

ESTUDO DOS CATALISADORES PALÁDIO/ZIRCONIA SULFATADA E
PALÁDIO/ALUMINA SULFATADA NA REDUÇÃO DO NO_x COM METANO E
ETANOL

Karina Tamião de Campos Roseno

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

Aprovada por:

Prof. Martin Schmal, Dr. Ing.

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

Prof^a. Lídia Chaloub Dieguez, D. Sc.

Dr. Fábio Bellot Noronha, D. Sc.

Prof. Deovaldo de Moraes Júnior, D. Sc.

Prof^a. Fátima Maria Zanon Zotin, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO DE 2008

ROSENO, KARINA TAMIÃO DE CAMPOS

Estudo dos Catalisadores Paládio/zirconia sulfatada e Paládio/alumina sulfatada na Redução do NO_x com Metano e Etanol [Rio de Janeiro] 2008

VIII, 167 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Química, 2008)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Catalisadores Antipoluentes

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

AGRADECIMENTOS

Ao professor Martin Schmal e a Dora pela orientação, apoio, amizade, atenção e confiança depositados em mim durante a realização deste trabalho.

Ao Macarrão e Antonio (Bebezão) pela ajuda nos testes catalíticos.

A Deborah, Bruno e Júnior pela ajuda nas análises de DRIFTS.

Ao corpo técnico do I-2000 e NUCAT-anexo que possibilitou a realização e aprendizagem das técnicas aplicadas neste trabalho.

A todo o corpo docente da COPPE pelos conhecimentos transmitidos.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos.

Agradeço em especial aos meus pais Antonio e Maria Aparecida pelo infinito apoio e compreensão na realização de mais uma etapa da minha vida e por sempre acreditarem no meu potencial.

Ao amigo Celso Nogueira pelos valiosos papos e motivação que muito contribuíram na conclusão deste trabalho.

Ao amigo Déo pelo incentivo e confiança depositada desde a época de graduação.

À minha irmã Morgana e a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa.

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

ESTUDO DOS CATALISADORES PALÁDIO/ZIRCONIA SULFATADA E
PALÁDIO/ALUMINA SULFATADA NA REDUÇÃO DO NO_x COM METANO E
ETANOL

Karina Tamião de Campos Roseno

Junho/2008

Orientadores: Martin Schmal

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Programa: Engenharia Química

O presente trabalho apresenta o estudo de catalisadores de paládio suportados em zirconia sulfatada (ZS) e alumina sulfatada (AS) na reação de redução do NO_x com metano e etanol, em presença de oxigênio. Diversas técnicas de caracterização foram utilizadas, como dessorção a temperatura programada (TPD), reação superficial a temperatura programada (TPSR), infravermelho em célula de refletância difusa (DRIFTS) e testes catalíticos para avaliar o comportamento destes materiais frente à reação do NO_x com etanol. Os catalisadores preparados com o sal precursor PdCl₂ não apresentaram atividade para a redução do NO com CH₄. Na reação NO + CH₄ + O₂ o catalisador Pd/ZSt (N) apresentou a melhor conversão de NO_x com a mais alta seletividade ao N₂. Na reação NO + etanol, os catalisadores foram bastante seletivos ao etileno indicando que grande parte das espécies etóxi foram desidratadas nos sítios ácidos dos suportes. A adição de O₂ à reação favoreceu a formação de NO₂, que reage mais facilmente com o etanol que o NO. Além disso, o etanol é oxidado a CO₂, com conseqüente diminuição da seletividade a formação de etileno via reação de desidratação. Este comportamento sugere que praticamente todo o etanol adsorvido no suporte foi oxidado a CO₂ não havendo reação paralela no suporte.

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

STUDY OF THE PALLADIUM/SULPHATED ZIRCONIA AND
PALLADIUM/SULPHATED ALUMINA CATALYSTS IN THE NO_x REDUCTION
WITH METHANE AND ETHANOL

Karina Tamião de Campos Roseno

June/2008

Advisors: Martin Schmal
 Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Department: Chemical Engineering

The present work shows a study of palladium catalysts supported on sulphated zirconia (ZS) and sulphated alumina (AS) in the reduction of NO_x using methane and ethanol, in the presence of oxygen. Several characterization techniques were used, as temperature programmed desorption (TPD), temperature programmed surface reaction (TPSR), diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) and catalytic tests in order to verify the behavior of these materials in the reduction of NO_x by ethanol. The catalysts prepared using PdCl₂ as salt precursor did not presented activity for NO reduction by CH₄. The catalyst Pd/ZSt (N) showed the best conversion to NO_x with the highest selectivity to N₂ in the NO + CH₄ + O₂ reaction. In the reaction of NO + ethanol the catalysts were quite selective to the ethylene indicating that great part of the ethoxy species was dehydrated at the acid sites of the supports. The addition of O₂ favored the formation of NO₂, which is more reactive. Besides, ethanol is oxidized forming great amount of CO₂ and the ethylene formation through dehydration reaction is decreased. This behaviour suggests that almost all ethanol adsorbed on the support was oxidized into CO₂ not occurring parallel reaction on the support.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Controle de Emissões de NO _x	5
2.2. Redução Catalítica Seletiva (SCR) de NO _x com Metano.....	7
2.2.1. O Agente Redutor Metano.....	7
2.2.2. Teor de Paládio.....	7
2.2.3. Teor de Sulfato.....	9
2.2.4. Propriedades dos Catalisadores na Adsorção de NO.....	11
2.2.5. Influência da Água e SO ₂ na SCR de NO _x	14
2.2.6. Concentração de O ₂ na Mistura Reagente.....	19
2.2.7. Espécies Presentes em Catalisadores Metálicos Suportados em ZrO ₂ Sulfatada.....	19
2.2.8. Características da Zirconia Sulfatada.....	22
2.2.9. Características do Catalisador Pd/alumina sulfatada.....	29
2.2.9.1. γ -Al ₂ O ₃	29
2.2.9.2. Catalisador Pd/alumina sulfatada (Pd/AS).....	29
2.2.9.3. Pré-tratamento da γ -Al ₂ O ₃	30
2.2.9.4. Testes Catalíticos.....	32
2.3. Redução Catalítica Seletiva (SCR) de NO _x com Etanol.....	33
2.3.1. Importância da Utilização de Catalisadores em Veículos Movidos a Etanol.....	33
2.3.2. Catalisadores Pd, Mo e Pd-Mo Suportados em Alumina: Propriedades de Adsorção e Atividade Catalítica.....	34
2.3.3. Suportes Óxidos: Propriedades de Adsorção e Atividade Catalítica.....	47
2.3.4. Catalisadores de Pd e Mo Suportados em HZSM-5.....	53
2.3.5. Influência da Acidez do Suporte e Presença de Oxigênio.....	54
2.3.6. Catalisadores Estudados na Redução do NO com Etanol.....	56
2.3.6.1. CoSiBEA.....	56
2.3.6.2. Ag/ γ -alumina.....	60
3. OBJETIVOS.....	62
3.1. Objetivos.....	62

4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
4.1. Preparação dos Catalisadores.....	63
4.2. Técnicas de Caracterização.....	64
4.2.1. Fluorescência de Raios-X (FRX).....	65
4.2.2. Área Específica (BET).....	65
4.2.3. Difração de Raios-X (DRX).....	66
4.2.4. Redução a Temperatura Programada (TPR).....	66
4.2.5. Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do UV-Vísivel (DRS)..	67
4.2.6. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Adsorção de Piridina (IV-piridina).....	67
4.2.7. Dessorção a Temperatura Programada (TPD).....	68
4.2.7.1. TPD de NH ₃	69
4.2.7.2. TPD de NO e Etanol.....	70
4.2.8. Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR).....	71
4.2.9. Análises de DRIFTS (Infravermelho em célula de Refletância Difusa)...	71
4.2.9.1. Adsorção de Etanol seguido de Fluxo de NO.....	72
4.2.9.2. Reação NO + Etanol em Três Etapas.....	73
4.2.9.3. Reação NO + Etanol + O ₂	74
4.2.10. Testes Catalíticos – SCR de NO _x com CH ₄ e C ₂ H ₅ OH.....	74
4.2.10.1. Redução de NO com CH ₄	75
4.2.10.2. Redução de NO com C ₂ H ₅ OH.....	76
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
5.1. Fluorescência de Raios-X (FRX) e Área Específica (BET).....	77
5.2. Difração de Raios-X (DRX).....	78
5.3. Redução a Temperatura Programada (TPR).....	80
5.4. Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS).....	82
5.5. Dessorção a Temperatura Programada de Amônia (TPD-NH ₃).....	84
5.6. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Adsorção de Piridina (IV- piridina).....	86
5.7. Redução de NO com Metano.....	89
4.7.1. Dessorção a Temperatura Programada de NO (TPD-NO).....	89
4.7.2. Testes Catalíticos – Redução de NO com CH ₄	96
4.7.2.1. Condição Redutora: 1,6% NO + 0,8% CH ₄	96

4.7.2.2. Condição Oxidante em Presença de Oxigênio: 0,3% NO + 0,6% CH ₄ + 2% O ₂	98
5.8. Redução de NO com Etanol.....	104
5.8.1. Dessorção a Temperatura Programada de Etanol (TPD-Etanol).....	104
5.8.2. Reação Superficial a Temperatura Programada de Etanol adsorvido sob Fluxo de NO (TPSR-Etanol/NO).....	112
5.8.3. Análises de DRIFTS (Infravermelho em célula de Refletância Difusa)...	117
5.8.3.1. Adsorção de Etanol seguido de Fluxo de NO.....	117
5.8.3.2. Reação NO + Etanol em Três Etapas.....	122
5.8.3.3. Reação NO + Etanol + O ₂	131
5.8.4. Testes Catalíticos.....	134
5.8.4.1. Reação NO + Etanol – Condição Redutora.....	134
5.8.4.2. Reação NO + Etanol + O ₂ – Condição Oxidante.....	140
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	147
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	150
8. APÊNDICE.....	163
8.1. Atribuição das Bandas de Infravermelho em Diversos Sistemas e Condições de Formação.....	163
8.2. Conversão e Seletividade Total dos Catalisadores na Redução do NO com Etanol.....	165

Capítulo 1

Introdução

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

A poluição do ar, ou atmosférica, é de suma importância, pois os gases tóxicos liberados ao 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 pela poluição do ar, dentre eles animais, plantas, materiais naturais e sintéticos, ecossistemas aquáticos e, também, as propriedades atmosféricas como visibilidade, taxa de formação de neblina e de precipitação, radiação solar e temperatura [1].

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 ou da qualidade do combustível e dos aditivos acrescentados a este, também, são gerados CO , produzido pela queima incompleta do combustível, hidrocarbonetos não reagido, material particulado e NO_x , que é obtido pela oxidação de compostos de nitrogênio presentes nos combustíveis. Além disso, o NO_x pode ser gerado através da reação entre nitrogênio e oxigênio presentes no ar. O NO_x é formado, também, pela queima de combustível para geração de vapor, eletricidade e para atividades industriais em geral, e consiste, basicamente, de uma mistura de óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2). Dentre os compostos poluentes que merecem atenção, o NO_x destaca-se por contribuir para a formação da chuva ácida, atacando construções, aumentando a acidez dos solos e dos cursos d'água, além de provocar também a fumaça urbana e ainda favorecer o efeito estufa [2].

A presença destes poluentes na atmosfera, atingindo níveis cada vez mais elevados, aumentou a preocupação da sociedade e despertou para a necessidade de eliminar ou ao menos reduzir a emissão destes agentes na atmosfera. Com isso, surgiram as primeiras legislações sobre o controle de emissões automotivas na década de 60, nos Estados Unidos. Com o passar do tempo 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 NO_x. Nestes catalisadores além de Pt e Pd, inicialmente utilizados, foi incorporado o Rh, o qual é responsável pela redução de NO_x a N₂ [3].

No Brasil, no início da década de setenta, 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 (SO₂), monóxido de carbono (CO) e oxidantes fotoquímicos. Mas foi 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) [4, 5]. Este programa foi baseado na legislação de outros países, principalmente dos EUA, e estabeleceu limites de emissão para vários poluentes. Porém, como em outros países, no Brasil, o uso de catalisadores passou a ser a solução para se atingir os níveis mais rígidos estabelecidos e a partir de 1992 os automóveis começaram a ser equipados com catalisadores de pós-combustão. A Figura 1.1 apresenta o esquema de um conversor catalítico [6].

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 a gasolina, como agente antidetonante, é empregada em diversos países e constitui uma alternativa aos aditivos altamente poluentes como chumbo tetraetila e MTBE (metil-tércio-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 como mostra a Tabela 1.1 [7].

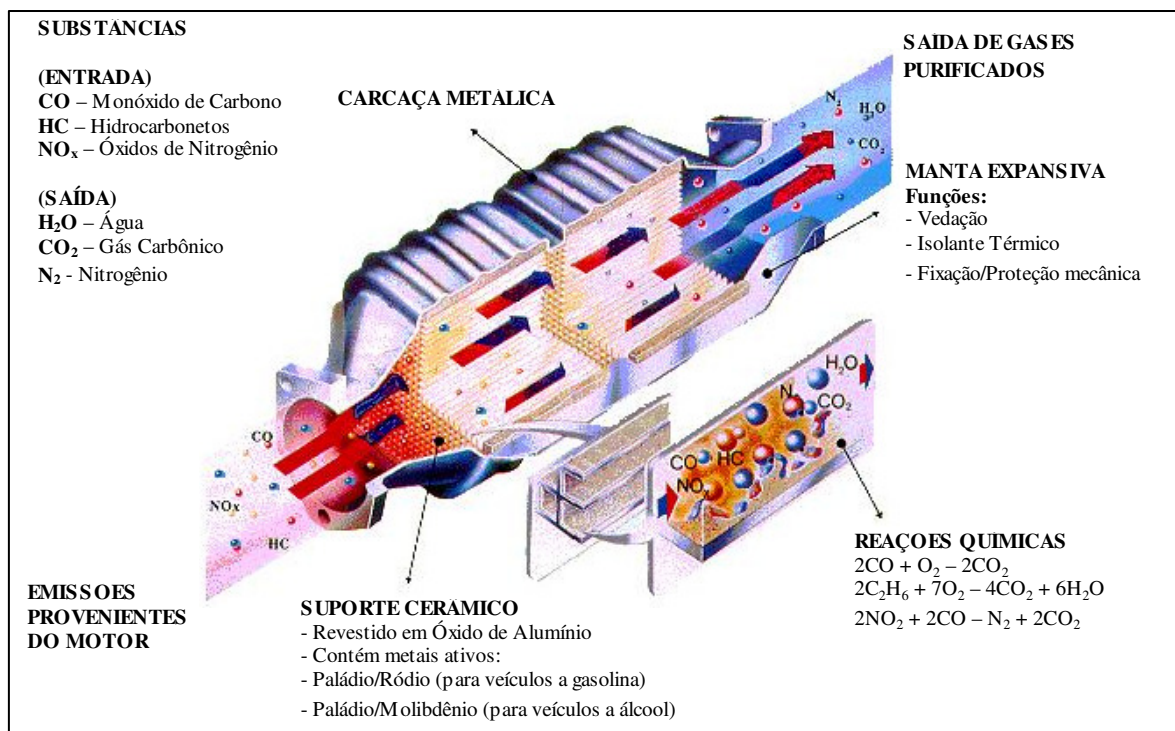


Figura 1.1: Esquema de um conversor catalítico [6].

Tabela 1.1: Emissões de veículos leves no Brasil [6, 7].

Ano	Combustível	Poluente (g/km)			
		CO	HC	NO _x	CHO
1980	Gasolina	54,0	4,7	1,2	0,050
1986	Gasolina C	22,0	2,0	1,9	0,040
	Álcool	16,0	1,6	1,8	0,110
1990	Gasolina C	13,3	1,4	1,4	0,040
	Álcool	10,8	1,3	1,2	0,110
1995	Gasolina C	4,7	0,6	0,6	0,025
	Álcool	4,6	0,7	0,7	0,042
2000	Gasolina C	0,73	0,13	0,21	0,004
	Álcool	0,63	0,18	0,21	0,014
2002	Gasolina C	0,43	0,11	0,12	0,004
	Álcool	0,74	0,16	0,08	0,017
2004	Gasolina C	0,35	0,11	0,09	0,004
	Álcool	0,82	0,17	0,08	0,016
	Flex-Gasol.C	0,39	0,08	0,05	0,003
	Flex-Álcool	0,46	0,14	0,14	0,014

Sendo: CO - monóxido de carbono; HC - hidrocarbonetos; NO_x - óxidos de nitrogênio; CHO - aldeídos; Gasolina C - 78% gasolina + 22% álcool.

Devido aos avanços tecnológicos e ao uso de etanol como combustível, desde março de 2003 automóveis com novas tecnologias chegam às cidades brasileiras. A originalidade destes veículos não está nos modelos das montadoras, mas nos motores que os movem, os quais funcionam com etanol hidratado, gasolina ou com qualquer mistura desses combustíveis e são denominados *flex fuel*, como se tornaram conhecidos nos Estados Unidos. Essa tecnologia foi desenvolvida totalmente no Brasil e a indústria automobilística brasileira deverá produzir dois terços dos automóveis com motores bicomcombustível até 2010 [8].

No entanto, uma grande quantidade de álcool não reagido, aldeídos (produtos da oxidação parcial do álcool) e CO são emitidos pelos veículos que utilizam etanol hidratado (veículos a álcool e *flex fuel*) e anidro (agente antidetonante da gasolina). Sabe-se que o formaldeído e o acetaldeído, principais aldeídos encontrados na descarga de veículos a álcool, são cancerígenos e podem ser associados a diversos efeitos sobre a saúde, como provocar irritação nos olhos, nariz e garganta, causar bronquite e asma, além de alergias na pele.

A redução catalítica seletiva (SCR) de óxidos de nitrogênio (NO_x) com hidrocarbonetos (HC) é promissora no controle das emissões de NO_x em fontes fixas, onde representa uma alternativa para a amônia usada como redutor, assim como em fontes móveis que operam com alta razão ar/hidrocarboneto [9]. Os catalisadores de paládio suportados em materiais ácidos, destacando-se o Pd/zircônia sulfatada, apresentam bom desempenho na redução do NO_x com metano, em presença de excesso de oxigênio. A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é um suporte bastante utilizado em catálise, pois apresenta elevada área específica, boa estabilidade térmica e baixo custo. LI *et al.* [10] verificaram que um catalisador Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi eficaz na SCR de NO com CH_4 após o pré-tratamento do suporte com solução de H_2SO_4 .

Portanto, este trabalho tem como objetivo principal uma investigação dos catalisadores de paládio suportados em zircônia e alumina sulfatadas na reação de redução do NO_x com metano e etanol, em presença de oxigênio. A revisão bibliográfica, que se apresenta no Capítulo 2 deste documento, foi dividida em duas partes. A primeira mostra as características dos catalisadores sulfatados na redução do NO com metano. Enquanto, a segunda parte da revisão apresenta os catalisadores estudados na redução do NO com etanol. Na presente pesquisa testes catalíticos preliminares da redução do NO com metano foram realizados, mas ênfase foi dada no estudo da redução do NO com etanol.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Controle de Emissões de NO_x

O termo NO_x refere-se a mistura de NO e NO₂, que são compostos produzidos em todos os processos de combustão, tanto a partir do nitrogênio do ar quanto do nitrogênio intrínscio dos combustíveis. O NO e o NO₂ são considerados dois dos principais poluentes atmosféricos causando inúmeras doenças e danos à natureza [3].

Existem diversas fontes de emissões de NO_x, podendo ser estacionárias (termoelétricas) ou móveis (veículos automotores), sendo que um dos principais meios de controle destas emissões é o emprego de catalisadores. Inúmeros trabalhos são encontrados na literatura com o objetivo de pesquisar catalisadores para a redução de NO_x e as principais reações para a eliminação deste poluente são: redução catalítica seletiva de NO com amônia, decomposição do NO e redução catalítica de NO com hidrocarbonetos.

A SCR de NO com amônia tem sido bastante utilizada nas plantas termoelétricas e baseia-se na utilização de catalisadores que promovem a reação do NO_x com NH₃ em presença de oxigênio, podendo ser representada pela equação (2.1). Os principais catalisadores utilizados são à base de vanádia (V₂O₅) e titânia (TiO₂) suportados em alumina ou sílica. Porém, a toxicidade e os problemas de manipulação da amônia, além dos riscos de vazamento são obstáculos na utilização desta tecnologia.



A decomposição do NO baseia-se na reação (2.2) a seguir e não há adição de um agente redutor [3].



O estudo da redução catalítica seletiva de NO_x com hidrocarbonetos teve como pioneiro o catalisador o Cu/ZSM-5. No entanto, este catalisador apresentou algumas limitações e a solução para minimizá-las foi a substituição do cobre por diferentes metais [11]. Dentro deste contexto, o catalisador de paládio suportado em zeólitas mostrou um excelente desempenho na redução do NO, mesmo em presença de vapor d'água. O catalisador de paládio mostrou-se muito ativo para a reação do NO com metano, em ausência de oxigênio, mas em presença de oxigênio, a seletividade depende do suporte utilizado [12, 13]. LOUGHRAN e RESASCO [13] mostraram em seus estudos que, quando o suporte não possui características ácidas, a combustão do metano ocorre preferencialmente, enquanto o NO não reage. Já os catalisadores de Pd suportados em materiais ácidos como HZSM-5, H-mordenita e zirconia sulfatada apresentam uma seletividade muito maior na redução do NO. Portanto, o bom desempenho dos materiais a base de paládio para esta reação foi relacionado à acidez do suporte [10]. Durante a reação de redução do NO com metano em atmosfera oxidante, foi proposto que a acidez protônica participa diretamente de uma ou mais etapas ou, então, promove indiretamente a redução do NO, por manter o paládio em um estado altamente disperso ou eletricamente modificado [14].

Um fato relevante é a desativação dos catalisadores ocasionada pelo vapor d'água e dióxido de enxofre presentes nos gases de exaustão. Catalisadores zeolíticos como Pd/MOR, Pd/ZSM-5 e Co/FER apresentam atividade na redução seletiva de NO por hidrocarbonetos leves, porém, não possuem estabilidade sob condições reacionais (presença de vapor d'água, temperaturas elevadas e presença de enxofre) e, portanto, são inadequados para a aplicação prática. A perda de atividade dos catalisadores em presença de água foi atribuída à modificação estrutural do material zeolítico e, também, a sinterização da fase metálica [9]. A mistura mecânica de diferentes suportes ácidos com um catalisador Pd/SiO₂ mostrou que a zirconia sulfatada (ZS) foi eficaz em promover a atividade do Pd na SCR de NO com metano [15]. Este suporte foi menos sensível ao dano estrutural quando comparado a zeólita. Os catalisadores de paládio suportados em zirconia sulfatada (Pd/ZS) são estudados como alternativa aos materiais zeolíticos por apresentarem propriedades catalíticas comparáveis e maior estabilidade em presença de enxofre [9].

Apesar do crescente estudo que vem sendo realizado com os catalisadores de Pd/ZS, este é limitado à redução catalítica seletiva com metano. Uma investigação com a utilização de novos agentes redutores como o etanol é o objetivo desta pesquisa, pois a

gasolina brasileira apresenta cerca de 20-25% de álcool, além do crescimento da frota dos veículos *flex fuel*.

2.2. Redução Catalítica Seletiva (SCR) de NO_x com Metano

2.2.1. O Agente Redutor Metano

A redução catalítica seletiva (SCR) de óxidos de nitrogênio (NO_x) com hidrocarbonetos (HC), especialmente o metano, é atrativa pela possibilidade de ser empregada tanto em fontes estacionárias como em fontes móveis. O metano tem a vantagem de ser facilmente disponível e apresentar baixo custo, além de estar presente nos gases de exaustão. Somando-se a isto, este agente redutor é bastante importante na substituição da amônia, a qual é utilizada principalmente no tratamento das emissões de termoelétricas, oferecendo riscos de toxicidade e manipulação.

Um obstáculo na utilização do metano como redutor deve-se ao fato deste hidrocarboneto não ser seletivo na redução do NO em presença de oxigênio. Este problema é, particularmente, relevante com metais como o paládio, o qual é bastante ativo na oxidação total do metano [13]. No entanto, LOUGHRAN e RESASCO [13] verificaram que os catalisadores de paládio suportado em materiais ácidos são ativos na redução seletiva de NO com CH₄, em excesso de oxigênio ($[O_2]/[CH_4] > 2$).

2.2.2. Teor de Paládio

ALI *et al.* [16] demonstraram que a morfologia das espécies de paládio, sob condições de redução catalítica seletiva (SCR), depende do teor de metal e da acidez do suporte. Em catalisadores com baixo teor de metal e suportes ácidos, as partículas metálicas de paládio, inicialmente presentes, são transformadas rapidamente em íons Pd²⁺ pela mistura reacional. Por outro lado, em suportes que não apresentam características ácidas, nota-se a presença de partículas de PdO, os quais são ativos na combustão do metano [15].

CHIN *et al.* [15] relataram que o suporte zirconia sulfatada (ZS), obtido por impregnação úmida de um precursor $Zr(OH)_4$ com solução aquosa de $(NH_4)_2SO_4$, promoveu a SCR de NO_x de modo análogo as zeólitas (HZSM-5 e HMOR) por estabilizar os íons Pd^{2+} , os quais são os sítios seletivos na redução do NO com CH_4 . Além disso, como verificado com o catalisador Pd/HZSM-5 [13], a atividade de redução do NO da amostra Pd/ZS foi função do teor de paládio, exibindo a máxima redução em teores de paládio relativamente baixos. Na Figura 2.1, observa-se que a atividade máxima do catalisador Pd/ZS ocorreu em um menor teor de paládio (0,1% em peso) comparado à amostra Pd/HZSM-5, onde a atividade máxima foi obtida no teor de 0,3% Pd. De acordo com os autores [15], a capacidade da zirconia sulfatada em estabilizar as espécies ativas foi menor do que a zeólita, porém com o teor de 0,1% Pd a atividade na redução do NO do catalisador Pd/ZS foi maior comparada ao Pd/HZSM-5.

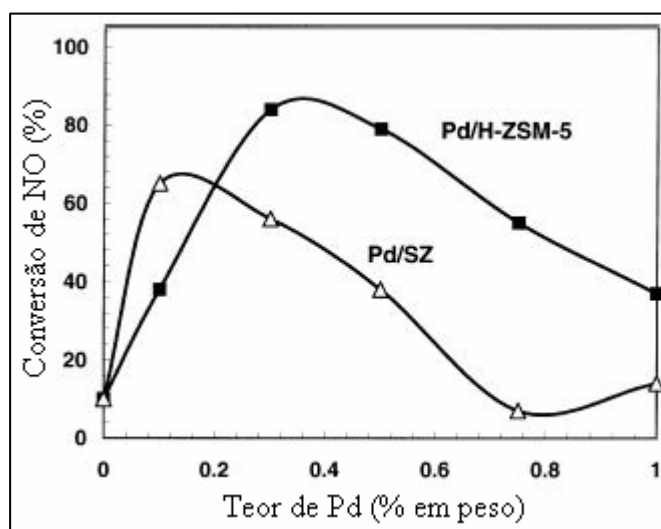


Figura 2.1: Conversão de NO em função do teor de Pd na HZSM-5 e ZS. Condições reacionais: 500°C; composição: 4800 ppm NO; 9700 ppm CH_4 ; 2,5% O_2 [15].

QUINCOCES *et al.* [9] testaram uma série de catalisadores Co/ZS e Pd/ZS com teores entre 0,5-5% Co e 0,2-0,5% Pd na redução seletiva de NO com metano em excesso de oxigênio. A amostra com o teor de 0,2% Pd/ZS apresentou a maior atividade, embora tenha desativado com o tempo e temperatura. Amostras com teores de paládio e cobalto superiores aos mencionados acima apresentaram atividade somente na combustão do metano e este resultado foi atribuído à baixa dispersão do metal sobre o suporte em consequência do teor metálico excessivo.

2.2.3. Teor de Sulfato

CHIN *et al.* [15] investigaram a conversão do NO e a combustão do metano em função do teor de sulfato impregnado em um precursor $Zr(OH)_4$. Após secagem a $110^\circ C$ e calcinação a $600^\circ C$, os suportes obtidos foram submetidos à impregnação úmida com uma solução aquosa $Pd(NO_3)_2 \cdot H_2O$, seguida de aquecimento sob He a $500^\circ C$, resultando em catalisadores Pd/ZS com 0,1% em peso de metal. A Figura 2.2 mostra que o teor de sulfato foi essencial na composição do catalisador para a redução do NO, pois a amostra Pd/ ZrO_2 (não sulfatada) apresentou conversão de NO menor do que 5%, além da atividade elevada na combustão do metano. Com o aumento do teor de sulfato no suporte houve uma rápida elevação na conversão de NO, mas a partir de 5% a alteração da atividade foi menos pronunciada.

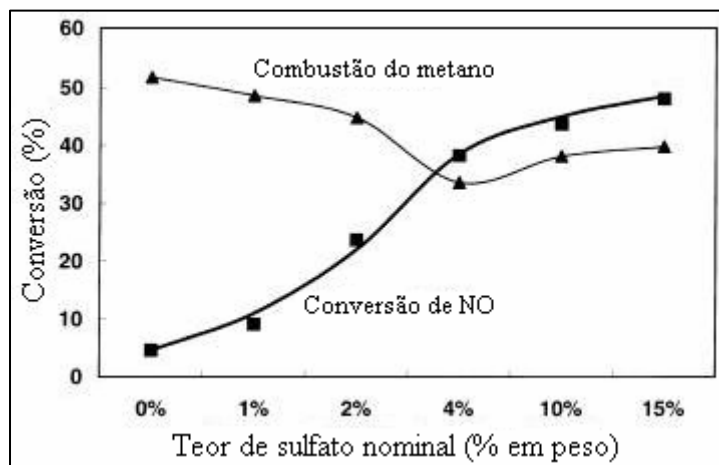


Figura 2.2: Conversão de NO e combustão de CH_4 em função do teor nominal de sulfato em catalisadores 0,1% Pd/ZS. Condições da reação: $500^\circ C$, $GHSV=40000\ h^{-1}$. Composição: 3600 ppm NO, 7400 ppm CH_4 , 1,9% O_2 [15].

Segundo a literatura [15], na temperatura de $500^\circ C$ o sulfato foi estável na zirconia sulfatada em ar, mas instável em atmosfera redutora ou sob He. CHIN *et al.* [15] verificaram sob uma atmosfera oxidante que os catalisadores com teor de 10 e 15% de sulfato, após 6 h de reação, apresentaram somente 2,9% SO_4 . Observa-se na Figura 2.2 que o teor de 2,9% de sulfato é um valor crítico, pois em teores inferiores a atividade na redução do NO foi proporcional à concentração de sulfato. Os pesquisadores [15] sugerem que o sulfato promove o aumento da conversão do NO, possivelmente, proporcionando sítios que ancoram os íons Pd^{2+} .

CÓRDOBA *et al.* [17] verificaram a influência de diferentes razões S/Co em catalisadores Pd-Co/ZS, com o teor de paládio fixo em 0,06%. Na Figura 2.3, a qual mostra a conversão de NO_x versus a temperatura, foi observado o aumento da conversão de NO com a elevação do teor de cobalto até a razão S/Co igual a 2,4. Os pesquisadores [17] constataram que a quantidade de sulfato é um fator determinante na obtenção de seletividade elevada a N₂, possivelmente, proporcionando sítios que ancoram os íons Co²⁺. Foi sugerido que o fato do número de sítios ácidos na zirconia sulfatada ser limitado, a capacidade deste suporte em ancorar os sítios Co ativos é finita e, então, com teores de cobalto elevados há a agregação das espécies Co₃O₄, as quais são responsáveis pela diminuição na redução do NO_x [17].

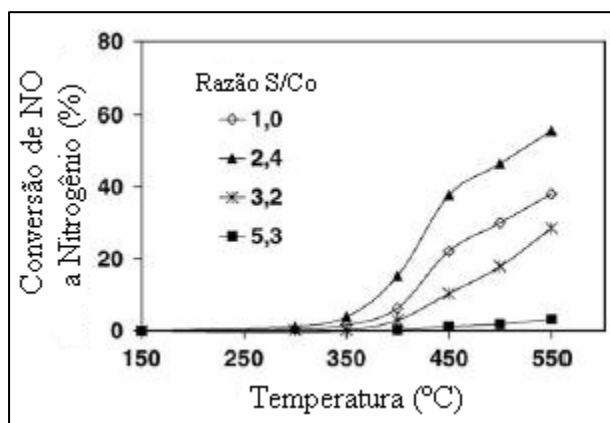


Figura 2.3: Conversão de NO_x sobre a amostra Pd/Co-ZS-2. Efeito do teor de sulfato. Composição alimentada: 0,1% NO; 3% CH₄; 5% O₂ e He, GHSV=45000 h⁻¹ [17].

CÓRDOBA *et al.* [17] observaram, ainda, que apesar da zirconia sulfatada ser um suporte estável e menos suscetível ao dano estrutural comparado as zeólitas, ela também sofre desativação. A perda de sulfato durante a reação apresenta desvantagens como: diminuição da força ácida, formação de coque e transformação da fase tetragonal cataliticamente ativa para a fase monoclínica inativa, o que influencia na atividade do catalisador [18]. A principal causa da desativação das amostras Pd-Co/ZS-2 foi sugerida ser à perda de sulfato, provavelmente, como SO₂, e conseqüentemente, a capacidade do suporte em estabilizar as espécies ativas Co²⁺ diminui [17].

2.2.4. Propriedades dos Catalisadores na Adsorção do NO

CHIN *et al.* [15] analisaram o comportamento das amostras 0,1% Pd/ZS, Pd/SiO₂ e ZS na adsorção de NO através de dessorção a temperatura programada (TPD) e espectroscopia na região do infravermelho acoplada a uma célula de refletância difusa (DRIFTS). Na Figura 2.4 observa-se que o catalisador Pd/SiO₂ apresentou um pequeno pico de dessorção em baixa temperatura. A capacidade de adsorção do suporte ZS foi maior e seu perfil de TPD de NO exibiu picos em 120, 250 e 300°C. O catalisador Pd/ZS apresentou intensa dessorção de NO, a qual foi maior do que a soma das amostras anteriores (Pd/SiO₂ e ZS).

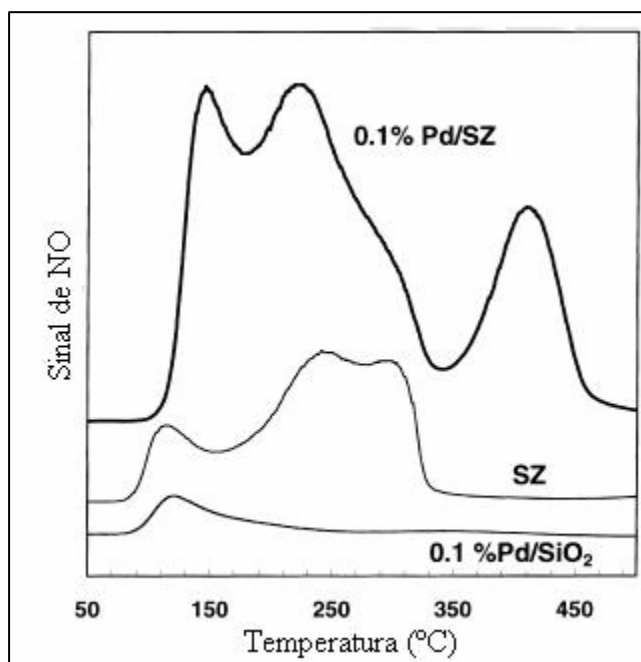


Figura 2.4: TPD-NO das amostras 0,1% Pd/SiO₂, ZS e 0,1% Pd/ZS. Pré-tratamento: aquecimento sob He; resfriamento sob 1% NO/He até a temperatura ambiente; purga sob He e aquecimento sob He [15].

Os resultados de TPD foram correlacionados aos espectros de DRIFTS de NO adsorvido a temperatura ambiente, os quais são visualizados na Figura 2.5. O catalisador Pd/SiO₂ apresentou uma fraca banda centrada em 1743 cm⁻¹ atribuída ao NO adsorvido no paládio metálico [19]. O suporte ZS mostrou maior capacidade de adsorção de NO, comparado ao catalisador Pd/SiO₂, com bandas localizadas em 2239, 2150, 1898 e 1756 cm⁻¹. Já o espectro de infravermelho da amostra Pd/ZS apresentou

bandas similares a do suporte ZS e uma nova banda em 1837 cm^{-1} . As bandas na faixa de $2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ são associadas às espécies NO adsorvidas sobre os sítios ácidos do suporte. Bandas nesta região foram observadas em zeólitas ácidas e atribuídas às espécies NO^{2+} ou NO^+ interagindo com as hidroxilas. Subtraindo o espectro da ZS do espectro do catalisador Pd/ZS obteve-se a distinção entre o NO adsorvido no paládio do NO adsorvido na ZS (Figura 2.6). A Figura 2.6 evidencia que não somente a banda em 1837 cm^{-1} , mas também a situada em 1887 cm^{-1} é relativa às espécies de paládio estabilizadas pelo suporte. Estas bandas não aparecem no espectro do catalisador Pd/sílica ou do suporte ZS. Bandas nas proximidades destas frequências foram observadas no espectro de NO de um catalisador Pd/HZSM-5 [20]. Este resultado indica que a zirconia sulfatada estabilizou as espécies de paládio de modo idêntico as zeólitas [15]. A Figura 2.6 inclui o espectro do catalisador Pd/ZS após purga com He por 30 min, a temperatura ambiente. A semelhança entre os dois espectros indica a forte adsorção do NO nas espécies de paládio.

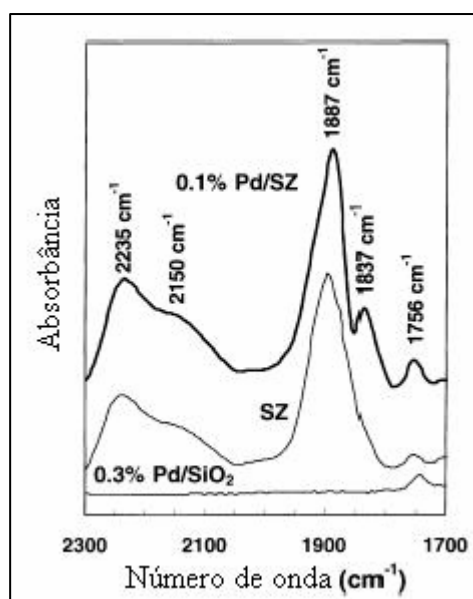


Figura 2.5: Espectro de infravermelho das amostras 0,1% Pd/SiO₂, ZS e 0,1% Pd/ZS. Condições de adsorção: 5% NO/He e temperatura ambiente [15].

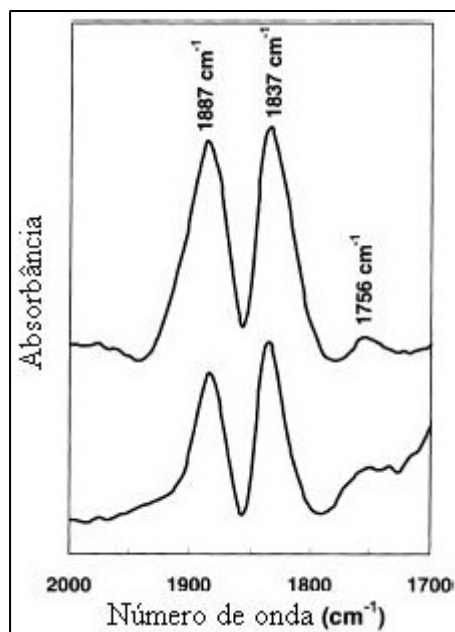


Figura 2.6: Linha superior – diferença dos espectros da Figura 2.5. Linha inferior - espectro da amostra Pd/ZS, após purga sob He a temperatura ambiente [15].

CHIN *et al.* [15] averiguaram através de análises de TPD de NO que uma condição necessária para a atividade na redução do NO foi à capacidade do catalisador em adsorver esta molécula. De acordo com a Tabela 2.1, os catalisadores ativos exibem elevada capacidade de adsorção do NO. Já os catalisadores Pd/HY e Pd/SiO₂ não apresentaram atividade significativa na SCR e, também, não adsorveram quantidades significativas de NO. Ao contrário, a zeólita HZSM-5 adsorve grande quantidade de NO, mas não foi muito ativa na SCR. Os sítios de Brønsted são responsáveis pela fração de NO adsorvido. No entanto, estes sítios apresentam atividade catalítica menor do que os sítios Pd²⁺. Similarmente, o suporte ZrO₂ adsorve fortemente o NO, talvez formando um composto nitrato na superfície. Entretanto, este suporte ZrO₂ foi completamente inativo para a SCR. A adição de sulfato a ZrO₂ reduziu, significativamente, a adsorção das espécies NO inativas. Entretanto, a introdução do paládio na ZS aumentou a adsorção de NO, mas esta adsorção resultou em uma espécie ativa, a qual estaria relacionada aos sítios Pd²⁺ [15].

Tabela 2.1: Atividade na redução de NO comparada à quantidade de NO irreversivelmente adsorvido (TPD-NO) [15].

<i>Amostras</i>	<i>Conversão de NO (%)</i>	<i>Adsorção de NO ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)</i>
<i>0,1% Pd/SiO₂</i>	0	0,30
<i>0,3% Pd/HY</i>	10	0,98
<i>SO₄⁼ZrO₂ (ZS)</i>	3	2,65
<i>Mistura física (0,1% Pd/SiO₂ + SO₄⁼ZrO₂ (ZS))</i>	45	4,34
<i>0,1% Pd/ SO₄⁼ZrO₂ (ZS)</i>	60	6,73
<i>0,3% Pd/HZSM-5</i>	85	19,90
<i>0,3% Pd/HMOR</i>	80	47,2

Os catalisadores de paládio que adsorvem NO, mas não possuem seletividade na redução desta molécula são, também, aqueles com teores de paládio maior do que a capacidade de saturação do suporte em estabilizar os íons Pd²⁺. Por exemplo, uma amostra 0,3 % em peso Pd/ZS apresentou capacidade de adsorção de NO semelhante ao 0,1% Pd/ZS, porém, a redução do NO foi maior no catalisador com menor teor de Pd. A capacidade de adsorção da amostra 0,3% Pd/ZS foi de 7,6 $\mu\text{mol/g}$, enquanto que na amostra 0,1% Pd/ZS foi de 6,7 $\mu\text{mol/g}$. Contudo, se esses números fossem expressos por átomo de Pd eles seriam 0,27 e 0,72, respectivamente. Estes valores da razão NO/Pd mostram que uma grande fração do paládio está na forma de íons Pd²⁺ no catalisador 0,1% Pd/ZS, enquanto que na amostra 0,3% Pd/ZS há também a formação de espécies PdO, que são ativas para a combustão. Portanto, embora à amostra 0,3% Pd/ZS apresente íons Pd²⁺ que adsorvem o NO, o redutor foi utilizado na combustão resultando na menor quantidade de NO reduzido [15].

2.2.5. Influência da Água e SO₂ na SCR de NO_x

Uma característica promissora dos catalisadores sulfatados é a estabilidade na presença de água e SO₂ na mistura reacional [15]. Os catalisadores Pd/HZSM-5 e Pd/ZS apresentaram conversão de NO semelhante sob uma mistura reagente composta de 3600-4800 ppm NO, 7500-9700 ppm CH₄, 1,9-2,5% O₂ e velocidade espacial (GHSV)=10000-40000 h⁻¹. A introdução de 10% de água na carga diminuiu acentuadamente a atividade do catalisador Pd/HZSM-5 comparada ao Pd/ZS. Além disso, após ter sido removida a água do fluxo reagente, o catalisador Pd/ZS apresentou

uma melhor recuperação da atividade em relação ao Pd/HZSM-5. Resultado similar foi obtido na presença do SO₂, observando-se a menor perda de atividade do catalisador Pd/ZS. Em presença de 75 ppm de SO₂ a amostra Pd/HZSM-5 perdeu cerca de 1/3 de sua atividade inicial, enquanto o catalisador Pd/ZS foi pouco afetado. Na presença simultânea de SO₂ e H₂O, a conversão do NO no catalisador Pd/HZSM-5 diminuiu de 50 para 20% e após a remoção destes componentes a atividade atingiu o valor de 30%. Já a amostra Pd/ZS apresentou uma queda na conversão de 50 para 40% em presença de água e SO₂ e manteve este valor após a remoção dos compostos [15]. Apesar do catalisador zeolítico recuperar a sua atividade, o valor atingido é inferior ao da amostra sulfatada mesmo esta estando na presença de água e SO₂.

OHTSUKA [21] investigou a atividade de diversos metais nobres (0,5% de metal) suportados em zirconia sulfatada na SCR de NO_x com CH₄. Os testes catalíticos foram realizados sob uma mistura reagente composta de 150 ppm NO_x (NO ou NO₂), 2000 ppm CH₄, 10% O₂, 9% H₂O e GHSV igual a 15000 h⁻¹. A conversão de NO do suporte ZS foi insignificante a 450°C e sob o fluxo NO/CH₄/O₂/H₂O. Entre as amostras estudadas o catalisador Pd/ZS mostrou a maior conversão de NO_x seguida pelas amostras Ru/ZS > Rh/ZS > Pt/ZS > Ir/ZS. A conversão de NO_x nas amostras Ag/ZS e Au/ZS foram similares aos valores obtidos pelo suporte ZS. A conversão de metano na zirconia sulfatada foi de aproximadamente 1%. Já a amostra Ir/ZS apresentou a maior conversão de metano. A conversão de metano foi semelhante e em torno de 12% nos catalisadores Pd/ZS e Pt/ZS, os quais foram seguidos pela amostra Ru/ZS. Enquanto, para os materiais Ag/ZS e Au/ZS a conversão de CH₄ foi levemente maior comparada à verificada na zirconia sulfatada. Em relação à seletividade, definida pela razão molar (NO_x reduzido)/(CH₄ consumido), o catalisador Rh/ZS foi o mais seletivo entre as amostras, enquanto o pior resultado foi obtido pela amostra Ir/SZ. Os catalisadores Ag/ZS e Au/ZS não são ativos na reação em questão, pois tanto a conversão de NO_x como a de CH₄ foram semelhantes as obtidas com a zirconia sulfatada.

Com a substituição do NO pelo NO₂ na mistura reagente (NO₂/CH₄/O₂/H₂O) os catalisadores Pd/ZS e Rh/ZS apresentaram maior conversão de NO_x entre as amostras estudadas. A comparação da conversão de NO_x sob as condições da mistura reacional NO/CH₄/O₂ e NO₂/CH₄/O₂ mostrou que as amostras ZS, Rh/ZS, Pd/ZS, Ag/ZS e Au/ZS foram, significativamente, mais ativas sob o fluxo NO₂/CH₄/O₂. Entretanto os catalisadores Ru/ZS, Ir/ZS e Pt/ZS apresentaram conversão de NO_x similar em ambas as condições. As amostras que obtiveram maior conversão de NO_x na reação NO₂/CH₄/O₂,

também apresentaram a maior conversão de metano nesta condição. Nos catalisadores Ru/ZS e Pt/ZS o valor de conversão de metano foi semelhante em ambas às condições (NO/CH₄/O₂ e NO₂/CH₄/O₂).

O estudo da reação CH₄/O₂ e H₂O indicou que a conversão do CH₄ não variou quando comparada ao metano convertido nas reações NO_x/CH₄/O₂ e H₂O. A amostra Ir/ZS apresentou conversão de 25% de metano na reação CH₄/O₂. Esta atividade elevada na combustão do metano foi associada ao pior desempenho do catalisador na redução do NO_x.

A comparação da razão [NO₂]/([NO]+[NO₂]) no gás efluente após as reações NO/O₂ e NO₂/O₂ mostrou que os metais Ru, Ir e Pt apresentam atividade elevada na oxidação do NO. A partir destes resultados foram sugeridas as seguintes funções dos metais na redução do NO_x com metano: (a) baixa atividade na oxidação do NO a NO₂ e alta atividade na redução do NO₂ a N₂ (Pd e Rh); (b) alta atividade na oxidação do NO a NO₂ e baixa atividade na redução do NO₂ a N₂ (Ru, Ir, Pt); e (c) baixa atividade em ambas as reações (Ag e Au). Estas atribuições foram confirmadas através da combinação destes metais em catalisadores bimetálicos ou misturados fisicamente, mostrando que a associação do Pd ou Rh com Pt ou Ru resultou em um aumento da atividade de redução seletiva de NO_x com metano.

QUINCOCES *et al.* [9] verificaram a influência da adição de 6% de água na mistura reacional constituída de 2000 ppm de CH₄, 500 ppm de NO e 10% O₂ (GHSV= 31000 h⁻¹) em catalisadores Pd-Co/ZS, Pd/ZS e Co/ZS. A Figura 2.7 mostra a conversão de NO na ausência de água em função da temperatura das amostras Pd/ZS e Pd-Co/ZS. A adição de Co ao catalisador Pd/ZS aumentou a conversão de NO a N₂ e diminuiu a temperatura de máxima conversão, indicando o efeito promotor do Co na atividade de redução do NO. O catalisador Pd-Co/ZS impediu, parcialmente, a combustão do metano favorecendo a seletividade na redução do NO.

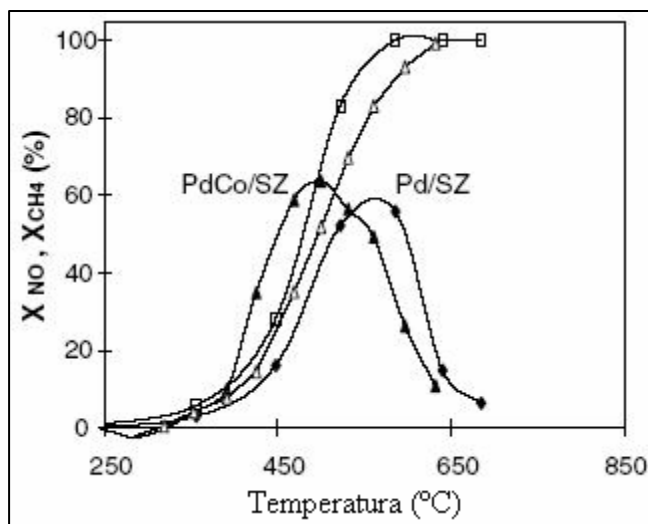


Figura 2.7: Conversão de NO em função da temperatura (símbolos pretos) e combustão do metano (símbolos abertos); Pd/ZS (◆) e PdCo/ZS (▲). Condições: 500 ppm NO, 2000 ppm CH₄, 10% O₂ e GHSV: 31000 h⁻¹ [9]

Na presença de água observou-se a desativação dos três catalisadores, mas as amostras Pd/ZS e Pd-Co/ZS recuperaram os valores das conversões de NO e CH₄ após a remoção da água da mistura reacional. QUINCOCES *et al.* [9] sugeriram que a água age nos sítios de Pd impedindo a adsorção dos reagentes. Ao contrário, o catalisador Co/ZS recuperou parcialmente a atividade catalítica com a retirada da água do fluxo reacional. Este resultado foi associado à formação das espécies Co₃O₄ sobre o catalisador, as quais foram observadas através de espectroscopia de refletância difusa (DRS). Estas espécies não foram detectadas no catalisador Pd-Co/ZS.

Testes de estabilidade durante 50 h a 500°C na presença de água foram realizados nos catalisadores estudados por QUINCOCES *et al.* [9]. A atividade das três amostras diminuiu nas primeiras três horas. O catalisador Pd-Co/ZS apresentou maior conversão de NO comparado às amostras monometálicas. A formação de CO₂ devido à combustão do metano foi constante nos catalisadores Co/ZS e Pd-Co/ZS, enquanto aumentou na amostra Pd/ZS. Este resultado sugere a formação de espécies PdO, as quais são ativas na combustão do metano. ADELMAN e SACHTLER [22] verificaram que a formação de PdO pode ser gerada pela hidrólise de acordo com a reação: Pd²⁺ + H₂O → 2H⁺ + PdO. QUINCOCES *et al.* [9] supõe que o cobalto age de forma a melhorar a estabilidade do paládio e, então, inibe a formação de PdO. Após 50 h, a condição de alimentação sem água foi retomada e observou-se que a conversão de NO

permaneceu estável na amostra Pd-Co/ZS. No entanto, nos catalisadores Co/ZS e Pd/ZS a conversão de NO diminuiu. Espécies Co_3O_4 foram observadas no catalisador Co/ZS e podem ser as responsáveis pela diminuição da seletividade na SCR de NO [23].

A influência da água e SO_2 na redução de NO com CH_4 em catalisadores Mn/HZSM-5 e Mn/ZS foi verificada por LI *et al.* [24]. A introdução de 2% de água na mistura reagente composta de 2000 ppm NO, 2000 ppm CH_4 e 2% O_2 (GHSV) provocou a diminuição da atividade catalítica de ambos os catalisadores, sendo mais pronunciada na amostra zeolítica. A conversão de NO do catalisador Mn/HZSM-5 passou de 53 para 39%. Porém, na amostra Mn/ZS a diminuição na conversão de NO foi de 70 para 58% em presença de água. Observa-se que o valor de 58% atingido pelo catalisador sulfatado é ainda maior do que o valor de 53% de conversão de NO da amostra zeolítica, sob o fluxo seco (sem adição de água). A água foi considerada um inibidor reversível para estes catalisadores, pois após sua remoção da mistura reacional a conversão de NO atingiu os valores obtidos em uma alimentação seca.

A presença de SO_2 na mistura reacional ocasionou a queda na atividade catalítica de ambos os catalisadores, zeolítico e sulfatado. No entanto, mais uma vez a amostra Mn/ZS exibiu melhor desempenho em relação à amostra zeolítica. O metal Mn suportado na zirconia sulfatada atingiu 58% de conversão de NO, enquanto no catalisador Mn/HZSM-5 a conversão máxima de NO foi somente 25%, na presença do contaminante. Ressalta-se que após a remoção do SO_2 da carga reagente a amostra Mn/ZS recuperou sua atividade, enquanto que a atividade foi apenas parcialmente recuperada no catalisador zeolítico.

Os catalisadores foram submetidos à exposição simultânea de 2% H_2O e 100 ppm SO_2 e verificou-se uma queda na conversão de NO de 53% para 21% na amostra zeolítica. Após a remoção dos inibidores, o catalisador Mn/HZSM-5 recuperou a atividade atingindo o valor de 34%. Por outro lado, o catalisador Mn/ZS sofreu uma queda na conversão de somente 70 para 58% e após a remoção destes compostos a atividade foi restaurada. Foi notado que a tolerância da amostra sulfatada na presença simultânea de H_2O e SO_2 é dependente da temperatura. A 600°C a adição de H_2O e SO_2 não teve impacto significativo na conversão de NO, já em temperaturas menores a presença dos inibidores reduziu, significativamente, a conversão de NO. Este resultado foi atribuído à fraca adsorção da água e SO_2 em temperaturas elevadas [24].

Em um segundo trabalho, LI *et al.* [25] compararam o impacto da água e SO_2 no desempenho catalítico de amostras de cobalto suportadas em ZS e ZSM-5. Sob uma

mistura reacional idêntica a utilizada com os catalisadores de manganês [24], verificou-se novamente que na presença de água houve a diminuição da atividade dos catalisadores, porém de forma mais acentuada na amostra zeolítica. Após a remoção da água da corrente reacional, os catalisadores retomaram o nível de atividade verificado no fluxo reacional seco. Na presença de SO₂, os catalisadores perderam atividade, mas após a eliminação deste contaminante do fluxo reacional, o catalisador Co/HZSM-5 recuperou parcialmente o seu desempenho. Entretanto, na amostra sulfatada a atividade foi totalmente recuperada. A presença simultânea dos dois inibidores na reação de redução do NO_x comprovou a eficiência do catalisador sulfatado em relação ao zeolítico.

