29 – Parâmetros k₀ e E_a para o catalisador 1Pd-16Ba | modelo 1

1Pd-16Ba modelo 1		
Reação	k ₀	E _a (KJ/mol)
R 6.45	1.98 · 10 ¹¹	110.8
R 6.46	3.56 · 10 ⁴	57.9
R 6.47	1.02	6.5
R 6.48	2.25 · 10 ⁴	57.9

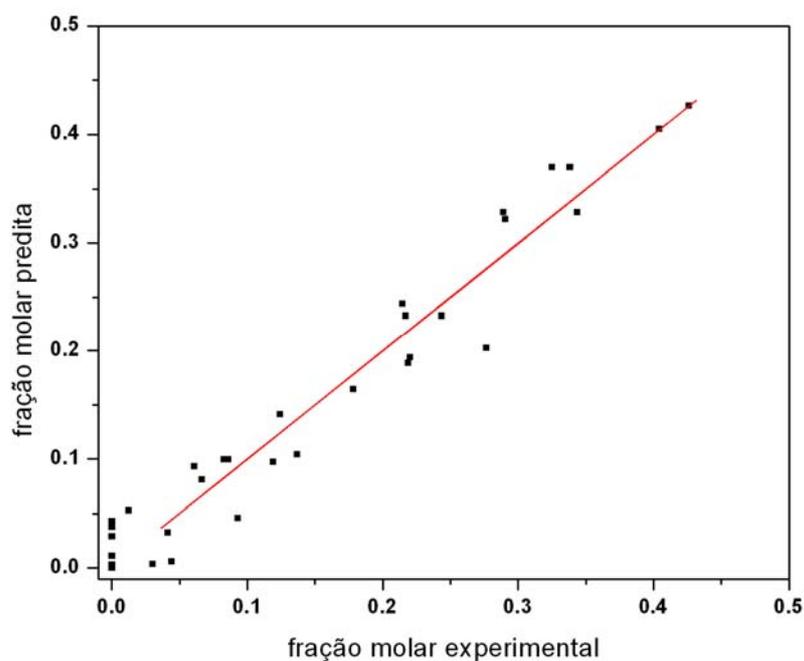


Figura 6-37 – Ajuste do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂ para o modelo 1

Tabela 6-30 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 1Pd-23Ba | modelo 1

1Pd-23Ba modelo 1		
Reação	k_0	E_a (KJ/mol)
R 6.45	$3.92 \cdot 10^4$	50.9
R 6.46	$6.04 \cdot 10^{-2}$	0.0
R 6.47	$1.95 \cdot 10^5$	51.4
R 6.48	$5.68 \cdot 10^{-1}$	17.2

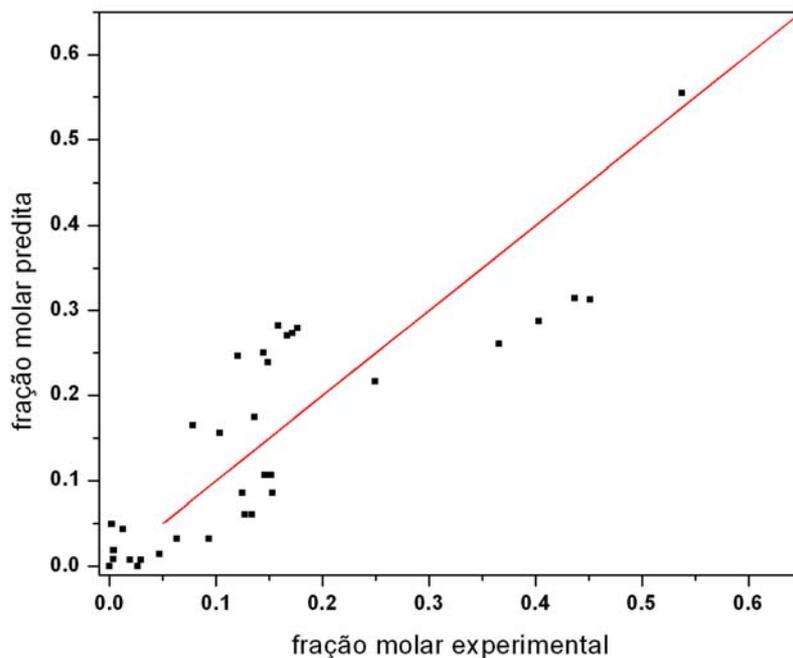


Figura 6-38 – Ajuste do catalisador 1Pd-23Ba/ZrO₂ para o modelo 1

Tabela 6-31 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 1,5Pd-9Ba | modelo 1

1,5Pd-9Ba modelo 1		
Reação	k_0	E_a (KJ/mol)
R 6.45	$1.44 \cdot 10^{10}$	97.1
R 6.46	$8.14 \cdot 10^{-2}$	1.1
R 6.47	$8.49 \cdot 10^{11}$	112.1
R 6.48	$8.56 \cdot 10^{-2}$	4.9

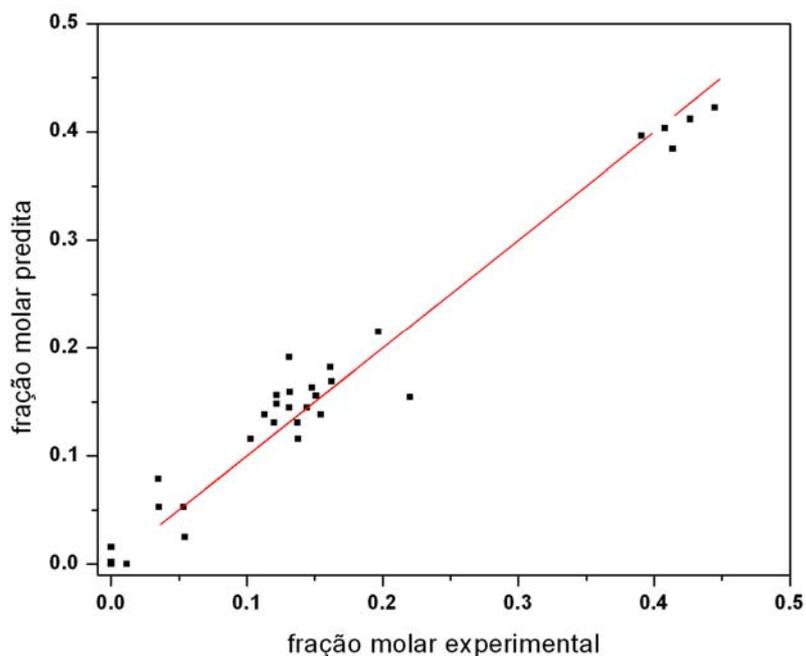


Figura 6-39 – Ajuste do catalisador 1,5Pd-9Ba/ZrO₂ para o modelo 1

Tabela 6-32 – Parâmetros k₀ e E_a para o catalisador 1,5Pd-16Ba | modelo 1

1,5Pd-16Ba modelo 1		
Reação	k ₀	E _a (KJ/mol)
R 6.45	$1.56 \cdot 10^{14}$	136.8
R 6.46	$8.14 \cdot 10^{-2}$	0.9
R 6.47	$1.40 \cdot 10^9$	87.7
R 6.48	$9.97 \cdot 10^{-2}$	5.4

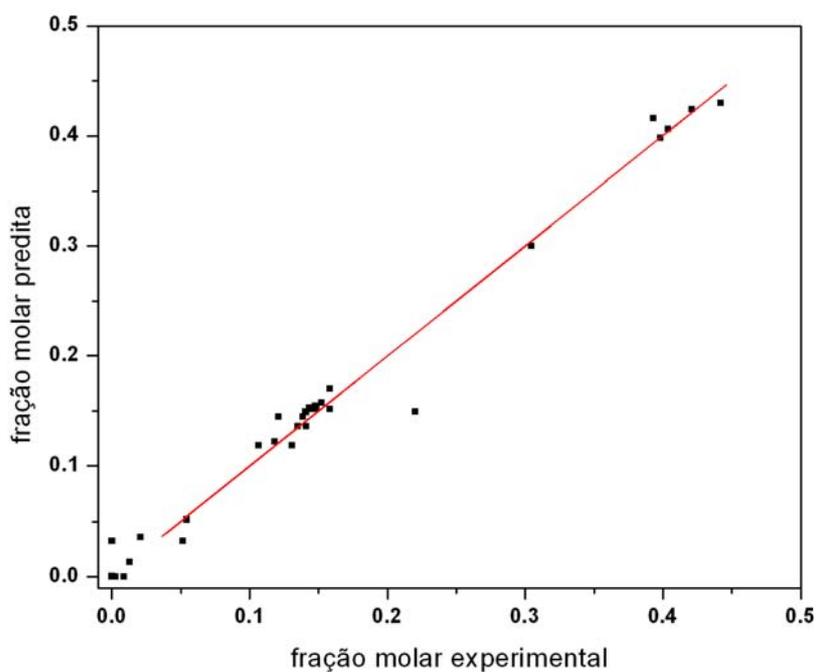


Figura 6-40 – Ajuste do catalisador 1,5Pd-16Ba/ZrO₂ para o modelo 1

Tabela 6-33 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 1,5Pd-23Ba | modelo 1

1,5Pd-23Ba modelo 1		
Reação	k_0	E_a (KJ/mol)
R 6.45	$2.28 \cdot 10^{10}$	100.8
R 6.46	$5.70 \cdot 10^7$	88.5
R 6.47	$2.30 \cdot 10^{-1}$	0.0
R 6.48	$9.01 \cdot 10^1$	32.1

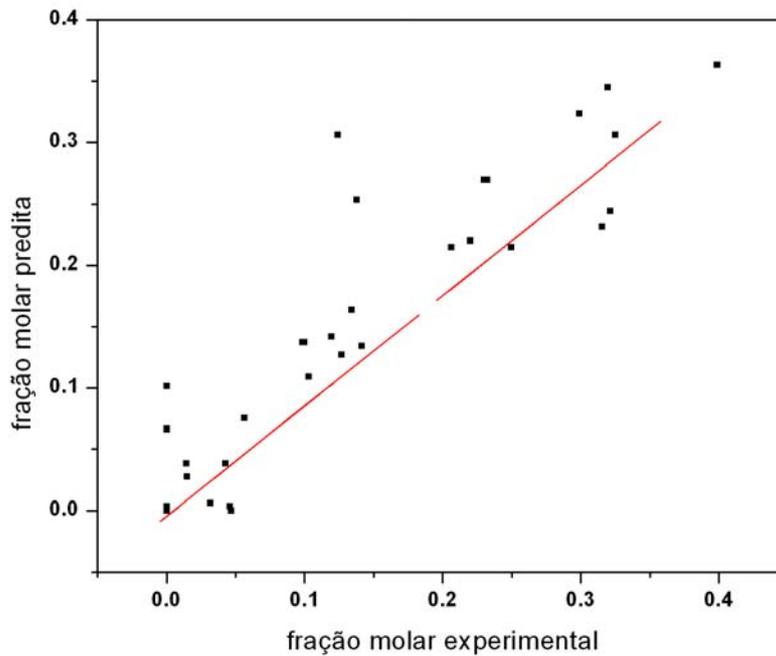


Figura 6-41 – Ajuste do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO₂ para o modelo 1

Tabela 6-34 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 2Pd-16Ba | modelo 1

2Pd-16Ba modelo 1		
Reação	k_0	E_a (KJ/mol)
R 6.45	$6.45 \cdot 10^{12}$	118.8
R 6.46	1.04	10.6
R 6.47	$1.41 \cdot 10^{15}$	143.0
R 6.48	$1.27 \cdot 10^{-1}$	3.8

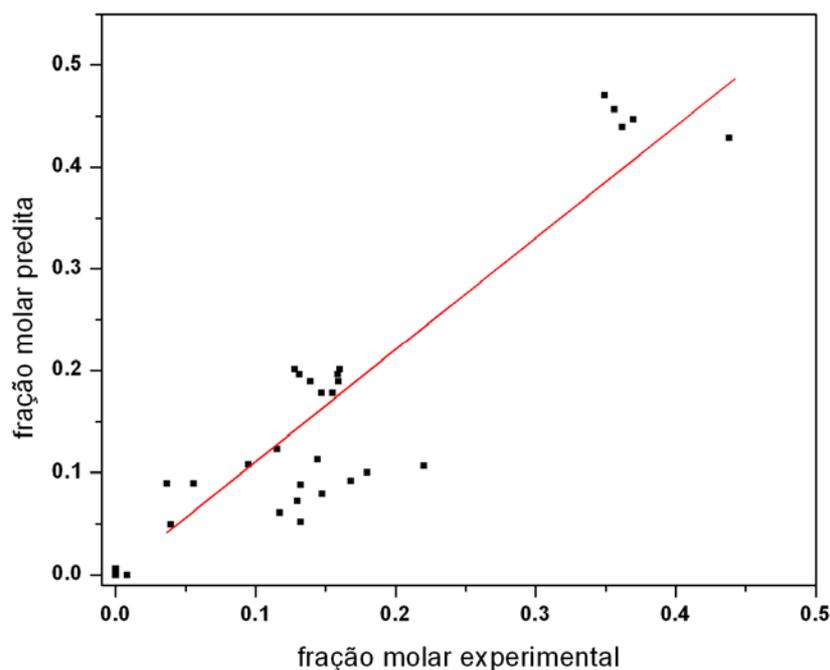


Figura 6-42 – Ajuste do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ para o modelo 1

6.21.2 Modelo 2 – formação do N₂ e N₂O a partir de reações paralelas. Desidrogenação do etanol, seguida da conversão do etileno a CO₂ e CH₄.

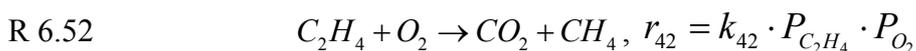
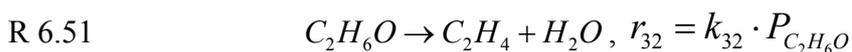
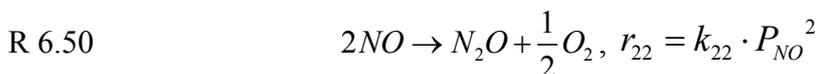


Tabela 6-35 – Parâmetros k₀ e E_a para o catalisador 1,5Pd-23Ba | modelo 2

1,5Pd-23Ba modelo 2		
Reação	k₀	E_a (KJ/mol)
R 6.49	$1.34 \cdot 10^{16}$	158.8
R 6.50	$1.29 \cdot 10^8$	78.8
R 6.51	$1.77 \cdot 10^6$	61.8
R 6.52	$4.66 \cdot 10^1$	29.5

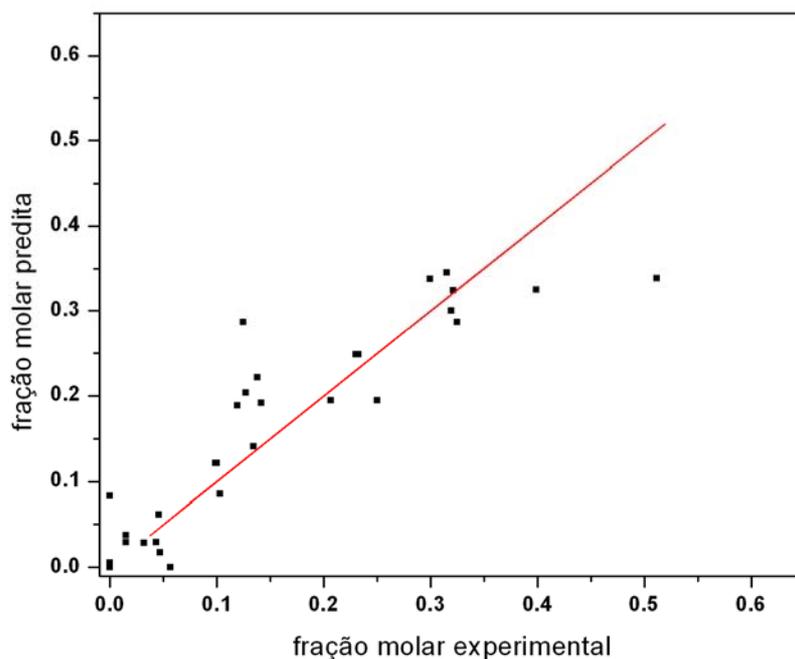


Figura 6-43 – Ajuste do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO₂ para o modelo 2

Tabela 6-36 – Parâmetros k₀ e E_a para o catalisador 2Pd-16Ba | modelo 2

2Pd-16Ba modelo 2		
Reação	k ₀	E _a (KJ/mol)
R 6.49	$2.83 \cdot 10^{20}$	189.0
R 6.50	$3.40 \cdot 10^{19}$	179.2
R 6.51	$3.74 \cdot 10^{20}$	190.6
R 6.52	$1.06 \cdot 10^{-1}$	3.8

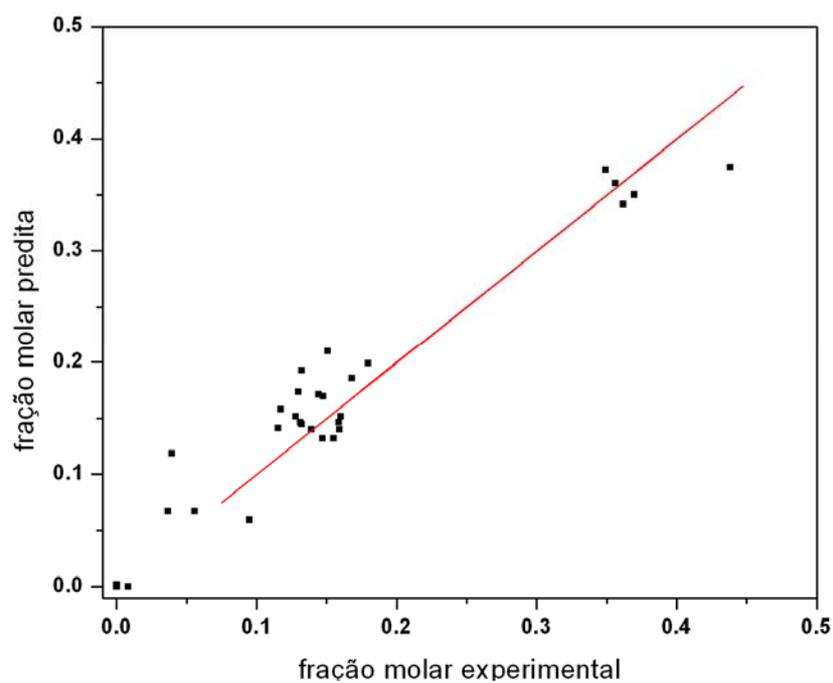


Figura 6-44 – Ajuste do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ para o modelo 2

6.21.3 Modelo 3 – formação do N₂ a partir de reação consecutiva. Conversão do etanol a etileno, CO₂ e CH₄ a partir de reações paralelas.

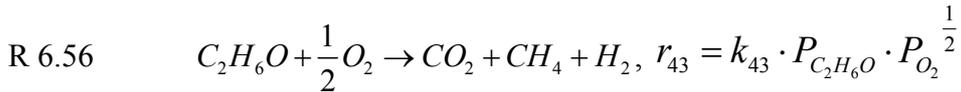
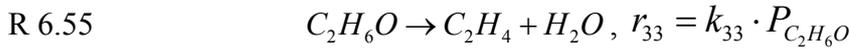
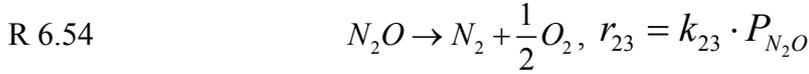
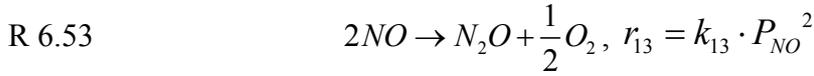


Tabela 6-37 – Parâmetros k₀ e Ea para o catalisador 1Pd-16Ba | modelo 3

1Pd-16Ba modelo 3		
Reação	k ₀	Ea (KJ/mol)
R 6.53	$3.33 \cdot 10^8$	82.8
R 6.54	$2.43 \cdot 10^2$	34.2
R 6.55	$9.88 \cdot 10^2$	33.7
R 6.56	$7.73 \cdot 10^{10}$	120.0

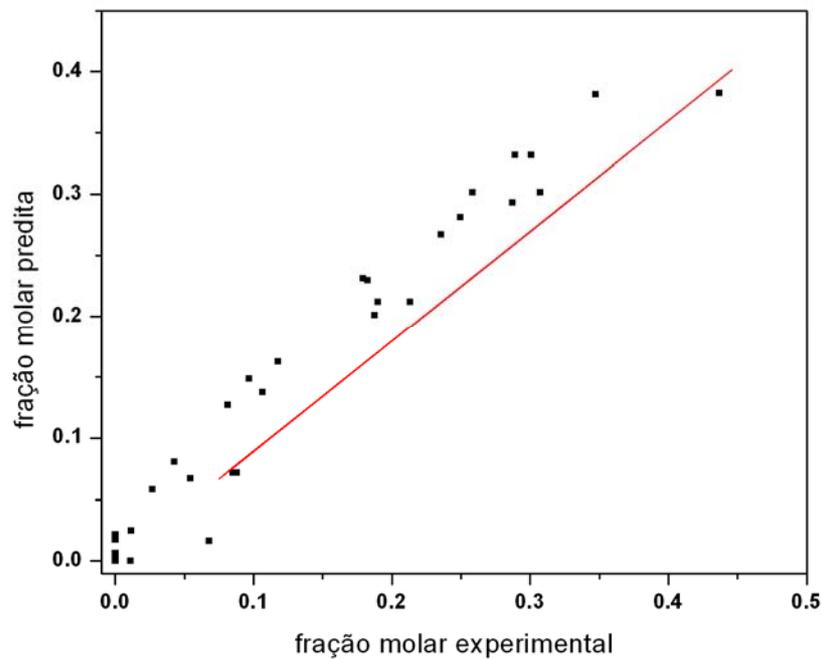


Figura 6-45 – Ajuste do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂ para o modelo 3

Tabela 6-38 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 2Pd-16Ba | modelo 3

2Pd-16Ba modelo 3		
Reação	k_0	E_a (KJ/mol)
R 6.53	$1.41 \cdot 10^{17}$	155.3
R 6.54	$2.31 \cdot 10^{-1}$	3.2
R 6.55	$2.77 \cdot 10^{25}$	181.4
R 6.56	$6.81 \cdot 10^{25}$	190.6

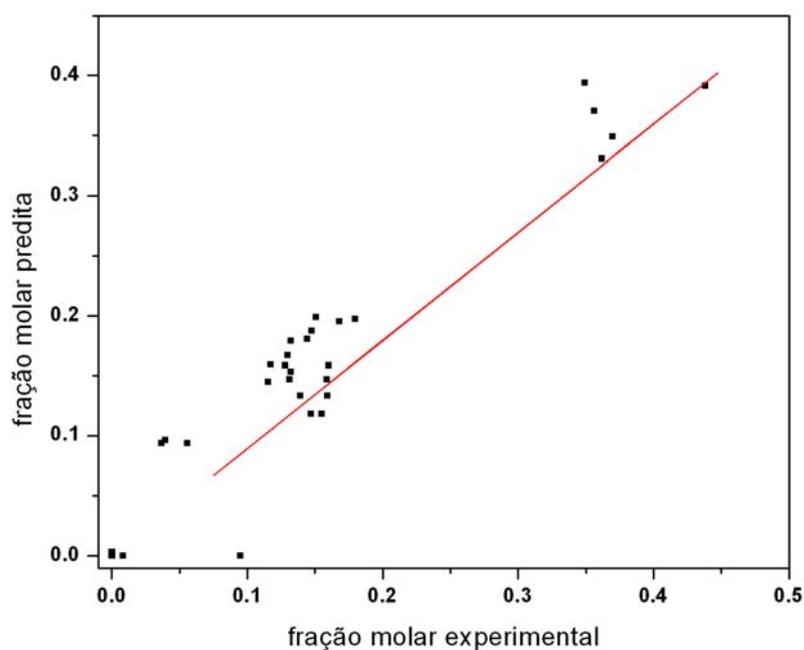


Figura 6-46 – Ajuste do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ para o modelo 3

Tabela 6-39 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 2Pd-23Ba | modelo 3

2Pd-23Ba modelo 3		
Reação	k_0	E_a (KJ/mol)
R 6.53	$2.02 \cdot 10^{10}$	95.7
R 6.54	$1.39 \cdot 10^4$	50.2
R 6.55	3.05	11.6
R 6.56	$2.76 \cdot 10^6$	75.2

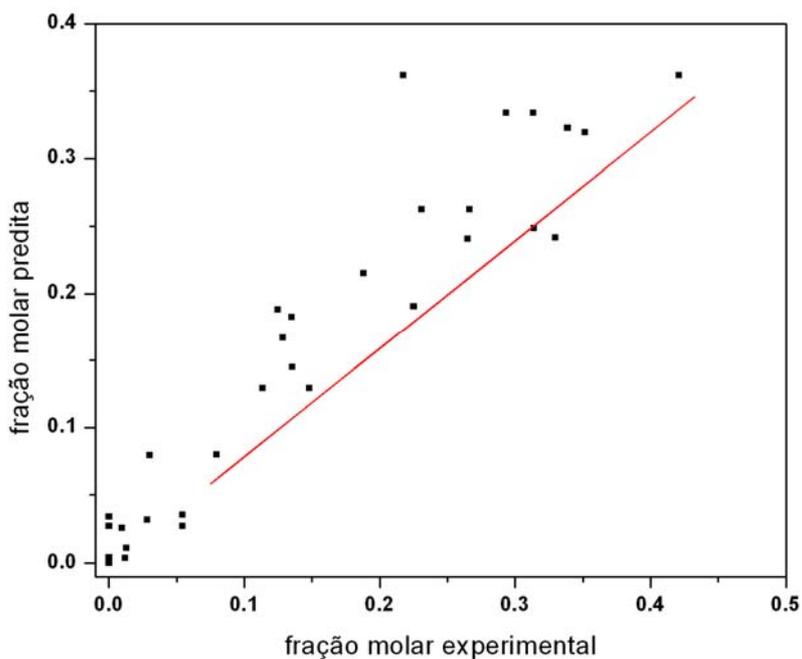


Figura 6-47 – Ajuste do catalisador 2Pd-23Ba/ZrO₂ para o modelo 3

6.21.4 Modelo 4 – formação do N₂ e N₂O a partir de reações paralelas. Conversão do etanol a etileno, CO₂ e CH₄ a partir de reações paralelas.

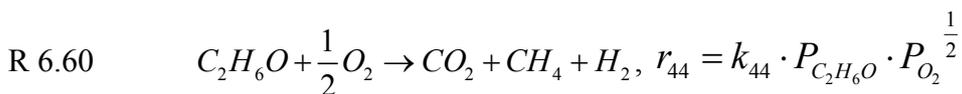
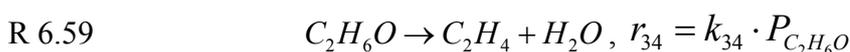
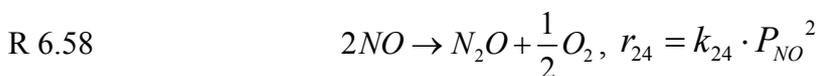


Tabela 6-40 – Parâmetros k₀ e E_a para o catalisador 1Pd-16Ba | modelo 4

1Pd-16Ba modelo 4		
Reação	k ₀	E _a (KJ/mol)
R 6.57	$1.97 \cdot 10^{12}$	124.5
R 6.58	$1.49 \cdot 10^7$	71.2
R 6.59	$7.57 \cdot 10^2$	32.6
R 6.60	$5.56 \cdot 10^{10}$	118.7

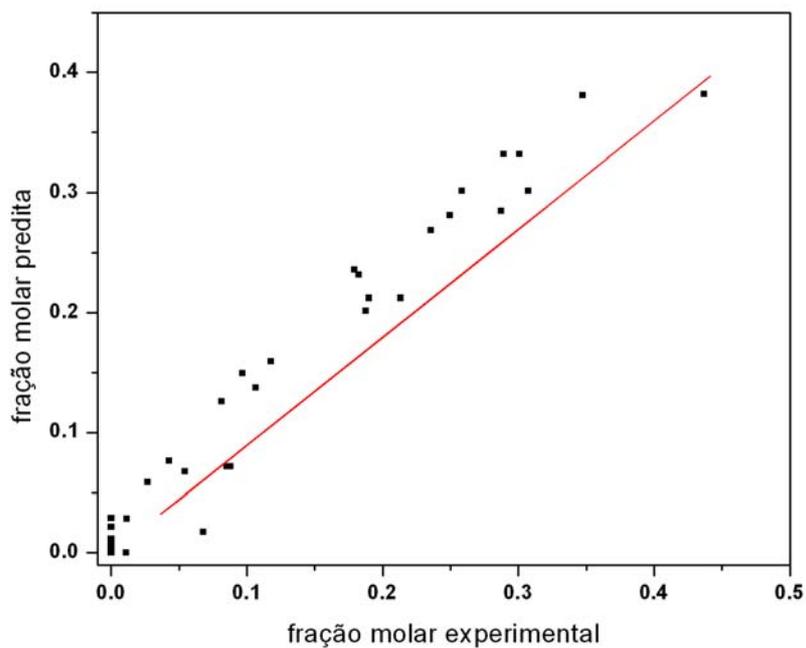


Figura 6-48 – Ajuste do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂ para o modelo 4

Tabela 6-41 – Parâmetros k₀ e E_a para o catalisador 2Pd-16Ba | modelo 4

2Pd-16Ba modelo 4		
Reação	k ₀	E _a (KJ/mol)
R 6.57	$7.28 \cdot 10^7$	74.6
R 6.58	$8.51 \cdot 10^6$	64.7
R 6.59	$3.08 \cdot 10^{14}$	135.8
R 6.60	$8.78 \cdot 10^{14}$	145.7

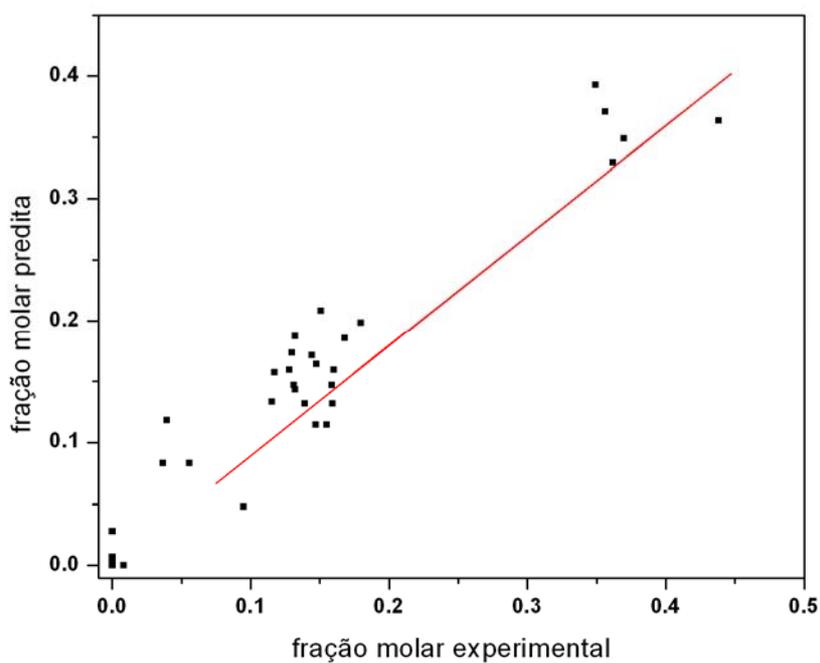


Figura 6-49 – Ajuste do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ para o modelo 4

Tabela 6-42 – Parâmetros k_0 e E_a para o catalisador 2Pd-23Ba | modelo 4

2Pd-23Ba modelo 4		
Reação	k_0	E_a (KJ/mol)
R 6.57	$6.31 \cdot 10^{16}$	162.4
R 6.58	$2.40 \cdot 10^8$	78.9
R 6.59	2.43	10.7
R 6.60	$2.16 \cdot 10^6$	74.2

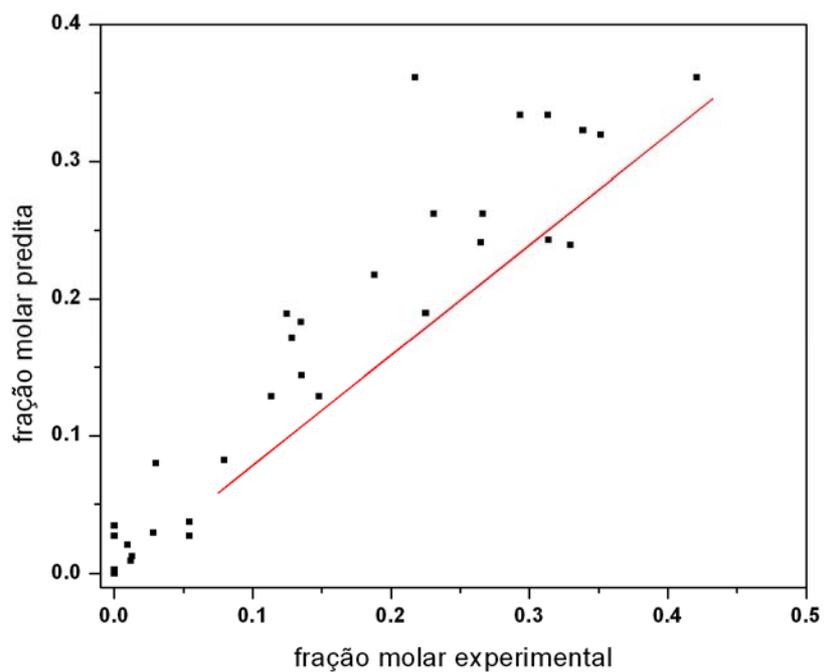


Figura 6-50 – Ajuste do catalisador 2Pd-23Ba/ZrO₂ para o modelo 4

Em relação ao procedimento de preparação dos catalisadores, observou-se que os teores nominais de Pd foram alcançados e que para o Ba a diferença entre os teores da ordem de 10% ocorreu devido às pequenas perdas durante o procedimento de impregnação, tendo em vista que foram necessárias de 3 a 4 etapas de impregnação de bário, a depender do teor desejado.

Dentre as caracterizações dos catalisadores, a análise de adsorção de nitrogênio indicou que todas as amostras apresentaram histerese do tipo IV, características de materiais mesoporosos com poros cilíndricos, com abertura em ambas as extremidades. Além disso, observou-se que a adição de bário não resultou em modificações estruturais nos poros das amostras, apenas redução do volume de poros, resultado do bloqueio destes pela adição de bário.

Por outro lado, a análise de quimissorção de H₂ indicou que a dispersão das amostras está compreendida entre 25 e 30%, o que é relativamente baixa, devido à utilização de nitrato como precursor do Pd. Entretanto, a utilização deste é vantajosa, uma vez que durante a etapa de calcinação a eliminação de nitratos foi completa.

A análise de adsorção do NO mostrou resultados interessantes, revelando o comportamento dos catalisadores frente à adsorção do NO. Após a quantificação do N₂ formado, constatou-se que o teor de Pd influenciou a capacidade de formação de N₂. Esse comportamento se deve ao processo de solubilização do bário durante o procedimento de impregnação do Pd. Nesse sentido, constatou-se que quanto menor o teor de Pd, melhor a capacidade de formação de nitrogênio.

Por outro lado, a análise após adsorção de etanol apresentou um comportamento semelhante em todas as amostras, indicando a ocorrência de desidratação, desidrogenação e decomposição do etanol sobre os sítios de Pd e Zr. Nesse sentido, ao contrário do observado para o NO, o etanol não apresentou sensibilidade estrutural para as reações acima descritas, seja qual for o catalisador avaliado.

Outra análise que apresentou resultados reveladores foi a difração de raios-X, a qual além de evidenciar a presença de zircônia monoclinica e ortorrômbica e bário em forma de carbonato, revelou que o teor de Pd influenciou diretamente no processo de crescimento das partículas de bário, o que resultou no comportamento observado na formação de N₂. Esse crescimento das partículas foi evidenciado pelas imagens de

microscopia eletrônica, que mostraram a formação de grandes cristais com formas bem definidas.

Além disso, as análises de espectroscopia na região do infravermelho com fluxo de NO indicaram a formação de espécies nitrito e nitrato, tanto superficiais como iônicas, a adsorção de NO diretamente nos sítios de Pd e a interação deste com os sítios do suporte, revelando a diversidade de sítios e formas de interação do NO com os catalisadores.

Ademais, a análise de espectroscopia Raman possibilitou a observação visual da formação de nitrato de bário, resultado da combinação do NO com os sítios de carbonato de bário, confirmado a partir do respectivo espectro.

Em relação aos testes de atividade catalítica, observou-se que a maioria das amostras possui grande potencial para a conversão de NO em nitrogênio a partir da utilização de etanol como redutor. Embora esse resultado não reflita os perfis de TPD, que indicaram que o aumento no teor de Pd resulta na menor formação de N_2 , deve ser levado em consideração que nos testes catalíticos o etanol participa do processo, mesmo que de forma indireta. Nesse sentido, foi observado que o uso do etanol deve ocorrer em teores adequados, uma vez que os resultados indicam que este participa ativamente no processo manutenção dos sítios de Pd na forma metálica, a partir da remoção de oxigênio adsorvido nos sítios de Pd. Tal indicação foi apoiada pelos resultados dos testes no qual oxigênio é adicionado ao meio reacional, onde se observou o desempenho ruim dos catalisadores no que diz respeito à conversão de NO.

Além disso, pode-se observar nos testes de atividade catalítica algumas amostras convertem o NO totalmente a N_2 quando a carga C3 foi utilizada e essa foi justamente a condição de conversão máxima definida pela simulação termodinâmica. Nesse sentido, quando o objetivo é estimar parâmetros essa situação foi ruim, tendo em vista que em determinadas condições atingiu-se a conversão máxima de NO a N_2 a temperatura inferior ao limite da faixa experimental determinada.

Uma vez que a resposta experimental foi a mesma para mais de uma condição de temperatura, esses pontos experimentais com a mesma resposta experimental não são úteis no processo de estimação dos parâmetros cinéticos. Embora a literatura tenha indicado que a condição experimental adequada para a máxima conversão de NO seja a utilizada nos testes, observou-se para essas amostras que o cenário não foi bem esse, pois a temperatura inferior do indicado pela literatura como a temperatura ótima para conversão total, essa condição foi atingida.

Assim, uma sugestão para trabalhos futuros a fim de evitar esse tipo de problema seria a execução de alguns testes preliminares no sentido de verificar como a resposta experimental se comporta em função da temperatura, objetivando obter pontos com a resposta o mais diferenciada possível dentro da faixa de experimentação escolhida e se for o caso modificar a faixa de temperatura a ser investigada.

Do mesmo modo, outra questão que deve ser considerada diz respeito aos erros experimentais. Em alguns casos, o erro experimental foi da ordem de grandeza da medida da concentração do componente no meio reacional, de forma que a utilização dessa informação no processo de estimação de parâmetro resulta em parâmetros com grande incerteza.

Além disso, em alguns casos, embora os resultados indiquem uma variação da composição com a temperatura, quando se considera o erro experimental vê-se que na realidade os resultados são estatisticamente equivalentes. Da mesma forma, quando o objetivo é discriminar modelos e têm-se dados experimentais com erros experimentais significativos, esta tarefa se torna um tanto difícil e de certa forma infactível.

Nesse ponto, sugere-se que para trabalhos futuros seja feita uma investigação mais aprofundada sobre o comportamento e a extensão dos erros experimentais, envolvendo uma análise que vá desde a investigação de fontes de erro no que diz respeito aos equipamentos e procedimentos envolvidos na execução dos experimentos até os erros na preparação do leito catalítico e na determinação da composição das correntes reacionais antes e após a reação.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULHAMID, H., DAWODY, J., FRIDELL, E., SKOGLUNDH, M., 2006, “A combined transient in situ FTIR and flow reactor study of NO_x storage and reduction over M/BaCO₃/Al₂O₃ (M=Pt, Pd or Rh) catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 244, pp. 169-182.

ABDULHAMID, H., FRIDELL, E., DAWODY, J., SKOGLUNDH, M., 2006, “In situ FTIR study of SO₂ interaction with Pt/BaCO₃/Al₂O₃ NO_x storage catalysts under lean and rich conditions”, *Journal of Catalysis*, v. 241, pp. 200-210.

ABDULHAMID, H., FRIDELL, E., SKOGLUNDH, M., 2004, “Influence of the Type of Reducing Agent (H₂, CO, C₃H₆ and C₃H₈) on the Reduction of Stored NO_x in a Pt/BaO/Al₂O₃ Model Catalyst”, *Topics in Catalysis*, v. 30-31, pp. 161-168.

ABDULHAMID, H., FRIDELL, E., SKOGLUNDH, M., 2006, “The reduction phase in NO_x storage catalysis: Effect of type of precious metal and reducing agent”, *Applied Catalysis B*, v. 62, pp. 319-328.

ADLOCH, W., LINTZ, H. G., WEISKER, T., 1981, “Oszillationen der reaktionsgeschwindigkeit bei der reaktion von NO MIT CO an platin im Knudsengebiet”, *Surface Science*, v. 103, pp. 576-585.

AFFEEFY, H. Y., LIEBMAN, J. F., STEIN, S. E., Neutral Thermochemical Data, in: NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Eds., March 2003 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899).

ALBERTON, A. L., SCHWAAB, M., SCHMAL, M., PINTO, J. C., 2009, “Experimental errors in kinetic tests and its influence on the precision of estimated parameters. Part I—Analysis of first-order reactions”, *Chemical Engineering Journal*, v. 155, pp. 816-823.

ALBERTON, A. L., SCHWAAB, M., LOBAO, M. W. N., PINTO, J. C., 2011a, “Experimental Design for the Joint Model Discrimination and Precise Parameter Estimation through Information Measures”, *Chemical Engineering Science*, v. 66, pp. 1940-1952.

ALBERTON, A. L., SCHWAAB, M., LOBAO, M. W. N., PINTO, J. C., 2011b “Design of Experiments for Discrimination of Rival Models Based on Multiobjective Optimization Procedures”, *Chemical Engineering Science*, submitted.

ALCALA, R., MAVRIKAKIS, M., DUMESIC, J. A., 2003, “DFT studies for cleavage of C-C and C-O bonds in surface species derived from ethanol on Pt(111)”, *Journal of Catalysis*, v. 218, pp. 178-190.

AMBERNTSSON, A., FRIDELL, E., SKOGLUNDH, M., 2003, “Influence of platinum and rhodium composition on the NO_x storage and sulphur tolerance of a barium based NO_x storage catalyst”, *Applied Catalysis B*, v. 46, n. 3, pp. 429-439.

AMBERNTSSON, A., PERSSON, H. ENGSTROM, P. KASEMO, B., 2001, "NO_x release from a noble metal/BaO catalyst: dependence on gas composition", *Applied Catalysis B*, v. 31, n. 1, pp. 27-38.

ARMOR, J.N., 1992, "Review: Environmental catalysis", *Applied Catalysis B*, v. 1, n. 4, pp. 221-256.

ATKINSON, A. C., DONEV, A. N., TOBIAS, R. D., "Optimum Experimental Designs, with SAS", 2007, Clarendon Press, Oxford.

BALCON, S., POTVIN, C., SALIN, L. "Influence of CO₂ on storage and release of NO_x on barium-containing catalyst", *Catalysis Letters*, v. 60, pp. 39-43, 1999.

BARD, Y., 1974, Nonlinear parameter estimation. San Diego, Academic Press.

BARD, Y., LAPIDUS, L., 1968, "Kinetic analysis by digital parameter estimation" *Catalysis Reviews*, v. 2, pp. 67-112

BARTHOLOMEW, C. H., 1993, "Sintering kinetics of supported metals: new perspectives from a unifying GPLE treatment", *Applied Catalysis A*, v. 107, n.1, pp. 1-57.

BÄUMER, M., FREUND, H-J, 1999, "Metal deposits on well-ordered oxide films", *Progress in Surface Science*, v. 61, n. 7-8, pp.127-198.

BI, J., HONG, Y., LEE, C., *et al.* "Novel zirconia-supported catalysts for low-temperature oxidative steam reforming of ethanol", *Catalysis Today* v. 129, pp. 322-329, 2007.

BLAKEMAN, P., ANDERSEN, P., CHEN, H., JONSSON, J., PHILLIPS, P., TWIGG, M., 2003, SAE Technical Paper Series 2003-01-0045.

BLANKSBY, S. J.; ELLISON, G. B., 2003, "Bond Dissociation Energies of Organic Molecules". *Accounts of Chemical Research*, v. 36, pp. 255-263.

BOCCUZI, F., CHIORINO, A., TSUBOTA, S., HARUTA, M., 1996, "FTIR Study of Carbon Monoxide Oxidation and Scrambling at Room Temperature over Gold Supported on ZnO and TiO₂", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 100, n. 9, pp. 3625-3631.

BOND, G. C., *Heterogeneous Catalysis: Principles and applications*, 2^o Edição, Clarendon Press- Oxford, 1987.

BOSCH, H., JANSSEN, F., 1987, "Formation and control of nitrogen oxides", *Catalysis Today*, v. 2, n. 4, pp. 369-532.

BOTAS, J. A., GUTIERREZ-ORTIZ, M. A., GONZALEZ-MARCOS, M. P., GONZALEZ-MARCOS, J. A., GONZALEZ-VELASCO, J. R., 2001, "Kinetic considerations of three-way catalysis in automobile exhaust converters", *Applied Catalysis B*, v. 32, pp. 243-256.

BOURANE, A., BIANCHI, D., 2002, "Oxidation of CO on a Pt/Al₂O₃ Catalyst: From the Surface Elementary Steps to Lighting-Off Tests: III. Experimental and Kinetic Model for Lights-Off Tests in Excess CO", *Journal of Catalysis*, v. 209, n.1, pp. 126-134.

BOWKER, M.; HOLROYD, R. P.; SHARPE, R. G.; CORNEILLE, J. S.; FRANCIS, S. M., 1997, "Molecular beam studies of ethanol oxidation on Pd(110)", *Surface Science*, v. 370, pp. 113-124.

BOX, G.E.P., DRAPER, N.R., 1987, Empirical model-building and response surfaces. New York, John Wiley & Sons.

BOX, G.E.P., HUNTER, W.G., HUNTER, J. S., 1978, Statistics for experimenters. New York, John Wiley & Sons.

BREEN, J. P., BURCH, R., FONTAINE-GAUTRELET, C., HARDACRE, C., RIOCHE, C., 2008, "Insight into the key aspects of the regeneration process in the NO_x storage reduction (NSR) reaction probed using fast transient kinetics coupled with isotopically labeled ¹⁵NO over Pt and Rh-containing Ba/Al₂O₃ catalysts", *Applied Catalysis B*, v. 81, pp. 150-159.

BRISLEY, R.J., CHANDLER, G.R., JONES, *et al.* "The Use of Palladium in Advanced Catalysts", SAE Paper 950259, 1995.

BROGAN, M., BRISLEY, J., MOORE, J., CLARK, A., 1996, SAE Technical Paper Series 962045.

BRONGER, W., WRZESIEN, K., MULLER, P. 1997, "High temperature phase transitions in Al_{1+x}Pt_{3-x}", *Solid State Ionics*, v. 101-103, pp. 633-640.

BROQVIST, P., PANAS, I., GRONBECK, H., 2005, "Toward a Realistic Description of NO_x Storage in BaO: The Aspect of BaCO₃", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 19, pp. 9613-9621.

BURCH, R., CRITTLE, D.J., HAYES, M.J., 1999, "C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts", *Catalysis Today*, v. 47, pp. 229-234.

BURCH, R., FORNASIERO, P., WATLING, T. C., 1998, "Kinetics and Mechanism of the Reduction of NO by n-Octane over Pt/Al₂O₃ under Lean-Burn Conditions", *Journal of Catalysis*, v. 176, pp. 204-214.

BURCH, R., HAYES, M.J., 1995, "C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on solid catalysts", *Journal of Molecular Catalysis*, v. 100, pp. 13-33.

BURCH, R., MILLINGTON, P. J., 1995, "Selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons under lean-burn conditions using supported platinum group metal catalysts", *Catalysis Today*, v. 26, pp. 185-206.