2.2.6. Concentração de O₂ na Mistura Reagente

LOUGHRAN e RESASCO [13] verificaram que o aumento da concentração de oxigênio na SCR de NO com CH₄ ocasionou a queda da seletividade na redução do NO em catalisadores Pd/HZSM-5. Esse efeito foi, também, observado em catalisadores Pd/ZS [15], mas sua magnitude foi menor comparada às amostras zeolíticas. No catalisador 0,1% Pd/ZS, quando a pressão parcial do oxigênio foi aumentada de 2,5 para 5% a redução do NO diminuiu somente em 18%, enquanto a combustão do metano aumentou em 10%. Por outro lado, no catalisador 0,3% Pd/HZSM-5, o aumento da pressão parcial do O₂ reduziu a conversão do NO em aproximadamente 40%.

2.2.7. Espécies Presentes em Catalisadores Metálicos Suportados em ZrO₂ Sulfatada

QUINCOES *et al.* [9] realizaram análises de redução à temperatura programada (TPR) em catalisadores Pd-Co/ZS, cujos perfis são mostrados na Figura 2.8. O perfil de TPR do catalisador Pd-Co/ZS não calcinado apresentou dois picos entre as temperaturas de 400 e 600°C correspondentes à redução de espécies Co_xO_y e do sulfato presente no suporte, respectivamente. O perfil de TPR da zirconia sulfatada mostrou dois picos de redução nas temperaturas de 680 e 725°C atribuídos à redução do sulfato. Segundo a literatura [26, 27] a redução da zirconia envolve dois diferentes processos correspondendo as duas espécies sulfato, uma espécie que é reduzida a H₂S e

outra reduzida a SO_2 . O perfil de TPR do catalisador, após a reação, apresentou um pico largo e menos intenso em torno de 500°C . Através da comparação entre os perfis de redução dos catalisadores Co/ZS e Pd-Co/ZS, foi atribuído ao pico observado a 500°C , na amostra bimetálica, a presença das espécies Co^{2+} . QUINCOCES *et al.* [9] constataram, através da comparação dos perfis de redução da Figura 2.8, a influência do paládio na redutibilidade dos grupos sulfatos, pois no suporte a redução do sulfato foi observada em temperaturas mais elevadas em relação aos catalisadores. Estudos anteriores [28] relataram que a presença da Pt auxiliou na redução do S^{6+} a S^{2-} em uma zirconia sulfatada.

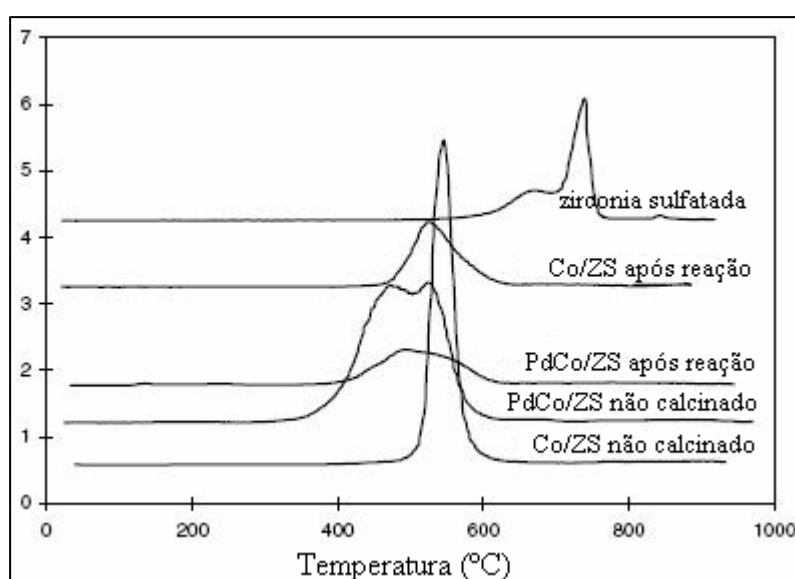


Figura 2.8: Perfil de TPR da ZS e dos catalisadores Co/ZS e Pd-Co/ZS [9].

CÓRDOBA *et al.* [17] estudaram os perfis de TPR, visualizados na Figura 2.9, das amostras ZS, Co/ZS e Pd-Co/ZS-2 com teores metálicos de 0,06% Pd e 2,1% Co. Na zirconia sulfatada (linha a) a redução iniciou na temperatura de 450°C apresentando um pico à 632°C atribuído a redução do sulfato. Segundo XU e SACHTLER [29], a zirconia não se reduz nesta região de temperatura. O perfil de redução do catalisador Co/ZS (linha b) exibiu dois picos de redução. Comparando os perfis de TPR da ZS (linha a) e do catalisador Co/ZS (linha b) foi notado o deslocamento para região de menor temperatura do segundo pico de redução do catalisador de cobalto em relação à redução do suporte em 632°C . Este resultado foi relacionado à redução dos grupos sulfato devido à presença do metal. O pico de redução a 467°C do catalisador Co/ZS foi designado às espécies Co^{2+} . O perfil do catalisador Pd-Co/ZS-2 mostrou um pico de

redução amplo com um ombro a 430°C atribuído à redução dos íons Co^{2+} , porém deslocado para regiões de temperaturas menores em relação à amostra Co/ZS. Este resultado aponta o auxílio do paládio na redução dos íons isolados Co^{2+} sobre o catalisador Pd-Co/ZS, como observado anteriormente em um catalisador Pd-Co/HMOR [30].

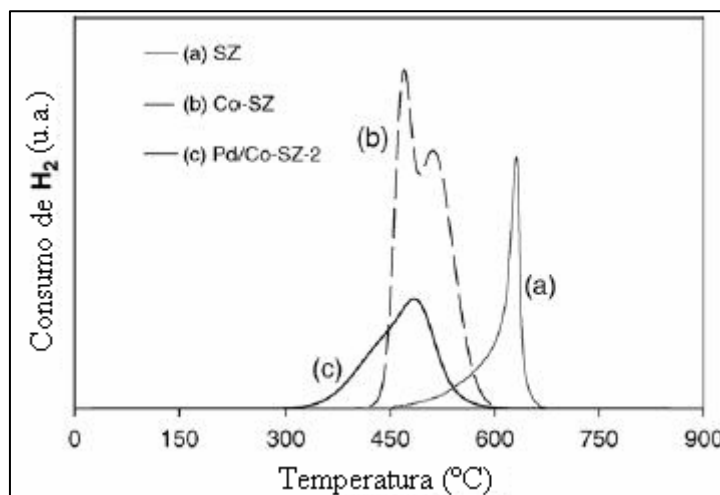


Figura 2.9: Perfis de TPR das amostras ZS, Co-ZS e Pd/Co-ZS-2 [17].

LI *et al.* [24] verificaram um grande consumo de H_2 pelos suportes ZrO_2 e ZrO_2 sulfatada, mas somente em temperaturas elevadas. Comparando perfis de TPR dos catalisadores Mn/ZrO_2 e Mn/ZS foi observado o deslocamento do pico de redução da amostra sulfatada para maiores temperaturas. Este resultado foi atribuído à presença dos íons SO_4^{2-} , ou seja, o processo de sulfatação fez com que as espécies Mn no catalisador Mn/ZS apresentassem menor redutibilidade em relação àquelas presentes na amostra Mn/ZrO_2 [24]. PIETROGIACOMI [31, 32] e INDOVINA *et al.* [33] constataram que nos catalisadores Co/ZS e Cu/ZS os íons SO_4^{2-} auxiliam na dispersão das espécies cobalto e cobre e impedem a formação de óxidos mássicos. LI *et al.* [24] observaram através de análises de área específica BET e dessorção a temperatura programada (TPD) de amônia que o processo de sulfatação aumenta a área e acidez dos catalisadores e, então, obtém-se uma melhor dispersão das espécies Mn impedindo a formação de óxidos de mangânes mássico, os quais são mais redutíveis comparados às espécies Mn dispersas.

Em um outro trabalho, LI *et al.* [23] observaram a semelhança do comportamento, na análise de TPR de hidrogênio, dos catalisadores Co/ZrO_2 e Co/ZS

com as amostras de manganês [24]. O perfil de redução do catalisador Co/ZrO₂ mostrou um grande consumo de H₂ compreendido na região de 300 e 450°C atribuído à redução sequencial das espécies Co₃O₄ a CoO e CoO a Co [34, 35]. Ao contrário, o catalisador sulfatado apresentou um pico de redução em temperaturas superiores a 500°C, indicando que a presença das espécies SO₄²⁻ impediu a formação dos óxidos Co₃O₄ e auxiliou na dispersão do cobalto.

2.2.8. Características da Zirconia Sulfatada

BAHAMONDE *et al.* [36] investigaram cinco diferentes zirconias comerciais. As amostras denominadas (A) e (B) correspondem, respectivamente, a um hidróxido de zirconia impregnado com sulfato (5-6% SO₃, 65-75% ZrO₂ e tamanho de partículas=15 µm) e a uma zirconia impregnada com tungstênio (9% WO₃, 60% ZrO₂ e tamanho médio de partículas=15 µm). As amostras (C) e (D) referem-se a óxidos de zircônio com 99% de pureza, porém a zirconia (D) apresenta 0,51% SiO₂ em sua composição, e tamanho médio de partículas de 4 e 6,2 µm, respectivamente. A amostra (E) constitui um óxido de zircônio com pureza superior a 99,75 e tamanho de partículas na faixa de 5-9 µm. Na Tabela 2.2 visualiza-se as propriedades texturais das zirconias, após tratamento nas temperaturas de 140, 500 e 650°C.

As amostras (A) e (B) apresentam elevada área superficial, mas após o aquecimento a 500°C foi observada a formação de óxido de zircônio com a correspondente diminuição da área e microporosidade. Os suportes (C) e (D) apresentam mesoporosidade e quando aquecidos a 500 e 650°C sofreram uma redução na área com o aumento do diâmetro dos mesoporos devido à sinterização e alterações na cristalinidade. A amostra (E) apresentou somente 8 m²/g de área BET, além de apresentar a isoterma típica de material não poroso. O aquecimento a 500 e 650°C não alterou as características da zirconia (E), o que sugere que esta amostra já havia passado por pré-tratamento em temperaturas maiores.

O teor de sulfato da amostra (A), expresso como % em peso de SO₃, diminuiu de 5,1% na temperatura ambiente para 4,2 e 3,8% após tratamento a 500 e 650°C, respectivamente. Os espectros de difração de raio-X das amostras (A) e (B), mostrados nas respectivas Figuras 2.10 e 2.11, após tratamento a 500 e 650°C indicam mudanças de fase cristalina.

Tabela 2.2: Caracterização textural das zirconias [36].

<i>Amostras</i>	<i>Tratamento (°C)</i>	<i>Área específica BET (m²/g)</i>	<i>Volume de Microporos 0-2 nm (cm³/g)</i>	<i>Volume de Mesoporos 2-50 nm (cm³/g)</i>
A	140	309	0,13	0,01
	500	60	0,01	0,03
	650	58	0,00	0,06
B	140	382	0,18	0,23
	500	155	0,00	0,10
	650	94	0,00	0,06
C	140	136	0,00	0,20
	500	57	0,00	0,17
	650	30	0,00	0,14
D	140	247	0,00	0,21
	500	78	0,00	0,14
	650	42	0,00	0,12
E	140	8	0,00	0,04
	500	8	0,00	0,05
	650	8	0,00	0,05

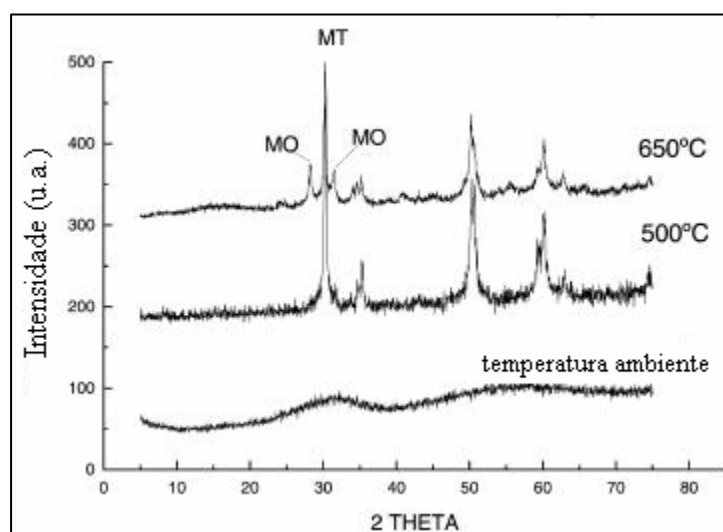


Figura 2.10: Influência da temperatura no espectro de DRX da zirconia (A). MT: fase tetragonal metaestável e MO: fase monoclinica [36].

A Figura 2.12 apresenta gráficos da quantificação da fase tetragonal em relação à fase total da zirconia (monoclinica + tetragonal). Foi observada a diminuição da fase tetragonal metaestável (MT) em consequência do aquecimento [36]. Os materiais (A) e (B) inicialmente amorfos, após o aquecimento a 500°C apresentaram somente a fase MT ($2\theta=30,22^\circ$). Entretanto uma mistura de fases tetragonal metaestável (MT) e

monoclínica (MO) foi obtida após 650°C (fase monoclínica $2\theta=28,22$ e $31,50^\circ$) na amostra (A). As zirconias (C) e (D) exibiram diferentes teores das fases MT e MO após os tratamentos e na amostra (E), somente a fase MO foi observada. BAHAMONDE *et al.* [36] concluíram que a presença dos agentes SO_3 , WO_3 e SiO_2 , na composição da zirconia, são os responsáveis na estabilização da fase tetragonal.

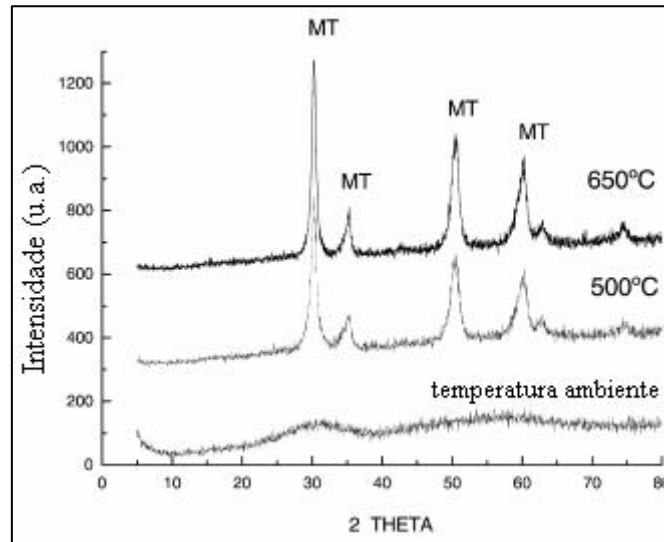


Figura 2.11: Influência da temperatura no espectro de DRX da zirconia (B). MT: fase tetragonal metaestável [36].

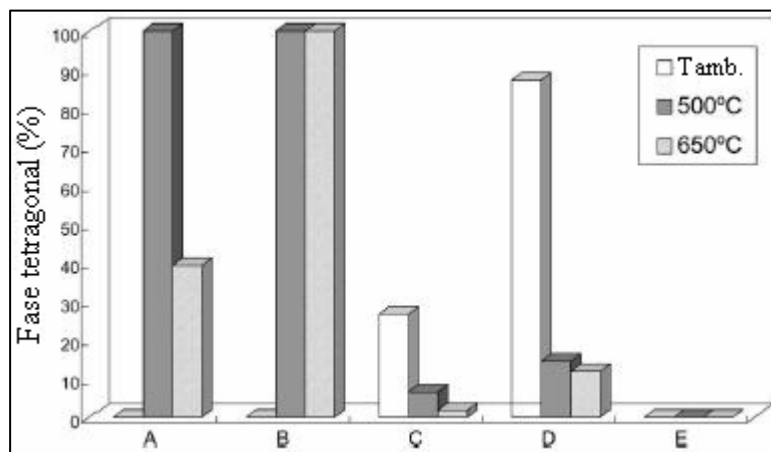


Figura 2.12: Porcentagem da fase tetragonal metaestável das zirconias [36].

Através de análises de TG-DSC (*Thermal Gravimetry and Differential Scanning Calorimetry*) foi observada a perda de peso total de 30 e 12% das amostras (A) e (B), respectivamente. Na faixa de 25-200°C ocorreu a maior perda de peso atribuída à

decomposição do hidróxido, formando óxido e liberando água. Em temperaturas superiores a 600°C a perda de peso foi pequena, mas significativa no caso da amostra (A) e associada à decomposição do sulfato. Picos endotérmicos foram observados entre 25-200°C, o que confirmou a desidratação das amostras. Um pico exotérmico intenso foi observado a 525 e 545°C nas amostras (A) e (B), respectivamente. Estes picos foram atribuídos ao fenômeno denominado *glow exotherm*, geralmente obtido entre 420-470°C [36]. A ocorrência do fenômeno *glow exotherm* é associado com a transição da fase amorfa para a cristalina. Os espectros de difração de raio-X (DRX) das amostras (A) e (B) mostraram essa transição de fases (Figuras 2.10 e 2.11). Segundo a literatura [37], as mudanças na posição dos picos, usualmente para temperaturas maiores, são devido à presença de contaminantes e aditivos. Nas zirconias (C) e (D) a perda de peso foi insignificante e nula na amostra (E).

BAHAMONDE *et al.* [36], a partir destas zirconias, prepararam catalisadores com 0,4% Pd, os quais foram impregnados em monólitos. As amostras Pd-AM, Pd-BM e Pd-DM, ou seja, catalisadores de paládio suportados nos monólitos preparados pelas zirconias A, B e D, respectivamente, apresentaram número de sítios ácidos similares e em maior concentração comparada às amostras Pd-CM e Pd-EM. Este resultado foi atribuído à presença dos agentes SO₃, WO₃ e SiO₂ na zirconia [38]. O catalisador Pd-AM apresentou melhor dispersão do paládio.

A Figura 2.13 mostra a atividade dos catalisadores na redução do NO com metano. O comportamento dos catalisadores foi semelhante, os quais apresentaram conversão máxima de NO a 400°C. Porém, o catalisador Pd-AM foi o de melhor desempenho na redução do NO, enquanto que a atividade da amostra Pd-EM foi insignificante. Não foi verificada a formação de N₂O na condição em que os testes catalíticos foram realizados. A Tabela 2.3 mostra as conversões de NO e CH₄ observadas a 400°C. A seletividade dos catalisadores foi quantificada por um parâmetro γ (Tabela 2.3), o qual é definido como a razão entre o metano que reage somente com o oxigênio e o metano total que reage (NO e oxigênio).

Verificou-se que a melhor conversão de NO (17,5%) obtida pelo catalisador Pd-AM foi simultaneamente observada com uma seletividade baixa na redução do NO, valor de $\gamma=0,96$. A amostra Pd-BM com conversão de NO intermediária (8,9%) exibiu a melhor seletividade da série de catalisadores com $\gamma=0,89$. Entre todos os catalisadores, a amostra Pd-AM, a qual mostrou o melhor desempenho na redução do NO apresentou como característica a estrutura cristalina na fase tetragonal, além da melhor dispersão

metálica e acidez. No entanto, a amostra Pd-BM com 100% da estrutura cristalina formada pela fase MT e elevada acidez mostrou conversão de NO baixa, o que foi atribuído à baixa dispersão do Pd neste material. A maior seletividade indicada na Tabela 2.3 pelo catalisador Pd-BM pode ser explicada pelas espécies WO_3 , as quais melhor estabilizaram os íons Pd em comparação ao sulfato presente na amostra Pd-AM.

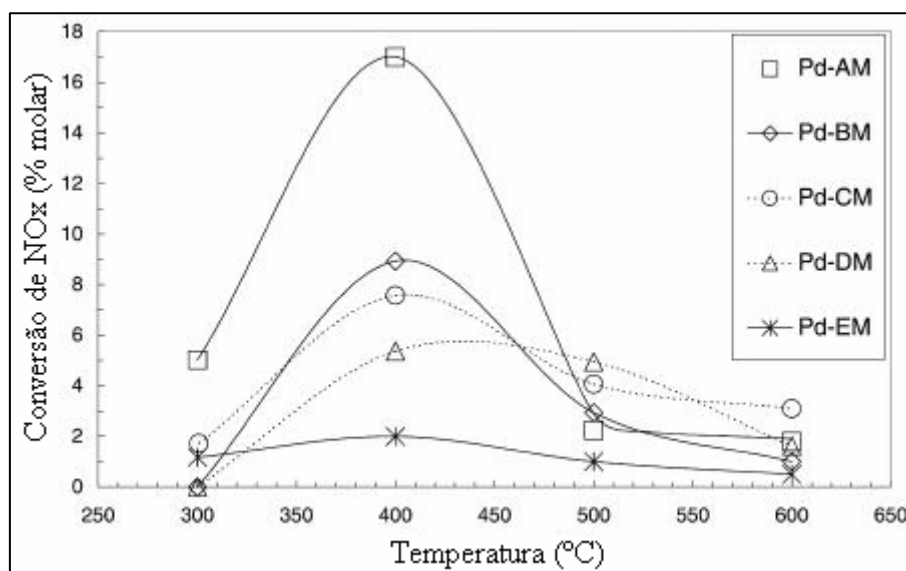


Figura 2.13: Influência da temperatura na redução do NO_x . Condições: 500 ppm NO, 5000 ppm CH_4 , 1% O_2 e GHSV=4500 h^{-1} [36].

Tabela 2.3: Atividade dos catalisadores na redução do NO a 400°C [36].

<i>Catalisadores</i>	X_{NO} (%)	X_{Metano} (%)	γ
<i>Pd-AM</i>	17,5	20,0	0,96
<i>Pd-BM</i>	8,9	4,3	0,89
<i>Pd-CM</i>	5,0	4,2	0,94
<i>Pd-DM</i>	7,6	5,8	0,93
<i>Pd-EM</i>	0,4	15,0	0,99

A maior atividade, porém com similar seletividade foi observada com o material Pd-DM quando comparado à amostra Pd-CM. A presença da sílica na zirconia (D) estabilizou a fase MT, além de manter a acidez e boa dispersão metálica, resultando na melhor conversão do NO. A atividade insignificante na redução do NO com CH_4 do catalisador Pd-EM e seletividade somente na combustão do metano foi atribuída à ausência dos fatores positivos como fase MT, acidez e dispersão, além da sua menor área específica.

QUINCOCES *et al.* [9] observaram, através de difratogramas de raio-X, a transformação cristalográfica de uma zirconia, ou seja, a transição da fase tetragonal ($2\theta=30,2^\circ$) para a fase monoclinica ($2\theta=28,3$ e $31,6^\circ$), após submeter as amostras Pd/ZS, Co/ZS e Pd-Co/ZS sob fluxo da mistura NO, CH₄ e O₂ a 700°C.

LI *et al.* [24] observaram o aumento de área específica de 45 para 94 m²/g da zirconia após a sulfatação do suporte. A impregnação de 3% de Mn nos suportes ZrO₂ e ZS reduziu a área BET para 33 e 86 m²/g em relação às respectivas zirconias. Difratogramas de raios-X detectaram a presença da fase tetragonal nas amostras sulfatadas. Enquanto, a zirconia e o catalisador Mn/ZrO₂ foram constituídos pelas misturas de fases monoclinica e tetragonal. Estes resultados mostram que a sulfatação da zirconia favorece a estabilização da fase tetragonal. Análises de TPD de amônia evidenciaram o aumento significativo da quantidade de amônia dessorvida da zirconia após a sulfatação. O perfil de dessorção de NH₃ da zirconia apresentou um pico amplo na faixa de 100-450°C. Porém, no perfil de TPD da ZS, a quantidade de amônia dessorvida foi mais intensa comparada a zirconia, além de se estender até 550°C [24]. A formação dos sítios ácidos foi atribuída ao processo de sulfatação dos suportes. [39].

LI *et al.* [24] observaram que os suportes ZrO₂ e ZS apresentam pouca atividade na redução do NO com metano. A atividade do catalisador Mn/ZrO₂ na redução do NO foi nula, mas a conversão do metano foi superior comparada à zirconia (Figura 2.14). O desempenho do catalisador Mn/ZS na conversão do NO foi melhor comparado a zirconia sulfatada. Em uma carga reacional constituída somente por CH₄ e O₂, o catalisador Mn/ZrO₂ mostrou maior conversão de metano em relação ao catalisador sulfatado. Os pesquisadores [24] opinam que a sulfatação da zirconia dispersou as espécies MnO_x presentes no catalisador Mn/ZS, impedindo a formação de óxidos mássicos que são ativos na combustão do metano e, portanto, a seletividade do hidrocarboneto na redução do NO é favorecida. O aumento do número de sítios ácidos na zirconia sulfatada é também um fator positivo na redução catalítica seletiva de NO com metano [40, 41].

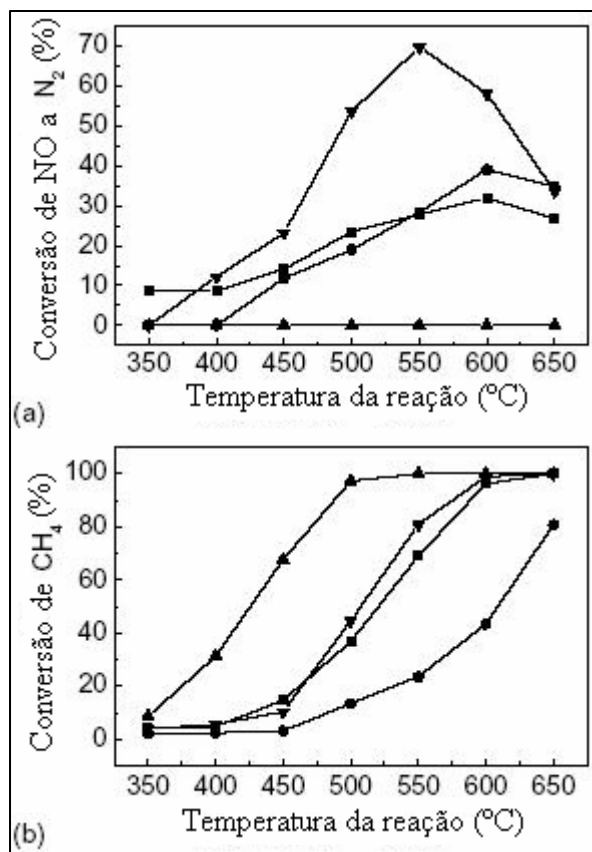


Figura 2.14: Conversão de NO (a) e conversão de CH₄ (b). ZrO₂ (■), ZS (●), Mn/ZrO₂ (▲) e Mn/ZS (▼). Composição: 2000 ppm NO, 2000 ppm CH₄, 2% O₂ e GHSV=3600 h⁻¹ [24].

A redução catalítica seletiva de NO com metano em catalisadores metálicos suportados em uma zirconia sulfatada foi estudada por LI *et al.* [25]. A conversão máxima de NO dos catalisadores apresentou a seguinte ordem de desempenho: Co/ZS ≈ Mn/ZS > In/ZS > Ni/ZS, destacando-se entre eles as amostras Co/ZS e Mn/ZS, ambos com 4% em peso de metal, os quais atingiram o valor de 60% de conversão a 550°C. O interessante neste trabalho é que foram utilizados teores altos dos metais, o que normalmente favoreceria as reações de combustão. CAMPA *et al.* [42] relatam que o suporte zirconia sulfatada possui sítios ácidos de Brønsted que tem como função estabilizar os íons impregnados de forma semelhante às zeólitas. Então, a melhor dispersão do metal é obtida e impede-se a formação de espécies mássicas, que são ativas na reação de combustão. Portanto, há um teor ótimo de metal no catalisador que é relacionado ao número de sítios ácidos presentes zirconia sulfatada. Como o número de sítios ácidos do suporte é limitado, conseqüentemente, a capacidade deste em ancorar os

sítios ativos do metal é finita. Portanto, quando o teor de metal está além da capacidade da ZS em ancorar os íons há a formação de agregados que geram as espécies mássicas.

2.2.9. Características do Catalisador Pd/alumina sulfatada

2.2.9.1. γ -Al₂O₃

A γ -Al₂O₃ é um suporte bastante utilizado em catálise por apresentar características como área específica elevada, estabilidade térmica, disponibilidade e baixo custo. No entanto, este suporte apresenta pouca acidez limitando sua aplicação na redução catalítica seletiva de NO com metano [10]. Pesquisas [15, 43] constataram que o desempenho dos catalisadores de paládio na SCR de NO com metano depende da acidez do suporte. Portanto, LI *et al.* [10] submeteram o suporte γ -Al₂O₃ a um pré-tratamento com solução de H₂SO₄ e impregnaram com 0,1% Pd, verificando o desempenho deste catalisador na redução do NO com CH₄. A influência das espécies impregnantes, área específica BET, teor de paládio e outros fatores foram observados pelos pesquisadores [10] e são expostas nos tópicos que seguem.

2.2.9.2. Catalisador Pd/alumina sulfatada (Pd/AS)

LI *et al.* [10] prepararam a alumina sulfatada (AS) através da impregnação do suporte γ -Al₂O₃ (área específica de 135 m²/g) com solução aquosa de H₂SO₄. O suporte sulfatado (área específica de 130 m²/g) foi impregnado com solução aquosa de PdCl₂ e obteve-se o catalisador Pd/AS com teor de 0,1% em peso do metal. O catalisador Pd/AS foi calcinado sob ar a 600°C por 6 h.

A Figura 2.15 mostra o perfil de dessorção à temperatura programada de amônia das amostras γ -Al₂O₃, AS e Pd/AS. Foi observado o aumento da quantidade de amônia dessorvida da alumina sulfatada em relação à γ -Al₂O₃. O perfil de dessorção da γ -Al₂O₃ apresentou um amplo sinal na faixa de 100 a 450°C. Segundo a literatura [39], o perfil da alumina é característico da amônia dessorvida dos sítios de baixa e média força ácida. A sulfatação da alumina aumentou a intensidade do sinal de amônia, além de

estender a faixa de temperatura de dessorção para 550°C. Este resultado foi relacionado à formação de sítios ácidos fortes na alumina sulfatada.

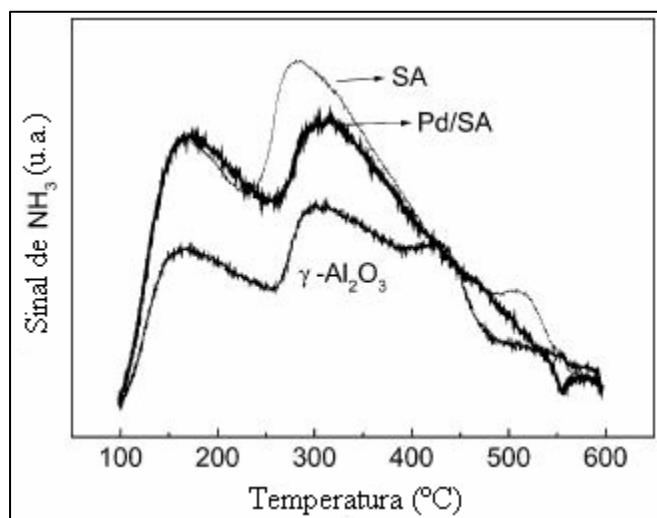


Figura 2.15: Perfil de TPD-NH₃ da γ -Al₂O₃, AS e Pd/AS [10].

A adição do paládio na alumina sulfatada não alterou a forma do perfil de TPD de amônia do suporte. Porém, a quantidade de amônia dessorvida diminuiu em temperaturas elevadas, enquanto que a dessorção da molécula em baixas temperaturas foi similar à observada na alumina sulfatada. LI *et al.* [10] sugerem a ocupação de parte dos sítios ácidos fortes pelas espécies Pd²⁺.

2.2.9.3. Pré-tratamento da γ -Al₂O₃

O desempenho dos catalisadores na SCR de NO com metano foi influenciado pela natureza do ácido utilizado no pré-tratamento da alumina. A Figura 2.16 mostra o desempenho dos catalisadores na redução do NO preparados com os suportes impregnados pelos ácidos H₃PO₄, HCl e H₂SO₄ [10]. O catalisador Pd/alumina fosfatada foi inativo. A amostra tratada com a solução de HCl apresentou pouca atividade, enquanto que o catalisador sulfatado com a solução H₂SO₄ mostrou a maior conversão de NO. Foi também investigado o efeito da natureza do agente sulfatante dos catalisadores na SCR, cujos resultados dos testes catalíticos são visualizados na Figura 2.17. Os catalisadores pré-tratados com soluções de 2,5M H₂SO₄ e (NH₄)₂SO₄

apresentaram atividade elevada. Entretanto, a amostra tratada com uma solução 2,5M Na_2SO_4 foi inativa na SCR de NO com CH_4 .

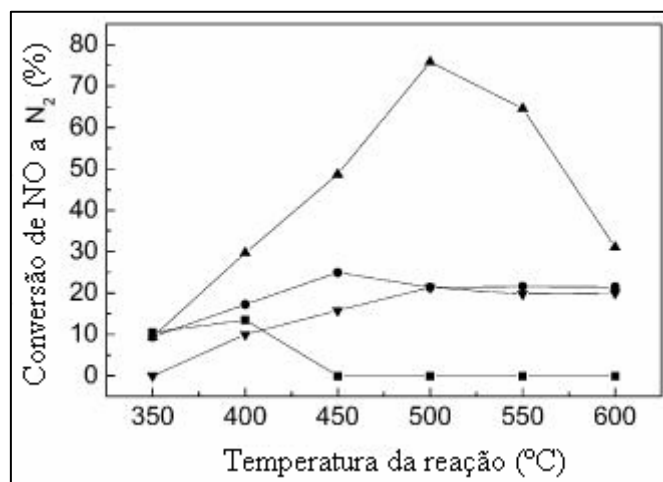


Figura 2.16: Conversão de NO com a temperatura. Pd/alumina H_3PO_4 (■), Pd/alumina HCl (●), Pd/alumina H_2SO_4 (▲), Pd/alumina (▼). Composição: 2000 ppm NO, 2000 ppm CH_4 , 2,0% O_2 e GHSV=3600 h^{-1} [10].

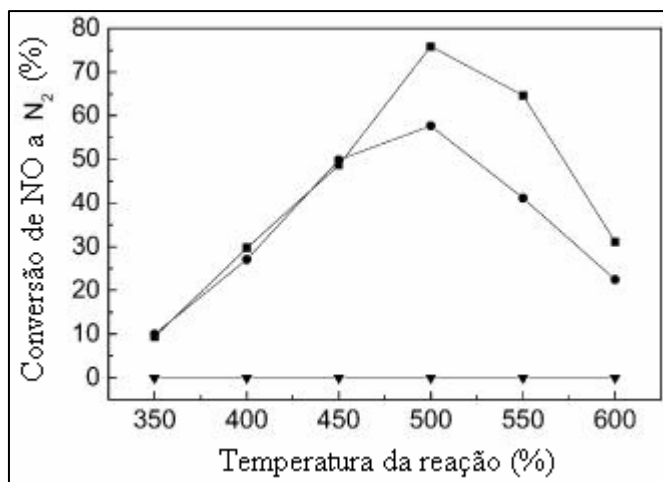


Figura 2.17: Conversão de NO com a temperatura do catalisador Pd/AS. H_2SO_4 (■), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (●), Na_2SO_4 (▼). Composição: 2000 ppm NO, 2000 ppm CH_4 , 2,0% O_2 e GHSV=3600 h^{-1} [10].

2.2.9.4. Testes Catalíticos

LI *et al.* [10] verificaram o desempenho dos catalisadores Pd/ γ -Al₂O₃ e Pd/AS na redução do NO com metano sob a mistura reacional composta de 2000 ppm NO, 2000 ppm CH₄ e 2% O₂ (GHSV=3600 h⁻¹). A conversão de NO e CH₄ no suporte sulfatado foi menor comparado a γ -Al₂O₃. Este resultado foi atribuído à formação de sulfato de alumínio na superfície do suporte [10]. Os catalisadores Pd/ γ -Al₂O₃ e Pd/AS apresentaram melhor desempenho na redução do NO em relação aos suportes, como pode ser observado na Figura 2.18. Resultados de TPD de amônia foram apresentados e mostraram a maior acidez da AS comparada à alumina. Segundo estudos [15, 43, 44], a sulfatação gera sítios ácidos fortes que atuam de forma semelhante às zeólitas, ou seja, estabilizam o metal em espécies Pd²⁺, as quais são os sítios ativos na SCR de NO com metano [20]. Os sítios ácidos agem também na oxidação do NO a NO₂, sendo esta uma etapa determinante na redução catalítica seletiva de NO em catalisadores de paládio [21, 40].

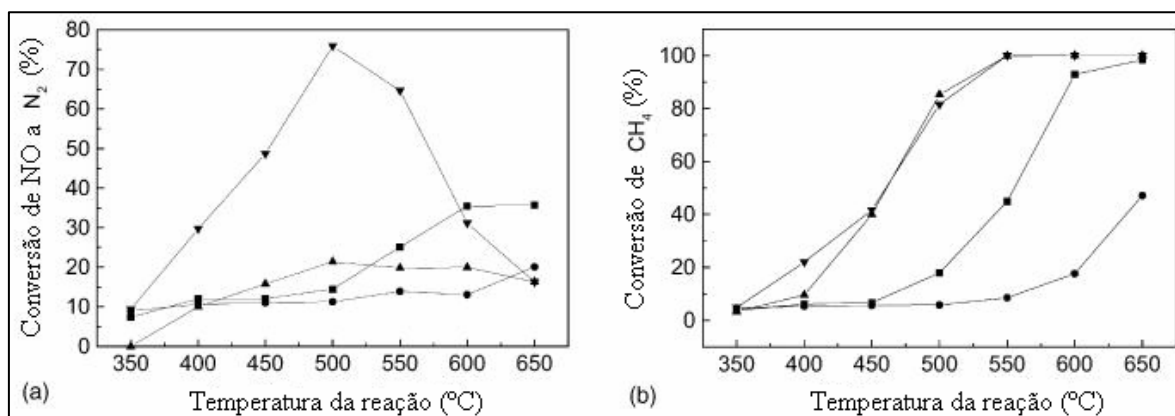


Figura 2.18: Conversão de NO (a) e conversão de CH₄ (b). γ -Al₂O₃ (■), AS (●), Pd/ γ -Al₂O₃ (▲) e Pd/AS (▼). Composição: 2000 ppm NO, 2000 ppm CH₄, 2% O₂ e GHSV=3600 h⁻¹ [10].

LI *et al.* [10] observaram uma dependência da atividade catalítica das amostras Pd/AS com a área específica do suporte γ -Al₂O₃. Os catalisadores apresentaram um melhor desempenho na redução do NO quanto maior a área da γ -Al₂O₃. Este resultado foi observado nas amostra Pd/AS-2 e Pd/AS-3 com áreas de 166,2 e 204,5 m²/g, respectivamente, e associado com o aumento do número de sítios ácidos. Segundo o mecanismo da SCR de NO com CH₄ em catalisadores Pd/ZSM-5 (Figura 2.19),

sugerido por KATO *et al.* [40], os sítios ácidos promovem indiretamente a reação dispersando o paládio, além de participar diretamente na oxidação do NO a NO₂ e redução do NO₂ a N₂. Com base neste mecanismo, LI *et al.* [10] relacionaram o aumento da área específica dos catalisadores com uma maior quantidade de sítios ácidos que atuam na redução do NO. O desempenho do catalisador 0,1% Pd/AS, na SCR de NO com CH₄, foi comparado com um outro 0,1% paládio suportado em zirconia sulfatada [15]. O paládio suportado na alumina sulfatada foi mais ativo comparado ao Pd/ZS. Este resultado foi novamente atribuído a maior área específica da alumina sulfatada em relação a zirconia sulfatada.

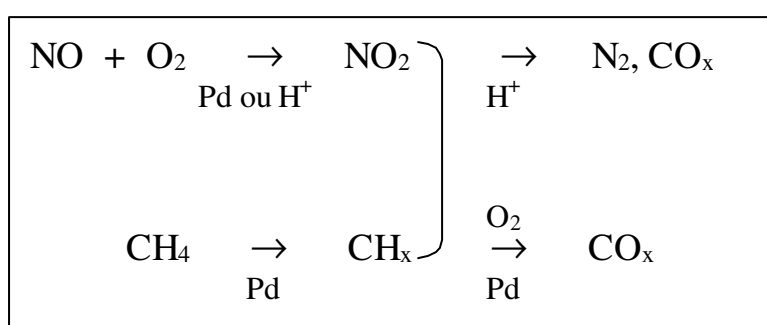


Figura 2.19: Mecanismo da SCR de NO em catalisadores de paládio [40].

A adição de 100 ppm de SO₂ na mistura reagente (NO + CH₄) provocou uma diminuição da conversão de NO do catalisador Pd/AS de 75 para 58% a 550°C [10]. Já uma amostra Pd/γ-Al₂O₃ perdeu completamente a atividade na redução do NO em presença de somente 20 ppm de SO₂. [45]. Este resultado indica mais uma vez a importância dos catalisadores sulfatados.

2.3. Redução Catalítica Seletiva (SCR) de NO_x com Etanol

2.3.1. Importância da Utilização de Catalisadores em Veículos Movidos a Etanol

O Brasil é pioneiro na utilização em larga escala da adição de compostos oxigenados à gasolina. A disponibilidade no mercado nacional, desde o princípio da década de 80, do etanol hidratado e da mistura de etanol anidro a gasolina (gasool) trouxe benefícios para o meio ambiente e para a saúde pública. O etanol hidratado é

utilizado para mover veículos a álcool e *flex fuel*. Os veículos *flex fuel* tem como originalidade o fato do motor funcionar com etanol hidratado, gasolina ou mistura desses combustíveis e desde 2003 chegam às cidades brasileiras. O etanol anidro é usado como agente antidetonante substituindo aditivos altamente poluentes como o chumbo e MTBE (metil-*t*-tercio-butil-éter). Destaca-se ainda como benefícios ambientais do etanol a redução na emissão de monóxido de carbono (CO) e de outros gases que colaboram para o efeito estufa [46].

No entanto, os carros movidos a álcool lançam na atmosfera aldeídos (formaldeído e acetaldeído) e álcool não queimado [47]. Estes compostos causam diversos efeitos à saúde, além de participarem, através de reações atmosféricas, na formação de oxidantes fotoquímicos que são causadores da chuva ácida e do *smog* [48]. Portanto, há a necessidade da utilização de catalisadores adequados na remoção de compostos oxigenados em automóveis movidos a álcool e gasool. Esta área recebeu bastante atenção por parte da comunidade científica nos últimos anos e continua aberta a investigação de novos materiais para o controle das emissões poluentes. A seguir são apresentados trabalhos realizados com o objetivo de analisar a atividade catalítica e seletividade na redução do NO_x com etanol.

2.3.2 Catalisadores Pd, Mo e Pd-Mo Suportados em Alumina: Propriedades de Adsorção e Atividade Catalítica

MELLO *et al.* [49] investigaram a redução do NO com etanol em catalisadores Pd/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ e Pd-Mo/Al₂O₃. A Tabela 2.4 mostra os resultados de quimissorção de H₂, onde observa-se que os catalisadores de molibdênio, praticamente, não quimissorvem hidrogênio. Enquanto, nas amostras Pd/Al₂O₃ a quantidade de H₂ quimissorvido diminuiu com a impregnação e aumento do teor de molibdênio. MELLO *et al.* [49] atribuíram a queda no número dos sítios de paládio que adsorvem hidrogênio à presença das espécies MoO_x, ou seja, há um cobrimento das partículas Pd pelo óxido de molibdênio. KONOPNY *et al.* [50] observaram um efeito semelhante na quimissorção de hidrogênio em catalisadores Pd-Mo/alumina e sugeriram que sob atmosfera de H₂, em temperaturas elevadas, houve a redução das espécies MoO₃ originando sub-óxidos que tendem a migrar para a superfície do paládio impedindo o contato deste metal com o hidrogênio. O catalisador Pd/Al₂O₃ apresentou 23% de

dispersão [49]. Este valor de dispersão baixo é geralmente obtido quando utilizado o precursor de nitrato de paládio na preparação de catalisadores [51].

Tabela 2.4: Composição dos catalisadores e quimissorção de H₂ [49].

<i>Catalisador</i>	<i>Pd (% em peso)</i>	<i>Mo (% em peso)</i>	<i>Quimissorção de H₂ ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat.}}$)</i>
<i>Pd/Al₂O₃</i>	<i>0,69</i>	<i>-</i>	<i>6,64</i>
<i>8Mo/Al₂O₃</i>	<i>-</i>	<i>8,3</i>	<i>0,00</i>
<i>Pd8Mo/Al₂O₃</i>	<i>0,63</i>	<i>8,3</i>	<i>1,40</i>
<i>20Mo/Al₂O₃</i>	<i>-</i>	<i>18,6</i>	<i>0,11</i>
<i>Pd20Mo/Al₂O₃</i>	<i>0,60</i>	<i>17,0</i>	<i>0,16</i>

O estudo da adsorção do etanol nos catalisadores Pd-, Mo- e Pd-Mo/alumina acompanhado por espectroscopia no infravermelho teve por finalidade verificar a influência do álcool na eliminação do NO. Análise de espectroscopia de etanol adsorvido na alumina mostrou o espectro da Figura 2.20 com bandas características de espécies etóxi (1075, 1120, 1168, 1389 e 1447 cm⁻¹). As bandas em 1463 e 1585 cm⁻¹ foram relacionadas às espécies acetato com estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente [52, 53]. Com o aquecimento da superfície dos catalisadores as intensidades das bandas atribuídas às espécies etóxi diminuiram, enquanto que as bandas associadas às espécies acetato não se modificaram. No entanto, o espectro da alumina, sem a prévia adsorção do álcool, mostrou bandas intrínsecas do suporte em 1479 e 1586 cm⁻¹. Portanto, acredita-se que essas bandas não são devido à formação de espécies acetato, mas são bandas características da própria alumina [49].

O espectro de infravermelho (IV) de etanol adsorvido no catalisador Pd/Al₂O₃ (Figura 2.21), a temperatura ambiente, apresentou as bandas atribuídas às espécies etóxi. Porém, com o aumento da temperatura, a intensidade das bandas 1075, 1120, 1168, 1388, e 1446 cm⁻¹ (espécies etóxi) diminuiram, enquanto as bandas devido às espécies acetato (1466 e 1581 cm⁻¹) aumentaram [49]. Este resultado indica que o paládio favorece a formação de espécies acetato.

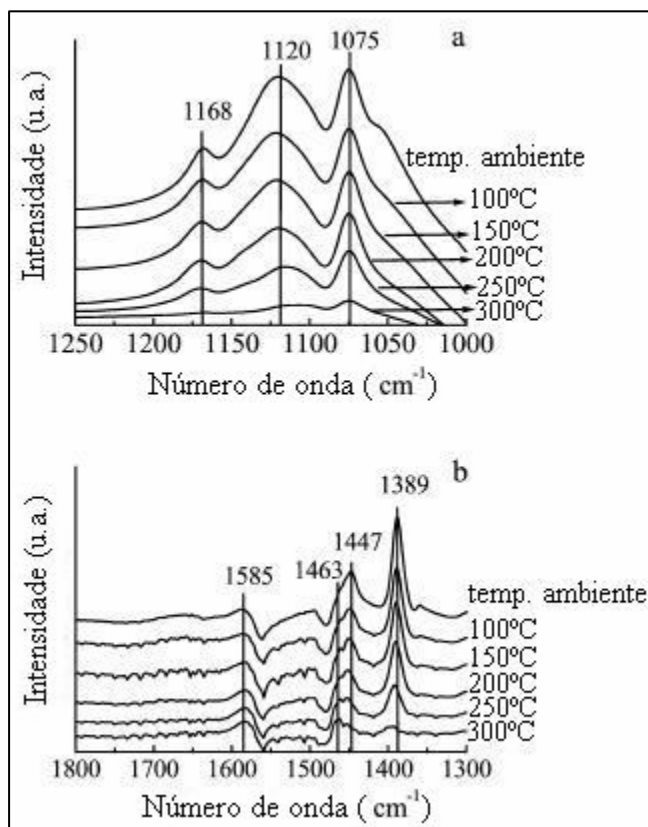


Figura 2.20: Espectro de infravermelho de etanol adsorvido na Al_2O_3 [49].

As Figuras 2.22 e 2.23 mostram os espectros de etanol adsorvido nos catalisadores 8Mo e Pd8Mo. Nas duas amostras as bandas relacionadas às espécies etóxi adsorvidas na alumina foram menos intensas comparadas com o espectro obtido no suporte e catalisador Pd/ Al_2O_3 . MELLO *et al.* [49] atribuíram este resultado a provável cobertura da superfície da alumina pelo MoO_3 . BALDANZA *et al.* [54], SCHMAL *et al.* [55] e HALASZ *et al.* [56] observaram um efeito similar em catalisadores de Mo com teores entre 8 e 12% e atribuíram a formação de uma monocamada de MoO_3 sobre a alumina. Os espectros estudados apresentaram bandas adicionais em 1044 e 1093 cm^{-1} , as quais foram designadas as espécies etóxi adsorvidas no óxido de molibdênio parcialmente reduzido (MoO_x) [49]. Sobre o catalisador 8Mo, as bandas atribuídas às espécies acetato adsorvidas na alumina (1474 e 1587 cm^{-1}) diminuíram com o aumento da temperatura. Ao contrário, estas bandas foram mais intensas no catalisador Pd8Mo (principalmente a 300°C), sugerindo que a presença do Pd favoreceu a formação do acetato.

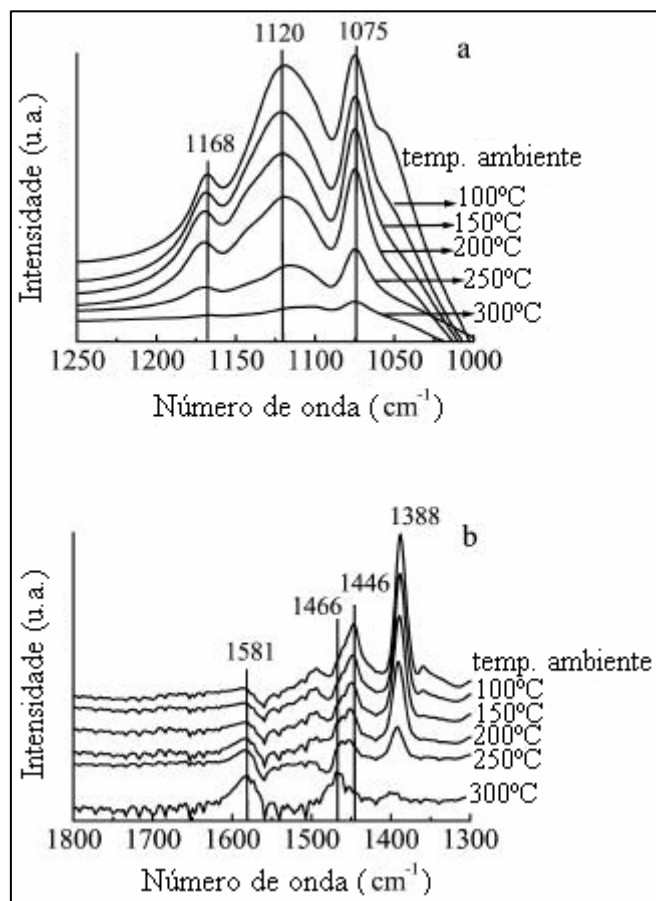


Figura 2.21: Espectro de infravermelho de etanol adsorvido no Pd/Al₂O₃ [49].

Nos espectros de ambos os catalisadores com Mo foram observadas bandas de intensidade fraca em 1562-1566 e 1654-1662 cm⁻¹, as quais foram relacionadas com as espécies acetato adsorvidas na superfície do óxido de molibdênio parcialmente reduzido [49]. Análises de infravermelho de acetaldeído adsorvido nas amostras 8Mo e Pd8Mo apresentaram espectros com bandas semelhantes nesta região, após o aquecimento, indicando que o acetaldeído poderia agir como um precursor na formação das espécies acetato [1].

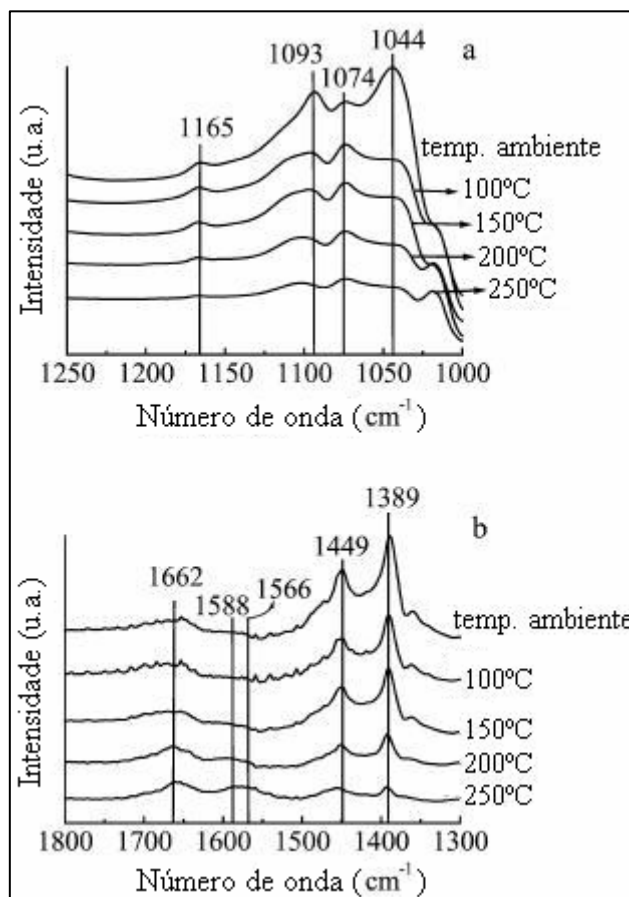


Figura 2.22: Espectro de IV de etanol adsorvido no catalisador 8Mo/Al₂O₃ [49].

As propriedades de dessorção do álcool, além da atividade e seletividade dos catalisadores foram verificadas através de análises de dessorção a temperatura programada (TPD) de etanol [49]. O perfil de TPD após adsorção de etanol da alumina e do catalisador Pd/Al₂O₃ são, respectivamente, visualizados nas Figuras 2.24 e 2.25. O etanol e etileno foram os principais produtos dessorvidos do suporte. A dessorção do álcool foi observada, em dois picos, a 122 e 227°C e em torno de 277°C houve intensa formação de etileno. A quantidade de etileno formada no catalisador Pd/Al₂O₃ diminuiu em relação à observada na alumina. Além disso, três características distintas do catalisador foram observadas em relação à alumina: (a) formação de CO, CH₄ e H₂ a 222°C, os quais são produtos da decomposição do etanol; (b) aparecimento de acetaldeído em 257°C devido à desidrogenação do etanol e (c) dessorção de CO, H₂ e CO₂ detectada em temperaturas elevadas (acima de 450°C).

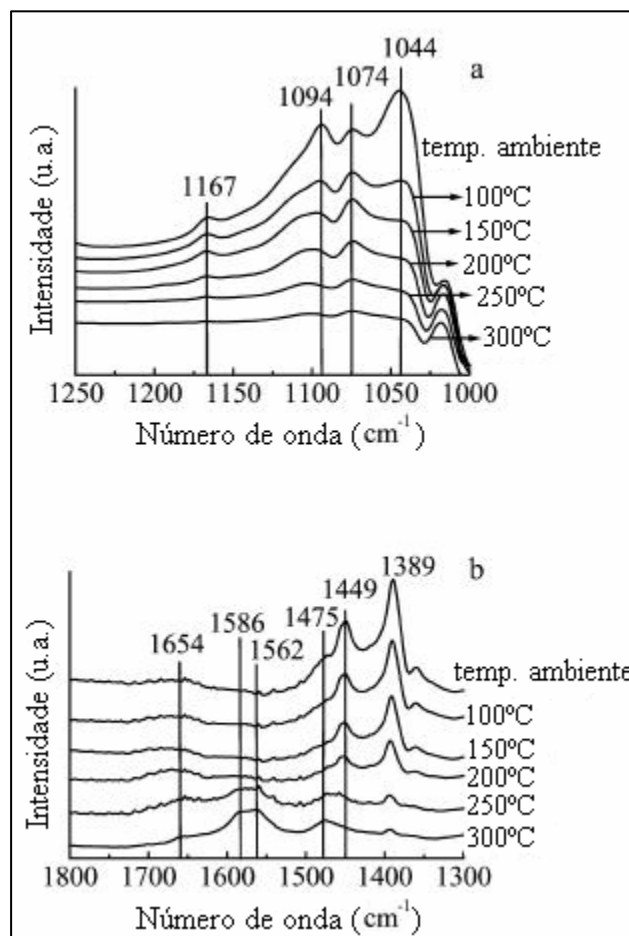


Figura 2.23: Espectro de IV de etanol adsorvido no catalisador Pd8Mo/Al₂O₃ [49].

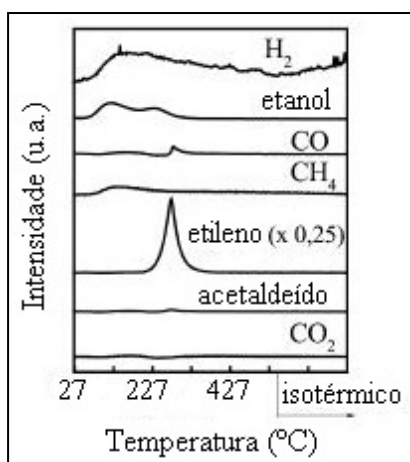


Figura 2.24: Perfil de TPD-etanol - Al₂O₃ [49].

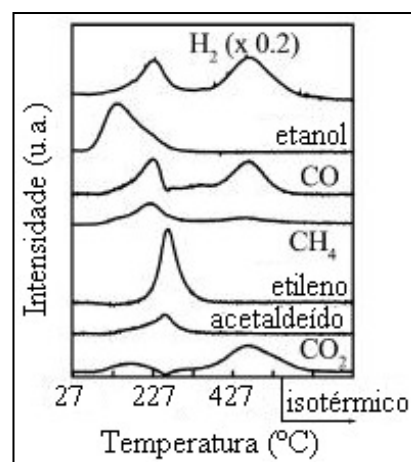


Figura 2.25: Perfil de TPD-etanol - Pd/Al₂O₃ [49].

No perfil de TPD dos catalisadores 8Mo e Pd8Mo (Figuras 2.26 e 2.27, respectivamente) foi observada uma diminuição significativa na formação de etileno, principalmente, na amostra Pd8Mo. No perfil do catalisador 8Mo verificou-se dessorção de etanol a 113 e 202°C, enquanto na amostra Pd8Mo apenas um pico de dessorção do álcool foi detectado a 132°C. A produção simultânea de CO, CH₄ e H₂ foi observada somente no perfil do catalisador Pd8Mo, além da formação de CO, H₂ e CO₂ em temperaturas elevadas. O acetaldeído foi visualizado em dois picos no perfil de ambos os catalisadores. O perfil de TPD de etanol dos catalisadores 20Mo e Pd20Mo (Figuras 2.28 e 2.29, respectivamente) foram semelhantes, mostrando pouca formação de etileno e dois picos designados ao acetaldeído. Além disso, foi visualizada a dessorção de CO, CO₂ e H₂ em temperatura elevada, mas com pico menos intenso comparado às amostras anteriores.

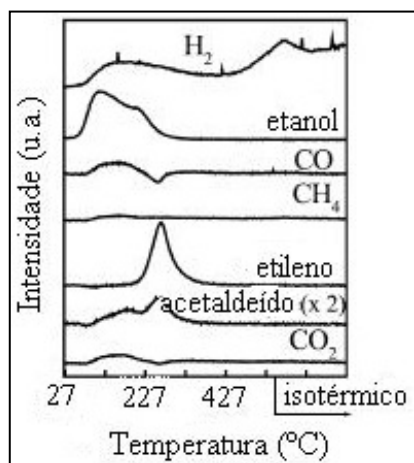


Figura 2.26: Perfil de TPD- etanol - 8Mo/Al₂O₃ [49].

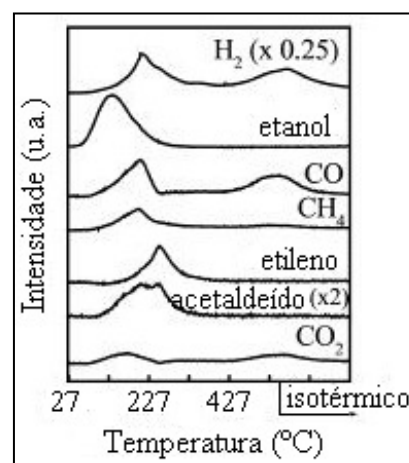


Figura 2.27: Perfil de TPD- etanol - Pd8Mo/Al₂O₃ [49].

O perfil de reação superficial a temperatura programada (TPSR) de etanol adsorvido sob fluxo de NO do catalisador 8Mo/Al₂O₃ (Figura 2.30) foi semelhante ao de TPD de etanol (Figura 2.26), onde foi verificada a dessorção de etanol (127 e 217°C), a formação de acetaldeído (192 e 262°C) e etileno (267°C). Acima de 327°C foi observado o consumo de NO com o aumento simultâneo na intensidade dos sinais m/e=28 e m/e=44 [49].

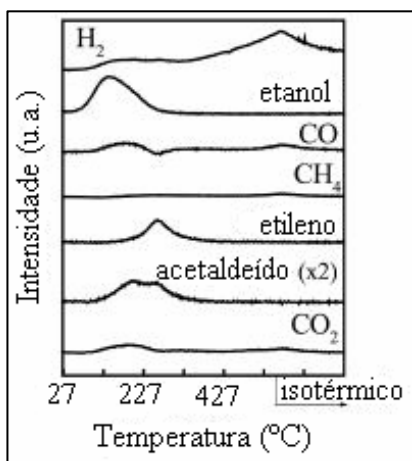


Figura 2.28: Perfil de TPD-
etanol - 20Mo/Al₂O₃ [49].

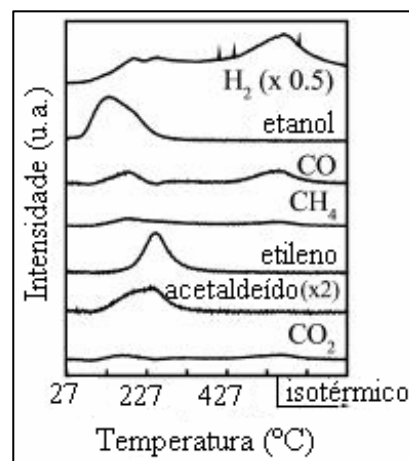


Figura 2.29: Perfil de TPD-
etanol - Pd20Mo/Al₂O₃ [49].

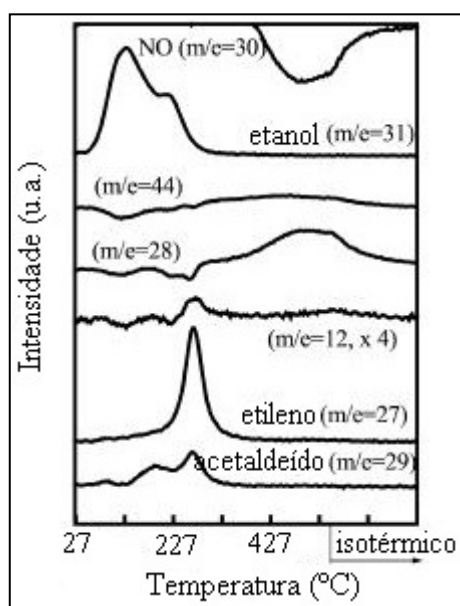


Figura 2.30: Perfil de TPSR - 8Mo/Al₂O₃ [49].

O perfil de TPSR do catalisador Pd/Al₂O₃ (Figura 2.31) mostrou a dessorção de etanol em dois picos (117 e 227°C) e formação de etileno (272°C). Não houve formação simultânea de CO, CH₄ e H₂ e nem de acetaldeído, que foram observados no perfil de TPD (Figura 2.29). Nas temperaturas de 317 e 417°C foi notado um grande consumo de NO com simultâneo aumento dos sinais m/e=44, 28 e 12. A Figura 2.32 mostra o perfil de TPSR do catalisador Pd8Mo, onde foi observada a dessorção de etanol (127 e 217°C) e formação de etileno (272°C). Ao contrário do perfil de TPD, durante o TPSR houve

pouca produção de acetaldeído (182 e 272°C). O NO foi consumido em temperaturas elevadas apresentando um pico à 417°C, o qual foi precedido por dois pequenos ombros (367 e 339°C). Acompanhando o consumo de NO foi observado o aumento dos sinais $m/e=44$ e 28.

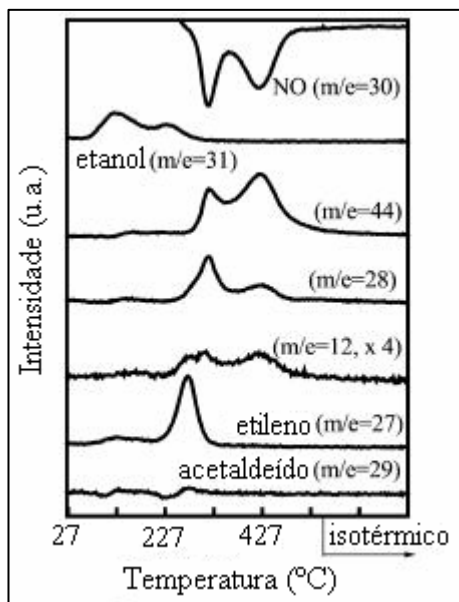


Figura 2.31: Perfil de TPSR - Pd/Al₂O₃ [49].

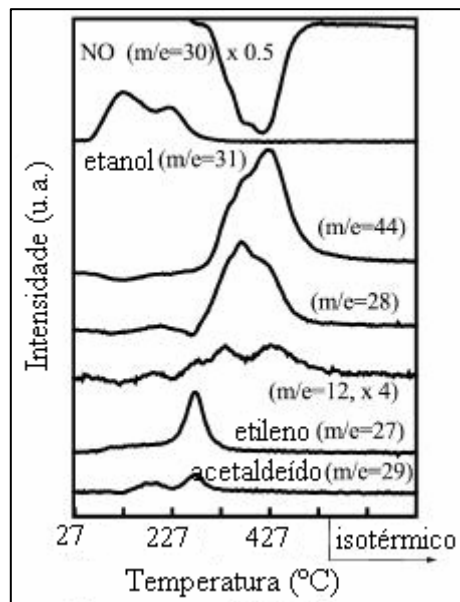


Figura 2.32: Perfil de TPSR - Pd8Mo/Al₂O₃ [49].

A Tabela 2.5 apresenta os resultados obtidos na redução do NO com etanol dos catalisadores Pd/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ e Pd-Mo/Al₂O₃, sob a mistura reagente composta de 0,2% etanol e 0,3% NO [49]. As amostras 8Mo e 20Mo foram inativas na conversão de NO, apesar de apresentarem atividade na decomposição do etanol. O catalisador Pd8Mo converteu mais NO comparado ao Pd20Mo. No entanto, a melhor conversão de NO foi observada na amostra Pd/Al₂O₃ na faixa de 250-320°C.

As amostras ativas na redução do NO apresentaram valores de seletividade ao N₂ semelhantes. Os catalisadores Pd e Pd8Mo não produziram acetaldeído, enquanto as outras amostras foram seletivas a este produto. A formação de etileno foi significativa nas amostras Pd/Al₂O₃ e 8Mo/Al₂O₃ [49].

MELLO *et al.* [49] observaram que a alumina apresenta seletividade elevada na formação de etileno devido à desidratação do etanol nos sítios ácidos [57]. O espectro de IV de etanol da alumina mostrou a diminuição das espécies etóxi adsorvidas com o aumento da temperatura. Este resultado sugeriu que parte das espécies etóxi foi

desorvida como etanol e parte desidratou formando etileno [49]. No perfil de TPD de etanol do catalisador Pd/Al₂O₃ observou-se a formação simultânea de CO, CH₄ e H₂ atribuída à decomposição do etanol nos sítios Pd. Porém, o espectro de IV de etanol deste catalisador foi semelhante ao suporte do Al₂O₃, onde observou-se as espécies etóxi adsorvida na alumina. MELLO *et al.* [49] propõe a migração das espécies etóxi adsorvidas na alumina para as partículas de paládio onde se decompõe.

Tabela 2.5: Resultados de conversão e seletividade na reação NO + etanol [49].

Catalisador	T (°C)	Conversão de NO (%)	TOF (s ⁻¹) ^a	Seletividade de N ₂ (%)	Conversão de Etanol (%)	Seletividade das espécies de carbono (%)			
						CO	CO ₂	Acetaldeído	Etileno
Pd	250	0	0	-	-	-	-	-	-
	280	20	0,91	72	78	5	33	0	62
	300	29	1,32	62	79	13	45	0	42
	320	49	2,34	66	85	11	44	0	45
Pd8Mo	250	0	0	-	55	30	61	0	9
	280	8	1,74	61	66	44	50	0	6
	300	34,5	7,50	67	74	38	47	0	15
	320	46	10,00	68	75	34,5	40,5	0	25
Pd20Mo	250	0	-	-	-	-	-	-	-
	280	0	-	-	51	0	56	44	0
	300	13	-	63	60	7	56	37	0
	320	45	-	67	71	11	51	26	16
8Mo	250	0	-	-	60	0	37	50	13
	280	0	-	-	69	0	47	29	23
	300	0	-	-	71	0	33	52	15
	320	0	-	-	78	0	42	32	25
20Mo	250	0	-	-	39	0	43	57	0
	280	0	-	-	48	0	29	71	0
	300	0	-	-	60	0	22	67	11
	320	0	-	-	70	0	7	80	13

^a Mol reagido de NO/s (x10²⁵)

Em temperaturas elevadas os catalisadores formaram CO, CO₂ e H₂ [49]. Além disso, os espectros de IV mostraram a formação de espécies acetato com o aumento da temperatura de 250 a 300°C, na qual foi formado acetaldeído durante as análises de desorção a temperatura programada. MELLO *et al.* [49] sugeriram que o etanol adsorvido como espécies etóxi foi desidrogenado nos sítios Pd formando acetaldeído. As espécies acetato mais estáveis permaneceram adsorvidas na superfície e foram precursoras dos produtos CO, CO₂ e H₂.

Nos catalisadores com Mo a diminuição na formação de etileno foi atribuída à presença da monocamada de MoO₃ na superfície da alumina [55, 56]. Os espectros de IV de etanol dos catalisadores com 8% de Mo mostraram bandas de espécies etóxi de

fraca intensidade [49]. Os catalisadores com molibdênio formaram acetaldeído em dois picos. O primeiro pico foi presente somente nas amostras contendo óxido de molibdênio e foi atribuído a desidrogenação oxidativa do etanol adsorvido sobre o óxido de molibdênio parcialmente reduzido [49]. O segundo pico de acetaldeído, em maior temperatura, foi observado em todas as amostras, com exceção do suporte. Foi sugerido para a formação deste produto a desidrogenação das espécies etóxi adsorvidas na alumina que, então, migram para os sítios ativos (MoO_x , no caso do catalisador de Mo; Pd^0 no caso do catalisador de Pd e MoO_x ou Pd^0 no caso do catalisador bimetálico Pd-Mo).

No catalisador Pd8Mo a formação simultânea de CO, CH_4 e H_2 foi associada à decomposição do etanol nos sítios Pd. Enquanto, o catalisador Pd20Mo apesar de apresentar paládio na composição não foi seletivo aos produtos CO, CH_4 e H_2 . Este resultado foi devido à elevada concentração de Mo favorecendo a formação de espécies mássica MoO_3 , as quais cobrem os sítios de paládio [49].

MELLO *et al.* [49] observaram nos espectros de infravermelho de etanol dos catalisadores 8Mo e Pd8Mo as bandas devido as espécies acetato adsorvidas no MoO_x e na alumina. Foi também observado que o paládio favoreceu a formação de acetato. As espécies acetato foram formadas na mesma faixa de temperatura em que o acetaldeído foi produzido durante as análises de TPD, sugerindo que o acetaldeído foi o precursor dessas espécies. Estas espécies são estáveis e permanecem adsorvidas até temperaturas elevadas onde se decompõe e formam CO, CO_2 e H_2 . O perfil de TPSR do catalisador 8Mo foi semelhante ao de TPD de etanol indicando que a presença do NO não tem influência nas propriedades de adsorção do etanol sobre o óxido de molibdênio reduzido. O consumo de NO foi observado acima de 327°C , com o aumento simultâneo dos sinais $m/e=28$ e 44 (muito fraco), os quais indicam a formação de N_2 e N_2O . Pois, não foi visualizado o aumento do sinal $m/e=12$ que caracteriza a formação de espécies de carbono (CO ou CO_2). Portanto, o consumo de NO foi devido à decomposição do NO na superfície do óxido de molibdênio parcialmente reduzido. Não houve reação entre o fluxo de NO e o etanol adsorvido, indicando que o NO e o etanol competem pelos mesmos sítios de adsorção no óxido de molibdênio. Este resultado foi devido o etanol ser inicialmente adsorvido a temperatura ambiente sendo, portanto, necessária a dessorção e/ou dissociação do álcool para que o NO pudesse adsorver e dissociar nas espécies MoO_x [49].

MELLO *et al.* [49] confrontaram o perfil de TPD de etanol com o de TPSR do catalisador Pd/Al₂O₃ e observaram: (a) somente um fraco pico de etanol desorvido no perfil de TPD, enquanto dois picos de álcool foram visualizados no perfil de TPSR; (b) formação simultânea de CO, CH₄ e H₂ no perfil de TPD e não verificada no perfil de TPSR. Portanto, foi sugerido que nas análises de TPSR o etanol adsorvido não se decompõe nos sítios de paládio devido o NO se adsorver nos sítios metálicos. A adsorção preferencial do NO nos sítios de paládio também justifica a menor quantidade de acetaldeído formado durante a análise de TPSR. O perfil de TPSR do catalisador Pd8Mo, também, mostrou a adsorção preferencial do NO nas partículas de paládio impedindo a decomposição do etanol. No entanto, o NO não interfere nas propriedades de adsorção do etanol no MoO_x, pois observou-se a formação de dois picos de acetaldeído devido a desidrogenação do álcool nas espécies Mo [49]. O perfil de TPSR do catalisador 8Mo mostrou que espécies MoO_x sozinhas não promovem a reação entre as espécies de carbono adsorvidas e o NO. O consumo de NO neste catalisador foi atribuído à dissociação do NO no MoO_x formando N₂ e N₂O. Estes resultados sugerem que a reação de redução do NO com etanol ocorre na interface Pd-alumina ou Pd-MoO_x [49].

A conversão de NO apresentou a seguinte ordem de atividade: Pd/Al₂O₃ > Pd8Mo > Pd20Mo > 8Mo e 20Mo. Verificou-se, então, que a adição do Mo diminuiu a atividade dos catalisadores. Isto mostra que na redução do NO com etanol a etapa principal da reação ocorre nos sítios metálicos ou na interface metal/óxido. Além disso, os catalisadores ativos apresentaram seletividade ao N₂ semelhante, sugerindo um mecanismo de reação que não depende do molibdênio [49].

O acetaldeído não foi formado nos catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd8Mo, os quais foram os mais ativos na conversão do NO. As análises de TPD e infravermelho apresentaram resultados que indicaram a formação de acetaldeído como uma etapa importante originando espécies acetato adsorvidas na superfície que, então, reagem com o NO adsorvido. O motivo do acetaldeído não ser detectado nos testes catalíticos dos catalisadores mais ativos sugere que ele é um intermediário da reação e sua formação a etapa limitante [49]. Em resumo, após a desidrogenação do etanol há a formação do acetaldeído que origina as espécies acetato, as quais reagem com o NO adsorvido. No entanto, foi verificada a formação de acetaldeído na amostra Pd20Mo e este resultado foi devido ao MoO_x cobrir as partículas Pd impedindo as reações (2.3) e (2.7), mostradas adiante [49].

Com base nos resultados obtidos, MELLO *et al.* [49] sugeriram um mecanismo de reação onde o NO adsorve preferencialmente nas partículas Pd, enquanto o etanol adsorve e se dissocia formando espécies etóxi, como mostrado nas equações (2.3) e (2.4) a seguir:

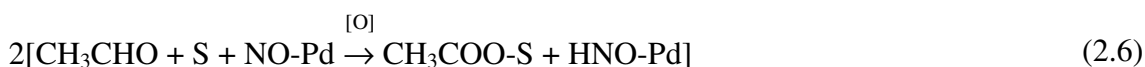


sendo S = sítios do suporte.

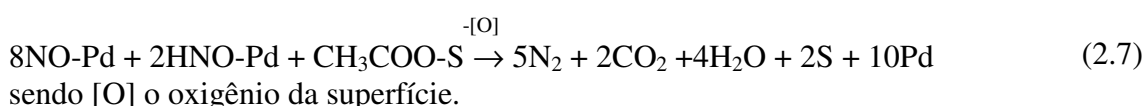
As espécies etóxi são desidrogenadas formando o acetaldeído, de acordo com a equação (2.5).



O acetaldeído é ativado originando as espécies intermediárias acetato, como visualizado na equação (2.6).



A reação entre as espécies adsorvidas prosseguem na interface metal/óxido, indicada pela equação (2.7).



Em paralelo a reação de redução do NO com etanol pode ocorrer à desidratação do etanol a etileno na superfície da alumina, contribuindo na conversão do etanol, como mostra a reação (2.8).



Embora a equação (2.7) mostre os produtos da oxidação total, a oxidação parcial das espécies acetato adsorvida também podem ocorrer, pois durante as reações foi observada a presença de CO e N₂O [49]. Os pesquisadores [49] acreditam na existência

de dois diferentes processos afetando a reação global. O primeiro seria a necessidade da exposição das partículas Pd e seu contato com as espécies MoO_x , enquanto o segundo seria o favorecimento da reação de desidrogenação.

2.3.3. Suportes Óxidos: Propriedades de Adsorção e Atividade Catalítica

MELLO *et al.* [58] investigaram o desempenho dos catalisadores Pd/CeZrO₂ e Pd-Mo/alumina na redução do NO com etanol. As Figuras 2.33 e 2.34 mostram os perfis de dessorção a temperatura programada de NO dos catalisadores PdMo/Al₂O₃ e Pd/CeZrO₂, respectivamente. A dessorção de NO do catalisador PdMo/Al₂O₃ não foi significativa, no entanto houve considerável formação de N₂ a 281 e 528°C, além de picos de pouca intensidade devido a formação de N₂O a 132 e 264°C. Segundo a literatura [51, 59], os óxidos que apresentam redutibilidade, quando presentes em catalisadores, promovem a dissociação do NO a N₂ e N₂O. O catalisador Pd/CeZrO₂ apresentou, à temperatura ambiente, significativa dissociação do NO a N₂ e N₂O. Este resultado não foi evidenciado na amostra PdMo/Al₂O₃ sugerindo que a óxido misto CeZrO₂ apresenta maior habilidade na dissociação do NO do que o óxido de molibdênio parcialmente reduzido [58]. Além disso, a formação de N₂ e N₂O no catalisador Pd/CeZrO₂ ocorreu em região de menor temperatura comparada ao catalisador PdMo/Al₂O₃.

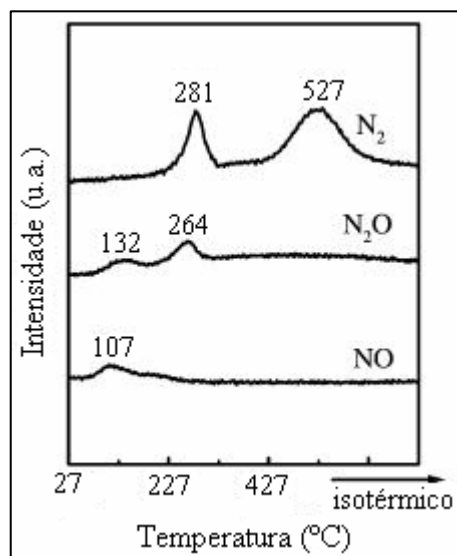


Figura 2.33: TPD de NO adsorvido no catalisador Pd-8Mo/Al₂O₃ [58].

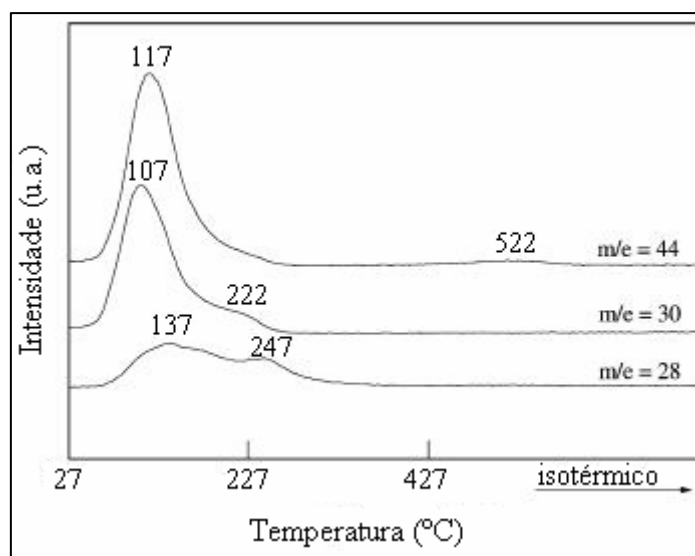


Figura 2.34: TPD de NO adsorvido no catalisador Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ [58].

Nas Figuras 2.35 e 2.36 visualizam-se os perfis de dessorção a temperatura programada de etanol adsorvido nos catalisadores PdMo/Al₂O₃ e Pd/CeZrO₂, respectivamente. As duas amostras dessorveram etanol em torno de 127°C, o qual foi associado ao álcool fracamente adsorvido. A principal diferença observada entre os perfis dos catalisadores foi em relação à decomposição e temperatura de formação dos produtos. O catalisador Pd/CeZrO₂ formou CO em 422°C e CO₂ em 371 e 561°C, enquanto na amostra PdMo/Al₂O₃ foi observada significativa dessorção de etileno a

252°C e acetaldeído em 205 e 252°C, além da formação simultânea de CO e CH₄ a 207°C [58]. A produção de CO, CH₄ foi devido à decomposição direta do etanol nas partículas de paládio ($C_2H_5OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$), enquanto o etileno foi resultado da reação de desidratação do álcool nos sítios ácidos do suporte.

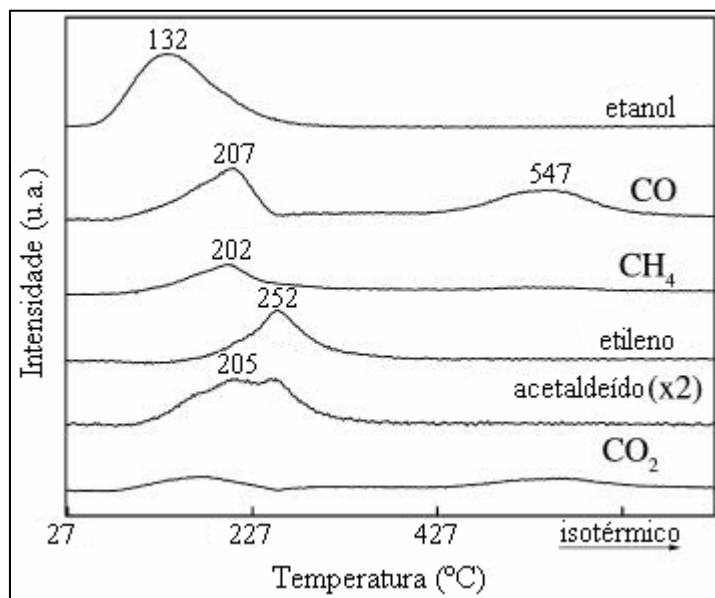


Figura 2.35: TPD de Etanol adsorvido no catalisador Pd-8Mo/Al₂O₃ [58].

Em uma pesquisa anterior [1] foi constatado, através de análises de TPD de etanol do catalisador Mo/Al₂O₃, como característica principal desta amostra a drástica diminuição na formação de etileno, pois como esta reação é catalisada pelos sítios ácidos do suporte Al₂O₃, a impregnação do molibdênio na alumina cobriu grande parte de sua superfície bloqueando os sítios responsáveis por esta reação. Além disso, na presença de molibdênio houve a formação de acetaldeído em dois picos. O primeiro foi atribuído a desidrogenação do etanol adsorvido no óxido de molibdênio parcialmente reduzido, enquanto o segundo pico foi observado no perfil de TPD de etanol do catalisador PdMo/Al₂O₃ e designado a desidrogenação de espécies etóxi adsorvidas que migraram para os sítios ativos MoO_x e/ou Pd. O perfil de TPD do catalisador PdMo/Al₂O₃ mostrou também a formação de CO e CO₂ em temperaturas elevadas (acima de 477°C). Este resultado foi atribuído à decomposição das espécies acetato formando CO e CO₂ [58].

No perfil de TPD do catalisador Pd/CeZrO₂ não foi observada a formação de etileno, acetaldeído ou a produção simultânea de CO e CH₄ em baixas temperaturas.

MELLO *et al.* [58] relacionaram este resultado com a forte adsorção do álcool na superfície do óxido misto (CeZrO_2). Picos de grande intensidade de CO_2 e CO foram observados no perfil do catalisador Pd/CeZrO_2 e em temperaturas menores comparada a amostra $\text{PdMo/Al}_2\text{O}_3$. Os autores [58] acreditam que o catalisador Pd/CeZrO_2 favoreceu a decomposição total e/ou oxidação do etanol e sugeriram duas hipóteses para esta observação: (a) o etanol seria decomposto no óxido misto parcialmente reduzido e os produtos resultantes (CO e/ou CH_4) seriam oxidados a CO_2 . Além disso, à medida que a capacidade de oxidação fosse diminuindo o pico de CO_2 diminuiria, enquanto o CO , produto da oxidação parcial, aumentaria; (b) decomposição e/ou oxidação do etanol adsorvido formando CO , o qual poderia se adsorver novamente no CeZrO_2 e dessorveria em maior temperatura.

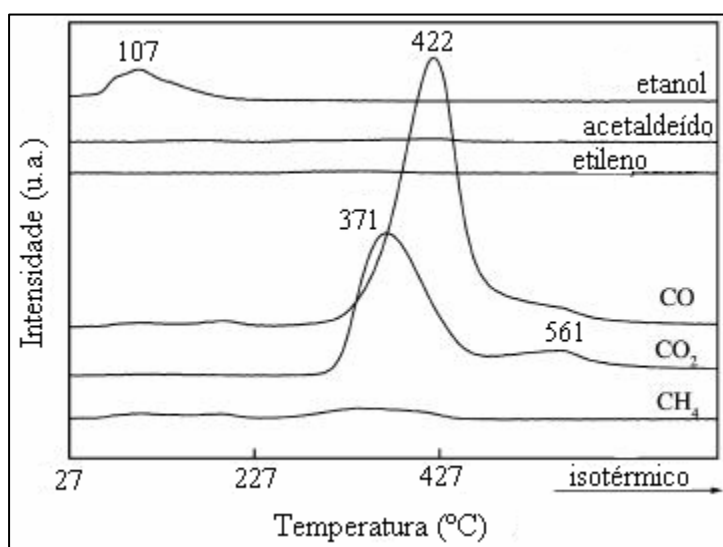


Figura 2.36: TPD de Etanol adsorvido no catalisador $\text{Pd/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ [58].

A Figura 2.37 e 2.38 mostram os perfis de TPSR dos catalisadores $\text{PdMo/Al}_2\text{O}_3$ e Pd/CeZrO_2 , respectivamente. A amostra $\text{PdMo/Al}_2\text{O}_3$ apresentou dessorção de etanol a 127 e 217°C e etileno em torno de 272°C. Não foi observada a formação simultânea de CO , CH_4 e H_2 , os quais foram visualizados no perfil de TPD. O acetaldeído foi verificado em pequena quantidade em torno de 182 e 272°C, sendo o NO consumido em um pico bem definido a 417°C com dois ombros de menor intensidade nas temperaturas de 367 e 339°C. O consumo de NO foi seguido do aumento simultâneo das intensidades dos sinais $m/e=44$ e 28 , associados com os produtos N_2O , CO_2 , N_2 ou CO . O sinal de $m/e=12$, relacionado à presença de CO e/ou CO_2 , foi visualizado somente em de 332 e

422°C [58]. A comparação do perfil de TPSR com o de TPD do catalisador PdMo/Al₂O₃ permitiu as seguintes observações: (a) ao contrário da formação simultânea de CO e CH₄ observada no perfil de TPD, foi mostrada no perfil de TPSR a dessorção de etanol. Como a formação de CO e CH₄ é resultado da decomposição do etanol nos sítios de paládio foi sugerida a adsorção preferencial do NO nestes sítios; (b) a formação de acetaldeído foi similar em ambas as análises (TPD e TPSR) e, provavelmente, é devido à desidrogenação do etanol no óxido de molibdênio parcialmente reduzido. O consumo de NO foi observado em temperaturas superiores a 327°C, após o etanol dessorver ou desidrogenar. No entanto, o perfil de TPD de NO do catalisador PdMo/Al₂O₃ mostrou a decomposição desta molécula formando N₂ e N₂O em temperaturas menores do que 277°C. Esta observação supõe a competição do etanol com o NO pelos sítios de adsorção MoO_x, sendo o NO adsorvido somente após o etanol dessorver. O consumo de NO foi sucedido pelo aumento da intensidade dos sinais m/e=44 e 28, devido à decomposição do NO produzindo N₂ e N₂O ou resultado da reação do óxido de nitrogênio com espécies acetato. No caso da reação os produtos formados seriam N₂, N₂O, CO ou CO₂, no entanto, o sinal m/e=12, fragmento secundário do CO e/ou CO₂, foi observado a 332 e 422°C, confirmando a ocorrência da reação do NO com as espécies acetato, embora a decomposição simultânea do NO não possa ser excluída [58].

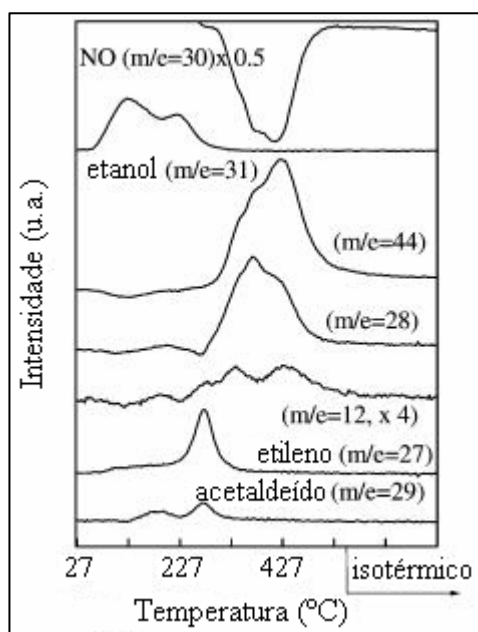


Figura 2.37: Perfil de TPSR do catalisador Pd-8Mo/Al₂O₃ [58].

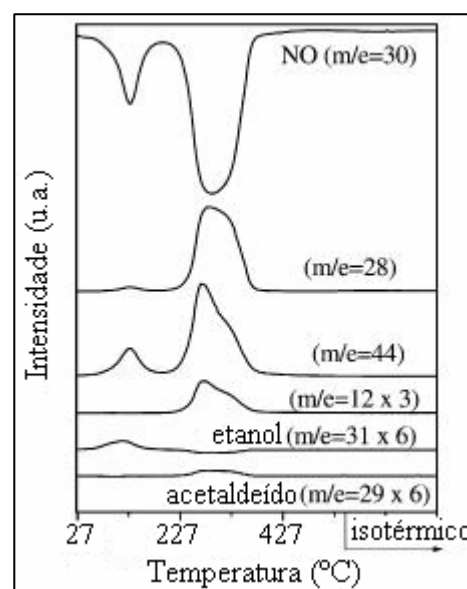


Figura 2.38: Perfil de TPSR do catalisador Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ [58].

O catalisador Pd/CeZrO₂ consumiu NO nas temperaturas de 127 e 287°C [58]. O primeiro pico de consumo de NO foi acompanhado pelo aumento da intensidade dos sinais m/e=44 e 28. O consumo de NO a 287°C foi seguido do aumento dos sinais m/e=44, 28 e 12. Foi observada a dessorção de etanol a 112°C e acetaldeído em torno de 287°C. É mostrado na Figura 2.39 o perfil de TPSR do catalisador Pd/CeZrO₂, a temperatura ambiente, onde foram observados os picos de dessorção dos sinais m/e=44 e 28 sem o aumento simultâneo da intensidade do sinal m/e=12 ou dessorção de etanol. Este perfil mostrou que a decomposição do NO ocorreu à temperatura ambiente e não houve influência do etanol previamente adsorvido [58]. Ao contrário do catalisador PdMo/Al₂O₃, na amostra Pd/CeZrO₂ não foi necessário a decomposição do etanol para a molécula de NO se adsorver e decompor sugerindo a existência de diferentes sítios de adsorção para o NO e etanol na superfície do suporte CeZrO₂. Este resultado foi observado em maior temperatura, onde o consumo de NO ocorreu na mesma região de temperatura em que aconteceu a decomposição do NO no perfil de TPD (Figura 2.34). Foi também verificada a reação do NO com as espécies de carbono adsorvidas entre 247-357°C com formação de CO e CO₂, indicada pelo aumento da intensidade do sinal m/e=12. O catalisador Pd/CeZrO₂ foi mais ativo do que o PdMo/Al₂O₃, pois a reação no primeiro ocorreu em menor temperatura.

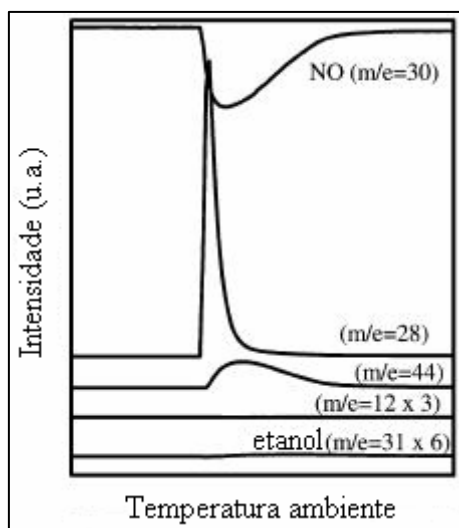


Figura 2.39: Fluxo de NO a temperatura ambiente, início do TPSR do catalisador Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ [58].

A Figura 2.40 e Tabela 2.6 mostram os resultados da reação de redução do NO com etanol dos catalisadores estudados [58]. A conversão do NO foi inferior a de etanol

no catalisador PdMo/Al₂O₃. Simultaneamente a SCR houve a desidratação do etanol nos sítios ácidos da alumina formando etileno. A seletividade ao nitrogênio foi constante. A Figura 2.40 mostra que o catalisador Pd/CeZrO₂ foi mais ativo com valor de conversão de NO superior a da amostra PdMo/Al₂O₃. No catalisador Pd/CeZrO₂ a seletividade ao N₂ aumentou com a elevação da temperatura. Foi também formado acetaldeído e CO₂.

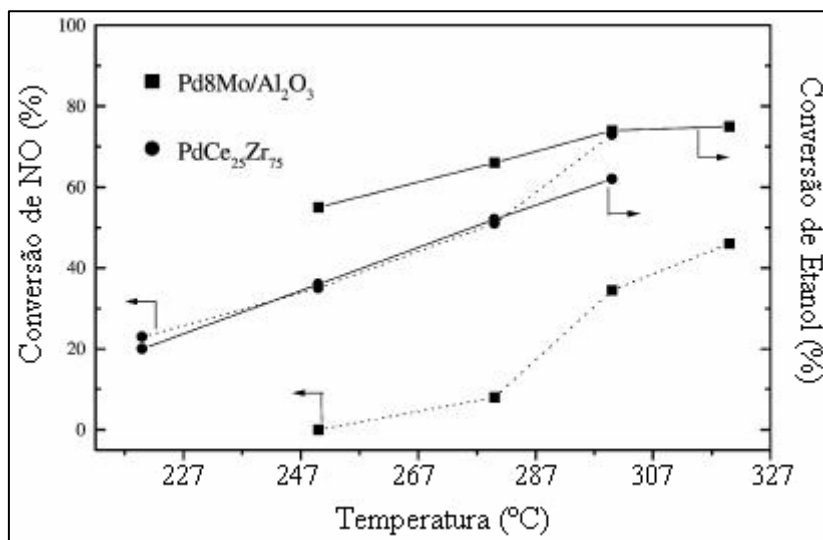


Figura 2.40: Conversão de NO e Etanol [58].

Tabela 2.6: Seletividade na reação de redução do NO com Etanol [58].

Catalisador	T (K)	Seletividade a N ₂ ^a (%)	Seletividade para as espécies de carbono (%)			
			CO	CO ₂	Acetaldeído	Etileno
Pd-8Mo/Al ₂ O ₃	523	-	30	61	0	9
	553	61	44	50	0	6
	573	67	38	47	0	15
	593	68	34	40	0	25
Pd/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	493	35	6	87	7	0
	523	69	6	84	11	0
	553	83	4	91	5	0
	573	86	5	87	8	0

^a Seletividade a N₂ calculada considerando a formação de N₂ e N₂O.

2.3.4. Catalisadores de Pd e Mo Suportados em HZSM-5

SALGADO *et al.* [60] observaram que o catalisador PdMo/HZSM-5 é mais ativo, em temperaturas elevadas, na redução do NO com etanol comparado a amostra

Pd/HZSM-5, como pode ser visto na Tabela 2.7. No entanto, a seletividade ao nitrogênio, praticamente, não foi alterada. Em relação às espécies de carbono, os catalisadores apresentaram seletividade elevada na formação de etileno devido à desidratação do etanol nos sítios ácidos da zeólita. As amostras impregnadas com o molibdênio foram seletivas ao acetaldeído, sendo uma desvantagem devido ao efeito nocivo deste produto.

Tabela 2.7: Redução de NO com etanol em catalisadores Pd-Mo/HZSM-5 [60].

Catalisador	T (°C)	Conversão de NO (%)	Distribuição das espécies N (%)		Conversão de Etanol (%)	Distribuição das espécies C (%)			
			N ₂	N ₂ O		CO	CO ₂	Acetaldeído	Etileno
HZSM5	280	0	0	0	100	0	45	0	55
	300	0	0	0	100	0	23	0	77
	350	0	0	0	100	0	23	0	77
Pd/HZSM5	280	12	64	36	100	0	30	0	70
	300	24	78	22	100	3	28	0	69
	350	47	72	28	100	16	34	0	50
Mo/HZSM5	280	10	100	0	100	0	0	1	99
	300	7	100	0	93	0	8	14	78
	350	6	100	0	100	0	30	6	64
PdMo/HZSM5	280	6	62	38	100	0	12	6	82
	300	21	67	33	100	8	15	7	69
	350	78	71	29	100	15	55	0	30

2.3.5. Influência da Acidez do Suporte e Presença de Oxigênio

ROSENO *et al.* [61, 62] investigaram a influência da acidez das zeólitas HZSM5 e NaZSM5 na redução de NO com etanol. A influência do oxigênio na carga reagente foi, também, avaliada [62]. O catalisador Pd/HZSM5 apresentou, principalmente, a reação de desidratação do etanol, enquanto a amostra Pd/NaZSM5 apresentou as reações de desidratação e desidrogenação do álcool (Tabela 2.8). Os suportes não foram ativos na redução do NO, mas bastante ativos na decomposição do etanol, convertendo 62 e 100% de álcool na NaZSM5 e HZSM5, respectivamente. No entanto, a distribuição dos produtos foi distinta entre os suportes. Na NaZSM5 verificou-se a formação de 47% de etileno, 20% CO₂ e 33% C₂H₄O, enquanto a HZSM5 apresentou a 83% etileno e 17% CO₂.

Análises de infravermelho de piridina mostraram que a zeólita NaZSM5 é constituída de uma grande quantidade de sítios ácidos de Lewis, enquanto a HZSM5

apresenta maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted. Os sítios ácidos de Brønsted favorecem a reação de desidratação do etanol com a formação de etileno. Já na NaZSM5, os sítios ácidos de Lewis foram ativos na desidrogenação do álcool formando acetaldeído. Foi observado que somente na presença do metal Pd é que as amostras foram ativas na conversão do NO a N₂ e N₂O (Tabela 2.8).

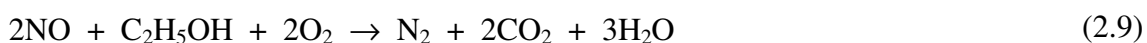
Tabela 2.8: Resultados dos testes catalíticos na redução do NO com etanol a 320°C, condição redutora [62].

<i>Amostras</i>	<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade (%)</i>				
	<i>NO</i>	<i>Etanol</i>	<i>espécies N</i>		<i>espécies C</i>		
			<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO₂</i>	<i>acetaldeído</i>	<i>etileno</i>
<i>NaZSM5</i>	0	62	0	0	20	33	47
<i>HZSM5</i>	0	100	0	0	17	0	83
<i>Pd/NaZSM5</i>	52	100	49	51	3	13	84
<i>Pd/HZSM5</i>	35	100	49	51	29	0	71

Em presença de oxigênio na carga reagente houve uma diminuição na conversão de NO comparada à mistura reacional em ausência de O₂. Além disso, nesta condição o NO foi preferencialmente convertido a N₂ (Tabela 2.9). Sob o fluxo da condição oxidante, o etanol foi, praticamente, 100% convertido a CO₂ em ambos os catalisadores. No entanto, independente do suporte e na presença de O₂ na redução de NO com etanol a 320°C prevaleceram às reações (2.9) e (2.10) mostradas a seguir.

Tabela 2.9: Influência do O₂ na redução de NO com etanol a 320°C [62].

<i>Amostras</i>	<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade (%)</i>				
	<i>NO</i>	<i>Etanol</i>	<i>espécies N</i>		<i>espécies C</i>		
			<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO₂</i>	<i>acetaldeído</i>	<i>etileno</i>
<i>Pd/NaZSM5</i>	30	100	76	24	99	0	1
<i>Pd/HZSM5</i>	27	100	78	22	95	0	5



2.3.6. Catalisadores Estudados na Redução de NO com Etanol

2.3.6.1. CoSiBEA

JANAS *et al.* [63] observaram a atividade de diversos catalisadores Co_xSiBEA (x refere-se a % em peso de cobalto) na SCR de NO em excesso de oxigênio, na presença e ausência de etanol. Este estudo [63] foi realizado com uma carga reagente constituída de 1000 ppm NO, 1000 ppm etanol e 2% em volume de O_2 . O catalisador $\text{Co}_{0,7}\text{SiBEA}$, com as espécies de cobalto na forma de íons Co^{2+} , foi bastante ativo na SCR de NO com etanol em extensa faixa de temperatura (Figura 2.41 A). A seletividade ao N_2 excedeu 85% para conversões de NO de 20 a 70%. A conversão de etanol foi muito alta, atingindo valores superiores a 80%. Na faixa de temperatura da reação de 250-300°C a seletividade ao NO_2 foi menor do que 10%. A seletividade entre 250-300°C dos produtos eteno, CO e outros orgânicos (intermediários da SCR de NO com etanol) foi baixa. Acima de 400°C a conversão de NO e seletividade ao N_2 diminuíram, enquanto o NO_2 foi formado. Assim que a conversão do álcool atingiu 100% a quantidade dos produtos de oxidação parcial (eteno, CO e outros produtos orgânicos: acetaldeído, ácido acético, acetatos, acetonitrila e HCN) foram insignificantes, enquanto o NO_2 aumentou com a elevação da temperatura. Porém, a oxidação do NO a NO_2 observada diminuiu (Figura 2.41 A). Com o aumento da temperatura as moléculas orgânicas, praticamente, desapareceram e, então, os pesquisadores [63] sugeriram a oxidação total do NO a NO_2 sendo a reação global, a qual sofre limitações termodinâmicas.

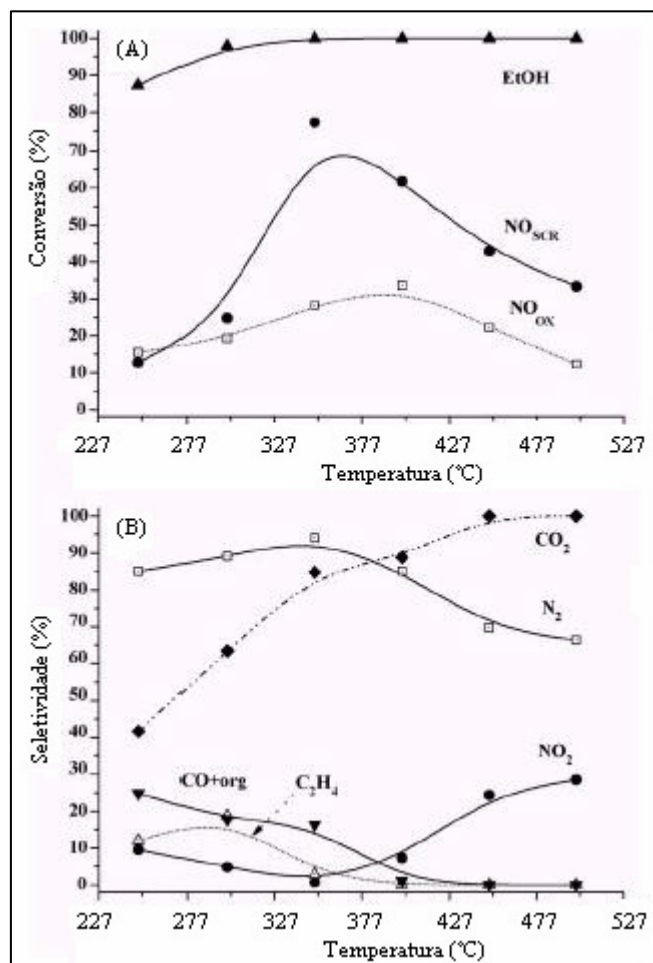


Figura 2.41: (A) Conversão de NO e etanol e (B) seletividade dos produtos na SCR de NO com etanol do catalisador $\text{Co}_{0,7}\text{SiBEA}$ [63].

O catalisador $\text{Co}_{3,6}\text{SiBEA}$ (3,6% Co), também, exibiu alta seletividade ao N_2 , a qual excedeu 70% na faixa de 310-450°C para conversões de NO superiores a 50% e conversão de etanol de 100% (Figura 2.42 A). Na faixa de temperatura de 250-350°C foram detectados NO_2 , C_2H_4 , CO e outros produtos orgânicos. No entanto, acima de 350°C a conversão de NO (Figura 2.42 A) e seletividade ao N_2 sofreram uma queda e houve a formação de NO_2 (Figura 2.42 B). Com o aumento da temperatura a oxidação total do etanol produzindo CO_2 foi predominante, enquanto a seletividade ao nitrogênio diminuiu. A Figura 2.42 B mostrou uma queda gradual na seletividade ao N_2 de 85 para 65% com o aumento da temperatura de reação de 350 até 500°C. Este fenômeno foi observado no catalisador $\text{Co}_{0,7}\text{SiBEA}$, mas menos pronunciado. O comportamento diferente entre as amostras com menor e maior teor de cobalto foi atribuído à natureza distinta das espécies metálicas [63].

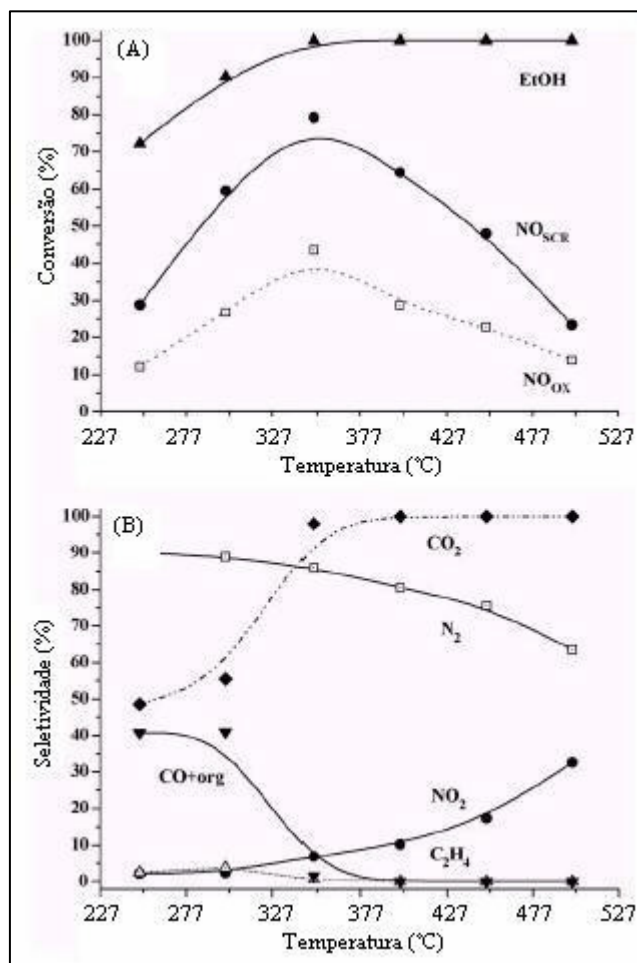


Figura 2.42: (A) Conversão de NO e etanol e (B) seletividade dos produtos na SCR de NO com etanol do catalisador $\text{Co}_{3,6}\text{SiBEA}$ [63].

Um último catalisador $\text{Co}_{6,7}\text{SiBEA}$, com teor de cobalto maior do que os anteriores, exibiu maior seletividade a NO_2 e, conseqüentemente, menor seletividade ao nitrogênio (Figura 2.43 B) em relação as outras amostras. O catalisador $\text{Co}_{6,7}\text{SiBEA}$ foi muito mais ativo do que a amostra $\text{Co}_{3,6}\text{SiBEA}$ na oxidação total do NO a NO_2 e do etanol a CO_2 . Neste catalisador, com elevado teor de metal, em temperaturas de reação superiores a 300°C , os compostos orgânicos e CO, praticamente, desapareceram. Estes resultados foram relacionados à presença de óxido de cobalto na superfície do catalisador [63].