BURCH, R., WATLING, T. C., 1998, Catalytic Automotive Pollutant Control IV, v. 116, p. 199.

BUZZI-FERRARIS, G., MANENTI, F., 2009, "Kinetic Models Analysis", *Chemical Engineering Science*, v. 64, pp. 1061-1074.

CANT, N. W., LIU, I. O. Y., PATTERSON, M. J., 2006, "The effect of proximity between Pt and BaO on uptake, release, and reduction of NO_x on storage catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 243, pp. 309-317.

CANT, N. W., PATTERSON, M. J., 2003, "The Effect of Water and Reductants on the Release of Nitrogen Oxides Stored on BaO/Al₂O₃", *Catalysis Letters*, v. 85, n. 3-4, pp. 153-157.

CANT, N. W., PATTERSON, M. J., Books of Abstract, Symposium No. 7, Proceedings of the Fifth European Congress on Catalysis, Limerick, Ireland, September 2-7, 2001.

CAPTAIN, D. K., MIHUT, C., DUMESIC, J. A., AMIRIDIS, M. D., "On the Mechanism of the NO Reduction by Propylene Over Supported Pt Catalysts", *Catalysis Letters*, v. 83, n. 3-4, pp. 109-114.

CASTOLDI, L.; NOVA, I.; LIETTI, L.; FORZATTI, P., 2004, "Study of the effect of Ba loading for catalytic activity of Pt-Ba/Al₂O₃ model catalyst", *Catalysis Today*, v. 96, n. 1-2, pp. 43-52.

CENTI, G., HODNETT, B. K., JAEGER, P., MACKEN, C., MARELLA, M., TOMASELLI, M., PAPARATTO, G., PERATHONER, S., 1995, "Development of copper-on-alumina catalytic materials for the cleanup of flue gas and the disposal of diluted ammonium sulfate solutions", *Journal of Materials Research*, v. 10, n. 3, pp. 553-561.

CHAN, A. S. Y., DEINER, L. J., FRIEND, C. M., 2002, "Insight into the Catalytic Reduction of NO by Methane: The Reaction of Nitromethane on Oxidized Mo(110)", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n. 51, pp. 13318-13325.

CHATTERJEE, D., DEUTSCHMANN, O., WARNATZ, J., 2002, "Detailed surface reaction mechanism in a three-way catalyst", *Faraday Discussions*, v. 119, pp. 371-384.

CHEN, R-H, CHIANG, L-B, WU, M-H, LIN, T-H, 2010, "Gasoline displacement and NO_x reduction in an SI engine by aqueous alcohol injection", *Fuel*, v. 89, pp. 604-610.

CHEN, C. C., WOLF, E. E., CHANG, H. C., 1993, "Low-dimensional spatio-temporal thermal dynamics on nonuniform catalytic surfaces", *Journal of Physical Chemistry*, v. 97, n. 5, pp. 1055-1064.

CHEN, X., SCHWANK, J., LI, J., SCHNEIDER, W. F., GORALSKI, J., CHRISTIAN, T., SCHMITZ, P. J., 2005, "Thermal decomposition of dispersed and *bulk*-like NO_x species in model NO_x trap materials", *Applied Catalysis B*, v. 61, pp. 164-175.

- CHENG, L., GE, Q., 2007, "Effect of γ -Al₂O₃ substrate on NO₂ interaction with supported BaO clusters", *Surface Science*, v. 601, pp. L65-L65.
- CHIN, Y., PISANU, A., SERVENTI, L., ALVAREZ, W. E., RESASCO, D. E., 1999, "NO reduction by CH₄ in the presence of excess O₂ over Pd/sulfated zirconia catalysts", *Catalysis Today*, v. 54, pp. 419-429.
- CHU, H., CHEIN, T. W., LI, S. Y., 2001, "Simultaneous absorption of SO₂ and NO from flue gas with KMnO₄/NaOH solutions", *Science of the Total Environment*, v. 275, pp. 127-135.
- CHUAH, G. K., JAENICKE, S., CHEONG, S. A., *et al.*, 1996, "The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia", *Applied Catalysis*, v. 145, pp. 267-284.
- COBDEN, P. D., SIERA, J. NIEUWENHUYS, B. E., 1992, "Oscillatory reduction of nitric oxide with hydrogen over Pt(100)", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 10 2487-2494.
- CONG, Y., VAN SPAENDONK, V., MASEL, R. I., 1998, "Low temperature C---C bond scission during ethanol decomposition on Pt(331)", *Surface Science*, v. 385, pp. 246-258.
- 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.
- CROCOLL, M., KURETI S., WEISWEILER, W., 2005, "Mean field modeling of NO oxidation over Pt/Al₂O₃ catalyst under oxygen-rich conditions", *Journal of Catalysis*, v. 229, n. 2, pp. 480-489.
- CUMARANATUNGE, L., MULLA, SS., YEZERETS, A., CURRIER, N. W., DELGASS, N. W., RIBEIRO, F. H., 2007, "Ammonia is a hydrogen carrier in the regeneration of Pt/BaO/Al₂O₃ NO_x traps with H₂", *Journal of Catalysis*, v. 246, pp. 29-34.
- DAMYANOVA, S., BUENO, J. M. C., 2003, "Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts", *Applied Catalysis A*, v. 253, pp.135-150.
- DANG, Z., ANDERSON, B.G., AMENOMIYA, Y., *et al.*, 1995, "Silica-Supported Zirconia. 1. Characterization by Infrared Spectroscopy, Temperature-Programmed Desorption, and X-ray Diffraction", *Journal of Physical Chemistry*, v. 99, pp. 14437-14443.
- DATYE, A. K., XU, Q., KHARAS, K. C., MCCARTY, J. M., 2006, "Particle size distributions in heterogeneous catalysts: What do they tell us about the sintering mechanism?" *Catalysis Today*, v. 111, n. 1-2, pp. 59-67.

- DATYE, A.K., BRAVO, J., NELSON, T.R., *et al.*, 2000, “Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd \leftrightarrow PdO transformation on alumina supports”, *Applied Catalysis A*, v. 198, n. 1-2, pp. 179-196.
- DAVIDSON, J. M., 2001, “The mechanism of palladium-catalyzed decomposition of ethanol—a comparison of chemical kinetic and Surface Science studies”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, pp. 108-113.
- DAVIS, J. L.; BARTEAU, M. A., 1989, “Polymerisation and Decarbonylation Reactions of Aldehydes on the Pd(111) Surface”, *Journal of American Chemical Society*, v. 111, pp. 1782-1792.
- DAVYDOV, A. A., *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides* (Wiley, New York, 1990).
- DAWODY, J., SKOGLUNDH, M., WALL, S., FRIDELL, E., 2005, “Role of Pt-precursor on the performance of Pt/BaCO₃/Al₂O₃•NO_x storage catalysts” *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 225, pp. 259–269.
- DE NEVERS, N. *Air Pollution Control Engineering*. New York: McGraw-Hill, 1995, pp. 378–394.
- DECKER, S., KLABUNDE, K. J., 1996, “Enhancing Effect of Fe₂O₃ on the Ability of Nanocrystalline Calcium Oxide to Adsorb SO₂”, *Journal of American Chemical Society*, v. 118, pp. 12465-12466.
- DESAI, A. J., LOMBARDO, E. A., KOVALCHUK, V. I., D’ITRI, J. L., 2001, “Interaction of CH₄ with no and NO₂ over Pt-ZSM-5 in the absence of O₂”, *Catalysis Letters*, v. 72, n. 1-2, pp. 65-70.
- DESIKUSUMASTUTI, A., LAURIN, M., HAPPEL, M., QIN, Z., SHAIKHUTDINOV, S., LIBUDA, J., 2008, “Strong size effects in supported ionic nanoparticles: tailoring the stability of NO_x storage catalysts” *Catalysis Letters*, v. 121, pp. 311-318.
- DONALDSON, J.R., SCHNABEL, R.B., 1987, “Computational experience with confidence regions and confidence intervals for nonlinear least squares”, *Technometrics*, v.29, pp. 67-82.
- DONCKELS, B. M. R., DE PAUW, D. J. W., BAETS, B. D., MAERTENS, J., VANROLLEGHEM, P. A., 2009, “An Anticipatory Approach to Optimal Experimental Design for Model Discrimination”, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 95, pp. 53-63.
- DONCKELS, B. M. R., DE PAUW, D. J. W., VANROLLEGHEM, P. A., BAETS, B. D., 2010, “An Ideal Point Method for the Design of Compromise Experiments to Simultaneously Estimate the Parameters of Rival Mathematical Models”, *Chemical Engineering Science*, v. 65, pp. 1705-1719.

DONG, H., SHUAI, S., LI, R., WANG, J., SHI, X., HE, H., 2008, "Study of NO_x selective catalytic reduction by ethanol over Ag/Al₂O₃ catalyst on a HD diesel engine", *Chemical Engineering Journal*, v. 135, pp. 195-201.

DOU, D., BALLAND, J., 2002, "Impact of alkali metals on the performance and mechanical properties of NO_x adsorber catalysts" SAE Technical Papers, 2002-01-0734.

EGUCHI, K., KIKUYAMA, S., 2002, "Catalytically Promoted NO_x Sorption by ZrO₂-Based Oxides", *Catalysis Surveys of Japan*, v. 6, pp. 55-61.

ELBOUAZZAOU, S., CORBOS, E. C., COURTOIS, X., MARECOT, P., DUPREZ, D., 2005, "A study of the deactivation by sulfur and regeneration of a model NSR Pt/Ba/Al₂O₃ catalyst", *Applied Catalysis B*, v. 61, pp. 236-243.

ELIZUNDIA, U., LOPEZ-FONSECA, R., LANDA, I., GUTIERREZ-ORTIZ, M. A., GONZALEZ-VELASCO, J. R., 2007, "FT-IR study of NO_x storage mechanism over Pt/BaO/Al₂O₃ catalysts. Effect of the Pt-BaO interaction", *Topics in Catalysis*, v. 42-43, pp. 37-41.

ENGEL, T., ERTL, G., 1979, "Elementary Steps in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals", *Advances in Catalysis*, v. 28, pp. 1-78.

ENGSTROM, P., AMBERNTSSON, A., SKOGLUNDH, M., FRIDELL, E., SMEDLER, G., 1999, "Sulphur dioxide interaction with NO_x storage catalysts", *Applied Catalysis B*, v. 22, pp. L241-L248.

EPLING, W. S., CAMPBELL, L. E., YEZERETS, A., CURRIER, N. W., PARKS, J. E., 2004, "Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NO_x storage/reduction catalysts", *Catalysis Reviews*, v. 46, n. 2, pp. 163-245.

EPLING, W. S., KISINGER, D., EVEREST, C., 2008, "NO_x storage/reduction catalyst performance with oxygen in the regeneration phase" *Catalysis Today*, v. 136, pp. 156-163.

EPLING, W. S., PARKS, J. E., CAMPBELL, G. C., 2004, "Further evidence of multiple NO_x sorption sites on NO_x storage/reduction catalysts", *Catalysis Today*, v. 96, pp. 21-30.

EPLING, W. S., PEDEN, H. F., SZANYI, J., 2008, "Carbonate formation and stability on a Pt/BaO/γ-Al₂O₃ NO_x storage/reduction catalyst" *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, v. 112, pp. 10952-10959.

EPLING, W. S., YEZERETS, A., CURRIER, N. W., 2007, "The effects of regeneration conditions on NO_x and NH₃ release from NO_x storage/reduction catalysts", *Applied Catalysis B*, v. 74, pp. 117-129.

EPLING, W., CAMPBELL, G. C., PARKS, J. E., 2003, "The Effects of CO₂ and H₂O on the NO_x Destruction Performance of a Model NO_x Storage/Reduction Catalyst" *Catalysis Letters*, v. 90, pp. 45-56.

EPLING, W., YEZERETS, A., CURRIER, N., 2006, "The effect of exothermic reactions during regeneration on the NO_x trapping efficiency of a NO_x storage/reduction catalyst", *Catalysis Letters*, v. 110, pp. 143-148.

ERKFELDT, S., JOBSON, E., LARSSON, M., 2001, "The Effect of Carbon Monoxide and Hydrocarbons on NO_x Storage at Low Temperature", *Topics in Catalysis*, v. 16/17, pp. 127-131.

ERR, G. in: T.N. Rhodin, G. Ertl (Eds.), *The Nature of the Surface Chemical Bond*, North-Holland, Amsterdam, 1979.

ERTL, G., 1990, "Oscillatory Catalytic Reactions at Single-Crystal Surfaces", *Advances in Catalysis*, v. 37, pp. 213-277.

ERTL, G., 2001, "Heterogeneous catalysis on the atomic scale", *Chemical Records*, v. 1, n. 1, pp. 33-45

ERTL, G., 2002, "Heterogeneous catalysis on atomic scale", *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 182, pp. 5-16.

ESPENSON, J. H., *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. New York: McGraw-Hill, 1981.

FANSON, P. T., HORTON, M. R., DELGASS, W. N., LAUTERBACH, J., 2003, "FTIR analysis of storage behavior and sulfur tolerance in barium-based NO_x storage and reduction (NSR) catalysts", *Applied Catalysis B*, v. 46, pp. 393-413.

FARRAUTO, R.J., HOBSON, M.C., KENNELLY, T., *et al.*, 1992, "Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane", *Applied Catalysis A*, v. 81, pp. 227-237.

FARRAUTO, R.J., LAMPERT, J.K., HOBSON, M.C., *et al.*, 1995, "Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts; support effects", *Applied Catalysis B*, v. 6, pp. 263-270.

FINLAYSON-PITTS, B. J., PITTS, J. N., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. New York: Academic Press, 2000.

FORZATTI, P., 2000, "Environmental catalysis for stationary applications", *Catalysis Today*, v. 62, pp. 51-65.

FORZATTI, P., CASTOLDI, L., NOVA, I., LIETTI, L., TRONCONI, E., 2006, "NO_x removal catalysis under lean conditions", *Catalysis Today*, v. 117, pp. 316-320.

FRIDELL, E., PERSSON, H., OLSSON L., WESTERBERG, B., AMBERNTSSON, A., SKOGLUNDH, M., 2001, "Model studies of NO_x storage and sulphur deactivation of NO_x storage catalysts", *Topics in Catalysis*, v. 16/17, pp. 133-137.

- FRIDELL, E., SKOGLUNDH, M., WESTERBERG, B., JOHANSSON, S., SMEDLER, G., 1999, "NO_x storage in barium-containing catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 183, n. 2, pp. 196-209.
- FROLA, F., MANZOLI, M., PRINETTO, F., GHIOTTI, G., CASTOLDI, L., LIETTI, L., 2008, "Pt-Ba/Al₂O₃ NSR catalysts at different Ba loading: characterization of morphological structural and surface properties", *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, pp. 12869-12878.
- FROLA, F., PRINETTO, F., GHIOTTI, G., CASTOLDI, L., NOVA, I., LIETTI, L., FORZATTI, P., 2007, "Combined in situ FT-IR and TRM analysis of the NO_x storage properties of Pt-Ba/Al₂O₃ LNT catalysts" *Catalysis Today*, v. 126, pp. 81-89.
- GALISTEO, F. C., GRANADOS, M. L., ALONSO, D. M., MARISCAL, R., FIERRO, J. L. G., 2008, "Loss of NO_x storage capacity of Pt-Ba/Al₂O₃ catalysts due to incorporation of phosphorous" *Catalysis Communications*, v. 9, pp. 327-332.
- GILL, L., BLAKEMAN, P., TWIGG, M., WALKER, A., 2004, "The Use of NO_x Adsorber Catalysts on Diesel Engines", *Topics in Catalysis*, v. 28, pp. 157-164.
- GOODMAN, A. L., MILLER, T. M., GRASSIAN, V. H., 1998, "Heterogeneous reactions of nitrogen dioxide on Al₂O₃ and NaCl particles" *Journal of Vacuum Science and Technology A*, v. 16, pp. 2585-2590.
- GRANGER, P., LECOMTE, J. J., DATHY, C., LECLERCQ, L., MABILON, G., PRIGENT, M. LECLERCQ, G., 1998, *Catalytic Automotive Pollutant Control IV*, v. 116, p. 419.
- GRANGER, P., LECOMTE, J. J., LECLERCQ, L., LECLERCQ, G., 2001, "An attempt at modelling the activity of Pt-Rh/Al₂O₃ three-way catalysts in the CO+NO reaction", *Applied Catalysis A*, v. 208, pp. 369-379.
- GRANGER, P., LECOMTE, J. J., LECLERCQ, L., LECLERCQ, G., 2001, "Kinetics of the CO+O₂ reaction over three-way Pt-Rh catalysts", *Applied Catalysis A*, v. 218, pp. 257-267.
- GRASSIAN, V. H., *Environmental Catalysis*. New York: Taylor & Francis, 2005, pp. 197-210.
- GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*, 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.
- GRÖNBECK, H., BROQUIST, P., PANAS, I., 2006, "Fundamental aspects of NO_x adsorption on BaO", *Surface Science*, v. 600, pp. 403-408.
- GUGLIELMINOTTI, E., BOCCUZZI, F., 1996, "Study of the NO_x reaction with reducing gases on Fe/ZrO₂ catalyst", *Applied Catalysis B*, v. 8, pp. 375-390.

HADJIIVANOV, K., 2000, "Use of overtones and combination modes for the identification of surface NO_x anionic species by IR spectroscopy", *Catalysis Letters*, v. 68, pp. 157-161.

HADJIVANOV, K., 2000, "Identification of neutral and charged N_xO_y surface species by ir spectroscopy", *Catalysis Reviews*, v. 42, pp. 71-144.

HADJIIVANOV, K., 2001, "FTIR mechanistic studies on the selective catalytic reduction of NO_x by methane and ethane over supported cobalt catalysts", *Surface and Interface Analysis*, v. 32, pp. 205-209.

HAIRER, E., WANNER, G., "Solving Ordinary Differential Equations II: Stiff and Differential-Algebraic Problems", 2nd Edition, 1996, Springer, Berlin.

HAN, P., LEE, Y., HAN, S., RHEE, S., 2001, "NO_x Storage and Reduction Catalysts for Automotive Lean-Burn Engines: Effect of Parameters and Storage Materials on NO_x Conversion", *Topics in Catalysis*, v. 16/17, pp. 165-170.

HEINSOHN, R. J., KABEL, R. L., Sources and Control of Air Pollution. New York: Prentice-Hall, 1990, p. 308.

HENDERSHOT, R. J., FANSON, P. T., SNIVELY, C. M., LAUTERBACH, J., 2003, "High-throughput catalytic science: Parallel analysis of transients in catalytic reactions", *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 42, n. 10, pp. 1152-1155.

HENDERSHOT, R. J., VIJAY, R., SNIVELY, C. M., LAUTERBACH, J., 2006, "High-throughput study of performance of NO_x storage and reduction catalysts as a function of cycling conditions and catalyst composition", *Chemical Engineering Science*, v. 61, pp. 3907-3916.

HENDERSHOT, R. J., VIJAY, R., SNIVELY, C. M., LAUTERBACH, J., 2006, "High-throughput study of the influence of H₂O and CO₂ on the performance of nitrogen storage and reduction (NSR) catalysts", *Applied Surface Science*, v. 252, pp. 2588-2592.

HENDERSHOT, R. J., VIJAY, R., SNIVELY, C. M., LAUTERBACH, J., 2007, "Response surface study of the performance of lean NO_x storage catalysts as a function of reaction conditions and catalyst composition", *Applied Catalysis B*, v. 70, pp. 160-171.

HENRICH, V. E., COX, P. A., *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.

HEPBURN, J. S., KENNEY, T., MCKENZIE, J., THANASIU, E., DEARTH, M., 1998, "Engine and aftertreatment modeling for gasoline direct injection", SAE Technical Papers, 982596.

HEPBURN, J.S., PATEL, K.S., MENEGHEL, *et al.*, 1994, "Development of Pd-Only Three Way Catalyst Technology", SAE Paper 941058.

HIRAI, E.Y.; CARVALHO, H.; LINKE, R.R.A.; BRANCO, G.M.; FARAH, E.L., 1993, "Determinação da concentração de álcool nos gases de escapamento de veículos leves", In: VII SIMEA-Anais, pp. 24-37.

HOARD, J. W., 2001, "Plasma-Catalysis for Diesel Exhaust Treatment: Current State of the Art", Society of Automotive Engineering, 06-0185.

HODJATI, S., VAEZZADEH, K., PETIT, C., PITCHON, V., KIENNEMANN, A., 2000, "NO_x sorption-desorption study: application to diesel and lean-burn exhaust gas (selective NO_x recirculation technique)", *Catalysis Today*, v. 59, pp. 323-334.

HOEBINK, J., HARMSSEN, J. M. A., BALENOVIC, M., BACKX, A., SCHOUTEN, J. C., 2001, "Automotive Exhaust Gas Conversion: From Elementary Step Kinetics to Prediction of Emission Dynamics" *Topics in Catalysis*, v. 16, pp. 319-327.

HOLMGREN, A., ANDERSSON, B., 1998, "Oxygen storage dynamics in Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalyst", *Journal of Catalysis*, v. 178, n.1, pp. 14-25.

HOLMGREN, A., DUPREZ, D., ANDERSSON, B., 1999, "A model of oxygen transport in Pt/ceria catalysts from isotope exchange", *Journal of Catalysis*, v. 182, n. 2, pp. 441-448.

HOLROYD, R. P.; BENNETT, R. A.; JONES, I. Z.; BOWKER, M. J., 1999, "High-resolution x-ray photoelectron spectroscopy study of the ethanol oxidation reaction on Pd(110)" *Journal of chemistry physics*, v. 110, p. 8703.

HU, Y. H., GRIFFITHS, K., 2007, "The role of co-adsorbed O₂ on the catalytic reduction of NO with ¹³C₂H₅OH on the surface of Pt(3 3 2)", *Surface Science*, v. 601, pp. 5002-5009.

HU, Y. H., GRIFFITHS, K., 2007, "NO-methanol interaction on the surface of Pt(332)" *Surface Science*, v. 601, pp. 2467-2472.

HU, Y. H., GRIFFITHS, K., 2007, "NO-C₂H₄ Reactions on the Surface of Stepped Pt(332)", *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 27, pp. 9919-9926.

HU, Y. H., GRIFFITHS, K., 2008, "Catalytic reduction of NO in the presence of benzene on a Pt(3 3 2) surface", *Applied Surface Science*, v. 254, pp. 1666-1675.

HUANG, H. Y., LONG, R. Q., YANG, R. T., 2001, "The Promoting Role of Noble Metals on NO_x Storage Catalyst and Mechanistic Study of NO_x Storage under Lean-Burn Conditions", *Energy & Fuels*, v. 15, pp. 205-213.

IDRISS, H., 2004, "Ethanol reactions over the surface of noble metal/cerium oxide catalysts", *Platinum Metals Reviews*, v. 48, n. 3, pp. 105-115.

JAMES, D., FOURRE, E., ISHII, M., BOWKER, M., 2003, "Catalytic decomposition/regeneration of Pt/Ba(NO₃)₂ catalysts: NO_x storage and reduction", *Applied Catalysis B*, v. 45, n.2, pp. 147-159.

JOBSON, E., HJORTSBERG, O., ANDERSSON, S.L., 1996, "Reactions Over a Double Layer Tri-Metal Three-Way Catalyst", SAE Paper 960801.

JONES, I. Z. Ph.D. Thesis. University of Reading: Reading, U.K., 1999.

KABIN, K.S., MUNCRIEF, R.L., HAROLD, M.P., 2004, "NO_x storage and reduction on a Pt/BaO/alumina monolithic storage catalyst", *Catalysis Today*, v. 96, pp. 79-89.

KAGI, Y. HASHIMOTO, K., ARAI, M., TAMURA, M., 2002, "Estimation of the effects of gasoline additives on exhaust emissions", *Journal of Japan Petroleum Institute*, v. 45, n. 4, pp. 244-250.

KANTCHEVA, M., CIFTLIKLI, E. Z., 2002, "FTIR Spectroscopic Characterization of NO_x Species Adsorbed on ZrO₂ and ZrO₂-SO₄²⁻", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, pp. 3941-3949.

KENNEDY, J., EBERHART, R.C., 1995, "Particle swarm optimization". In: Proc. IEEE International Conference on Neural Networks, Perth, Australia, pp. 1942-1948.

KENNEDY, J., EBERHART, R.C., 2001, *Swarm Intelligence*, San Diego. Morgan Kaufmann Publishers.

KETFI-CHERIF, A., VON WISSEL, D., BEURTHEY, S., SORINE, M., 2000, "Modeling and control of a NO_x trap catalyst", SAE Technical Papers, 2000-01-1199.

KIJLSTRA, W. S., BRANDS, D. S., POELS E. K., BLIEK, A., 1997, "Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over MnO_x/Al₂O₃", *Journal of Catalysis*, v. 171, pp. 208-218.

KIKUYAMA, S., MATSUKUMA, I., KIKUCHI, R., SASAKI, K., EGUCHI, K., 2002, "A role of components in Pt-ZrO₂/Al₂O₃ as a sorbent for removal of NO and NO₂", *Applied Catalysis A*, v. 226, pp. 23-30.

KIM, D. H., CHIN, Y., MUNTEAN, G.G., YEZERETZ, A., CURRIER, N. W., EPLING, W. S., CHEN, H., HESS, H., PEDEN, H. F., 2006, "Relationship of Pt particle size to the NO_x storage performance of thermally aged Pt/BaO/Al₂O₃ lean NO_x trap catalyst", *Industrial & Engineering Chemical Research*, v. 45, pp. 8815-8821.

KIM, D. H., CHIN, Y.-H., KWAK, J. H., SZANYI, J., PEDEN, C. H. F., 2005, "Changes in Ba Phases in BaO/Al₂O₃ upon Thermal Aging and H₂O Treatment", *Catalysis Letters*, v. 105, pp. 259-268.

KIM, M. K., KIM, P. S., BAIK, J. H., NAM, I-S, CHO, B. K., OH, S. H., 2011, "DeNO_x performance of Ag/Al₂O₃ catalysis using simulated diesel fuel-ethanol mixture as reductant", *Applied Catalysis B*, v. 105, pp. 1-14.

KIM, J., LEE, H., LEE, M., LEE, J., KIM, J., JEON, J., JEON, S., YOO, S., KIM, S., 2008, "Effect of Co and Rh promoter on NO_x storage and reduction over Pt/BaO/Al₂O₃ catalyst", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 14, pp. 841-846.

- KIM, Y. W., SUN, J., KOLMANOVSKY, I., KONCSOL, J., 2003, "A phenomenological control oriented lean NO_x trap model", SAE Technical Papers, 2003-01-1164.
- KOBAYASHI, T., YAMADA, T., KAYANO, K., 2001, "Effect of basic metal additives on NO_x reduction property of Pd-based three-way catalyst", *Applied Catalysis B*, v. 30, pp. 287–292.
- KOBYLINSKY, T. P., TAYLOR, B. W., 1974, "The catalytic chemistry of nitric oxide: II. reduction of nitric oxide over noble metal catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 33, pp. 376-384.
- KOHN, W., BECKE, A. D., PARR, R. G., 1996, "Density functional theory of electronic structure", *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, pp. 12974–12980.
- KOJIMA, S.; BABA, N.; MATSUNAGA, S.; SENDA, K.; ITOH, T., 2001, Modeling and numerical analysis of NO_x storage-reduction catalysts: On the two effects of rich-spike duration", SAE Technical Papers, 2001-01-1297.
- KOLTSAKIS, G. C., KONSTANTINIDIS, P. A., STAMATELOS, A. M., 1997, "Development and application range of mathematical models for 3-way catalytic converters" *Applied Catalysis B*, v. 12, pp. 161-191.
- KONSOLAKIS, M., YENTEKAKIS, I. V., 2001, "The Reduction of NO by Propene over Ba-Promoted Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 198, pp. 142-150.
- KUMMER, J. T., 1980, "Catalysts for automobile emission control", *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 6, pp. 177–199.
- KUMMER, J.T., 1986, "Use of noble metals in automobile exhaust catalysts", *Journal of Physical Chemistry*, v. 90, n. 20, pp 4747–4752.
- KWAK, J., KIM, D., SZAILER, T., PEDEN, C., SZANYI, J., 2006, "NO_x uptake mechanism on Pt/BaO/Al₂O₃", *Catalysis Letters*, v. 111, n. 3-4, pp. 119-126.
- LARESE, C., CABELLO GALISTEO, F., LOPEZ GRANADOS, M., MARISCAL, R., FIERRO, J. L. G., LAMBROU, P. S., EFSTATHIOU, A. M., "Effects of CePO₄ on the oxygen storage and release properties of CeO₂ and Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ solid solutin", *Journal of Catalysis*, v. 226, n. 2, pp. 443-456.
- LARESE, C., CABELLO GALISTEO, F., LOPEZ GRANADOS, M., MARISCAL, R., FIERRO, J. L. G., "TWC deactivation by lead: A study of the Rh/CeO₂ system", *Applied Catalysis B*, v. 62, n. 1-2, pp. 132-143.
- LEE, A. F., GAWTHROPE, D. E., HART, N. J., WILSON, K., 2004, "A Fast XPS study of the surface chemistry of ethanol over Pt{1 1 1}", *Surface Science*, v. 548, n. 1-3, pp. 200-208.
- LESAGE, T., VERRIER, C., BAZIN, P., SAUSSEY, J., DATURI, M., 2003, "Studying the NO_x-trap mechanism over a Pt-Rh/Ba/Al₂O₃ catalyst by operando FT-IR spectroscopy", *Physical Chemistry Chemistry Physics*, v. 5, pp. 4435–4440.

LI, X., MENG, M., LIN, P., FU, Y., HU, T., XIE, Y., ZHANG, J., 2003, "A Study on the Properties and Mechanisms for NO_x Storage Over Pt/BaAl₂O₄-Al₂O₃ Catalyst", *Topics in Catalysis*, v. 22, pp. 111-115.

LI, Y., ROTH, S., DETTLING, J., BEUTEL, T., 2001, "Effects of Lean/Rich Timing and Nature of Reductant on the Performance of a NO_x Trap Catalyst" *Topics in Catalysis*, v. 16/17, pp. 139-144.

LI, W., SUN, K., HU, Z., XU, B., 2009, "Performance Improvement of NO_x-Storage BaO/Al₂O₃ by Using Barium Peroxide as the Precursor of BaO", *Catalysis Letters*, v. 132, pp. 189-196.

LI, W-Z, SUN, K-Q, HU, Z. XU, B-Q, 2010, "Characteristics of low platinum Pt-BaO catalysts for NO_x storage and reduction", *Catalysis Today*, v. 153, pp. 103-110.

LIDE, D. (Ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1994-1995, pp. 9-5 I, 9-53.

LIETTI, L., FORZATTI, P., NOVA, I., TRONCONI, E., 2001, "NO_x Storage Reduction over Pt-Ba/γ-Al₂O₃ Catalyst", *Journal of Catalysis*, v. 204, pp. 175-191.

LINDHOLM, A., CURRIER, N. W., DAWODY J., HIDAYAT, A., LI, J., YEZERETS, A., OLSSON L., 2009, "The influence of the preparation procedure on the storage and regeneration behavior of Pt and Ba based NO_x storage and reduction catalysts", *Applied Catalysis B*, v. 88, pp. 240-248.

LINDHOLM, A., CURRIER, N. W., FRIDELL, E., YEZERETS, A., OLSSON, L., 2007, "NO_x storage and reduction over Pt based catalysts with hydrogen as the reducing agent: influence of H₂O and CO₂", *Applied Catalysis B*, v. 75, n. 1-2, pp. 78-87.

LIU, Z., ANDERSON, J. A., 2004, "Influence of reductant on the thermal stability of stored NO_x in Pt/Ba/Al₂O₃ NO_x storage and reduction traps", *Journal of Catalysis*, v. 224, pp. 18-27.

LUO, J., MENG, M., LI, X., ZHA, Y., 2008, "Highly thermo-stable mesoporous catalyst Pt/BaCO₃-Al₂O₃ used for efficient NO_x storage and desulfation: Comparison with conventional impregnated catalyst", *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 113, pp. 277-285.

LUO, J., MENG, M., ZHA, Y., XIE, Y. HU, T., ZHANG, J., LIU, T., 2008, "A comparative study of Pt/Ba/Al₂O₃ and Pt/Fe-Ba/Al₂O₃ NSR catalysts: new insights into the incorporation of Pt-Ba and the function of Fe", *Applied Catalysis B*, v. 78, pp. 38-52.

LYON. R. K., 1987, "Thermal DeNO_x Controlling nitrogen oxides emissions by a noncatalytic process", *Environmental Science and Technology*, v. 21, pp. 231-236.

MÄDLER, L., KAMMLER, H. K., MUELLER, R., PRATSINIS, S. E., 2002, "Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis" *Journal of Aerosol Science*, v. 33, pp. 369-389.

MAEDA, N., URAKAWA, A., SHARMA, R., BAIKER, A., 2011, "Influence of Ba precursor on structural and catalytic properties of Pt-Ba/alumina NO_x storage-reduction catalyst", *Applied Catalysis B*, v. 103, pp. 154-162.

MAHZOUL, H., BRILHAC, J. F., GILOT, P., 1999, "Experimental and mechanistic study of NO_x adsorption over NO_x trap catalysts", *Applied Catalysis B*, v. 20, pp. 47-55.

MALPARTIDA, I., VARGAS, M. A. L., ALEMANY, L.J, FINOCCHIO, E., BUSCA, G., 2008, "Pt-Ba-Al₂O₃ for NO_x storage and reduction: characterization of dispersed species" *Applied Catalysis B*, v. 80, pp. 214-225.

MAMEDE, A.-S, LECLERCQ, G., PAYEN, E., GRANGER, P., GRIMBLOT, J., 2003, "In situ Raman characterization of surface modifications during NO transformation over automotive Pd-based exhaust catalysts", *Journal of Molecular Structure*, v. 651-653, pp. 353-364.

MANAHAN, S. E., *Fundamentals of Environmental Chemistry*, 2nd ed. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 2001, pp. 554-562.

MATTHESS, N., SCHWEICH, D., MARTIN, B., CASTAGNA, F., 2001, "From Light-Off Curves to Kinetic Rate Expressions for Three-Way Catalysts" *Topics in Catalysis*, v. 16, n. 1-4, pp. 119-124.

MEDHEKAR, V., BALAKOTAIAH, V., HAROLD, M., 2007, "TAP study of NO_x storage and reduction on Pt/Al₂O₃ and Pt/Ba/Al₂O₃", *Catalysis Today*, v. 121, pp. 226-236.

MELLO, L. F. de, NORONHA, F. B., SCHMAL, M., 2003, "NO reduction with ethanol on Pd-Mo/Al₂O₃ catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 220, pp. 358-371.

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

MERGLER, Y., NIEUWENHUYS, B. E., 1996, "NO Reduction by CO over Pt/Al₂O₃ and Pt/CeO_x/Al₂O₃: Oscillations and Deactivation", *Journal of Catalysis*, v. 161, pp. 292-303.

MHADESHWAR, A. B., WINKLER, B. H., EITENEER, B., HANCU, D., 2009, "Microkinetic modeling for hydrocarbon (HC)-based selective catalytic reduction (SCR) of NO_x on a silver-based catalyst", *Applied Catalysis B*, v. 89, pp. 229-238.

MILETIC, M., GLAND, J. L., SCHNEIDER, W. F., HASS, K. C., 2003, "First-Principles Characterization of NO_x Adsorption on MgO", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 1, pp. 157-163.

MILLER, J. A., BOWMAN, C. T., 1989, "Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion", *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 15, pp. 287-338.

- MILLER, J.M., LAKSHMI, L.J., 1995, "Spectroscopic Characterization of Sol-Gel-Derived Mixed Oxides", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, pp. 6465-6470.
- MIYADERA, T., 1997, "Selective reduction of nitric oxide with ethanol over an alumina-supported silver catalyst", *Applied Catalysis B*, v. 13, pp. 157-165.
- MIYOSHI, N., MATSUMOTO, S., KATOH, K., TANAKA, T., HARADA, J., TAKAHASHI, N., YOKOTA, K., SUGIURA, M., KASAHARA, K., SAE Technical Paper 950809, 1995.
- MONTREUIL, C. N., SCOTT, C. W., ANDREW, A. A., 1992, "Modeling Current Generation Catalytic Converters: Laboratory Experiments and Kinetic Parameter Optimization--Steady State Kinetics", SAE Paper, 920096.
- MULLA, S. S., CHEN, N., DELGASS, W. N., EPLING, W. S., RIBEIRO, F. H., 2005, "NO₂ inhibits the catalytic reaction of NO and O₂ over Pt", *Catalysis Letters*, v. 100, n. 3-4, pp. 267-270.
- MULLA, S.S., CHEN, N., CUMARANATUNGE, L., DELGASS, W.N., EPLING, W.S., RIBEIRO, F.H., 2006, "Effect of potassium and water vapor on the catalytic reaction of nitric oxide and dioxygen over platinum", *Catalysis Today*, v. 114, pp. 57-63.
- MULLINS, D. R., ZHANG, K., 2001, "Interaction between NO and C₂H₄ on Rh-Loaded CeO_x(111)", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 7, pp. 1374-1380.
- MUNCRIEF, R. L., KHANNA, P., KABIN, K. S., HAROLD, M. P., 2004, "Mechanistic and kinetic studies of NO_x storage and reduction on Pt/BaO/Al₂O₃", *Catalysis Today*, v. 98, pp. 393-402.
- MURAKAMI, H., FUJITANI, Y., 1986, "Nitric oxide reduction by carbon monoxide over noble-metal catalysts under cycled feed streams", *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 25, n. 3, pp. 414-419.
- MURGEL, E.M., 1993, "O Proconve resolverá os problemas de qualidade do ar?", In: VII SIMEA-Anais, pp. 3-11.
- MUZIO, L. J., QUARTUCY, G. C., CICHANOWICZ, J. E., 2002, "Overview and status of post-combustion NO_x control: SNCR, SCR and hybrid technologies", *International Journal of Environmental and Pollution*, v. 17, n. 1-2, pp. 4-30.
- NAGARAJAN, S., THIRUNAVUKKARASU, K. GOPINATH, C. S., 2009, "Nitric oxide reduction with ethanol on palladium surfaces: a molecular beam study", *Journal of Physical Chemistry*, v. 113, n. 22, pp. 9814-9819.
- NAITO, S., IWAHASHI, M., KAWAKAMI, I., MIYAO, T., 2002, "Marked particle size and support effect of Pd catalysts upon the direct decomposition of nitric oxide", *Catalysis Today*, v. 73, pp. 355-361.

NAKAMOTO K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds; Wiley: New York, 1986.

NARULA, C. K., NAKOUZI, S. R., WU, R., GORALSKI JR., C. T., ALLARD JR., L. F., 2001, "Evaluation of sol-gel processed $BaO \cdot nAl_2O_3$ materials as NO_x traps", *AIChE Journal*, v. 47, n.3, pp. 744-753.

NIBBELKE, R. H., KREIJVELD, R. J. M., HOEBINK, J., MARIN, G. B., Catalytic Automotive Pollutant Control IV 116 (1998) 389.

NIBBELKE, R. H., CAMPMAN, M. A. J., HOEBINK, J., MARIN, G. B., 1997, "Kinetic Study of the CO Oxidation over $Pt/\gamma-Al_2O_3$ and $Pt/Rh/CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ in the Presence of H_2O and CO_2 ", *Journal of Catalysis*, v. 171, pp. 358-373.

NORONHA, F.B., PINTO, J.C., MONTEIRO, J.L., LOBÃO, M.W., SANTOS, T.J., 1993, ESTIMA: Um Pacote Computacional para Estimacão de Parâmetros e Projeto de Experimentos, Relatório Técnico PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

NOVA, I., CASTOLDI, L., LIETTI, L., TRONCONI, E., FORZATTI, P., 2002, "On the dynamic behavior of "NO_x-storage/reduction" Pt-Ba/Al₂O₃ catalyst", *Catalysis Today*, v. 75, pp. 431-437.

NOVA, I., CASTOLDI, L., PRINETTO, F., DAL SANTO, V., LIETTI, L., TRONCONI, E., FORZATTI, P., GHIOTTI, G., PSARO, R., RECCHIA, S., 2004, "NO_x adsorption study over Pt-Ba/alumina catalysts: FT-IR and reactivity study", *Topics in Catalysis*, v. 30-31, pp. 181-186.

NOVA, I., CASTOLDI, L., LIETTI, L., TRONCONI, E., FORZATTI, P., PRINETTO, F., GHIOTTI, G., 2005, SAE Technical Paper, 01-1085.

NOVA, I., CASTOLDI, L., LIETTI, L., TRONCONI, E., FORZATTI, PRINETTO, P., GHIOTTI, G., 2004, "NO_x adsorption study over Pt-Ba/alumina catalysts: FT-IR and pulse experiments", *Journal of Catalysis*, v. 222, pp. 377-388.

NOVA, I., LIETTI, L., CASTOLDI, L., TRONCONI, E., FORZATTI, P., 2006, "New insights in the NO_x reduction mechanism with H₂ over Pt-Ba/ γ -Al₂O₃ lean NO_x trap catalysts under near-isothermal conditions", *Journal of Catalysis*, v. 239, pp. 244-254.

OH, S. H., 1990, "Effects of cerium addition on the CO-NO reaction kinetics over alumina-supported rhodium catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 124, pp. 477-487.

OH, S. H., FISHER, G. B., CARPENTER, J. E., GOODMAN, D. W., 1986, "Comparative kinetic studies of CO-O₂ and CO-NO reactions over single crystal and supported rhodium catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 100, pp. 360-376.

OKUMURA, K., NIWA, M., 2002, "Metal-Support Interaction which Controls the Oxidation State, Structure and Catalysis of Pd", *Catalysis Surveys From Japan*, v. 5, n. 2, pp. 121-126.

OLSSON, L., 2004, "Global Kinetic LNT Model". In: Proceeding of the Seventh DOE Crosscut Workshop on Lean Emissions Reduction Simulation (CLEERS).

OLSSON, L., BLINT, R. J., FRIDELL, E., 2005, "Global Kinetic Model for Lean NO_x Traps", *Industrial & Engineering Chemical Research*, v. 44, n. 9, pp. 3021-3032.

OLSSON, L., FRIDELL, E., 2002, "The Influence of Pt Oxide Formation and Pt Dispersion on the Reactions NO₂↔NO+1/2 O₂ over Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃", *Journal of Catalysis*, v. 210, pp. 340-353.

OLSSON, L., FRIDELL, E., SKOGLUNDH, M., ANDERSSON, B., 2002, "Mean field modeling of NO_x storage on Pt/BaO/Al₂O₃", *Catalysis Today*, v. 73, pp. 263–270.

OLSSON, L., JOZSA, P., NILSSON, M., JOBSON, E., 2007, "Fundamental studies of NO_x storage at low temperatures", *Topics in Catalysis*, v. 42-43, pp. 95-98.

OLSSON, L., PERSSON, H., FRIDELL, E., SKOGLUNDH, M., ANDERSSON, B., 2001, "A Kinetic Study of NO Oxidation and NO_x Storage on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 29, pp. 895–906.

OLSSON, L., WESTERBERG, B., PERSSON, H., FRIDELL, E., SKOGLUNDH, M., ANDERSSON, B., 1999, "A Kinetic Study of Oxygen Adsorption/Desorption and NO Oxidation over Pt/Al₂O₃ Catalysts", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, n.47, pp. 10433-10439.

OLSSON, L., ZHDANOV, V. P., KASEMO, B., 2003, "Role of steps in the NO–CO reaction on the (1 1 1) surface of noble metals", *Surface Science*, v. 529, pp. 338-348.

OLSSON, L.; PERSSON, H.; FRIDELL, E., 2001, "A Kinetic Study of NO Oxidation and NO_x Storage on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 29, pp. 6895-6906.

PANJA, C., SALIBA, N., KOEL, B. E., 1998, "Adsorption of methanol, ethanol and water on well-characterized Pt-Sn surface alloys", *Surface Science*, v. 395, n. 2-3, pp. 248-259.

PARK, J. W., YOO, Y. S., HAN, H., SEO, G., 2008, "Deactivation of barium oxide-based NO_x storage and reduction catalyst by hidrothermal treatment", *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 25, n. 2, pp. 239-244.

PARR, R. G., YANG, W., Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. New York: Oxford University Press, 1999.

PARVULESCU, V. I., GRANGE, P. DELMON, B., 1998, "Catalytic Removal of NO" *Catalysis Today*, v. 46, pp. 233–316.

PATTAS, K. N., STAMATELOS, A. M., PISTIKOPOULOS, P. K., KOLTSAKIS, G. C., KONSTANTINIDIS, P. A., VOLPI, E., LEVERONI, E., 1994, "Transient modeling of 3-way catalytic converters", SAE Paper 940934.

PIACENTINI, M., MACIEJEWSKI, M., BAIKER, A., 2005, "Pt-Ba/alumina NO_x storage-reduction catalysts: Influence of Ba loading on NO_x storage behavior", *Applied Catalysis B*, v. 60, pp. 265-275.

PIACENTINI, M., MACIEJEWSKI, M., BAIKER, A., 2005, "Pt-Ba/alumina NO_x storage-reduction catalysts: Effect of Ba-loading on build-up, stability and reactivity of Ba-containing phases", *Applied Catalysis B*, v. 59, pp. 187-195.

PIACENTINI, M., STROBEL, R., MACIEJEWSKI, M., PRATSINIS, S. E., BAIKER, A., 2006, "Flame-made Pt-Ba/Al₂O₃ catalysts: structural properties and behavior in lean-NO_x storage-reduction" *Journal of Catalysis*, v. 243, pp. 43-56.

PIACENTINI, M., MACIEJEWSKI, M., BAIKER, A., 2005, "Pt-Ba/alumina NO_x storage-reduction catalysts: Influence of Ba loading on NO_x storage behavior", *Applied Catalysis B*, v. 60, pp. 265-275.

PIACENTINI, M., MACIEJEWSKI, M., BAIKER, A., 2007, "NO_x storage-reduction behavior of Pt-Ba/MO₂ (MO₂ = SiO₂, CeO₂, ZrO₂) catalysts", *Applied Catalysis B*, v. 72, pp. 105-117.

PINTO, J. C., LOBÃO, M. W., ALBERTON, A. L., SCHWAAB, M., EMBIRUCU, M., de MELO, S. V., 2011, "Critical analysis of kinetic modeling procedures", *International Journal of Chemical Reaction Engineering*, v. 9, pp. A87.

POZDNYAKOV, D. V., FILMONOV, V. N., 1973, "Infrared study of molecular complexes arising from adsorption of NO and NO₂ on the surface of oxides", *Advances in Molecular Relaxation Processes*, v. 5, pp. 55-63.

PREVOT, G., HENRY, C. R., 2002, "Microkinetic Modeling of the CO + NO Reaction on Pd/MgO Particles", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n.47, pp. 12191-12197.

PRINETTO, F., GHIOTTI, G., NOVA, I., LIETTI, L., TRONCONI, E., FORZATTI, P., 2001, "FT-IR and TPD Investigation of the NO_x Storage Properties of BaO/Al₂O₃ and Pt-BaO/Al₂O₃ Catalysts", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 51, pp. 12732-12745.

PRINETTO, F., GHIOTTI, G., NOVA, I., CASTOLDI, L., LIETTI, L., TRONCONI, E., FORZATTI, P., 2003, "In situ FT-IR and reactivity study of NO_x storage over Pt-Ba/Al₂O₃ catalysts", *Physical Chemistry Chemistry Physics*, v. 5, pp. 4428-4434.

PRINETTO, F., MANZOLI, M., MORANDI, S., FROLA, F., GHIOTTI, G., CASTOLDI, L., LIETTI, L., FORZATTI, P., 2010, "Pt-K/Al₂O₃ NSR catalysts: Characterization of morphological, structural and surface properties", *J. Phys. Chem.*, v. 114, pp. 1127-1138.

RAJUMON, M. K., ROBERTS, M. W., WANG, F., WELLS, P. B., 1998, "Chemisorption of ethanol at Pt(111) and Pt(111)-O surfaces", *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions Articles*, v.94, n.24, pp. 3699-3703.