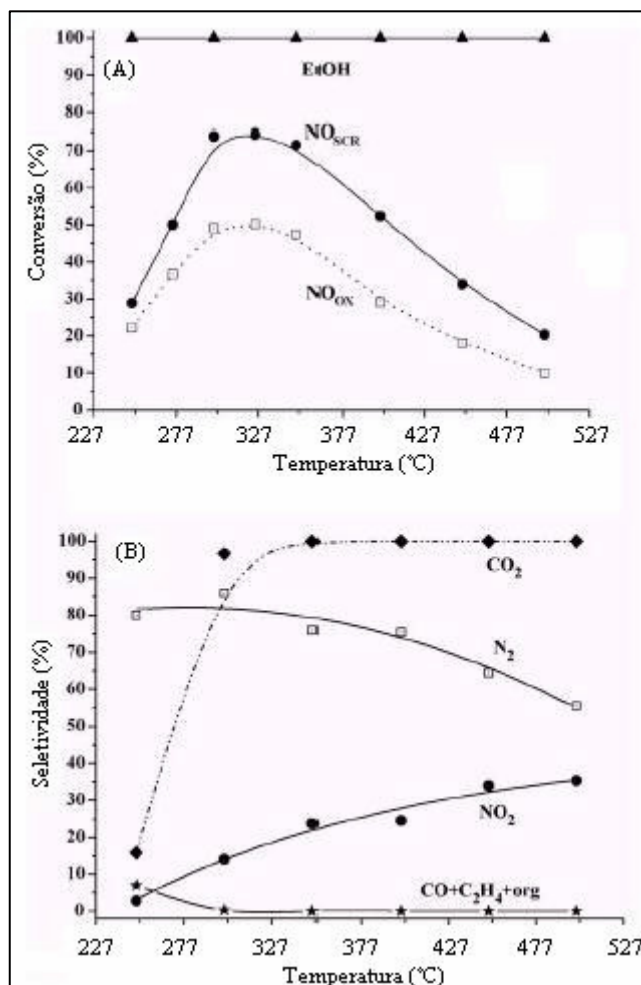


Figura 2.43: (A) Conversão de NO e etanol e (B) seletividade dos produtos na SCR de NO com etanol do catalisador $\text{Co}_{6,7}\text{SiBEA}$ [63].

Segundo JANAS *et al.* [63], o desempenho catalítico das amostras na SCR de NO e oxidação do NO sugerem que a atividade na oxidação do NO a NO_2 não, necessariamente, implica na atividade de SCR. Pois, foi observado que quando menos NO foi oxidado, maior a SCR deste reagente formando N_2 . Portanto, neste sistema catalítico a ausência da correlação entre a oxidação do NO a NO_2 e SCR do NO produzindo N_2 sugeriu que as duas reações são mais competitivas do que sequenciais [63]. Em diversos estudos [64-66], a oxidação total do NO a NO_2 foi postulada ser necessária na ativação da molécula orgânica e formação de vários intermediários orgânicos e nitrogenados, os quais são ativos nas subseqüentes etapas da SCR. Este conceito da oxidação da molécula de NO foi verificado na SCR de NO com CH_4 em catalisadores Co, In/Ferrierite [67], ou seja, o NO_2 formado em estágio anterior da

reação catalítica aumentou, consideravelmente, a taxa de conversão do metano e da seletividade ao N_2 . Já JANAS *et al.* [63], praticamente, excluíram esta rota, especialmente, para o catalisador $Co_{0,7}SiBEA$, onde a taxa de oxidação do NO observada em um experimento na ausência de etanol na mistura reacional foi, consideravelmente, menor comparada a redução do NO na SCR. Com o aumento do teor de cobalto e na presença de óxidos de cobalto, a oxidação total do NO foi preferencial, mas houve uma queda na seletividade ao nitrogênio.

Uma conclusão similar a esta foi anteriormente formulada para catalisadores CoBEA na SCR de NO com hidrocarbonetos [68], ou seja, a oxidação do NO a NO_2 tem função fundamental no processo de SCR por facilitar a ativação dos hidrocarbonetos em regiões de baixas temperaturas de reação e quando o teor de cobalto no catalisador zeolítico é elevado. No caso em que as zeólitas apresentam o cobalto trocado, exclusivamente na forma de íons, a formação de NO_2 deixa de ser necessária na SCR de NO.

2.3.6.2. Ag/ γ -alumina

YEOM *et al.* [69] verificaram os diferentes intermediários envolvidos na redução do NO_x com etanol na presença de O_2 , em um catalisador Ag/ γ - Al_2O_3 , a 200 e 320°C. Foi notado que a 320°C, o etanol reage, principalmente, com o oxigênio formando acetaldeído. O subsequente mecanismo da SCR foi similar ao identificado na redução do NO_x com acetaldeído em amostras BaNa/Y, ou seja, os íons acetato formados na superfície reagem com o NO_2 produzindo nitrometano [70, 71]. A seguir, foi observada a formação de amônia através da hidrólise dos íons $-NCO$ e, então, este produto formou nitrito de amônia através da reação com $NO + NO_2 + H_2O$. Este composto é termicamente instável em temperaturas acima de 100°C e decompõe rapidamente produzindo N_2 e H_2O [72].

A 200°C a rota principal para a oxidação do etanol foi à reação com NO_2 formando etil-nitrito que se decompõe em diversos produtos, entre eles N_2O e acetaldeído. A princípio o acetaldeído seria um intermediário importante, pois sua adsorção forma acetato na superfície do catalisador. Porém, a 200°C, ao contrário do sistema BaNa/Y [71], estes íons acetato não são reativos. Além disso, o N_2O é insatisfatório por não se reduzir a N_2 sob a condição reacional investigada. Segundo os

pesquisadores [69], um esquema plausível para a utilização do etanol como redutor do NO_x é o emprego de um catalisador que converta o álcool, eficientemente, a acetaldeído via a oxidação direta com oxigênio em baixas temperaturas.

ZHANG *et al.* [73] verificaram o bom desempenho do catalisador 4% Ag/ Al_2O_3 na SCR de NO_x sob a mistura reagente constituída de 800 ppm NO_x , 1565 ppm etanol, 10% volume O_2 e 10% volume H_2O . Porém, houve a emissão de CO como um dos produtos da reação. Uma conversão de NO_x de aproximadamente 90% foi atingida entre 300-600°C. Com a elevação da temperatura de reação a concentração de CO aumentou gradualmente e alcançou um valor máximo de 800 ppm a 350°C. Portanto, um segundo catalisador 10% Cu/ Al_2O_3 foi acoplado após o catalisador de prata com o objetivo da eliminação do CO. Esta constitui uma tentativa para tornar o sistema viável em aplicações práticas.

Este capítulo apresentou o embasamento teórico e bibliográfico que levaram ao desenvolvimento da presente tese de doutorado desenvolvida no Núcleo de Catálise (NUCAT) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. O tema da tese trata do estudo de catalisadores Pd/zircônia sulfatada e Pd/alumina sulfatada na redução do NO_x utilizando metano e etanol como agentes redutores, assunto de grande relevância científica e social. O interesse científico vem da complexidade desta reação, que necessita de sítios ativos com características ácidas no caso do agente redutor ser o metano. O emprego do metano como redutor do NO_x é uma tecnologia que há muito tempo vem sendo investigada e, portanto, apresenta mecanismos de reação e espécies presentes nos diversos sistemas catalíticos estudados praticamente definidas, mesmo nos catalisadores Pd/zircônia sulfatada. O bom desempenho apresentado pelos catalisadores de paládio suportado em zircônia sulfatada foi o motivo que despertou o interesse em utilizar esse sistema na redução do NO_x , mas com o emprego do etanol como agente redutor. Salienta-se que houve um crescimento das investigações na utilização do álcool como redutor na SCR de NO_x , porém no caso dos catalisadores sulfatados trata-se de uma inovação. Já em relação ao suporte alumina sulfatada, este foi bastante promissor quando utilizado com paládio como um dos sítios ativos e metano como redutor na eliminação do NO_x . Além disso, a alumina é um dos componentes que integram os catalisadores de três vias utilizados para fins automotivos. Quanto à relevância social, está a necessidade de reduzir as emissões poluentes provindas de fontes móveis e estacionárias que causam danos graves à natureza e à saúde.

Capítulo 3

Objetivos

3.1. Objetivos

O objetivo deste trabalho reside no estudo da redução do NO_x com etanol em catalisadores de paládio suportados em zirconia sulfatada e alumina sulfatada. O estudo da reação de redução do NO_x com o hidrocarboneto (CH_4) forneceu resultados que foram comparados com os dados da literatura. Ênfase, então, foi dada ao redutor etanol verificando o desempenho dos catalisadores sulfatados na eliminação do NO_x . Para atingir tais metas foi feito um estudo detalhado das propriedades de adsorção e dessorção do NO e etanol e testes de reatividade para a reação NO + etanol em condições redutora e oxidante, em presença de excesso de oxigênio na mistura reagente.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4.1. Preparação dos Catalisadores

Para a realização deste trabalho foram preparados catalisadores de paládio, com teor nominal de 0,3% em peso, suportados em zirconia sulfatada e alumina sulfatada. A revisão bibliográfica mostrou que os catalisadores Pd/zirconia sulfatada com os teores do metal compreendidos na faixa de 0,1 a 0,5% em peso foram os que apresentaram melhor desempenho na reação de redução do NO com metano [9, 15]. Portanto, a escolha do teor de 0,3% Pd nos catalisadores sintetizados neste trabalho foi devido ser um valor intermediário na faixa em que se obteve bons resultados catalíticos na SCR de NO com CH₄. Os catalisadores foram sintetizados através do método da impregnação a seco com a utilização de dois precursores de paládio, Pd(NH₃)₄(NO₃)₂ e PdCl₂, o que possibilitou verificar a influência destes sais nas propriedades dos catalisadores.

Primeiramente, foi feita a sulfatação da zirconia de acordo com o procedimento utilizado por STICHERT *et al.* [74], ou seja, uma determinada massa de Zr(OH)₄ foi suspensa em água deionizada onde adicionou-se (NH₄)₂SO₄. Em seguida, a suspensão foi agitada durante 2 h e, então, permaneceu em repouso para a decantação do sólido. Após a separação do sobrenadante o sólido obtido foi colocado na estufa a 110°C, por 24 h. A zirconia sulfatada foi calcinada sob fluxo de ar com vazão de 120 cm³/min até 550°C, durante 5 h e taxa de aquecimento de 1°C/min. Ressalta-se que dois lotes de zirconia sulfatada foram preparados, os quais apresentaram diferenças entre si que são abordadas no capítulo de resultados e discussão a seguir. A sulfatação da alumina foi realizada seguindo o mesmo procedimento utilizado para a zirconia sulfatada, porém, uma γ -Al₂O₃ foi empregada como suporte precursor.

Os suportes obtidos, zirconia sulfatada e alumina sulfatada, foram submetidos à impregnação seca com os precursores de paládio citados anteriormente e a seguir secos em estufa na temperatura de aproximadamente 110°C, por 24 h. Após secagem, os

catalisadores foram calcinados sob fluxo de ar com vazão de 50 cm³/min até 500°C, durante 2 h e taxa de aquecimento de 5°C/min.

4.2. Técnicas de Caracterização

A seguir será feita uma descrição das técnicas de caracterização que foram utilizadas para gerar informações sobre as propriedades físico-químicas, texturais e químicas dos catalisadores preparados. Destacam-se como as principais análises empregadas:

- Dessorção a Temperatura Programada (TPD): esta técnica consiste em adsorver uma determinada molécula na superfície de um catalisador e, posteriormente, elevar a temperatura linearmente sob fluxo de um gás inerte, verificando as espécies presentes no gás efluente. Estas análises foram feitas com o objetivo de determinar as propriedades de dessorção de cada composto estudado (NO e etanol), verificando, também, a atividade e seletividade das superfícies dos catalisadores estudados em função da presença de paládio.
- Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR): estas medidas consistem em adsorver uma determinada molécula na superfície do catalisador e elevar a temperatura linearmente sob fluxo de uma mistura contendo um gás inerte com outro composto, o qual se quer promover a reação com a molécula inicialmente adsorvida. O objetivo destas medidas foi o de verificar se a molécula previamente adsorvida compete pelos sítios de adsorção com a molécula presente no fluxo, como estes dois compostos reagem e em que faixa de temperatura a reação ocorre.
- Espectroscopia de Infravermelho em célula de Refletância Difusa (DRIFTS): esta técnica é realizada a fim de verificar as espécies intermediárias presentes em uma determinada reação e, então, em associação com as análises de TPD, TPSR e testes catalíticos permitem a proposição de um mecanismo reacional para os sistemas investigados.

4.2.1. Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises de FRX foram realizadas em um aparelho Rigaku modelo RIX 3100, com tubo gerador de raios-X de ródio. Foram analisados os elementos Pd, Cl e os compostos SO₃, ZrO₂, Al₂O₃ das amostras preparadas, a fim de verificar a composição real dos catalisadores.

Esta análise utiliza uma fonte geradora de raios-X, onde a radiação tem energia suficiente para expulsar os elétrons dos sub-níveis mais internos de um átomo. Deste modo, quando esta radiação é absorvida pela amostra, causa à expulsão de elétron (elétron primário) dos sub-níveis mais internos dos átomos formando espécies excitadas. Estas, após um breve período de tempo, devem retornar ao estado fundamental, o que ocorre quando um elétron de um sub-nível mais externo ocupa o vazio deixado. O processo é acompanhado de liberação de energia sob a forma de radiação X ou ejeção de um segundo elétron. As radiações emitidas, que apresentam comprimentos de onda característicos dos elementos que compõe a amostra, são coletadas e é feita a medida dos seus comprimentos de onda. Com isso é possível a identificação e a quantificação dos elementos presentes na amostra, sendo necessário, contudo, o uso de padrões apropriados. O material a ser analisado deve estar na forma amorfa para que não ocorra difração e para isto a amostra é fundida com fundentes apropriados e depois resfriada, produzindo-se a pastilha a ser analisada.

4.2.2. Área Específica (BET)

A medida de área específica pelo método BET tem por finalidade verificar a área superficial dos diferentes materiais. A técnica empregada foi à adsorção física de nitrogênio, utilizando um equipamento Micromeritics (modelo ASAP 2010). As amostras foram, previamente, tratadas a vácuo na temperatura de 300°C, durante uma noite e, então, submetidas à análise.

Esta técnica baseia-se na propriedade que têm as moléculas de um gás de serem atraídas por uma superfície sólida de tal forma que a concentração de moléculas na interface do sólido é maior do que na fase gasosa. Este enriquecimento na superfície é chamado de adsorção. No caso do interesse ser a caracterização textural, busca-se analisar a adsorção física, que se caracteriza por envolver interações

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

4.2.3. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X foram realizadas com a finalidade de verificar as fases cristalinas presentes nas amostras preparadas. O equipamento empregado nesta técnica foi um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, utilizando radiação CuK α (30 kV e 15 mA). As análises foram efetuadas variando o ângulo de difração na faixa de 20 a 80°.

4.2.4. Redução a Temperatura Programada (TPR)

A técnica de TPR foi aplicada com a finalidade de verificar as diferentes espécies de Pd presentes nos catalisadores, avaliando-se o grau de interação metal-suporte. Esta análise consiste em submeter o catalisador a uma mistura redutora com um aumento linear de temperatura. A variação da concentração de H₂ do gás efluente do reator foi acompanhada através de um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA), medindo o sinal m/e=2 característico dessa molécula.

Inicialmente, as amostras (cerca de 500 mg) foram submetidas a um tratamento térmico a 500°C, por 30 minutos, sob fluxo de 50 cm³/min de He, com taxa de aquecimento de 10°C/min, a fim de eliminar a quantidade excessiva de água presente no suporte. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. O aquecimento foi efetuado da temperatura ambiente até a temperatura na qual observou-se o início da redução do sulfato, a fim de evitar a contaminação da unidade (formação de H₂S e SO₄, acompanhada pelos sinais m/e=34 e m/e=48 e 64, respectivamente), com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de uma mistura contendo 2% H₂/He (vazão de 50 cm³/min).

4.2.5. Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do UV-Visível (DRS)

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

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

As amostras analisadas neste trabalho não sofreram tratamento térmico e os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. A função $F(R_{\infty})$ da teoria de Schuster-Kubelka-Munk (SKM), onde R_{∞} é a razão entre a intensidade da luz refletida da amostra e a intensidade da luz refletida da referência, foi utilizada para a obtenção dos espectros. O aparelho utilizado nas análises de DRS foi um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 5, equipado com acessório de refletância difusa Harrick de geometria Praying Mantis.

4.2.6. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Adsorção de Piridina (IV-piridina)

O estudo dos espectros na região do infravermelho tem-se revelado de suma importância na obtenção de informações sobre os sistemas catalíticos. A adsorção de bases como a piridina permite distinguir os sítios ácidos de Brønsted dos sítios ácidos de Lewis. A adsorção de piridina sobre os sítios ácidos de Brønsted forma íons piridínio, cuja banda característica de frequência de absorção é observada em 1540 cm^{-1} , enquanto a banda localizada em 1450 cm^{-1} caracteriza a piridina coordenada aos sítios ácidos de Lewis [75]. A concentração dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis das amostras são calculadas através da intensidade das bandas correspondentes a cada sítio e pelos respectivos coeficientes de extinção molar (ϵ), que são $0,059 \pm 0,004\text{ cm}^2/\mu\text{mol}$ para os sítios ácidos de Brønsted e $0,084 \pm 0,003\text{ cm}^2/\mu\text{mol}$ para os sítios ácidos de Lewis. Os resultados são obtidos pela equação de Lambert-Beer (equação 4.1), mostrada a seguir [75]:

$$\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon * L * C \quad (4.1)$$

sendo:

- $\log I/I_0$ é a absorvância em determinado comprimento de onda, 1450 cm^{-1} para sítios ácidos de Lewis, e 1540 cm^{-1} para sítios ácidos de Brønsted [sem dimensão].
- ε é o coeficiente de extinção molar (ou de absorvidade) de cada sítio [$\text{cm}^2/\mu\text{mol}$].
- L é a espessura da pastilha (ou caminho ótico percorrido pela radiação incidente através da amostra). Corresponde à relação entre a massa da pastilha e a sua área exposta à radiação [mg/cm^2].
- C é a concentração molar de cada espécie de sítio presente na amostra [$\mu\text{mol}/\text{mg}$].

Os espectros de piridina adsorvida dos suportes zirconia sulfatada (ZS) e alumina sulfatada (AS) sintetizados nesta pesquisa foram adquiridos em um aparelho Perkin-Elmer, modelo System 2000 FTIR. Aproximadamente, 25 mg de amostra na forma de pastilha foi, inicialmente, submetida a um tratamento na temperatura de 500°C , sob vácuo, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, durante 30 minutos. A seguir a amostra foi resfriada a temperatura ambiente e obtido um espectro de referência. Depois, o suporte foi exposto a uma atmosfera de piridina por 1 h, seguido de vácuo e, então, obteve-se um segundo espectro. Como parte final desta análise foram realizadas dessorções de piridina nas temperaturas de 250 , 350 e 450°C , com a obtenção dos respectivos espectros da piridina que permanece adsorvida.

4.2.7. Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

Esta análise teve por finalidade avaliar a interação e a força de adsorção entre a molécula sonda apropriada e a superfície do catalisador. No caso específico dos suportes sulfatados, esta técnica é frequentemente usada para caracterização de sua acidez, estudando-se a dessorção de bases previamente adsorvidas sobre os sítios ácidos do suporte.

A unidade para a realização das análises de TPD consistiu, basicamente, de um microreator de vidro aquecido por um forno cuja temperatura foi 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. Durante o TPD, várias massas foram monitoradas, as quais estão descritas nos próximos itens deste documento. Para os cálculos da quantidade de cada gás dessorvido foram feitas as correções levando-se em conta a participação dos fragmentos secundários de um determinado composto na área dos demais e, também, os fatores de sensibilidade de cada gás que foram determinados através de injeção de pulsos de uma quantidade conhecida do gás. Ressalta-se que os cálculos foram efetuados somente para as análises de TPD de NH_3 e NO , pois no caso do etanol torna-se inviável a quantificação devido à formação de vários produtos e conseqüentemente inúmeros fragmentos o que implicaria em grandes erros. O padrão de fragmentação de cada gás, determinado experimentalmente, e os fatores obtidos podem ser vistos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Principais fragmentos e fatores para o cálculo dos produtos observados durante as análises de TPD de NO e NH_3 .

<i>Produto</i>	<i>Fragmentos Principais</i>	<i>Fatores (razão das intensidades)</i>
N_2	28	-
NO	30	-
N_2O	44, 30, 28	$44/28=1,5$ $44/30=1,48$
NH_3	17, 16, 15	-

4.2.7.1. TPD de NH_3

A escolha da amônia para se estudar a acidez do suporte deve-se ao fato dela apresentar forte basicidade, ser uma molécula pequena, reagir tanto com os sítios de Brönsted quanto de Lewis e dessorver sem sofrer decomposição. A molécula de amônia se fragmenta nos sinais $m/e=17$, 16 e 15, como os sinais 17 e 16 coincidem com as massas de fragmentação da molécula de H_2O ($m/e=18$, 17 e 16), a quantificação da NH_3 dessorvida foi realizada pelo sinal $m/e=15$.

Uma quantidade de aproximadamente 100 mg de amostra foi, inicialmente, pré-tratada a 500°C, sob fluxo de He (50 cm³/min), durante 30 minutos e taxa de aquecimento de 10°C/min. A seguir, foi realizada a adsorção de amônia com uma mistura composta de 4% NH₃/He (60 cm³/min), na temperatura de 150°C por 30 minutos. Em seguida, foi feita uma limpeza, sob fluxo de He a 150°C durante 1 h, a fim de eliminar a amônia fisissorvida e, então, iniciou-se a dessorção da molécula com o aumento linear da temperatura de 150 a 500°C com taxa de aquecimento de 20°C/min.

4.2.7.2. TPD de NO e Etanol

Previamente às análises de TPD, as amostras (cerca de 200 mg) passaram por um pré-tratamento sob fluxo de He, com vazão de 50 cm³/min e taxa de aquecimento de 10°C/min até 500°C, por 30 minutos, a fim de eliminar a quantidade excessiva de água e impurezas do suporte. O NO foi adsorvido ao catalisador a temperatura ambiente através de uma mistura contendo 1% NO/He, com fluxo de 50 cm³/min durante 30 minutos. Após a adsorção foi realizado fluxo de He, à temperatura ambiente, para eliminar o NO fracamente adsorvido no catalisador. No caso do etanol, o procedimento foi análogo, entretanto, a mistura de etanol foi obtida passando-se He através de um saturador contendo etanol absoluto mantido a temperatura ambiente. Em seguida, as análises de TPD foram realizadas através do aquecimento dos catalisadores a uma taxa de 20°C/min, até 500°C, sob fluxo de He (50 cm³/min).

As massas monitoradas, durante as análises de dessorção a temperatura programada, e as moléculas correspondentes são mostradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Massas monitoradas durante as análises de TPD e os respectivos produtos a que se referem.

<i>Produto</i>	<i>Fragmentos Principais</i>
H_2	2
CO	28, 12
N_2	28, 14
CH_4	16, 15
O_2	32, 16
C_2H_5OH	31, 45, 27, 29
C_2H_4O	29, 44
C_2H_4	28, 27
H_2O	18, 17, 16
NO	30
N_2O	44, 30, 28
CO_2	44, 28
NO_2	46

4.2.8. Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

Na análise de TPSR de Etanol-NO os catalisadores foram pré-tratados de maneira idêntica às análises de TPD, porém, na etapa de adsorção o álcool foi adsorvido ao invés do NO, fazendo-se passar He através de um saturador contendo etanol absoluto mantido a temperatura ambiente. Então, as amostras foram aquecidas a uma taxa de 20°C/min, sob fluxo de uma mistura 1% NO/He até 500°C, por 30 minutos. Os gases efluentes do reator (Tabela 4.2) foram monitorados por um espectrômetro de massa quadrupolar (Balzers, PRISMA). A massa de amostra submetida a esta análise foi de 200 mg e a unidade de teste foi à mesma utilizada durante a técnica de TPD.

4.2.9. Análises de DRIFTS (Infravermelho em célula de Refletância Difusa)

Esta técnica permite, principalmente, caracterizar a forma com que as moléculas se ligam quimicamente à superfície do catalisador. As análises de DRIFTS foram realizadas através de um equipamento Thermo Nicolet, modelo Nexus 470, com detector MCT-A resfriado com nitrogênio líquido, equipado com uma câmara de refletância difusa para tratamento a alta temperatura (Spestra-Tech) e janela de ZnSe.

As análises de DRIFTS foram realizadas nos catalisadores Pd/ZS (N) e Pd/AS (N), devido estes apresentarem o melhor desempenho nos testes catalíticos em relação as amostras preparadas pelo precursor de cloreto de paládio. Além disso, pretendeu-se verificar como esses dois diferentes suportes influenciam na formação dos intermediários de reação durante a redução de NO_x com etanol. Para cada catalisador foram realizadas três diferentes análises de DRIFTS que serão descritas a seguir.

4.2.9.1. Adsorção de Etanol seguido de Fluxo de NO

Os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento com aquecimento da temperatura ambiente até 500°C durante 30 minutos, sob fluxo de $30\text{ cm}^3/\text{min}$ He. Após a secagem a temperatura foi reduzida a 30°C , sob fluxo de He. Salienta-se que o álcool utilizado nesta análise foi adsorvido na superfície do catalisador através de um fluxo de He ($\sim 20\text{ cm}^3/\text{min}$) passando por um saturador contendo etanol absoluto a 0°C . Os espectros de DRIFTS foram adquiridos em cada uma das condições de análise que seguem:

- (a) Fluxo etanol ($\sim 20\text{ cm}^3/\text{min}$), durante 30 minutos, a 30°C .
- (b) Câmara fechada sob atmosfera de etanol, durante 5 minutos, a 30°C .
- (c) Fluxo de He ($\sim 20\text{ cm}^3/\text{min}$), durante 5 minutos, a 30°C .
- (d) Fluxo de 1% NO/He ($\sim 30\text{ cm}^3/\text{min}$), durante 5 minutos, a 30°C .
- (e) Câmara fechada sob atmosfera 1% NO/He, durante 5 minutos, a 30°C .
- (f) Câmara fechada e aquecimento de 30 a $150^\circ\text{C}/5\text{ min}$ sob atmosfera 1% NO/He.
- (g) Fluxo de 1% NO/He, durante 5 minutos, a 150°C .
- (h) Câmara fechada e aquecimento de 150 a $250^\circ\text{C}/5\text{ min}$ sob atmosfera 1% NO/He.
- (i) Fluxo de 1% NO/He, durante 5 minutos, a 250°C .
- (j) Câmara fechada e aquecimento de 250 a $350^\circ\text{C}/5\text{ min}$ sob atmosfera 1% NO/He.
- (k) Fluxo de 1% NO/He, durante 5 minutos, a 350°C .
- (l) Fluxo de He ($\sim 20\text{ cm}^3/\text{min}$), durante 5 minutos, a 350°C .

4.2.9.2. Reação NO + Etanol em Três Etapas

Nesta segunda análise de DRIFTS, uma nova massa de catalisador foi pré-tratada a 500°C durante 30 minutos, sob fluxo de He (~20 cm³/min). Após, foi feito um resfriamento da amostra, sob fluxo de He, para a temperatura de 320°C (constante). A opção desta temperatura foi baseada nos resultados dos testes catalíticos em presença de O₂, onde os catalisadores apresentaram bom desempenho com grande seletividade ao CO₂, produto da combustão completa e, também, boa seletividade ao N₂. Nesta análise pretendeu-se fazer a reação em condições próximas à utilizada na unidade dos testes catalíticos. No entanto, a unidade e o equipamento de DRIFTS apresentaram algumas limitações (como exemplo, baixas vazões) que restringem uma mistura reacional similar à condição utilizada nos testes catalíticos. Portanto, a condição da mistura reagente na análise de DRIFTS foi composta de 0,5% NO + 0,4% C₂H₅OH + 1,2% O₂ com fluxo máximo de, aproximadamente, 40 cm³/min. O etanol alimentado foi obtido pela passagem de 20 cm³/min de He através de um saturador contendo etanol absoluto a 0°C. Então, deu-se o início a reação a 320°C de acordo com as três etapas mostradas a seguir:

Etapa A:

- (a) Fluxo da mistura reacional NO + etanol (~30 cm³/min), durante 30 minutos.
- (b) Câmara fechada sob atmosfera da mistura NO + etanol, durante 5 minutos.
- (c) Câmara fechada sob atmosfera da mistura NO + etanol, durante 15 minutos.
- (d) Câmara fechada sob atmosfera da mistura NO + etanol, durante 30 minutos.

Etapa B:

- (e) Fluxo da mistura reacional NO + etanol (~30 cm³/min), durante 5 minutos.
- (f) Fluxo de He (~20 cm³/min), durante 30 minutos.
- (g) Fluxo de O₂ (~10 cm³/min), durante 1 minuto.
- (h) Câmara fechada sob atmosfera de O₂, durante 5 minutos.
- (i) Câmara fechada sob atmosfera de O₂, durante 15 minutos.
- (j) Câmara fechada sob atmosfera de O₂, durante 30 minutos.
- (k) Fluxo de O₂ (~10 cm³/min), durante 5 minutos.

Etapa C:

- (l) Fluxo da mistura reacional NO + etanol + O₂ (~40 cm³/min), durante 5 minutos.

- (m) Câmara fechada sob atmosfera de NO + etanol + O₂, durante 5 minutos.
- (n) Câmara fechada sob atmosfera de NO + etanol + O₂, durante 15 minutos.
- (o) Câmara fechada sob atmosfera de NO + etanol + O₂, durante 30 minutos.
- (p) Fluxo de He (~20 cm³/min), durante 10 minutos.

4.2.9.3. Reação NO + Etanol + O₂

Nesta última análise, a mistura de reação de composição semelhante à Etapa C, do item anterior, foi introduzida de uma só vez na câmara sob uma amostra fresca, após passar pelo pré-tratamento convencional utilizado nas análises e resfriamento até a temperatura de reação de 320°C. A seguir exibe-se as condições em que os espectros foram coletados.

- (a) Fluxo da mistura NO + etanol + O₂ (~40 cm³/min), durante 2 minutos.
- (b) Câmara fechada sob atmosfera de NO + etanol + O₂, durante 5 minutos.
- (c) Câmara fechada sob atmosfera de NO + etanol + O₂, durante 15 minutos.
- (d) Câmara fechada sob atmosfera de NO + etanol + O₂, durante 30 minutos.
- (e) Fluxo da mistura NO + etanol + O₂ (~40 cm³/min), durante 10 minutos.
- (f) Câmara fechada sob atmosfera de NO + etanol + O₂, durante 5 minutos.
- (g) Câmara fechada sob atmosfera de NO + etanol + O₂, durante 15 minutos.
- (h) Câmara fechada sob atmosfera de NO + etanol + O₂, durante 30 minutos.
- (i) Fluxo de He (~20 cm³/min), durante 10 minutos.

4.2.10. Testes Catalíticos – SCR de NO_x com CH₄ e C₂H₅OH

O desempenho dos catalisadores foi testado nas reações de redução de NO com CH₄ (NO + CH₄) e etanol (NO + etanol), sendo ainda verificado o comportamento das amostras em presença de excesso de oxigênio na carga reagente (NO + CH₄ + O₂ e NO + etanol + O₂). Os testes foram realizados em um microreator de vidro, à pressão atmosférica. A unidade estava acoplada em linha a um espectrômetro de massas (Balzers, PRISMA) e a um cromatógrafo Varian 3900, equipado com um detector de condutividade térmica e com sistema de criogênia. Um analisador de gases TESTO 350

XL, com célula eletroquímica, também, encontrava-se associado à unidade de testes catalíticos. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa utilizando-se duas colunas, uma Peneira Molecular 5A e uma Porabond Q, e He como gás de arraste. Para a condição reacional na presença de oxigênio, a conversão de NO_x foi verificada através do analisador de gases TESTO 350 XL. As análises foram realizadas com programação de temperatura permanecendo, inicialmente, a 15°C durante 6 minutos, com posterior aquecimento até 35°C durante 20 minutos e, finalizando com um novo aquecimento até 220°C , por 20 minutos (taxa de aquecimento= $40^\circ\text{C}/\text{min}$).

Previamente aos testes catalíticos, as amostras sofreram um tratamento sob fluxo de $50\text{ cm}^3/\text{min}$ He até 500°C , durante 30 minutos e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. As massas utilizadas foram de 180 e 140 mg para a reação com metano e etanol, respectivamente. A seguir, os catalisadores foram resfriados sob fluxo de He até a temperatura inicial de reação, ou seja, 350 e 250°C para os redutores CH_4 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, respectivamente. As condições das misturas reagentes são apresentadas nos itens que a seguir.

4.2.10.1. Redução de NO com CH_4

Os testes catalíticos utilizando o hidrocarboneto como agente redutor foi realizado como análise preliminar da presente pesquisa. A literatura apresenta que os catalisadores sulfatados apresentam bom desempenho na reação em estudo e são viáveis na substituição dos materiais zeolíticos, por serem mais resistentes em presença de contaminantes na mistura de exaustão comparados aos últimos.

- Condição Redutora: 1,6% NO + 0,8% CH_4 , vazão de $325\text{ cm}^3/\text{min}$. A temperatura da reação foi variada de 350, 380, 400, 420, 450, 480 e 500°C .
- Condição Oxidante, em presença de excesso de oxigênio: 0,3% NO + 0,6% CH_4 + 2% O_2 + He como diluente, vazão de $200\text{ cm}^3/\text{min}$. A temperatura da reação foi variada de 350, 400, 450, 500°C .

4.2.10.2. Redução de NO com C₂H₅OH

Os testes de redução de NO com etanol, também, foram realizados em duas condições de mistura reacional. A mistura de etanol/He utilizada nestas reações foi obtida passando-se uma corrente de He através de um saturador contendo etanol absoluto, com a temperatura controlada a 7°C.

- Condição Redutora: 0,6% NO + 0,4% etanol + He como diluente, vazão de 250 cm³/min. A temperatura da reação foi variada de 250, 300, 320 e 350°C.
- Condição Oxidante, em presença de excesso de oxigênio: 0,6% NO + 0,4% etanol + 1,2% O₂, vazão de 250 cm³/min. A temperatura da reação foi variada de 250, 280, 300 e 320°C.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1. Fluorescência de Raios-X (FRX) e Área Específica (BET)

A Tabela 5.1 mostra a composição química das amostras preparadas, obtidas pela técnica de fluorescência de raios-X. A Tabela 5.1 apresenta, também, a área específica BET dos suportes e dos catalisadores que apresentaram o maior teor metálico.

Tabela 5.1: Resultados obtidos pelas análises de FRX e área específica BET.

Amostras	Pd (%)	SO ₃ (%)	Cl (%)	ZrO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Área BET (m ² /g)
ZS	0	2,3	0	95,8	0	110
Pd/ZS (N)	0,3	2,3	0	95,4	0	-
Pd/ZS (Cl)	0,3	1,9	0,5	95,4	0	-
AS	0	1,7	0	0	98,3	152
Pd/AS (N)	0,4	1,5	0	0	98,1	192
Pd/AS (Cl)	0,3	1,5	0,8	0	97,3	-
ZSt	0	3,7	0	94,3	0	159
Pd/ZSt (N)	0,5	3,7	0	93,4	0	137

Sendo: ZS – zirconia sulfatada; N – precursor Pd(NH₃)₄(NO₃)₂; Cl – precursor PdCl₂; AS – alumina sulfatada; t – fase tetragonal da zirconia sulfatada.

Observa-se na Tabela 5.1 que as amostras foram separadas em três grupos, em função dos diferentes suportes sintetizados. Ou seja, o primeiro grupo de catalisadores está suportado em uma zirconia sulfatada (ZS) que apresenta uma mistura de fases monoclinica e tetragonal; o segundo grupo refere-se ao paládio suportado na alumina sulfatada (AS) e o terceiro e último grupo formado pelo suporte e apenas um catalisador diz respeito a uma zirconia sulfatada em que predomina a fase tetragonal (ZSt).

A Tabela 5.1 mostra que o teor de paládio real dos catalisadores está dentro da faixa de 0,1 a 0,5% em peso Pd, que de acordo com a literatura apresenta o melhor desempenho para a reação de redução do NO com CH₄ [15]. Os catalisadores

suportados na ZS apresentaram 0,3% Pd em peso, estando de acordo com o valor nominal estipulado no presente trabalho. As amostras suportadas na AS e ZSt apresentaram um aumento no teor do metal.

Quanto ao componente SO_3 foi notado que o teor deste foi maior na zirconia sulfatada em relação à alumina sulfatada e maior ainda na ZSt comparada a ZS. A introdução do Pd aos suportes não alterou, significativamente, o teor de SO_3 das amostras, mas em alguns casos houve diminuição do teor deste composto, como no catalisador Pd/ZS (Cl) preparado com o precursor PdCl_2 e nas amostras suportadas na alumina sulfatada. Ressalta-se que os catalisadores preparados com o precursor PdCl_2 apresentaram cloro residual em sua composição.

A área específica BET dos suportes, indicada na Tabela 5.1, foi de 110, 152 e 159 m^2/g para as amostras ZS, AS e ZSt, respectivamente. O valor da área específica da zirconia sulfatada tetragonal é maior do que a zirconia com misturas de fases. Devido ao baixo teor de metal impregnado aos suportes não foi realizada a análise de área específica de todos os catalisadores, no entanto, foi verificada a área dos catalisadores que apresentaram maior teor de Pd (Pd/AS (N) e Pd/ZSt (N)). Observa-se na Tabela 5.1 que quando o paládio foi impregnado ao suporte AS houve um aumento da área específica, enquanto que o contrário aconteceu com a amostra Pd/ZSt (N), onde houve uma diminuição da área comparada ao suporte.

Os catalisadores preparados apresentaram áreas específicas de acordo com o que vem sendo obtido na literatura [23, 25]. Valores de área específica na faixa de 94-160 m^2/g são encontrados para zirconia sulfatada. Em catalisadores 0,1% Pd/ZS e 0,1% Pd/AS foram verificados valores de área de superfície de 103-106 e 127 m^2/g , respectivamente [10, 15]. Segundo a literatura [23], o processo de sulfatação favorece um aumento de área específica BET, o que é atribuído a diferenças na estrutura de fases cristalina entre os suportes precursores e os respectivos com presença dos íons SO_4^{2-} em sua composição [23].

5.2. Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 5.1 apresenta os difratogramas de raios-X dos suportes ZS, ZSt e AS e dos catalisadores preparados a partir desses suportes. O difratograma do suporte ZS mostra a presença das fases monoclinica ($2\theta=28,2$ e $31,4^\circ$) e tetragonal ($2\theta=30,2^\circ$) [9],

enquanto a amostra denominada ZSt apresentou a predominância da fase tetragonal. Ressalta-se que os dois suportes zirconia sulfatada foram preparados pelo mesmo procedimento e com a utilização dos mesmos precursores, porém diferentes fases cristalinas foram formadas. Observa-se na Figura 5.1 que a incorporação do paládio aos suportes ZS e ZSt ocasionou uma modificação na estrutura cristalina dessas zirconias, ou seja, houve um aumento da fase monoclinica em detrimento a fase tetragonal.

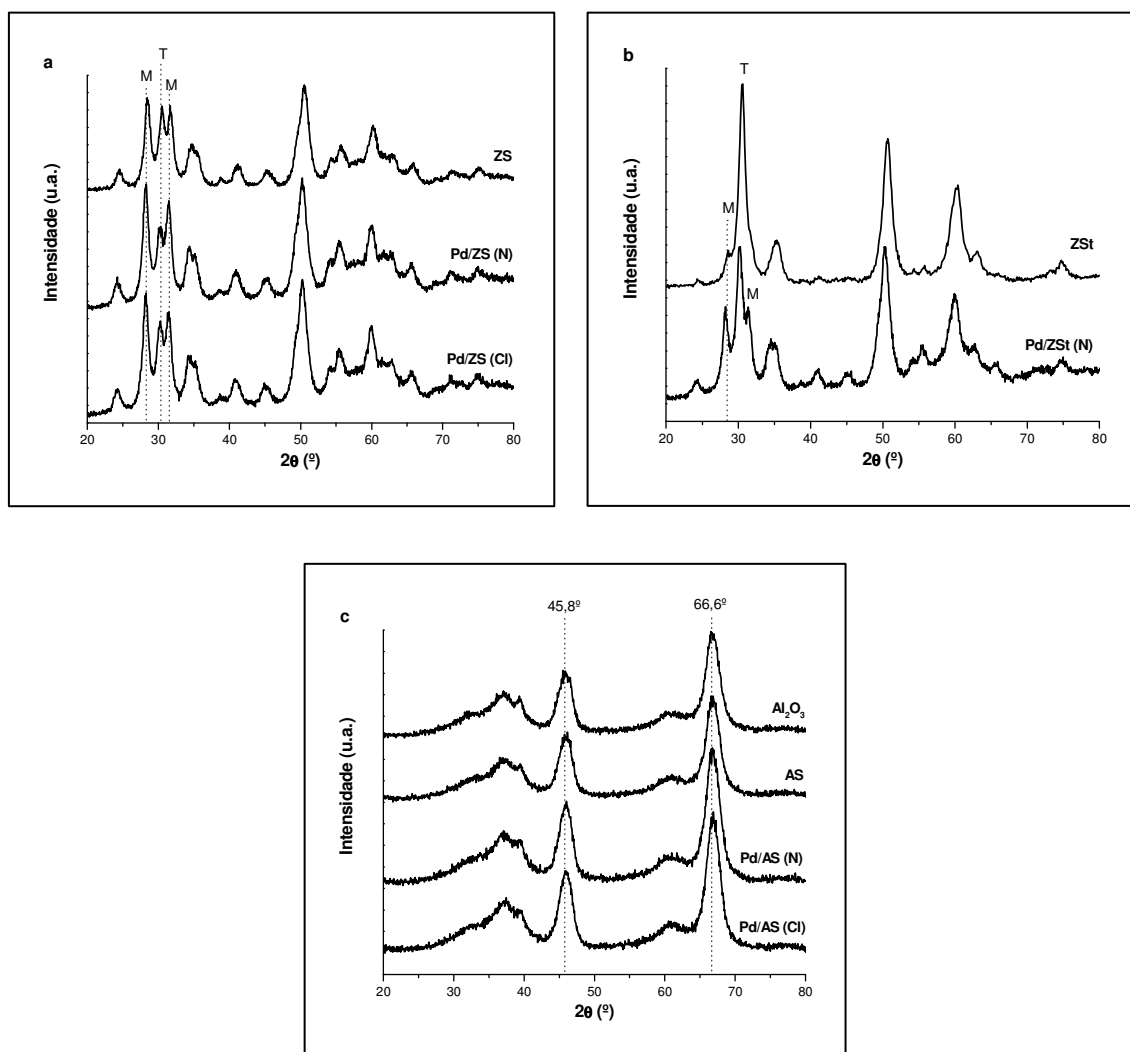


Figura 5.1: DRX dos suportes ZS (a), ZSt (b) e AS (c) e dos respectivos catalisadores Pd suportados.

Os difratogramas da alumina, alumina sulfatada (AS) e dos catalisadores obtidos pela impregnação da AS apresentaram os principais picos de difração em 45,8° e 66,6° na escala 2θ do ângulo de Bragg [76], que caracteriza a fase γ desta alumina. Através desta técnica não foi notada modificação na estrutura cristalina da alumina após a

sulfatação. Como nos catalisadores suportados na ZS e ZSt, após a impregnação do metal na AS, não foram detectados picos de reflexão característicos das espécies de paládio devido a pequena quantidade de metal nobre na composição.

BAUTISTA *et al.* [77] verificaram que a estabilização da fase tetragonal é realizada pela introdução de dopantes catiônicos, como sulfato [78, 79]. Este resultado foi concluído através do estudo de três zirconias sulfatadas com diferentes teores de sulfato (1,2; 3,8 e 7,3% SO_4^{2-}), onde foi verificado um aumento significativo da fase tetragonal com o aumento do teor de sulfato dos suportes. As áreas específicas destas zirconias sulfatadas foram maiores quanto maior o teor de sulfato na composição. A introdução do paládio na zirconia sulfatada ocasionou uma diminuição na fração da fase cristalina tetragonal e aumentou a monoclínica [77]. Este fenômeno, também, foi observado nos difratogramas apresentados na Figura 5.1 do presente trabalho. Sugere-se, então, que a predominância da fase tetragonal do suporte ZSt é devido ao maior teor de sulfato (3,7%) em comparação a amostra ZS com mistura de fases monoclínica e tetragonal, cujo teor é de 2,3% SO_3 . A relação da área específica com a presença das fases cristalinas da zirconia também foi verificada, pois a ZS com misturas de fases apresentou menor área comparada a ZSt, com predominância da fase tetragonal (Tabela 5.1). A sulfatação da alumina, aparentemente, não alterou a estrutura cristalina deste suporte que apresentou picos característicos da fase γ , isto também foi verificado por LI *et al.* [10].

5.3. Redução a Temperatura Programada (TPR)

Os perfis de redução à temperatura programada dos suportes e dos catalisadores são mostrados na Figura 5.2. Observa-se que não houve redução dos suportes ZS e AS em temperaturas inferiores a 500°C, porém, a partir desta temperatura deu-se o início do consumo de H_2 , o qual foi atribuído à redução do sulfato [17]. Segundo XU e SACHTLER [29] e LI *et al.* [23], não é observada a presença de picos devido à redução da zirconia nesta região de temperatura. CÓRDOBA *et al.* [17] verificaram o início da redução de uma zirconia sulfatada a 450°C, apresentando um máximo na temperatura de 632°C, que foi atribuído à decomposição do sulfato. Ressalta-se que no presente trabalho, assim que foi detectado o consumo de hidrogênio devido à redução do sulfato ou mais precisamente quando as análises se aproximavam da temperatura de 350°C, o

aquecimento era interrompido. Nas análises de TPR dos catalisadores Pd/ZS (N), Pd/ZS (Cl) e Pd/AS (N) foram observadas a formação de H₂S e SO₄, representada pelos sinais m/e=34 e m/e=48 e 64, respectivamente (Figura 5.3).

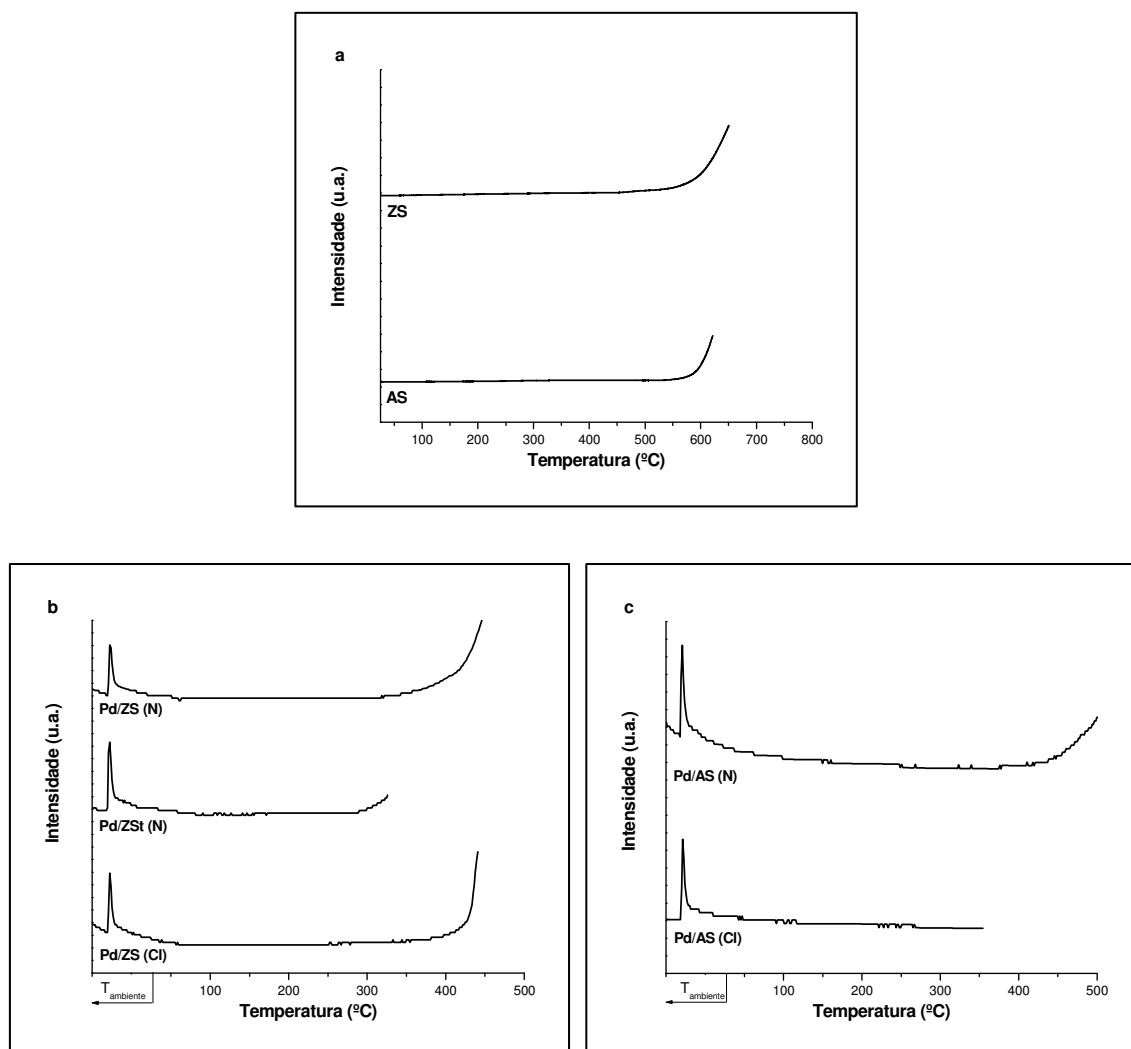


Figura 5.2: Perfis de TPR dos suportes (a) e dos catalisadores suportados nas ZS, ZSt (b) e AS (c).

Os perfis de TPR dos catalisadores (Figura 5.2) foram bastante semelhantes. Houve somente um pequeno consumo de hidrogênio a temperatura ambiente, atribuído a redução de PdO. Todos os catalisadores apresentaram grau de redução menor do que 1%. QUINCOES *et al.* [9] observaram no perfil de redução de uma zirconia sulfatada dois picos nas temperaturas de 680 e 725 °C devido à decomposição do sulfato [9].

Um outro aspecto observado nos perfis de TPR dos catalisadores comparado aos perfis dos suportes (Figura 5.2), foi que a presença do paládio deslocou para região de

menor temperatura o início da redução do sulfato. Este fenômeno, também, foi verificado por QUINCOES *et al.* [9] e CÓRDOBA *et al.* [17] e atribuído ao *spillover* do hidrogênio, onde a dissociação do H₂ seguido pela migração do hidrogênio atômico para a superfície ocasiona a redução do enxofre S⁶⁺ para S²⁻ [29].

A similaridade nos perfis de redução dos catalisadores sintetizados (Figura 5.2) permite sugerir que não houve influência devido à impregnação dos diferentes sais precursores nas espécies presentes na superfície.

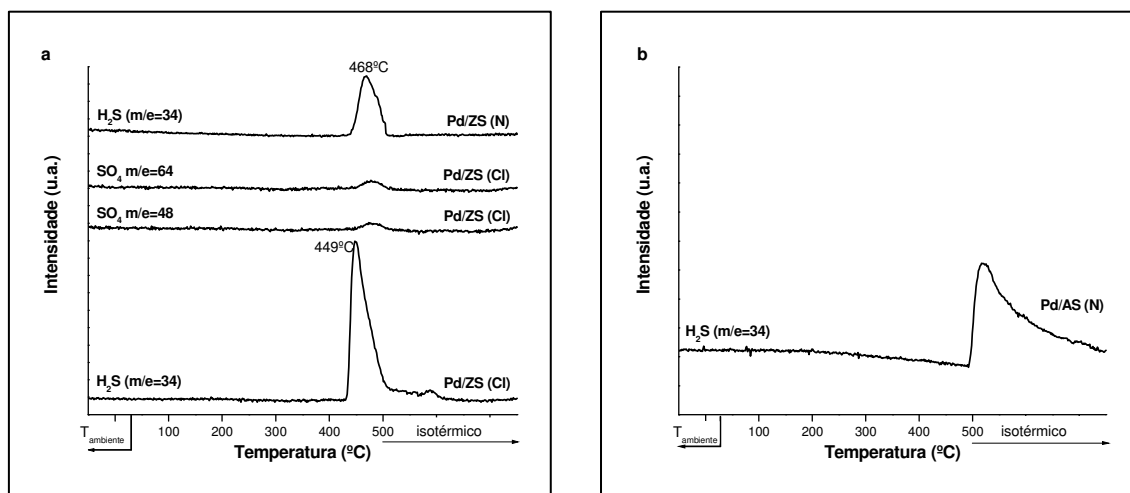


Figura 5.3: Formação de H₂S e SO₄ durante análises de TPR dos catalisadores Pd/ZS (N), Pd/ZS (Cl) (perfil a) e Pd/AS (N) (perfil b)0.

5.4. Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)

Os espectros de DRS dos catalisadores Pd/ZS (N), Pd/ZS (Cl), Pd/ZSt (N), Pd/AS (N) e Pd/AS (Cl), após calcinação a 500°C, são apresentados na Figura 5.4, tomando como referência os respectivos suportes.

O catalisador suportado na ZS preparado com o precursor de nitrato (Pd/ZS (N)) revelou dois máximos de absorção em 247 e 385 nm. Enquanto a amostra preparada com o sal precursor PdCl₂, apresentou máximos de absorção em 247, 281, 333 e 465 nm. O espectro de DRS do catalisador Pd/ZSt (N) (precursor de nitrato) mostrou bandas com máximos situados em 243 e 415 nm, verifica-se que o espectro tende para o infinito o que indica que a subtração do suporte não foi boa. Os máximos das bandas observadas nos espectros de DRS dos catalisadores suportados na alumina sulfatada foram

detectados em 305 e 370 nm na amostra Pd/AS (N) e 236, 277 e 419 nm no catalisador Pd/AS (Cl).

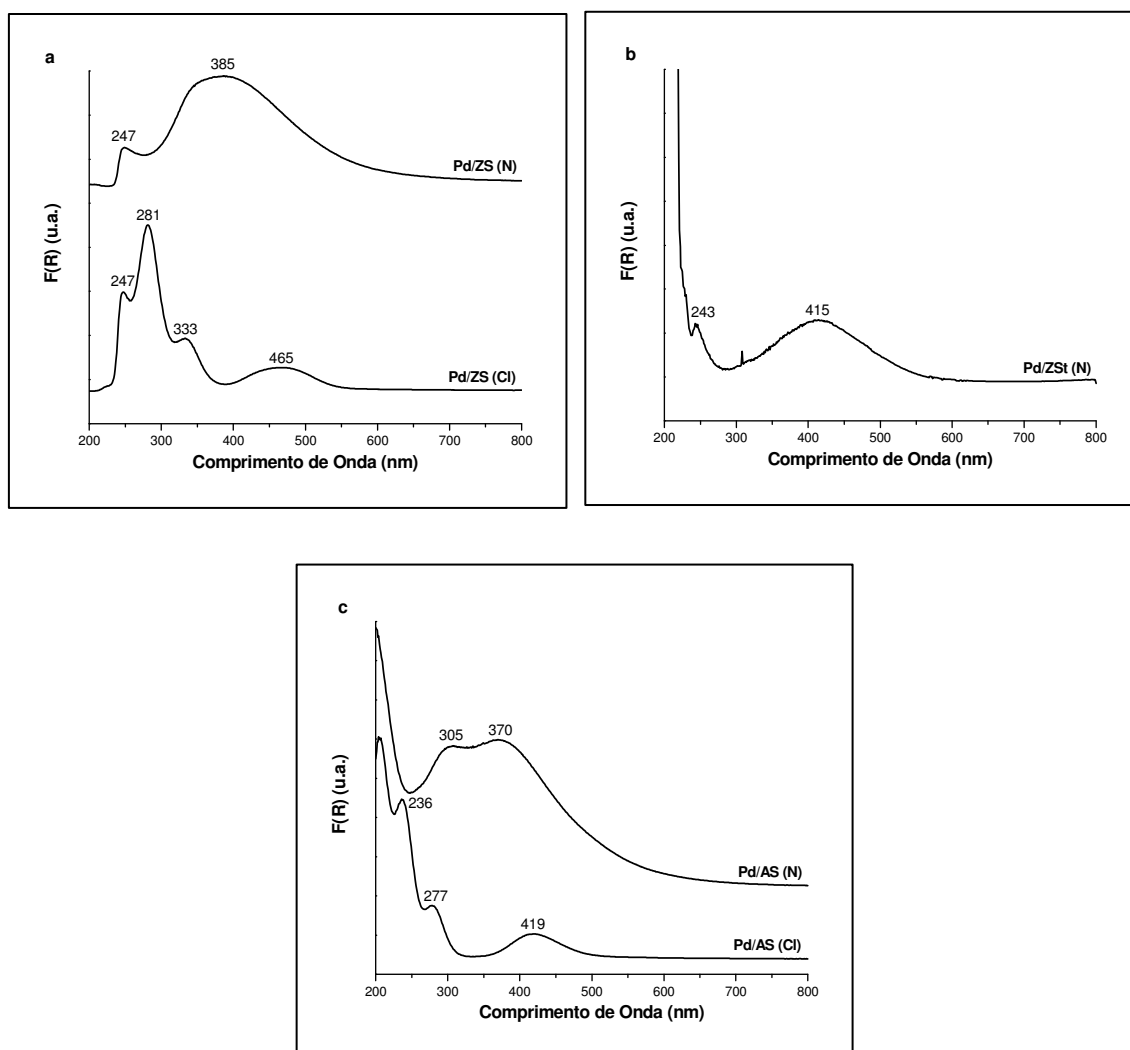


Figura 5.4: Espectros de DRS dos catalisadores Pd/ZS (N), Pd/ZS (Cl) (espectros a), Pd/ZSt (N) (espectro b), Pd/AS (N) e Pd/AS (Cl) (espectros c).