RATKOWSKY, A.D., 1990, Handbook of Nonlinear Regression Models. New York, Marcel Dekker.

REID; R. C., PRAUSNITZ; J. M. e POLLING, B. E., *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 1987.

RICKER, N.L., 1984, "Comparison of Methods for Nonlinear Parameter Estimation", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 23, pp. 283-286

RIEMER, T., SPIELBAUER, D., HUNGER, M., MEKHEMER, G. A. H., KNÖZINGER, H., 1994, "Superacid properties of sulfated zirconia as measured by Raman and ^1H MAS NMR spectroscopy", *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, v. 10, pp. 1181-1182.

RODRIGUES, F., JUSTE, L., POTVIN, C., TEMPERE, J. F., BLANCHARD, G., DJEGA-MARIADASSOU, G., 2001, " NO_x storage on barium-containing three-way catalyst in the presence of CO_2 ", *Catalysis Letters*, v. 72, pp. 59-64.

ROSENO, K. T. de CAMPOS, BALDANZA, M. A. S, CESAR, D. V., SCHMAL, M., 2009, " NO_x reduction by ethanol on Pd/Sulphated Zirconia", *Catalysis Letters*, v. 129, pp. 85-92.

SALGADO, A.L.S.M., 2000, Estudos dos Catalisadores de Paládio e Molibdênio Suportados em HZSM-5 na Eliminação do NO pelo Etanol, Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SAITO, Y., SHIMIZU, K., NOBUKAWA, T., SATSUMA, A., 2010, "Effect of Pt and Ba content on NO_x storage and reduction over Pt/Ba/ Al_2O_3 ", *Top. Catal.*, v. 52, pp. 584-590.

SANTOS, T.J., PINTO, J.C., 1998, "Taking variable correlation into consideration during parameter estimation", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 15, pp. 1-20.

SCHENK, C. R., MCDONALD, J., OLSON, B., 2001, "High-Efficiency NO_x and PM Exhaust Emission Control for Heavy-Duty On- Highway Diesel Engines", SAE Technical Paper Series, 2001-01-1351.

SCHLATTER, J. C., TAYLOR, K. C., 1977, "Platinum and palladium addition to supported rhodium catalysts for automotive emission control", *Journal of Catalysis*, v. 49, pp. 42-50.

SCHMAL M., "Cinetica e Reatores: Aplicação na Engenharia Química", 2010, Synergia, Rio de Janeiro.

SCHMICK, H.-D.; WASSMUTH, H.-W., 1982, "Adsorption, desorption and reaction kinetics of nitric oxide on a stepped Pd(111) surface", *Surface Science*, v. 123, pp. 471-490.

SCHMITZ, P. J., BAIRD, R. J., 2002, “NO and NO₂ Adsorption on Barium Oxide: Model Study of the Trapping Stage of NO_x Conversion via Lean NO_x Traps”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n. 16, pp. 4172-4180.

SCHNEIDER, W. F., 2004, “Qualitative Differences in the Adsorption Chemistry of Acidic (CO₂, SO_x) and Amphiphilic (NO_x) Species on the Alkaline Earth Oxides”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 1, pp. 273–282.

SCHNEIDER, W. F., HASS, K. C., MILETIC, M., GLAND, J. L., 2002, “Dramatic Cooperative Effects in Adsorption of NO_x on MgO(001)”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n. 30, pp. 7405–7413.

SCHNELLE, K. B., BROWN, C. A., Air Pollution Control Technology Handbook. Boca Raton, FL: CRC Press, 2002, pp. 241–255.

SCHOLE, C. M. L., GANGWALL, V. R., DE CROON, M. H. J. M., SCHOUTEN, J. C., 2007, “Model for NO_x storage/reduction in the presence of CO₂ on a Pt-Ba/Al₂O₃ catalyst”, *Journal of Catalysis*, v. 245, n.1, pp. 215-227.

SCHWAAB, M., 2005, Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SCHWAAB, M., BISCAIA JR., E.C., MONTEIRO, J.L., PINTO, J.C., 2008, “Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 1542-1552.

SCHWAAB, M., PINTO, J. C., 2007, “Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant”, *Chemical Engineering Science*, v. 62, pp. 2750-2764.

SCHWAAB, M., PINTO, J.C., 2007, Análise de Dados Experimentais I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros. Rio de Janeiro, E-Papers.

SCOTTI, A., NOVA, I., TRONCONI, E., 2004, “Kinetic Study of Lean NO_x Storage over the Pt-Ba/Al₂O₃ System”, *Industrial & Engineering Chemical Research*, v. 43, pp. 4522-4534.

SEDLMAIR, Ch., SESHAN, K., JENTYS, A., LERCHER, J. A., 2003, “Elementary steps of NO_x adsorption and surface reaction on a commercial storage-reduction catalyst”, *Journal of Catalysis*, v. 214, n.2, pp. 308-316.

SEINFELD, J. H., ATKINSON, R., BERGLUND, R. L., CHAMEIDES, W. L., COTTON, W. R., DEMERJIAN, K. L., ELSTON, J. L., FEHSENFELD, F., FINLAYSON-PITTS, B. J., HARRISS, R. C., KOLB, C. E., LIOY, P. J., LOGAN, J. A., PRATHER, M. J., RUSSELL, A., STEIGERWALD, B., Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution. Washington D.C.: National Academies Press, 1992.

SEMINARIO, J. M., POLITZER, P., Eds., *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*. Amsterdam, Elsevier, 1995.

SEXTON, B. A., RENDULIC, K. D., HUGHES, A. E., 1982, "Decomposition pathways of C₁-C₄ alcohols adsorbed on platinum (111)", *Surface Science*, v. 121, pp. 181-198.

SHAMIM, T., SHEN, H., SENGUPTA, S., SON, S., ADAMCZYK, A. A., 2002, "A Comprehensive Model to Predict Three-Way Catalytic Converter Performance", *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, v. 124, pp. 421-428.

SHARPE, R., BOWKER, M., "The adsorption and decomposition of NO on Pd(110)", *Surface Science*, v. 360, pp. 21-30.

SHELEF, M., GRAHAM, G. W., 1994, "Why Rhodium in Automotive Three-Way Catalysts?", *Catalysis Reviews Science and Engineering*, v. 36, pp. 433-457.

SHELEF, M., MCCABE, R. W., 2000, "Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next?", *Catalysis Today*, v. 62, pp. 35-50.

SHI, Y., EBERHART, R., 1998, "A modified particle swarm optimizer". In: Proc. Conference on Evolutionary Computation, Anchorage, Alaska, pp. 69-73.

SHIMIZU, K., SAITO, Y., NOBUKAWA, T., MIYOSHI, N., SATSUMA, A., 2008, "Effect of supports on formation and reduction rate of stored nitrates on NSR catalysts as investigated by in situ FT/IR", *Catalysis Today*, v. 139, pp. 24-28.

SHINJOH, H., MURAKAMI, H., FUJITANI, Y., 1987, in: 'Studies in *Surface Science and Catalysis*', ed. A. Crucq and A. Frennet, Elsevier, Amsterdam, v. 30, p. 187.

SIERA, J., COBDEN, P. D., TANAKA, K., NIEUWENHUYIS, B. E., 1991, "The NO-H₂ reaction over Pt(100) oscillatory behaviour of activity and selectivity" *Catalysis Letters*, v. 10, pp. 335-342.

SILVA, A.M., de FARIAS, A.M.D., COSTA, L.O.O., BARANDAS, A.P.M.G., MATTOS, L.V., FRAGA, M.A., NORONHA, F.B., 2008, "Partial oxidation and water-gas shift reaction in an integrated system for hydrogen production from ethanol", *Applied Catalysis A*, v. 334, pp. 179-186.

SINGH, H.; PRASAD, M.; SRIVASTAVA, R. D., 1980, "Metal Support Interactions in the Palladium Catalysed Decomposition of Fural to Furan", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 30, pp. 293-296.

SINGHBOPARAI, S. P., KING, D. A., Proceedings 4th International Conference of Solid Surfaces, v. 201, p. 403.

SRINIVASAN, R., DAVIS, B.H., 1992, "Influence of zirconium salt precursors on the crystal structures of zirconia", *Catalysis Letters*, v. 14, n. 2, pp. 165-170.

SRINIVASAN, R., LEVI, A.A., 1963, "Kinetics of the thermal isomerization of bicyclo[2.1.1]hexane", *Journal of the American Chemical Society*, v. 85, pp. 3363-3365.

STROBEL, R., KRUMEICH, F., PRATSINIS, S. E., BAIKER, A., 2006, "Flame-derived Pt/Ba/CexZr_{1-x}O₂: Influence of support on thermal deterioration and behavior as NO_x storage-reduction catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 243, pp. 229-238.

STROBEL, R., MÄDLER, L., PIACENTINI, M., MACIEJEWSKI, M., BAIKER, A., PRATSINIS, E., 2006, "Two-nozzle flame synthesis of Pt/Ba/Al₂O₃ for NO_x storage", *Chemical Materials*, v. 18, pp. 2532-2537.

STROBEL, R., PRATSINIS, S. E., BAIKER, A., 2005, "Flame-made Pd/La₂O₃/Al₂O₃ nanoparticles: thermal stability and catalytic behavior in methane combustion", *Journal of Materials Chemistry*, v. 15, pp. 605-610.

STROBEL, R., STARK, W. J., MÄDLER, L., PRATSINIS, S. E., BAIKER, A., 2003, "Flame-made platinum/alumina: structural properties and catalytic behaviour in enantioselective hydrogenation", *Journal of Catalysis*, v. 213, pp. 296-304.

SU, Y., AMIRIDIS, M. D., 2004, "In situ FTIR studies of the mechanism of NO_x storage and reduction on Pt/Ba/Al₂O₃ catalysts", *Catalysis Today*, v. 96, pp. 31-41.

SU, S.C., BELL, A.T., 1998, "A Study of the Structure of Vanadium Oxide Dispersed on Zirconia", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 36, pp. 7000-7007.

SUBRAMANIAM, B., VARMA, A., 1985, "Reaction kinetics on a commercial three-way catalyst: the carbon monoxide-nitrogen monoxide-oxygen-water system", *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 24, n. 4, pp. 512-516.

SUN, D., SCHNEIDER, W. F., ADAMS, J. B., SENGUPTA, D., 2004, "Molecular Origins of Selectivity in the Reduction of NO_x by NH₃", *Journal of Physical Chemistry A*, v. 108, n. 43, pp. 9365-9374.

SZAILER, T., KWAK, J. H., KIM, D. H., HANSON, J. C., PEDEN, C. H. F., SZANYI, J., 2006, "Reduction of stored NO_x on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃ catalysts with H₂ and CO", *Journal of Catalysis*, v. 239, pp. 51-64.

SZANYI, J., KWAK, J. H., HANSON, J., WANG, C. M., SZAILER, T., PEDEN, C. H. F., 2005, "Changing Morphology of BaO/Al₂O₃ during NO₂ Uptake and Release", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n.15, pp. 7339-7344.

SZANYI, J., KWAK, J. H., KIM, D. H., BURTON, S. D., PEDEN, C. H. F., 2005, "NO₂ Adsorption on BaO/Al₂O₃: The Nature of Nitrate Species", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n.1, pp. 27-29.

SZANYI, J., KWAK, J., KIM, D. H., WANG, X., CHIMENTAO, R., HANSON, J., EPLING, W., PEDEN, C. H. F., 2007, "Water-Induced Morphology Changes in BaO/ γ -

Al₂O₃ NO_x Storage Materials: an FTIR, TPD, and Time-Resolved Synchrotron XRD Study”, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 12, pp. 4678-4687.

SZWARC, A., 1996. Etanol e gasolina: impactos ambientais e na saúde – produção e uso. O álcool e a nova ordem econômica mundial. Frente parlamentar sucroalcooleira, Brasília.

TAKAHASHI, N., SHINJOH, H., IJIMA, T., SUZUKI, T., YAMAZAKI, K., YOKOTA, K., SUZUKI, H., MIYOSHI, N., MATSUMOTO, S. I., TANIZAWA, T., 1996, “The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst”, *Catalysis Today*, v. 27, pp. 63–69.

TAKASHI, H., AKIHIRO, T., HIROSHI, S., KYOICHI, S., 2000, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, v. 25, p. 1131.

TAKEUCHI, M., MATSUMOTO, S., 2004, “NO_x Storage-Reduction Catalysts for Gasoline Engines”, *Topics in Catalysis*, v. 28, pp. 151-156.

TONKYN, R. G., BARLOW, S. E., HOARD, J. W., 2003, “Reduction of NO_x in synthetic diesel exhaust via two-step plasma-catalysis treatment”, *Applied Catalysis B*, v. 40, n. 3, pp. 207–217.

TOOPS, T., SMITH, D., EPLING, W., PARKS, J., PARTRIDGE, W., 2005, “Quantified NO_x adsorption on Pt/K/Al₂O₃ and the effects of CO₂ and H₂O”, *Applied Catalysis B*, v. 58, pp. 255-264.

TOOPS, T., SMITH, D., PARTRIDGE, W., EPLING, W., PARKS, J., In: Proceedings of the Third Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute; 2003.

TÖRNCRONA, A., SKOGLUNDH, M., THORMÄHLEN, P., *et al.*, 1997, “Low temperature catalytic activity of cobalt oxide and ceria promoted Pt and Pd: influence of pretreatment and gas composition”, *Applied Catalysis B*, v. 14, pp. 131-145

TRUNG, Q. L., MACKAY, D., HIRATA, A., TRASS, O., 1975, “A shock tube study of the thermal decomposition of nitric oxide”, *Combustion Science and Technology*, v. 10, pp. 155-162.

TSAI, W., VAJO, J. J., WEINBERG, W. H., 1985, “Mechanistic Details of the Heterogeneous Decomposition of Ammonia on Platinum” *Journal of Physical Chemistry*, v. 89, pp. 4926-4932.

TSINOGLOU, D. N., KOLTSAKIS, G. C., JONES, J. C. P., 2002, “Oxygen Storage Modeling in Three-Way Catalytic Converters”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, pp. 1152-1165.

TUREK, W., PLIS, A., DA COSTA, P. KRZTON, A., 2010, “Investigation of oxide catalysts activity in the NO_x neutralization with organic reductants”, *Appl. Surf. Sci.*, v. 256, pp. 5572-5575.

TUTTLES, U., SCHMEISSER, V., EIGENBERGER, G., 2004, “A New Simulation Model for NO_x Storage Catalyst Dynamics”, *Topics in Catalysis*, v. 30–31, pp. 187-192.

- UEDA, A., HARUTA, A., 1999, "Nitric oxide reduction with hydrogen, carbon monoxide and hydrocarbons over gold catalysts" *Gold Bulletin*, v.32, n. 1, pp. 3-11.
- UY, D., O'NEILL, A. E., LI, J., WATKINS, W. L. H., 2004, "UV and Visible Raman Study of Thermal Deactivation in a NO_x Storage Catalyst" *Catalysis Letters*, v. 95, pp. 191-201.
- VENEZIA, A. M., LIOTTA, I. F., DEGANELLO, G., 1999, "IR and XPS Study of NO and CO Interaction with Palladium Catalysts Supported on Aluminosilicates" *Langmuir*, v. 15, pp. 1176-1181.
- VESECKY, S. M., PAUL, J., GOODMAN, D. W., 1996, "Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Methane over Pd(110)", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 100, pp. 15242-15246.
- VESECKY, S.M., RAINER, D.R., GOODMAN, D.W., 1996, "Basis for the structure sensitivity of the CO+NO reaction on palladium", *Journal of Vacuum Science and Technology*, v. 14, n. 3, pp. 1457-1463.
- VESSELLI, E., COSLOVICH, G., COMELLI, G., ROSEI, R., 2005, "Modelling of ethanol decomposition on Pt(111): a comparison with experiment and density functional theory" *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 17, pp. 6139-6148.
- VIEIRA, F. T., 2008, Redução de NO_x por etanol em catalisador Pd-Ba/ZrO₂, Dissertação de M. Sc., PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- VIJAY, R., LAUTERBACH, J., RIVERA-JIMENEZ, S. M., ROGERS, W. B., FEIST, B. J., SNIVELY, C. M., LAUTERBACH, J., 2005, "Noble metal free NO_x storage catalysts using cobalt discovered via high-throughput experimentation", *Catalysis Communications*, v. 6, pp. 167-171.
- VOLTZ, S. E., MORGAN, C. R., LIEDERMAN, D., JACOB, S. M., 1973, "Kinetic Study of Carbon Monoxide and Propylene Oxidation on Platinum Catalysts", *Industrial & Engineering Chemical Product Research and Development*, v. 12, n. 4, pp. 294-301.
- WANG, X., SPIVEY, J. J., LAMB, H. H., 2005, "NO decomposition over a Pd/MgO catalyst prepared from [Pd(acac)₂]", *Applied Catalysis B*, v. 56, pp. 261-268.
- WEISS, M. A., HEYWOOD, J. B., DRAKE, E. M., SCHAFER, A., AUYEUNG, F. F., On the Road in 2020: A Life-Cycle Assessment of New Automobile Technologies Report. MIT EL 00-003. MIT, Energy Laboratory Report, 2000.
- WESTERBERG, B., FRIDELL, E., 2001, "A transient FTIR study of species formed during NO_x storage in the Pt/BaO/Al₂O₃ system", *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 165, n. 1-2, pp. 249-263.
- WOOD, S. C., 1994, "Select the right NO_x control technology", *Chemical Engineering Processes*, v. 90, pp. 32-38.

YADAV, J. S., GODDARD, J. D., 1986, "Methoxycarbene and methylhydroxycarbene: Energies, structures, vibrational frequencies, and unimolecular reactivities", *Journal of Chemical Physics*, v. 85, pp. 3975-3984.

YANAGISAWA, S., TSUNEDA, T., HIRAO, K., MATSUZAKI, Y., 2005, "Theoretical investigation of adsorption of organic molecules onto Fe(110) surface", *Journal of Molecular Structure*, v. 716, pp. 45-60.
www.comciencia.br, acessada em 23 de julho de 2009.

www.ibama.gov.br/proconve/home.htm, Abril 2005.

www.ibama.gov.br/proconve/login.php, acessada em 23 de julho de 2009.

webbok.nist.gov.chemistry, acessada em 19 de junho de 2009.

YAMAGUCHI, T., NAKANO, Y., TANABE, K., 1978, "Infrared Study of Surface Hydroxyl Groups on Zirconium Oxide", *Bulletin of Chemical Society of Japan*, v. 51, n. 9, pp. 2482-2487.

YAMAZAKI, K., SUZUKI, T., TAKAHASHI, N., KOKOTA, K., SUGIURA, M., 2001, "Effect of the addition of transition metals to Pt/Ba/Al₂O₃ catalyst on the NO_x storage-reduction catalysis under oxidizing conditions in the presence of SO₂", *Applied Catalysis B*, v. 30, pp. 459-468.

YAZAWA, Y., TAKAGI, N., YOSHIDA, H., KOMAI, S., SATSUMA, A., TANAKA, T., YOSHIDA, S., HATTORI, T., 2002, "The support effect on propane combustion over platinum catalyst: control of the oxidation-resistance of platinum by the acid strength of support materials", *Applied Catalysis A*, v. 233, pp. 103-112.

YAZAWA, Y., YOSHIDA, H., TAKAGI, N., KOMAI, S-I, SATSUMA, A., HATTORI, T., 1998, "Oxidation state of palladium as a factor controlling catalytic activity of Pd/SiO₂-Al₂O₃ in propane combustion", *Applied Catalysis B*, v. 19, pp 261-266.

YEE, A., MORRISON, S.J., IDRIS, H., 2000, "The reactions of ethanol over M/CeO₂ catalysts: Evidence of carbon-carbon bond dissociation at low temperatures over Rh/CeO₂", *Catalysis Today*, v. 63, pp. 327-335.

YEOM, Y., LI, M. SACHTLER, W., WEITZ, E., 2010, "Studies of the mechanisms for NO_x reduction with oxygens additive", *ACS Nat. Book of Abst.*

XIE, S.; WANG, J.; HE, H., 2006, "Poisoning effect of sulphate on the selective catalytic reduction of NO_x by C₃H₆ over Ag-Pd/Al₂O₃." *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 266, pp. 166-172.

ZELDOVICH, Y. A., 1947, *Acta Physycs USSR*, v. 21, n. 4, pp. 557-628.

ZAOQIONG, L., ANDERSON, J. A., 2004, "Influence of reductant on the regeneration of SO₂-poisoned Pt/Ba/Al₂O₃ NO_x storage and reduction catalyst", *Journal of Catalysis*, v. 228, pp. 243-253.

ZHDANOV, V. P., KASEMO, B., 2000, "Simulation of the Kinetics of Oxidation of Saturated Hydrocarbons on Pt", *Journal of Catalysis*, v. 195, pp. 46-50.

ZVEREV, P. G., BASIEV, T. T., OSIKO, V. V., KULKOV, A. M., OITSEKHOVSKII, V. N., YAKOBSON, V. E., 1999, "Physical, chemical and optical properties of barium nitrate Raman crystal", *Optical Materials*, v. 11, pp. 315-334.

APÊNDICE A – PERFIS DE DESSORÇÃO APÓS ADSORÇÃO DE ETANOL

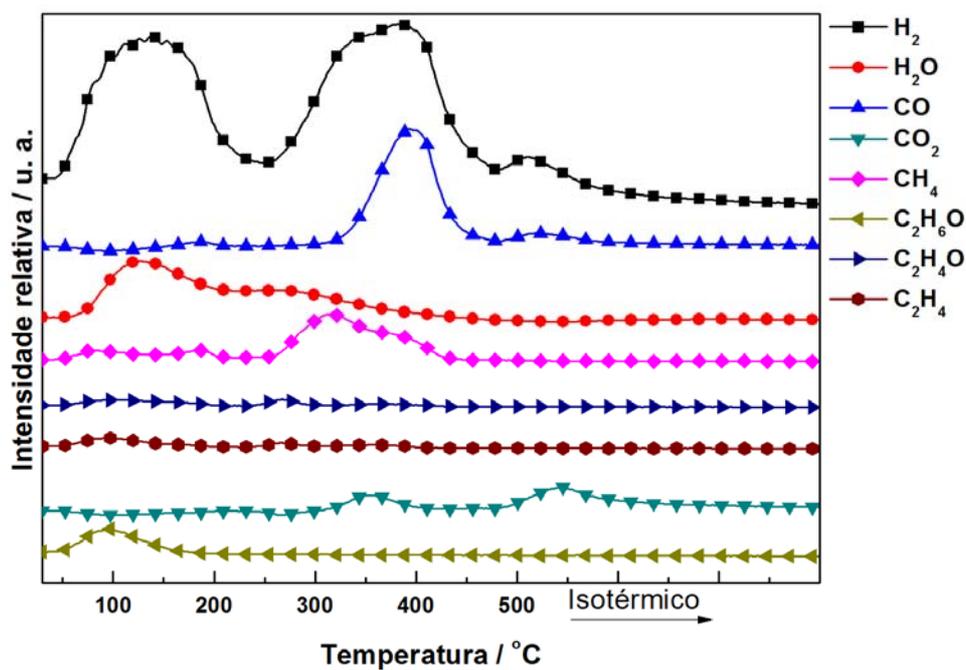


Figura A 1 – Perfil de dessorção após adsorção de etanol da amostra 1Pd-16Ba

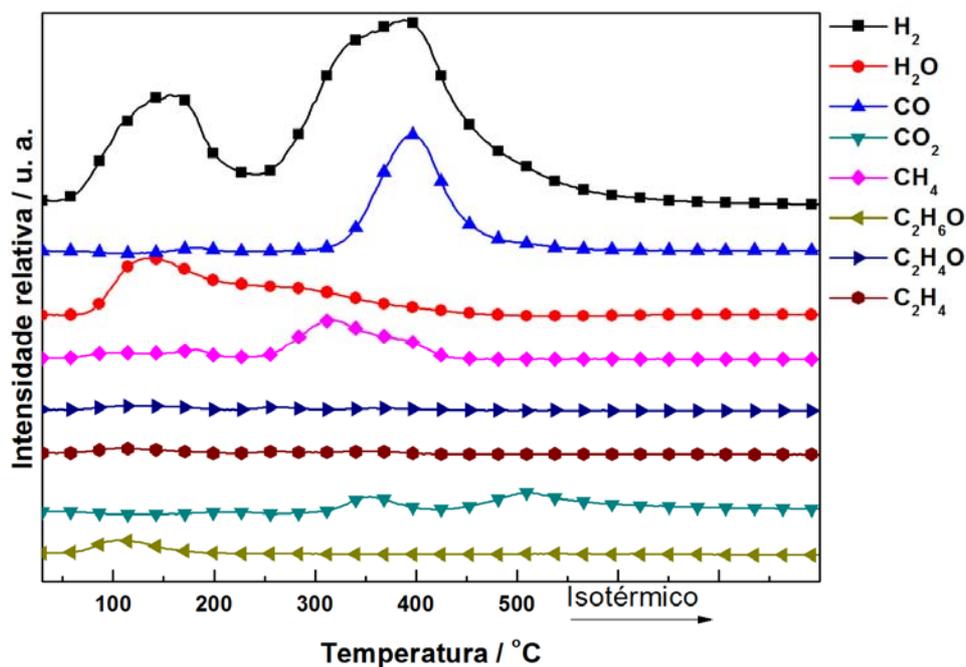


Figura A 2 – Perfil de dessorção após adsorção de etanol da amostra 1Pd-23Ba

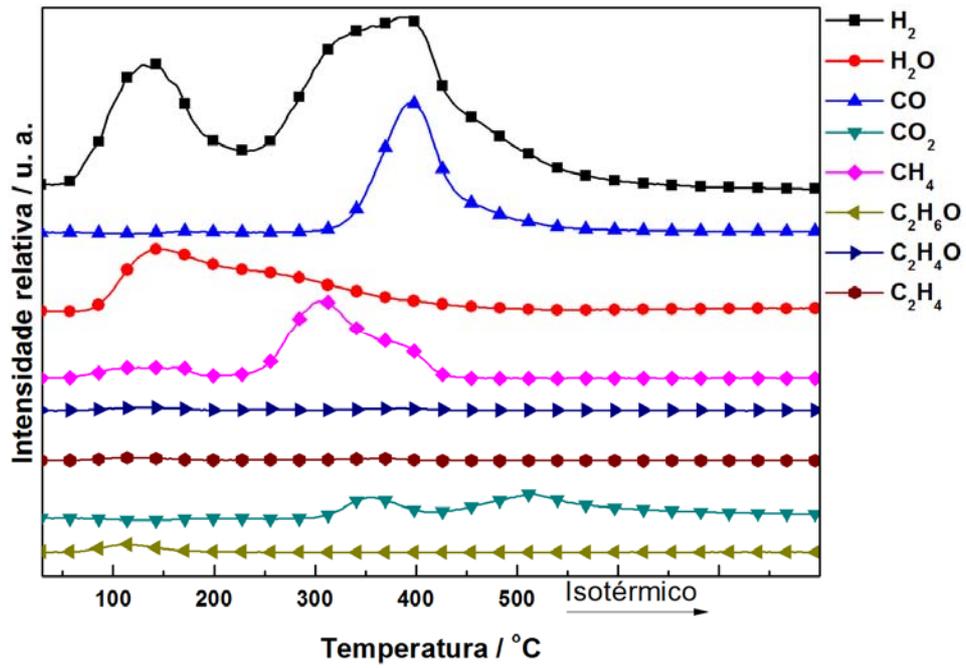


Figura A 3 – Perfil de dessorção após adsorção de etanol da amostra 1,5Pd-9Ba

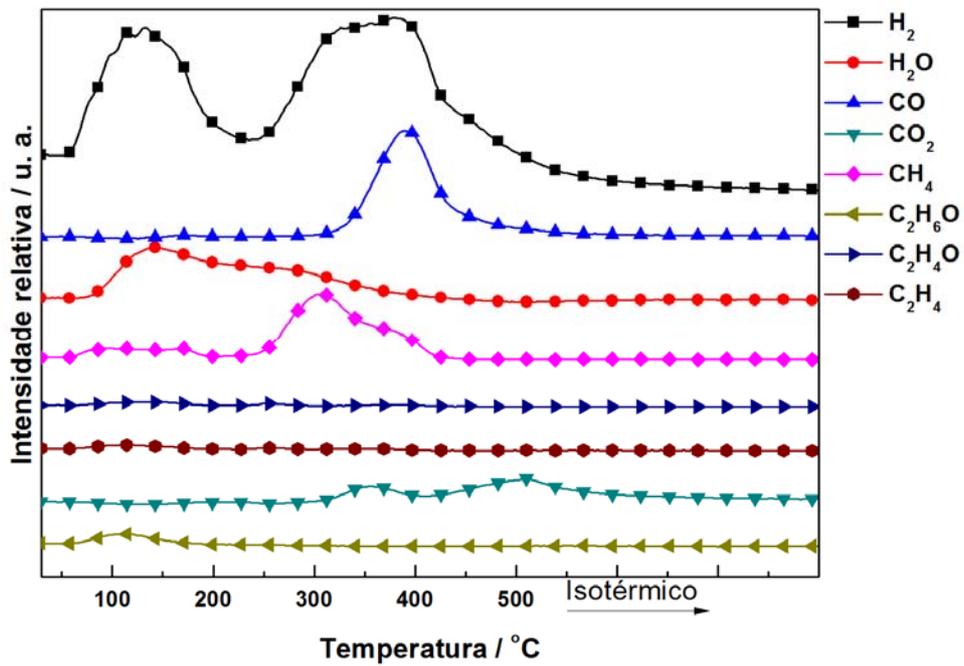


Figura A 4 – Perfil de dessorção após adsorção de etanol da amostra 1,5Pd-16Ba

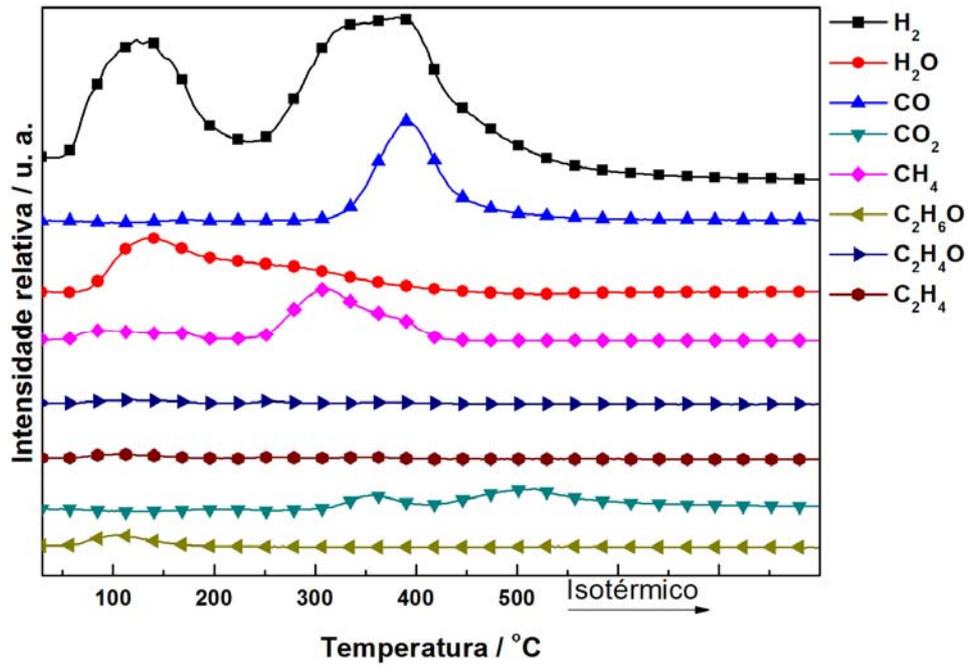


Figura A 5 – Perfil de dessorção após adsorção de etanol da amostra 1,5Pd-23Ba

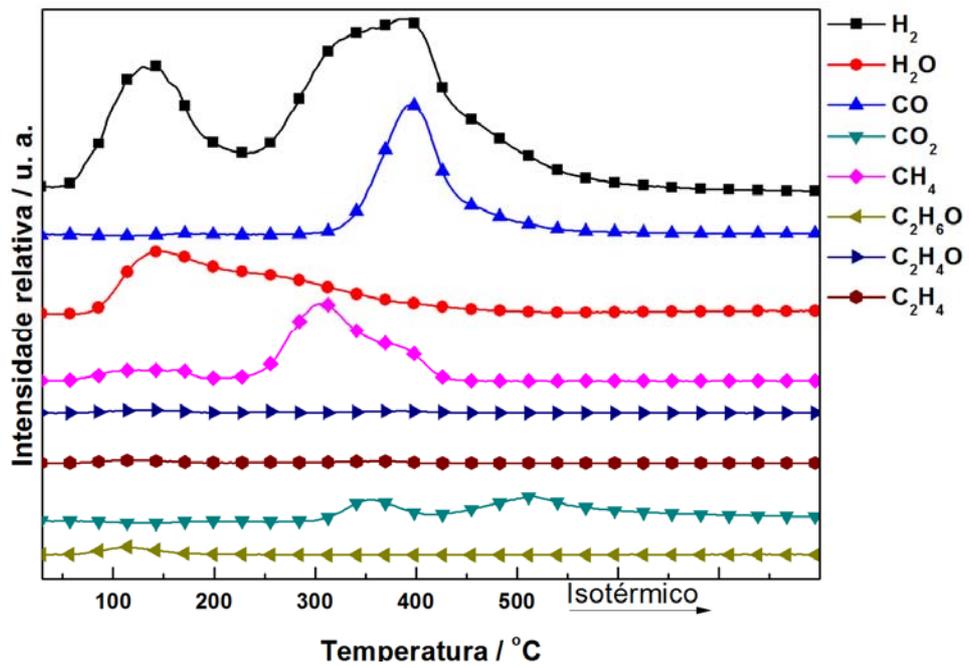


Figura A 6 – Perfil de dessorção após adsorção de etanol da amostra 2Pd-9Ba

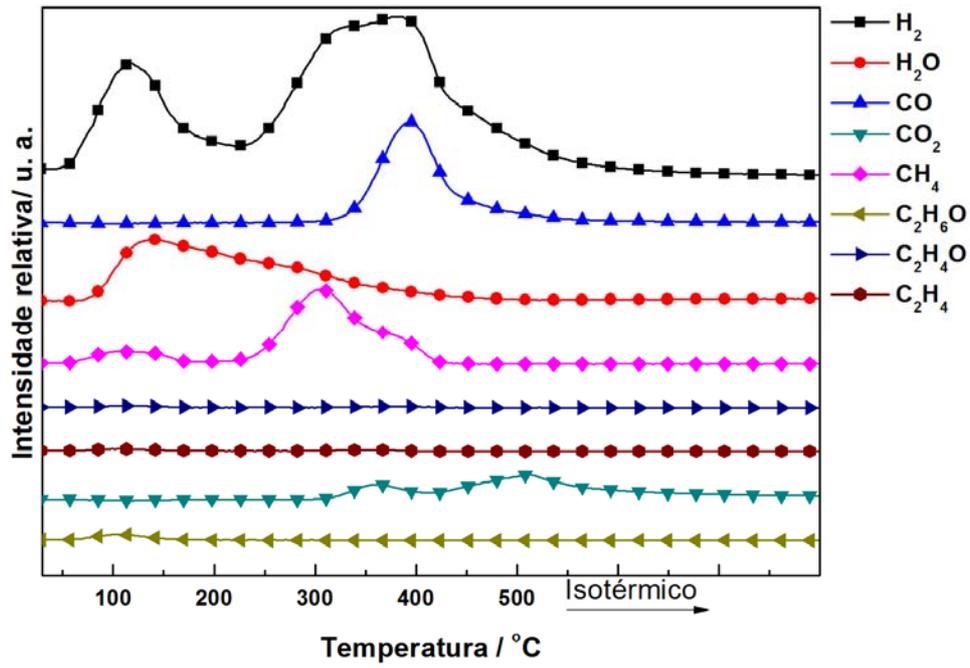


Figura A 7 – Perfil de dessorção após adsorção de etanol da amostra 2Pd-16Ba

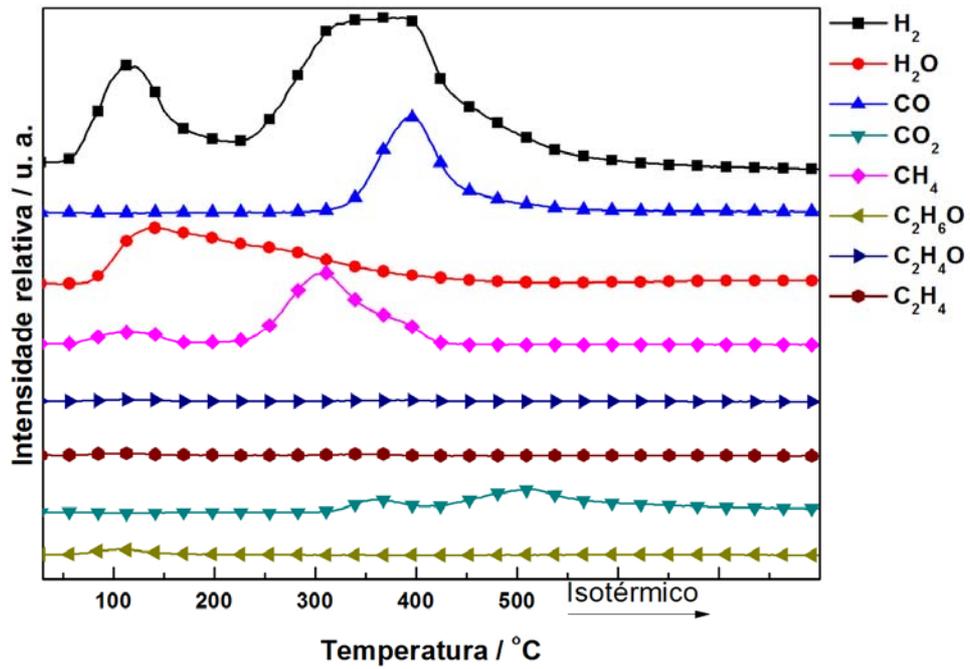


Figura A 8 – Perfil de dessorção após adsorção de etanol da amostra 2Pd-23Ba

APÊNDICE B – INCERTEZAS DAS FRAÇÕES MOLARES DE CADA COMPONENTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS CARGAS C2 E C3.

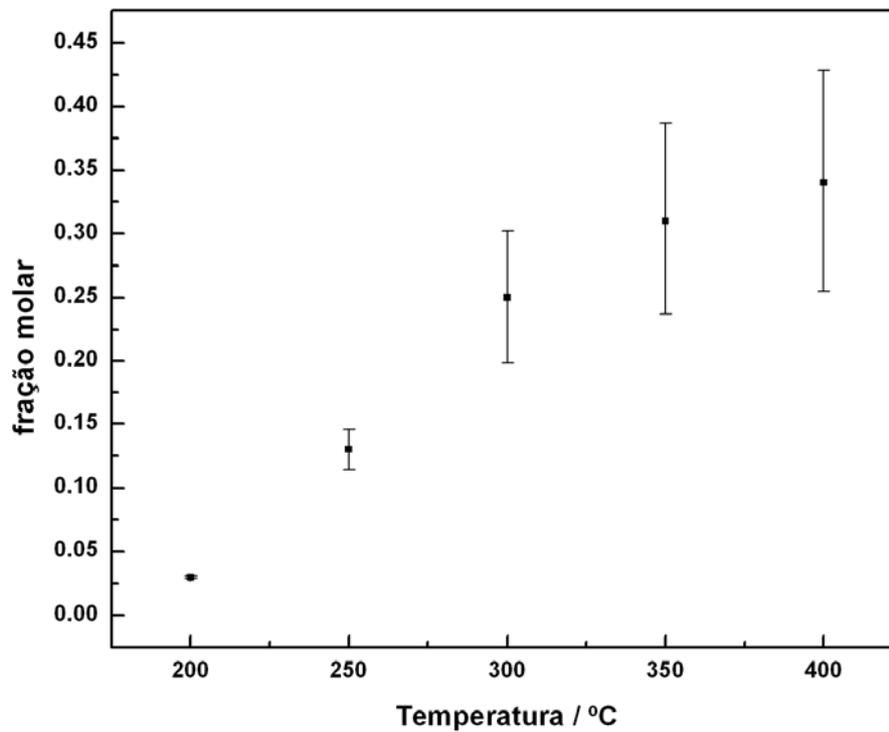


Figura B 1 – Incertezas da fração molar do N₂ em função da temperatura para a carga C3

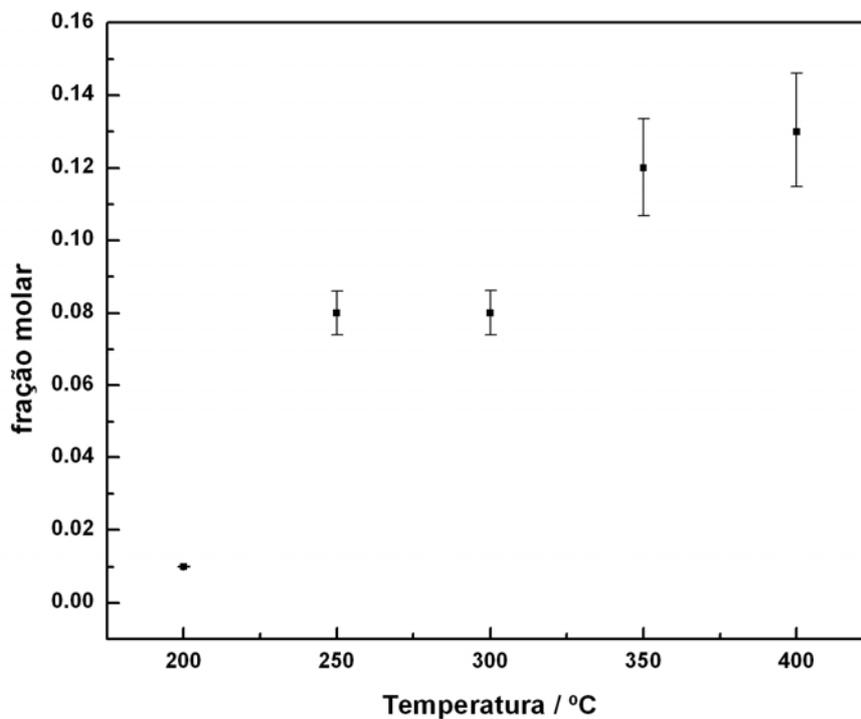


Figura B 2 – Incertezas da fração molar do N₂ em função da temperatura para a carga C2

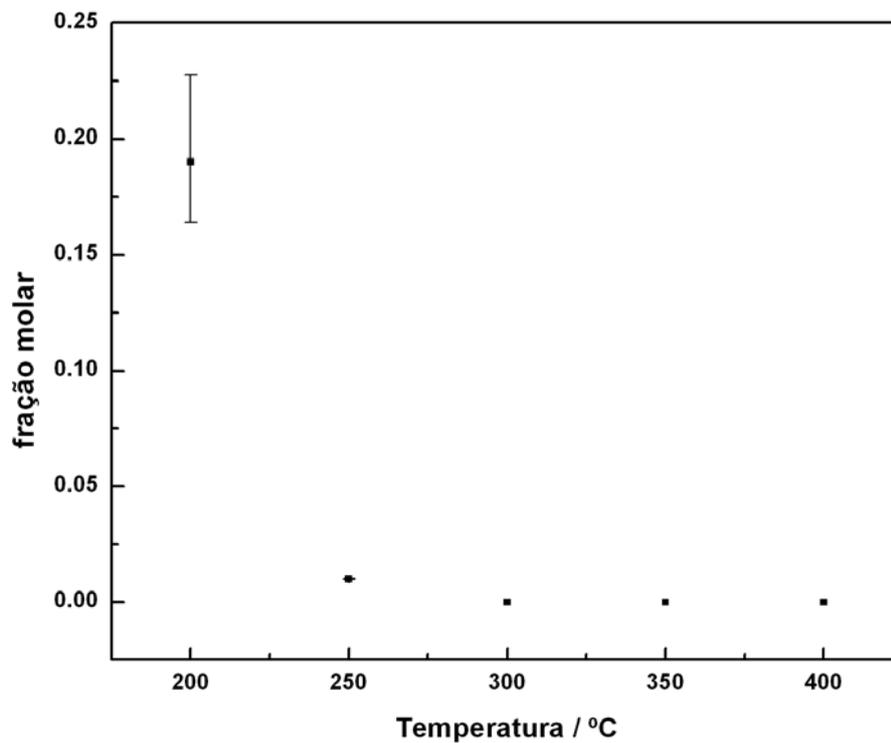


Figura B 3 – Incertezas da fração molar do NO em função da temperatura para a carga C3

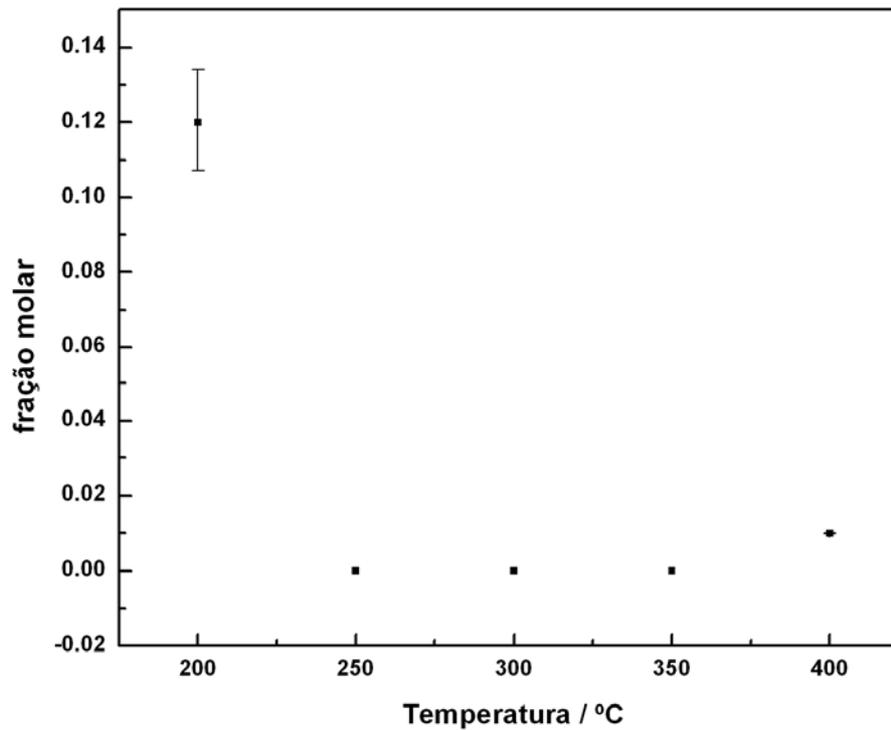


Figura B 4 – Incertezas da fração molar do NO em função da temperatura para a carga C2

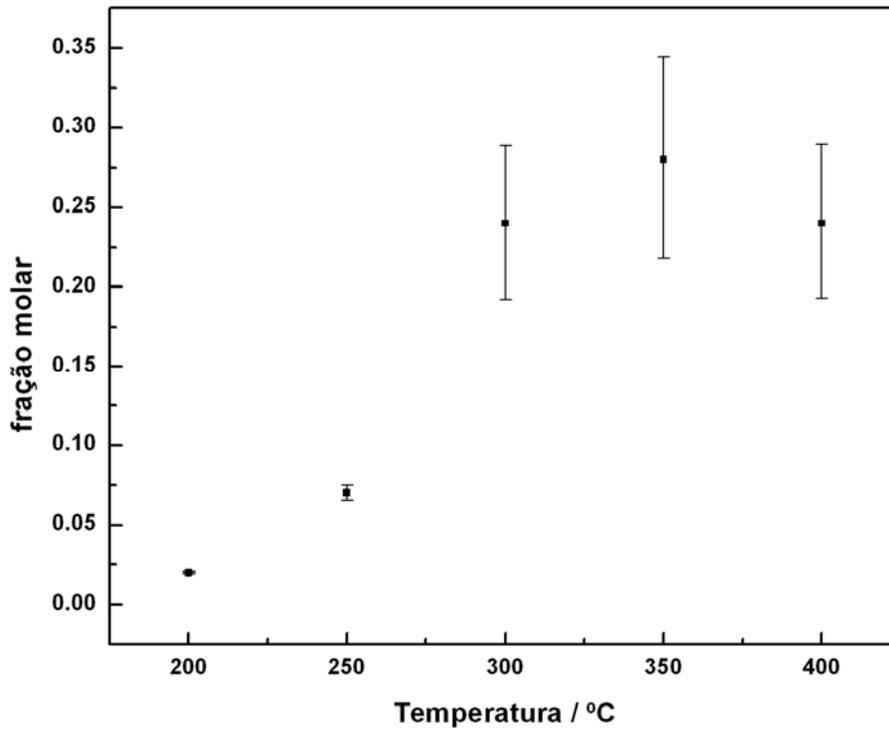


Figura B 5 – Incertezas da fração molar do CH₄ em função da temperatura para a carga C3