Segundo a literatura [80], o espectro de DRS de um catalisador de paládio preparado com sal de cloreto mostrou uma banda em 284 nm, a qual foi atribuída a um complexo superficial de Pd e cloro ($\text{Pd}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$). Este espectro, também, apresentou um ombro em 246 nm que foi relacionado com a transferência de carga do Pd \rightarrow O [81]. Uma última banda foi observada na região de transição d-d em 403 nm atribuída ao PdO. O espectro de um segundo catalisador sintetizado com sal precursor de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ apresentou duas bandas em 314 e 411 nm [80]. De acordo com o espectro do padrão PdO (bandas em 332, 404 e 490 nm), a segunda banda foi associada a presença de PdO.

Enquanto, a primeira foi relacionada à contribuição da banda de PdO (332 nm) e de íons nitrato adsorvido no suporte, os quais apresentam uma forte banda em 300 nm.

Os espectros dos catalisadores apresentados na Figura 5.4 mostraram-se semelhantes aos obtidos no estudo realizado por GASPAR *et. al.* [80]. Portanto, analisando os catalisadores preparados com o sal de cloreto observa-se as bandas 247 e 281 nm na amostra Pd/ZS (Cl) e 236 e 277 no catalisador Pd/AS (Cl). Através da comparação com a amostra da literatura [80], pode-se atribuir à banda em menor comprimento de onda à transferência de carga Pd→O. Enquanto, a segunda banda relaciona-se a um complexo superficial de Pd e cloro. As bandas em 465 e 419 nm nos catalisadores Pd/ZS (Cl) e Pd/AS (Cl), respectivamente, estão localizadas na região de transição d-d das espécies PdO. Bandas em 460-480 nm em um catalisador Pd/HMor [81] foram atribuídas a íons Pd²⁺ coordenados com os sítios de troca iônica da zeólita, formando pequenas partículas Pd(O)_n²⁺. A amostra Pd/ZS (Cl) apresentou uma banda situada em 333 nm e sugere-se ser devido a contribuição da banda de PdO [80].

Os catalisadores preparados pela solução de nitrato de paládio amoniacal, apresentaram espectros de DRS com bandas em 247 e 385 na amostra Pd/ZS (N) e 243 e 415 na Pd/ZSt (N). A segunda banda no espectro dos dois catalisadores encontra-se na região de transição d-d do PdO. Já a primeira atribuí-se a transferência de carga Pd→O. O catalisador suportado na alumina sulfatada apresentou as bandas em 305 e 370 nm. A segunda caracteriza a transição d-d das espécies PdO. De acordo com BALDANZA [82], bandas localizadas em torno de 290 e 340 nm estão associadas a espécies de paládio em coordenação tetraédrica ligado a diferentes tipos de oxigênio, provenientes da água de hidratação [Pd(H₂O)_y] ou hidroxilas [Pd(OH)_x]. Portanto, a banda localizada em 305 nm no catalisador Pd/AS (N) está na região citada por BALDANZA [82]. De modo geral, observa-se que há uma sobreposição de bandas nos espectros dos catalisadores indicando a presença das várias espécies atribuídas.

5.5. Dessorção a Temperatura Programada de Amônia (TPD-NH₃)

A Figura 5.5 mostra os perfis de dessorção a temperatura programada de amônia dos suportes ZS, ZSt e AS e dos respectivos catalisadores impregnados com a solução de nitrato de paládio amoniacal. O perfil de dessorção de amônia da γ -Al₂O₃, utilizada como precursora da alumina sulfatada, é também visualizado na Figura 5.5. A

quantidade de amônia dessorvida, expressa em micromol de amônia por grama de catalisador, está exposta na Tabela 5.2.

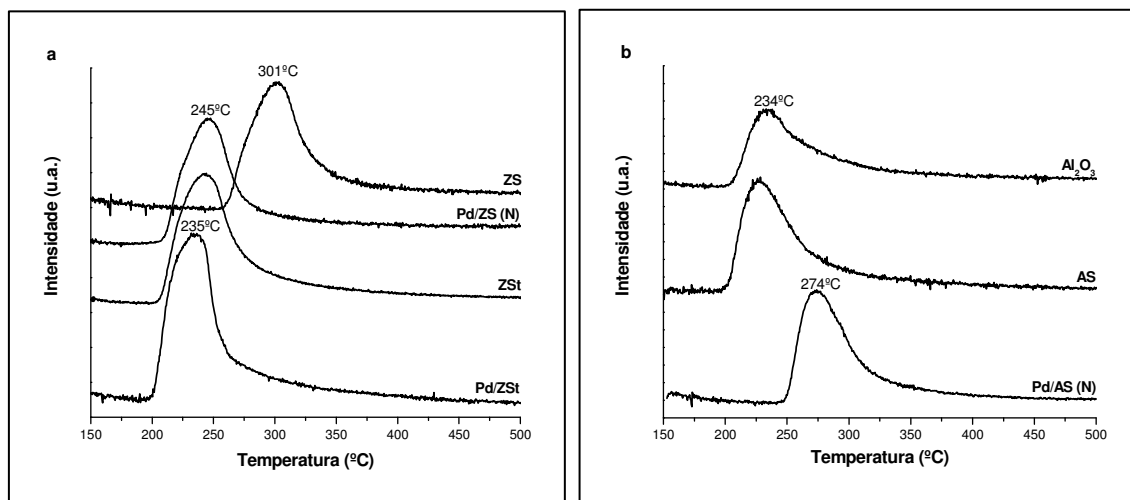


Figura 5.5: Perfis de TPD de NH_3 dos suportes e catalisadores separados em grupos: ZS, Pd/ZS (N), ZSt e Pd/ZSt (N) e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, AS e Pd/AS (N).

Observa-se na Figura 5.5 que todas as amostras apresentaram somente um pico de dessorção, porém largo. O suporte ZS apresentou o máximo do pico de dessorção de amônia em maior temperatura comparada às outras amostras, indicando a presença de sítios ácidos com maior força ácida. A introdução do paládio a este suporte ZS ocasionou o deslocamento para região de menor temperatura do pico de NH_3 dessorvida. Em relação à quantidade de amônia dessorvida (exceção Al_2O_3 e AS), observa-se na Tabela 5.2 que os valores são próximos e estão dentro da faixa do erro experimental, ou seja, há uma diferença em torno de 10% entre as amostras.

Tabela 5.2: Valores de acidez total e temperatura máxima de amônia dessorvida.

<i>Amostra</i>	<i>Consumo ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat.}}$)</i>	<i>Temperatura máxima de NH_3 dessorvida ($^{\circ}\text{C}$)</i>
ZS	584	301
Pd/ZS (N)	621	245
ZSt	617	243
Pd/ZSt (N)	688	235
Al_2O_3	352	234
AS	521	228
Pd/AS (N)	443	274

Nas amostras suportadas na alumina, observa-se que a sulfatação da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ provocou um aumento dos sítios ácidos, mas não influenciou na temperatura de dessorção da molécula. A introdução do paládio na alumina sulfatada deslocou para região de maior temperatura o pico de amônia dessorvida, mas não modificou a quantidade da molécula adsorvida (~15% de erro). Este resultado indica um aumento na força ácida do catalisador Pd/AS (N) em relação a AS.

LI *et al.* [10] observaram a maior quantidade de amônia dessorvida do suporte AS em relação à γ -alumina, na faixa de temperatura de 100-450°C. Este resultado foi atribuído à amônia dessorvida de sítios ácidos de baixa e média força ácida [39]. A introdução do paládio não alterou a forma do sinal de dessorção de amônia da AS, porém, houve uma diminuição na intensidade da molécula em temperaturas elevadas, indicando que uma parte dos sítios ácidos fortes foram ocupados pelas espécies Pd^{2+} [23]. Este resultado foi observado no presente trabalho, onde verificou-se, através do TPD de NH_3 , a menor quantidade de amônia dessorvida do catalisador Pd/AS (N) comparado a AS. No entanto, a diferença entre a quantidade de amônia dessorvida entre o suporte AS e catalisador Pd/AS (N) foi pequena e está compreendida dentro do erro experimental e, portanto, não é um resultado conclusivo da ocupação dos sítios ácidos pelas espécies Pd^{2+} .

Comenta-se que as análises de TPD de amônia dos catalisadores preparados pelo precursor de cloreto apresentaram perfis bastante semelhantes aos das amostras anteriores, ou seja, apenas um pico largo de dessorção de NH_3 foi observado. Porém, não foi possível a quantificação do consumo da molécula adsorvida devido à ausência dos fatores (intensidades) para tal finalidade.

5.6. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Adsorção de Piridina (IV-piridina)

A piridina é uma molécula sonda utilizada na identificação da natureza e concentração dos sítios ácidos, através das bandas características dos íons piridínio em 1540 cm^{-1} (sítios ácidos de Brønsted) e das bandas entre 1440 e 1455 cm^{-1} característica da piridina coordenada com os sítios ácidos de Lewis [83].

A Figura 5.6 apresenta os espectros de infravermelho de piridina adsorvida dos suportes ZSt e AS. No espectro da amostra ZSt foram detectadas bandas intensas

situadas em 1446, 1491 e 1610 cm^{-1} e bandas de pouca intensidade em 1575 e 1640 cm^{-1} . Enquanto, o espectro de piridina adsorvida na alumina sulfatada exibiu bandas intensas em 1451 cm^{-1} e em aproximadamente 1620 cm^{-1} . Uma banda de fraca intensidade em 1494 cm^{-1} foi, também, visualizada no espectro da alumina sulfatada.

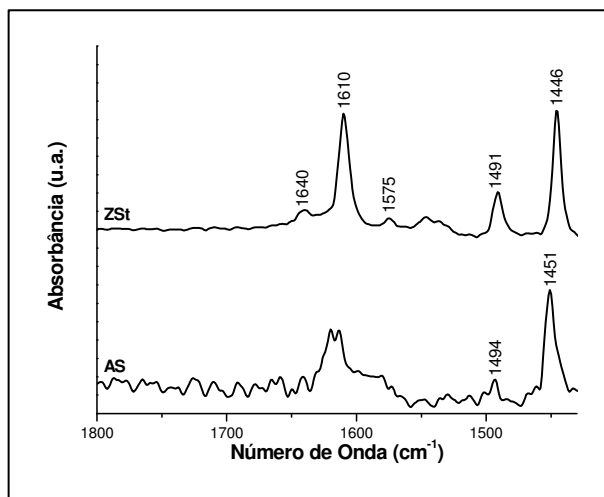


Figura 5.6: Espectro de infravermelho com adsorção de piridina dos suportes ZSt e AS.

As bandas em 1610, 1575, 1491 e 1446 cm^{-1} no suporte ZSt são associadas aos sítios ácidos de Lewis, enquanto a banda em 1640 cm^{-1} de fraca intensidade é relacionada aos sítios ácidos de Brönsted [84]. Na alumina sulfatada três bandas foram visualizadas em 1620, 1494 e 1451 cm^{-1} , as quais são características dos sítios ácidos de Lewis [84].

A Figura 5.7 mostra os espectros de piridina adsorvida em temperaturas elevadas (250, 350 e 450°C) dos suportes ZSt (a esquerda) e AS (a direita). A quantificação dos sítios ácidos de Lewis, em relação à banda situada em 1450 cm^{-1} , após a dessorção de piridina em determinada temperatura, é apresentada na Tabela 5.3.

Observa-se na Figura 5.7 e Tabela 5.3 que a alumina sulfatada apresentou uma maior quantidade de piridina após adsorção comparada a ZSt. No entanto, o aumento da temperatura diminui a intensidade das bandas características desses sítios ácidos, principalmente, na alumina sulfatada. A 350°C a quantidade de sítios ácidos de Lewis no suporte ZSt é maior do que na alumina sulfatada. Salienta-se que na temperatura de 450°C os sítios ácidos de Lewis ainda estão presentes na superfície dos suportes.

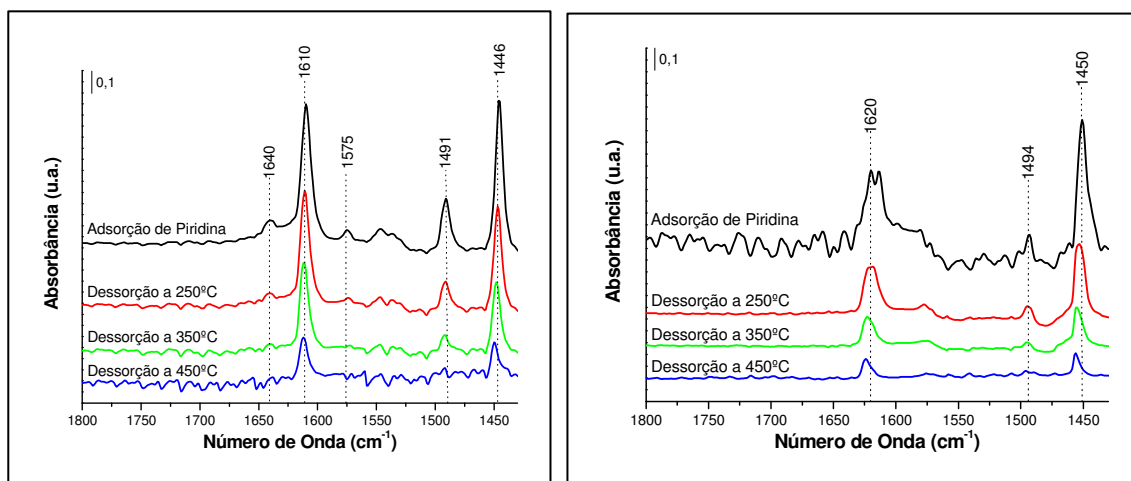


Figura 5.7: Espectros de infravermelho com adsorção de piridina e dessorção nas temperaturas de 250, 350 e 450°C dos suportes ZSt (a esquerda) e AS (a direita).

Tabela 5.3: Quantificação dos sítios ácidos de Lewis (banda em 1450 cm^{-1}).

<i>Tratamento</i>	<i>Sítios ácidos de Lewis (1450 cm^{-1})</i> <i>($\mu\text{mol/mg}$)</i>	
	<i>ZSt</i>	<i>AS</i>
<i>Adsorção de piridina</i>	4,6	7,0
<i>Dessorção a 250°C</i>	4,0	3,5
<i>Dessorção a 350°C</i>	2,7	1,3
<i>Dessorção a 450°C</i>	1,2	0,8

LI *et al.* [23] observaram através de TPD que após a sulfatação de uma ZrO_2 houve um aumento na intensidade de amônia dessorvida e, também, uma ampliação da faixa de temperatura de dessorção, que foram relacionadas à presença de sítios ácidos fortes. O espectro de IV de piridina desta zirconia sulfatada apresentou bandas características de sítios ácidos de Lewis e Brönsted, os quais permanecem na superfície até 450°C. Enquanto, a ZrO_2 mostrou somente as bandas de sítios ácidos de Lewis e a 450°C já haviam desaparecido do espectro de piridina adsorvida. Relacionando esses espectros com os perfis de TPD de amônia foi sugerido o surgimento de sítios ácidos de Brönsted e fortes sítios ácidos de Lewis nas amostras sulfatadas [23].

Foi notado nos perfis de TPD de NH_3 que todas as amostras estudadas apresentaram somente um pico de amônia dessorvida, porém largos e com a formação de uma cauda em temperaturas mais elevadas. O espectro de infravermelho dos suportes ZSt e AS detectaram somente as bandas que caracterizam os sítios ácidos de Lewis, mas segundo MEKHEMER *et al.* [84], há diferenças entre esses sítios. Portanto, sugere-se a

presença do amplo pico no perfil de TPD de amônia dos suportes aos diferentes sítios ácidos de Lewis (força ácida distinta). Comenta-se que o suporte ZSt apresentou uma fraca banda no espectro de piridina a 1640 cm^{-1} que, também, caracteriza os sítios de Brönsted [84] (1540 cm^{-1} - banda estudada para caracterizar sítios de Brönsted), a qual pode estar compreendida dentro da faixa de dessorção de amônia verificada no TPD desta amostra. Foi mostrado na literatura [10, 23] que a incorporação de metais em suportes sulfatados ocasionou alterações nas características ácidas dos catalisadores. No presente trabalho não houve modificações significativas nos perfis de TPD de amônia devido à introdução do paládio aos suportes e, além disso, não foram obtidos os espectros de piridina adsorvida do suporte ZS e catalisadores para um estudo mais aprofundado dos sítios ácidos das amostras.

5.7. Redução de NO com Metano

5.7.1. Dessorção a Temperatura Programada de NO (TPD-NO)

As Figuras 5.8, 5.9 e 5.10 apresentam os perfis de dessorção à temperatura programada de NO das amostras ZS, Pd/ZS (N) e Pd/ZS (Cl), respectivamente. Ressalta-se que as contribuições dos fragmentos secundários do sinal $m/e=44$ (sinais $m/e=30$ e 28) foram descontadas.

No perfil de TPD de NO do suporte ZS mostrado na Figura 5.8, nota-se uma grande dessorção de NO, que foi observada em um ombro na temperatura de aproximadamente 125°C , seguido de dois picos com o máximo de intensidade localizado nas temperaturas de 227 e 465°C . Simultaneamente, a dessorção da molécula de NO, em torno de 125°C , houve um pico de formação de N_2O . A dessorção do produto N_2O foi, também, observada em regiões de temperaturas elevadas (465°C), porém sua formação foi discreta e acompanha os picos de dessorção de NO e O_2 . Este resultado indica a dissociação da molécula de NO na superfície da zirconia que, então, pode se recombinar formando os produtos N_2O e O_2 , segundo as reações 5.1 a 5.4 mostradas a seguir.



Sendo os índices g. e ads. igual a gasoso e adsorvido, respectivamente.

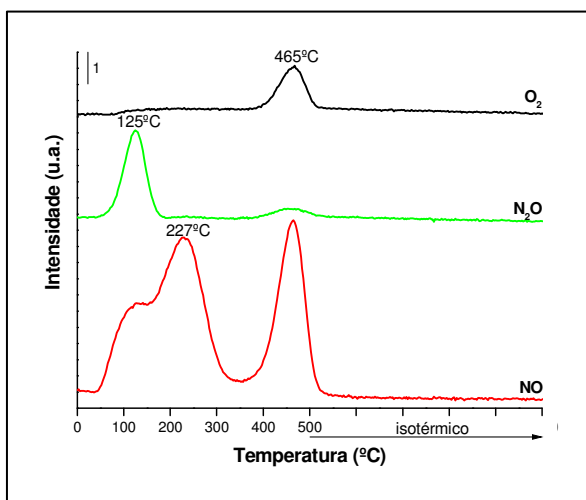


Figura 5.8: Perfil de TPD de NO do suporte ZS.

Os perfis de dessorção de NO dos catalisadores Pd/ZS (N) e Pd/ZS (Cl), Figuras 5.9 e 5.10, respectivamente, foram bastante semelhantes entre si e, também, com o próprio suporte ZS (Figura 5.8). Ambos os catalisadores apresentaram grande dessorção de NO. O perfil do catalisador Pd/ZS (N) mostrou um pico a 203°C precedido por um ombro, em aproximadamente 125°C, e um segundo pico a 437°C. Enquanto a amostra Pd/ZS (Cl) apresentou um ombro em torno de 120°C e dois picos nas temperaturas de 195 e 440°C. Comenta-se que a dessorção de NO dos catalisadores foi superior a do suporte. Além disso, a adição do metal ao suporte deslocou os picos de dessorção para região de menor temperatura. Foi, também, observada a formação de N₂O a 120 e 437°C para a amostra Pd/ZS (N) e a 117 e 440°C para o catalisador Pd/ZS (Cl). O primeiro pico de N₂O foi bem mais intenso do que o segundo, sendo o último acompanhado da formação de O₂ em ambas as amostras. Assim como no suporte ZS a formação de N₂ não foi detectada nestes perfis.

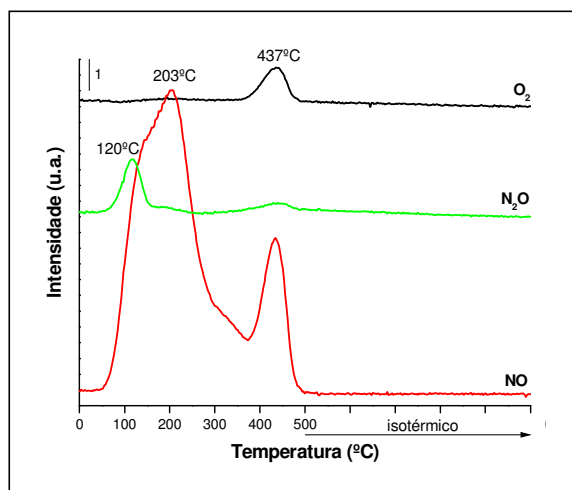


Figura 5.9: Perfil de TPD de NO do catalisador Pd/ZS (N).

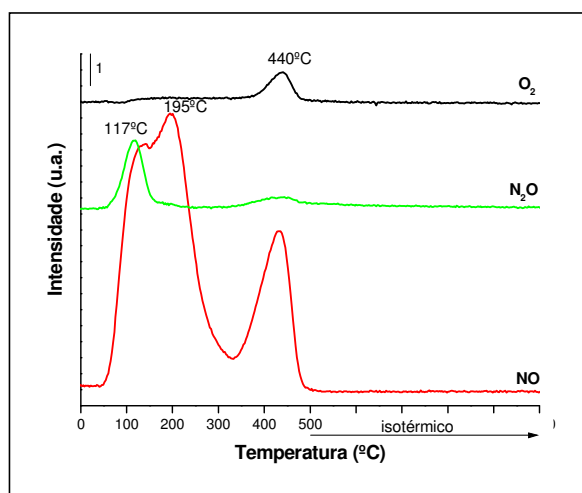


Figura 5.10: Perfil de TPD de NO do catalisador Pd/ZS (Cl).

As Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 mostram os perfis de TPD das amostras AS, Pd/AS (N) e Pd/AS (Cl), respectivamente. A alumina sulfatada apresentou grande dessorção de NO com dois ombros em aproximadamente 100 e 207°C e dois picos com intensidade máxima nas temperaturas de 269 e 500°C. Este suporte mostrou, ainda, uma discreta dessorção de N₂O, a qual foi mais notada em torno de 500°C e acompanha um pico de formação de O₂. Não houve produção de N₂ sobre a alumina sulfatada.

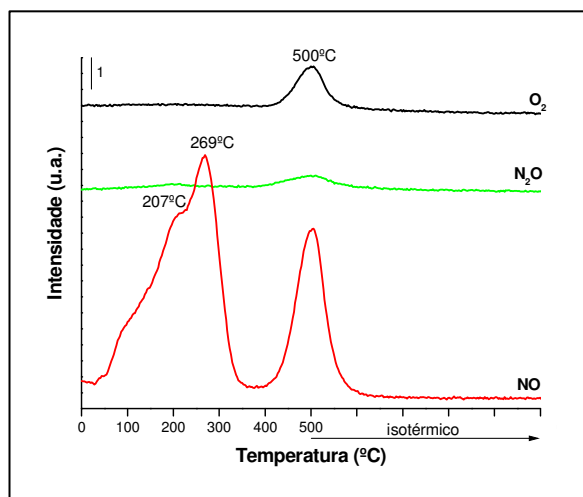


Figura 5.11: Perfil de TPD de NO do suporte AS.

Os perfis de dessorção dos catalisadores Pd/AS (N) (Figura 5.12) e Pd/AS (Cl) (Figura 5.13) foram bastante semelhantes. No catalisador Pd/AS (N) a dessorção de NO ocorreu na faixa de temperatura de 50 a 500°C, com ombros em torno de 100 e 200°C e picos a 290 e 474°C. Acompanhando o pico de NO, em temperatura mais elevada (474°C), foi observada a formação de O₂. A formação de N₂O quase não foi visualizada e o nitrogênio não foi observado. Os picos de dessorção de NO, no perfil da amostra Pd/AS (Cl), aparecem nas temperaturas de, aproximadamente, 97, 200, 273 e 481°C. Novamente, a dessorção de N₂O foi discreta e o N₂ não foi observado no catalisador Pd/AS (Cl). Ao contrário das amostras ZS, onde a adição do Pd ao suporte ZS ocasionou um aumento de intensidade nos picos de dessorção de NO, em baixa temperatura, as amostras AS apresentaram uma diminuição na intensidade da molécula de NO dessorvido em toda a faixa de temperatura com a introdução do metal Pd.

As Figuras 5.14 e 5.15 apresentam os perfis de TPD de NO do suporte ZSt e do catalisador Pd/ZSt, respectivamente. No suporte ZSt houve uma grande dessorção de NO, mostrando um pequeno pico a 100°C, um ombro a 230°C e um pico a 309°C. Foi, também, observada a formação de N₂O nas temperaturas de 126 e 359°C, sendo que a intensidade deste produto foi menor em temperatura elevada. Sobre este suporte não foram detectadas as dessorções de O₂ e N₂. O catalisador Pd/ZSt (N) apresentou o perfil de TPD com picos em torno de 100 e 305°C. Neste catalisador o N₂O foi observado a 116°C e ao contrário do suporte não aparece em temperaturas mais elevadas.

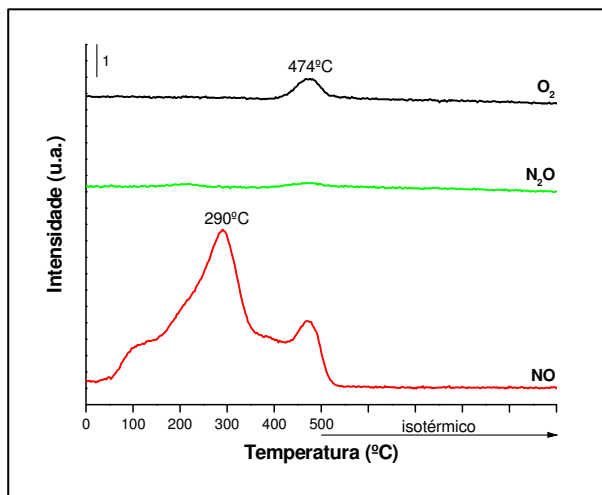


Figura 5.12: Perfil de TPD de NO do catalisador Pd/AS (N).

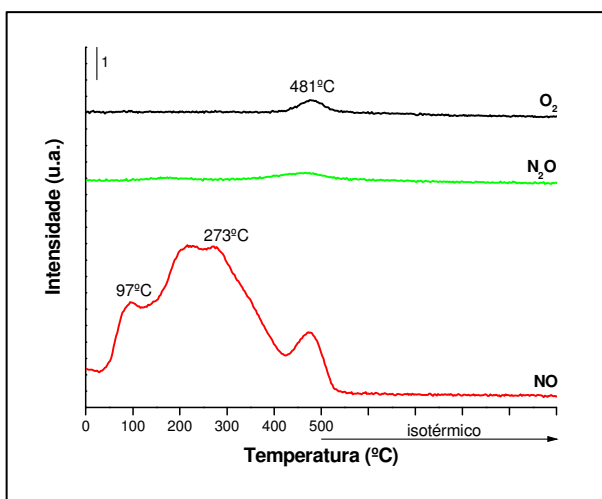


Figura 5.13: Perfil de TPD de NO do catalisador Pd/AS (Cl).

A Tabela 5.4 mostra a distribuição dos produtos observados sobre os suportes e catalisadores após a adsorção de NO. Na Tabela 5.4 observa-se que grande parte do NO adsorve reversivelmente, indicando que estas amostras, praticamente, não dissociam a molécula de NO.

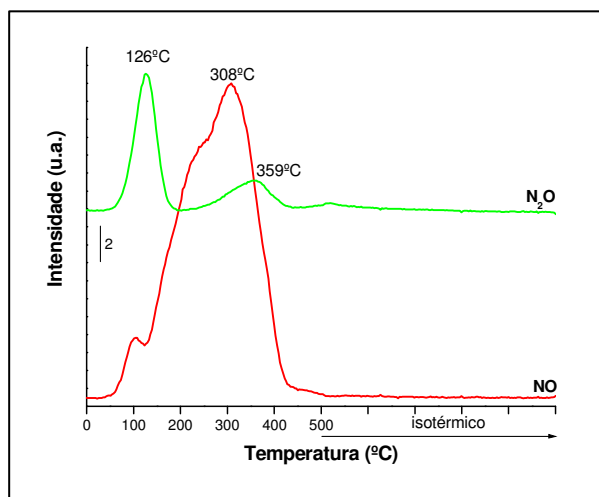


Figura 5.14: Perfil de TPD de NO do suporte ZSt.

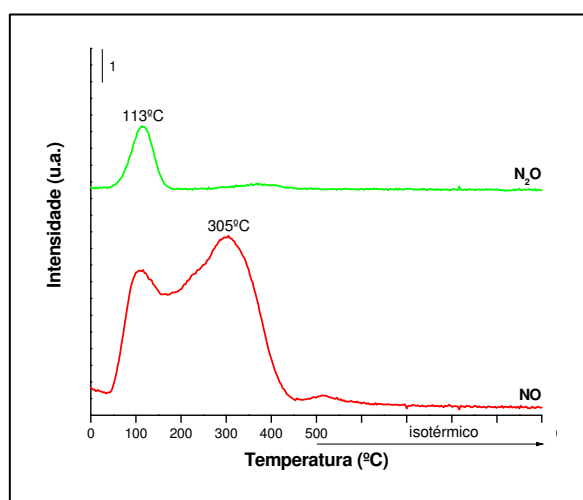


Figura 5.15: Perfil de TPD de NO do catalisador Pd/ZSt (N).

Tabela 5.4: Produtos observados durante as análises de dessorção a temperatura programada de NO.

Amostras	Produtos ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat.}}$)			Seletividade (%)		
	N_2O	NO	O_2	N_2O	NO	O_2
ZS	12,5	55,7	7,2	16,6	73,9	9,5
Pd/ZS (N)	8,4	85,4	3,5	8,6	87,8	3,6
Pd/ZS (Cl)	6,6	58,8	2,9	9,7	86,1	4,2
AS	3,2	75,6	6,8	3,8	88,3	7,9
Pd/AS (N)	0,9	40,7	2,5	2,0	92,3	5,7
Pd/AS (Cl)	0,3	54,5	1,5	0,5	96,8	2,7
ZSt	6,3	23,3	0	21,3	78,7	0
Pd/ZSt (N)	14,6	95,3	0	13,3	86,7	0

O perfil de TPD de NO da ZSt foi semelhante ao da zirconia sulfatada estudada por CHIN *et al.* [15]. No entanto, após a impregnação do Pd na ZSt não foi observado pico adicional em temperaturas mais elevadas, mas apenas um aumento da capacidade de adsorção do suporte. Já CHIN *et al.* [15] observaram no perfil do catalisador Pd/ZS a intensa dessorção de NO comparada a ZS, além do pico adicional em cerca de 400°C, o qual foi atribuído ao Pd. Os catalisadores Pd/ZS e Pd/AS apresentaram um pico de dessorção de NO em temperaturas elevadas, porém este não pode ser atribuído a presença de espécies de paládio pelo fato dos suportes ZS e AS também possuírem essa característica. Além disso, a incorporação do paládio a ZS influenciou no aumento de intensidade de dessorção do NO em baixas temperaturas, o que difere do catalisador da literatura [15].

Quanto a dessorção de produtos formados devido à dissociação da molécula de NO (N_2 e N_2O), os trabalhos de CHIN *et al.* [15] e MARQUES *et al.* [85] não comentam. Porém, a literatura [86] apresentou um perfil de TPD de uma γ -alumina no qual foi observado grande dessorção de NO com formação de dois picos com o aumento da temperatura. O primeiro pico com máximo em 248°C e o segundo próximo a 500°C. Estes dois picos foram associados a duas diferentes formas de adsorção de NO na alumina. Ao longo da temperatura foi notada a formação de N_2O e N_2 (menos intenso), acompanhando o perfil de NO. Este perfil de NO foi bastante semelhante ao das amostras suportadas na ZS e AS e, então, sugere-se que a dissociação do NO estaria diretamente relacionada com vacâncias de oxigênio existentes nos óxidos, propondo que a atividade de cada óxido como catalisador está fortemente ligada a força de ligação metal-oxigênio da rede [86]. Com o aumento da temperatura, o oxigênio excedente na rede seria dessorvido e as espécies N adsorvidas se rearranjariam dessorvendo N_2 (não observado) e N_2O (amostras AS insignificante). Verificou-se que acima de, aproximadamente, 350°C houve a dessorção de H_2O (não mostrado) relativa ao rearranjo dos grupos hidroxila do suporte. A dessorção de oxigênio em, aproximadamente, 500°C comprova a adsorção dissociativa do NO nos suportes.

5.7.2. Testes Catalíticos – Redução de NO com CH₄

5.7.2.1. Condição Redutora: 1,6% NO + 0,8% CH₄

As Tabelas 5.5 e 5.6 apresentam, respectivamente, os resultados dos testes catalíticos realizados com as amostras suportadas na zirconia sulfatada (ZS e ZSt) e alumina sulfatada, na condição redutora da mistura reacional. Uma melhor visualização das conversões de NO e CH₄ dos catalisadores investigados pode ser obtida na Figura 5.16. Os suportes ZS e AS não apresentaram atividade nas condições reacionais analisadas.

Tabela 5.5: Resultados dos testes catalíticos, em condição redutora, das amostras suportadas na ZS e ZSt.

1,6% NO + 0,8% CH ₄												
T (°C)	Pd/ZS (N)				Pd/ZS (Cl)				Pd/ZSt (N)			
	Conversão (%)		Seletividade N (%) ^(a)		Conversão (%)		Seletividade N (%) ^(a)		Conversão (%)		Seletividade N (%) ^(a)	
	NO	CH ₄	N ₂	N ₂ O	NO	CH ₄	N ₂	N ₂ O	NO	CH ₄	N ₂	N ₂ O
350	0	0	0	0	1	0	100	0	1	0	100	0
380	4	0	100	0	3	0	100	0	5	0	58	42
400	10	0	44	56	3	0	100	0	7	1	59	41
420	13	5	36	64	4	0	100	0	9	2	58	42
450	23	4	35	64	6	0	62	38	13	2	46	54
480	51	14	23	77	14	0	32	68	(b)	(b)	(b)	(b)
500	100	24	35	65	47	11	27	73	25	3	31	69

^(a) A seletividade refere-se às espécies contendo nitrogênio. Quanto às espécies de carbono, os catalisadores foram 100% seletivos a CO₂.

^(b) Não foi realizado teste catalítico a 480°C para o catalisador Pd/ZSt (N).

Observa-se que os três catalisadores suportados na zirconia sulfatada tiveram a mesma tendência na conversão de NO, ou seja, com o aumento da temperatura de 350 para 500°C houve uma maior conversão de NO. O catalisador Pd/ZS (N) apresentou a melhor conversão de NO em toda a faixa de temperatura estudada comparado as amostras Pd/ZS (Cl) e Pd/ZSt (N), atingindo 100% de conversão de NO a 500°C. No entanto, somente nas temperaturas mais elevadas (420-500°C) é que houve conversão de metano, o que indica que a 380 e 400°C ocorreu à dissociação do NO.

O catalisador preparado com o precursor de cloreto mostrou a menor conversão de NO comparado aos catalisadores Pd/ZS (N) e Pd/ZSt (N), até a temperatura de 480°C. Nota-se na Tabela 5.5 que sobre o catalisador Pd/ZS (Cl) a redução do NO com o hidrocarboneto ocorreu somente a 500°C, pois não foi detectada a conversão de CH₄ em temperaturas inferiores. A amostra Pd/ZSt (N) apresentou a menor conversão de ambos os reagentes em relação ao catalisador Pd/ZS (N), essa diferença na conversão de NO e CH₄ foi mais acentuada a 500°C, onde o catalisador Pd/ZSt (N) mostrou 25 e 3% de conversão de NO e metano, respectivamente, enquanto 100% de NO e 24% de CH₄ foi convertido pelo catalisador Pd/ZS (N).

A seletividade aos produtos nitrogenados do catalisador Pd/ZS (N) (Tabela 5.5) aponta somente a presença de N₂ na temperatura de 380°C, onde foi verificada a dissociação do NO. A 400°C maior conversão de NO foi obtida, mas ainda devido à decomposição do NO produzindo N₂ e, também, N₂O. Nas temperaturas de 420, 450, 480 e 500°C houve um aumento nas conversões de NO e CH₄, no entanto, a seletividade aos produtos nitrogenados manteve-se constante com valores em torno de 35 e 64% para os produtos N₂ e N₂O, respectivamente, com exceção da reação a 480°C. A seletividade ao nitrogênio do catalisador Pd/ZSt (N) sofreu uma diminuição com o aumento da temperatura da reação de 400 para 500°C, durante a redução do NO com CH₄.

Tabela 5.6: Resultados dos testes catalíticos, em condição redutora, dos catalisadores Pd/AS (N) e Pd/AS (Cl).

<i>1,6% NO + 0,8% CH₄</i>								
<i>T (°C)</i>	<i>Pd/AS (N)</i>				<i>Pd/AS (Cl)</i>			
	<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade N (%)^(a)</i>		<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade N (%)^(a)</i>	
	<i>NO</i>	<i>CH₄</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>NO</i>	<i>CH₄</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>
<i>350</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>380</i>	<i>6</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>100</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>400</i>	<i>14</i>	<i>0</i>	<i>31</i>	<i>69</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>420</i>	<i>27</i>	<i>4</i>	<i>42</i>	<i>58</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>450</i>	<i>63</i>	<i>16</i>	<i>33</i>	<i>67</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>480</i>	<i>100</i>	<i>56</i>	<i>100</i>	<i>0</i>	<i>4</i>	<i>0</i>	<i>100</i>	<i>0</i>
<i>500</i>	<i>(b)</i>	<i>(b)</i>	<i>(b)</i>	<i>(b)</i>	<i>9</i>	<i>0</i>	<i>100</i>	<i>0</i>

^(a) A seletividade refere-se às espécies contendo nitrogênio. Quanto às espécies de carbono, os catalisadores foram 100% seletivos a CO₂.

^(b) Não foi realizado teste catalítico a 500°C para o catalisador Pd/AS (N).

A Tabela 5.6 mostra os resultados dos testes catalíticos na condição redutora dos catalisadores Pd/AS (N) e Pd/AS (Cl). Observa-se que o catalisador preparado pelo precursor PdCl₂ não obteve um bom desempenho na redução de NO com metano nas condições estudadas. Foi verificada conversão de NO de 4 e 9%, respectivamente, nas temperaturas de 480 e 500°C devido à dissociação do NO (não houve conversão de metano).

O catalisador Pd/AS (N) apresentou a mesma tendência na conversão de NO e CH₄ verificada com as amostras suportadas na zirconia sulfatada, ou seja, as conversões de NO e metano aumentam com a elevação da temperatura. No catalisador Pd/AS (N), na temperatura de 420°C, iniciou-se a redução do NO com metano, destacando-se a reação na temperatura de 480°C em que 100% de NO foi convertido formando apenas nitrogênio. Quanto a seletividade aos produtos nitrogenados, a tendência do catalisador Pd/AS (N) foi oposta a verificada com os catalisadores Pd/ZS (N) e Pd/ZSt (N) (Tabela 5.5), ou seja, a seletividade ao nitrogênio aumenta no catalisador suportado na alumina sulfatada quanto maior a temperatura (Tabela 5.6).

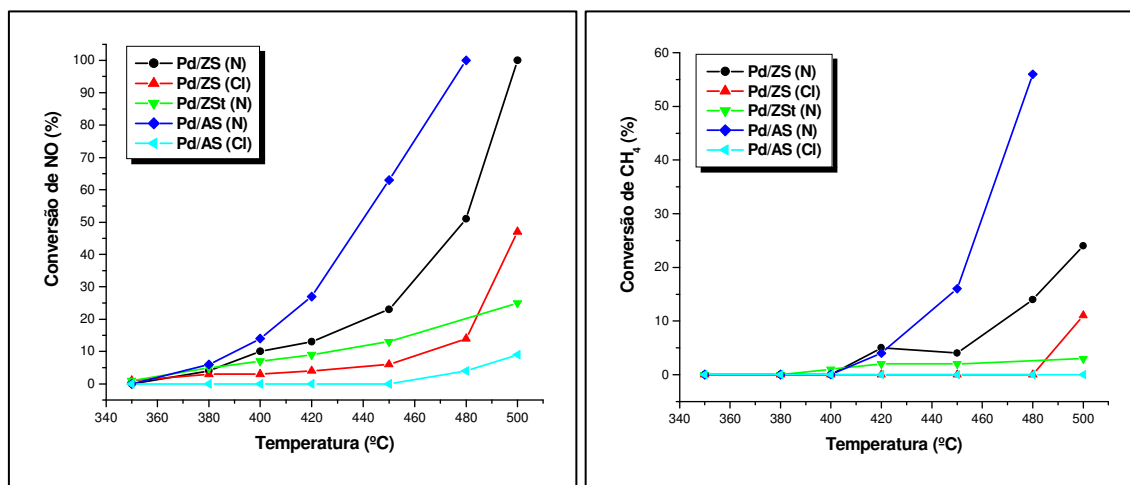


Figura 5.16: Conversões de NO e CH₄ com a temperatura dos catalisadores suportados na ZS, ZSt e AS, mistura reagente em condição redutora.

5.7.2.2. Condição Oxidante em Presença de Oxigênio: 0,3% NO + 0,6% CH₄ + 2% O₂

A Tabela 5.7 apresenta os resultados dos testes catalíticos na redução do NO com CH₄, em presença de excesso de oxigênio, dos catalisadores Pd/ZS (N) e Pd/ZS (Cl). Observando inicialmente os resultados obtidos com o catalisador Pd/ZS (N),

verifica-se que a conversão de NO_x aumentou de 8% a 350°C, atingindo o valor de 14% a 400°C e 17% a 450°C. Com o aumento da temperatura para 500°C houve uma queda na conversão de NO_x para o valor de 13%. Já a conversão de CH₄ aumentou em toda a faixa de temperatura estudada (350-500°C). Quanto à seletividade às espécies de carbono foi detectado somente CO₂ em todas as temperaturas analisadas. A seletividade as espécies nitrogenadas mostrou a presença de N₂ e N₂O, sendo que em todas as temperaturas investigadas a porcentagem de nitrogênio foi maior do que a de N₂O. Após a temperatura de reação atingir o valor de 500°C, o reator foi resfriado até 450°C e obteve-se o valor de 13% para a conversão de NO e 37 % de conversão de metano. No entanto, para verificar se o catalisador mantém o mesmo nível de atividade anteriormente obtido mais pontos seriam necessários.

Tabela 5.7: Resultados dos testes catalíticos, em presença de O₂, dos catalisadores Pd/ZS (N) e Pd/ZS (Cl).

<i>0,3% NO + 0,6% CH₄ + 2,0% O₂</i>												
<i>T</i> (°C)	<i>Pd/ZS (N)</i>						<i>Pd/ZS (Cl)</i>					
	<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade N (%)</i>		<i>Seletividade C (%)</i>		<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade N (%)</i>		<i>Seletividade C (%)</i>	
	<i>NO_x</i>	<i>CH₄</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>NO_x</i>	<i>CH₄</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>
350	8	2	67	33	0	100	1	0	100	0	0	0
400	14	6	67	33	0	100	5	1	100	0	0	100
450	17	23	58	42	0	100	11	3	95	5	0	100
500	13	42	67	33	0	100	21	9	100	0	0	100
450^(a)	13	24	63	37	0	100	17	5	100	0	0	100

^(a) Após a verificação do teste catalítico a 500°C, o reator foi resfriado para 450°C.

A Tabela 5.7 mostra, também, os resultados dos testes catalíticos obtidos com o catalisador Pd/ZS (Cl). A conversão de NO_x neste catalisador foi menor do que a verificada com a amostra Pd/ZS (N) até 450°C. Mas, a 500°C, 21% de NO_x foi convertido sobre o catalisador Pd/ZS (Cl), enquanto 13% de conversão de NO_x foi verificado nesta mesma temperatura pela amostra preparada com o precursor de nitrato (Pd/ZS (N)). No catalisador Pd/ZS (Cl) a seletividade aos produtos nitrogenados foram de 100% nitrogênio em toda a faixa de temperatura, com exceção a 450°C onde 5% de N₂O foi observado. Em relação à seletividade às espécies contendo carbono, apenas CO₂ foi formado. O retorno da temperatura da reação para 450°C mostrou um aumento na conversão de NO_x comparada a mesma temperatura analisada anteriormente.

Os resultados dos testes nesta condição reacional ($\text{NO} + \text{CH}_4 + \text{O}_2$) do catalisador Pd/ZSt (N) são apresentados na Tabela 5.8. Sobre este catalisador a conversão de NO_x e de metano aumentaram com o aumento da temperatura da reação. A seletividade as espécies nitrogenadas foram discretamente afetadas pela elevação da temperatura, mostrando sempre a maior seletividade ao N_2 em toda a faixa de temperatura. Este catalisador, também, foi seletivo somente ao CO_2 em se tratando das espécies de carbono. À volta da temperatura reacional para 450°C mostrou um aumento na conversão de NO e CH_4 (42 e 15%, respectivamente) comparada às conversões obtidas anteriormente (35% de NO convertido e 9% de conversão de CH_4 a 450°C). Nesta análise final (resfriamento do reator para 450°C), a seletividade ao nitrogênio parece ter uma tendência a diminuir. Sob esta condição de mistura reagente o catalisador Pd/ZSt (N) foi o de melhor desempenho catalítico, com a melhor conversão de NO_x , além da mais alta seletividade ao nitrogênio como pode ser observado na Figura 5.17.

Tabela 5.8: Resultados dos testes catalíticos, em presença de O_2 , do catalisador Pd/ZSt (N).

<i>0,3% NO + 0,6% CH₄ + 2,0% O₂</i>						
<i>T (°C)</i>	<i>Pd/ZSt (N)</i>					
	<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade N (%)</i>		<i>Seletividade C (%)</i>	
	<i>NO_x</i>	<i>CH₄</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>
<i>350</i>	<i>15</i>	<i>2</i>	<i>86</i>	<i>14</i>	<i>0</i>	<i>100</i>
<i>400</i>	<i>18</i>	<i>3</i>	<i>83</i>	<i>17</i>	<i>0</i>	<i>100</i>
<i>450</i>	<i>35</i>	<i>9</i>	<i>80</i>	<i>20</i>	<i>0</i>	<i>100</i>
<i>500</i>	<i>50</i>	<i>21</i>	<i>77</i>	<i>23</i>	<i>0</i>	<i>100</i>
<i>450^(a)</i>	<i>42</i>	<i>15</i>	<i>73</i>	<i>27</i>	<i>0</i>	<i>100</i>

^(a) Após a verificação do teste catalítico a 500°C , o reator foi resfriado para 450°C .

Os resultados dos catalisadores suportados na alumina sulfatada na redução do NO com CH_4 , em presença de O_2 , são exibidos na Tabela 5.9. Nota-se que as conversões de NO_x em ambos os catalisadores foram semelhantes e aumentaram com a elevação da temperatura. No entanto, o catalisador Pd/AS (Cl) foi, exclusivamente, seletivo ao nitrogênio, enquanto a amostra Pd/AS (N) formou N_2 e N_2O , sendo observada maior porcentagem de N_2 em toda a faixa de temperatura estudada. A conversão de CH_4 , também, foi favorecida com o aumento da temperatura, sendo que o catalisador Pd/AS (N) apresentou maior conversão do hidrocarboneto comparado à

amostra Pd/AS (Cl). Quanto às espécies de carbono, ambos os catalisadores foram seletivos a somente CO₂. O retorno para a condição de 450°C, apesar de mostrar a tendência a uma queda na conversão de NO_x e seletividade ao nitrogênio do catalisador Pd/AS (N) não é satisfatório para checar se o desempenho da amostra se mantém. Para tal finalidade seriam necessários testes de estabilidade. Já na amostra preparada pelo precursor de cloreto o desempenho catalítico se manteve próximo ao verificado com o teste inicial a 450°C.

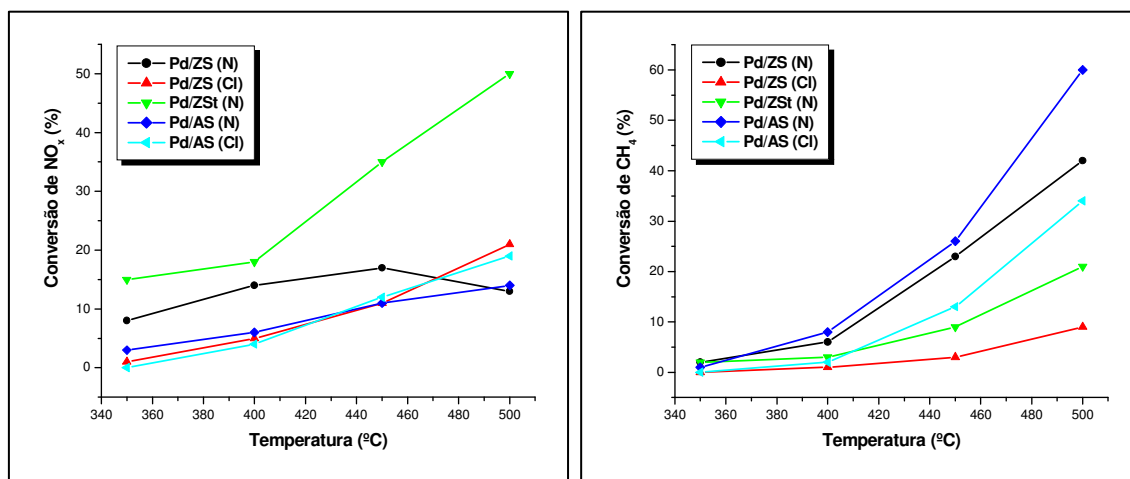


Figura 5.17: Conversões de NO e CH₄ com a temperatura dos catalisadores suportados na ZS, ZSt e AS, mistura reagente em condição oxidante em presença de O₂.

Tabela 5.9: Resultados dos testes catalíticos, em presença de O₂, dos catalisadores Pd/AS (N) e Pd/AS (Cl).

<i>0,3% NO + 0,6% CH₄ + 2,0% O₂</i>												
<i>T</i> (°C)	<i>Pd/AS (N)</i>						<i>Pd/AS (Cl)</i>					
	<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade N (%)</i>		<i>Seletividade C (%)</i>		<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade N (%)</i>		<i>Seletividade C (%)</i>	
	<i>NO_x</i>	<i>CH₄</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>NO_x</i>	<i>CH₄</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>
350	3	1	75	25	0	100	0	0	0	0	0	0
400	6	8	81	19	0	100	4	2	100	0	0	100
450	11	26	81	19	0	100	12	13	100	0	0	100
500	14	60	76	24	0	100	19	34	100	0	0	100
450^(a)	7	27	63	37	0	100	11	15	100	0	0	100

^(a) Após a verificação do teste catalítico a 500°C, o reator foi resfriado para 450°C.

Sob a condição de carga redutora foi observado que os catalisadores preparados com o sal precursor PdCl₂ (Pd/ZS (Cl) e Pd/AS (Cl)) não foram ativos na redução do

NO com metano. Já entre as amostras sintetizadas com o precursor de nitrato destacou-se o catalisador Pd/AS (N), o qual apresentou mais alta conversão de NO e boa seletividade ao nitrogênio. Enquanto, na condição oxidante de mistura reacional o catalisador Pd/ZSt (N) foi o de melhor desempenho catalítico entre as cinco amostras analisadas.

Na comparação entre os testes catalíticos realizados sob os fluxos das misturas reagentes NO/CH₄ e NO/CH₄/O₂ verifica-se que apesar da menor conversão de NO na presença de oxigênio os catalisadores foram mais seletivos a N₂. Entretanto, a conversão de metano foi maior na condição da mistura em presença de oxigênio comparada a carga redutora. O aumento na conversão do CH₄ com a diminuição na seletividade ao N₂ é comum nas reações com hidrocarbonetos, principalmente, em excesso de oxigênio, pois a combustão do CH₄ com O₂ é favorecida em altas temperaturas. Destaca-se, ainda, que os catalisadores Pd/ZS (Cl) e Pd/AS (Cl) apresentaram atividade em presença de oxigênio, pois na condição redutora de carga reagente foi observada, praticamente, apenas a dissociação do NO.

Um fato interessante diz respeito à seletividade as espécies nitrogenadas dos testes catalíticos em relação aos perfis de TPD de NO, considerando a carga em ausência de oxigênio. Nas análises de TPD de NO foi observado que todas as amostras apresentam grande capacidade de adsorver o NO reversivelmente, mas foi notada a formação de N₂O devido à dissociação e rearranjo das moléculas de NO, evidente nos catalisadores suportados na zirconia sulfatada. Já os resultados dos testes catalíticos mostraram, especificamente, nas temperaturas onde houve conversão de NO devido à dissociação da molécula, seletividade a N₂ e N₂O.

É de relevância fazer uma comparação dos estudos da literatura na redução de NO com metano em presença de excesso de oxigênio com os resultados obtidos no presente trabalho, levando-se em conta as diferenças entre as condições de reação. BAUTISTA *et al.* [77] verificaram o aumento da conversão de NO, em um catalisador 0,3% Pd/ZS, com a elevação da temperatura até 450°C, que atingiu 54%. Este trabalho não detectou a formação de N₂O.

HOLMGREEN *et al.* [87] observaram para o catalisador 0,1% Pd/ZS máxima seletividade a N₂ igual a 35% a 400°C, utilizando NO, metano e O₂ na carga reagente. A substituição do NO por NO₂ ocasionou uma diminuição da temperatura de máxima seletividade ao N₂ (57-61%) para a faixa de 325-425°C. A conversão de CH₄ sob os dois fluxos reagentes apresentou tendências similares, aumentando com a temperatura e

atingindo conversões de 40% a 450°C. Com NO₂ na carga reacional menos N₂O foi observado [87]. Comenta-se, ainda, que seletividades de N₂ de 47-53% e 55-58% na faixa de temperatura de 300-375°C foram obtidas com as amostras 0,5% e 0,3% Pd/ZS, respectivamente (NO₂/CH₄/O₂).