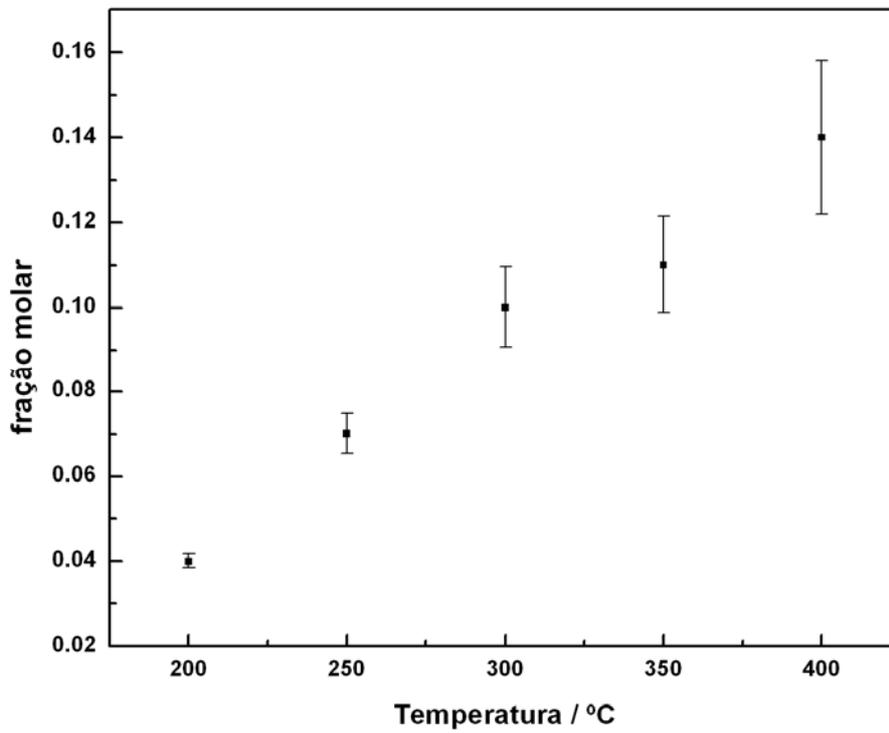


Figura B 6 – Incertezas da fração molar do CH₄ em função da temperatura para a carga C2

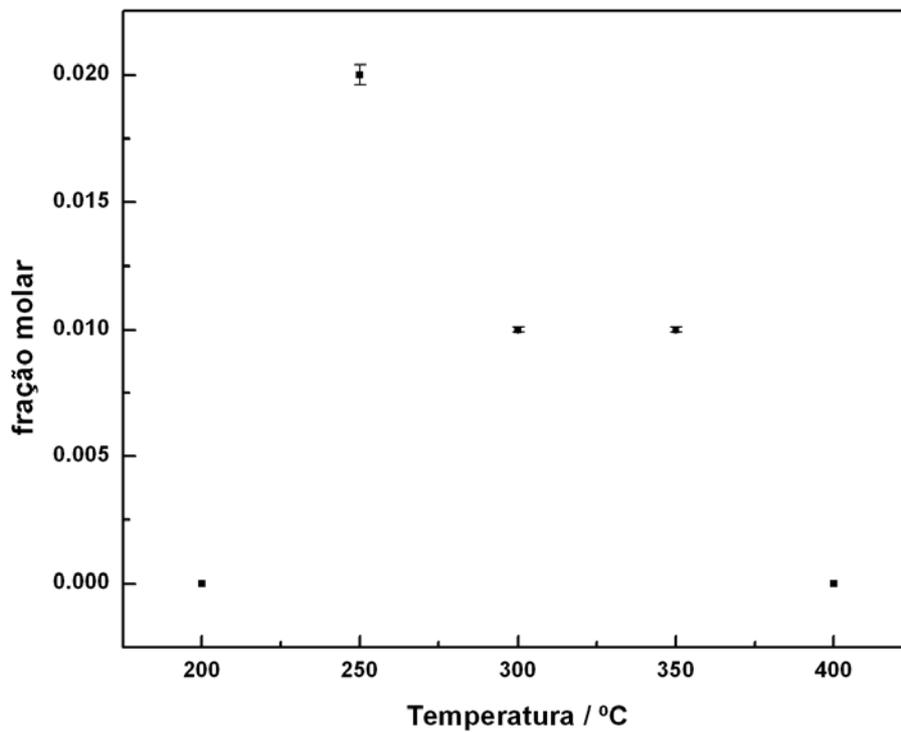


Figura B 7 – Incertezas da fração molar do CO em função da temperatura para a carga C3

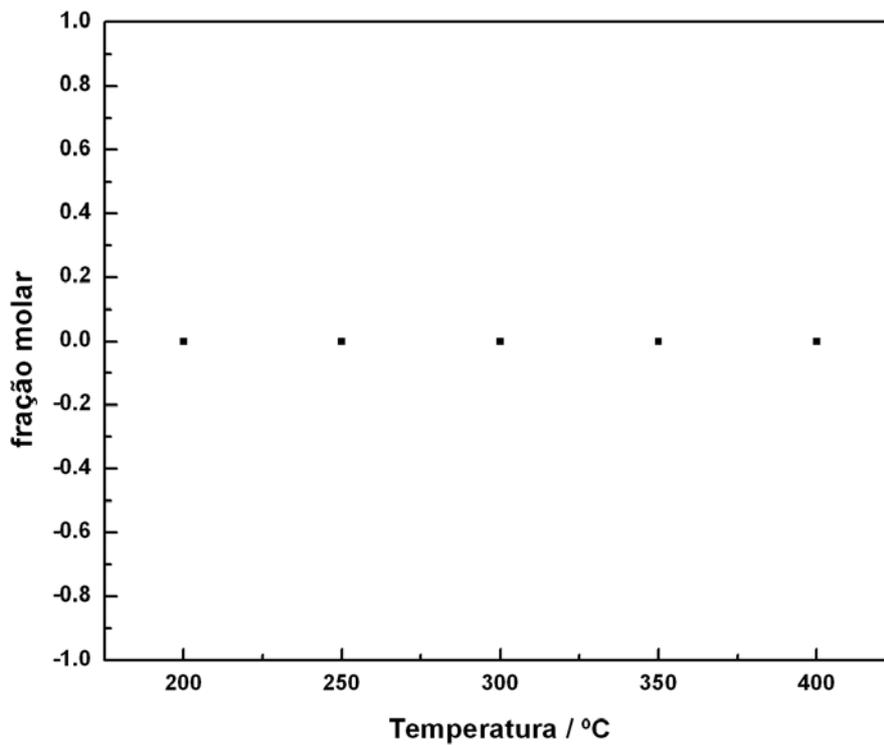


Figura B 8 – Incertezas da fração molar do CO em função da temperatura para a carga C2

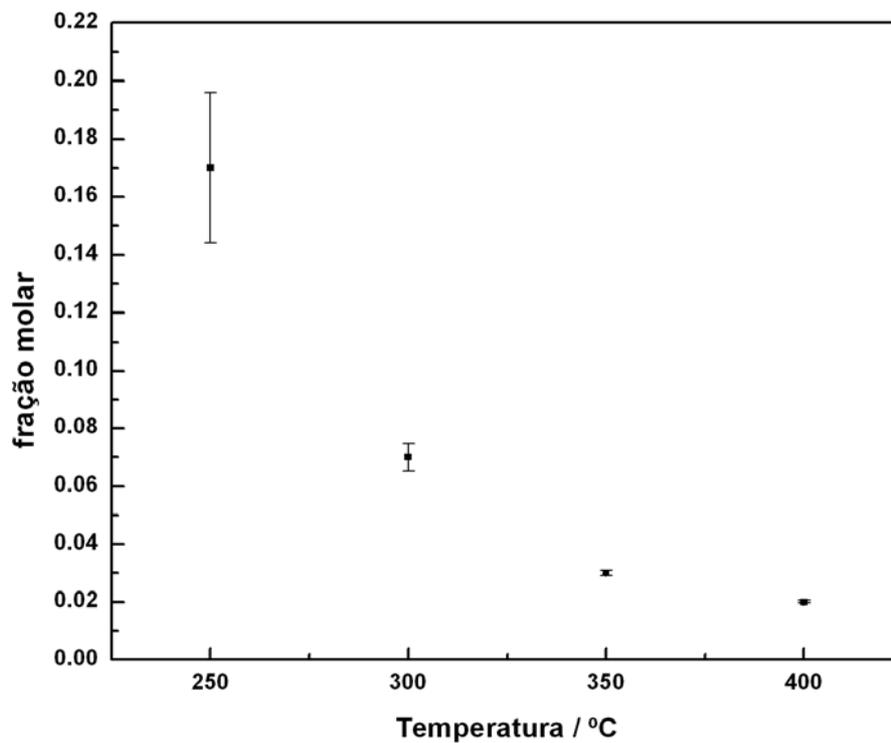


Figura B 9 – Incertezas da fração molar do N₂O em função da temperatura para a carga C3

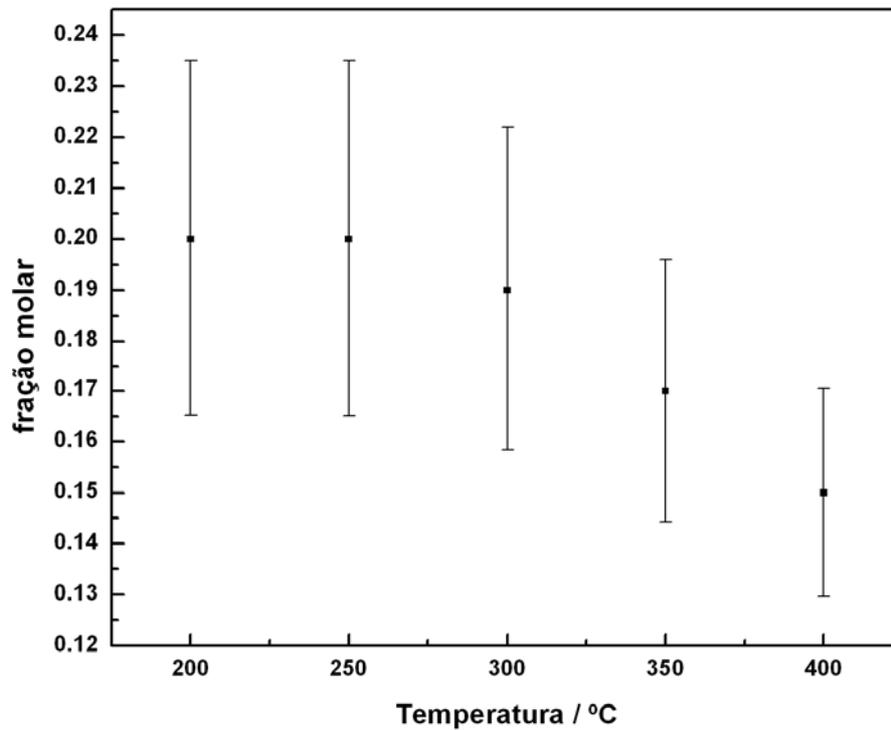


Figura B 10 – Incertezas da fração molar do N₂O em função da temperatura para a carga C2

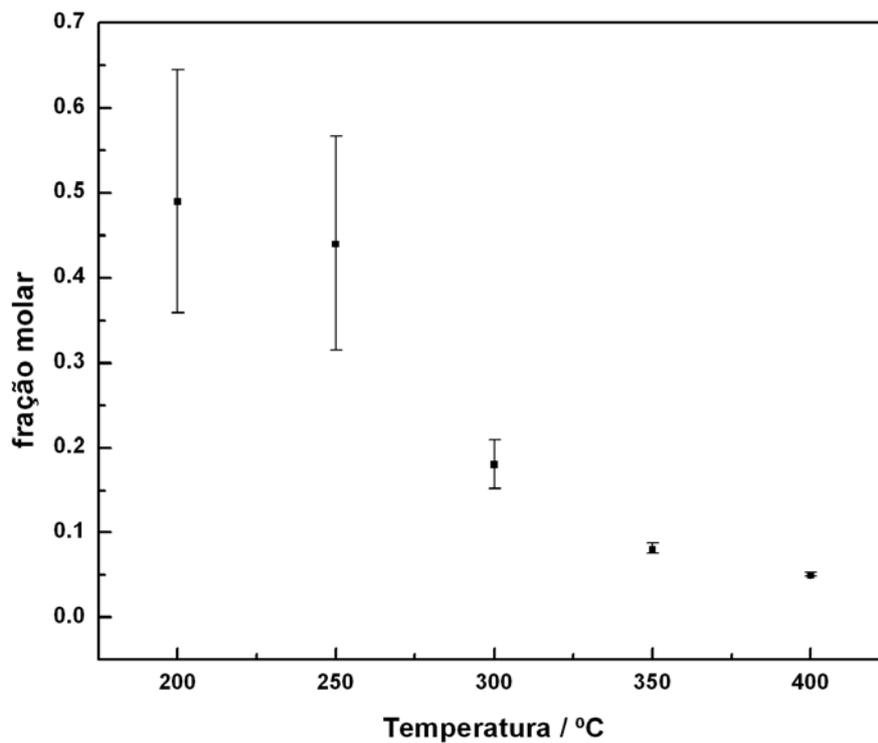


Figura B 11 – Incertezas da fração molar do C_2H_4 em função da temperatura para a carga C3

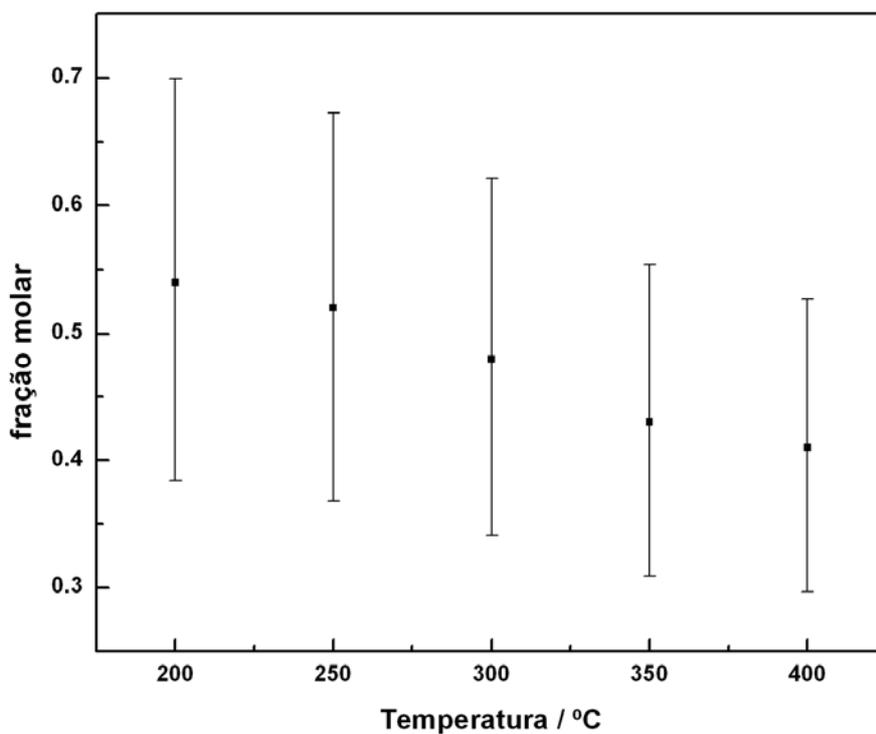


Figura B 12 – Incertezas da fração molar do C_2H_4 em função da temperatura para a carga C2

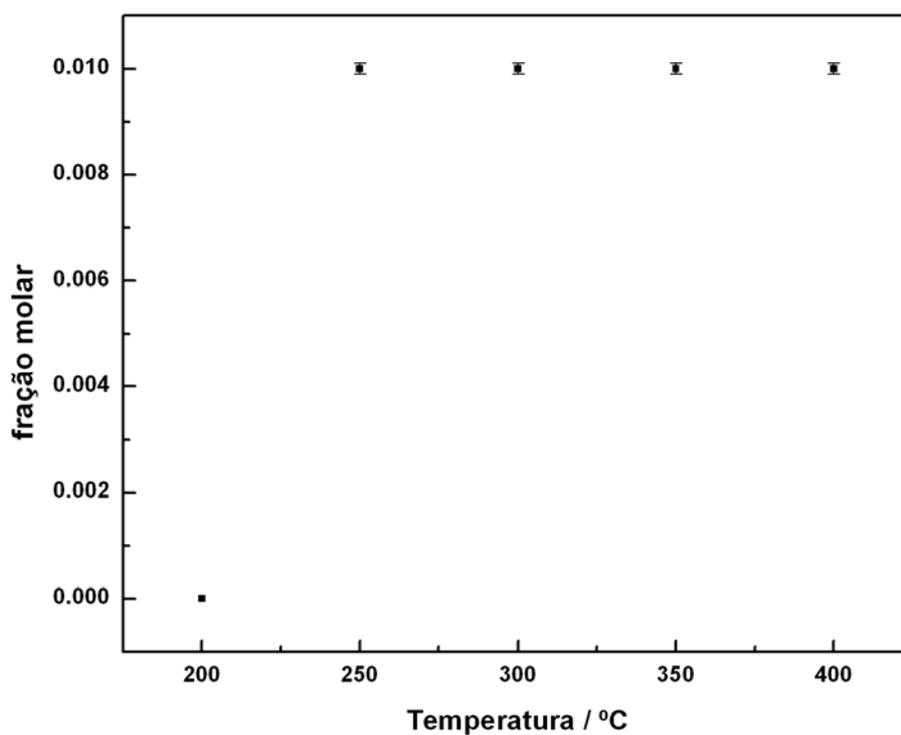


Figura B 13 – Incertezas da fração molar do C_2H_4O em função da temperatura para a carga C3

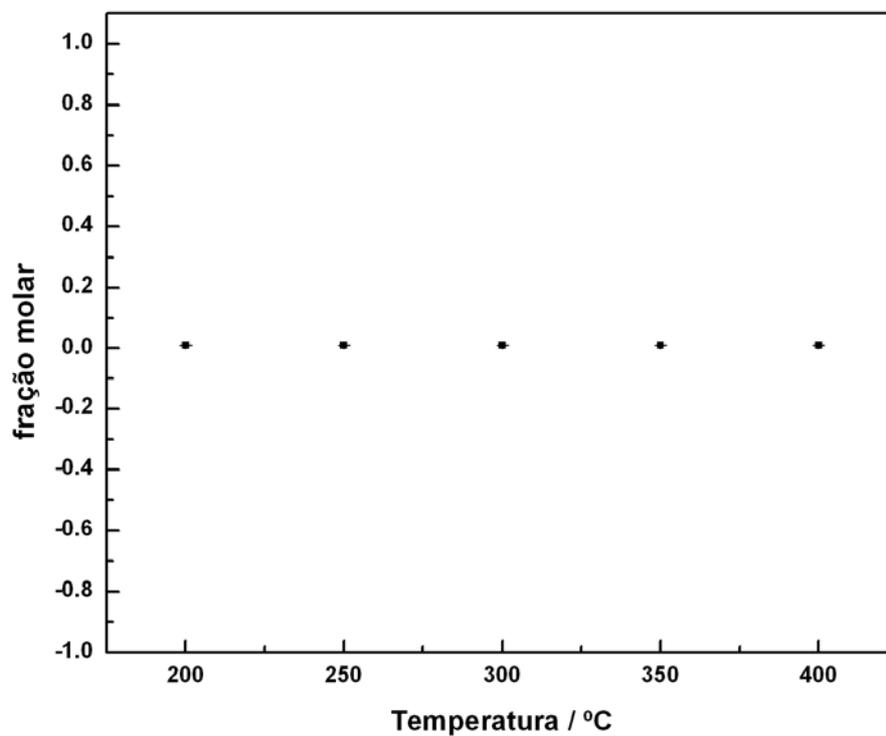


Figura B 14 – Incertezas da fração molar do C_2H_4O em função da temperatura para a carga C2

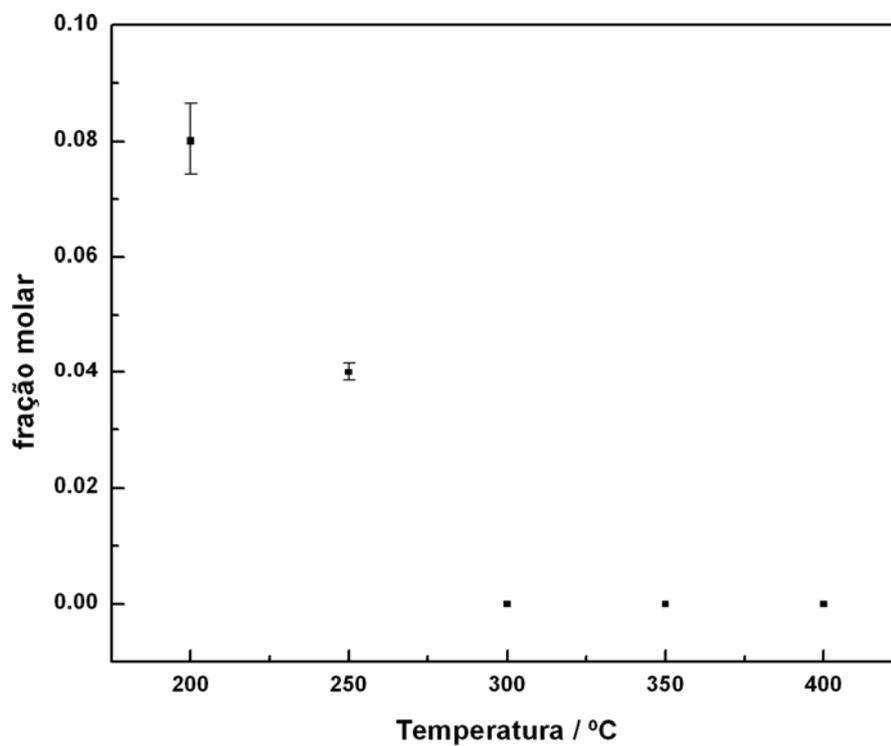


Figura B 15 – Incertezas da fração molar do C_2H_6O em função da temperatura para a carga C3

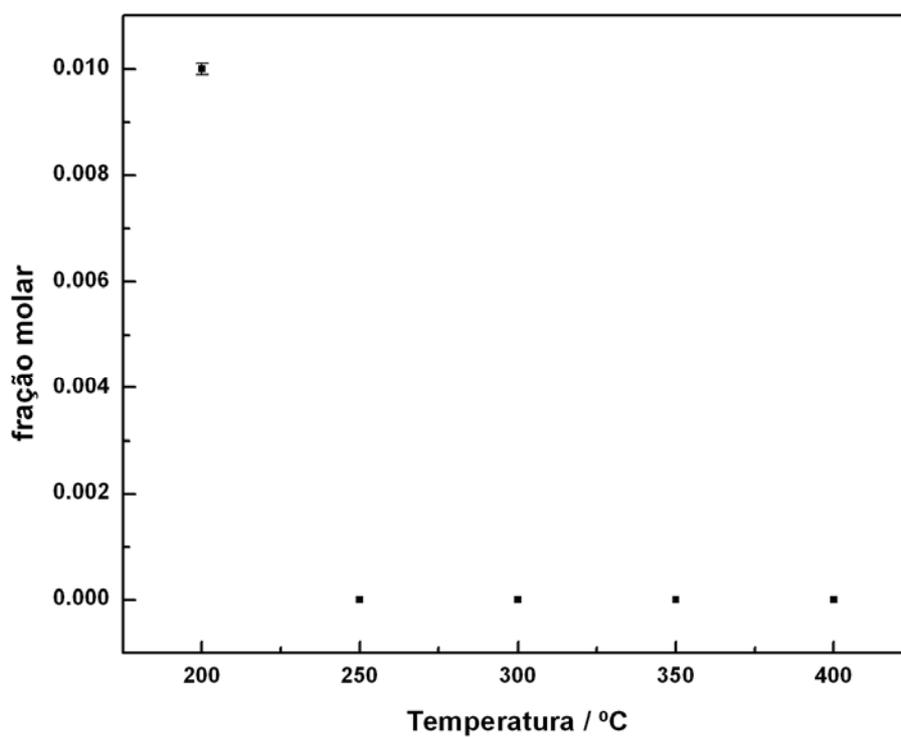


Figura B 16 – Incertezas da fração molar do C_2H_6O em função da temperatura para a carga C2

APÊNDICE C – DADOS DE FRAÇÃO MOLAR PARA OS AJUSTES DE AVANÇOS DE REAÇÃO

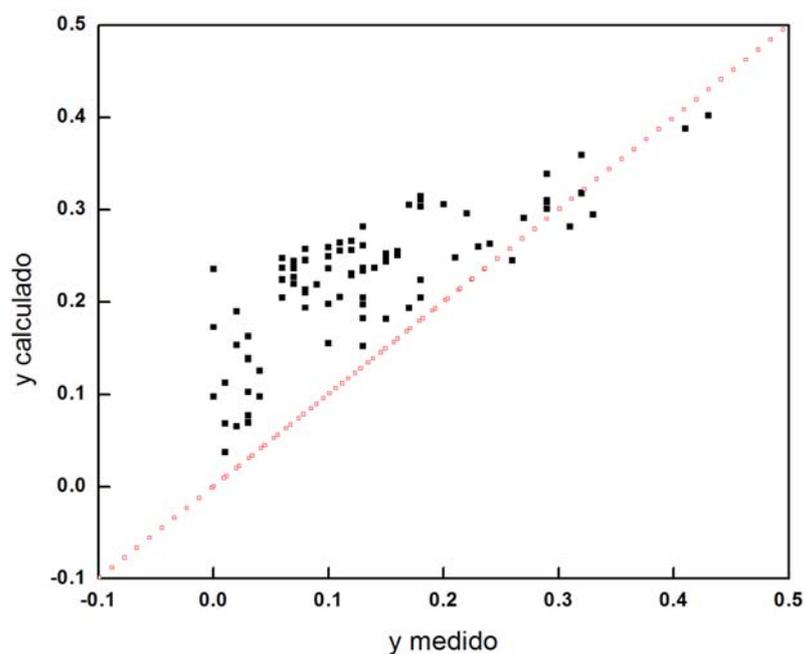


Figura C 1– Valores experimentais e preditos do N₂ para o sistema 1

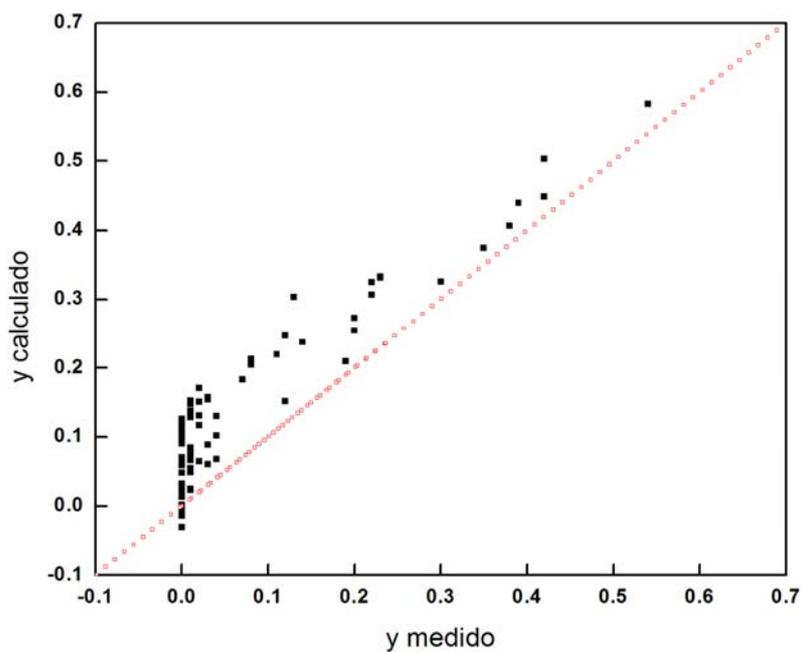


Figura C 2 – Valores experimentais e preditos do NO para o sistema 1

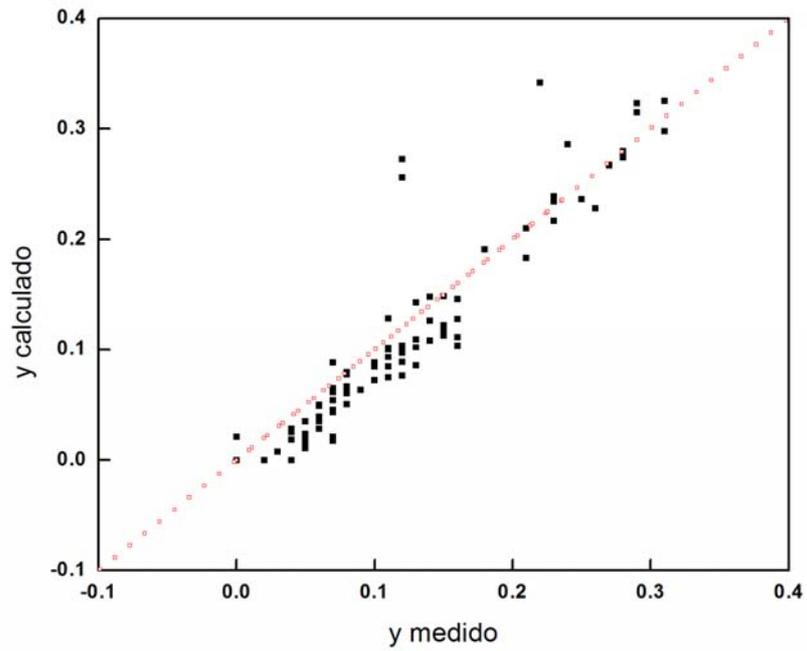


Figura C 3 – Valores experimentais e preditos do CH₄ para o sistema 1

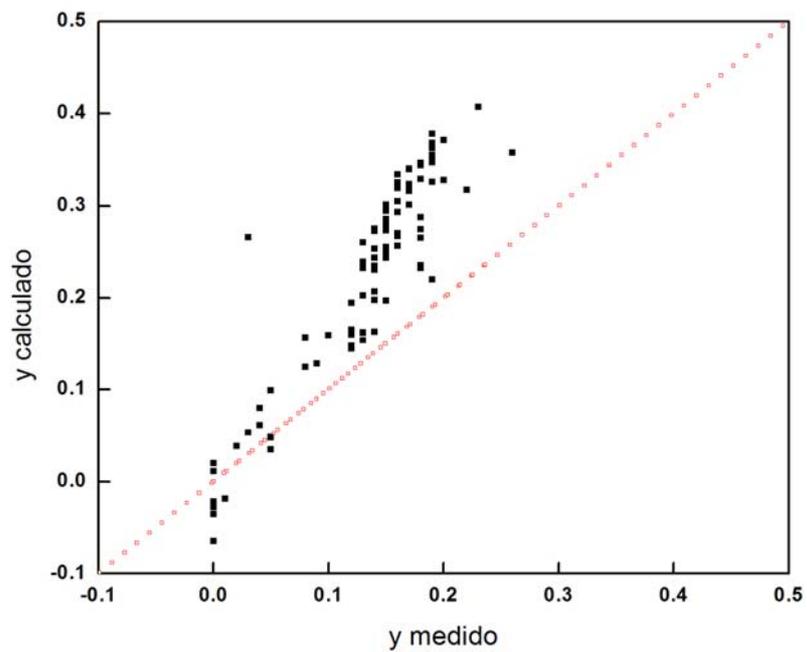


Figura C 4 – Valores experimentais e preditos do N₂O para o sistema 1

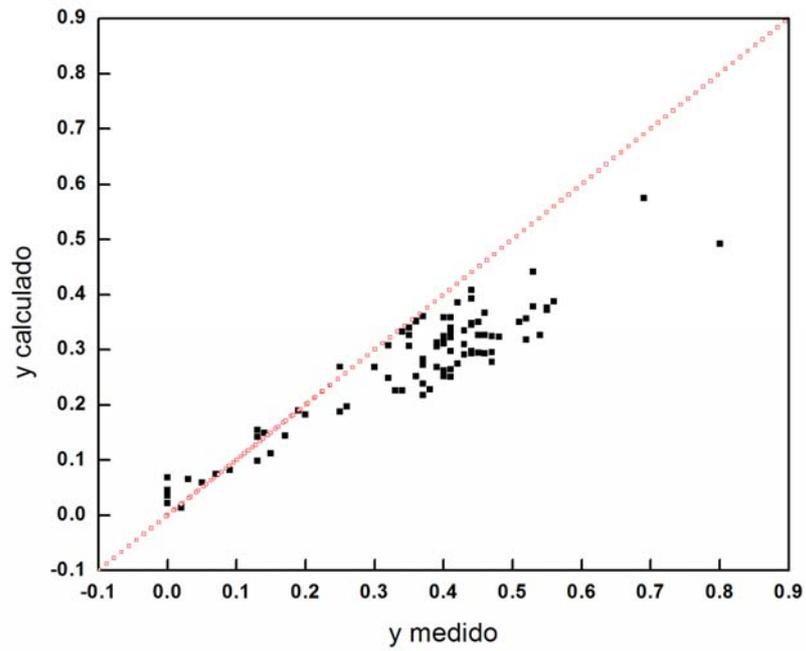


Figura C 5 – Valores experimentais e preditos do C₂H₄ para o sistema 1

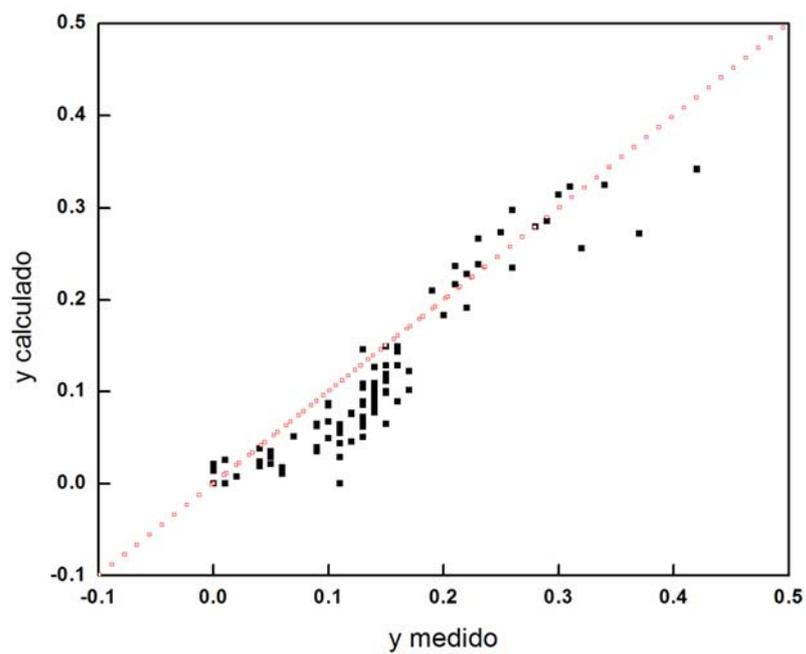


Figura C 6 – Valores experimentais e preditos do CO₂ para o sistema 1

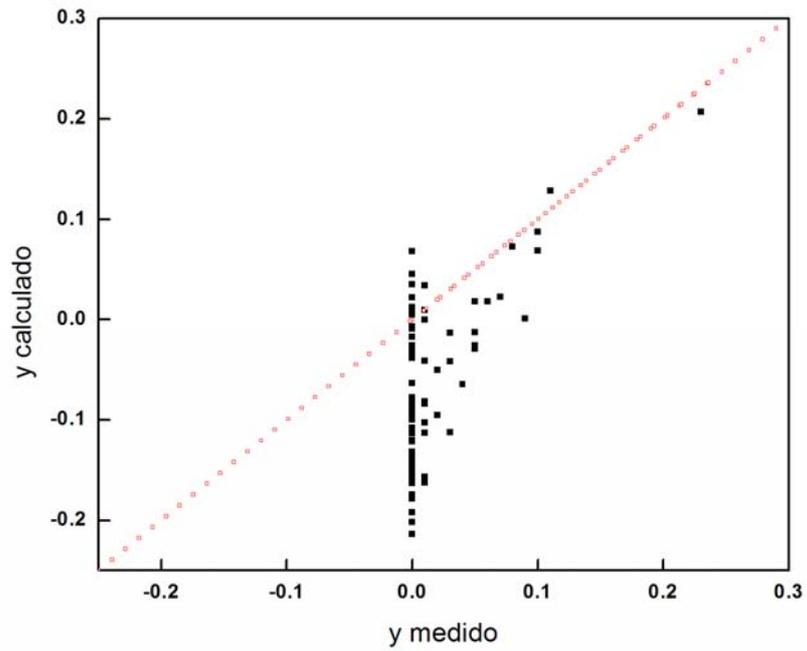


Figura C 7 – Valores experimentais e preditos do C_2H_6O para o sistema 1

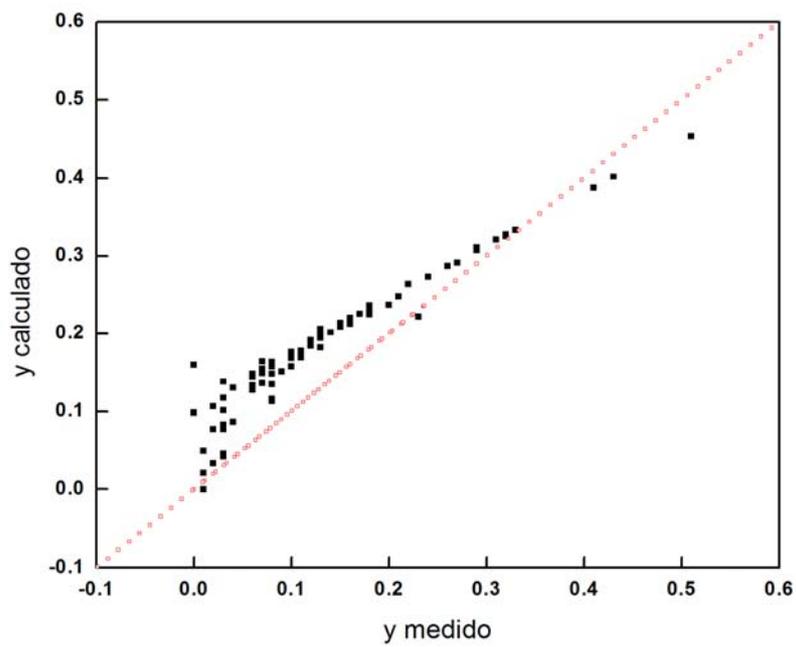


Figura C 8 – Valores experimentais e preditos do N_2 para o sistema 1 com carga nominal

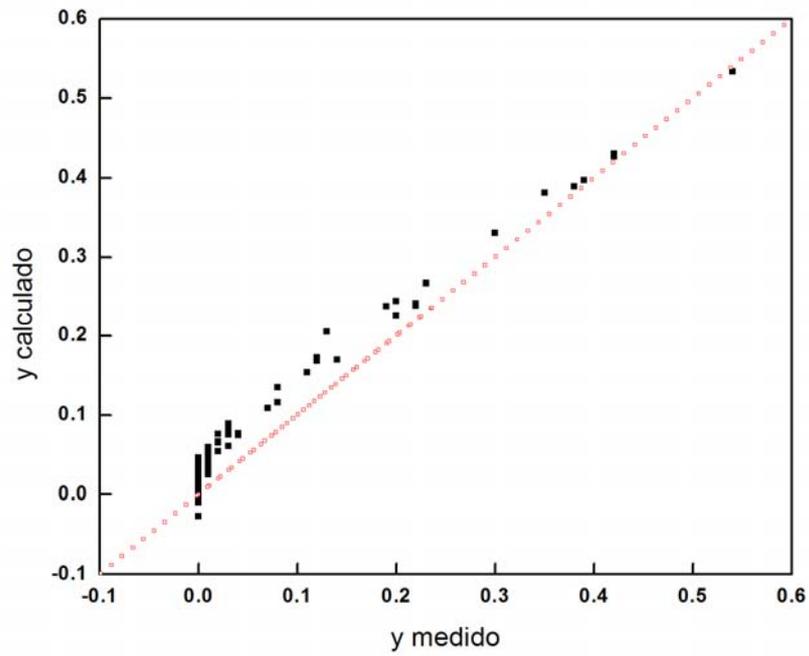


Figura C 9 – Valores experimentais e preditos do NO para o sistema 1 com carga nominal

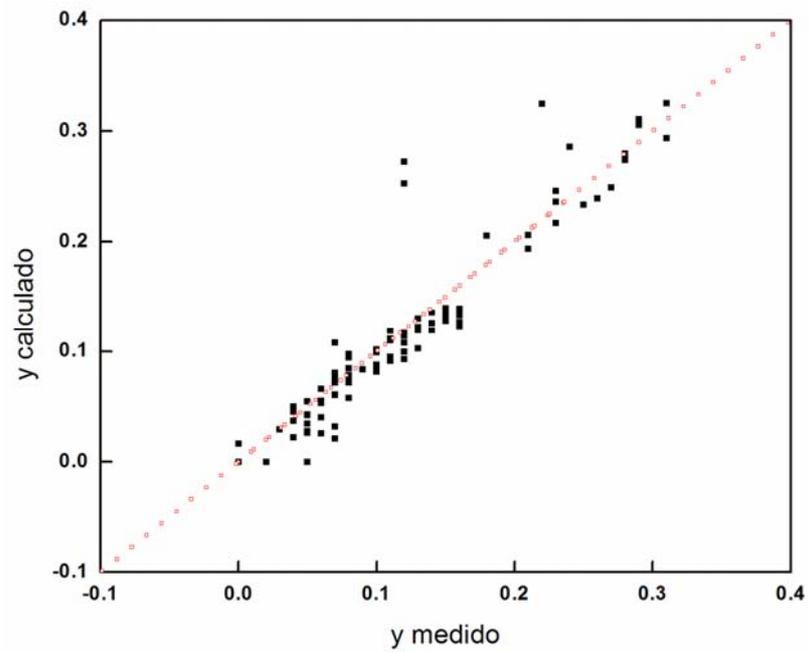


Figura C 10 – Valores experimentais e preditos do CH₄ para o sistema 1 com carga nominal

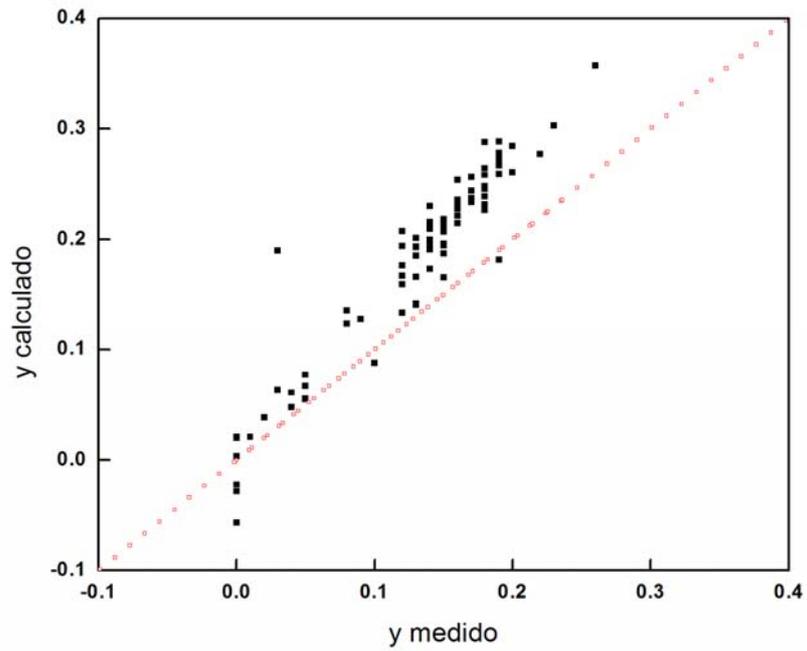


Figura C 11 – Valores experimentais e preditos do N₂O para o sistema 1 com carga nominal

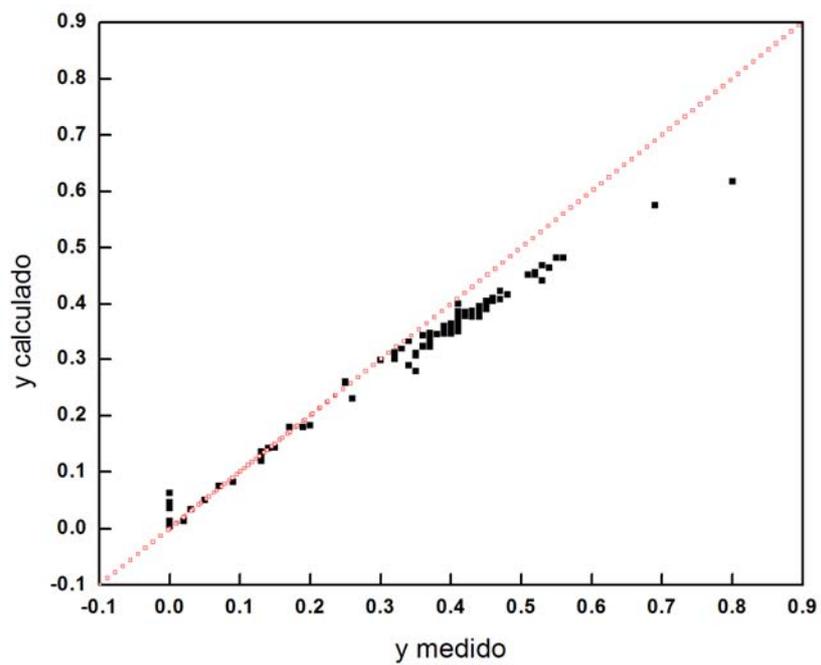


Figura C 12 – Valores experimentais e preditos do C₂H₄ para o sistema 1 com carga nominal

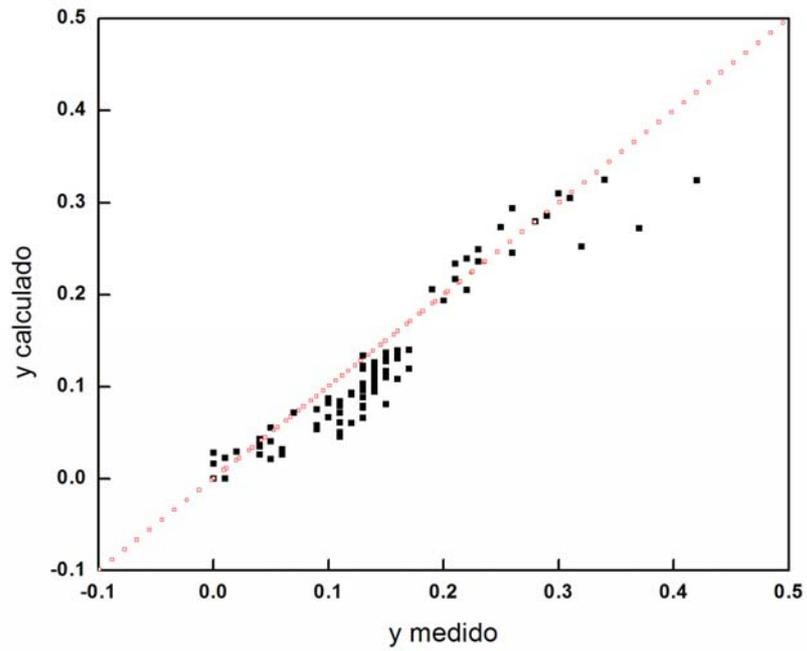


Figura C 13 – Valores experimentais e preditos do CO₂ para o sistema 1 com carga nominal