OHTSUKA *et al.* [88] observaram no catalisador 0,5% Pd/ZS uma conversão de NO_x de 28% a temperatura de 450°C. No catalisador 0,1% Pd/AS, LI *et al.* [10] obtiveram uma conversão de 75% NO a 500°C.

Entre os catalisadores preparados, as amostras Pd/ZSt (N) e Pd/AS (N) apresentaram bom desempenho na SCR de NO com CH₄. Os resultados catalíticos obtidos com a amostra Pd/ZSt (N) estão dentro da faixa de conversão e melhor seletividade a N₂ comparado com os trabalhos anteriores, apesar das distintas condições reacionais e diferenças entre os sistemas.

5.8. Redução de NO com Etanol

Os tópicos que seguem tem como finalidade estudar as características de adsorção e dessorção do etanol na superfície dos catalisadores Pd/zirconia sulfatada e Pd/alumina sulfatada, assim como a reatividade das espécies adsorvidas. Além disto, visa determinar os níveis de atividade e seletividade para a reação de redução do NO com etanol, em presença e ausência de oxigênio.

5.8.1. Dessorção a Temperatura Programada de Etanol (TPD-Etanol)

A dessorção a temperatura programada de etanol foi realizada como uma análise de caráter qualitativo. Pois, devido aos vários produtos visualizados nos perfis das amostras não é viável descontar a contribuição das fragmentações secundárias das massas observadas, o que implicaria em grandes erros. No entanto, os gráficos dos catalisadores submetidos a esta técnica apresentam o eixo das ordenadas na mesma escala, o que auxilia a comparação das intensidades dos produtos dessorvidos entre os perfis.

O perfil de TPD após a adsorção de etanol sobre o suporte ZS pode ser visto na Figura 5.18. Nota-se a dessorção de etanol logo no início do aquecimento, o qual está fracamente adsorvido na zirconia sulfatada. Juntamente com o pico de etanol, com um máximo em aproximadamente 138°C, observa-se a dessorção dos sinais $m/e=28$, 15 e 2, os quais caracterizam CO, CH₄ e uma sutil formação de H₂, respectivamente. É importante ressaltar que nestas análises o etileno foi identificado pelo sinal $m/e=27$, porém o fragmento principal deste produto é a massa $m/e=28$. Além disso, observa-se na Figura 5.18 a semelhança entre os sinais $m/e=27$ e 28 indicando a formação de etileno, no entanto a produção de CO não é descartada. O mesmo aplica-se a massa $m/e=15$, a qual foi utilizada para caracterizar a formação de CH₄, porém pode também ser atribuída aos radicais CH₃. A formação simultânea de CH₄, CO e H₂ é característica da decomposição do álcool, conforme a reação 5.5 e pode estar ocorrendo na superfície da ZS.



A dessorção dos sinais $m/e=29$ e $m/e=27$ que caracterizam os produtos acetaldeído e etileno, respectivamente, foram também observadas em torno de 138°C . Em temperaturas mais elevadas, com um máximo em 280°C , nota-se uma intensa formação de etileno, gerado pela desidratação do etanol nos sítios ácidos da zirconia sulfatada [57]. A presença de dois picos de dessorção de etileno (138 e 280°C) sugere a existência de dois tipos de sítios ácidos sobre este suporte. O aumento da linha de base do CO_2 ($m/e=44$) pode ser devido à contribuição da fragmentação secundária do etanol ($m/e=31$). Além da reação de decomposição do etanol (equação 5.5) sobre este suporte, podem estar ocorrendo às reações de desidratação e desidrogenação do álcool produzindo etileno e acetaldeído, conforme as reações 5.6 e 5.7 mostradas a seguir.

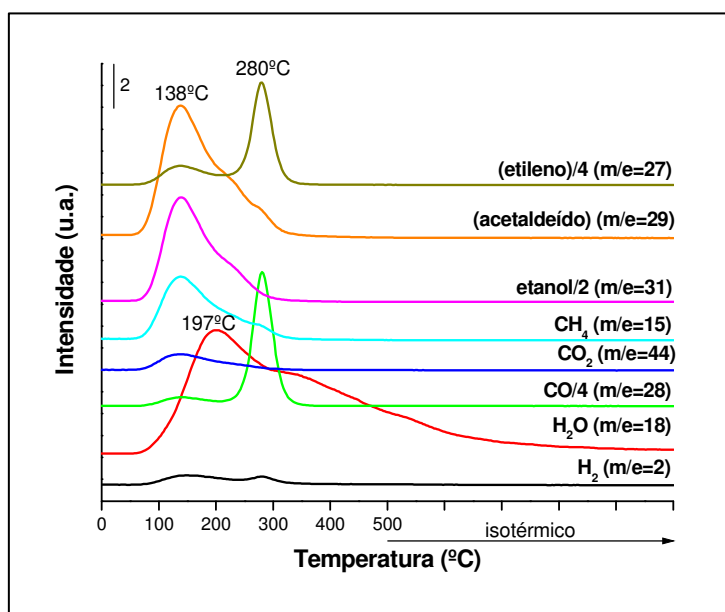


Figura 5.18: Perfil de TPD de etanol do suporte ZS.

O perfil dos catalisadores Pd/ZS (N) e Pd/ZS (Cl) são mostrados nas Figuras 5.19 e 5.20, respectivamente. Nestes catalisadores, assim como no suporte ZS, a dessorção de etanol foi observada em baixas temperaturas, com máximo em torno de 140 e 135°C para as amostras Pd/ZS (N) e Pd/ZS (Cl), respectivamente.

Simultaneamente a dessorção do álcool foi notada a formação de CH_4 , CO e H_2 , sendo este último menos intenso nesta região de temperatura ($\sim 140^\circ\text{C}$). Os produtos etileno e acetaldeído foram, também, verificados acompanhando a dessorção do álcool. Em temperaturas mais elevadas, aproximadamente 250°C para o catalisador Pd/ZS (N) e 265°C para o Pd/ZS (Cl), houve um segundo pico de formação de etileno, acetaldeído, CO , CH_4 e H_2 (intenso comparado ao suporte). Estes produtos sofreram influência da presença do paládio na zirconia sulfatada, pois em comparação ao suporte nota-se, principalmente, a diminuição da intensidade do etileno, aumento na quantidade de CH_4 e H_2 e o surgimento do segundo pico de acetaldeído. A menor dessorção de etileno nos catalisadores pode indicar uma possível ocupação de parte dos sítios ácidos do suporte pelas espécies Pd. As análises de TPD de NH_3 (Figura 5.5) indicaram que a introdução do paládio ao suporte ZS provocou um deslocamento acentuado da amônia dessorvida para regiões de menor temperatura. Ressalta-se, ainda, que o pico de amônia consumida tanto no suporte ZS quanto no catalisador Pd/ZS (N) foi amplo, o que sugere a presença de sítios com diferentes forças ácidas. Com base nos perfis de TPD de etanol e NH_3 pode-se sugerir que a impregnação do paládio na ZS se deu nos sítios de maior força ácida, o que explicaria o deslocamento da temperatura de dessorção de amônia e menor formação de etileno.

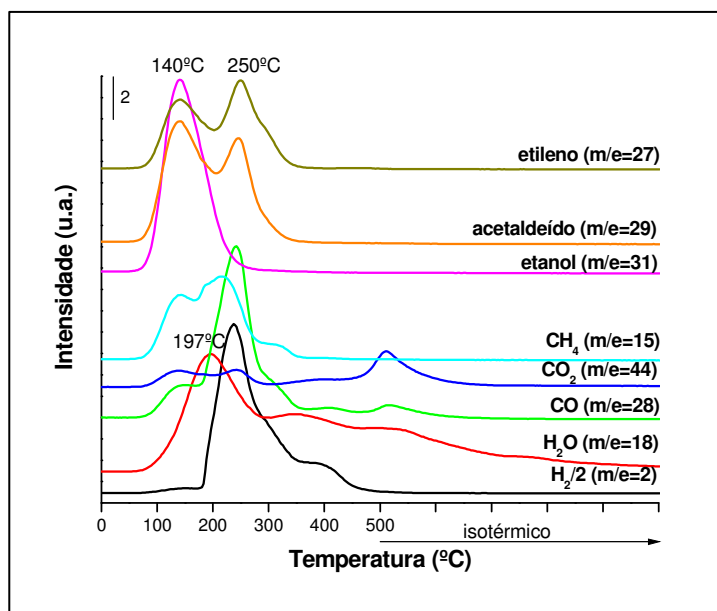


Figura 5.19: Perfil de TPD de etanol do catalisador Pd/ZS (N).

Uma outra observação foi em relação à presença de dois picos de acetaldeído nos perfis dos catalisadores, enquanto somente um pico de dessorção deste produto foi detectado na zirconia sulfatada (em baixa temperatura). Este resultado indica que as espécies de paládio contribuem na formação de acetaldeído através da desidrogenação do etanol o que justifica também a grande intensidade de H₂ dessorvido. Quanto a maior formação de CH₄, CO e H₂ em relação ao perfil de TPD da ZS, pode-se atribuir ao favorecimento do paládio na decomposição do álcool (reação 5.5). Observou-se, ainda, um pico de dessorção do sinal m/e=44 em torno de 500°C no perfil dos catalisadores. Nesta temperatura não houve dessorção de etanol e, portanto, o sinal m/e=44 não é fragmento da massa m/e=31, sendo atribuído à formação de CO₂.

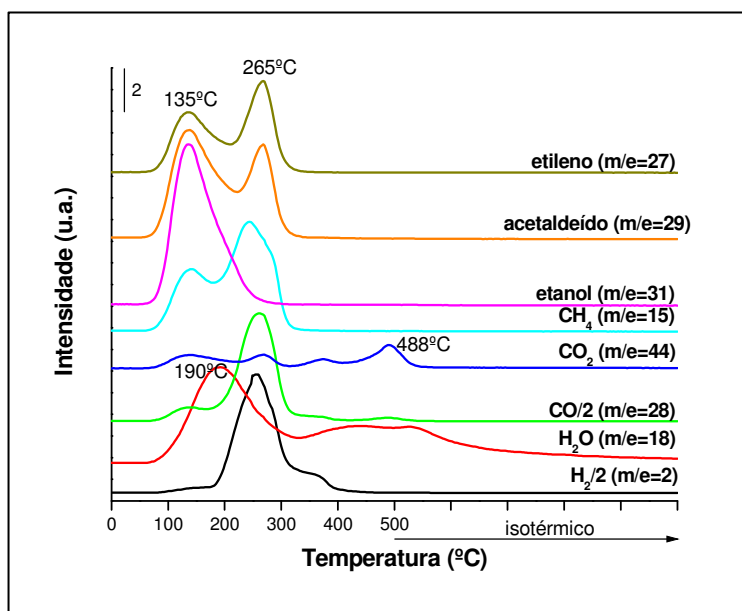


Figura 5.20: Perfil de TPD de etanol do catalisador Pd/ZS (Cl).

A Figura 5.21 apresenta o perfil de dessorção de etanol do suporte AS. Este suporte parece ter um comportamento similar ao observado com a zirconia sulfatada. No entanto, é importante ressaltar alguns dos aspectos notados no perfil de TPD da alumina sulfatada que a diferencia da zirconia sulfatada. De modo análogo a zirconia sulfatada, o suporte AS mostrou a dessorção do etanol fracamente adsorvido em baixas temperaturas (152°C), o qual foi acompanhado da formação de etileno, acetaldeído, CH₄, CO e H₂ devido às reações de desidratação, desidrogenação e decomposição do álcool. Faz-se uma ressalva quanto à decomposição do álcool, ou seja, embora esta reação possa estar ocorrendo, a semelhança entre os picos de dessorção dos sinais

$m/e=28$ e 27 indicam a formação de etileno e também do sinal $m/e=15$ que pode caracterizar o CH_3 que acompanha a dessorção da massa $m/e=31$ (etanol). Em temperaturas mais elevadas, com máximo em 293°C destaca-se a dessorção de etileno. Os perfis de dessorção destes produtos foram semelhantes na forma aos observados na zirconia sulfatada, porém foi notada uma maior capacidade da alumina sulfatada em adsorver o álcool, como pode ser visto pela maior intensidade das massas dessorvidas. Foi observado no perfil da AS a formação de um ombro após o pico de dessorção do acetaldeído a 152°C .

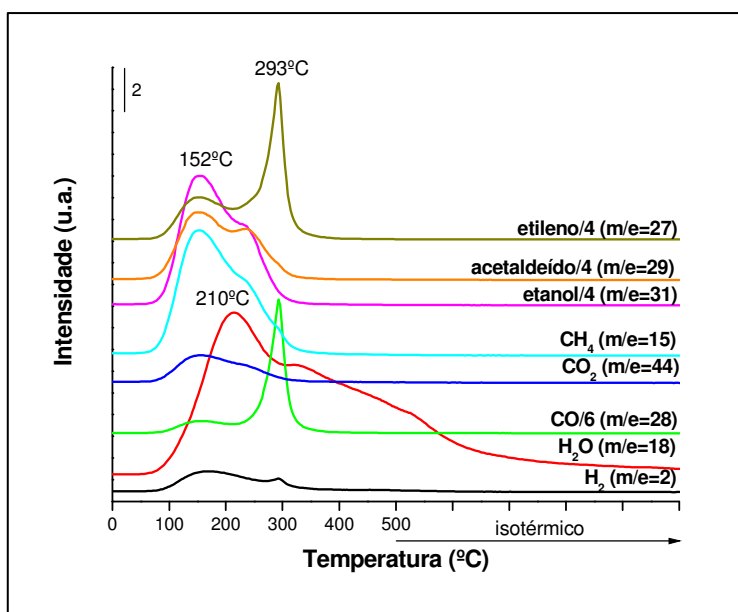


Figura 5.21: Perfil de TPD de etanol do suporte AS.

O perfil de TPD do catalisador Pd/AS (N) pode ser visto na Figura 5.22. Esta amostra apresentou um pico máximo de dessorção de etanol em 139°C . Simultaneamente, houve a formação de etileno, acetaldeído, CH_4 , CO e H_2 . A adição do paládio na alumina sulfatada ocasionou um deslocamento para a temperatura de 258°C do segundo pico de formação de etileno ($\sim 293^\circ\text{C}$ na AS), o qual foi também menos intenso comparado ao suporte, talvez devido à ocupação de parte dos sítios ácidos pelas espécies de paládio, os quais seriam responsáveis pela desidratação do etanol. A análise de infravermelho de piridina sugeriu a existência de diferentes sítios ácidos de Lewis sobre o suporte AS. A adição de paládio na AS favorece a decomposição do álcool formando, principalmente, metano e hidrogênio. Já a formação de acetaldeído foi semelhante à observada na AS. Na Figura 5.23 visualiza-se o perfil de TPD de etanol do

catalisador preparado pelo precursor de cloreto. O comportamento do catalisador Pd/AS (Cl) foi semelhante ao do Pd/AS (N), no entanto, destaca-se a maior intensidade dos sinais que caracterizam o metano e CO. As espécies presentes na amostra Pd/AS (Cl) influenciam mais na decomposição do etanol em relação ao catalisador Pd/AS (N). Assim como nos catalisadores Pd/ZS, a formação de CO₂ foi verificada em temperaturas elevadas (> 400°C) nos perfis das amostras Pd/AS.

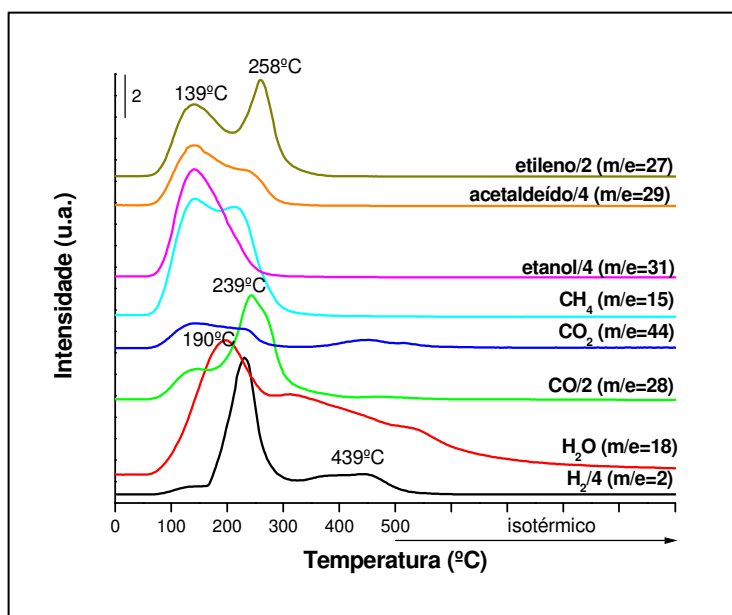


Figura 5.22: Perfil de TPD de etanol do catalisador Pd/AS (N).

CORDI e FALCONER [89] investigaram a dessorção de etanol sobre uma alumina e um catalisador Pd/alumina. A desidratação do etanol a etileno e água foi à reação predominante observada no TPD após adsorção do etanol sobre a alumina. Simultaneamente, houve a desidrogenação do etanol formando acetaldeído e H₂. Porém, três vezes mais hidrogênio foi dessorvido do que acetaldeído. Os autores [89] sugeriram que o acetaldeído restante permaneceu, provavelmente, na superfície onde pode reagir, posteriormente, desidrogenando e gerando espécies de carbono. Uma pequena quantidade de CO₂ foi dessorvida acima de 530°C, devido possivelmente à decomposição do acetato. Já sobre o catalisador de paládio, os principais produtos identificados foram CO, CH₄ e H₂. Uma pequena quantidade de etanol foi desidratada a etileno e desidrogenada a acetaldeído, na mesma temperatura.

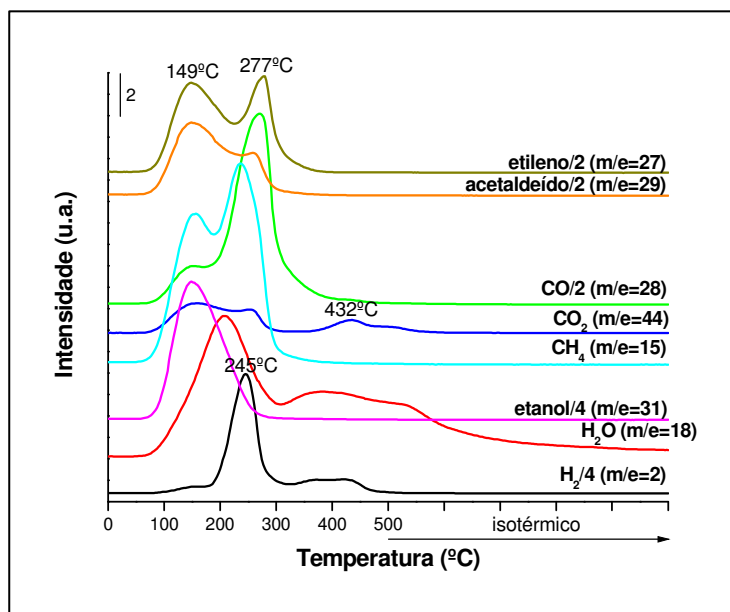


Figura 5.23: Perfil de TPD de etanol do catalisador Pd/AS (Cl).

Um resultado semelhante foi observado por MELLO [1], onde uma alumina submetida à técnica de TPD de etanol foi altamente seletiva na desidratação do etanol a etileno. A adição do Pd nesta alumina proporcionou a formação dos produtos devido à decomposição e desidrogenação do etanol. O autor [1] sugeriu que parte das espécies etóxi adsorvidas na alumina migraram para os sítios de paládio, onde sofreram decomposição, gerando CO, CH₄ e H₂, enquanto uma outra fração reagiria formando espécies mais estáveis, provavelmente acetato, as quais seriam intermediárias da formação de acetaldeído. Além disto, as espécies acetato, produzidas a partir da decomposição do etanol nos sítios de Pd e que permanecem adsorvidas, poderiam ser os precursores da formação de CO e CO₂ que foram observadas em regiões de maiores temperaturas. Acima de 450°C, estas espécies poderiam sofrer decomposição e/ou reagirem com as hidroxilas do suporte, conforme as reações 5.8 e 5.9.



Sendo: C_{acet.} - espécies de acetato adsorvidas.

De acordo com a literatura [1, 89] a formação de CO₂ e H₂ nos catalisadores Pd/ZS e Pd/AS pode estar relacionada as espécies adsorvidas que sofrem decomposição

e/ou reagem com as hidroxilas do suporte. Uma maior quantidade de produtos devido à decomposição do etanol em presença do paládio foi obtida no trabalho atual, como relatado por CORDI e FALCONER [89] e MELLO [1].

O perfil de dessorção de etanol da zirconia sulfatada tetragonal e do catalisador Pd/ZSt (N) são mostrados nas Figuras 5.24 e 5.25, respectivamente. O perfil da ZSt foi semelhante ao da zirconia sulfatada com misturas de fases cristalinas monoclinica e tetragonal (Figura 5.18). A principal diferença entre estes suportes foi o deslocamento de aproximadamente 40°C para região de menor temperatura dos produtos formados no segundo pico de dessorção na ZSt.

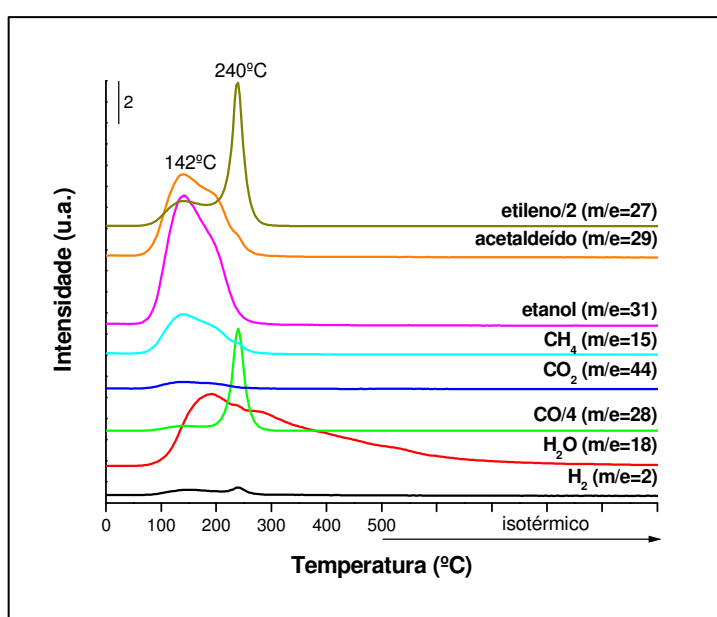


Figura 5.24: Perfil de TPD de etanol do suporte ZSt.

A adição do metal ao suporte ZSt favoreceu a reação de decomposição do álcool como pode ser observado na maior intensidade dos picos de metano e hidrogênio. Além disso, sobre o catalisador Pd/ZSt (N) foi notada a formação de acetaldeído a somente 133°C, enquanto a amostra Pd/ZS (N) apresentou dois picos de dessorção de acetaldeído localizados a 140 e 250°C. A intensa dessorção de H₂ na amostra Pd/ZS (N) em comparação a Pd/ZSt (N) é, então, relacionada a maior capacidade de desidrogenação do etanol do primeiro catalisador. A dessorção de CO₂ acima de 400°C foi atribuída à decomposição de espécies mais estáveis que permanecem adsorvidas na superfície do catalisador.

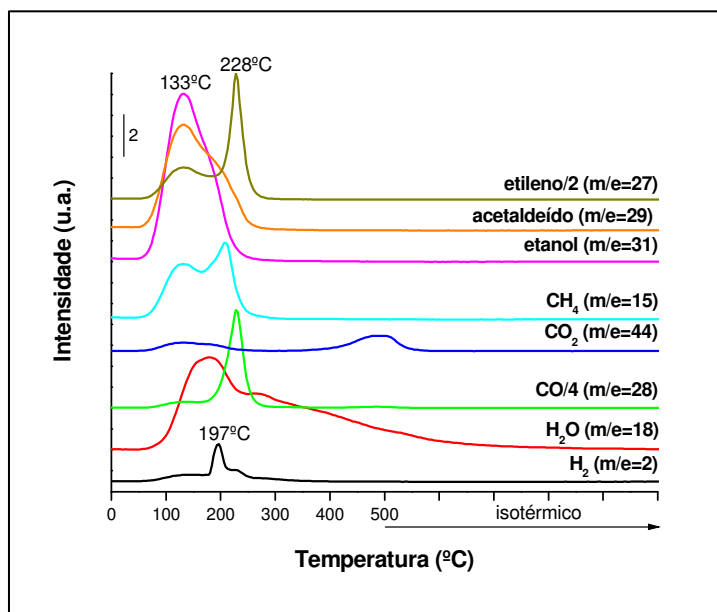


Figura 5.25: Perfil de TPD de etanol do catalisador Pd/ZSt (N).

5.8.2. Reação Superficial a Temperatura Programada de Etanol adsorvido sob fluxo de NO (TPSR-Etanol/NO)

As análises de TPSR foram realizadas para poder determinar, de maneira mais fundamental, se há competição, adsorção seletiva e reação dos compostos utilizados nos sítios ativos dos catalisadores estudados. A reação superficial a temperatura programada é uma análise bastante complexa devido à formação de diversos produtos que tem como consequência à fragmentação secundária dos sinais principais que os caracterizam. Há ainda o fato de não ser possível uma distinção entre os gases que apresentam sinais coincidentes, como exemplo, cita-se o sinal $m/e=28$ atribuído ao N_2 e CO, podendo também ser fragmento secundário do sinal $m/e=44$ que caracteriza, principalmente, os produtos N_2O e CO_2 . O sinal $m/e=28$ é ainda associado ao etileno. Para uma diferenciação entre os gases observados durante a análise seria necessária a utilização de moléculas marcadas. Portanto, este tópico foca o estudo dos catalisadores Pd/AS (N) e Pd/ZSt (N), os quais foram selecionados para o estudo da redução do NO com etanol.

A Figura 5.26 apresenta o perfil de TPSR da alumina sulfatada. Este perfil foi semelhante ao obtido na análise de TPD de etanol (Figura 5.21). Durante o TPSR não foi verificado consumo de NO. A análise de TPD de NO mostrou que a alumina

sulfatada adsorve reversivelmente grande quantidade dessa molécula em regiões de temperaturas compreendida entre 60 e 320°C e, também, em temperaturas mais elevadas (500°C). Observando a Figura 5.26 pode-se sugerir uma competição entre o NO e o etanol pelos sítios de adsorção da AS, pois foi verificada a dessorção de NO em torno de 50-300°C simultaneamente as reações de desidratação e desidrogenação do etanol previamente adsorvido no suporte. Em temperaturas mais elevadas, onde não há mais às reações do etanol, o consumo de NO não foi observado. Este resultado indica a ocupação dos sítios da alumina sulfatada pelas espécies geradas a partir das reações do álcool impedindo a adsorção da molécula de NO.

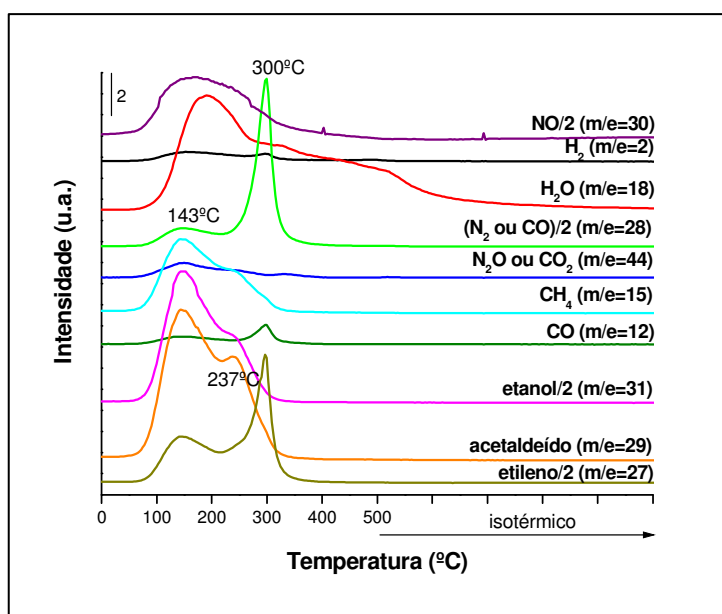


Figura 5.26: Perfil de TPSR-etalol/NO do suporte AS.

O perfil de TPSR do catalisador Pd/AS (N) é mostrado na Figura 5.27. Dividindo este perfil em regiões de baixas temperaturas (temperatura ambiente até aproximadamente 200°C) e altas temperaturas (de aproximadamente 200 até 500°C), nota-se a semelhança deste perfil com o TPD de etanol até aproximadamente 200°C. Nesta faixa de temperatura foram verificados os produtos etileno, acetaldeído, CH₄, CO e a dessorção de etanol, conforme o perfil de TPD. Em temperaturas superiores a 200°C o comportamento do catalisador durante o TPSR diferencia-se do TPD. Os produtos que caracterizam a decomposição do etanol, principalmente o CH₄, apresenta o perfil menos intenso comparado ao perfil de TPD de etanol. Notável foi o desaparecimento do perfil de TPSR da grande formação de H₂ observada durante a análise de TPD de etanol.

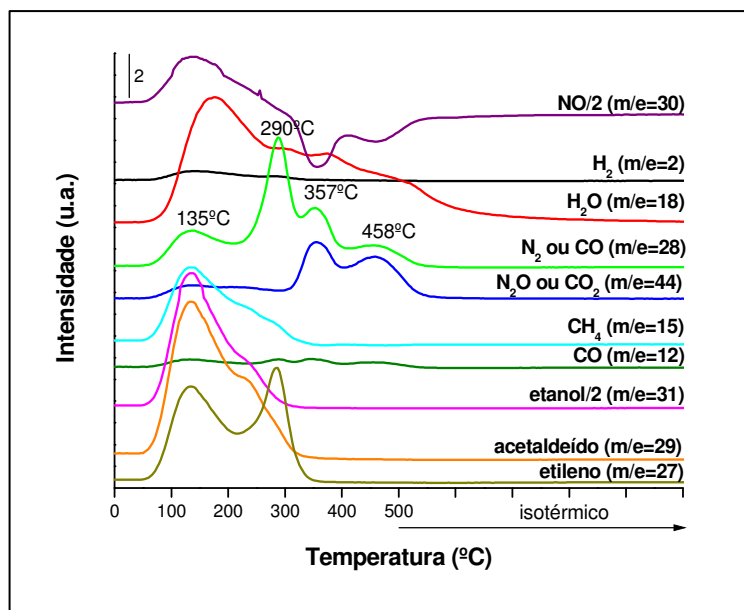


Figura 5.27: Perfil de TPSR-Etanol/NO do catalisador Pd/AS (N).

Em aproximadamente 357 e 458°C verificou-se um grande consumo de NO. Simultaneamente, foi detectado o aumento na intensidade dos sinais $m/e=44$ e 28 que caracterizam os produtos N_2O e/ou CO_2 e N_2 e/ou CO , respectivamente. Este resultado indica a reação do NO com as espécies de carbono intermediárias adsorvidas no suporte com a formação de CO ($m/e=28$ e 12) e/ou CO_2 ($m/e=44$, 28 e 12), além de N_2 ($m/e=28$) e/ou N_2O ($m/e=44$ e 30). A ausência de consumo de NO no perfil de TPSR da alumina sulfatada mostra que as espécies de paládio são responsáveis pela reação do NO com etanol.

A Figura 5.28 mostra o perfil de TPSR do suporte ZSt, o qual é similar ao observado durante o TPD de etanol. Ao longo da análise não foi verificado consumo de NO. Foi mostrado no TPD de NO que este suporte adsorve reversivelmente essa molécula, além de dissociar e rearranjar os átomos formando N_2O . Portanto, assim como verificado na alumina sulfatada, o etanol previamente adsorvido sobre este suporte reage formando espécies adsorvidas na superfície que impedem a adsorção do NO em temperaturas mais elevadas. Porém, o perfil de TPSR mostra a dessorção de NO entre 50-300°C simultaneamente a formação dos produtos devido às reações do álcool. Este resultado indica a competição do etanol e NO pelos sítios da ZSt.

O perfil de TPSR do catalisador Pd/ZSt (N) é apresentado na Figura 5.29. O comportamento deste catalisador foi semelhante ao observado com o Pd/AS (N). Logo

no início do aquecimento foram verificadas as reações de desidratação, desidrogenação e decomposição do álcool, conforme observado na análise de TPD de etanol. Já em regiões de temperaturas mais elevadas à decomposição do etanol formando CH_4 e CO foi menos intensa. Além disso, a dessorção de H_2 não foi observada. Este resultado é contrário ao verificado durante o TPD de etanol, onde houve o favorecimento da decomposição do etanol em presença do paládio. O consumo de NO durante o TPSR apresentou picos em 339 e 464°C acompanhado da formação de N_2 e/ou CO e N_2O e/ou CO_2 .

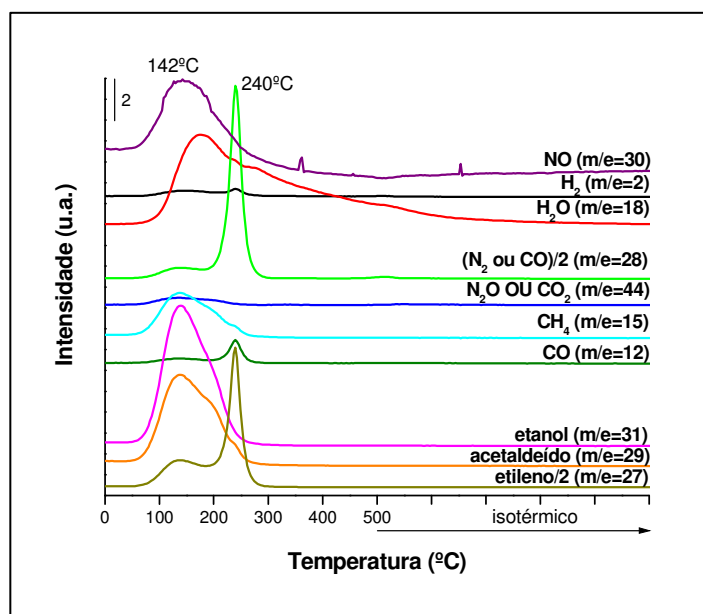


Figura 5.28: Perfil de TPSR-etanol/NO do suporte ZSt.

MELLO [1] verificou em um catalisador Pd/alumina apenas a dessorção de etanol em dois picos (117 e 227°C), durante o TPSR. Já o perfil de TPD de etanol deste catalisador mostrou a formação simultânea de CO , CH_4 e H_2 nestas temperaturas. Este resultado indicou que a presença do NO impediu o etanol, inicialmente adsorvido na alumina, em dissociar nas partículas de Pd [1]. O presente trabalho observou esse mesmo comportamento, pois o TPD de etanol das amostras estudadas mostrou o favorecimento da reação de decomposição do etanol com a introdução do paládio aos suportes AS e ZSt. Enquanto, o perfil de TPSR apresentou uma diminuição dos produtos resultantes dessa reação, além do desaparecimento do hidrogênio. McCABE e MITCHELL [90] observaram que o NO se adsorve preferencialmente no paládio em relação ao metanol e etanol, impedindo a reação destes.

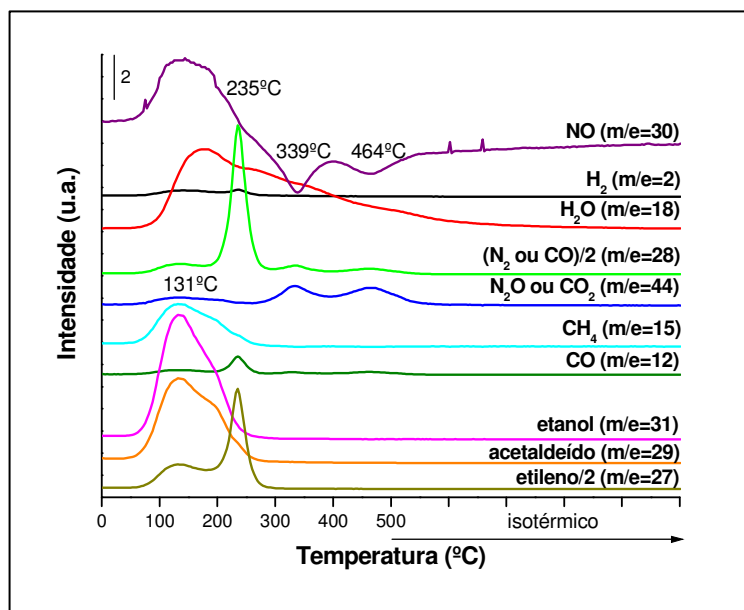


Figura 5.29: Perfil de TPSR-etanol/NO do catalisador Pd/ZSt (N).

Estes resultados sugerem que o etanol e o NO competem pelos mesmos sítios de adsorção nos suportes. Foi verificado no perfil de TPD de etanol que o Pd contribui na reação de decomposição do etanol formando CH_4 e H_2 , ou seja, o etanol adsorvido no suporte migra para as espécies de paládio onde se decompõe. No entanto, durante o TPSR o NO se adsorve preferencialmente nos sítios Pd e não há sítios disponíveis para o álcool se decompor formando CH_4 e H_2 , os quais foram menos intensos no perfil de TPSR em relação ao TPD. Pode-se dizer que os catalisadores Pd/AS (N) e Pd/ZSt (N) apresentaram comportamento semelhante nas análises de TPD de etanol e TPSR. No entanto, o paládio suportado na alumina sulfatada apresenta uma maior capacidade de adsorção de etanol comparada ao Pd/ZSt. Enquanto, o TPD de NO mostrou a maior adsorção dessa molécula no catalisador Pd/ZSt (N).

5.8.3. Análises de DRIFTS (Infravermelho em célula de Refletância Difusa)

É importante comentar que não foram encontradas na literatura pesquisas que citassem análises de infravermelho com adsorção de etanol em catalisadores sulfatados. Porém, a literatura [91, 92] mostra alguns estudos de infravermelho que caracterizaram a região dos grupos sulfatos em amostras ZS e Pd/ZS e que foram usados como referência. HOLMGREEN *et al.* [91] observaram em amostras sulfatadas bandas compreendidas na região de 1400-1000 cm^{-1} , as quais são características das espécies sulfato. Um catalisador Pd/ZS mostrou uma ampla banda centrada em torno de 1195 cm^{-1} que foi atribuída aos íons SO_4^{2-} e ao modo de estiramento simétrico O=S=O das espécies $(\text{Zr})_2\text{SO}_2$ [93, 94]. Bandas próximas a 1386 e 1370 cm^{-1} são associadas ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{s=O}}$ da zirconia sulfatada [94] e ao modo $\nu_{\text{s=O}}$ das espécies $(\text{ZrO})_3\text{S=O}$ na superfície ou ao estiramento assimétrico O=S=O da espécie $(\text{ZrO})_2\text{SO}_2$ [93], respectivamente. Enquanto, frequências vibracionais em 1045 e 1033 cm^{-1} são relacionadas ao modo de estiramento $\nu_{\text{s-o}}$ das espécies sulfato na superfície [93].

LI *et al.* [92] atribuíram ao grupo de bandas entre 1300 e 1450 cm^{-1} as vibrações do estiramento S=O dos grupos sulfato. Já bandas em 900-1150 cm^{-1} foram relacionadas às vibrações das ligações S-O de todas as espécies sulfato ligadas à superfície da zirconia. Os grupos hidroxilas presentes na zirconia sulfatada foram, também, identificados por LI *et al.* [92]. Uma banda na frequência de aproximadamente 3760 cm^{-1} foi atribuída aos grupos OH terminais coordenados na superfície da ZrO_2 . Uma outra banda em menor frequência (~3580 cm^{-1}) foi relacionada aos grupos OH (*bridging*), os quais são bi- ou tricoordenados na superfície da zirconia. Enquanto, uma multiplicidade de pequenas bandas na região de 3800-3500 cm^{-1} foi relacionada à heterogeneidade da superfície. E duas duplas de bandas em 3740 e 3710 cm^{-1} e 3760 e 3775 cm^{-1} foram associadas aos grupos OH terminal tetragonal e OH terminal monoclinico, respectivamente.

5.8.3.1. Adsorção de Etanol seguido de Fluxo de NO

As frequências vibracionais das espécies intermediárias formadas na superfície dos catalisadores Pd/AS (N) e Pd/ZSt (N), após a adsorção de etanol a temperatura ambiente e posterior fluxo de NO com o aumento da temperatura para 150, 250 e

350°C, são mostradas nos espectros de DRIFTS das Figuras 5.30 e 5.31, respectivamente. Os espectros foram divididos em três regiões compreendidas entre 2100-900 cm^{-1} (região 1), 3050-2600 cm^{-1} (região 2) e 4000-3300 cm^{-1} (região 3). No apêndice do Capítulo 8 é apresentada a Tabela 8.1 com as frequências vibracionais das espécies geradas em diferentes amostras e condições de formação que serviram de referência na identificação das bandas detectadas no presente trabalho.

Os espectros nomeados pelas letras (a), (b) e (c) da Figura 5.30 são relativos às espécies formadas pela adsorção do etanol no catalisador Pd/AS (N) e são inicialmente analisados. A região 1 destes espectros ((a), (b) e (c)) apresentou bandas em 1585, 1448, 1359 (banda negativa), 1246 e 993 cm^{-1} . As bandas observadas na região 2 situam-se em 2974, 2929, 2898 e 2875 cm^{-1} e a terceira região apresentou uma ampla banda negativa com picos mais acentuados em 3768 e 3733 cm^{-1} .

Com base na Tabela 8.1 do apêndice são realizadas as atribuições das frequências vibracionais observadas nos espectros da Figura 5.30. As espécies formadas no catalisador Pd/AS (N) devido adsorção do etanol (espectros (a)-(c)) na região 1 podem ser relacionadas ao etanol adsorvido (993 cm^{-1}), a espécie formato (1246 cm^{-1}), a formação de etóxi e/ou acetato (1448 cm^{-1}) e acetato (1585 cm^{-1}). Enquanto, a banda negativa em 1359 cm^{-1} evidencia que algumas das espécies produzidas estão localizadas nas vizinhanças dos ânions sulfato [95]. Na região 2 (espectros (a), (b) e (c)) todas as bandas detectadas são atribuídas a formação de espécies etóxi. Enquanto, a região 3 compreende a faixa de número de onda característica dos grupos hidroxilas e mostra a interação destes com o álcool.

Os espectros (d)-(l) foram adquiridos com o aumento de temperatura e passagem de fluxo de NO pela câmara contendo a amostra. Verifica-se na região 2 dos espectros que nestas condições inicia-se uma diminuição na intensidade das espécies etóxi até o desaparecimento a 350°C. Observa-se com o aumento da temperatura que as bandas negativas atribuídas a interação do etanol com as hidroxilas (região 3) e com os grupos sulfato (região 1) diminuem. Enquanto, na região 1 há o deslocamento da banda em 993 cm^{-1} tornando-se mais ampla e agora centrada a 1023 cm^{-1} (espectros (h)-(l)), indicando a formação de espécies acetato e nitrato. As outras frequências vibracionais da região 1, inicialmente em presença apenas de etanol, centradas em 1585 e 1448 cm^{-1} (acetato e etóxi) deslocam-se para 1564 e 1460 cm^{-1} , respectivamente, além de aumentarem na intensidade e extensão (espectros (h)-(l)). Nestas frequências em 1564 e 1460 cm^{-1} há uma sobreposição de bandas que podem caracterizar tanto espécies nitrato quanto

acetato. Foi observado a 350°C (espectro (k)) uma banda ampla centrada em 1780 cm^{-1} , a qual segundo a literatura [96] é devido ao NO catiônico adsorvido no $\text{Pd}^{\delta+}$.

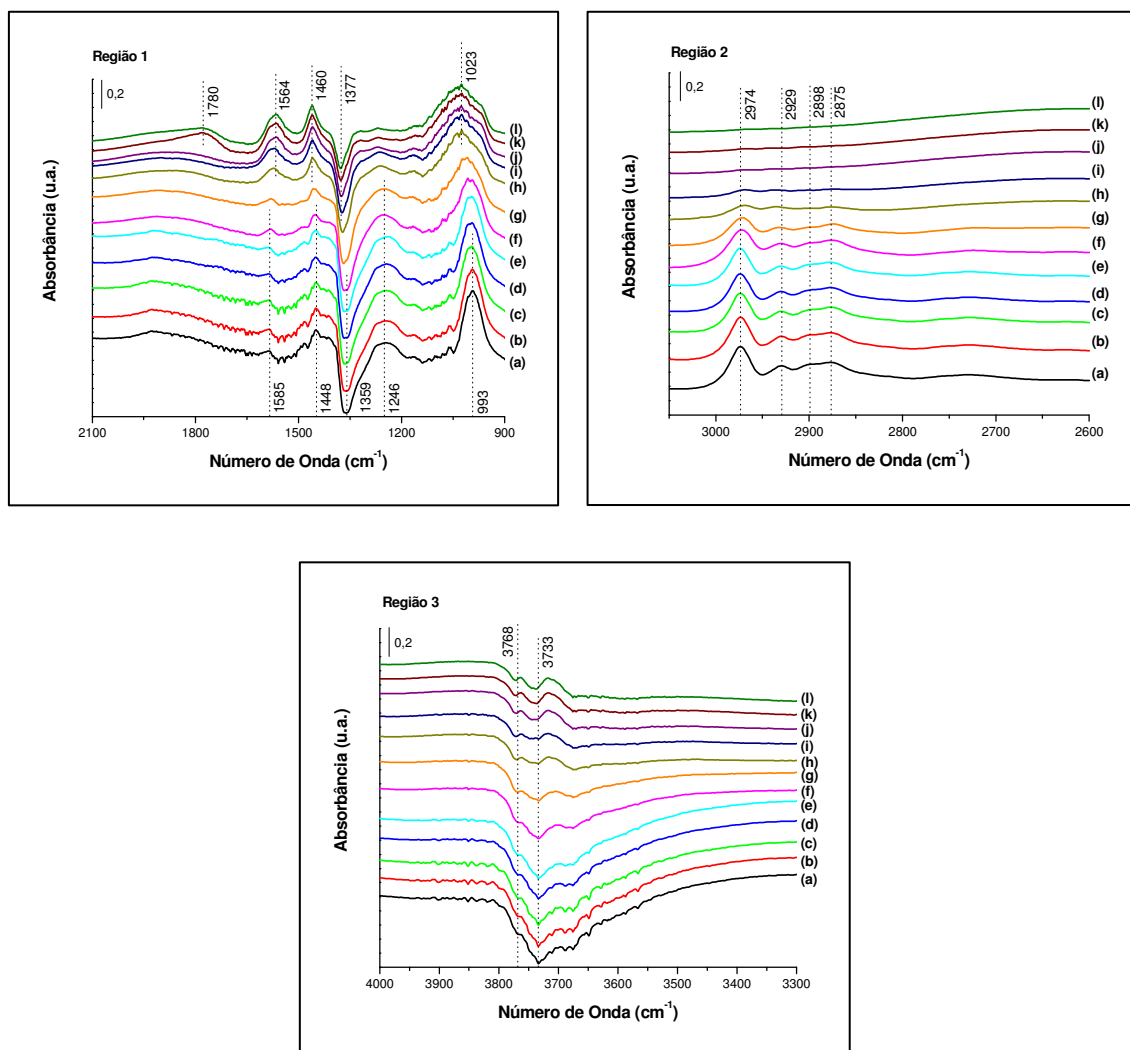


Figura 5.30: Espectros de DRIFTS do catalisador Pd/AS (N). Onde: (a) fluxo de etanol a temperatura ambiente (30 min), (b) câmara fechada à temperatura ambiente (5 min), (c) fluxo de He a temperatura ambiente (5 min), (d) fluxo de NO a temperatura ambiente (5 min), (e) câmara fechada à temperatura ambiente (5 min), (f) câmara fechada a 150°C (5 min), (g) fluxo de NO a 150°C (5 min), (h) câmara fechada a 250°C (5 min), (i) fluxo de NO a 250°C (5 min), (j) câmara fechada a 350°C (5 min), (k) fluxo de NO a 350°C (35 min) e (l) fluxo He a 350°C (5 min).

Em resumo, foi observado que o catalisador Pd/AS (N) adsorve o etanol formando espécies etóxi e acetato adsorvidas e sob fluxo de NO com o aumento da temperatura estas espécies reagem formando acetato e nitrato. Houve, também, o

aparecimento de bandas de fraca intensidade a 2238 e 2210 cm^{-1} (não mostradas) somente nos espectros das condições de 150 e 250°C com câmara fechada ((f) e (h), respectivamente). Estas bandas são atribuídas à presença de N_2O [32, 69, 95].

A Figura 5.31 apresenta os espectros de DRIFTS de etanol adsorvido sob fluxo de NO do catalisador Pd/ZSt (N). Na região 1 foram observadas nos espectros (a) e (b) as bandas relacionadas as espécies formadas em presença de etanol situadas em aproximadamente 1479, 1450, 1394 (banda negativa), 1342, 1261, 1163 e 1035 cm^{-1} (banda negativa). A presença de NO e aumento da temperatura geram as modificações que podem ser visualizadas nos espectros (c)-(k) da Figura 5.31. As bandas 1261 e 1163 cm^{-1} diminuem até desaparecerem. As bandas negativas em 1035 e 1394 cm^{-1} também, diminuem e a segunda desloca-se para 1406 cm^{-1} . Enquanto, as bandas em 1525, 1450 e 1342 cm^{-1} aumentam. Observa-se ainda uma ampla banda centrada em 1832 cm^{-1} nos espectros sob fluxo de NO a 250°C (espectro (h)) e bem mais intensa a 350°C (espectro (j)).

A região 2 da Figura 5.31, apresentou bandas nos espectros (a) e (b), após a adsorção de etanol, localizadas em 2977, 2933, 2904 e 2881 cm^{-1} . Sob fluxo de NO e elevação da temperatura, as absorbâncias em 2904 e 2881 cm^{-1} diminuem e desaparecem. A banda em 2933 cm^{-1} , além de diminuir se desloca para 2939 cm^{-1} até a temperatura de 150°C (espectro (f)) e logo após desaparece. Já a banda, inicialmente (espectros (a)-(b)) em 2977 cm^{-1} , diminui e desloca-se para 2983 cm^{-1} até a temperatura de 250°C (espectro (g)) e desaparece nas próximas condições de análise. A região das hidroxilas (região 3) apresentou bandas negativas a 3755 e 3652 cm^{-1} devido a interação com o etanol. E sob fluxo de NO com aumento de temperatura a banda localizada em 3652 cm^{-1} diminui, enquanto a banda em maior número de onda se mantém.

As atribuições das bandas observadas no catalisador Pd/ZSt (N), após a adsorção de etanol (espectros (a)-(b)), mostrou a formação de espécies etóxi adsorvidas ao suporte na região 2 (2977, 2933, 2904 e 2881 cm^{-1}). A região 1 é complexa devido a sobreposição de bandas podendo caracterizar espécies etóxi (1163 cm^{-1}), etóxi e/ou acetato (1479, 1450 cm^{-1}), acetato (1342, 1035 cm^{-1}) e etanol adsorvido em sítios ácidos de Lewis (1261 cm^{-1}). Sob fluxo de NO e aumento de temperatura, as espécies etóxi da região 2 tendem a desaparecer, enquanto na região 1 há o aumento da intensidade das bandas 1450, 1342 cm^{-1} que caracterizam a formação de acetato e, também, nitrato (1342 cm^{-1}) e surge uma larga banda a 1525 cm^{-1} atribuída a nitrato e/ou carbonato. Foi, ainda, detectada uma ampla banda em 1832 cm^{-1} (espectros (h) e (j)) relacionada ao CO

adsorvido em partículas de Pd. Os espectros (g) e (i) nas condições de 250 e 350°C, respectivamente, apresentaram duas bandas centradas em 2362 e 2322 cm^{-1} (não mostradas) que são atribuídas ao CO_2 [69, 92, 97].

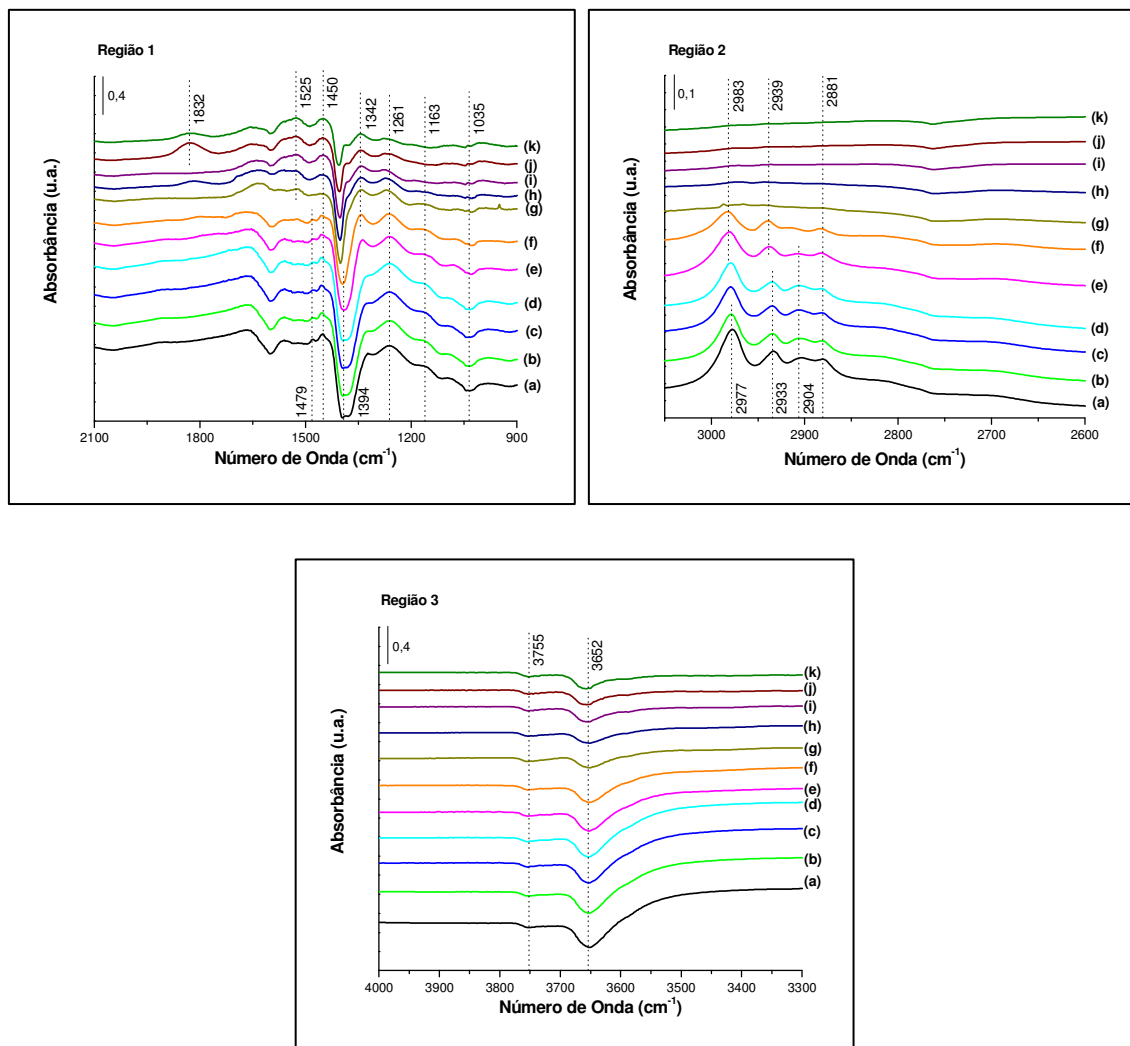


Figura 5.31: Espectros de DRIFTS do catalisador Pd/ZSt (N). Onde: (a) fluxo de etanol a temperatura ambiente (30 min), (b) fluxo de He a temperatura ambiente (5 min), (c) fluxo de NO a temperatura ambiente (5 min), (d) câmara fechada à temperatura ambiente (5 min), (e) câmara fechada a 150°C (5 min), (f) fluxo de NO a 150°C (5 min), (g) câmara fechada a 250°C (5 min), (h) fluxo de NO a 250°C (5 min), (i) câmara fechada a 350°C (5 min), (j) fluxo de NO a 350°C (35 min) e (k) fluxo He a 350°C (5 min).