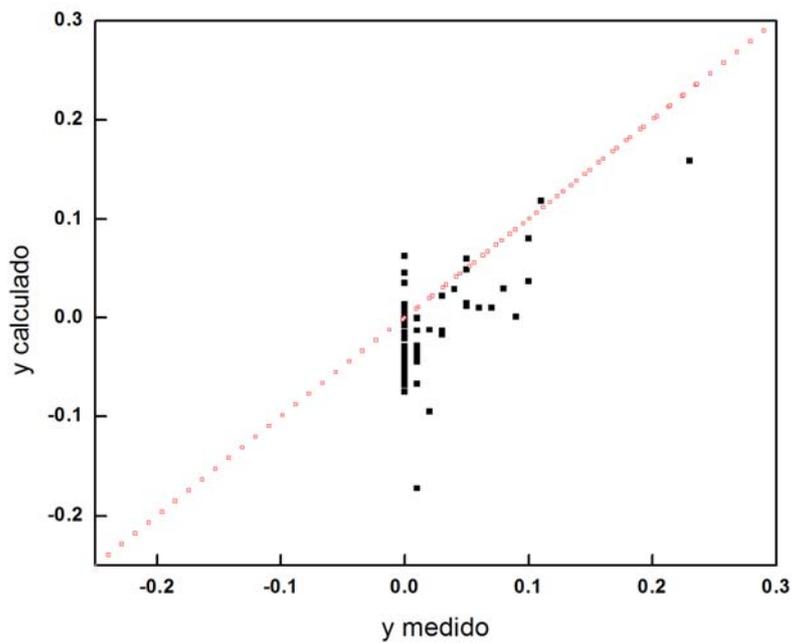


Figura C 14 – Valores experimentais e preditos do C₂H₆O para o sistema 1 com carga nominal

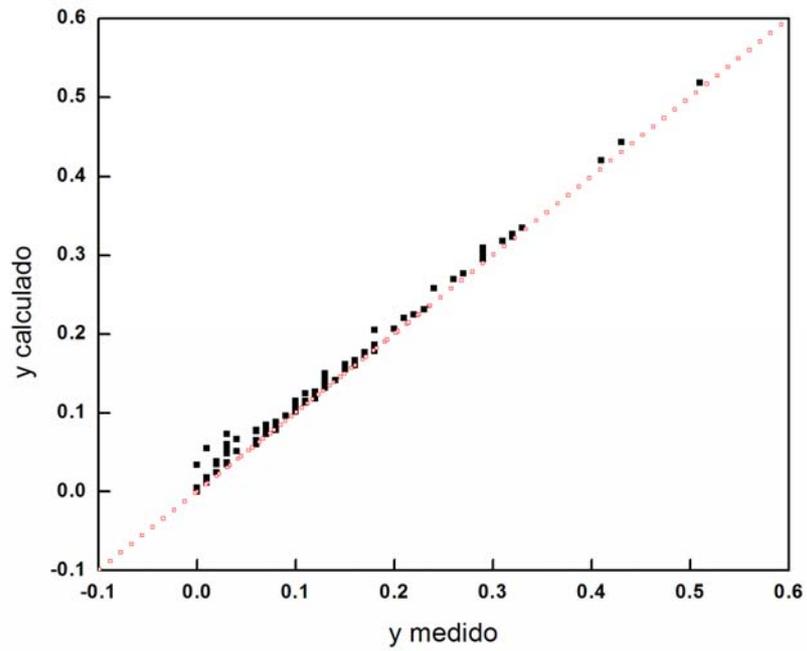


Figura C 15 – Valores experimentais e preditos do N₂ para o sistema 1 sem etanol na carga

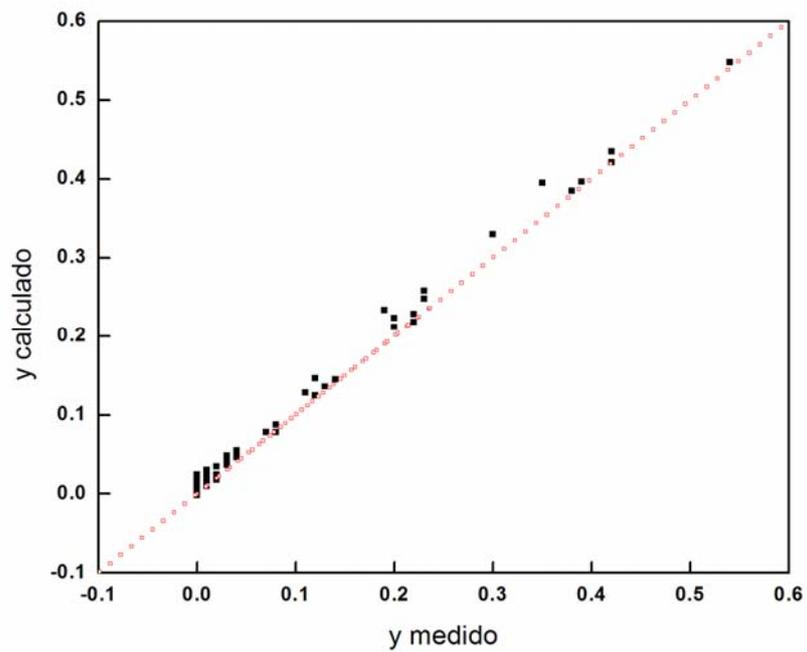


Figura C 16 – Valores experimentais e preditos do NO para o sistema 1 sem etanol na carga

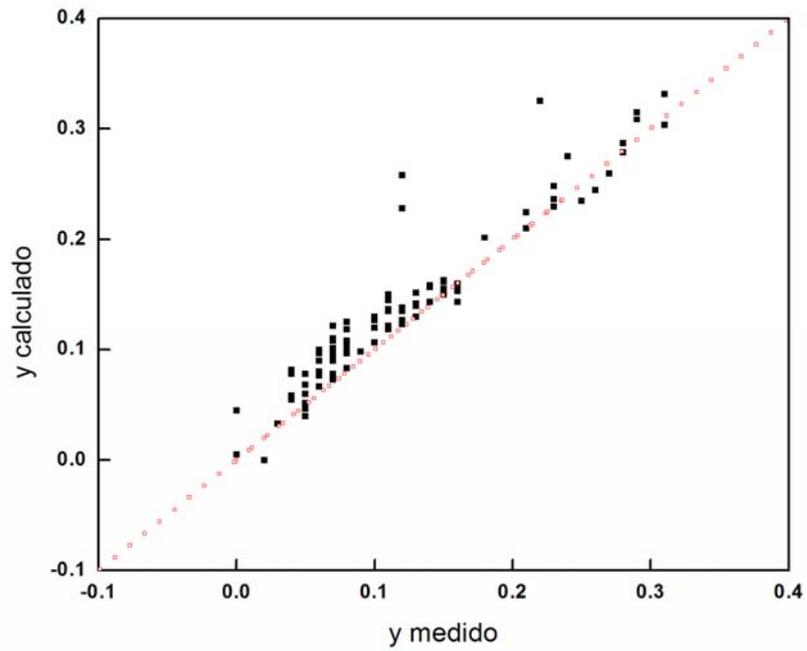


Figura C 17 – Valores experimentais e preditos do CH₄ para o sistema 1 sem etanol na carga

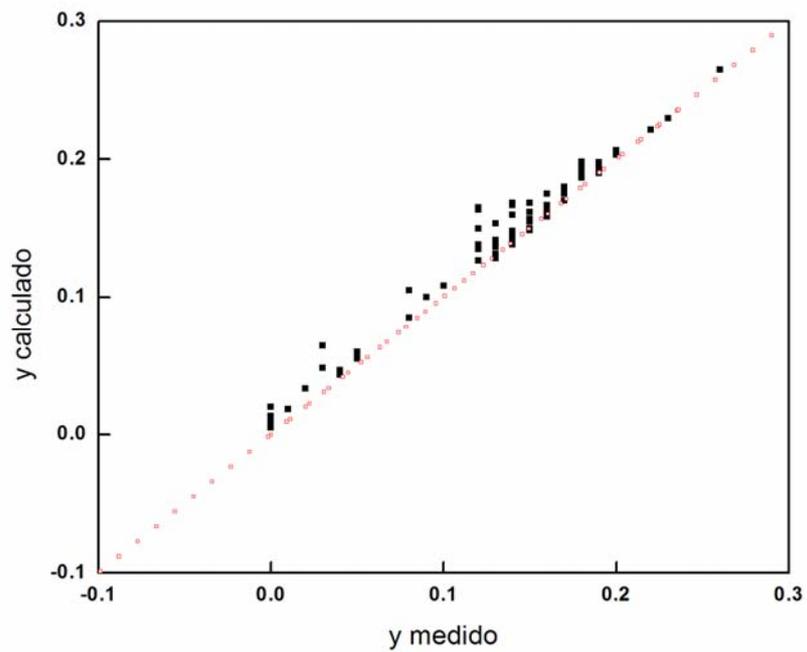


Figura C 18 – Valores experimentais e preditos do N₂O para o sistema 1 sem etanol na carga

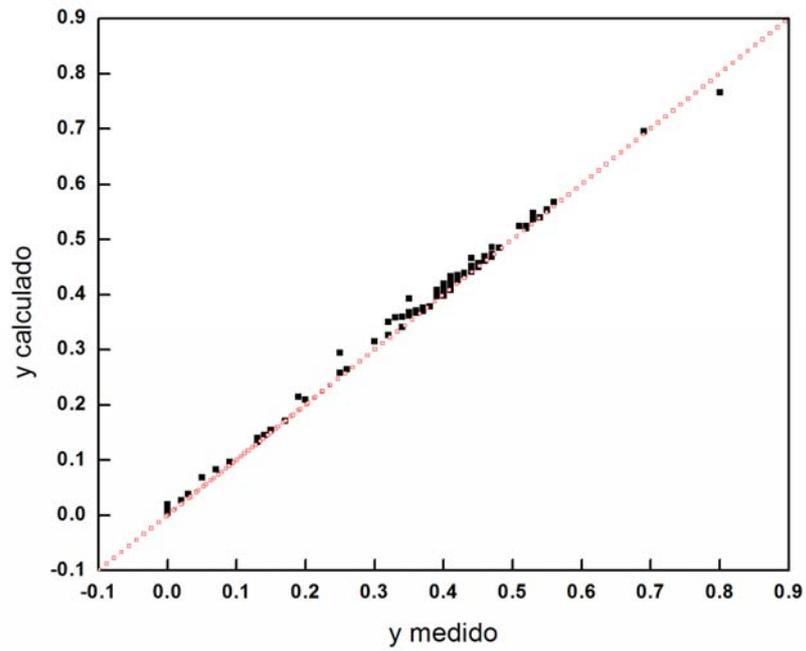


Figura C 19 – Valores experimentais e preditos do CH₄ para o sistema 1 sem etanol na carga

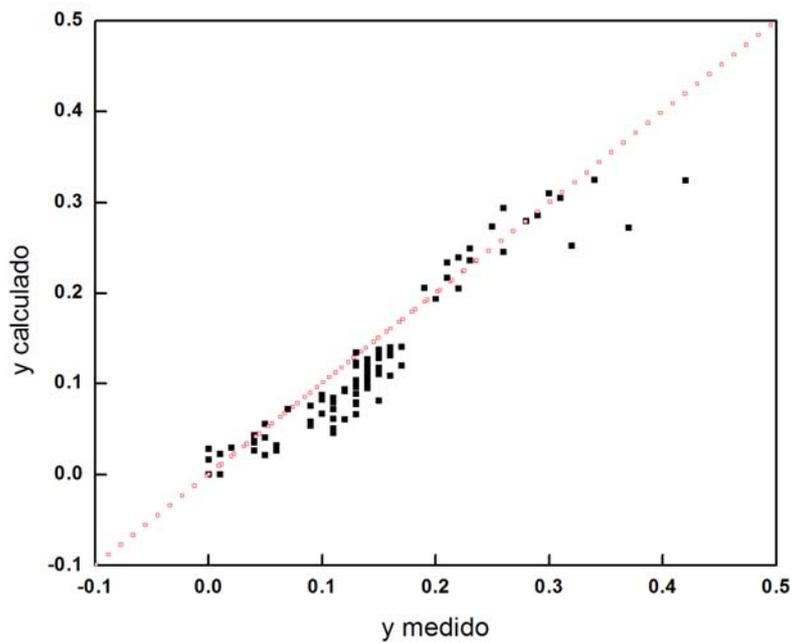


Figura C 20 – Valores experimentais e preditos do CO₂ para o sistema 1 sem etanol na carga

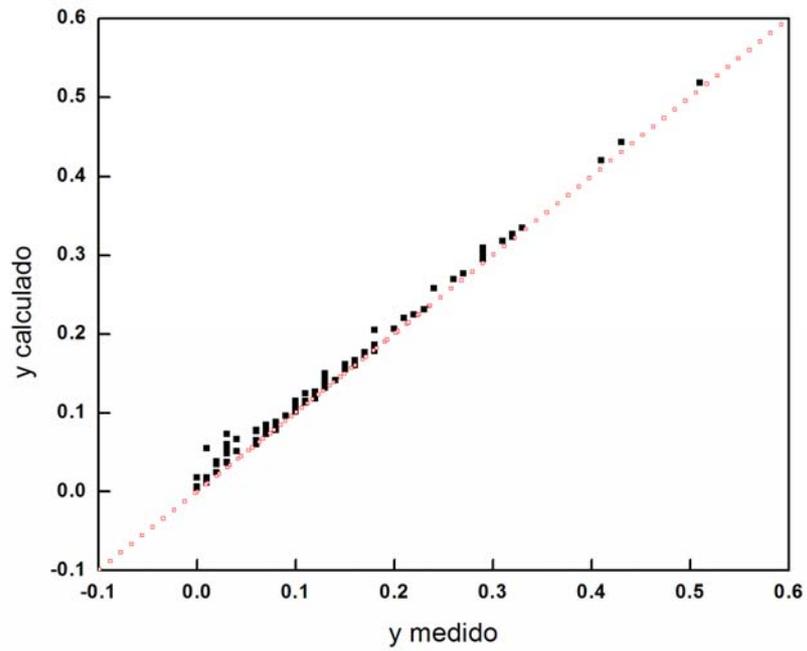


Figura C 21 – Valores experimentais e preditos do N₂ para o sistema 1 sem etanol e carga nominal

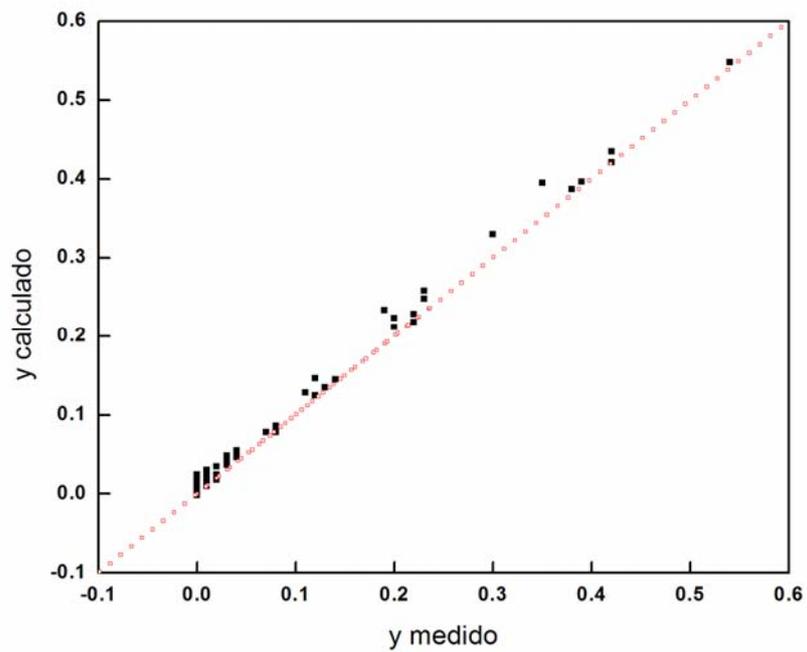


Figura C 22 – Valores experimentais e preditos do NO para o sistema 1 sem etanol e carga nominal

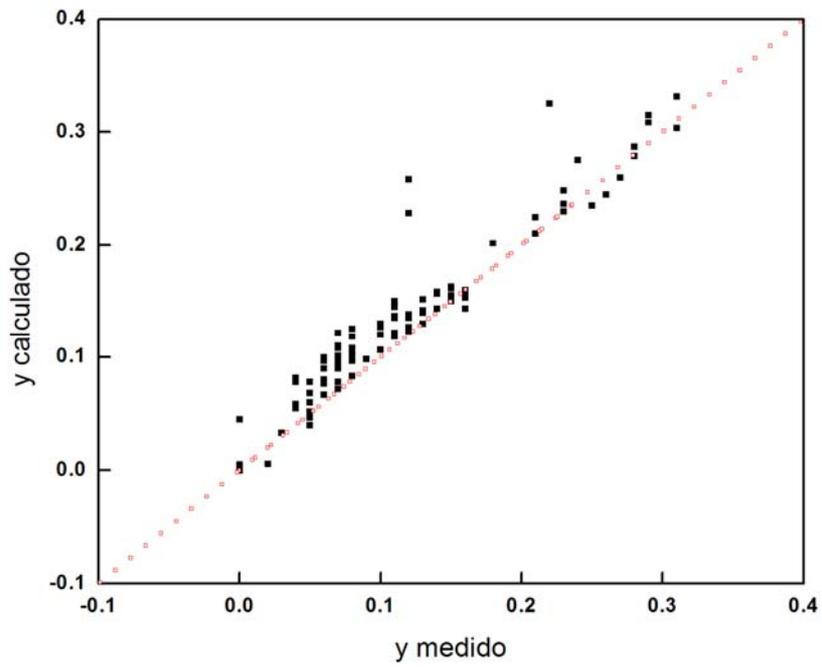


Figura C 23 – Valores experimentais e preditos do CH₄ para o sistema 1 sem etanol e carga nominal

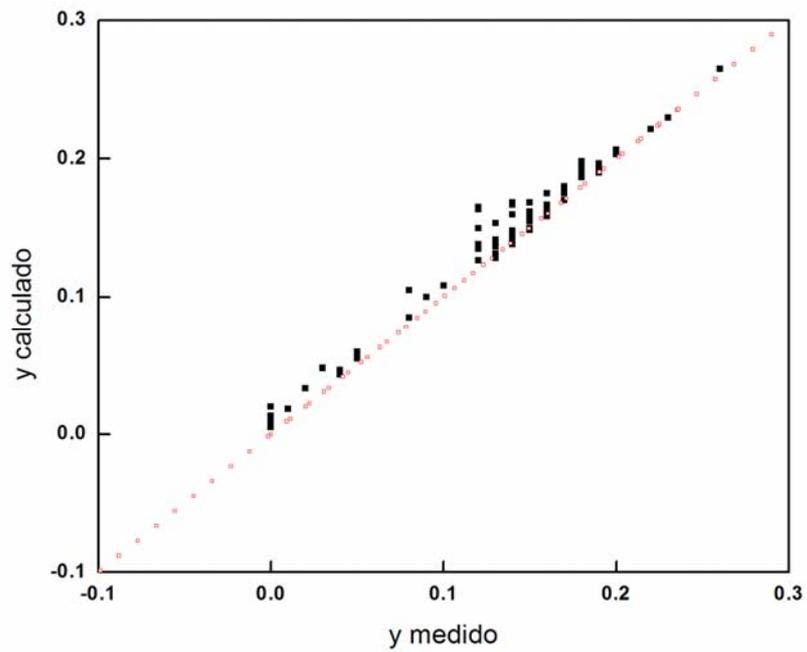


Figura C 24 – Valores experimentais e preditos do N₂O para o sistema 1 sem etanol e carga nominal

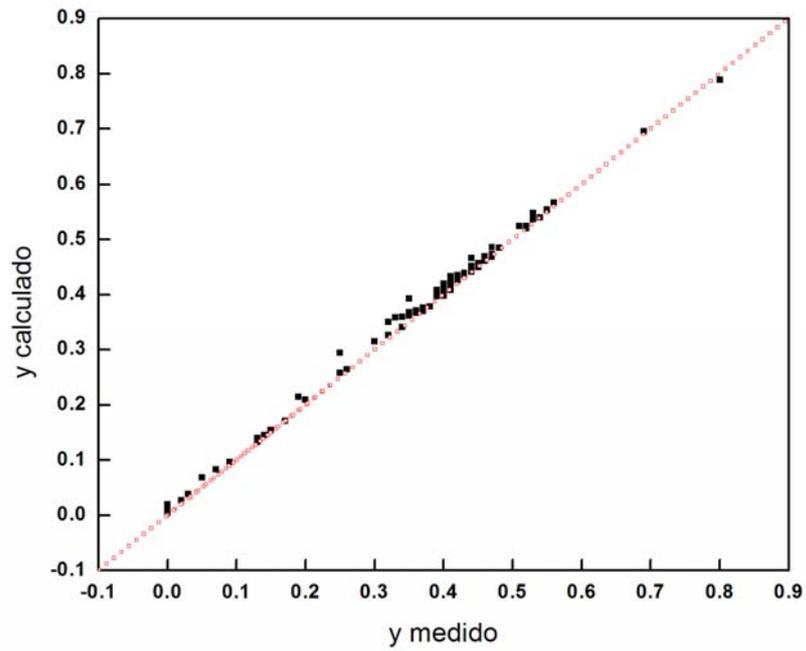


Figura C 25 – Valores experimentais e preditos do C₂H₄ para o sistema 1 sem etanol e carga nominal

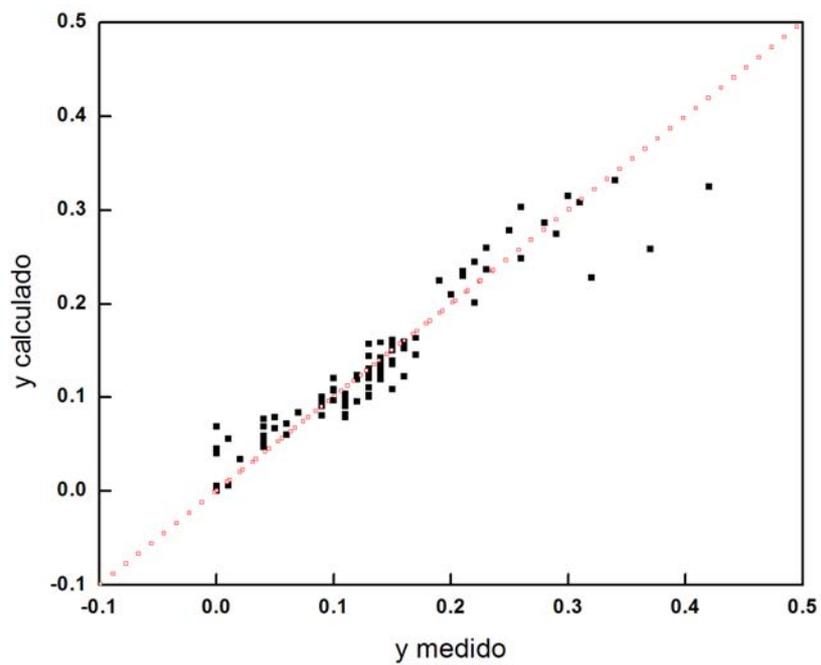


Figura C 26 – Valores experimentais e preditos do CO₂ para o sistema 1 sem etanol e carga nominal

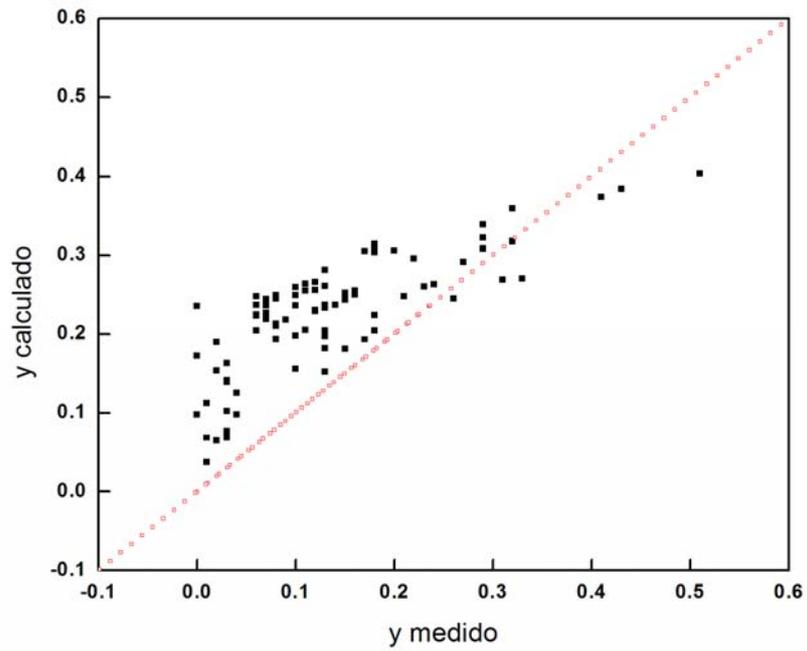


Figura C 27 – Valores experimentais e preditos do N₂ para o sistema 2

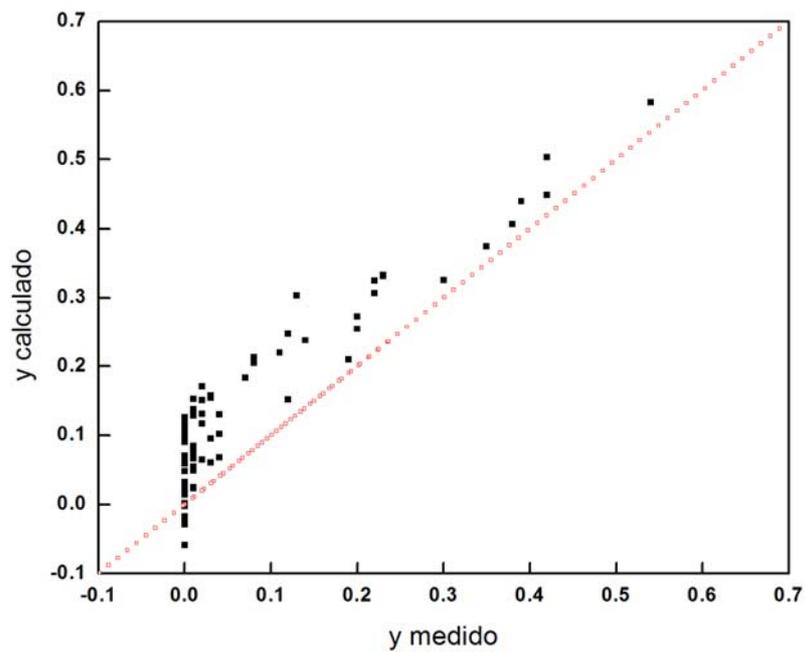


Figura C 28 – Valores experimentais e preditos do NO para o sistema 2

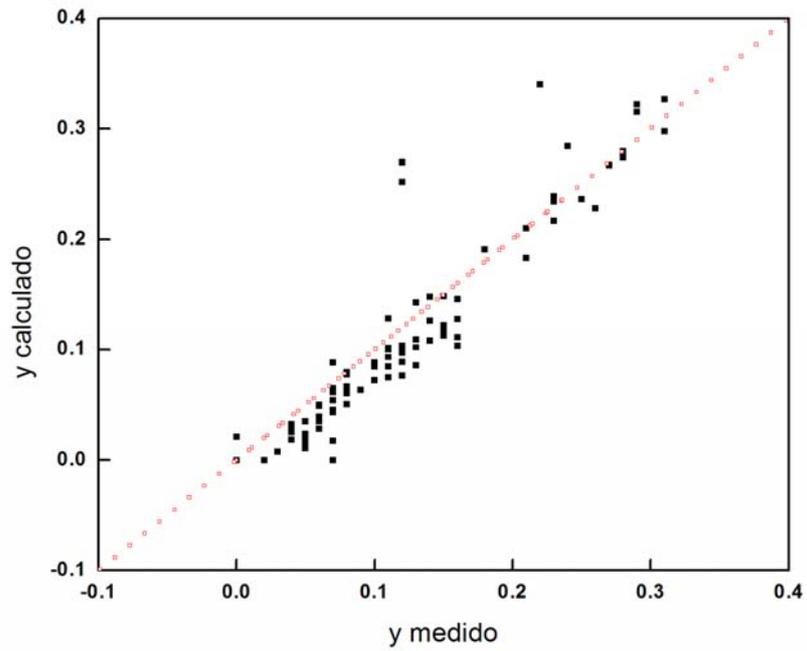


Figura C 29 – Valores experimentais e preditos do CH₄ para o sistema 2

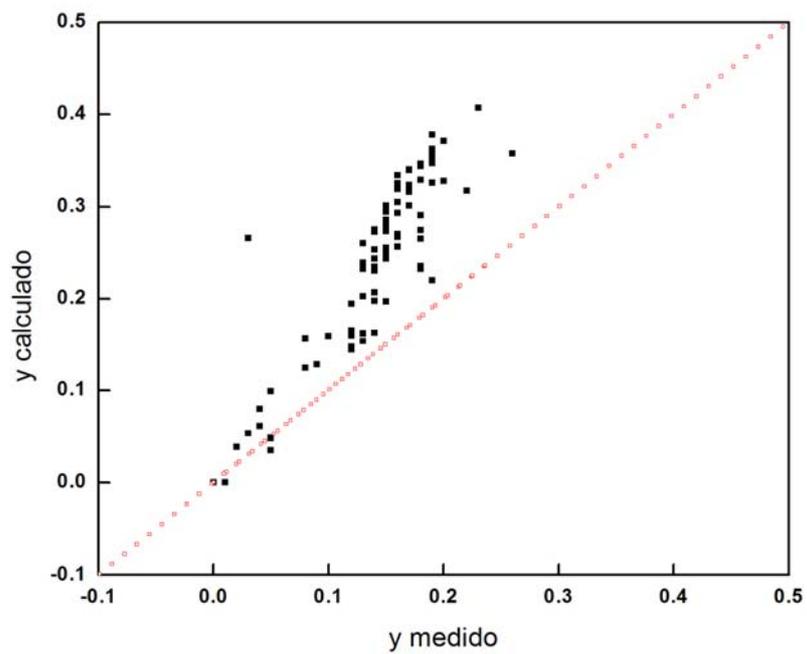


Figura C 30 – Valores experimentais e preditos do N₂O para o sistema 2

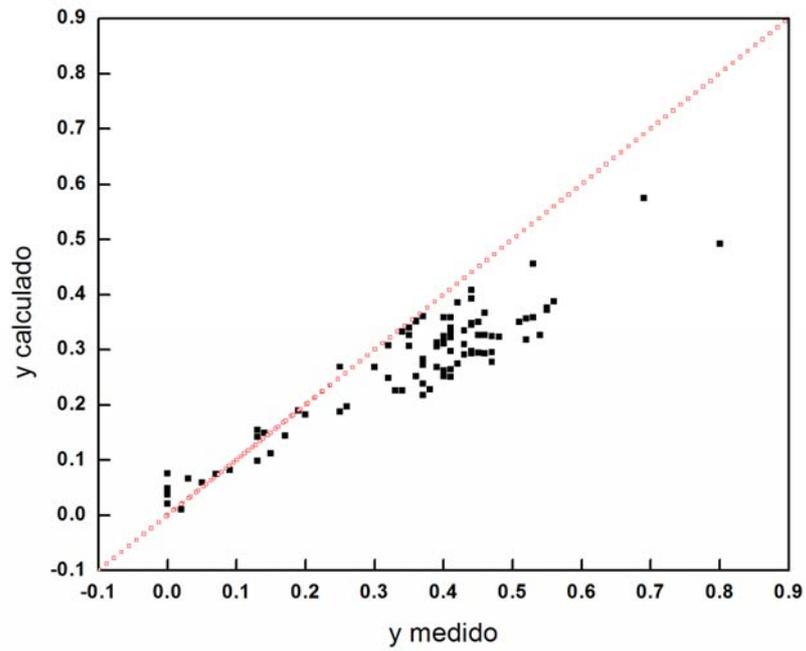


Figura C 31 – Valores experimentais e preditos do C_2H_4 para o sistema 2

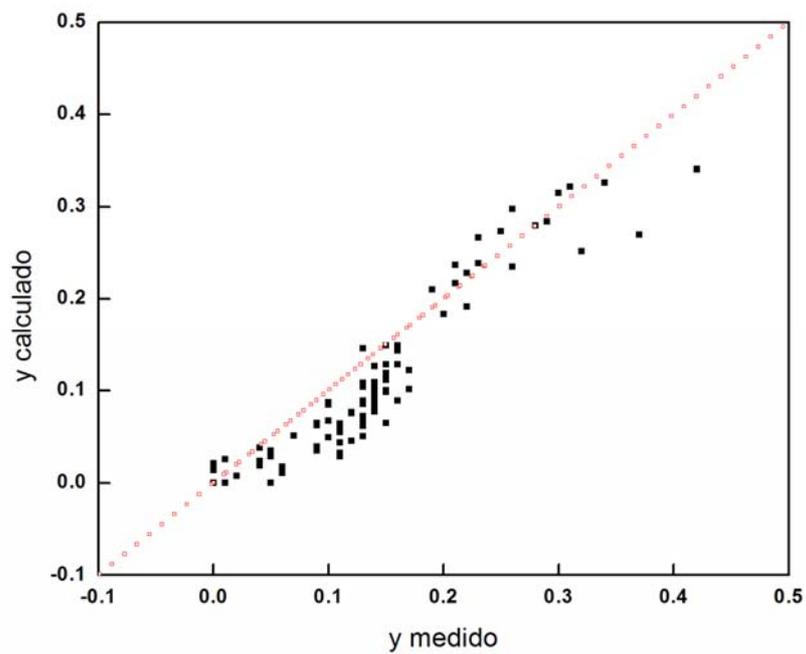


Figura C 32 – Valores experimentais e preditos do CO_2 para o sistema 2

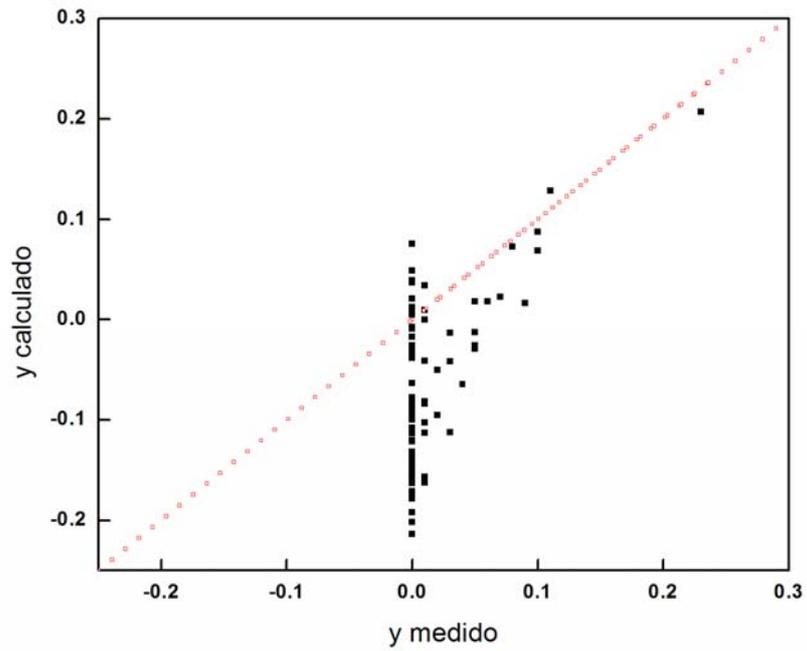


Figura C 33 – Valores experimentais e preditos do C_2H_6O para o sistema 2

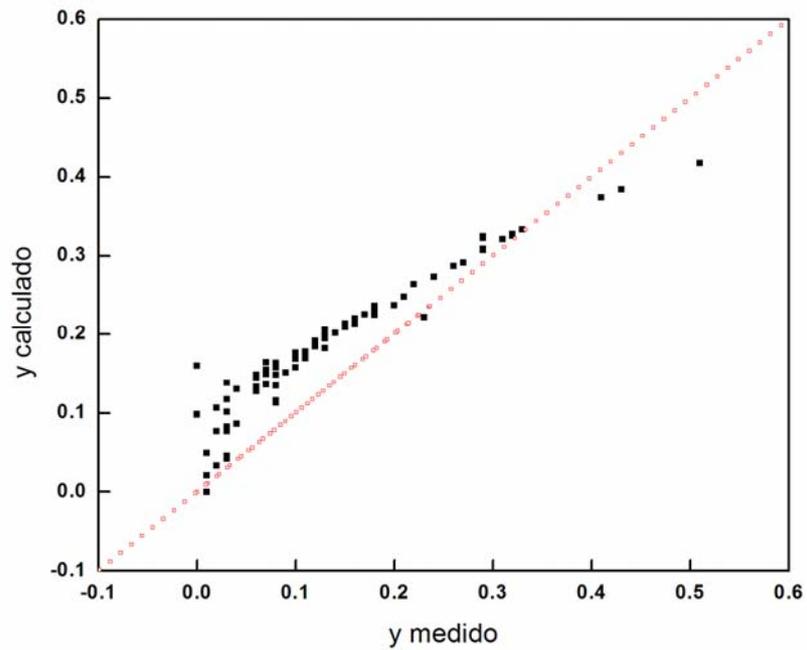


Figura C 34 – Valores experimentais e preditos do N_2 para o sistema 2 com carga nominal

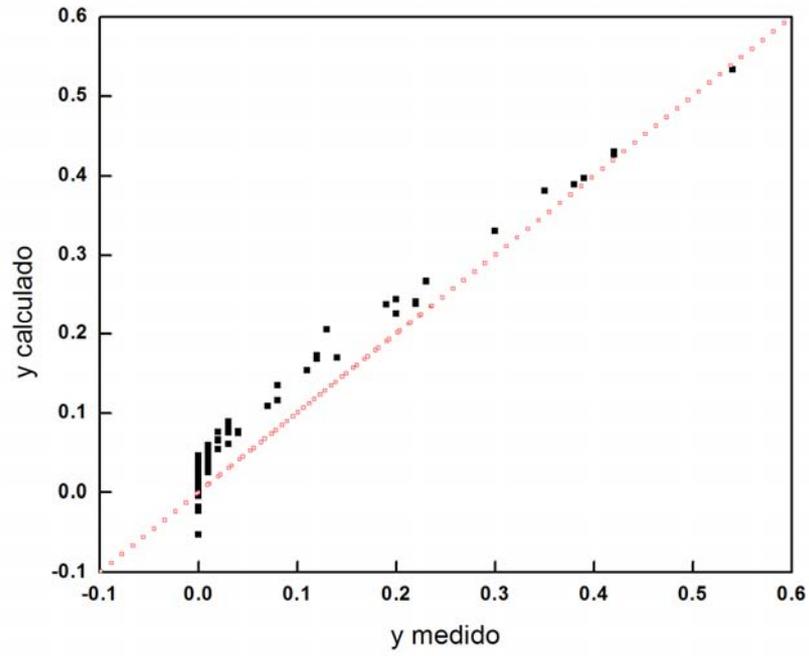


Figura C 35 – Valores experimentais e preditos do NO para o sistema 2 com carga nominal

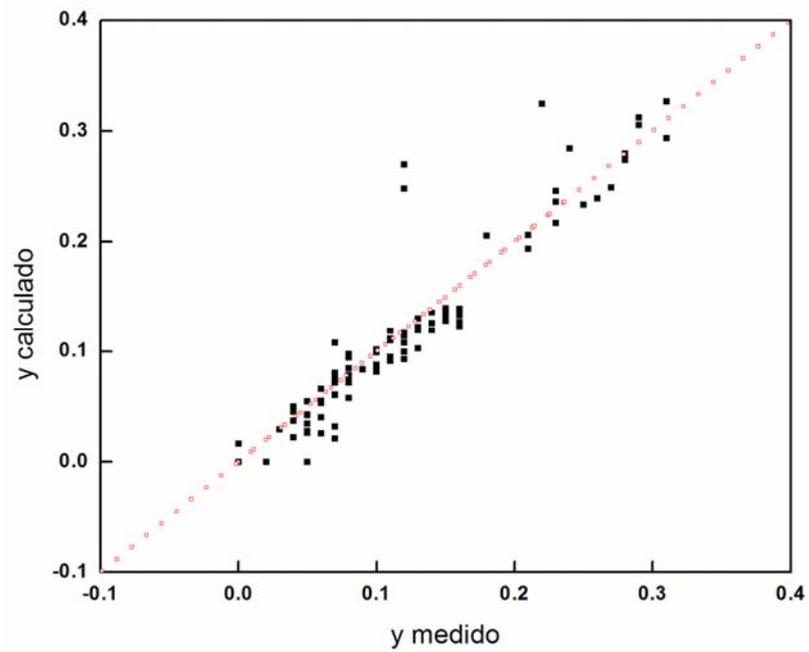


Figura C 36 – Valores experimentais e preditos do CH₄ para o sistema 2 com carga nominal

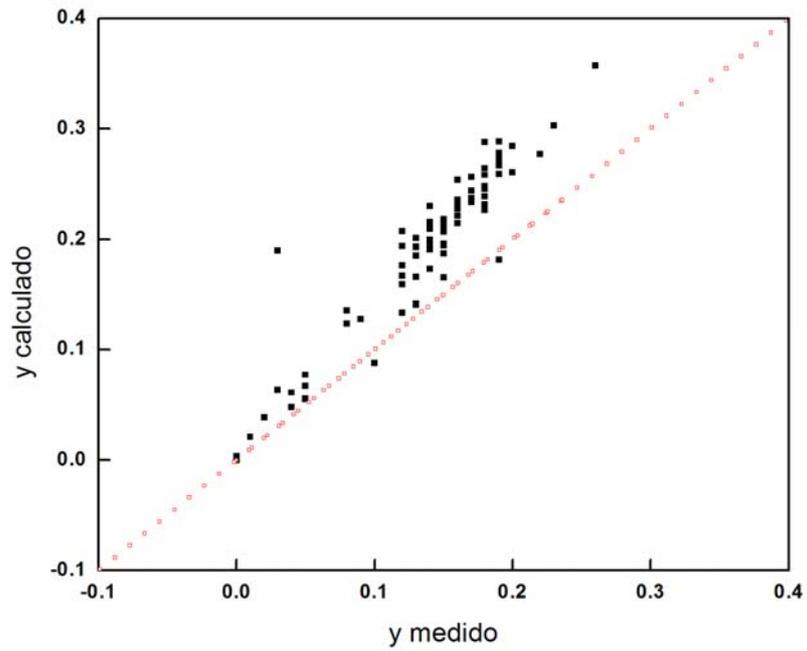


Figura C 37 – Valores experimentais e preditos do N₂O para o sistema 2 com carga nominal

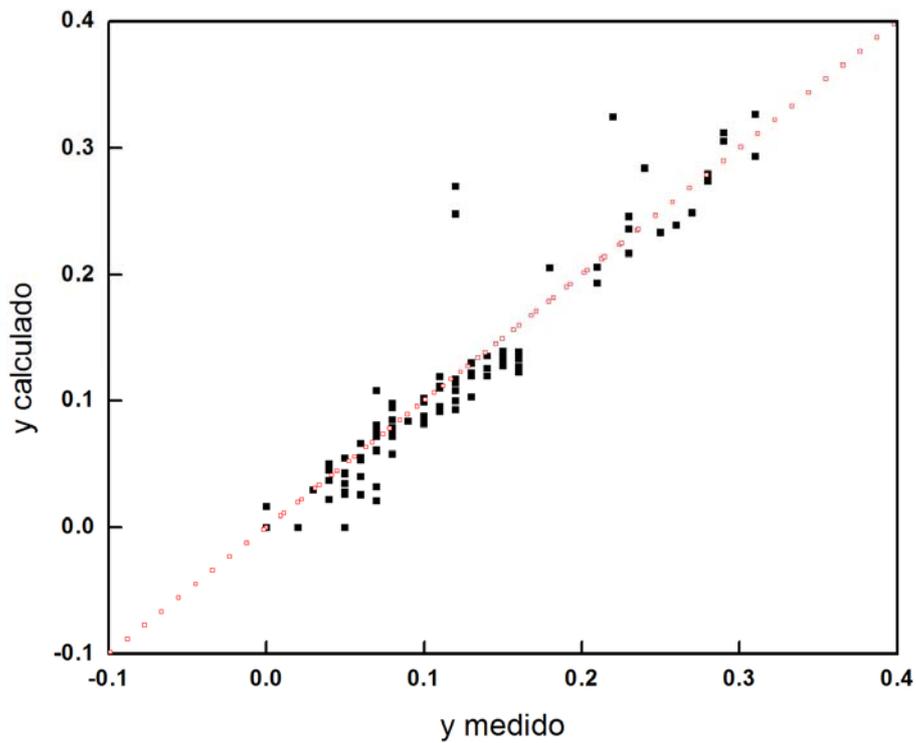


Figura C 38 – Valores experimentais e preditos do C₂H₄ para o sistema 2 com carga nominal

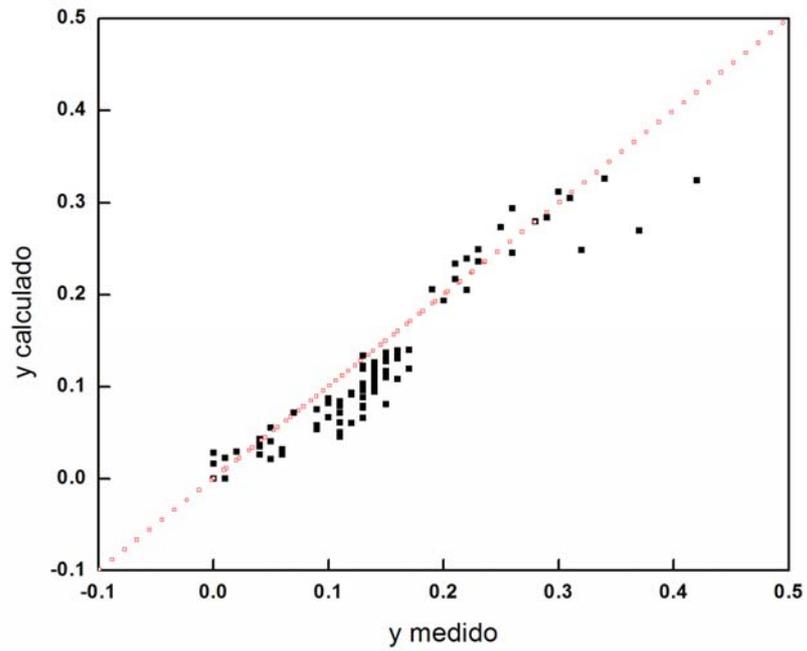


Figura C 39 – Valores experimentais e preditos do CO₂ para o sistema 2 com carga nominal

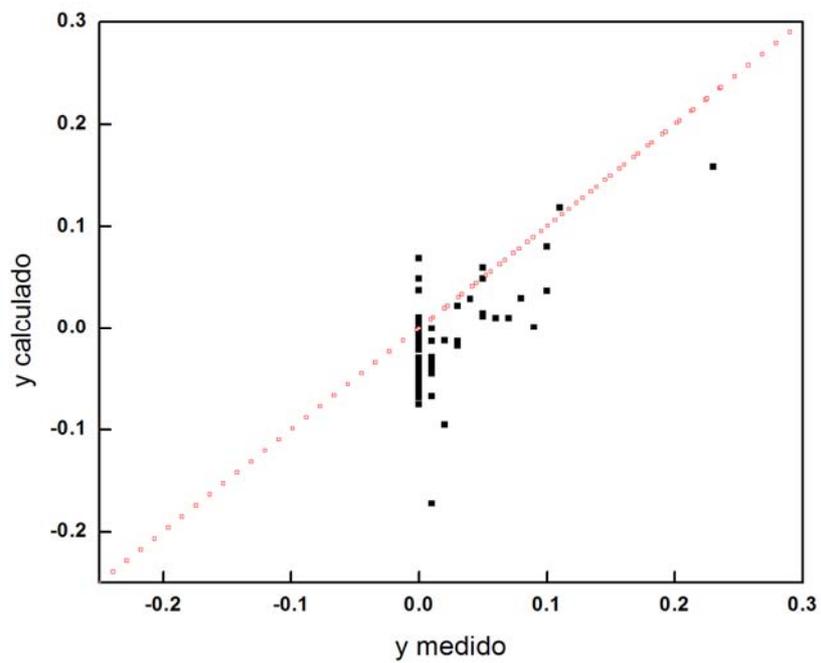


Figura C 40 – Valores experimentais e preditos do C₂H₆O para o sistema 2 com carga nominal

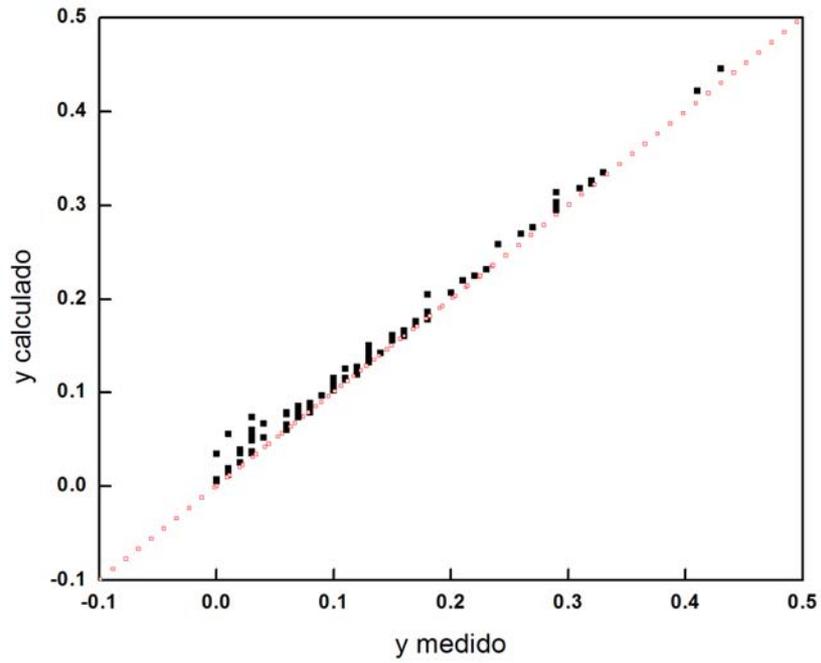


Figura C 41 – Valores experimentais e preditos do N_2 para o sistema 2 sem etanol na carga

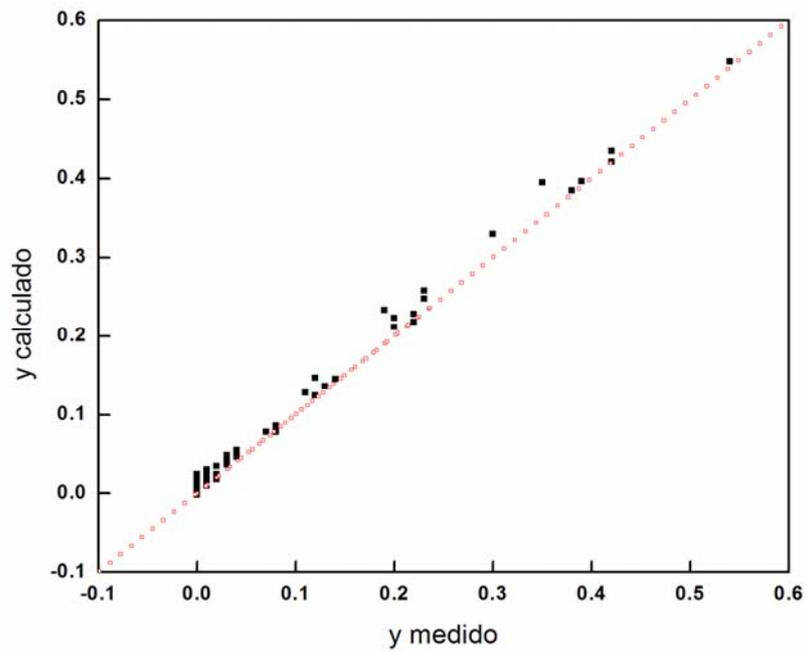


Figura C 42 – Valores experimentais e preditos do NO para o sistema 2 sem etanol na carga

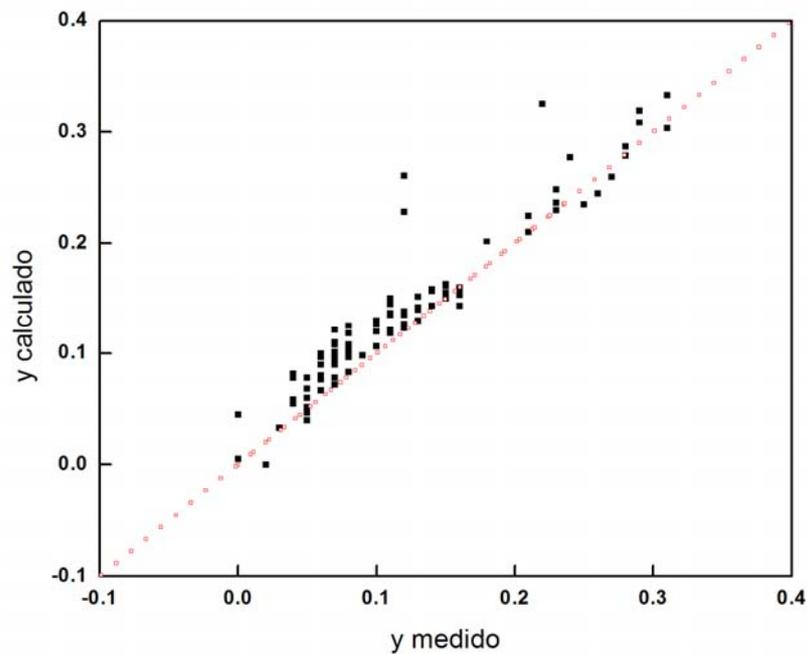


Figura C 43 – Valores experimentais e preditos do CH₄ para o sistema 2 sem etanol na carga

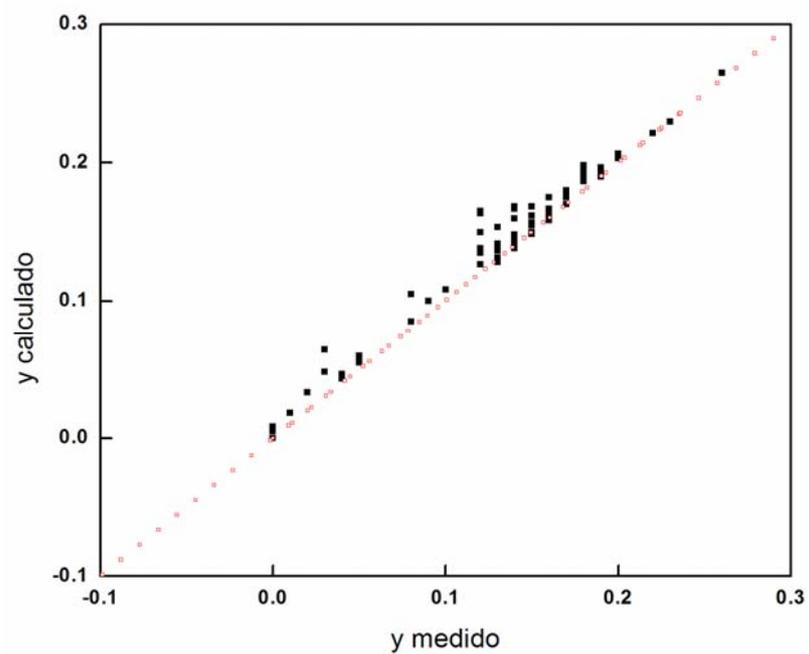


Figura C 44 – Valores experimentais e preditos do N₂O para o sistema 2 sem etanol na carga

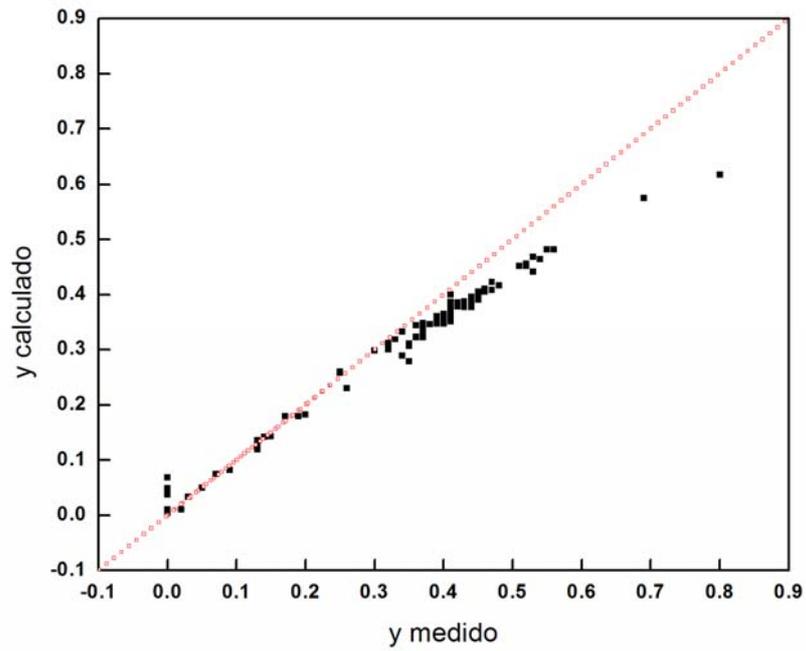


Figura C 45 – Valores experimentais e preditos do C₂H₄ para o sistema 2 sem etanol na carga

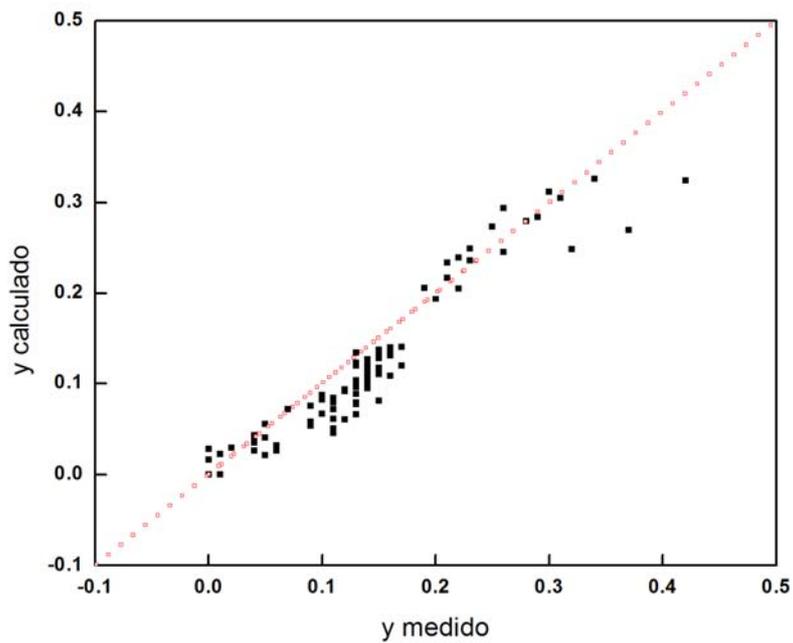


Figura C 46 – Valores experimentais e preditos do CO₂ para o sistema 2 sem etanol na carga

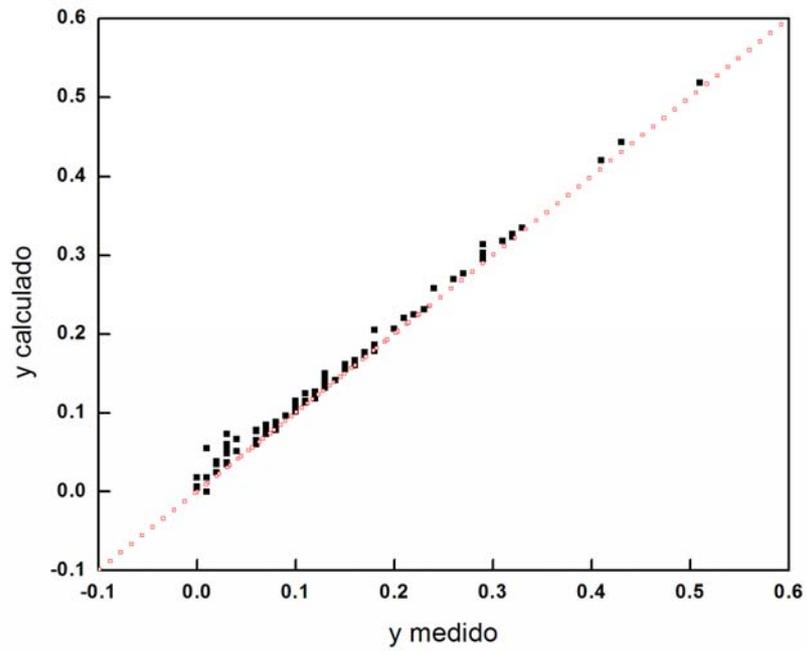


Figura C 47 – Valores experimentais e preditos do N₂ para o sistema 2 sem etanol e carga nominal

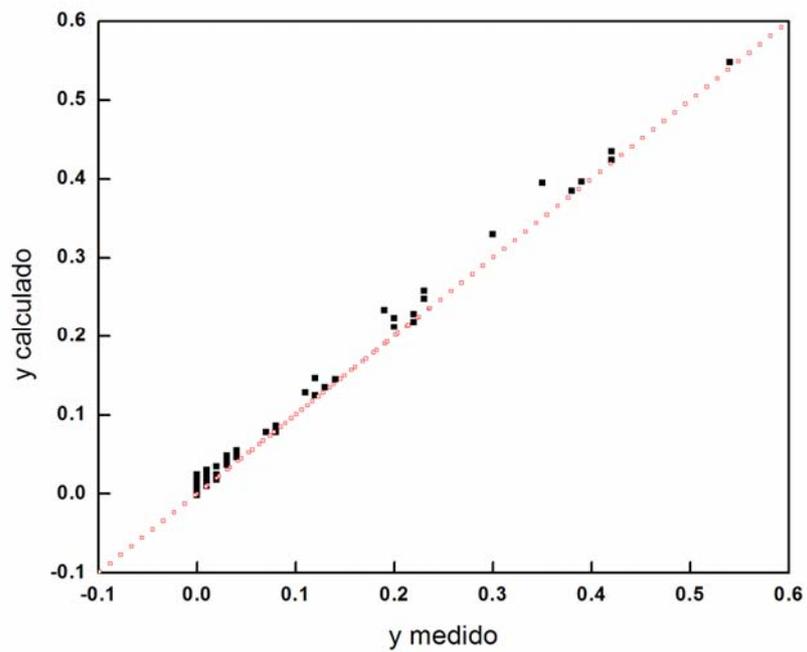


Figura C 48 – Valores experimentais e preditos do NO para o sistema 2 sem etanol e carga nominal

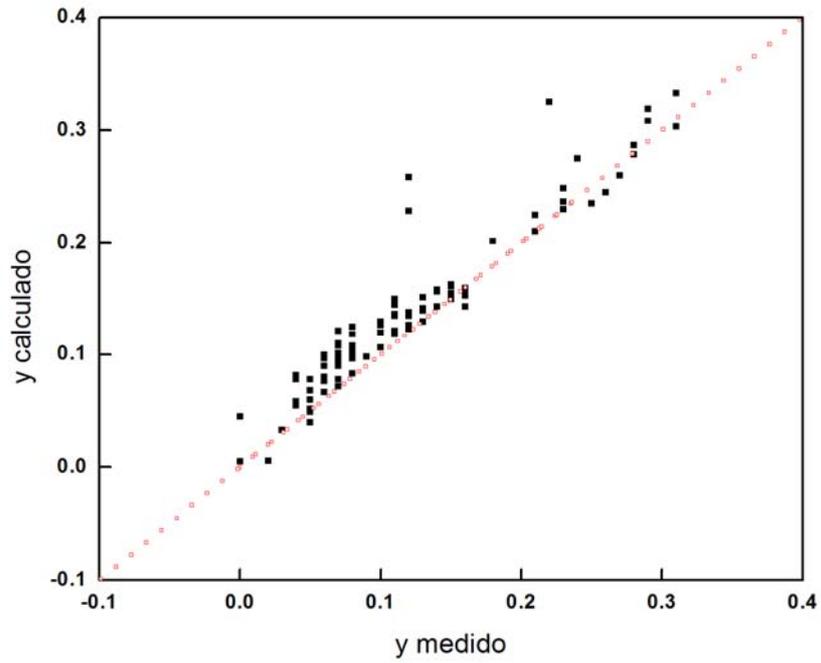


Figura C 49 – Valores experimentais e preditos do CH₄ para o sistema 2 sem etanol e carga nominal

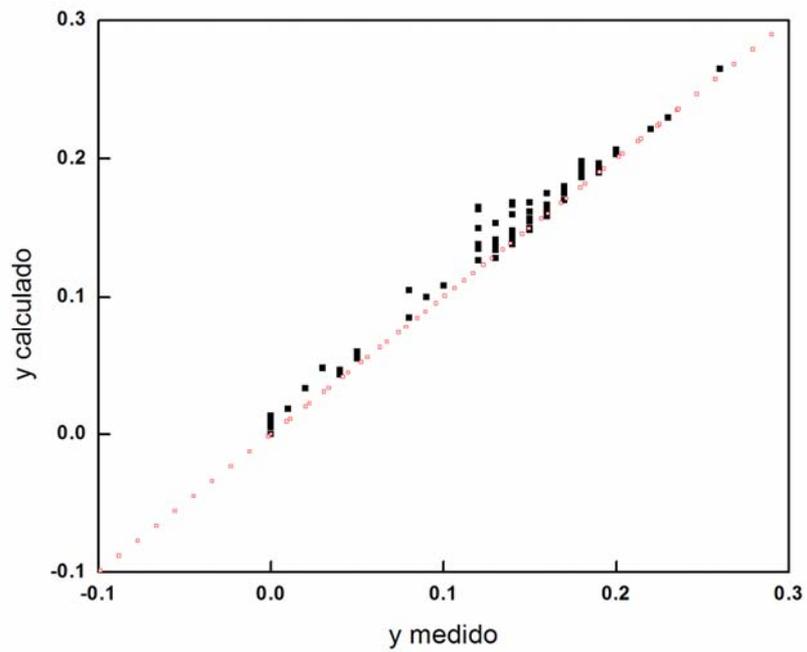


Figura C 50 – Valores experimentais e preditos do N₂O para o sistema 2 sem etanol e carga nominal

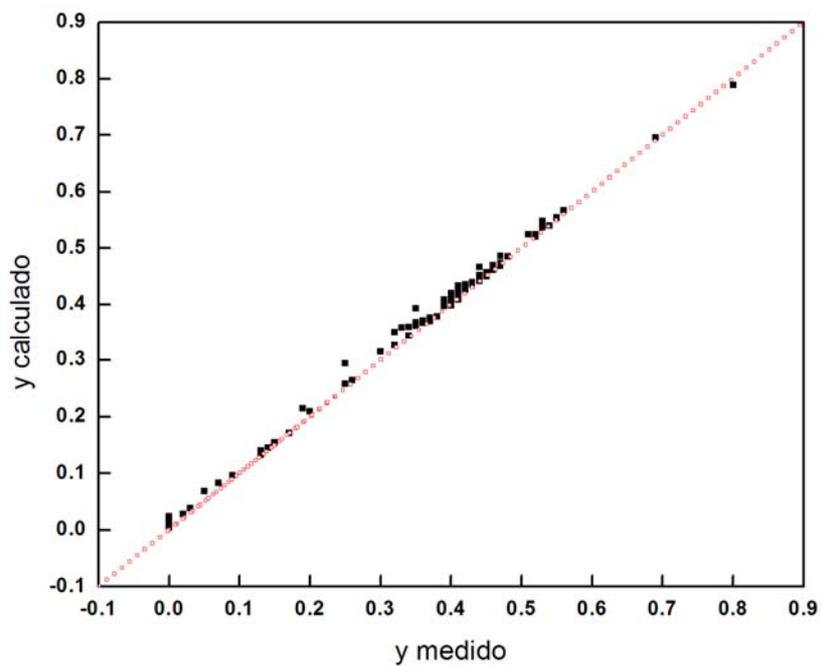


Figura C 51 – Valores experimentais e preditos do C_2H_4 para o sistema 2 sem etanol e carga nominal

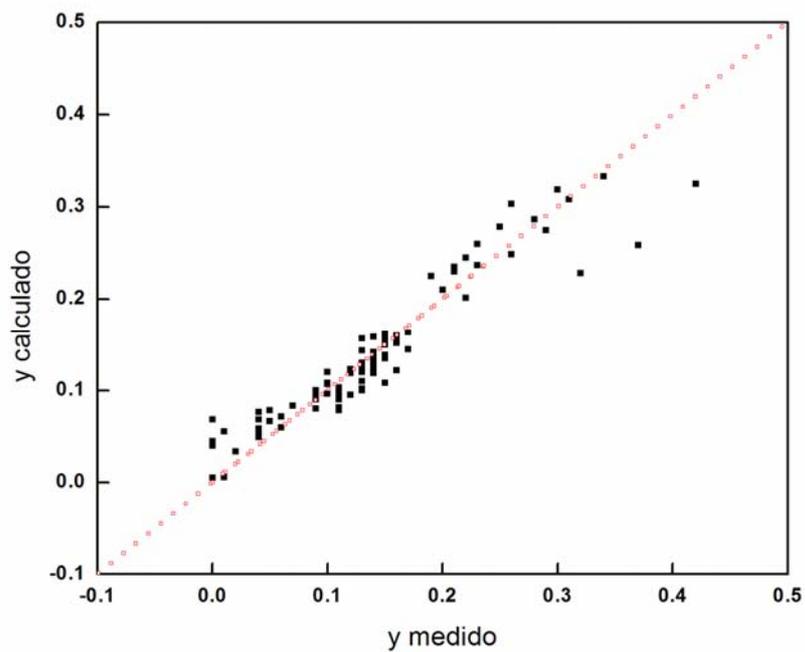


Figura C 52 – Valores experimentais e preditos do CO_2 para o sistema 2 sem etanol e carga nominal

APÊNDICE D – AVANÇOS DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS SISTEMAS 1 E 2