A comparação das Figuras 5.30 e 5.31 mostra que o catalisador Pd/AS (N) possui maior capacidade de adsorção do que o Pd/ZSt (N). As espécies etóxi adsorvidas na região 2 não apresentaram diferenças, mas a região 1 destes catalisadores são bem

distintas. Foi significativa a banda em 993-1023 cm^{-1} na superfície do catalisador suportado em alumina caracterizando a formação de acetato devido ao etanol adsorvido e/ou nitrato (sob fluxo de NO), enquanto nos espectros da zirconia sulfatada não há espécies adsorvidas nesta região. Destaca-se, ainda, que no catalisador Pd/AS (N) houve a formação de N_2O , enquanto no Pd/ZSt (N) foi verificado CO e CO_2 .

5.8.3.2. *Reação NO + Etanol em Três Etapas*

Nestas análises de DRIFTS a mesma amostra foi submetida a três etapas de testes, as quais foram: etapa A – fluxo de NO/etanol, etapa B – fluxo de NO/etanol seguido de fluxo de O_2 e etapa C – fluxo de NO/etanol/ O_2 . Os espectros de cada etapa foram divididos e são constituídos pela região 1 com número de onda na faixa de 1800-1000 cm^{-1} , região 2 de 4000-3200 cm^{-1} e 2500-1800 cm^{-1} e região 3 de 3200-2500 cm^{-1} .

A Figura 5.32 apresenta os espectros de DRIFTS do catalisador Pd/AS (N) sob o fluxo de NO + etanol (etapa A). A região 1 apresentou bandas centradas em 1655, 1575, 1464, 1371 (banda negativa) e 1294 cm^{-1} . A região 2 mostrou as bandas negativas mais acentuadas em 3766 e 3726 cm^{-1} devido a interação das hidroxilas do suporte com o NO e/ou etanol, além das bandas em 2316, 2233, 2206 e 1874 cm^{-1} . E as frequências vibracionais em 3016, 2974, 2935-2941 e 2879 cm^{-1} foram observadas na região 3.

Sob fluxo de NO/etanol há uma grande quantidade de espécies na região 1 e, conseqüentemente, a sobreposição de bandas dificulta a atribuição exata dos intermediários da reação. No entanto, sugere-se para as bandas que mais se destacam a formação de nitrato e/ou acetato (1464, 1575 e 1655 cm^{-1}), etóxi e/ou nitrito e nitrato (1294 cm^{-1}). A intensa banda negativa é característica da formação de espécies adsorvidas nas proximidades dos grupos sulfatos [95]. É importante uma comparação da região 1 sob fluxo simultâneo de NO + etanol com o espectro anteriormente analisado onde apenas o etanol foi inicialmente adsorvido (Figura 5.30, região 1 espectros (a), (b) e (c)). Em presença somente de etanol houve uma intensa banda em 993-1023 cm^{-1} atribuída ao etanol adsorvido, não sendo verificada sob o fluxo simultâneo de NO/etanol. Esta observação indica que o NO se adsorve preferencialmente ao etanol nesta região. Além disso, foi notada a ausência das bandas intensas em 1575 e 1464 cm^{-1} no espectro de etanol (Figura 5.30), as quais foram observadas sob o fluxo NO + etanol

(Figura 5.32). Este fato indica a formação de espécies nitrato e acetato sob fluxo simultâneo NO + etanol.

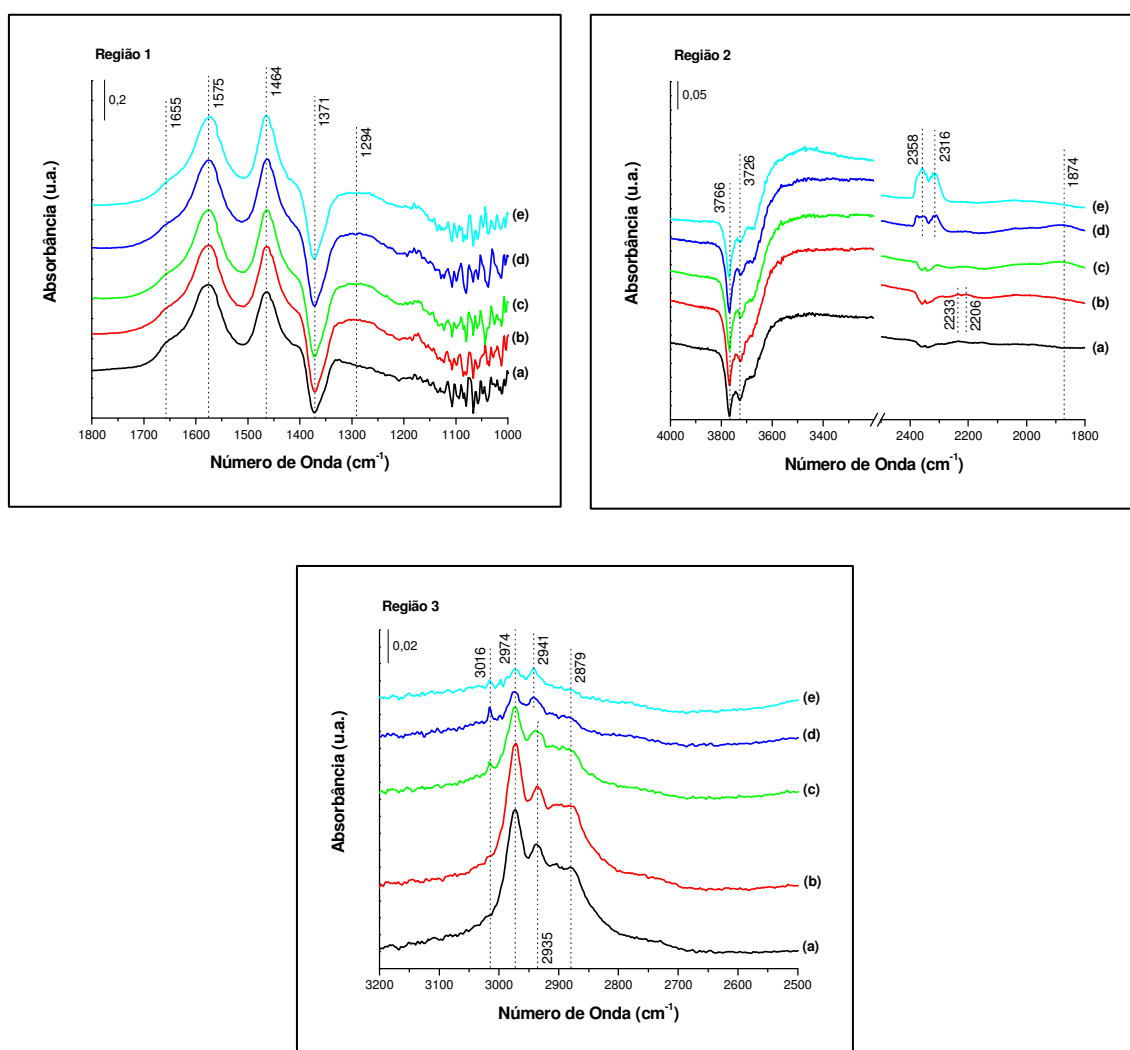


Figura 5.32: Espectros de DRIFTS do catalisador Pd/AS (N). Etapa A: (a) fluxo de NO + etanol a 320°C (5 min), (b) fluxo de NO + Etanol a 320°C (30 min), (c) câmara fechada a 320°C (5 min), (d) câmara fechada a 320°C (15 min), (e) câmara fechada a 320°C (30 min).

A região 2 mostra que com o aumento do tempo de reação há a formação de CO₂ (2358 cm⁻¹), além da banda de fraca intensidade característica de N₂O em 2233 cm⁻¹ (somente no espectro (b) e quase imperceptível na escala em que a figura se apresenta). Foi também observada uma banda de fraca intensidade e ampla com 5 e 15 minutos de reação centrada em 1874 cm⁻¹, que segundo a literatura é associada ao modo ν(N-O) das espécies N₂O₃ [95]. Na região 3 observa-se as bandas atribuídas as espécies etóxi (2974,

2935-2941 e 2879 cm^{-1}), as quais diminuem com o tempo de reação e há o surgimento de um pico em 3016 cm^{-1} devido a formação de metano gasoso [96]. A formação de metano gasoso não foi observada no espectro da Figura 5.30 (etanol adsorvido sob fluxo de NO).

A Figura 5.33 apresenta os espectros de DRIFTS do catalisador Pd/AS (N) na etapa B da análise. Na região 1 destaca-se as bandas associadas a formação de nitrato e/ou acetato (1464, 1577 e 1655 cm^{-1}) e etóxi e/ou nitrito e nitrato (1296 cm^{-1}) conseqüentes do fluxo de NO/etanol (espectro (f)). A admissão de O_2 ocasiona o desaparecimento da banda em 1296 cm^{-1} (nitrito e nitrato) e aumenta a intensidade do ombro em 1655 cm^{-1} (nitrato e/ou acetato). Há o aparecimento no espectro (l), de uma ampla banda centrada em 1753 cm^{-1} . Bandas próximas a esta frequência são atribuídas ao NO adsorvido em Pd metálico (1743 cm^{-1}) [15] e ao modo $\nu_{\text{as}}(\text{N-O})$ das espécies N_2O_4 [95]. No entanto, descarta-se a hipótese do Pd metálico, pois o catalisador está sob fluxo de O_2 , sendo associada à formação de N_2O_4 .

A região 2 mostra as bandas de interação das espécies com as hidroxilas do suporte e observa-se que não houve formação de CO_2 . No espectro (f) (fluxo de NO/etanol) foi observada a banda em 2237 cm^{-1} atribuída ao modo $\nu(\text{N-N})$ do N_2O e, então desaparece nas próximas condições analisadas [95]. A fraca banda em aproximadamente 2044 cm^{-1} observada somente sob o fluxo NO/etanol (espectro (f)) não foi identificada. Na região 3 observa-se a diminuição das espécies etóxi e o desaparecimento do metano gasoso devido o fluxo de He (espectro (g)). Com a câmara fechada sob atmosfera de O_2 há o aumento da banda em 2937 cm^{-1} , enquanto as outras frequências vibracionais das espécies adsorvidas nesta região diminuem.

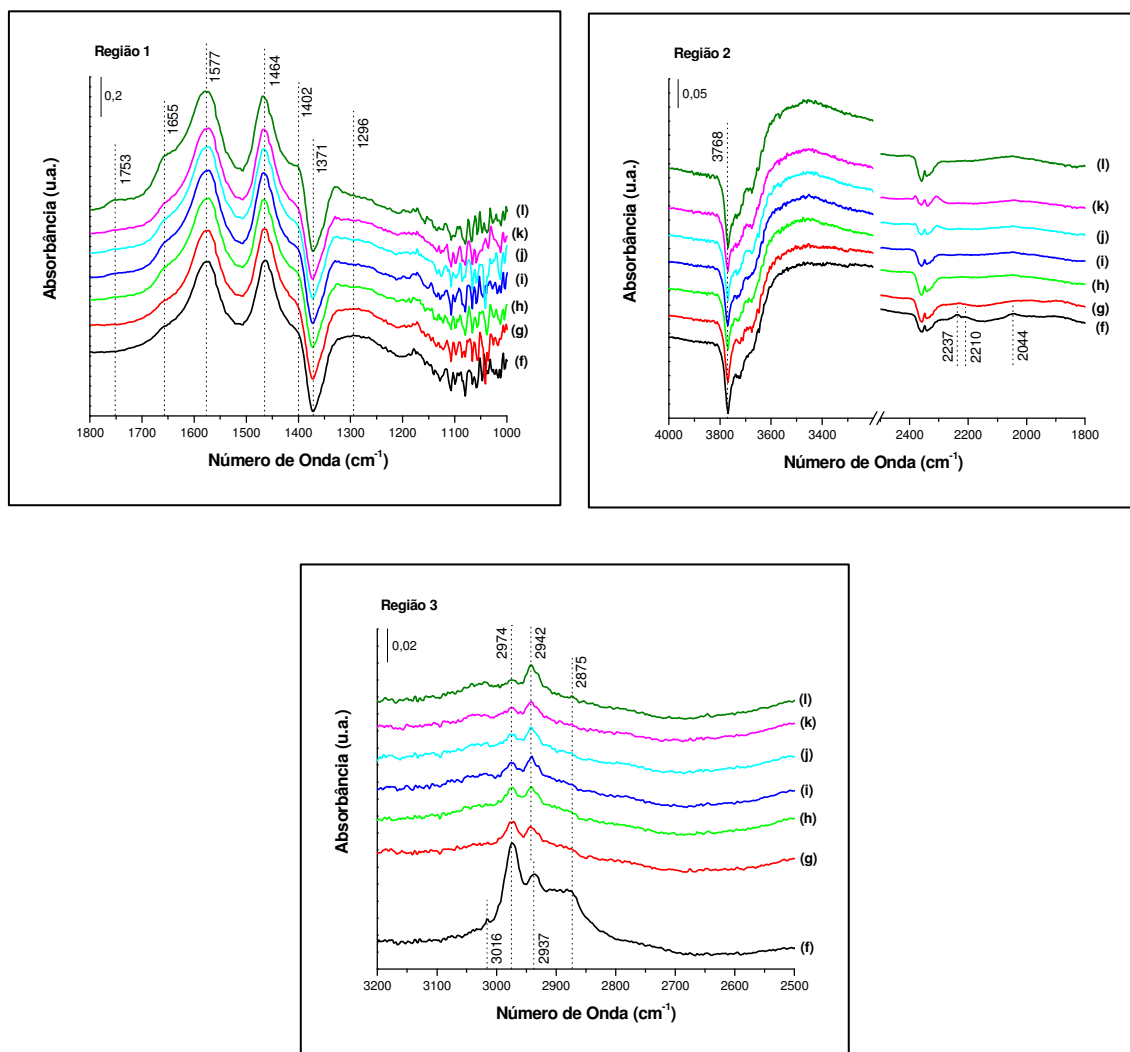


Figura 5.33: Espectros de DRIFTS do catalisador Pd/AS (N). Etapa B: (f) fluxo de NO + etanol a 320°C (5 min), (g) fluxo de He a 320°C (5 min), (h) fluxo de O₂ a 320°C (1 min), (i) câmara fechada a 320°C (5 min), (j) câmara fechada a 320°C (15 min), (k) câmara fechada a 320°C (30 min), (l) fluxo de O₂ a 320°C (5 min).

A Figura 5.34 mostra os espectros de DRIFTS em que os três reagentes foram simultaneamente admitidos sobre a amostra (Etapa C). Na região 1 verifica-se bandas devido a formação de nitrato e/ou acetato (1467, 1581 e 1656 cm⁻¹). Observa-se que na presença de O₂ a banda em 1656 cm⁻¹ destaca-se comparada ao fluxo NO/etanol (etapa A). A espécie etóxi e/ou nitrito e nitrato (1296 cm⁻¹) observada sob fluxo de NO/etanol, desaparece quando o O₂ é presente. Uma banda ampla observada em 1743 cm⁻¹ é atribuída às espécies N₂O₄ [95]. A região 2 mostra a banda característica do CO₂ com 30 minutos de reação. E na região 3 observa-se que em presença de O₂ destaca-se a

formação de espécies com frequência vibracional em 2941 cm^{-1} atribuída ao modo $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ [53]. Isto é oposto ao observado na ausência de O_2 , onde as espécies adsorvidas apresentavam bandas em 2974 cm^{-1} atribuída ao modo $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ [53]. Foi, também, observada a banda característica da formação de metano em aproximadamente 3018 cm^{-1} .

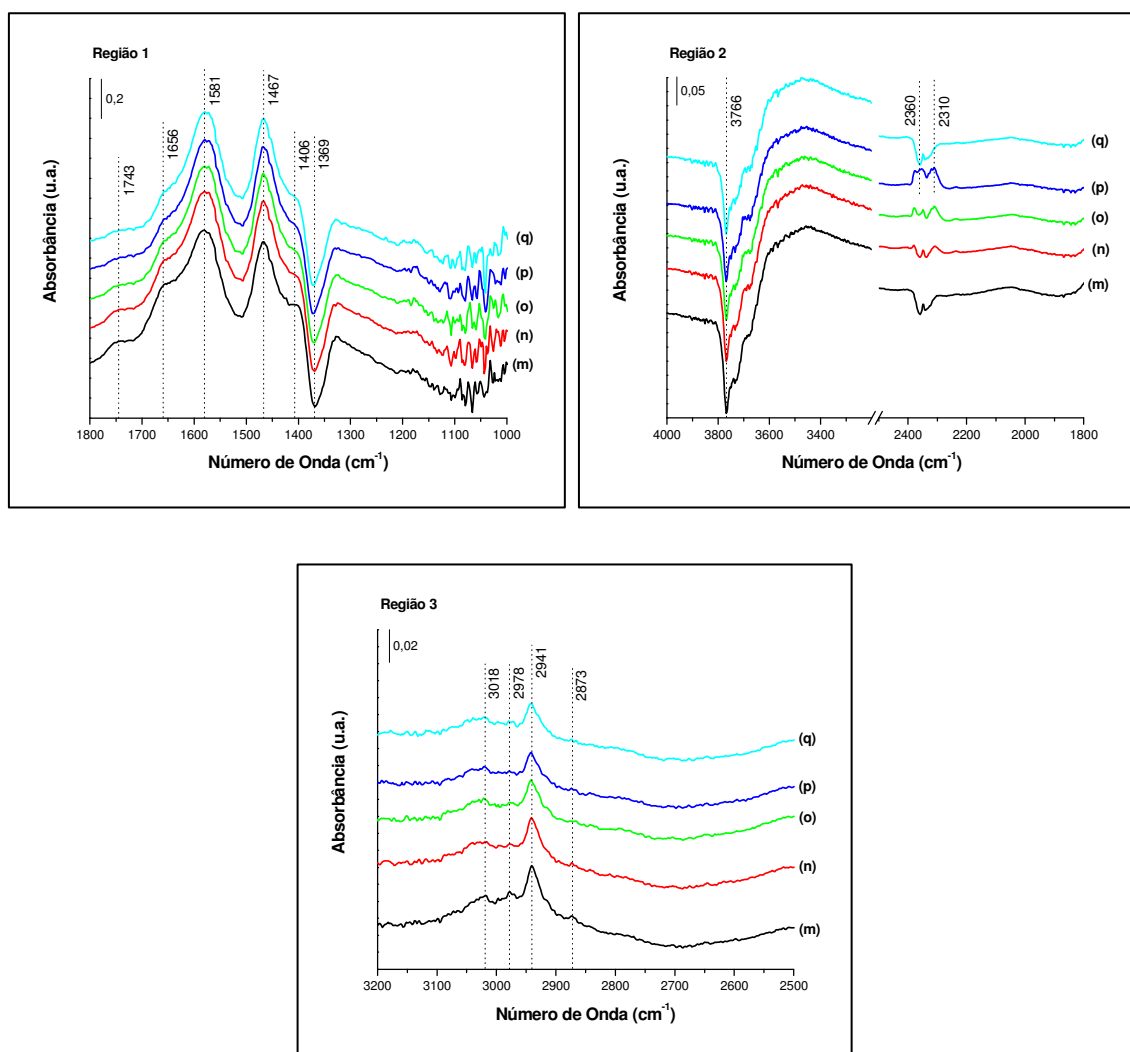


Figura 5.34: Espectros de DRIFTS do catalisador Pd/AS (N). Etapa C: (m) fluxo de NO + etanol + O_2 a 320°C (5 min), (n) câmara fechada a 320°C (5 min), (o) câmara fechada a 320°C (15 min), (p) câmara fechada a 320°C (30 min), (q) fluxo de He a 320°C (10 min).

Os espectros de DRIFTS da reação sob fluxo de NO/etanol (Etapa A) do catalisador Pd/ZSt (N) são mostrados na Figura 5.35. Na região 1 observa-se as bandas em 1656, 1540, 1454, 1402 (banda negativa) e uma ampla banda centrada em 1307 cm^{-1} .

A frequência em 1656 cm^{-1} encontra-se somente nos espectros (b) e (c) e então desaparece com o tempo de reação. Esta frequência pode relacionar-se à formação de acetato em presença de etanol [1], porém nas proximidades desta região há também a formação de nitrato quando o NO é presente [95]. A literatura aponta para bandas em torno de 1658 e 1662 cm^{-1} a formação de espécies superficiais ou intermediários de aldeídos [98]. Foi sugerido para as análises de TPD de etanol que parte das espécies etóxi adsorvidas reagem formando espécies mais estáveis, provavelmente acetato, as quais seriam intermediárias da formação de acetaldeído. A banda em 1540 cm^{-1} diminuiu sutilmente com o aumento do tempo de reação para 30 minutos e caracteriza as espécies acetato e/ou carbonato formadas pela oxidação das espécies etóxi [99], podendo, ainda, ser associada às espécies formato [53]. Na região centrada em 1454 cm^{-1} há também uma sobreposição de bandas relacionadas à adsorção de acetato e etóxi. A banda negativa em 1402 cm^{-1} já é conhecida devido a formação de espécies adsorvidas na superfície localizadas nas proximidades dos grupos sulfato [95] e a ampla banda centrada em 1307 cm^{-1} é, também, de complexa atribuição, pois compreende uma região onde há sobreposição de espécies carbonato, acetato e/ou etóxi.

A região 2 mostra a interação das hidroxilas com as espécies presentes e após 30 minutos de reação surge a banda em 2239 cm^{-1} devido a formação de N_2O [96]. Na região 3 encontram-se as frequências de vibração das espécies etóxi em 2983 , 2941 cm^{-1} e menos intensas em 2883 e 2820 cm^{-1} . Além das espécies etóxi há uma intensa banda negativa mais acentuada a 2752 cm^{-1} . Esta banda não foi verificada nos espectros da Figura 5.30, onde o etanol foi inicialmente adsorvido e após seguiu-se o fluxo de NO. Espectros de infravermelho em zirconia sulfatada com esta característica não foram encontrados na literatura para uma possível identificação desta banda.

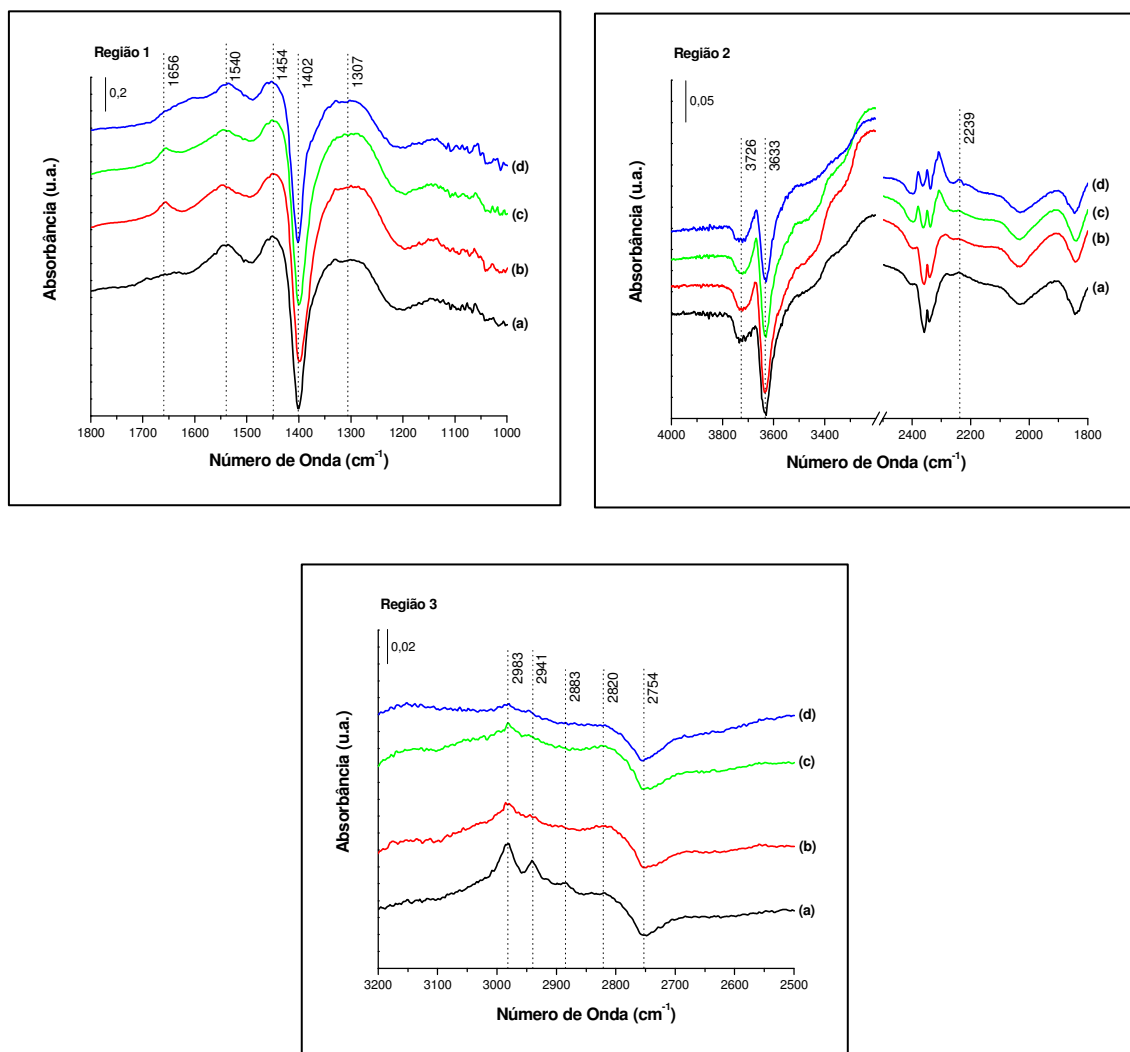


Figura 5.35: Espectros de DRIFTS do catalisador Pd/ZSt (N). Etapa A: (a) fluxo de NO + etanol a 320°C (30 min), (b) câmara fechada a 320°C (5 min), (c) câmara fechada a 320°C (15 min), (d) câmara fechada a 320°C (30 min).

A Etapa B, adsorção das espécies formadas sob fluxo de NO/etanol seguida de fluxo de O₂, é mostrada na Figura 5.36. Observa-se nos espectros da região 1 bandas semelhantes as observadas na respectiva região da Etapa A que indicam a formação de acetato e/ou nitrato (1656 cm⁻¹). No entanto, a formação destas espécies é favorecida na presença de O₂ comparadas às espécies da Figura 5.35 onde desaparecem com o tempo de reação e na presença de somente NO/etanol. Há também a banda em 1535 cm⁻¹ que não sofre alterações durante a análise e são associadas às espécies acetato, carbonato e/ou formato. A adsorção das espécies intermediárias acetato e etóxi estão em 1456 cm⁻¹, além da banda centrada em 1331 cm⁻¹ devido às espécies carbonato, acetato e/ou etóxi.

Na região 2 não foi detectada a formação de qualquer espécie, o contrário foi verificado na Etapa A (NO/etanol) onde se observou a produção de N_2O . A região 3 foi semelhante a Etapa A com a diminuição das bandas referentes as espécies etóxi (2885, 2939 e 2983 cm^{-1}).

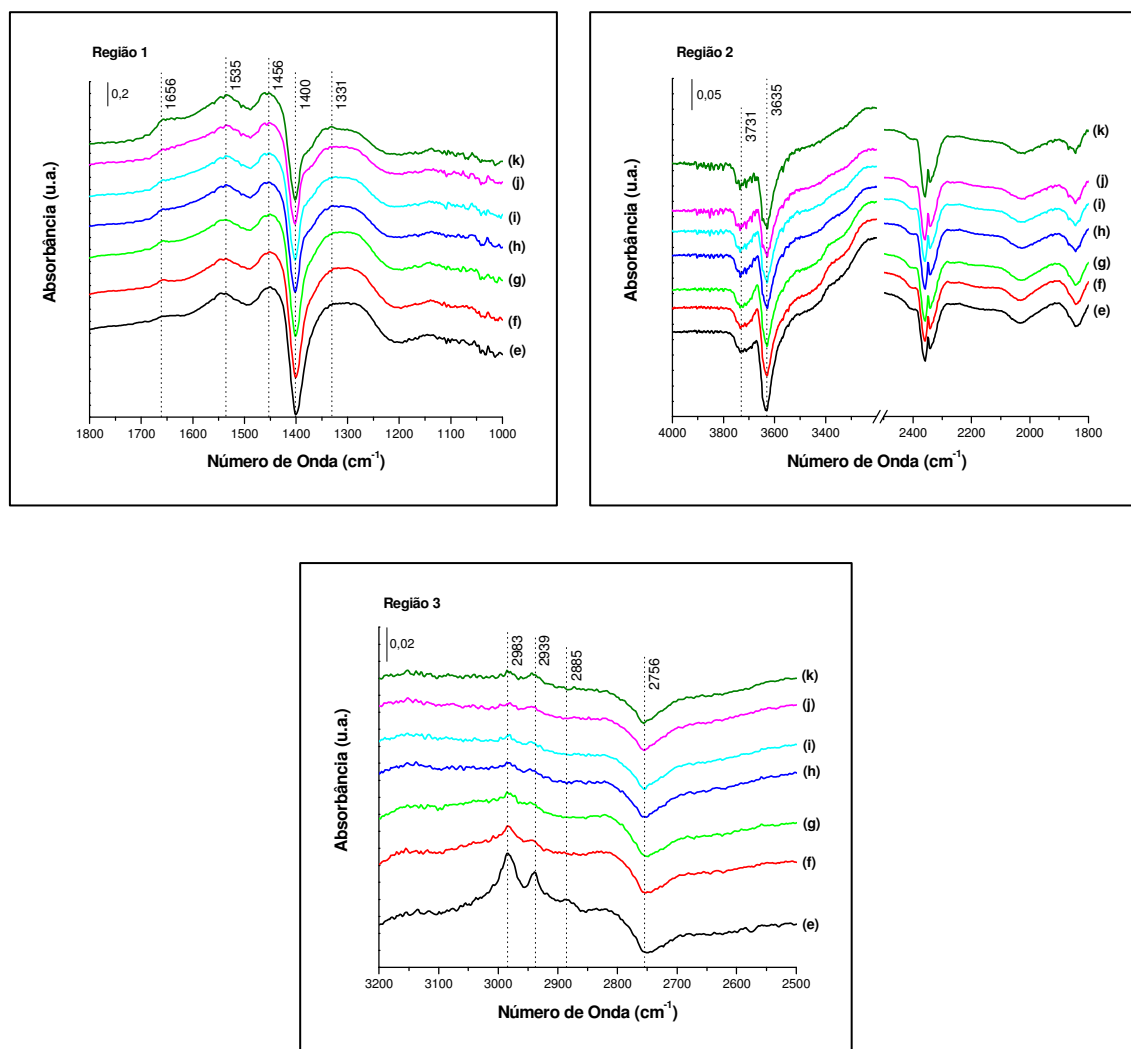


Figura 5.36: Espectros de DRIFTS do catalisador Pd/ZSt (N). Etapa B: (e) fluxo de NO + etanol a 320°C (5 min), (f) fluxo de He a 320°C (5 min), (g) fluxo de O_2 a 320°C (1 min), (h) câmara fechada a 320°C (5 min), (i) câmara fechada a 320°C (15 min), (j) câmara fechada a 320°C (30 min), (k) fluxo de O_2 a 320°C (5 min).

Os espectros de DRIFTS da Etapa C, a qual foi realizada sob fluxo da mistura NO + etanol + O_2 , podem ser visualizados na Figura 5.37. Na região 1 observam-se as bandas centradas em 1656, 1537 e 1456 cm^{-1} atribuídas as espécies acetato e/ou nitrato; acetato, carbonato e/ou formato e etóxi, respectivamente. A ampla banda nas Etapas A e

B centrada em 1300 cm^{-1} torna-se mais resolvida na Etapa C apresentando a frequência vibracional em 1332 cm^{-1} e então caracterizando mais as espécies acetato e carbonato [53, 100, 101].

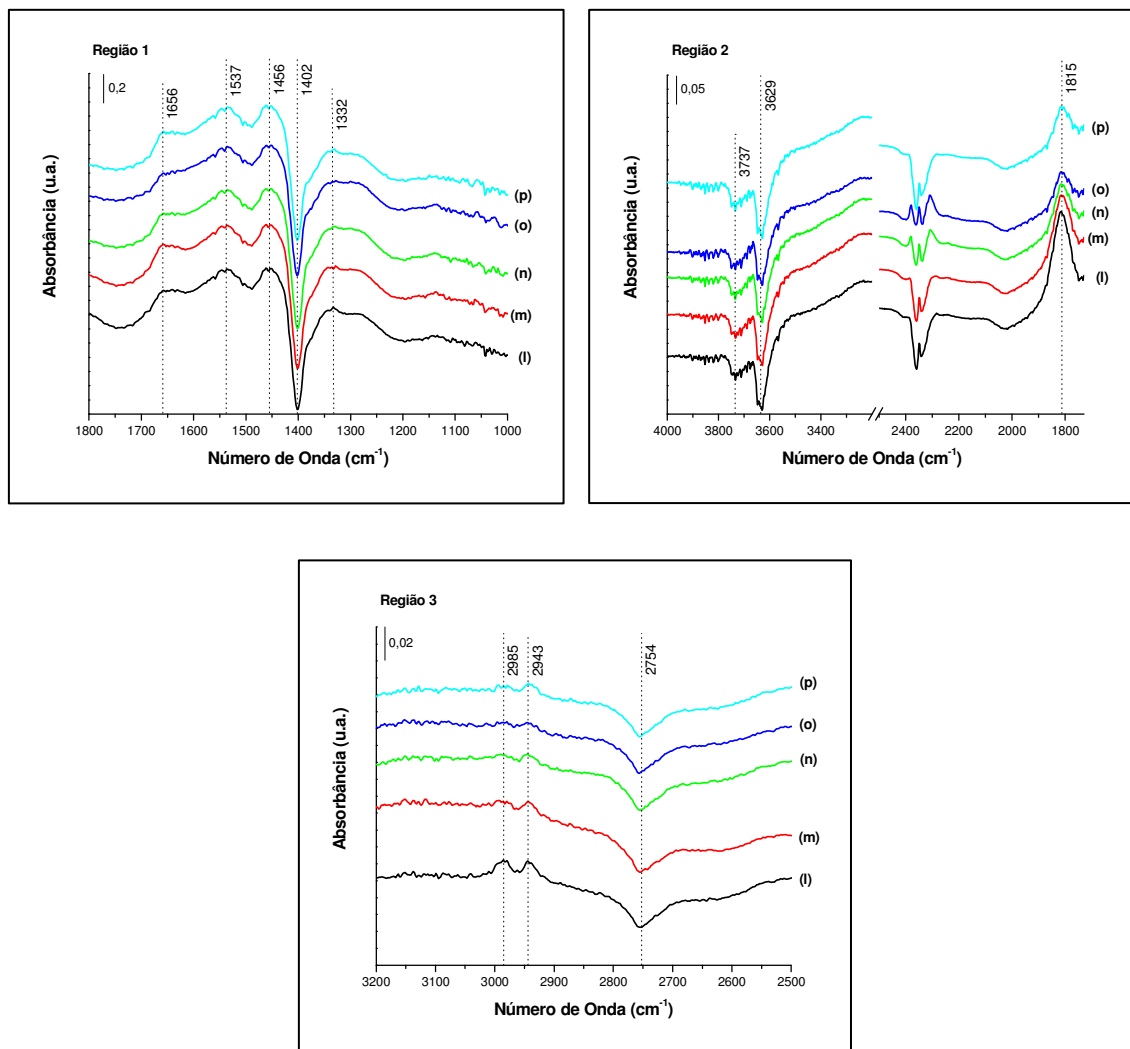


Figura 5.37: Espectros de DRIFTS do catalisador Pd/ZSt (N). Etapa C: (l) fluxo de NO + etanol + O₂ a 320°C (5 min), (m) câmara fechada a 320°C (5 min), (n) câmara fechada a 320°C (15 min), (o) câmara fechada a 320°C (30 min), (p) fluxo de He a 320°C (10 min).

Na região 2 há a presença de uma banda em 1815 cm^{-1} , a qual não foi observada nas condições das análises anteriores. KANTCHEVA e CAYIRTEPE [97] observaram as bandas em 1863 e 1812 cm^{-1} sobre um catalisador Pd/*tungstated zirconia*, as quais foram atribuídas ao NO adsorvido nos sítios de Pd²⁺. A banda em 1812 cm^{-1} foi, especificamente, designada ao NO adsorvido nos sítios Pd²⁺ que apresentam somente

íons Zr^{4+} em sua segunda esfera de coordenação. Por analogia, atribuí-se a banda em 1815 cm^{-1} ao NO adsorvido nas espécies Pd^{2+} . Na região 3 observa-se as bandas características das espécies etóxi (2985 e 2943 cm^{-1}), porém na presença dos três reagentes simultaneamente há uma menor formação dessas espécies. Este resultado pode indicar que o etanol reage, prontamente, formando as espécies adsorvidas na região 1.

5.8.3.3. *Reação NO + Etanol + O₂*

Finalizando os estudos de DRIFTS uma nova amostra dos catalisadores Pd/AS (N) e Pd/ZSt (N) foram submetidas ao fluxo reacional NO + etanol + O₂. Este teste teve por objetivo verificar se após as Etapas A e B, do item anterior, permaneceram na superfície do catalisador espécies adsorvidas que pudessem influenciar na Etapa C. As Figuras 5.38 e 5.39 mostram os espectros de DRIFTS dos catalisadores Pd/AS (N) e Pd/ZSt (N), respectivamente.

Observa-se nas três regiões em que estão divididos os espectros da Figura 5.38 a semelhança com os espectros da Etapa C, mostrada na Figura 5.34. A região 1 apresentou as bandas relacionadas as espécies nitrato e/ou acetato (1467 , 1585 e 1660 cm^{-1}). Há uma banda centrada em 1743 cm^{-1} designada às espécies N₂O₄ e a frequência negativa em 1373 cm^{-1} característica dos grupos sulfato. Na região 2 nota-se o aumento da ampla banda negativa devido a interação das hidroxilas do suporte com as espécies presentes e também visualiza-se a formação de CO₂ (2358 e 2322 cm^{-1}). Na região 3 há, inicialmente, sob fluxo da mistura (espectro (a)) as bandas em 2906 e 3003 cm^{-1} , associadas ao etóxi e ao metano gasoso, respectivamente. A seguir nota-se que estas bandas deslocam-se para 2941 e 3022 cm^{-1} . No espectro (e), com maior tempo de exposição do catalisador sob fluxo, os espectros se assemelharam aos da Etapa C (Figura 5.34).

A comparação da análise na mistura NO + etanol + O₂ (Figura 5.38) com a reação NO + etanol (Figura 5.32) mostra que em presença de oxigênio há a formação das espécies N₂O₄. Já a banda em 1294 cm^{-1} relativa a nitritos ou etóxi desaparece na presença de O₂ e também não há formação de N₂O. O CO₂ foi verificado em ambas as condições analisadas. Na condição da mistura NO + etanol foi notada a adsorção mais intensa das espécies com bandas na frequência de 2974 cm^{-1} ($\nu_{as}(\text{CH}_2)$), além da

formação de metano gasoso. Enquanto, na carga NO + etanol + O₂ a banda das espécies formadas em 2941 cm⁻¹ atribuída ao modo ν_{as}(CH₃) é que se destacou e o metano desapareceu com o tempo de reação.

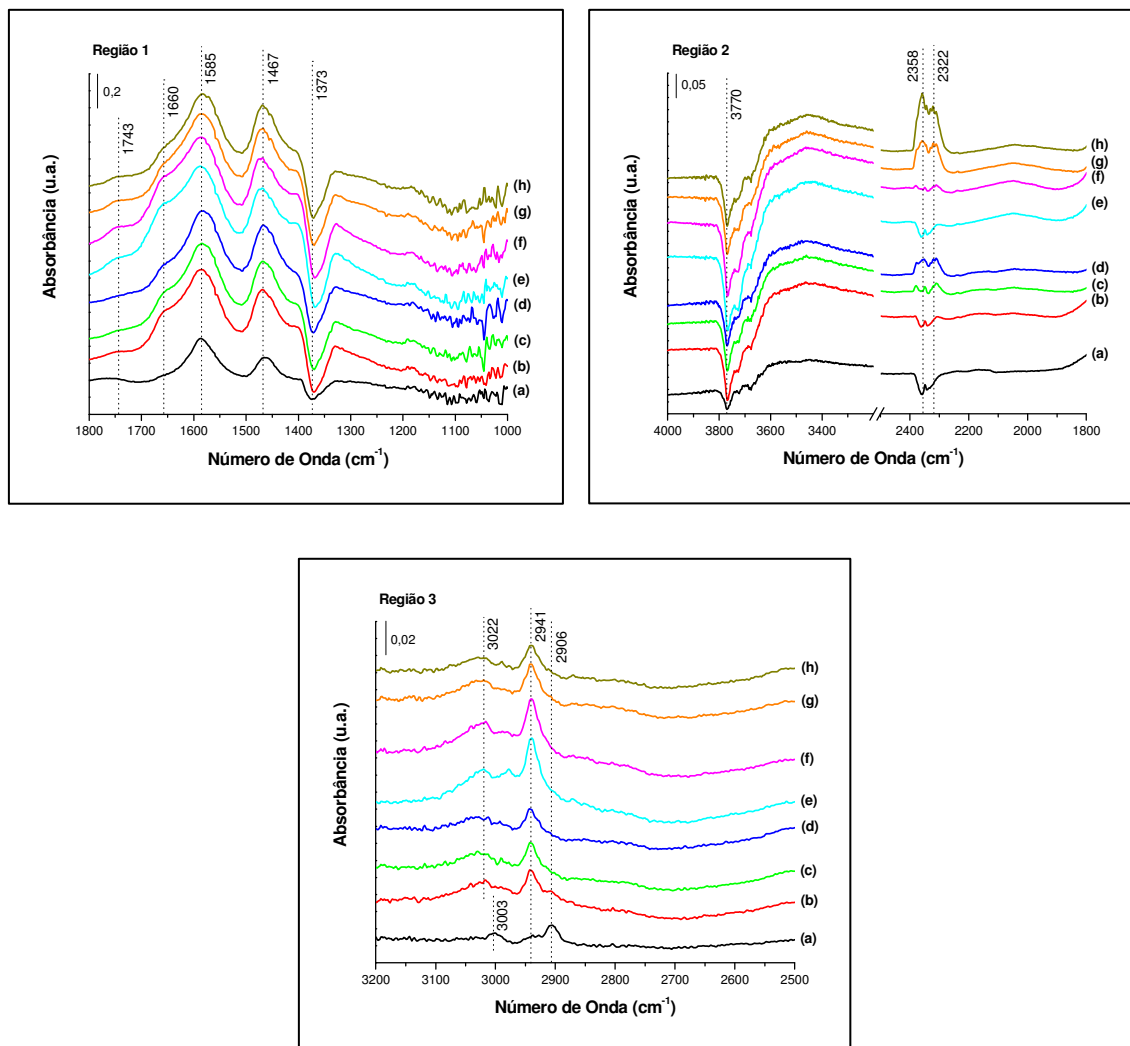


Figura 5.38: Espectros de DRIFTS do catalisador Pd/AS (N). Onde: (a) fluxo de NO + etanol + O₂ a 320°C (2 min), (b) câmara fechada a 320°C (5 min), (c) câmara fechada a 320°C (15 min), (d) câmara fechada a 320°C (30 min), (e) fluxo de NO + etanol + O₂ a 320°C (10 min), (f) câmara fechada a 320°C (5 min), (g) câmara fechada a 320°C (15 min), (h) câmara fechada a 320°C (30 min).

Na Figura 5.39 observa-se os espectros de DRIFTS do catalisador Pd/ZSt (N) na condição de reação NO + etanol + O₂. Este espectro foi similar ao da Etapa C apresentado na Figura 5.37, com formação de espécies acetato (1660, 1539 e 1346 cm⁻¹), nitrato (1660 cm⁻¹), carbonato (1452 e 1346 cm⁻¹), formato (1452 cm⁻¹) e etóxi (1452

cm^{-1}). Na região 2 observa-se a interação das hidroxilas com as espécies formadas, além da formação de N_2O em 2247 cm^{-1} e a formação da banda em $1826\text{-}1820 \text{ cm}^{-1}$, a qual diminui ao longo do tempo. Esta banda foi atribuída ao NO adsorvido nos sítios de Pd^{2+} [97]. A região 3 mostra a adsorção das espécies etóxi em 2985 e 2943 cm^{-1} , as quais foram fracas e diminuem com o tempo de reação. Há ainda, nesta região uma ampla e intensa banda centrada em 2756 cm^{-1} que não pode ser identificada.

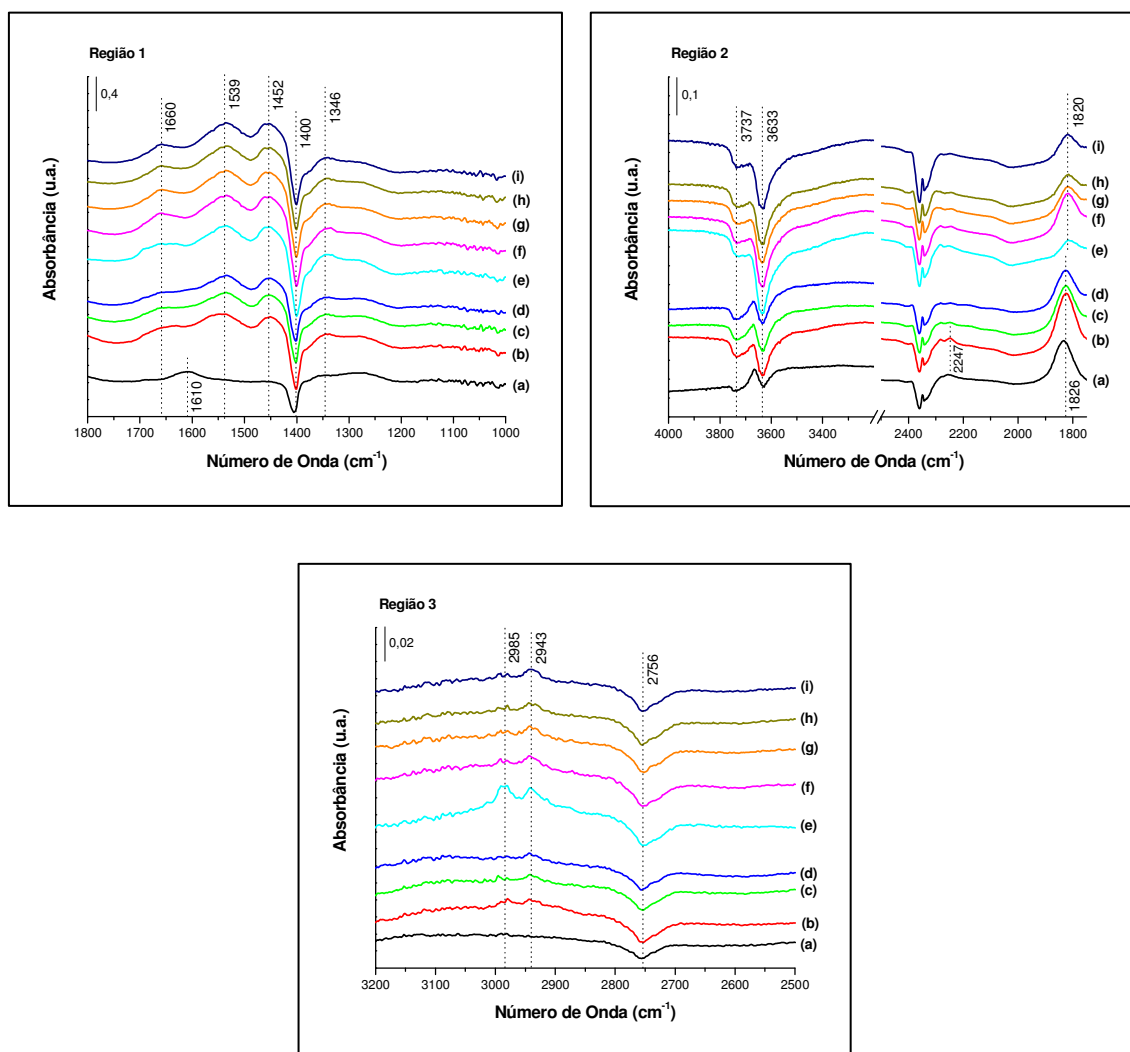


Figura 5.39: Espectros de DRIFTS do catalisador Pd/ZSt (N). Onde: (a) fluxo de NO + etanol + O_2 a 320°C (2 min), (b) câmara fechada a 320°C (5 min), (c) câmara fechada a 320°C (15 min), (d) câmara fechada a 320°C (30 min), (e) fluxo de NO + etanol + O_2 a 320°C (10 min), (f) câmara fechada a 320°C (5 min), (g) câmara fechada a 320°C (15 min), (h) câmara fechada a 320°C (30 min), (i) fluxo de He a 320°C (10 min).

A diferença significativa observada pela comparação entre as condições de NO + etanol e NO + etanol + O₂ foi em relação à banda relacionada com a adsorção do NO nos sítios Pd²⁺, na presença de oxigênio.

5.8.4. Testes Catalíticos

Este tópico apresenta os testes catalíticos cujos resultados mostram os níveis de atividade e de seletividade dos catalisadores preparados neste trabalho, em relação à redução de NO com etanol. Inicialmente, serão apresentados os resultados dos testes catalíticos da reação NO + etanol em condições redutora e, posteriormente, serão analisados os dados obtidos em presença de oxigênio na carga reagente.

5.8.4.1. Reação NO + Etanol – Condição Redutora

As Tabelas 5.10 e 5.11 exibem os resultados dos testes catalíticos das amostras Pd/ZS (N) e Pd/ZS (Cl), respectivamente, sob uma mistura reacional em condições redutoras composta de 0,6% NO + 0,4% etanol. Os resultados obtidos com os dois catalisadores foram semelhantes, mostrando que sob este fluxo reagente os diferentes precursores de paládio utilizados na impregnação do suporte ZS, aparentemente, não exerceram influência. Observam-se conversões de NO iguais a 20 e 16% para os catalisadores Pd/ZS (N) e Pd/ZS (Cl), respectivamente, na temperatura de 300°C. Com o aumento da temperatura da reação, verifica-se maiores conversões de NO, atingindo valores de aproximadamente 95-96% a 350°C. A conversão de etanol, também, foi maior quanto mais elevada a temperatura de reação, ou seja, conversões do álcool na faixa de 5-9% foi obtida a 250°C atingindo valores de 76-78% a 350°C. Verifica-se que a conversão de etanol na temperatura de 250°C foi devido a desidrogenação do álcool formando acetaldeído, pois não houve conversão de NO e nem a formação de outros produtos nesta temperatura (Tabelas 5.10 e 5.11). Quanto à seletividade as espécies de nitrogênio, nota-se que com o aumento da temperatura houve uma tendência para a formação de nitrogênio, enquanto a seletividade para N₂O diminuiu. Já entre os produtos contendo carbono foi verificada a formação de CO, CO₂, etileno, acetaldeído e CH₄. Observa-se, detalhadamente, que com o aumento da temperatura há uma queda na

formação de acetaldeído, enquanto a seletividade para o etileno é favorecida. Quanto ao CO₂, este se mantém constante na faixa de temperatura de 300-350°C e, nas temperaturas de 320 e 350°C houve uma pequena produção de CO e CH₄. De acordo com a estequiometria da reação (equação 5.10), pode ser observado nas Tabelas 5.10 e 5.11 que a conversão do álcool foi maior do que a necessária para a redução do NO em toda a faixa de temperatura estudada. Este fato indica que parte do etanol reage com o NO, o que pode ser justificado pela formação de N₂ e N₂O. E outra parte do etanol sofre decomposição e desidratação formando CH₄ e etileno, como verificado nas análises de TPSR.

Tabela 5.10: Conversão e seletividade do catalisador Pd/ZS (N) na reação NO + etanol em condição redutora.

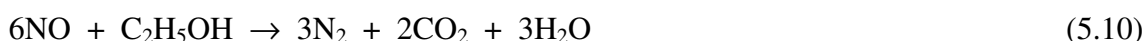
0,6% NO + 0,4% Etanol									
Pd/ZS (N)									
T (°C)	Conversão (%)		Seletividade espécies N (%)		Seletividade espécies C (%)				
	NO	Etanol	N₂	N₂O	CO	CO₂	Etileno	Acetal.	CH₄
250	0	9	0	0	0	0	0	100	0
300	20	19	39	61	0	55	0	45	0
320	56	41	41	59	10	54	16	11	9
350	95	78	47	53	4	50	33	7	6

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

Tabela 5.11: Conversão e seletividade do catalisador Pd/ZS (Cl) na reação NO + etanol em condição redutora.

0,6% NO + 0,4% Etanol									
Pd/ZS (Cl)									
T (°C)	Conversão (%)		Seletividade espécies N (%)		Seletividade espécies C (%)				
	NO	Etanol	N₂	N₂O	CO	CO₂	Etileno	Acetal.	CH₄
250	0	5	0	0	0	0	0	100	0
300	16	17	34	66	0	49	29	22	0
320	50	40	40	60	9	45	26	9	11
350	96	76	49	51	6	48	34	7	5

Sendo: Acetal. - acetaldeído.



A Tabela 5.12 apresenta os resultados dos testes catalíticos da amostra Pd/ZSt (N). Este catalisador mostrou um comportamento diferente do observado com as amostras anteriores (Pd/ZS (N) e Pd/ZS (Cl)). A conversão de NO foi baixa em toda a faixa de temperatura, obtendo-se os valores de 4, 14 e 22% nas temperaturas de 250, 300 e 320°C, respectivamente. A conversão de etanol apresentou um sutil aumento com a elevação da temperatura. Quanto as espécies contendo nitrogênio, o catalisador Pd/ZSt (N) foi mais seletivo ao nitrogênio comparado as amostras Pd/ZS (N) e Pd/ZS (Cl). Observa-se, ainda, que na temperatura de 250°C, onde a conversão de NO foi mínima, a produção de N₂ foi muito maior do que a de N₂O. Em relação à seletividade das espécies de carbono foi detectada a formação de etileno, acetaldeído e um pouco de CO₂, este último somente nas temperaturas de 300 e 320°C. Porém, neste catalisador Pd/ZSt (N), maior quantidade de etileno e menor formação de acetaldeído foi obtida em toda a faixa de temperatura em relação as amostras suportadas na ZS (Tabelas 5.10 e 5.11). Neste catalisador, também, houve maior consumo de etanol do que o esperado para a redução do NO e devido a grande quantidade de etileno detectado propõe-se que o álcool se desidrata originando este produto.

Tabela 5.12: Conversão e seletividade do catalisador Pd/ZSt (N) na reação NO + etanol em condição redutora.