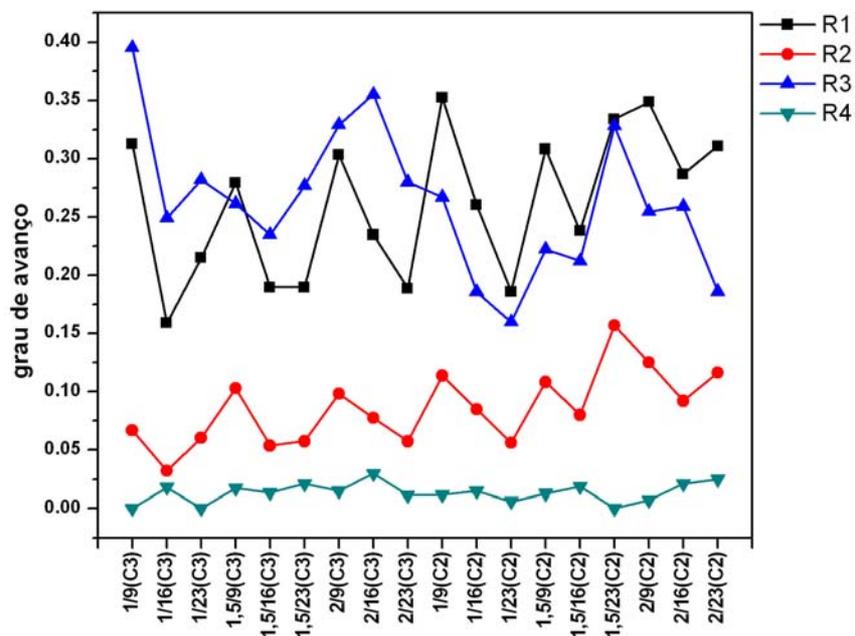


Figura D 1 – Graus de avanços do sistema 1 a 200 °C

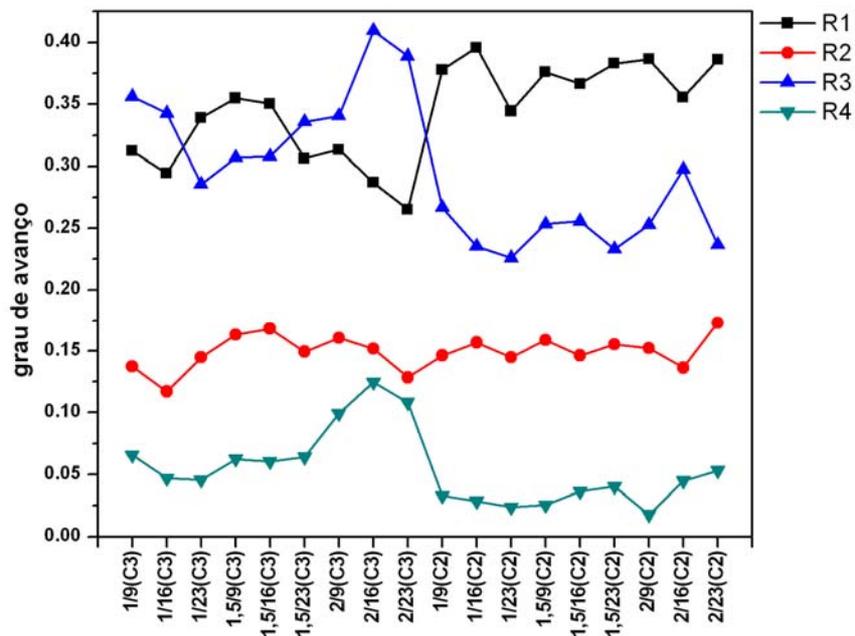


Figura D 2 – Graus de avanços do sistema 1 a 250 °C

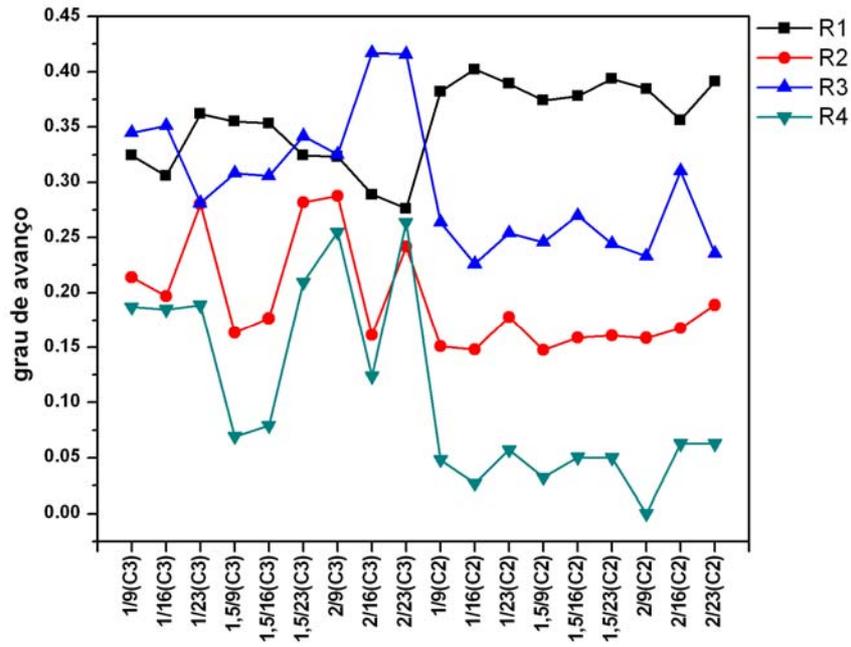


Figura D 3 – Graus de avanços do sistema 1 a 300 °C

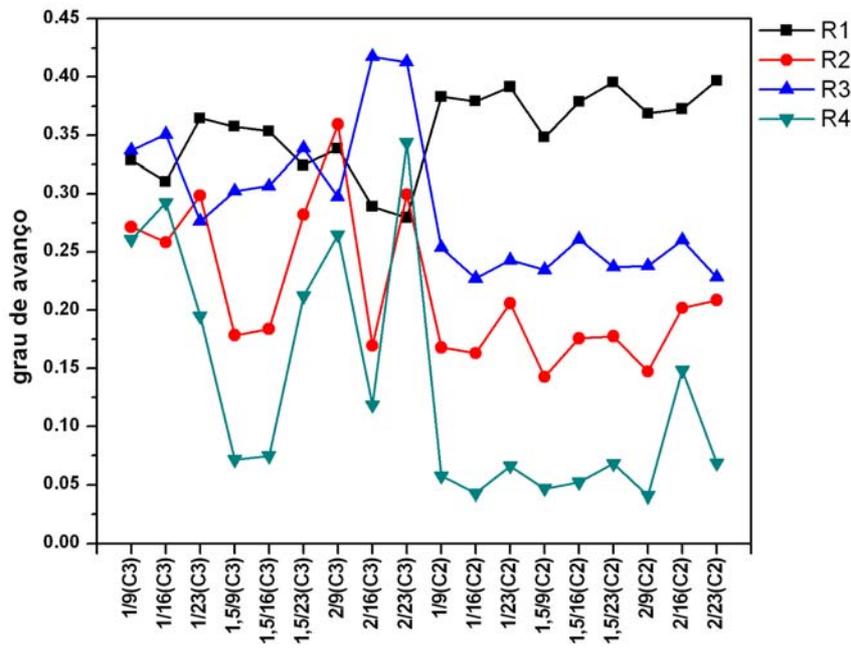


Figura D 4 – Graus de avanços do sistema 1 a 350 °C

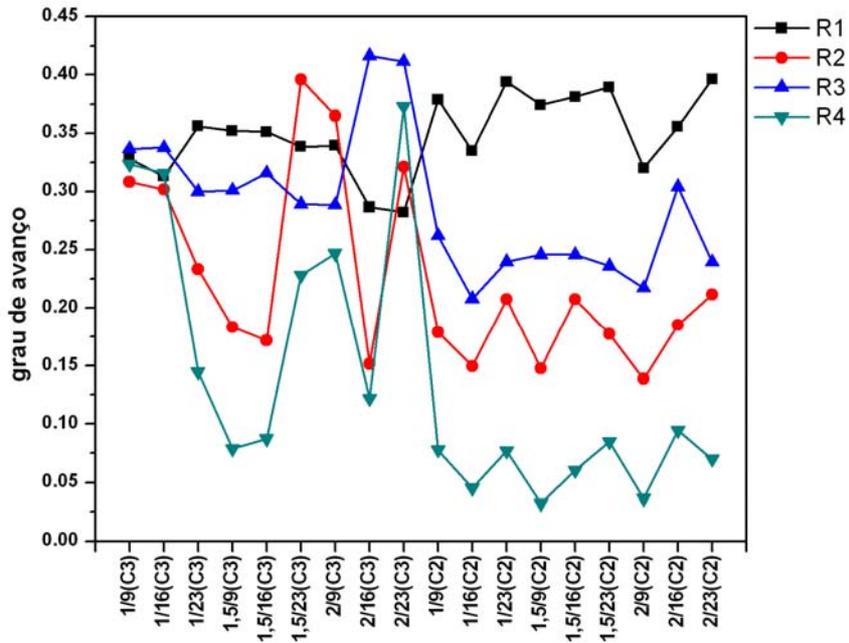


Figura D 5 – Graus de avanços do sistema 1 sem etanol a 400 °C

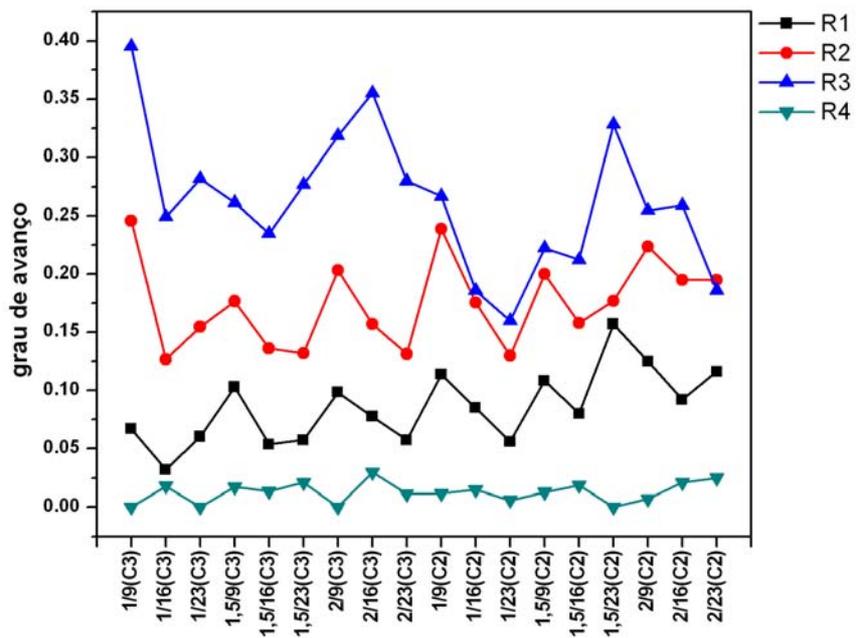


Figura D 6 – Graus de avanços do sistema 2 a 200 °C

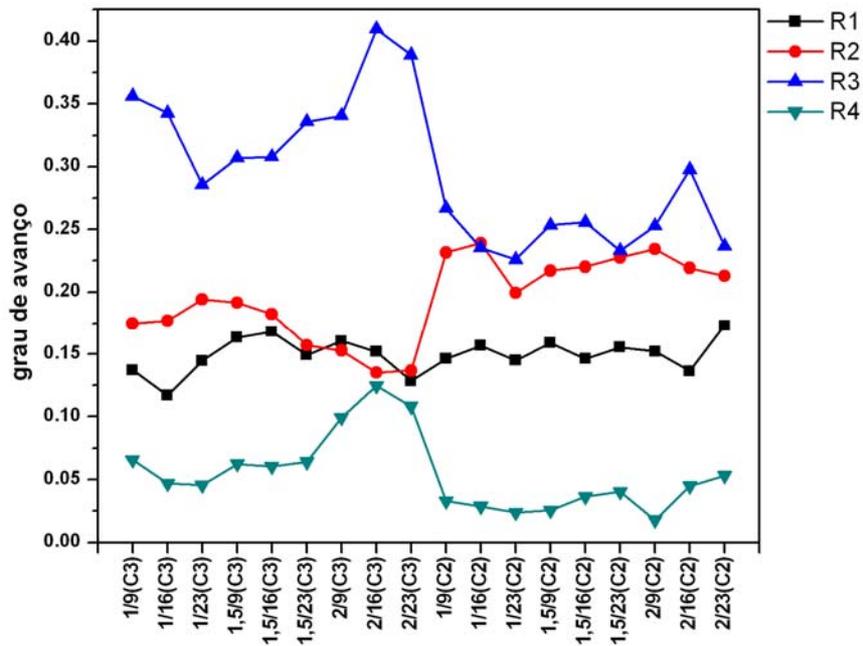


Figura D 7 – Graus de avanços do sistema 2 a 250 °C

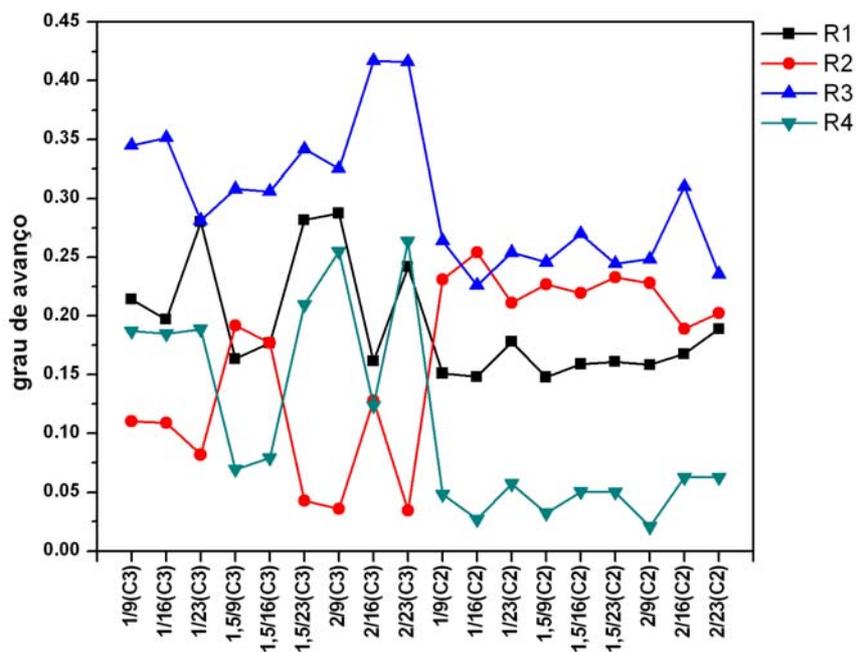


Figura D 8 – Graus de avanços do sistema 2 a 300 °C

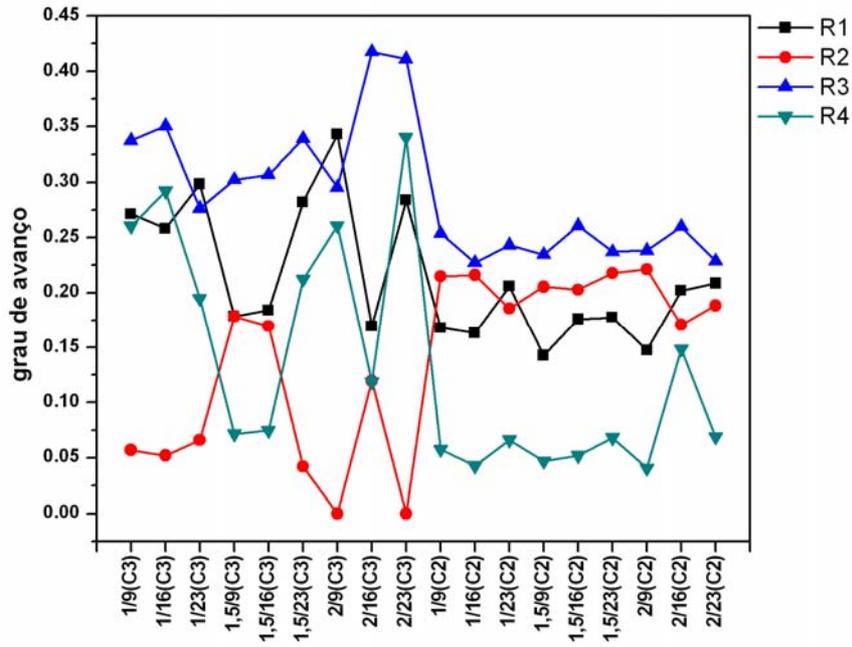


Figura D 9 – Graus de avanços do sistema 2 a 350 °C

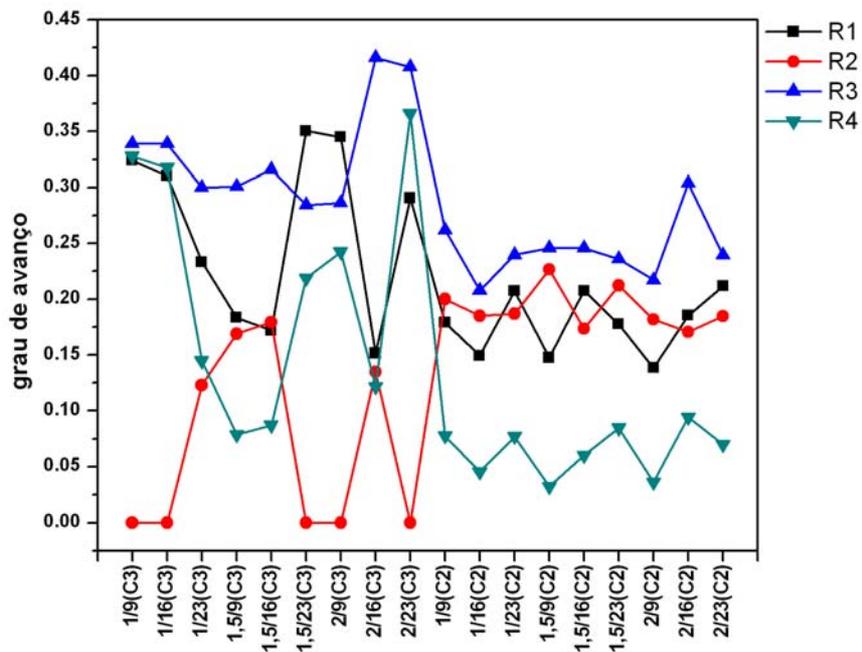


Figura D 10 – Graus de avanços do sistema 2 a 400 °C

APÊNDICE E – REGIÕES DE CONFIANÇA DOS PARÂMETROS

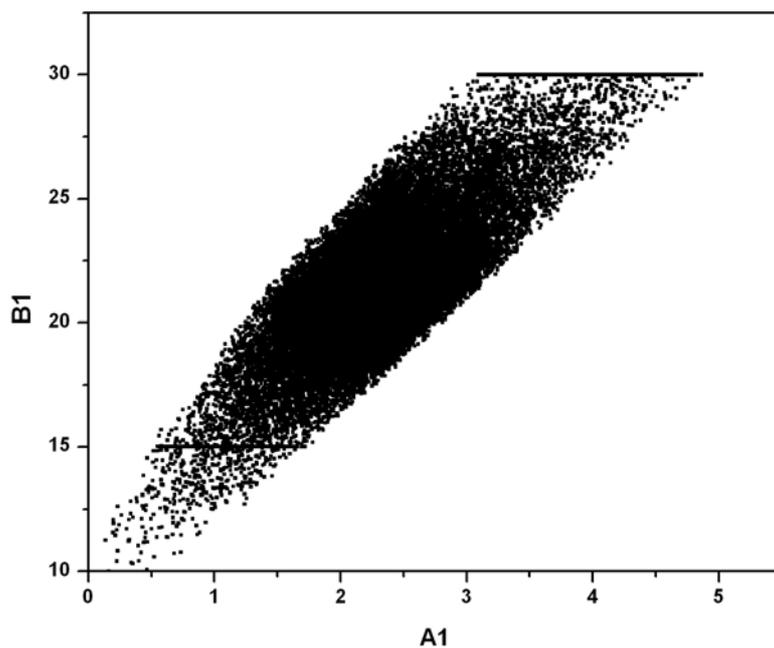


Figura E 1 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

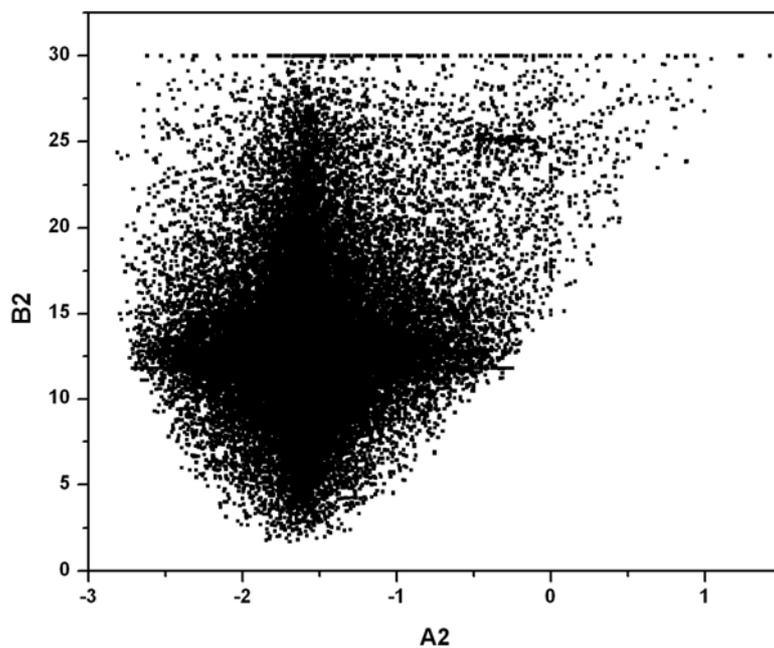


Figura E 2 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

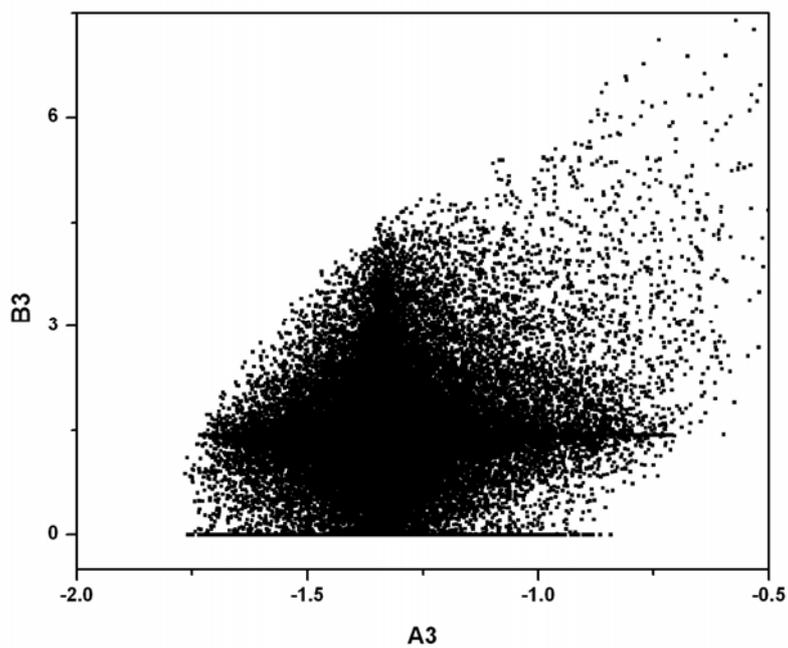


Figura E 3 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

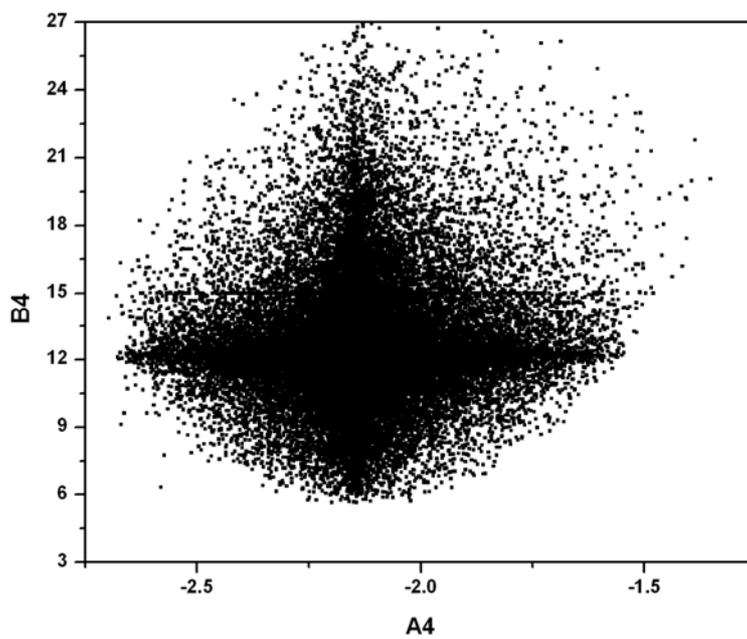


Figura E 4 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

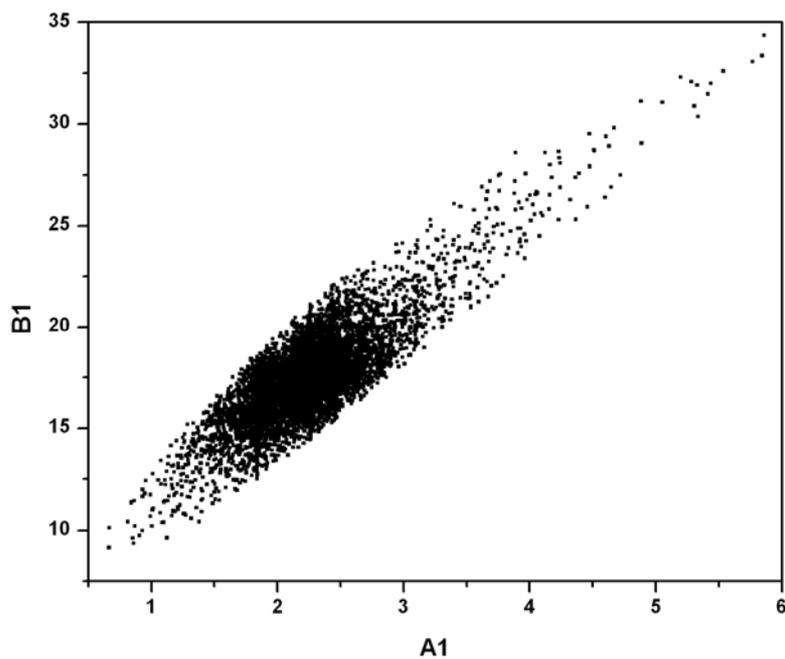


Figura E 5 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 3

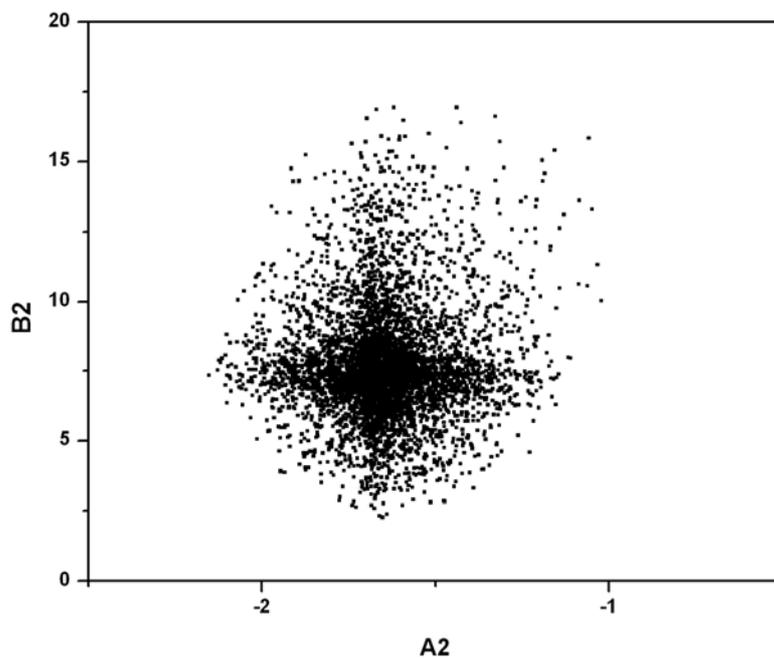


Figura E 6 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 3

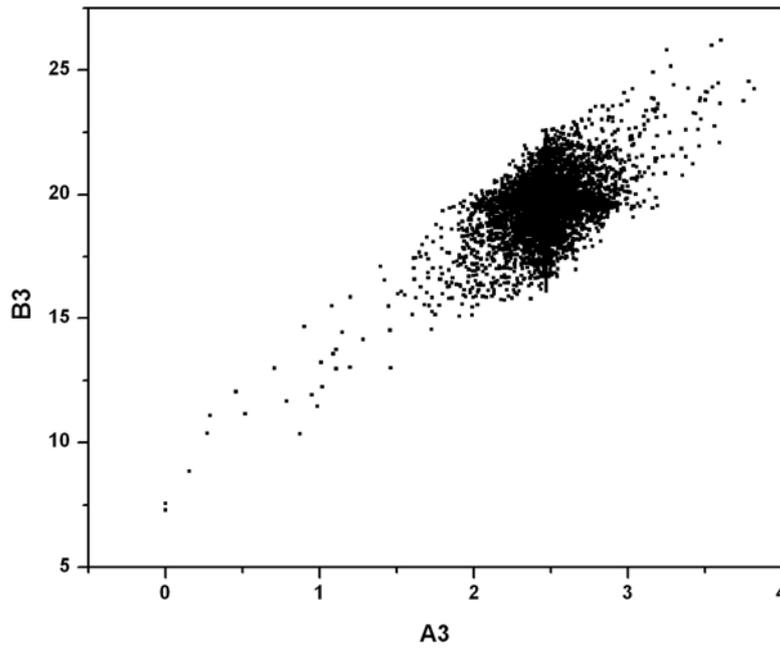


Figura E 7 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 3

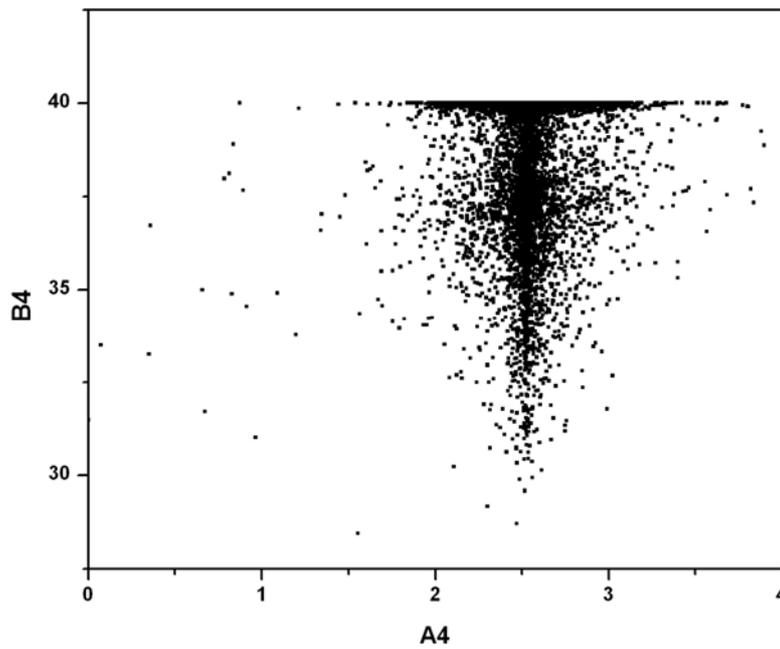


Figura E 8 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 3

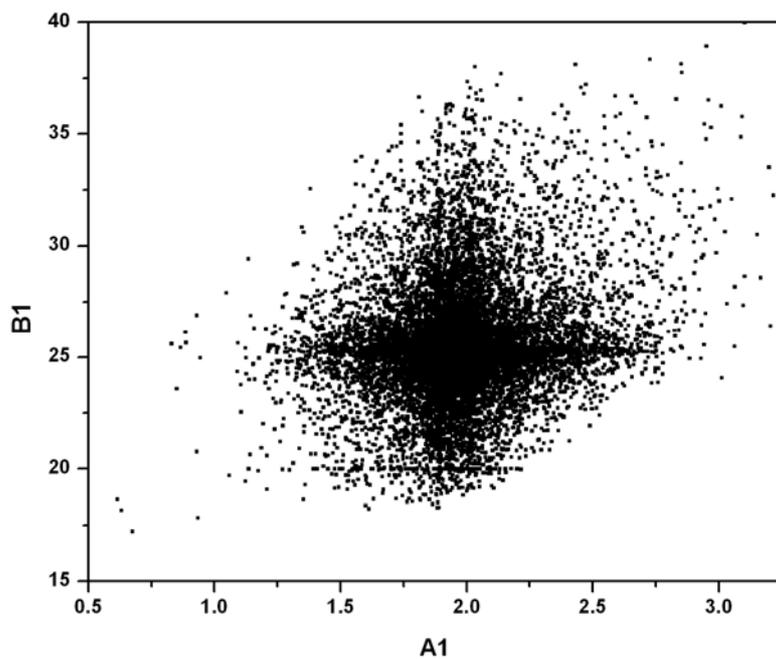


Figura E 9 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 4

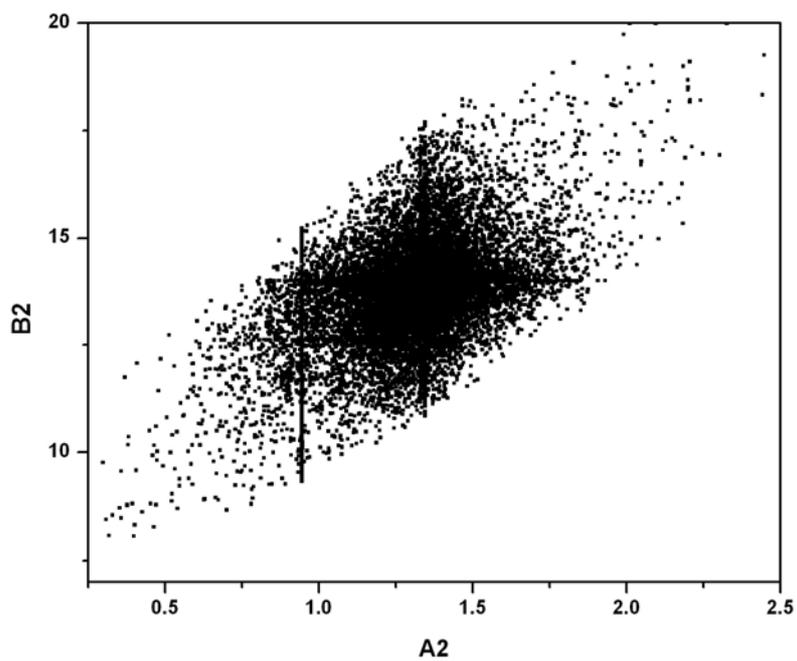


Figura E 10 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 4

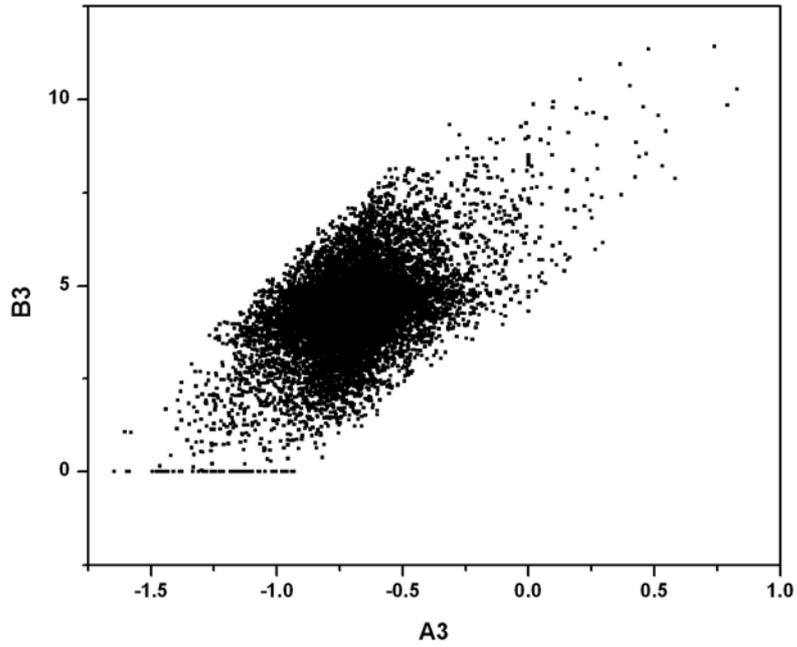


Figura E 11 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 4

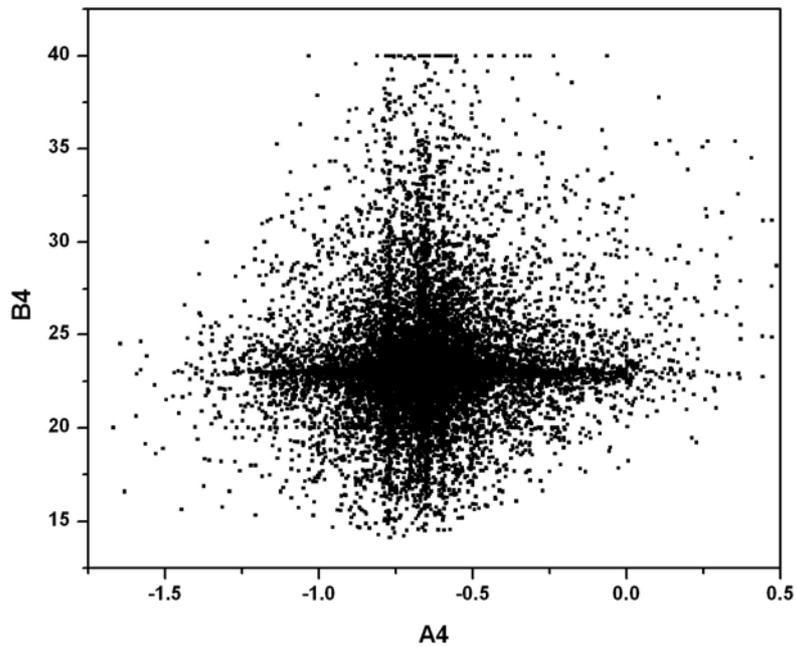


Figura E 12 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 4

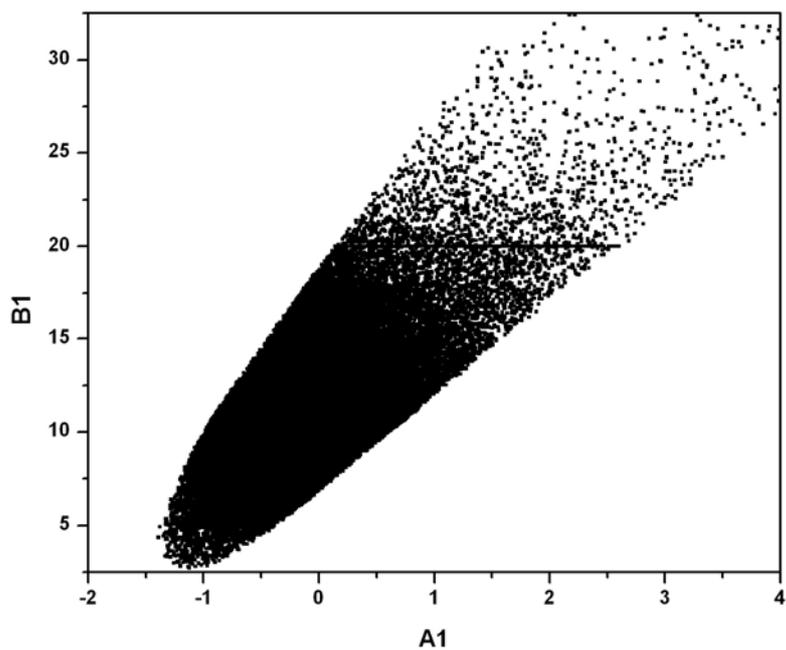


Figura E 13 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 1Pd-23Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

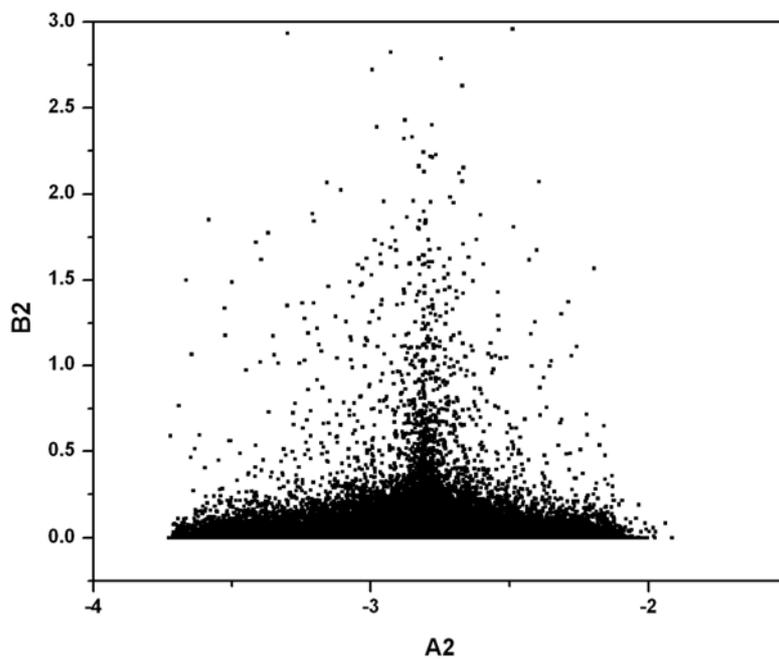


Figura E 14 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 1Pd-23Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

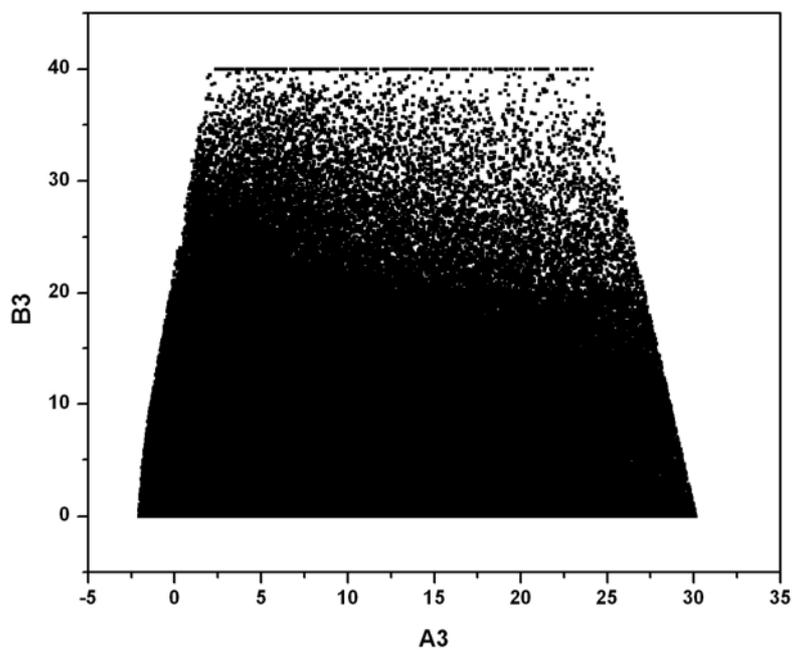


Figura E 15 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 1Pd-23Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

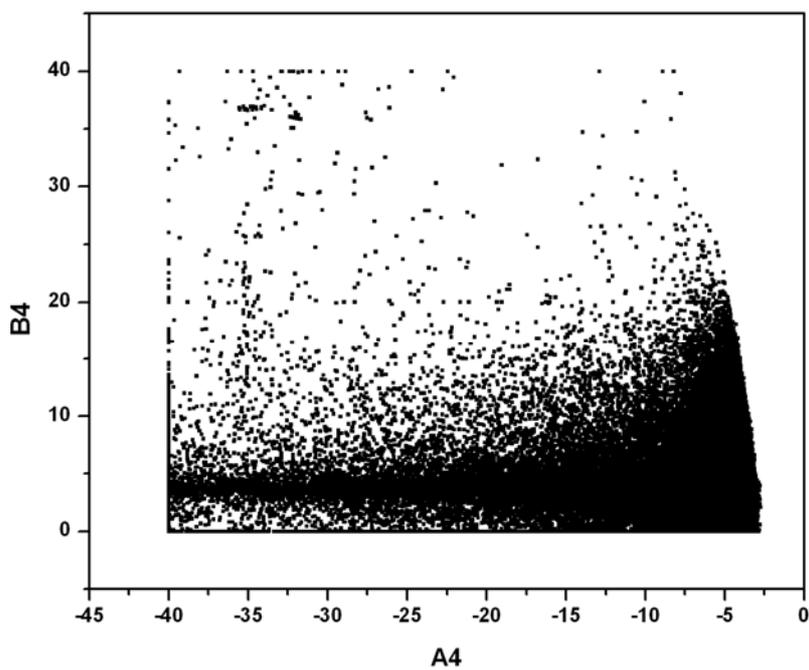


Figura E 16 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 1Pd-23Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

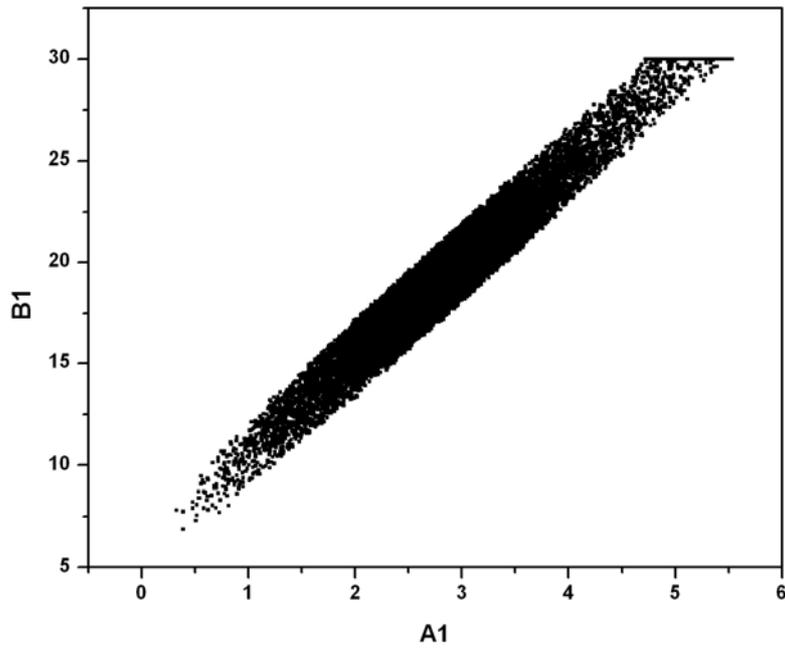


Figura E 17 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 1,5Pd-9Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

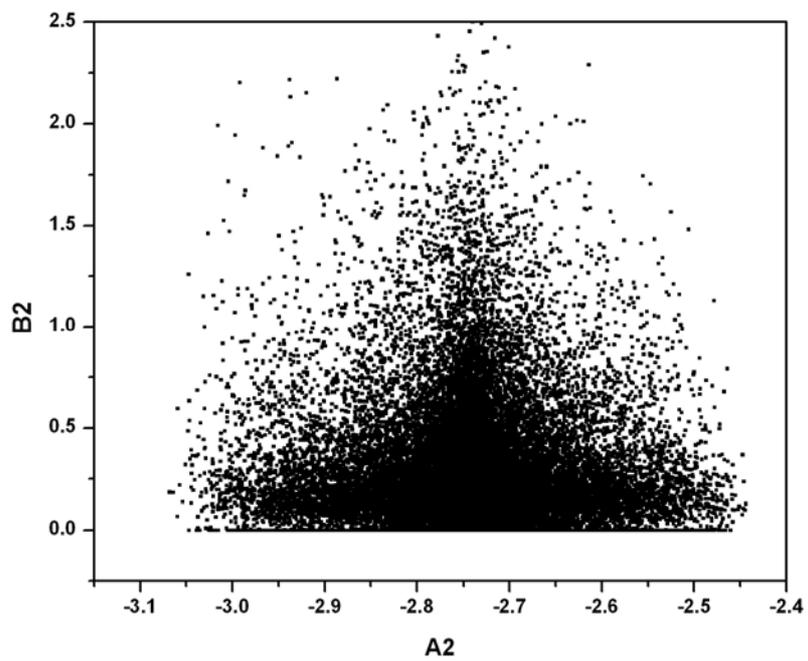


Figura E 18 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 1,5Pd-9Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

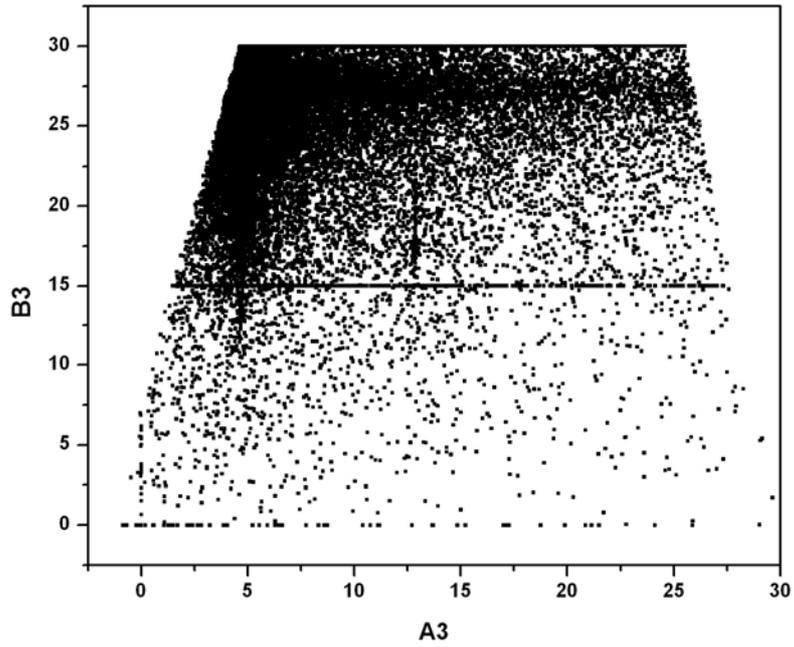


Figura E 19 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 1,5Pd-9Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

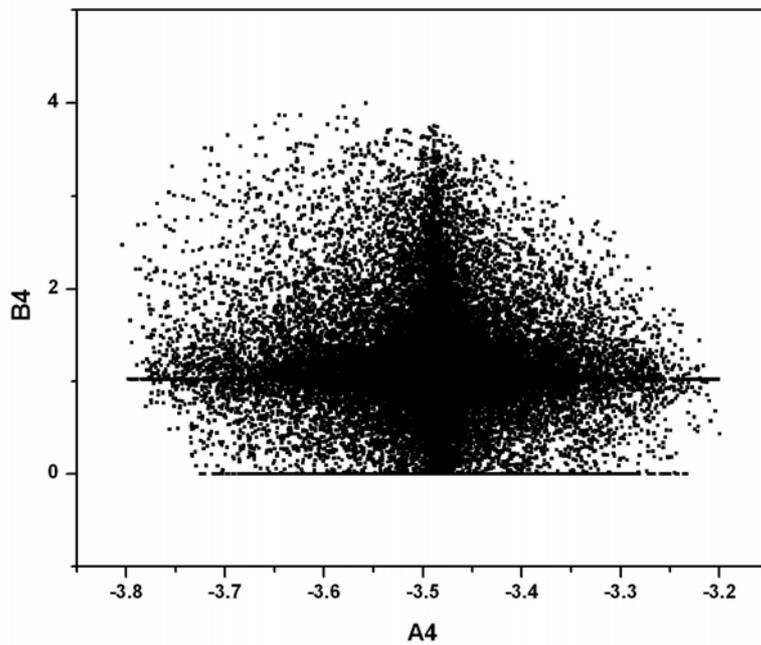


Figura E 20 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 1,5Pd-9Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

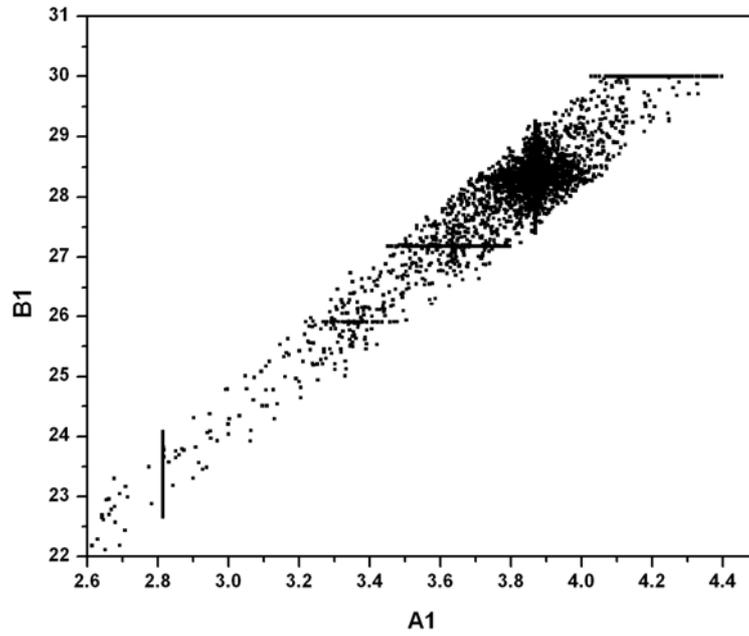


Figura E 21 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 1,5Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

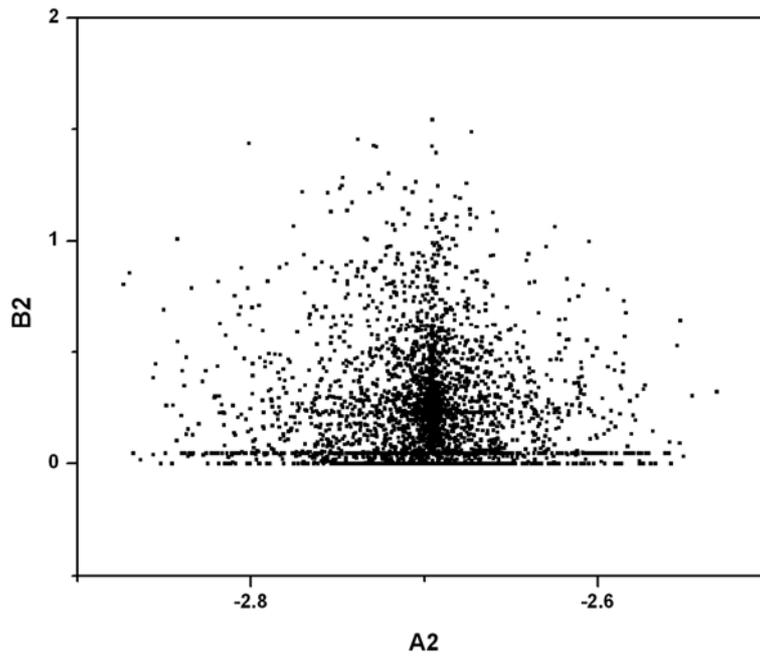


Figura E 22 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 1,5Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

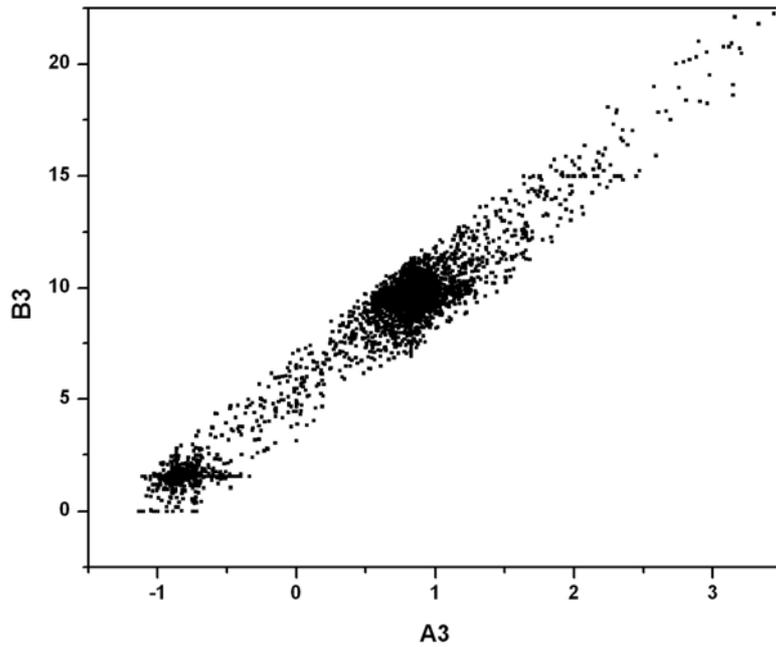


Figura E 23 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 1,5Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

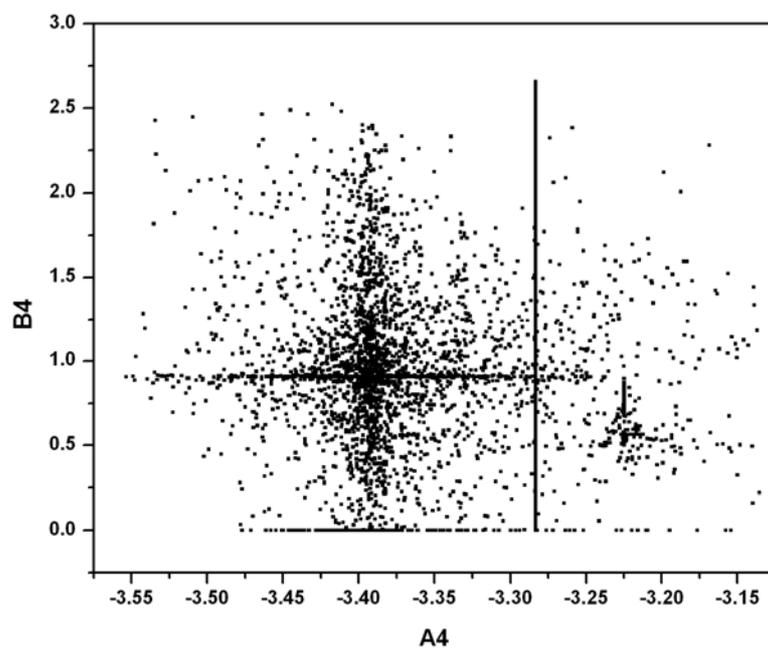


Figura E 24 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 1,5Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

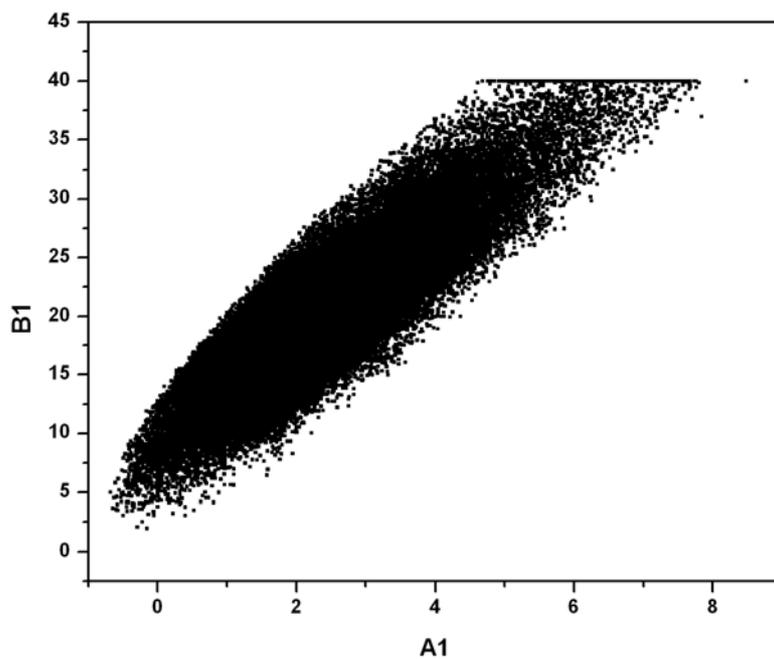


Figura E 25 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

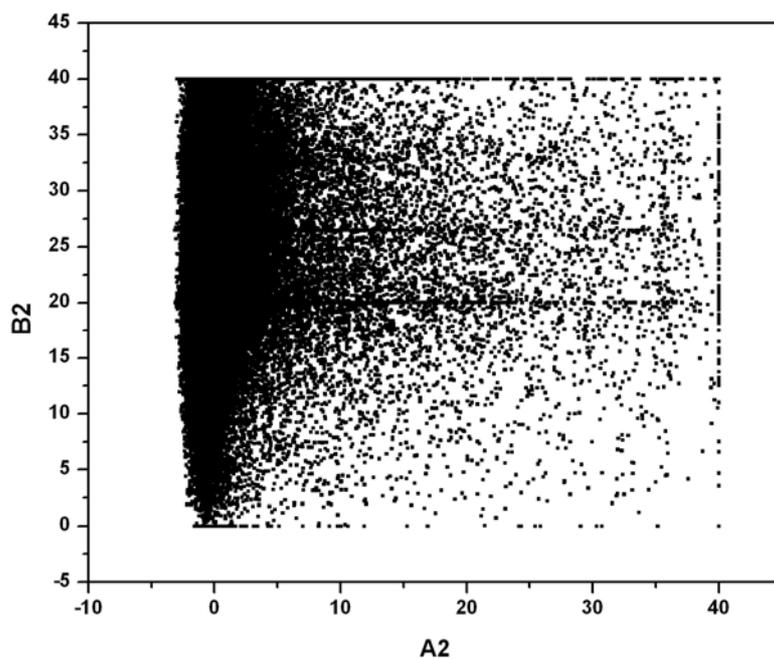


Figura E 26 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

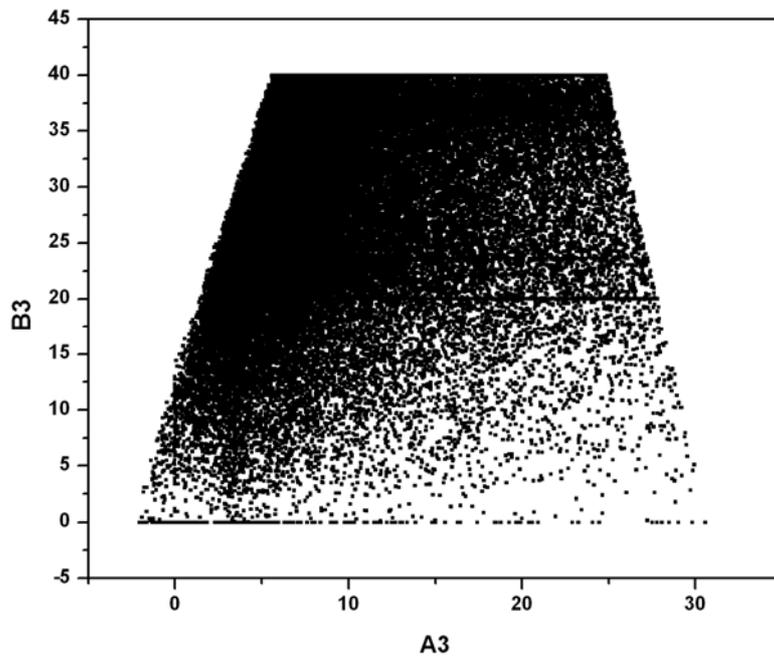


Figura E 27 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

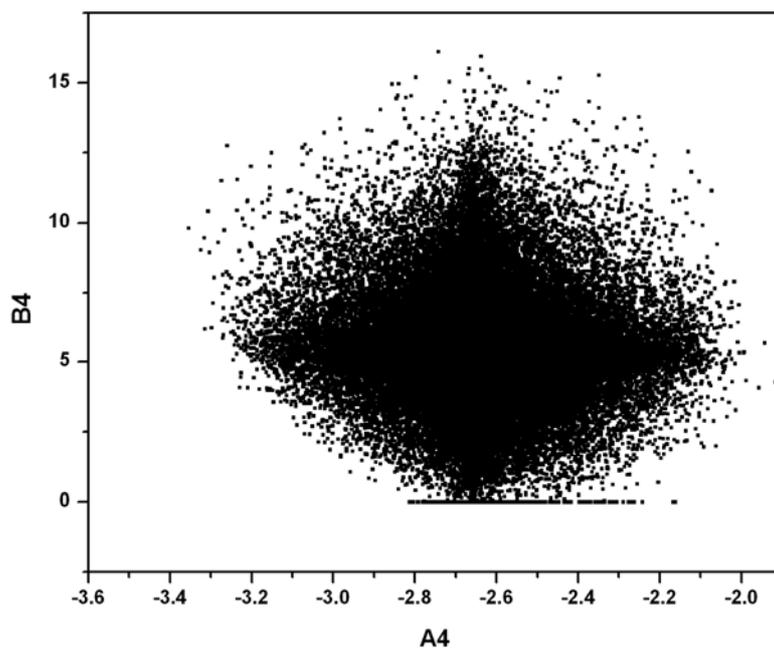


Figura E 28 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

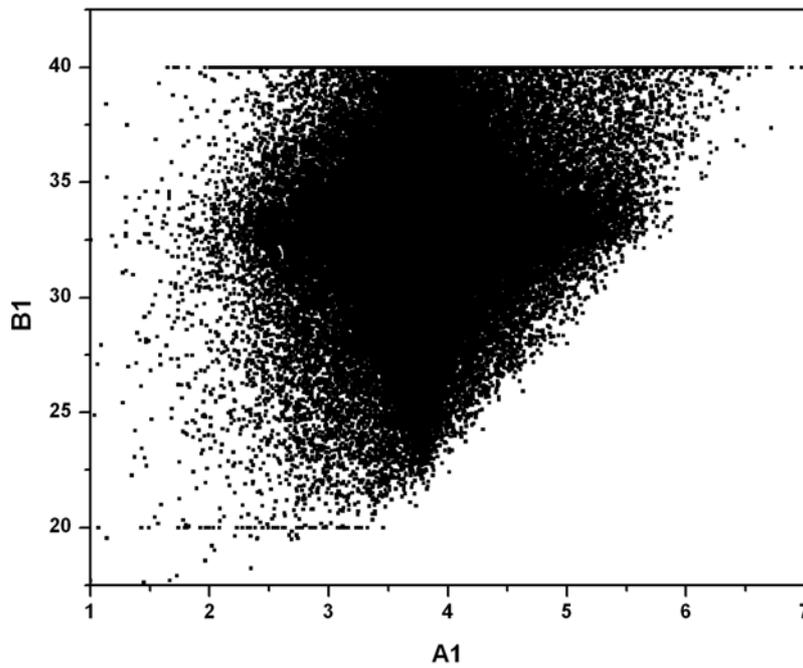


Figura E 29 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 2

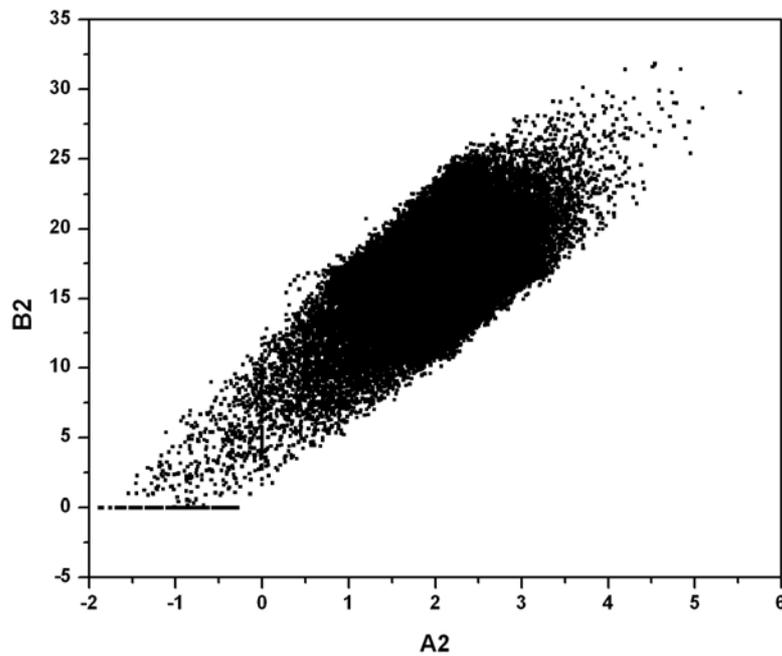


Figura E 30 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 2

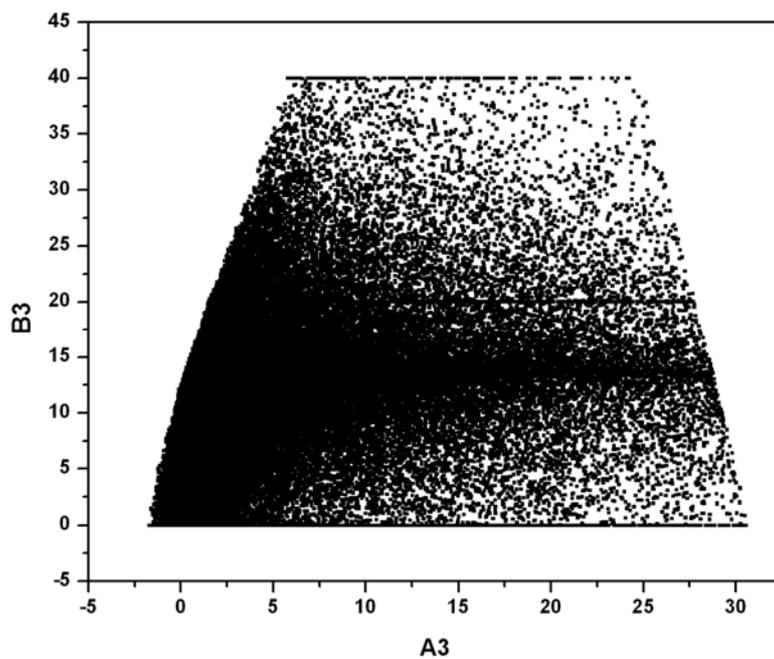


Figura E 31 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 2

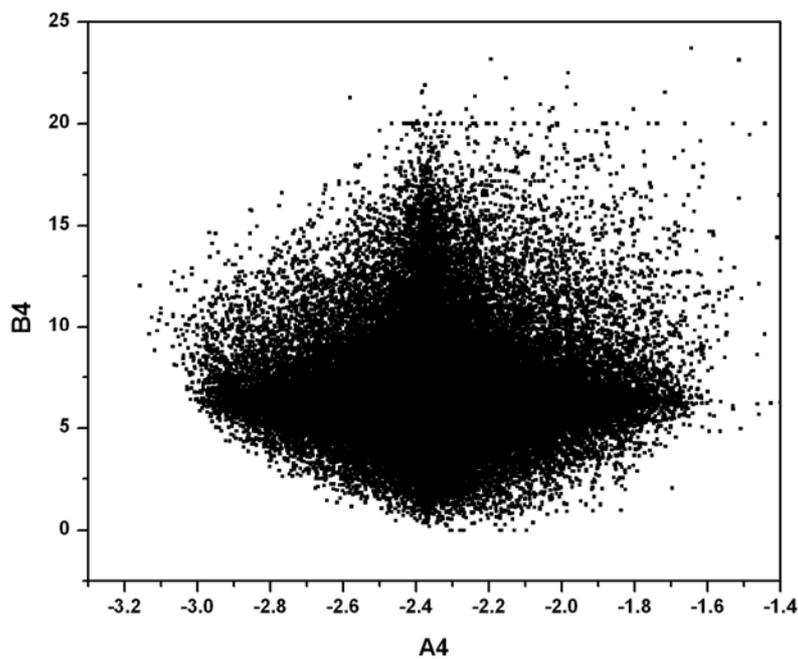


Figura E 32 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 2

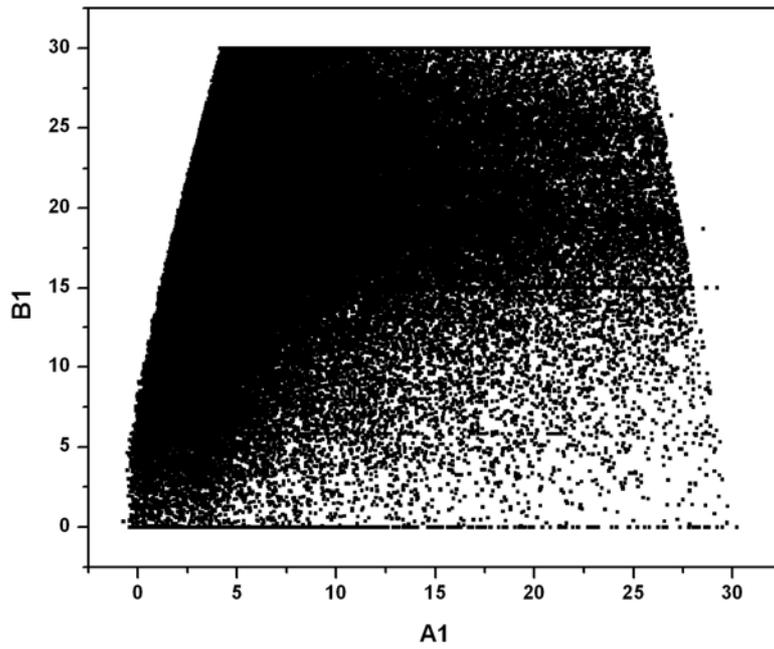


Figura E 33 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

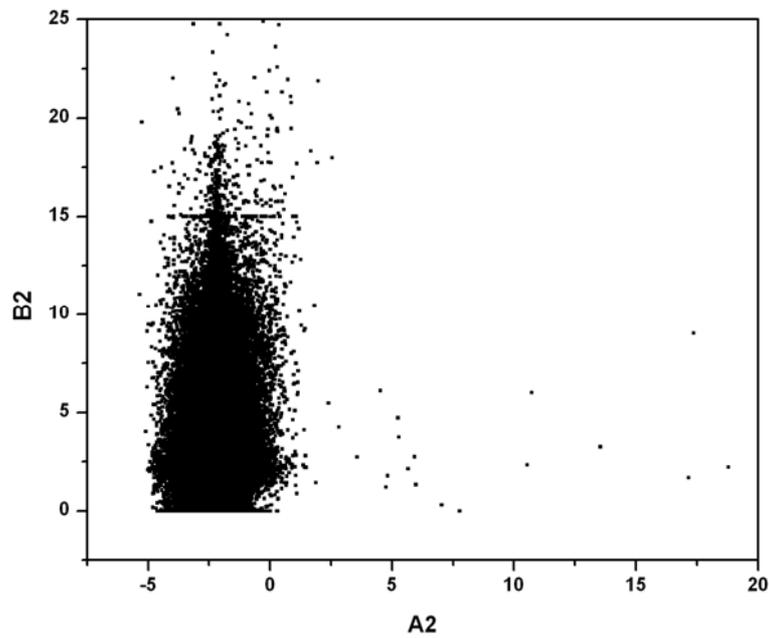


Figura E 34 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

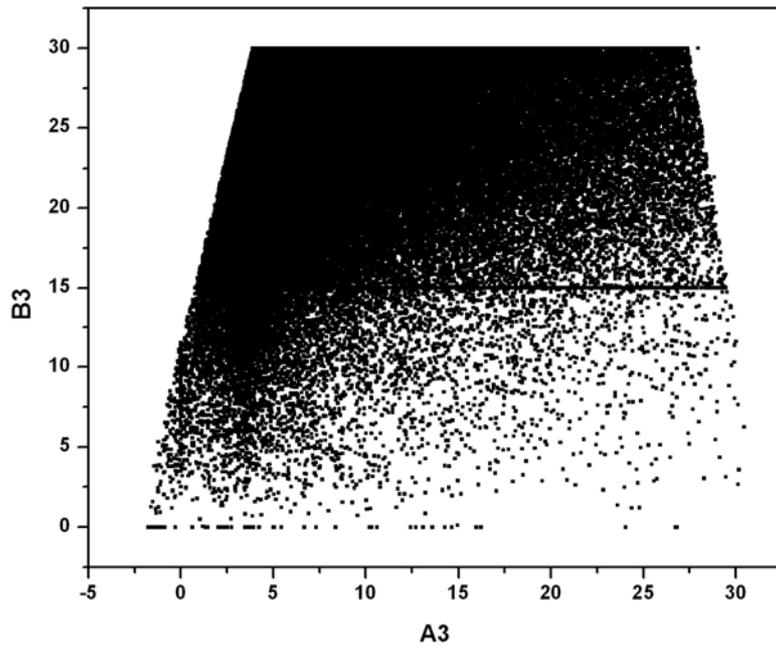


Figura E 35 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

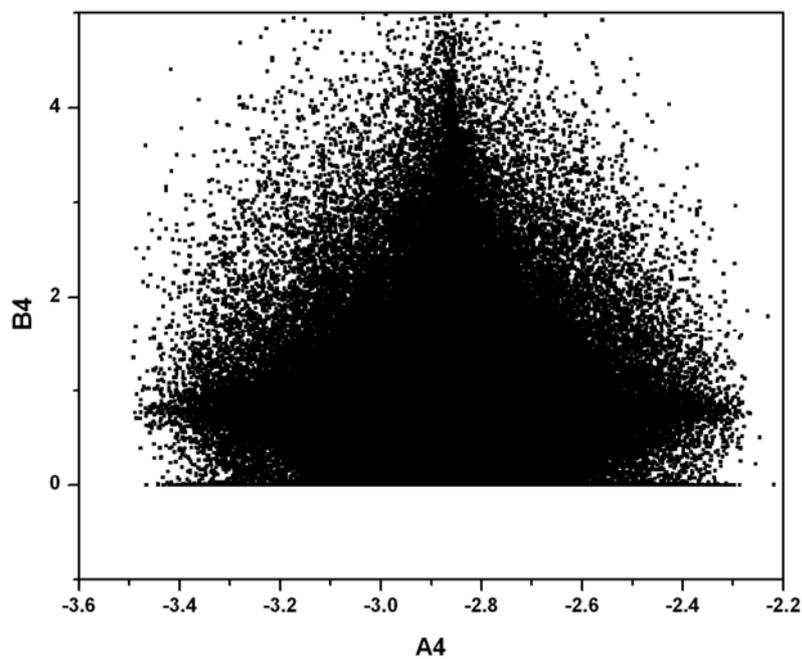


Figura E 36 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 1

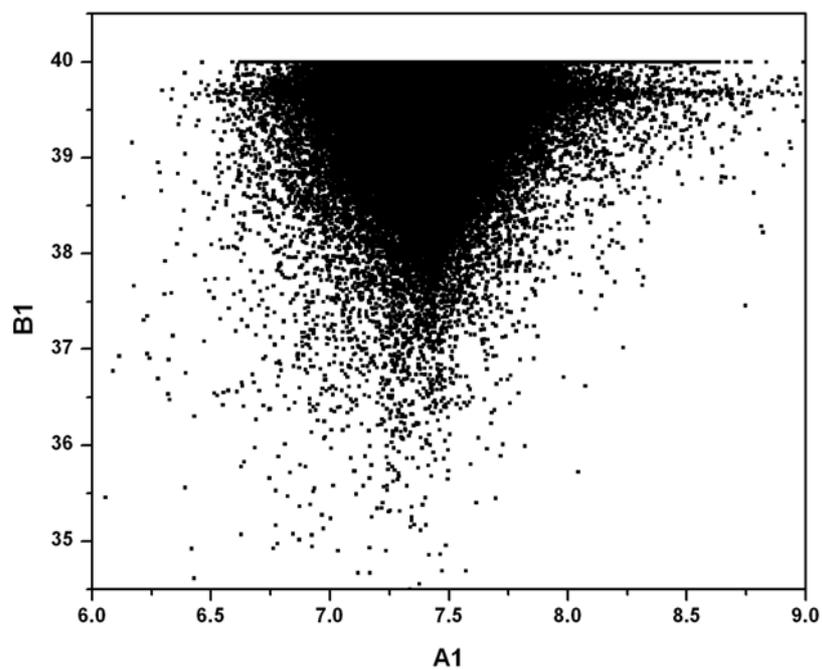


Figura E 37 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 2

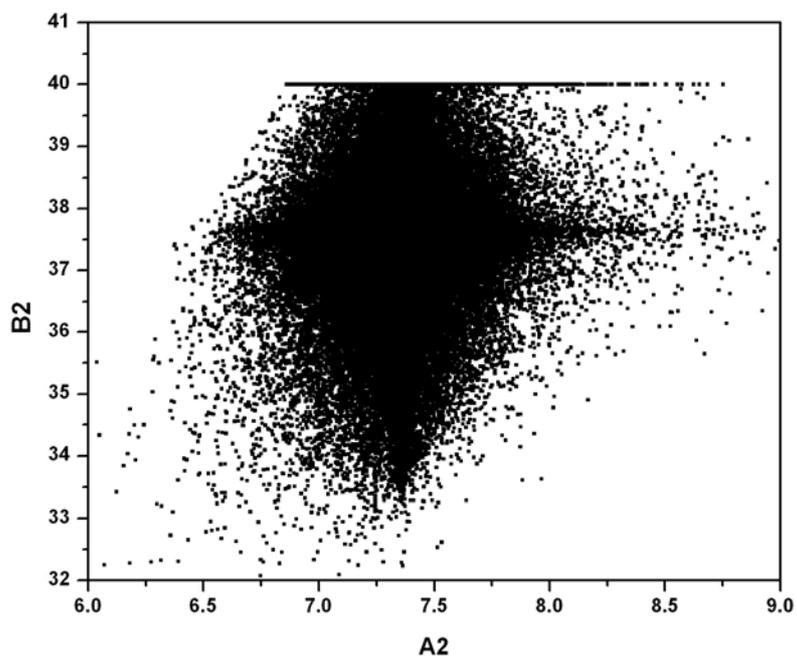


Figura E 38 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 2

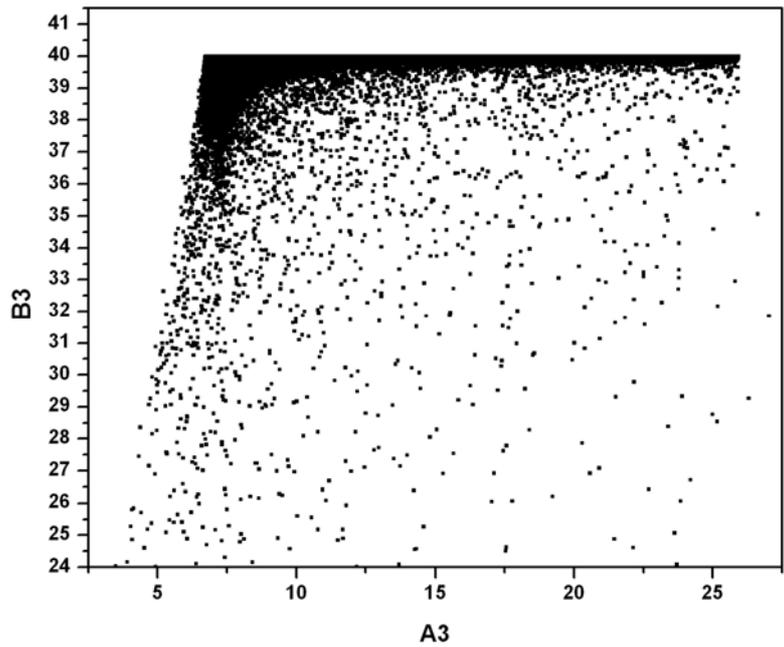


Figura E 39 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 2

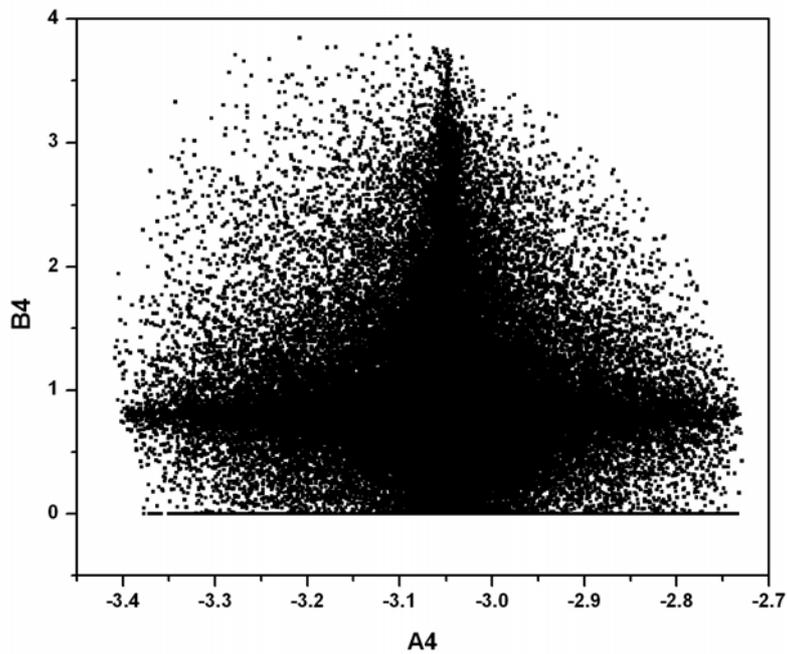


Figura E 40 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 2

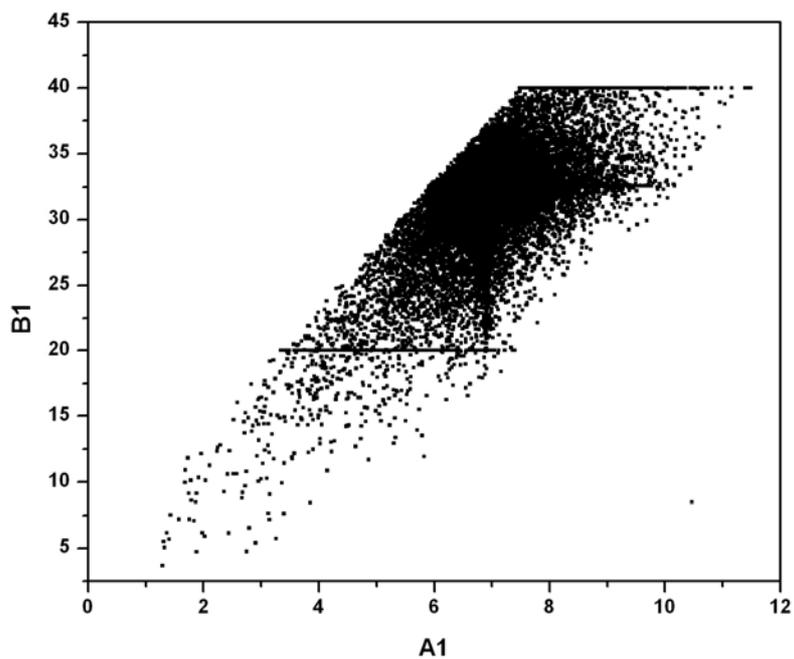


Figura E 41 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 3

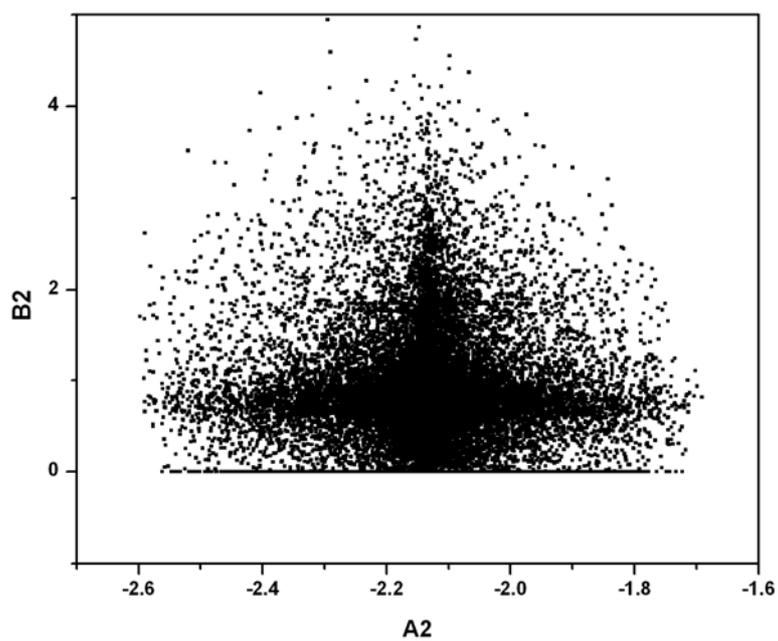


Figura E 42 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 3

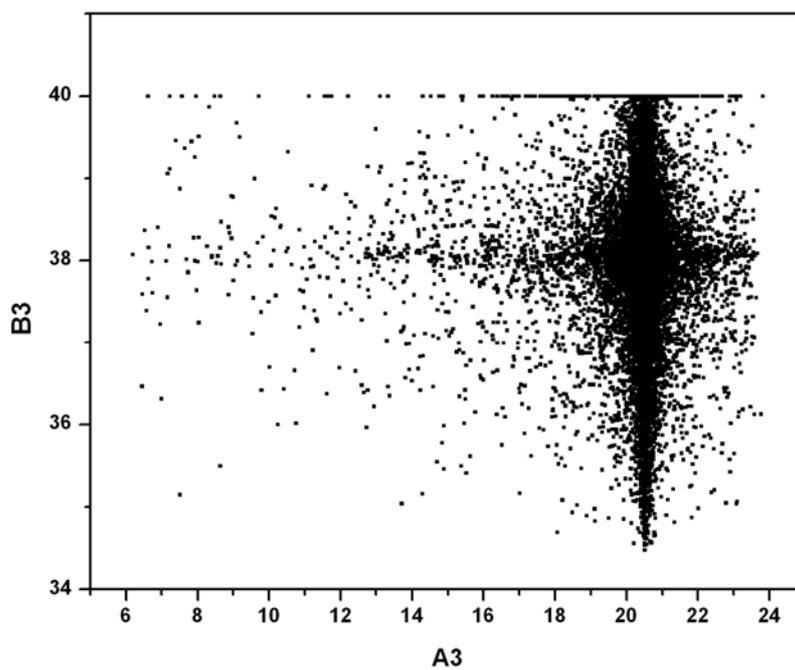


Figura E 43 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 3

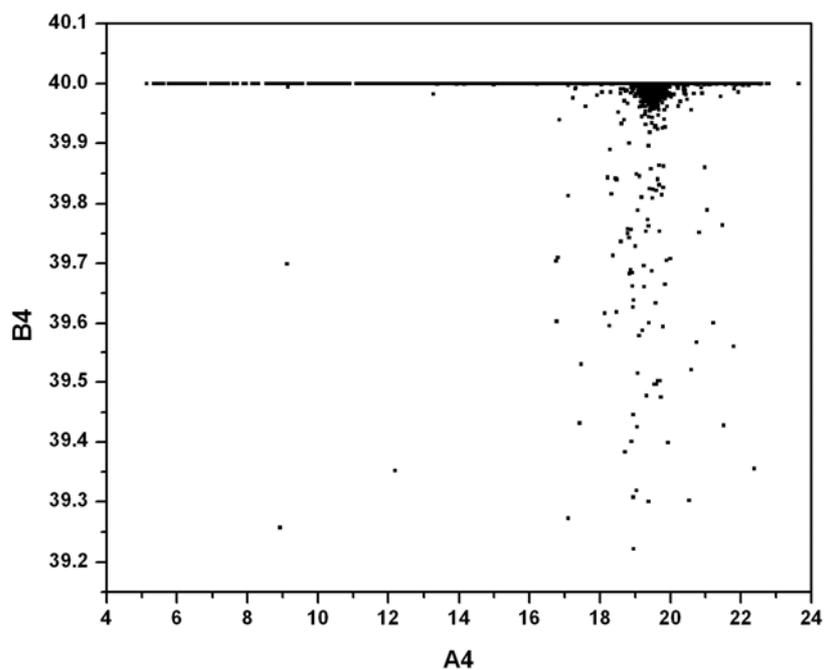


Figura E 44 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 3

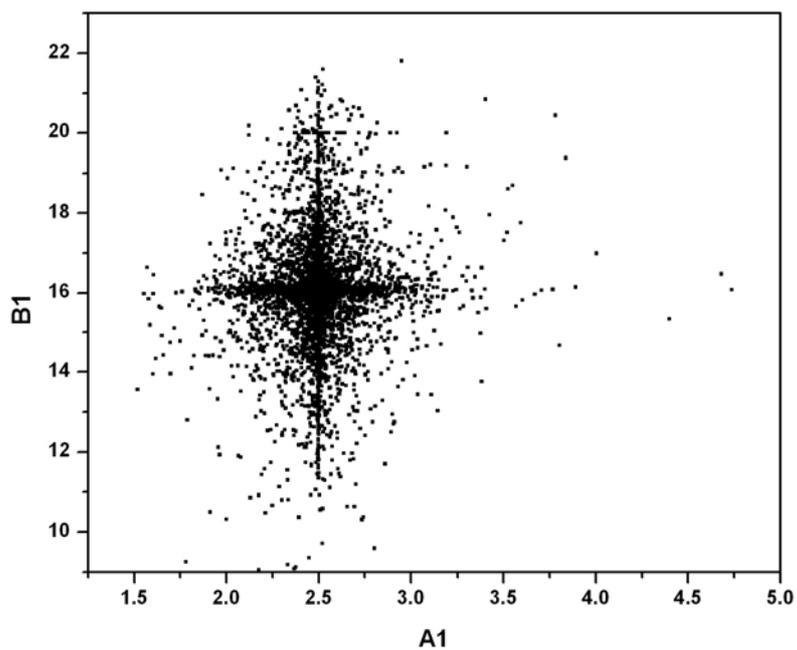


Figura E 45 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 4

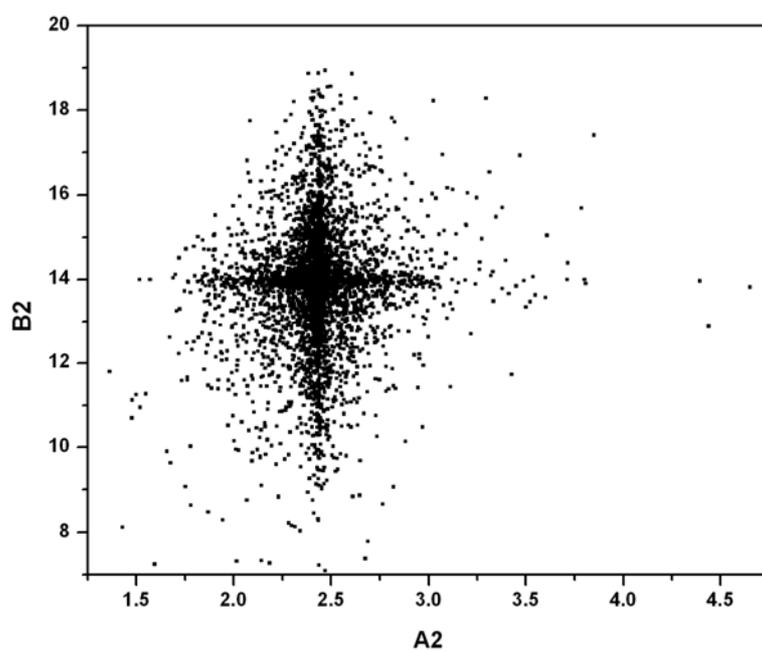


Figura E 46 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 4

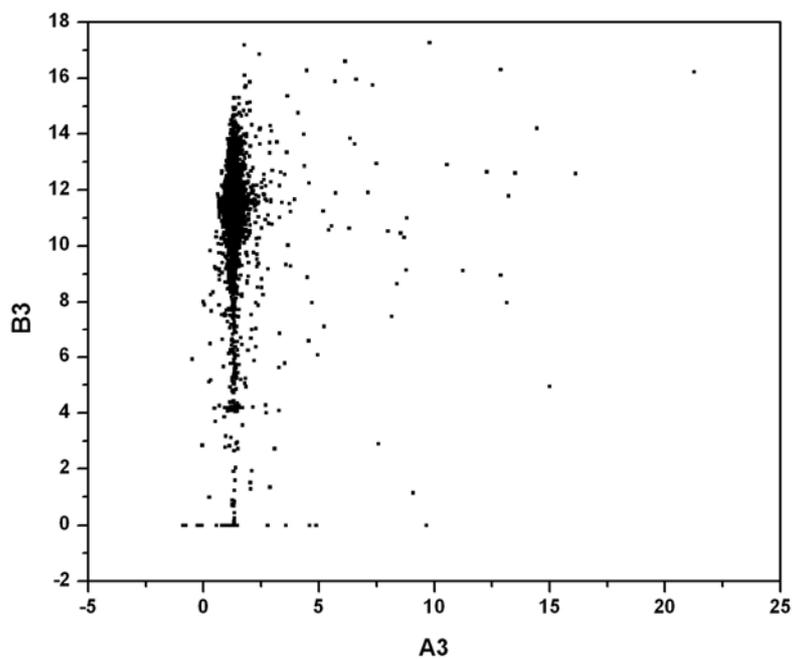


Figura E 47 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 4

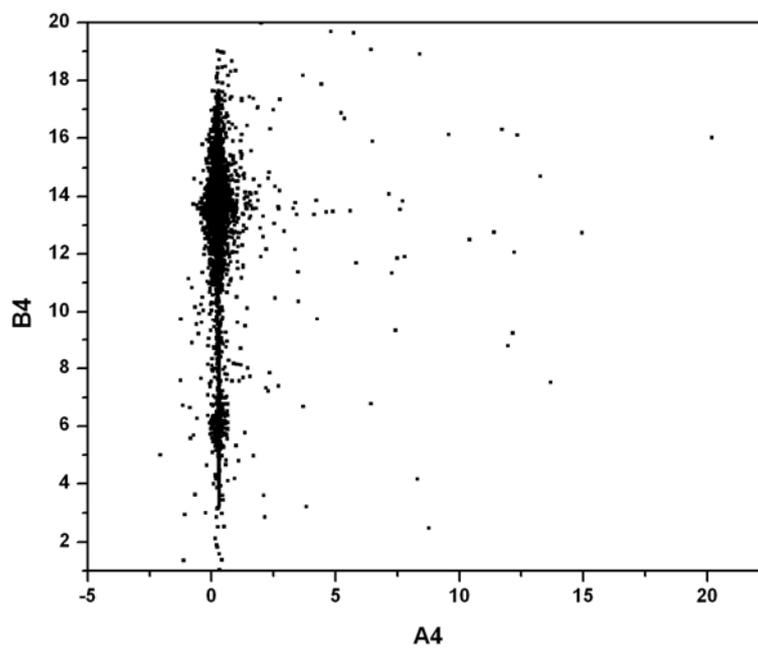


Figura E 48 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 4

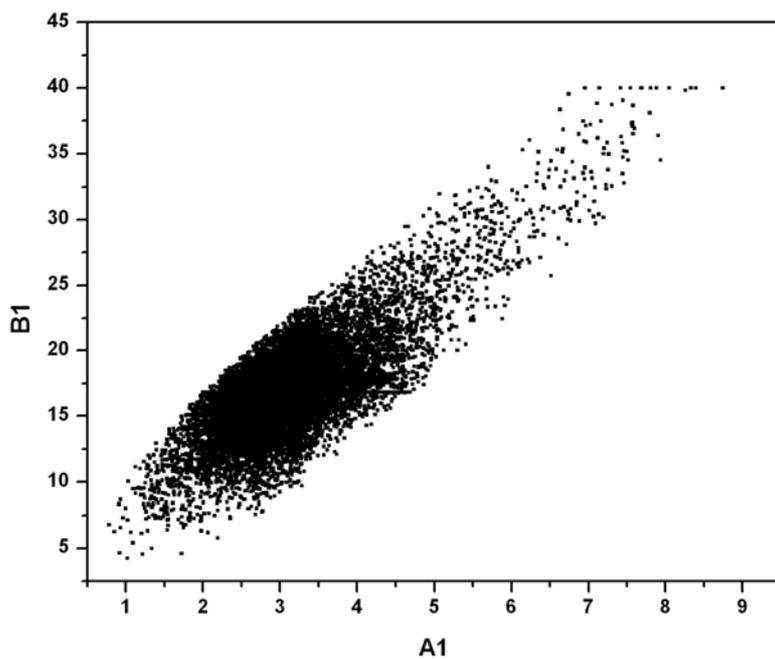


Figura E 49 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 2Pd- $23\text{Ba}/\text{ZrO}_2$ de acordo com o modelo 3

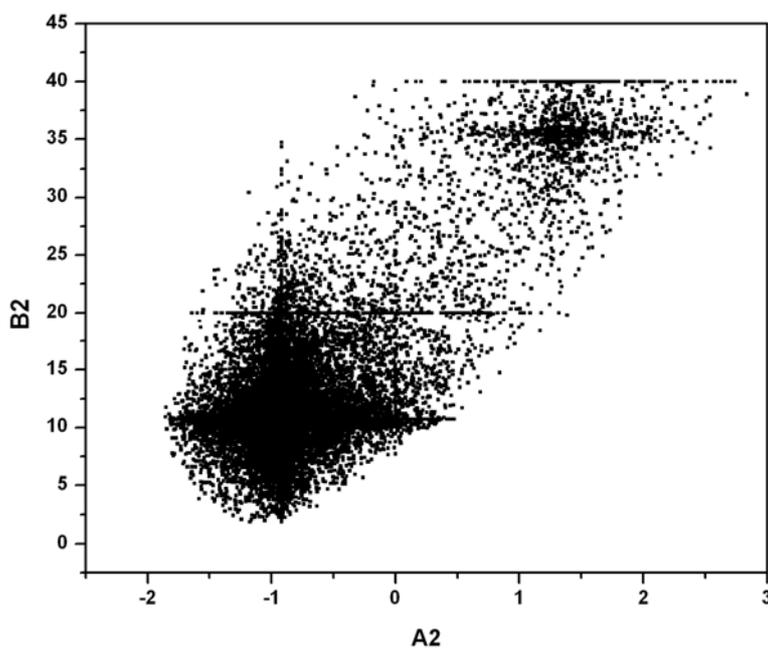


Figura E 50 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 2Pd- $23\text{Ba}/\text{ZrO}_2$ de acordo com o modelo 3

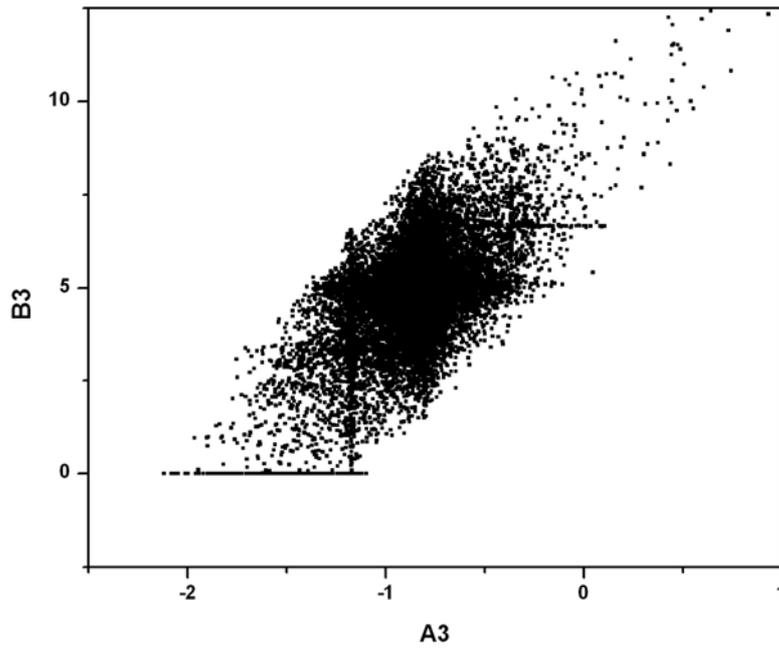


Figura E 51 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 2Pd-23Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 3

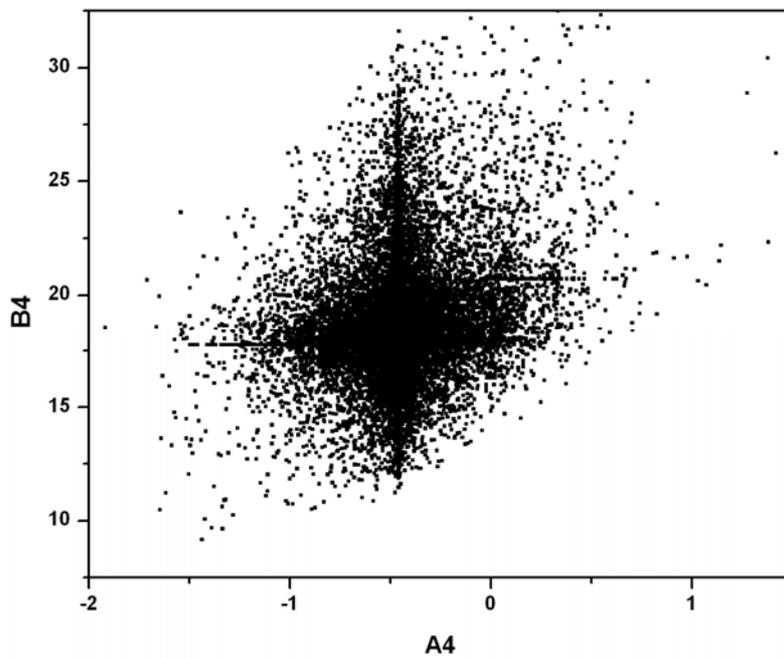


Figura E 52 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 2Pd-23Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 3

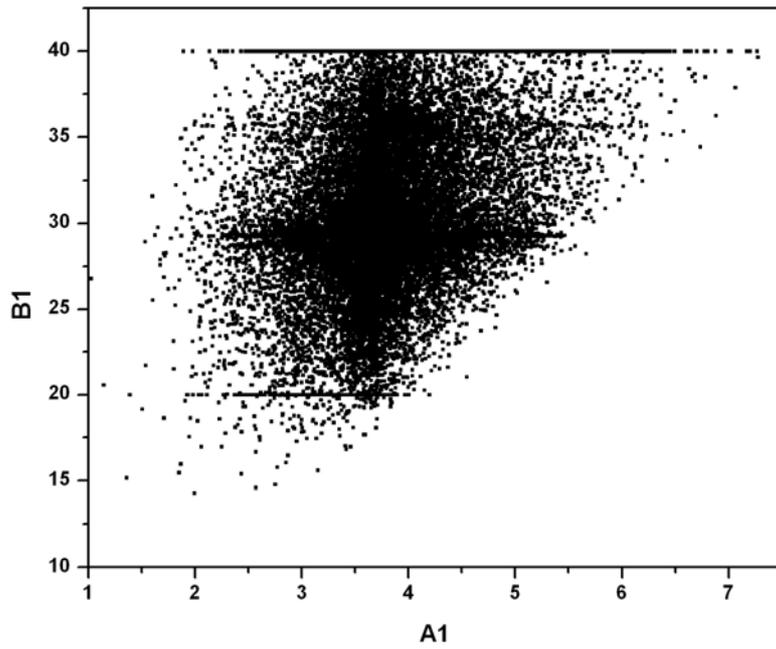


Figura E 53 – Região de confiança dos parâmetros A1 e B1 do catalisador 2Pd-23Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 4

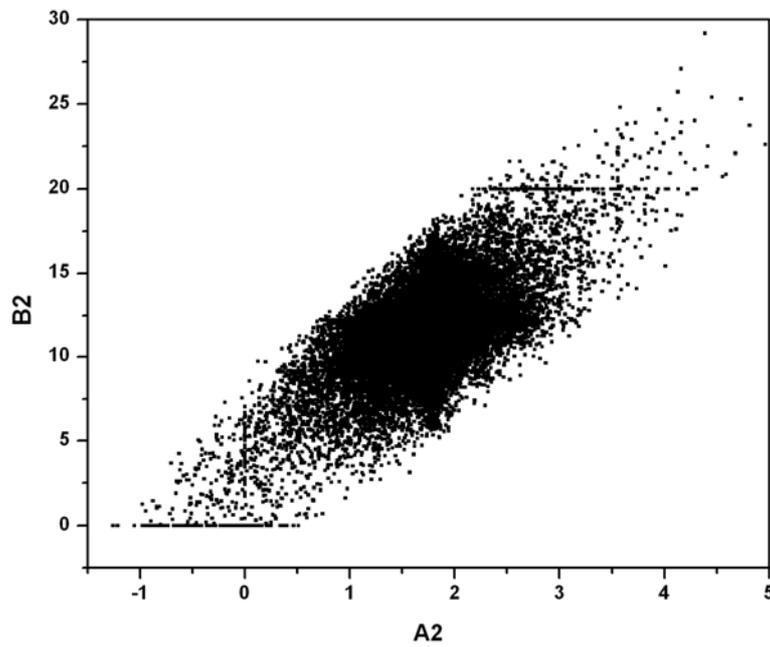


Figura E 54 – Região de confiança dos parâmetros A2 e B2 do catalisador 2Pd-23Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 4

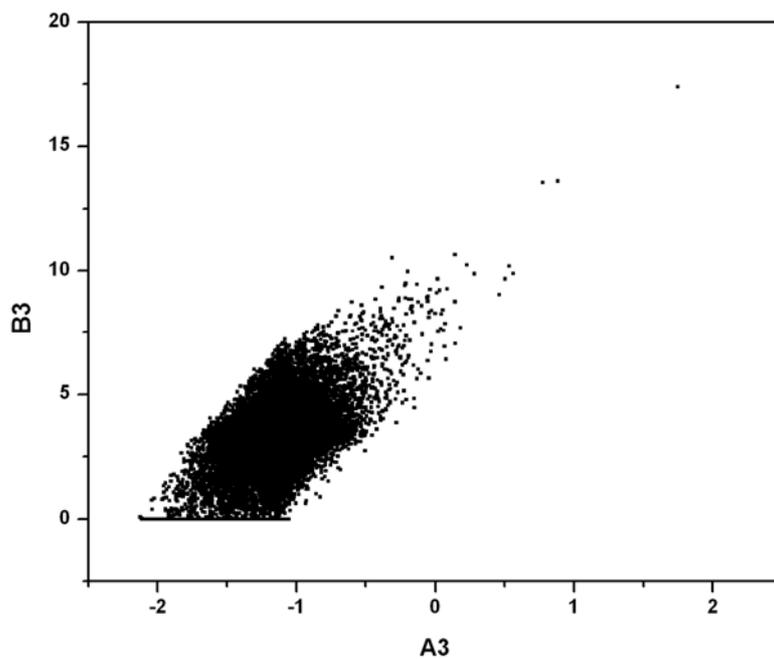


Figura E 55 – Região de confiança dos parâmetros A3 e B3 do catalisador 2Pd-23Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 4

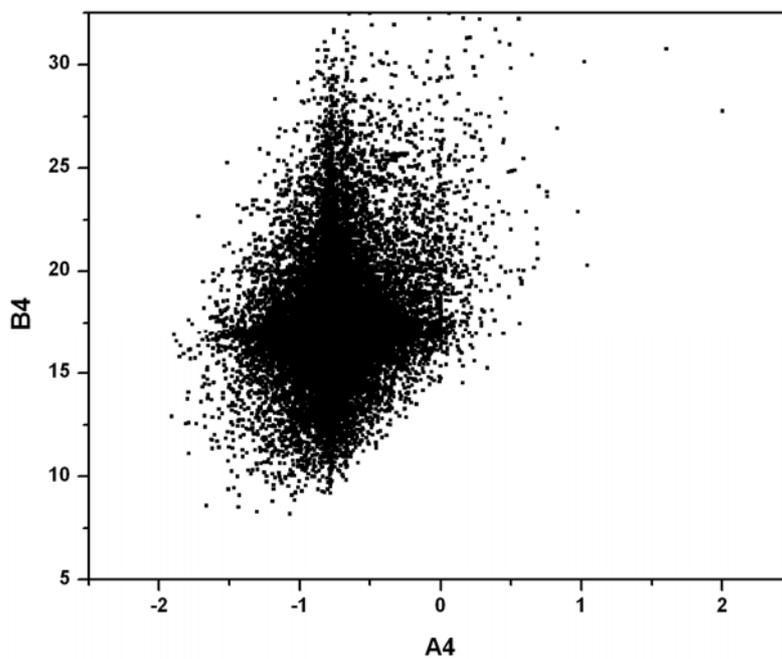


Figura E 56 – Região de confiança dos parâmetros A4 e B4 do catalisador 2Pd-23Ba/ZrO₂ de acordo com o modelo 4

APÊNDICE F – MATRIZES DE CORRELAÇÃO PARAMÉTRICA

Tabela F 1 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂ | modelo 1

		1Pd-16Ba/ZrO ₂ modelo 1							
		A1	B1	A2	B2	A3	B3	A4	B4
A1	1.00								
B1	1.00	1.00							
A2	-0.21	-0.21	1.00						
B2	0.11	0.11	0.47	1.00					
A3	-0.25	-0.24	0.09	0.00	1.00				
B3	0.00	-0.01	0.01	0.01	0.46	1.00			
A4	-0.14	-0.14	0.10	0.04	-0.19	-0.23	1.00		
B4	0.11	0.11	-0.01	0.02	-0.34	-0.17	0.07	1.00	

Tabela F 2 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂ | modelo 3

		1Pd-16Ba/ZrO ₂ modelo 3							
		A1	B1	A2	B2	A3	B3	A4	B4
A1	1.00								
B1	0.97	1.00							
A2	-0.43	-0.42	1.00						
B2	0.03	0.04	0.01	1.00					
A3	-0.05	-0.05	0.08	-0.08	1.00				
B3	-0.05	-0.06	0.08	-0.08	0.99	1.00			
A4	-0.04	-0.04	0.10	-0.07	0.99	0.97	1.00		
B4	-0.11	-0.11	0.13	-0.01	0.83	0.84	0.83	1.00	

Tabela F 3 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 1Pd-16Ba/ZrO₂ | modelo 4

		1Pd-16Ba/ZrO ₂ modelo 4							
		A1	B1	A2	B2	A3	B3	A4	B4
A1	1.00								
B1	0.87	1.00							
A2	0.96	0.84	1.00						
B2	0.94	0.83	0.98	1.00					
A3	-0.07	-0.05	-0.07	-0.07	1.00				
B3	-0.07	-0.06	-0.07	-0.07	0.99	1.00			
A4	-0.05	-0.04	-0.06	-0.06	0.99	0.97	1.00		
B4	-0.12	-0.10	-0.13	-0.13	0.82	0.84	0.83	1.00	

Tabela F 4 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 1Pd-23Ba/ZrO₂ | modelo 1

		1Pd-23Ba/ZrO ₂ modelo 1							
		A1	B1	A2	B2	A3	B3	A4	B4
A1	1.00								
B1	0.95	1.00							
A2	-0.73	-0.71	1.00						
B2	0.74	0.74	-0.81	1.00					
A3	-0.35	-0.34	0.54	-0.71	1.00				
B3	-0.36	-0.39	0.60	-0.83	0.75	1.00			
A4	-0.58	-0.55	0.35	-0.23	-0.02	-0.04	1.00		
B4	0.75	0.70	-0.42	0.32	0.15	0.23	-0.53	1.00	

Tabela F 5 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 1,5Pd-9Ba/ZrO₂ | modelo 1

		1,5Pd-9Ba/ZrO ₂ modelo 1							
		A1	B1	A2	B2	A3	B3	A4	B4
A1	1.00								
B1	0.99	1.00							
A2	-0.61	-0.56	1.00						
B2	0.30	0.22	-0.51	1.00					
A3	0.55	0.53	-0.46	0.24	1.00				
B3	-0.94	-0.98	0.46	-0.09	-0.49	1.00			
A4	-0.25	-0.22	0.27	-0.18	-0.34	0.17	1.00		
B4	0.03	-0.01	-0.12	0.20	0.09	0.08	-0.30	1.00	

Tabela F 6 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 1,5Pd-16Ba/ZrO₂ | modelo 1

		1,5Pd-16Ba/ZrO ₂ modelo 1							
		A1	B1	A2	B2	A3	B3	A4	B4
A1	1.00								
B1	0.99	1.00							
A2	-0.48	-0.48	1.00						
B2	0.35	0.35	-0.50	1.00					
A3	0.02	0.01	0.03	0.04	1.00				
B3	0.02	0.01	0.03	0.04	1.00	1.00			
A4	-0.17	-0.17	0.09	-0.09	-0.48	-0.48	1.00		
B4	0.09	0.09	0.00	0.06	0.36	0.36	-0.49	1.00	

Tabela F 7 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO₂ | modelo 1

		1,5Pd-23Ba/ZrO ₂ modelo 1							
		A1	B1	A2	B2	A3	B3	A4	B4
A1	1.00								
B1	1.00	1.00							
A2	-0.11	-0.11	1.00						
B2	0.12	0.12	0.93	1.00					
A3	-0.14	-0.14	-0.05	-0.08	1.00				
B3	0.18	0.18	-0.24	-0.19	0.39	1.00			
A4	-0.30	-0.31	-0.26	-0.32	-0.13	-0.19	1.00		
B4	0.32	0.32	-0.56	-0.47	-0.21	0.06	-0.10	1.00	

Tabela F 8 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 1,5Pd-23Ba/ZrO₂ | modelo 2

		1,5Pd-23Ba/ZrO ₂ modelo 2							
		A1	B1	A2	B2	A3	B3	A4	B4
A1	1.00								
B1	0.90	1.00							
A2	0.90	0.73	1.00						
B2	0.87	0.70	0.98	1.00					
A3	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	1.00				
B3	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	0.99	1.00			
A4	0.01	0.03	-0.02	-0.02	-0.88	-0.87	1.00		
B4	-0.16	-0.11	-0.19	-0.19	-0.12	-0.11	0.00	1.00	

Tabela F 9 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ | modelo 1

		2Pd-16Ba/ZrO ₂ modelo 1							
		A1	B1	A2	B2	A3	B3	A4	B4
A1	1.00								
B1	1.00	1.00							
A2	-0.34	-0.34	1.00						
B2	0.24	0.24	-0.17	1.00					
A3	-0.27	-0.27	0.14	-0.03	1.00				
B3	0.11	0.11	0.00	0.07	0.31	1.00			
A4	-0.14	-0.14	0.11	0.01	0.05	-0.06	1.00		
B4	0.21	0.21	-0.03	0.08	-0.09	0.07	-0.13	1.00	

Tabela F 10 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ | modelo 2

		2Pd-16Ba/ZrO ₂ modelo 2							
		A1	B1	A2	B2	A3	B3	A4	B4
A1		1.00							
B1		0.98	1.00						
A2		1.00	0.99	1.00					
B2		0.99	0.99	0.99	1.00				
A3		-0.29	-0.30	-0.29	-0.29	1.00			
B3		-0.29	-0.30	-0.29	-0.29	1.00	1.00		
A4		0.39	0.39	0.39	0.38	-0.18	-0.18	1.00	
B4		0.19	0.20	0.19	0.19	-0.22	-0.22	-0.10	1.00

Tabela F 11 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ | modelo 3

		2Pd-16Ba/ZrO ₂ modelo 3							
		A1	B1	A2	B2	A3	B3	A4	B4
A1		1.00							
B1		0.99	1.00						
A2		-0.51	-0.50	1.00					
B2		0.15	0.14	-0.15	1.00				
A3		-0.09	-0.09	0.26	0.08	1.00			
B3		-0.08	-0.09	0.25	0.09	0.98	1.00		
A4		-0.08	-0.08	0.26	0.09	1.00	0.97	1.00	
B4		-0.09	-0.09	0.25	0.10	0.96	0.99	0.96	1.00

Tabela F 12 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 2Pd-16Ba/ZrO₂ | modelo 4

		2Pd-16Ba/ZrO ₂ modelo 4							
		A1	B1	A2	B2	A3	B3	A4	B4
A1		1.00							
B1		0.97	1.00						
A2		0.99	0.97	1.00					
B2		0.97	0.98	0.98	1.00				
A3		-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	1.00			
B3		-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	0.98	1.00		
A4		-0.07	-0.07	-0.07	-0.07	1.00	0.98	1.00	
B4		-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	0.97	0.99	0.96	1.00

Tabela F 13 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 2Pd-23Ba/ZrO₂ | modelo 3

		2Pd-23Ba/ZrO ₂ modelo 3							
		A1	B1	A2	B2	A3	B3	A4	B4
A1	1.00								
B1	1.00	1.00							
A2	-0.36	-0.35	1.00						
B2	0.05	0.06	0.69	1.00					
A3	-0.21	-0.22	0.12	0.01	1.00				
B3	-0.18	-0.19	0.10	0.00	0.94	1.00			
A4	-0.19	-0.20	0.17	0.05	0.90	0.85	1.00		
B4	-0.17	-0.17	0.13	0.06	0.66	0.69	0.71	1.00	

Tabela F 14 – Matriz de correlação paramétrica para o catalisador 2Pd-23Ba/ZrO₂ | modelo 4

		2Pd-23Ba/ZrO ₂ modelo 4							
		A1	B1	A2	B2	A3	B3	A4	B4
A1	1.00								
B1	0.97	1.00							
A2	0.98	0.93	1.00						
B2	0.98	0.92	1.00	1.00					
A3	-0.25	-0.24	-0.26	-0.26	1.00				
B3	-0.22	-0.21	-0.22	-0.23	0.95	1.00			
A4	-0.22	-0.20	-0.23	-0.23	0.92	0.88	1.00		
B4	-0.19	-0.18	-0.20	-0.20	0.71	0.74	0.75	1.00	