<i>0,6% NO + 0,4% Etanol</i>									
<i>T (°C)</i>	<i>Pd/ZSt (N)</i>								
	<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade espécies N (%)</i>		<i>Seletividade espécies C (%)</i>				
	<i>NO</i>	<i>Etanol</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>Étileno</i>	<i>Acetal.</i>	<i>CH₄</i>
<i>250</i>	<i>4</i>	<i>58</i>	<i>91</i>	<i>9</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>84</i>	<i>16</i>	<i>0</i>
<i>300</i>	<i>14</i>	<i>65</i>	<i>58</i>	<i>42</i>	<i>0</i>	<i>5</i>	<i>83</i>	<i>12</i>	<i>0</i>
<i>320</i>	<i>22</i>	<i>68</i>	<i>44</i>	<i>56</i>	<i>3</i>	<i>13</i>	<i>74</i>	<i>10</i>	<i>0</i>

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

As Tabelas 5.13 e 5.14 apresentam os resultados dos catalisadores suportados na alumina sulfatada. A comparação entre esses dois catalisadores mostra que o Pd/AS (N) teve um melhor desempenho do que o preparado com o precursor de cloreto. Observa-se que a conversão de NO na amostra Pd/AS (N) aumentou de 1% a 250°C para 86% na temperatura de 350°C. Verifica-se que este catalisador foi pouco seletivo ao N₂, sendo este produto detectado somente nas temperaturas de 320 e 350°C. Quanto à formação de acetaldeído, houve grande produção a 250°C e, então, esta diminuiu com a elevação da

temperatura. O contrário aconteceu com o etileno, ou seja, este foi mais significativo a temperaturas elevadas. Foram, ainda, observados os produtos da decomposição do álcool, CO₂ e CH₄, mostrando que além da reação entre NO e etanol ocorre à decomposição do etanol, como verificado nas análises de TPD de etanol e TPSR.

Tabela 5.13: Conversão e seletividade do catalisador Pd/AS (N) na reação NO + etanol em condição redutora.

<i>0,6% NO + 0,4% Etanol</i>									
<i>T (°C)</i>	<i>Pd/AS (N)</i>								
	<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade espécies N (%)</i>		<i>Seletividade espécies C (%)</i>				
	<i>NO</i>	<i>Etanol</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>Etileno</i>	<i>Acetal.</i>	<i>CH₄</i>
<i>250</i>	<i>1</i>	<i>26</i>	<i>0</i>	<i>100</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>34</i>	<i>66</i>	<i>0</i>
<i>300</i>	<i>6</i>	<i>64</i>	<i>0</i>	<i>100</i>	<i>4</i>	<i>9</i>	<i>64</i>	<i>14</i>	<i>9</i>
<i>320</i>	<i>47</i>	<i>76</i>	<i>27</i>	<i>73</i>	<i>8</i>	<i>15</i>	<i>53</i>	<i>3</i>	<i>21</i>
<i>350</i>	<i>86</i>	<i>91</i>	<i>44</i>	<i>56</i>	<i>5</i>	<i>16</i>	<i>61</i>	<i>1</i>	<i>17</i>

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

Tabela 5.14: Conversão e seletividade do catalisador Pd/AS (Cl) na reação NO + etanol em condição redutora.

<i>0,6% NO + 0,4% Etanol</i>									
<i>T (°C)</i>	<i>Pd/AS (Cl)</i>								
	<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade espécies N (%)</i>		<i>Seletividade espécies C (%)</i>				
	<i>NO</i>	<i>Etanol</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>Etileno</i>	<i>Acetal.</i>	<i>CH₄</i>
<i>250</i>	<i>0</i>	<i>44</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>66</i>	<i>34</i>	<i>0</i>
<i>300</i>	<i>0</i>	<i>86</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>88</i>	<i>7</i>	<i>0</i>
<i>320</i>	<i>18</i>	<i>93</i>	<i>0</i>	<i>100</i>	<i>5</i>	<i>4</i>	<i>83</i>	<i>4</i>	<i>4</i>
<i>350</i>	<i>53</i>	<i>98</i>	<i>34</i>	<i>66</i>	<i>7</i>	<i>7</i>	<i>80</i>	<i>1</i>	<i>5</i>

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

O catalisador Pd/AS (Cl) apresentou conversão de NO somente nas temperaturas de 320 e 350°C, as quais foram inferiores aos valores obtidos com a amostra Pd/AS (N). Já a conversão de etanol foi maior em relação à observada com a amostra preparada com o precursor de nitrato. A formação de N₂ foi detectada apenas a 350°C e foi menor do que a produção de N₂O. Quanto as espécies de carbono, o etileno foi o produto que destacou-se, sugerindo que sobre o catalisador Pd/AS (Cl) a principal reação que ocorre é a desidratação do etanol. A comparação das amostras Pd/AS (N) e Pd/AS (Cl), leva a concluir que sobre a alumina sulfatada o precursor de paládio teve influência na reação

NO + etanol, onde o precursor de nitrato é o indicado para o melhor desempenho do catalisador. A influência do precursor não foi verificada nas amostras suportadas na zirconia sulfatada.

As Tabelas 5.15 e 5.16 apresentam os resultados dos testes catalíticos realizados com os suportes ZS e AS, respectivamente. Observa-se para as duas amostras que não houve conversão de NO, mas apenas o consumo de etanol, o qual foi maior quanto mais alta a temperatura. Este resultado leva a conclusão de que para a redução do NO com o agente redutor etanol os sítios de paládio são essenciais. Como subproduto foi verificada a formação de etileno e acetaldeído, devido às reações de desidratação e desidrogenação do etanol, também observadas durante as análises de TPD de etanol e TPSR. Ressalta-se que no suporte ZS, a formação de etileno foi menor comparada à detectada com o suporte AS. Já com o acetaldeído aconteceu o contrário, ou seja, este produto apareceu em maior quantidade no suporte ZS em relação ao AS e, então foi diminuindo com o aumento da temperatura.

A Figura 5.40 mostra os gráficos de conversão de NO e etanol e de seletividade para os produtos N₂ e CO₂ dos catalisadores na condição redutora de mistura reagente.

Tabela 5.15: Conversão e seletividade do suporte ZS na reação NO + etanol em condição redutora.

<i>0,6% NO + 0,4% Etanol</i>									
<i>T (°C)</i>	<i>ZS</i>								
	<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade espécies N (%)</i>		<i>Seletividade espécies C (%)</i>				
	<i>NO</i>	<i>Etanol</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>Etileno</i>	<i>Acetal.</i>	<i>CH₄</i>
<i>250</i>	<i>0</i>	<i>9</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>100</i>	<i>0</i>
<i>300</i>	<i>0</i>	<i>12</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>100</i>	<i>0</i>
<i>320</i>	<i>0</i>	<i>23</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>56</i>	<i>44</i>	<i>0</i>
<i>350</i>	<i>0</i>	<i>65</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>92</i>	<i>8</i>	<i>0</i>

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

Tabela 5.16: Conversão e seletividade do suporte AS na reação NO + etanol em condição redutora.

0,6% NO + 0,4% Etanol									
T (°C)	AS								
	Conversão (%)		Seletividade espécies N (%)		Seletividade espécies C (%)				
	NO	Etanol	N ₂	N ₂ O	CO	CO ₂	Etileno	Acetal.	CH ₄
250	0	15	0	0	0	0	0	100	0
300	0	51	0	0	0	0	59	41	0
320	0	84	0	0	0	0	89	11	0
350	0	100	0	0	0	0	98	2	0

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

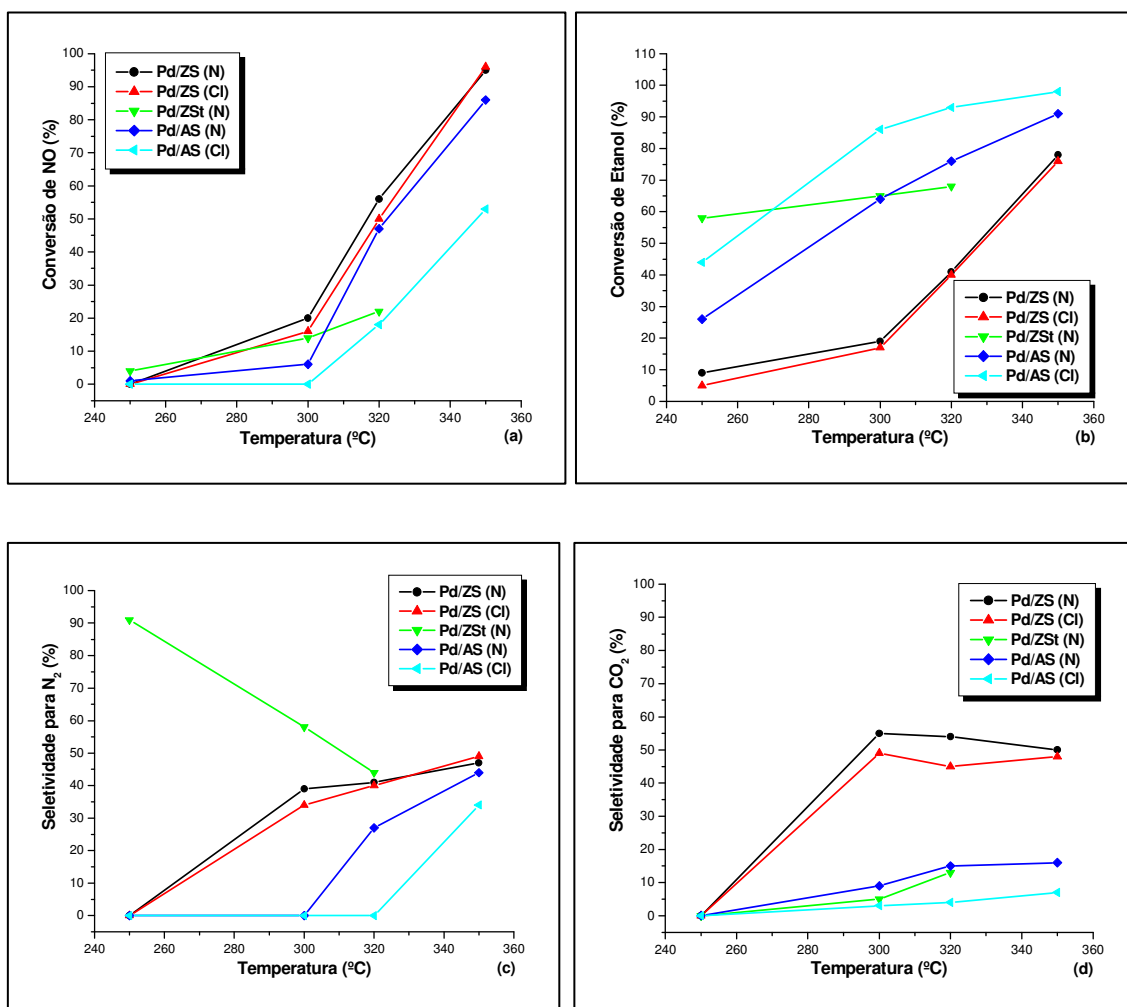


Figura 5.40: Conversão de NO (a) e etanol (b) e seletividade para N₂ (c) e CO₂ (d), sob o fluxo reagente 0,6% NO + 0,4% Etanol.

5.8.4.2. Reação NO + Etanol + O₂ – Condição Oxidante

As Tabelas 5.17 e 5.18 apresentam os resultados dos testes catalíticos das amostras Pd/ZS (N) e Pd/ZS (Cl), respectivamente, sob o fluxo reagente constituído de 0,6% NO + 0,4% etanol + 1,2% O₂. De forma geral, observa-se a combustão do agente redutor etanol pelo oxigênio formando CO₂, principalmente, nas temperaturas de 300 e 320°C. A conversão de NO_x (em presença de O₂ será utilizado o termo NO_x para designar a mistura NO + NO₂, pois o NO reage parcialmente com o O₂ levando a presença de NO₂ na carga) foi baixa em presença de oxigênio e manteve-se constante em toda a faixa de temperatura estudada. O contrário foi mostrado quando os catalisadores foram expostos a condição redutora de mistura reagente (Tabelas 5.10 e 5.11), ou seja, em ausência de O₂ a conversão de NO foi maior e aumentou com a elevação da temperatura.

MELLO [1] verificou a influência da presença de oxigênio na carga da reação NO + etanol, sendo a composição das cargas de 0,3% NO; 0,2% etanol e 0,2; 0,3 ou 0,4% O₂. Ressalta-se que mesmo na presença de 0,4% de oxigênio, a carga tem características redutoras, isto é, a quantidade de etanol é maior do que a necessária para reagir tanto com o O₂ quanto com o NO. Na presença de 0,2% de oxigênio na carga foi observado que o catalisador 1% Pd/Al₂O₃ não apresentou diferenças significativas quando comparado à reação realizada na ausência de oxigênio (0,3% NO + 0,2% etanol). Este resultado foi diferente do observado no presente trabalho, onde foi verificado que os catalisadores Pd/ZS (N) e Pd/ZS (Cl) tiveram resultados de conversões e seletividades distintos quando comparadas às condições de carga reagente em ausência e presença de O₂. No entanto, o presente trabalho utilizou uma mistura reacional com excesso de oxigênio. A principal característica observada por MELLO [1] foi à ausência de etileno, o qual é produto da desidratação do etanol sobre a alumina. Isto é, na presença de O₂, praticamente, todo o etanol adsorvido na alumina foi oxidado a CO₂ e CO, não havendo reação paralela no suporte. Esta tendência, também, foi observada no presente estudo, mais significativa nas temperaturas de 300 e 320°C. Quando MELLO [1] utilizou uma concentração de 0,4% de O₂, a conversão de NO_x caiu drasticamente no catalisador Pd/Al₂O₃, salientando-se ainda que a conversão de NO_x foi nula quando uma concentração de 0,6% de oxigênio foi incorporada a carga. Estes resultados evidenciam que dois processos distintos podem ocorrer neste sistema: (a) a reação de NO_x com o etanol (via a formação de espécies acetatos), ou (b) a

oxidação direta do etanol pelo O_2 . Isto é, ao se adicionar oxigênio na carga, parte é consumido para formar NO_2 (que reage com o etanol mais facilmente do que o NO) e a outra parte pode oxidar diretamente o álcool. Ao se aumentar a concentração de oxigênio, a oxidação do etanol é favorecida, o que provoca o aumento da conversão do etanol e da seletividade a CO_2 , diminuindo, assim, a reação de NO_x com o etanol (por isso a diminuição da conversão do NO_x). Portanto, a diminuição da conversão de NO_x dos catalisadores Pd/ZS (N) e Pd/ZS (Cl), na presença de excesso de O_2 em comparação a carga reagente na ausência dessa molécula é sugerida ser devido ao favorecimento da oxidação do etanol.

Quanto à seletividade das espécies de nitrogênio verificou-se que apesar da menor conversão de NO_x , em presença de oxigênio, houve um favorecimento da formação de N_2 , principalmente, com o catalisador Pd/ZS (N).

Tabela 5.17: Conversão e seletividade do catalisador Pd/ZS (N) na reação $NO + \text{etanol} + O_2$ em condição oxidante.

0,6% NO + 0,4% Etanol + 1,2% O₂									
T (°C)	Pd/ZS (N)								
	Conversão (%)		Seletividade espécies N (%)		Seletividade espécies C (%)				
	NO_x	Etanol	N₂	N₂O	CO	CO₂	Etileno	Acetal.	CH₄
250	11	68	54	46	18	39	1	11	31
280	12	98	67	33	0	88	0	2	10
300	14	100	65	35	0	91	0	1	8
320	15	100	63	37	0	94	0	0	6

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

Tabela 5.18: Conversão e seletividade do catalisador Pd/ZS (Cl) na reação $NO + \text{etanol} + O_2$ em condição oxidante.

0,6% NO + 0,4% Etanol + 1,2% O₂									
T (°C)	Pd/ZS (Cl)								
	Conversão (%)		Seletividade espécies N (%)		Seletividade espécies C (%)				
	NO_x	Etanol	N₂	N₂O	CO	CO₂	Etileno	Acetal.	CH₄
250	5	4	48	52	0	0	0	100	0
280	17	88	41	59	10	58	1	7	24
300	16	100	49	51	0	91	0	1	8
320	16	100	55	45	0	94	0	0	6

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

A Tabela 5.19 mostra os resultados de conversão e seletividades obtidos para a reação $\text{NO} + \text{etanol} + \text{O}_2$ com o catalisador Pd/ZSt (N). A comparação dos catalisadores Pd/ZSt (N) e Pd/ZS (N) mostra que a conversão de NO_x sobre o primeiro foi um pouco menor. A seletividade ao N_2 , também, não foi muito diferente, em temperaturas elevadas, para essas duas amostras. A diferença foi verificada em relação à seletividade as espécies contendo carbono, ou seja, enquanto no catalisador Pd/ZS (N) não foi observado o etileno, na amostra Pd/ZSt (N) houve grande quantidade deste produto que diminuiu com a elevação da temperatura.

Tabela 5.19: Conversão e seletividade do catalisador Pd/ZSt (N) na reação $\text{NO} + \text{etanol} + \text{O}_2$ em condição oxidante.

0,6% NO + 0,4% Etanol + 1,2% O₂									
T (°C)	Pd/ZSt (N)								
	Conversão (%)		Seletividade espécies N (%)		Seletividade espécies C (%)				
	NO_x	Etanol	N₂	N₂O	CO	CO₂	Etileno	Acetal.	CH₄
250	6	69	82	18	0	0	79	21	0
280	9	89	61	39	7	32	42	7	12
300	11	100	59	41	2	60	28	3	7
320	12	100	59	41	0	83	11	1	5

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

Os resultados de conversões e seletividades, na reação $\text{NO} + \text{etanol} + \text{O}_2$, dos catalisadores Pd/AS (N) e Pd/AS (Cl) são apresentados nas Tabelas 5.20 e 5.21, respectivamente. De forma geral, a tendência tanto nas conversões quanto nas seletividades foram às mesmas observadas com os catalisadores Pd/ZS (N) e Pd/ZS (Cl). Nas temperaturas de 300 e 320°C, o catalisador Pd/AS (Cl) apresentou maior conversão de NO_x (14 e 18% de conversão de NO_x a 300 e 320°C, respectivamente) do que a amostra Pd/AS (N) (9% de conversão de NO_x a 300 e 320°C). No entanto, a seletividade ao nitrogênio foi maior no catalisador Pd/AS (N).

A Figura 5.41 exibe os gráficos de conversão de NO e de etanol e de seletividade para os produtos N_2 e CO_2 dos catalisadores na condição oxidante da mistura reagente.

Tabela 5.20: Conversão e seletividade do catalisador Pd/AS (N) na reação NO + etanol + O₂ em condição oxidante.

<i>0,6% NO + 0,4% Etanol + 1,2% O₂</i>									
<i>Pd/AS (N)</i>									
<i>T (°C)</i>	<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade espécies N (%)</i>		<i>Seletividade espécies C (%)</i>				
	<i>NO_x</i>	<i>Etanol</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>Etileno</i>	<i>Acetal.</i>	<i>CH₄</i>
<i>250</i>	<i>4</i>	<i>56</i>	<i>33</i>	<i>67</i>	<i>23</i>	<i>17</i>	<i>0</i>	<i>20</i>	<i>40</i>
<i>280</i>	<i>9</i>	<i>100</i>	<i>43</i>	<i>57</i>	<i>4</i>	<i>78</i>	<i>0</i>	<i>3</i>	<i>15</i>
<i>300</i>	<i>9</i>	<i>100</i>	<i>48</i>	<i>52</i>	<i>0</i>	<i>89</i>	<i>0</i>	<i>2</i>	<i>9</i>
<i>320</i>	<i>9</i>	<i>100</i>	<i>57</i>	<i>43</i>	<i>0</i>	<i>95</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>5</i>

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

Tabela 5.21: Conversão e seletividade do catalisador Pd/AS (Cl) na reação NO + etanol + O₂ em condição oxidante.

<i>0,6% NO + 0,4% Etanol + 1,2% O₂</i>									
<i>Pd/AS (Cl)</i>									
<i>T (°C)</i>	<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade espécies N (%)</i>		<i>Seletividade espécies C (%)</i>				
	<i>NO_x</i>	<i>Etanol</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>Etileno</i>	<i>Acetal.</i>	<i>CH₄</i>
<i>250</i>	<i>3</i>	<i>43</i>	<i>78</i>	<i>22</i>	<i>10</i>	<i>0</i>	<i>44</i>	<i>46</i>	<i>0</i>
<i>280</i>	<i>9</i>	<i>55</i>	<i>31</i>	<i>69</i>	<i>26</i>	<i>19</i>	<i>4</i>	<i>17</i>	<i>34</i>
<i>300</i>	<i>14</i>	<i>100</i>	<i>22</i>	<i>78</i>	<i>0</i>	<i>93</i>	<i>0</i>	<i>2</i>	<i>5</i>
<i>320</i>	<i>18</i>	<i>100</i>	<i>4</i>	<i>96</i>	<i>0</i>	<i>97</i>	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>2</i>

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

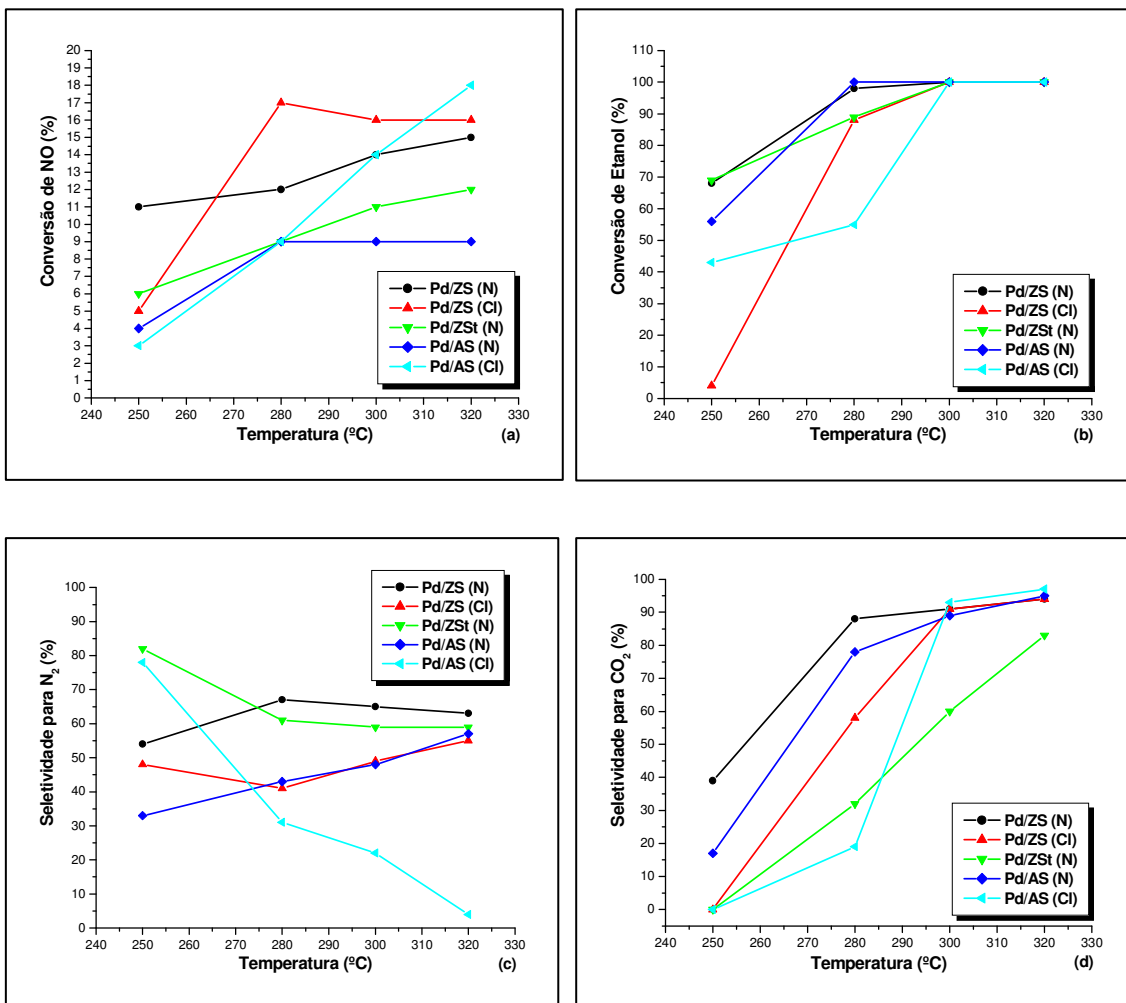
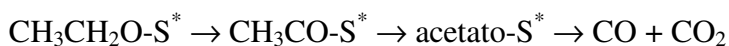


Figura 5.41: Conversão de NO (a) e etanol (b) e seletividade para N₂ (c) e CO₂ (d), sob o fluxo reagente 0,6% NO + 0,4% Etanol + 1,2% O₂.

Com base nos resultados apresentados e em um mecanismo de reação entre o NO e etanol sugerido por MELLO *et al.* [49], é provável que o NO seja adsorvido, preferencialmente, nos sítios de paládio e o etanol nos sítios livres (sítios ácidos do suporte), conforme observado nas análises de TPSR. Os resultados de TPSR mostraram que na presença de NO, o etanol adsorvido no suporte foi impedido de migrar para as partículas de paládio onde iria se decompor formando CH₄, CO e H₂. A adsorção de etanol gera, provavelmente, uma espécie etóxi (observada nas análises de DRIFTS), como mostra a equação (5.12).



As espécies etóxi não são estáveis e reagem de acordo com as reações (5.13) e (5.14).



Este mecanismo esta de acordo com o apresentado por MELLO *et al.* [49], isto é, parte das espécies etóxi pode formar etileno em uma reação paralela (reação característica do suporte (reação (5.13))). Enquanto, uma outra parte das espécies etóxi, ao sofrer desidrogenação, formaria uma espécie intermediária desidrogenada, que poderia dar origem as espécies acetato e/ou sofrerem decomposição (e/ou reagirem com hidroxilas formando CO e CO₂ (reações (5.14)) [102]. Além disto, as espécies etóxi podem sofrer desidrogenação a acetaldeído como foi observado nas análises de TPD, TPSR, testes catalíticos (pequena quantidade) e nas análises de DRIFTS. Neste último caso, não foi possível atribuir exatamente as espécies formadas devido a sobreposição das bandas.



O acetaldeído pode se adsorver na forma de acetato (reação (5.16)).



As espécies acetato geradas em (5.14) e (5.16) podem se decompor como mostrado na reação (5.17) ou, então, reagirem com o NO adsorvido nos sítios Pd, formando um complexo que se decompõe, originando os produtos observados na reação (5.19).



Sendo: S = sítio vazio, S* = sítio ocupado e [NC]_{complexo} é um complexo formado entre o NO e as espécies acetato intermediárias.

Os resultados dos testes catalíticos, especificamente a 320°C, dos catalisadores Pd/ZSt (N) (Tabela 5.12, reação NO/etanol) e Pd/AS (N) (Tabela 5.13, reação NO/etanol) mostraram pequena formação de acetaldeído, o que sugere que este é um intermediário da reação. No entanto, a seletividade ao etileno foi alta mostrando que a maior parte das espécies etóxi foi desidratada nos sítios ácidos do suporte. O contrário foi observado na reação NO + etanol em presença de O₂ para os dois catalisadores (Tabelas 5.19 e 5.20 para os catalisadores Pd/ZSt (N) e Pd/AS (N), respectivamente), ou seja, houve baixa seletividade ao etileno e também ao acetaldeído, mas a produção de CO₂ foi elevada. Estes resultados indicam que, praticamente, todo o etanol adsorvido no suporte foi oxidado a CO₂. Foi discutido anteriormente que ao se adicionar O₂ na mistura reagente, parte é consumido formando NO₂ (que reage com o etanol mais facilmente do que o NO) e a outra parte pode oxidar diretamente o etanol. No entanto, o excesso de O₂ favorece a oxidação do etanol, o que provoca o aumento da conversão do álcool e seletividade ao CO₂, conseqüentemente, uma menor quantidade de etanol fica disponível para a reação com NO_x provocando a diminuição na conversão deste último reagente.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões

Com base nos resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior chegou-se as seguintes conclusões principais:

- a) A predominância da fase cristalina tetragonal e maior área específica do suporte ZSt comparado a zircônia ZS foi atribuída ao maior teor de sulfato do primeiro. A sulfatação da alumina não alterou a estrutura cristalina deste suporte que apresentou picos característicos da fase γ .
- b) Os perfis de TPR dos catalisadores estudados mostraram redução a temperatura ambiente, que foi atribuída a redução das espécies PdO. No entanto, o grau de redução foi menor do que 1% em todas as amostras.
- c) A impregnação do paládio nos suportes deslocou o pico de redução do sulfato para região de menor temperatura. Este resultado foi atribuído ao *spillover* do hidrogênio.
- d) A sulfatação da γ -Al₂O₃ aumentou a quantidade de sítios ácidos da AS.
- e) Os suportes ZSt e AS apresentaram fortes sítios ácidos de Lewis na superfície, os quais foram presentes mesmo após a dessorção a 450°C.
- f) Na condição redutora da mistura reagente NO + CH₄, os catalisadores Pd/ZS (Cl) e Pd/AS (Cl) (preparados com o sal precursor PdCl₂) não foram ativos na redução do NO. Nesta condição de reação destacou-se o desempenho do catalisador Pd/AS (N). Enquanto, na condição oxidante da carga reagente (NO + CH₄ + O₂) o catalisador que mostrou a melhor conversão de NO_x com a mais alta seletividade ao N₂ foi o Pd/ZSt (N).

- g) Os resultados de TPD de etanol mostraram que o paládio favoreceu a decomposição do etanol, ou seja, o etanol adsorvido no suporte migra para os sítios de Pd onde se decompõe formando CH_4 , CO e H_2 .
- h) Foi observado nas análises de TPSR que o NO se adsorve, preferencialmente, nas partículas de paládio impedindo o etanol de migrar e decompor.
- i) As análises de DRIFTS mostraram que o etanol adsorvido gera, provavelmente, espécies etóxi que reagem formando etileno (reação característica dos sítios ácidos do suporte), além de desidrogenar dando origem a espécies acetato adsorvidas, as quais podem se decompor e/ou reagirem com as hidroxilas do suporte. As espécies acetato também reagem com o NO adsorvido no Pd formando N_2 , N_2O , CO e CO_2 .
- j) Na condição redutora da mistura reagente $\text{NO} + \text{etanol}$, os catalisadores foram bastante seletivos ao etileno indicando que grande parte das espécies etóxi foram desidratadas nos sítios ácidos dos suportes.
- k) Na condição oxidante da mistura reagente $\text{NO} + \text{etanol} + \text{O}_2$, a seletividade ao etileno foi baixa, enquanto grande quantidade de CO_2 foi formada. Este resultado indica que praticamente todo o etanol adsorvido no suporte foi oxidado a CO_2 não havendo reação paralela no suporte.
- l) O excesso de O_2 favorece a oxidação do etanol ocasionando o aumento da conversão do álcool e seletividade ao CO_2 . Conseqüentemente, uma menor quantidade de etanol ficou disponível para a reação com o NO_x diminuindo a conversão deste componente.

Como sugestões para posteriores trabalhos nesta linha de pesquisa sugere-se:

- a) Realizar análises de espectroscopia de IV após adsorção de piridina nos catalisadores, identificando a natureza dos sítios ácidos presentes na superfície.
- b) Verificar a dispersão do metal nos catalisadores utilizando a reação modelo de desidrogenação do ciclo-hexano.
- c) Verificar a influência de outros compostos encontrados na descarga de veículos sobre a atividade dos catalisadores estudados, além de testar a resistência destes catalisadores em relação a H_2O e SO_x na reação $NO + etanol$.
- d) Submeter os catalisadores a testes de estabilidade na reação de redução de NO com etanol.
- e) Realizar análises de DRIFTS com NO e etanol individualmente para se certificar das espécies formadas.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

- [1] MELLO, L.F., 2000, *Efeito de Compostos Oxigenados no Comportamento Catalítico dos Catalisadores Pd-MoO₃/ γ -Al₂O₃ para Reações de Redução do NO_x*, Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [2] 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.
- [3] ARMOR, J.N. “Review: Environmental catalysis”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 1, pp. 221-256, 1992.
- [4] MURGEL, E.M. “O Proconve resolverá os problemas de qualidade do ar?”, In: VII SIMEA-Anais, pp. 3-11, 1993.
- [5] HIRAI, E.Y.; CARVALHO, H.; LINKE, R.R.A.; BRANCO, G.M.; FARAH, E.L. “Determinação da concentração de álcool nos gases de escapamento de veículos leves”, In: VII SIMEA-Anais, pp. 24-37, 1993.
- [6] www.ibama.gov.br/proconve/home.htm, Abril 2005.
- [7] MOREIRA, J.R.; GOLDEMBERG, J. “The alchool program”, *Energy Policy* v. 27, pp. 229-245, 1999.
- [8] www.comciencia.br, Abril 2004.

- [9] QUINCOCES, C.E.; GUERRERO, S.; ARAYA, P.; GONZÁLEZ, M.G. “Effect of water vapor over Pd-Co/SZ catalyst for the NO selective reduction by methane”, *Catalysis Communications* v. 6, pp. 75-80, 2005.
- [10] LI, N.; WANG, A.; LI, L.; WANG, X.; REN, L.; ZHANG, T. “NO reduction by CH₄ in the presence of excess O₂ over Pd/sulfated alumina catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 50, pp. 1-7, 2004.
- [11] TRAA, Y.; BURGER, B.; WEITKAMP, J. “Review: Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons”, *Microporous and Mesoporous Materials* v. 30, pp. 3-41, 1999.
- [12] MISONO, M.; HIRAO, Y.; YOKOYAMA, C. “Reduction of nitrogen oxides with hydrocarbons catalyzed by bifunctional catalysts”, *Catalysis Today* v. 38, pp. 157-162, 1997.
- [13] LOUGHRAN, C.J.; RESASCO, D.E. “Bifunctionality of palladium-based catalysts used in the reduction of nitric oxide by methane in the presence of oxygen”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 7, pp. 113-126, 1995.
- [14] KOYANO, G.; YOKOYAMA, S.; MISONO, M. “States of Pd in Pd/H-ZSM-5 and Pd/Na-ZSM-5 catalysts and catalytic activity for the reduction of NO by CH₄ in the presence of O₂”, *Applied Catalysis A: General* v. 188, pp. 301-312, 1999.
- [15] CHIN, Y.-H.; PISANU, A.; SERVENTI, L.; ALVAREZ, W.E.; RESASCO, D.E. “NO reduction by CH₄ in the presence of excess O₂ over Pd/sulfated zirconia catalysts”, *Catalysis Today* v. 54, pp. 419-429, 1999.
- [16] ALI, A.; ALVAREZ, W.; LOUGHRAN, C.J.; RESASCO, D.E. “State of Pd on H-ZSM-5 and other acidic supports during the selective reduction of NO by CH₄ studied by EXAFS/XANES”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 14, pp. 13-22, 1997.

- [17] CÓRDOBA, L.F.; SACHTLER, W.M.H.; MONTES DE CORREA, C. “NO reduction by CH₄ over Pd/Co-sulfated zirconia catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 56, pp. 269-277, 2005.
- [18] LI, B.; GONZALEZ, R.D. “An in situ DRIFTS study of the deactivation and regeneration of sulfated zirconia”, *Catalysis Today* v. 46, pp. 55-67, 1998.
- [19] ELHAMDAOUI, A.; BERGERET, G.; MASSARDIER, J.; PRIMET, M.; RENOUPREZ, A. “CO and NO interaction with Pd-Ag and Pd-Cr bimetallic catalysts: 1. x-ray-diffraction, infrared-spectroscopy, and thermoreaction”, *Journal of Catalysis* v. 148, pp. 47-55, 1994.
- [20] AYLOR, A.W.; LOBREE, L.J.; REIMER, J.A.; BELL, A.T. “Investigations of the dispersion of Pd in H-ZSM-5”, *Journal of Catalysis* v. 172, pp. 453-462, 1997.
- [21] OHTSUKA, H. “The selective catalytic reduction of nitrogen oxides by methane on noble metal-loaded sulfated zirconia”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 33, pp. 325-333, 2001.
- [22] ADELMAN, B.J.; SACHTLER, W.M.H. “The effect of zeolitic protons on NO_x reduction over Pd/ZSM-5 catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 14, pp. 1-11, 1997.
- [23] LI, N.; WANG, A.; ZHENG, M.; WANG, X.; CHENG, R.; ZHANG, T. “Probing into the catalytic nature of Co/sulfated zirconia for selective reduction of NO with methane”, *Journal of Catalysis* v. 225, pp. 307-315, 2004.
- [24] LI, N.; WANG, A.; WANG, X.; ZHENG, M.; CHENG, R.; ZHANG, T. “NO reduction by CH₄ in the presence of excess O₂ over Mn/sulfated zirconia catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 48, pp. 259-265, 2004.
- [25] LI, N.; WANG, A.; TANG, J.; WANG, X.; LIANG, D.; ZHANG, T. “NO reduction by CH₄ in the presence of excess O₂ over Co/sulfated zirconia catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 43, pp. 195-201, 2003.

- [26] SAYARI, A.; DICKO, A. "The state of platinum in Pt on sulfated zirconia superacid catalysts", *Journal of Catalysis* v.145, pp. 561-564, 1994.
- [27] DICKO, A.; SONG, X.M.; ADNOT, A.; SAYARI, A. "Characterization of platinum on sulfated zirconia catalysts by temperature programmed reduction", *Journal of Catalysis* v.150, pp. 254-261, 1994.
- [28] EBITANI, K.; KONNO, H.; TANAKA, T.; HATTORI, H. "In-situ XPS study of zirconium oxide promoted by platinum and sulfate ion", *Journal of Catalysis* v.135, pp. 60-67, 1992.
- [29] XU, B.-Q.; SACHTLER, W.M.H. "Reduction of SO_4^- ions in sulfated zirconia catalysts", *Journal of Catalysis* v.167, pp. 224-233, 1997.
- [30] BUSTAMANTE, F.; CORDOBA, F.; YATES, M.; MONTES DE CORREA, C. "The promotion of cobalt mordenite by palladium for the lean CH_4 -SCR of NO_x in moist streams", *Applied Catalysis A: General* v. 234, pp. 127-136, 2002.
- [31] PIETROGIACOMI, D.; SANNINO, D.; MAGLIANO, A.; CIAMBELLI, P.; TUTI, S.; INDOVINA, V. "The catalytic activity of $\text{CuSO}_4/\text{ZrO}_2$ for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 in the presence of excess O_2 ", *Applied Catalysis B: Environmental* v. 36, pp. 217-230, 2002.
- [32] PIETROGIACOMI, D.; CAMPA, M.C.; TUTI, S.; INDOVINA, V. " $\text{CoO}_x/\text{sulphated-ZrO}_2$ and $\text{CoSO}_4/\text{ZrO}_2$ as catalysts for the abatement of NO with C_3H_6 in the presence of excess O_2 ", *Applied Catalysis B: Environmental* v. 41, pp. 301-312, 2003.
- [33] INDOVINA, V.; PIETROGIACOMI, D.; CAMPA, M.C. " $\text{CuO}_x/\text{sulphated-ZrO}_2$, in situ sulphated- $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$, and $\text{CuSO}_4/\text{ZrO}_2$ as catalysts for the abatement of NO with C_3H_6 in the presence of excess O_2 ", *Applied Catalysis B: Environmental* v. 39, pp. 115-124, 2002.

- [34] WANG, X.; CHEN, H.-Y.; SACHTLER, W.M.H. “Catalytic reduction of NO_x by hydrocarbons over Co/ZSM-5 catalysts prepared with different methods”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 26, pp. L227-L239, 2000.
- [35] RESINI, C.; MONTANARI, T.; NAPPI, L.; BAGNASCO, G.; TURCO, M.; BUSCA, G.; BREGANI, F.; NOTARO, M.; ROCCHINI, G. “Selective catalytic reduction of NO_x by methane over Co-H-MFI and Co-H-FER zeolite catalysts: Characterisation and catalytic activity”, *Journal of Catalysis* v. 214, pp. 179-190, 2003.
- [36] BAHAMONDE, A.; CAMPUZANO, S.; YATES, M.; SALERNO, P.; MENDIOROZ, S. “Influence of zirconia raw materials on the development of DeNO_x monolithic catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 44, pp. 333-346, 2003.
- [37] YAMAGUCHI, T. “Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support”, *Catalysis Today* v.20, pp. 199-217, 1994.
- [38] GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A.; CASTILLO, P.; RAMÍREZ, J.; RAMIS, G.; BUSCA, G. “Redox and acid reactivity of Wolframyl centers on oxide carriers: Brønsted, Lewis and redox sites”, *Applied Catalysis A: General* v. 216, pp. 181-194, 2001.
- [39] CORMA, A.; FORNÉS, V.; JUAN-RAJADELL, M.I.; LÓPEZ NIETO, J.M. “Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of SO₄²⁻/ZrO₂ superacid catalysts”, *Applied Catalysis A: General* v. 116, pp. 151-163, 1994.
- [40] KATO, H.; YOKOYAMA, C.; MISONO, M. “Relative rates of various steps of NO-CH₄-O₂ reaction catalyzed by Pd/H-ZSM-5”, *Catalysis Today* v. 45, pp. 93-102, 1998.
- [41] REGALBUTO, J.R.; ZHENG, T.; MILLER, J.T. “The bifunctional reaction pathway and dual kinetic regimes in NO_x SCR by methane over cobalt mordenite catalysts”, *Catalysis Today* v. 54, pp. 495-505, 1999.

- [42] CAMPA, M.C.; DE ROSSI, S.; FERRARIS, G.; INDOVINA, V. “Catalytic activity of Co-ZSM-5 for the abatement of NO_x with methane in the presence of oxygen”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 8, pp. 315-331, 1996.
- [43] CHIN, Y.-H.; ALVAREZ, W.E.; RESASCO, D.E. “Sulfated zirconia and tungstated zirconia as effective supports for Pd-based SCR catalysts”, *Catalysis Today* v. 62, pp. 159-165, 2000.
- [44] OGURA, O.; HAYASHI, M.; KAGE, S.; MATSUKATA, M.; KIKUCHI, E. “Determination of active palladium species in ZSM-5 zeolite for selective reduction of nitric oxide with methane”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 23, pp. 247-257, 1999.
- [45] GANDHI, H.S.; SHELEF, M. “Effects of sulphur on noble metal automotive catalysts”, *Applied Catalysis* v. 77, pp. 175-186, 1991.
- [46] www.feema.rj.gov.br/proconve.htm
- [47] RANGEL, M.C.; CARVALHO, M.F.A. “Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar “, *Química Nova* v. 26, n. 2, pp. 265-277, 2003.
- [48] MIGUEL, A.H. “Poluição atmosférica urbana no Brasil: Uma visão geral”, *Química Nova* v. 15(2), pp. 118-125, 1992.
- [49] MELLO, L.F.; NORONHA, F.B.; SCHMAL, M. “NO reduction with ethanol on Pd-Mo/Al₂O₃ catalysts”, *Journal of Catalysis* v. 220, pp. 358-371, 2003.
- [50] KONOPNY, L.W.; JUAN, A.; DAMIANI, D.E. “Preparation and characterization of γ -Al₂O₃-supported Pd-Mo catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 15, pp. 115-127, 1998.
- [51] NORONHA, F.B.; BALDANZA, M.A.S.; SCHMAL, M. “CO and NO adsorption on alumina-Pd-Mo catalysts: Effect of the precursor salts”, *Journal of Catalysis* v.188, pp. 270-280, 1999.

- [52] IDRIS, H.; DIAGNE, C.; HINDERMANN, J.P.; KIENNEMANN, A.; BATEAU, M.A. "Reactions of acetaldehyde on CeO₂ and Ce₂O₃-supported catalysts", *Journal of Catalysis* v.155, pp. 219-237, 1995.
- [53] YEE, A.; MORRISON, S.J.; IDRIS, H. "A study of reactions of ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by steady state reactions, temperature programmed desorption, and in situ FT-IR", *Journal of Catalysis* v.186, pp. 279-295, 1999.
- [54] BALDANZA, M.A.S.; MELLO, L.F.; VANNICE, A.; NORONHA, F.B.; SCHMAL, M. "Adsorptive and catalytic properties of alumina-supported Pd-Mo catalysts", *Journal of Catalysis* v. 192, pp. 64-76, 2000.
- [55] SCHMAL, M.; BALDANZA, M.A.S.; VANNICE, M.A. "Pd-xMo/Al₂O₃ catalysts for NO reduction by CO", *Journal of Catalysis* v. 185, pp. 138-151, 1999.
- [56] HALASZ, I.; BRENNER, A.; SHELEF, M. "Catalytic reduction of nitric oxide on PdO-MoO₃/γ-Al₂O₃", *Applied Catalysis B: Environmental* v. 2, pp. 131-146, 1993.
- [57] McCABE, R.W.; MITCHELL, P.J. "Reactions of ethanol and acetaldehyde over noble metal and metal oxide catalysts", *Industrial Engineering Chemistry Product Research and Development* v. 23, pp. 196-202, 1984.
- [58] MELLO, L.F.; BALDANZA, M.A.S.; NORONHA, F.B.; SCHMAL, M. "NO reduction with ethanol on MoO₃/Al₂O₃ and CeO₂-ZrO₂-supported Pd catalysts", *Catalysis Today* v. 85, pp. 3-12, 2003.
- [59] CORDATOS, H.; GORTE, R.J. "CO, NO, and H₂ adsorption on ceria-supported Pd", *Journal of Catalysis* v. 159, pp. 112-118, 1996.
- [60] SALGADO, A.L.S.M.; PASSOS, F.B.; SCHMAL, M. "NO reduction by ethanol on Pd and Mo catalysts supported on HZSM-5", *Catalysis Today* v. 85, pp. 23-29, 2003.
- [61] ROSENO, K.T.C., 2004, *Redução de NO_x com Metano, CO e Etanol*, Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

[62] ROSENO, K.T.C., BALDANZA, M.A.S., SCHMAL, M. "NO_x reduction with ethanol on Pd/zeolites - Effect of oxygen", *Catalysis Letters*, Article in Press.

[63] JANAS, J.; MACHEJ, T.; GURGUL, J.; SOCHA, R.P.; CHE, M.; DZWIGAJ, S. "Effect of Co content on the catalytic activity of CoSiBEA zeolite in the selective catalytic reduction of NO with ethanol: Nature of the cobalt species", *Applied Catalysis B: Environmental* v. 75, pp. 241-250, 2007.

[64] HAMADA, H.; KINTAICHI, Y.; SASAKI, M.; ITO, T.; TABATA, M. "Selective reduction of nitrogen monoxide with propane over alumina and HZSM-5 zeolite: Effect of oxygen and nitrogen dioxide intermediate", *Applied Catalysis* v. 70, pp. L15-L20, 1991.

[65] LI, Y.; SLAGER, T. L.; ARMOR, J.N. "Selective reduction of NO_x by methane on Co-Ferrierites: II Catalyst characterization", *Journal of Catalysis* v. 150, pp. 388-399, 1994.

[66] CANT, N.W.; LIU, I.O.Y. "The mechanism of the selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons on zeolite catalysts", *Catalysis Today* v. 63, pp. 133-146, 2000.

[67] KUBACKA, A.; JANAS, J.; WLOCH, E.; SULIKOWSKI, B. "Selective catalytic reduction of nitric oxide over zeolite catalysts in the presence of hydrocarbons and the excess of oxygen", *Catalysis Today* v. 101, pp. 139-145, 2005.

[68] CHEN, H.-H.; SHEN, S.-C.; CHEN, X.; KAWI, S. "Selective catalytic reduction of NO over Co/beta-zeolite: Effects of synthesis condition of beta-zeolites, Co precursor, Co loading method and reductant", *Applied Catalysis B: Environmental* v. 50, pp. 37-47, 2004.

[69] YEOM, Y.H.; LI, M.; SACHTLER, W.M.H.; WEITZ, E. "A study of the mechanism for NO_x reduction with ethanol on γ -alumina supported silver", *Journal of Catalysis* v. 238, pp. 100-110, 2006.

- [70] WEN, B.; YEOM, Y.H.; WEITZ, E.; SACHTLER, W.M.H. "NO_x reduction from diesel emissions over a non-transition metal zeolite catalyst: Effect of water in the feed", *Applied Catalysis B: Environmental* v. 48, pp. 125-131, 2004.
- [71] YEOM, Y.H.; WEN, B.; SACHTLER, W.M.H.; WEITZ, E. "NO_x reduction from diesel emissions over a non-transition metal zeolite catalyst: A mechanistic study using FTIR spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry B: Condensed Matter, Materials, Surfaces, Interfaces and Biophysical* v. 108, pp. 5386- , 2004.
- [72] LI, M.; HENAO, J.; YEOM, Y.; WEITZ, E.; SACHTLER, W.M.H. "Low activation energy pathway for the catalyzed reduction nitrogen oxides to N₂ by ammonia", *Catalysis Letters* v. 98, pp. 5-9, 2004.
- [73] ZHANG, C.; HE, H.; SHUAI, S.; WANG, J. "Catalytic performance of Ag/Al₂O₃-C₂H₅OH-Cu/Al₂O₃ system for the removal of NO_x from diesel engine exhaust", *Environmental Pollution* v. 147, pp. 415-421, 2007.
- [74] STICHERT, W.; SCHÜTH, F.; KUBA, S.; KNÖZINGER, H. "Monoclinic and tetragonal high surface area sulfated zirconias in butane isomerization: CO adsorption and catalytic results", *Journal of Catalysis* v. 198, pp. 277-285, 2001.
- [75] CARVALHO, M.C.N.A., 1996, *Caracterização de Catalisadores de Cobre Suportados em Zeólita ZSM-5*, Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [76] SCHMITZ, P., DEVRIES, J. "An x-ray photoelectron spectroscopy investigation of palladium in automotive catalysts", *Applied Catalysis A: General* v. 92, pp. 59-72, 1992.
- [77] BAUTISTA, P.; FARALDOS, M.; YATES, M.; BAHAMONDE, A. "Influence of sulphate doping on Pd/zirconia based catalysts for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides with methane", *Applied Catalysis B: Environmental* v. 71, pp. 254-261, 2007.

- [78] BOULC'H, F.; DJURADO, E. "Structural changes of rare-earth-doped, nanostructured zirconia solid solution", *Solid State Ionics* v. 157, pp. 335-340, 2003.
- [79] BAHAMONDE, A.; MOHINO, F.; REBOLLAR, M.; YATES, M.; AVILA, P.; MENDIOROZ, S. "Pillared clay and zirconia-based monolithic catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by methane", *Catalysis Today* v. 69, pp. 233-239, 2001.
- [80] GASPAR, A.B., DIEGUEZ, L.C. "Dispersion stability and methylcyclopentane hydrogenolysis in Pd/Al₂O₃ catalysts", *Applied Catalysis A: General* v. 201, pp. 241-251, 2000.
- [81] RAKAI, A.; TESSIER, D.; BONZON-VERDURAZ, F. "Palladium-alumina catalysts: A diffuse reflectance study", *New Journal of Chemistry: N.J.C.* v. 16, pp. 869-875, 1992.
- [82] BALDANZA, M.A.S., 1996, *Estudo do PdO-MoO₃/γ-Al₂O₃ nas Reações de Pós-Combustão*, Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [83] EMEIS, C.A. "Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands pyridine adsorbed on solid acid catalysts", *Journal of Catalysis* v. 141, pp. 347-354, 1993.
- [84] MEKHEMER, G.A.H. "Surface characterization of zirconia, holmium oxide/zirconia and sulfated zirconia catalysts", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* v. 274, pp. 211-218, 2006.
- [85] MARQUES, R.; EL KABOUSS, K.; Da COSTA, P.; Da COSTA, S.; DELACROIX, F.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. "Alumina supported cobalt-palladium catalysts for the reduction of NO by methane in stationary sources", *Catalysis Today* v. 119, pp. 166-174, 2007.
- [86] BRAVO, C.A.F., 2006, *Estudo de Catalisadores Automotivos frente ao Envenenamento com Enxofre*, Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

[87] HOLMGREEN, E.M.; YUNG, M.M.; OZKAN, U.S. "Pd-supported on sulfated monoclinic zirconia for the reduction of NO₂ with methane under lean conditions", *Catalysis Letters* v. 111, pp. 19-26, 2006.

[88] OHTSUKA, H.; TABATA, T. "Roles of palladium and platinum in the selective catalytic reduction of nitrogen oxides by methane on palladium-platinum-loaded sulfated zirconia", *Applied Catalysis B: Environmental* v. 29, pp. 177-183, 2001.

[89] CORDI, E.M.; FALCONER, J.L. "Oxidation of volatile organic compounds on Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, and PdO/Al₂O₃ catalysts", *Journal of Catalysis* v. 162, pp. 104-117, 1996.

[90] McCABE, R.W.; MITCHELL, P.J. "Oxidation of ethanol and acetaldehyde over alumina-supported catalysts", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* v. 22, pp. 212-217, 1983.

[91] HOLMGREEN, E.M.; YUNG, M.M.; OZKAN, U.S. "Pd-based sulfated zirconia prepared by a single step sol-gel procedure for lean NO_x reduction", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v. 270, pp. 101-111, 2007.

[92] LI, X.; NAGAOKA, K.; LERCHER, J.A. "Labile sulfates as key components in active sulfated zirconia for n-butane isomerization at low temperatures", *Journal of Catalysis* v. 227, pp. 130-137, 2004.

[93] MORTERRA, C.; CERRATO, G.; PINNA, F.; SIGNORETTO, M.; STRUKUL, G., *Journal of Catalysis* v. 149, pp. 181, 1994.

[94] BABOU, F.; COUDURIER, G.; VEDRINE, J.C., *Journal of Catalysis* v. 152, pp. 341, 1995.

[95] HADJIIVANOV, K.; AVREYSKA, V.; KLISSURSKI, D.; MARINOVA, T. "Surface species formed after NO adsorption and NO + O₂ coadsorption on ZrO₂ and sulfated ZrO₂: An FTIR spectroscopic study", *Langmuir* v. 18, pp. 1619-1625, 2002.

- [96] LI, Z.; XU, G.; HOFLUND, G. "In situ IR studies on the mechanism of methane oxidation over Pd/Al₂O₃ and Pd/Co₃O₄ catalysts", *Fuel Processing Technology* v. 84, pp. 1-11, 2003.
- [97] KANTCHEVA, M.; CAYIRTEPE, I. "Routes of formation and composition of NO_x complexes adsorbed on palladium-promoted tungstated zirconia", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v. 247, pp. 88-98, 2006.
- [98] TRAUTMANN, S.; BAERNS, M.; AUROUX, A. "In situ infrared spectroscopic and catalytic studies on the oxidation of ethane over supported palladium catalysts", *Journal of Catalysis* v. 136, pp. 613-616, 1992.
- [99] MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B. "Hydrogen production for fuel cell applications by ethanol partial oxidation on Pt/CeO₂ catalysts: The effect of the reaction conditions and reaction mechanism", *Journal of Catalysis* v. 233, pp. 453-463, 2005.
- [100] HU, Y.; GRIFFITHS, K. "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, 2007.
- [101] MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B. "The influence of the nature of the metal on the performance of cerium oxide supported catalysts in the partial oxidation of ethanol", *Journal of Power Sources* v. 152, pp. 50-59, 2005.
- [102] NAGAL, M.; GONZALEZ, R.D. "Oxidation of ethanol and acetaldehyde on silica-supported platinum catalysts: Preparative and pretreatment effects on catalyst selectivity", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* v. 24, pp. 525-531, 1985.
- [103] 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. "Partial oxidation and water-gas shift reaction in an integrated system for hydrogen production from ethanol", *Applied Catalysis A: General* 334, pp. 179-186, 2008.

[104] RASKO, J.; HANCZ, A.; ERDOHELYI, A. *Applied Catalysis A: General* v. 269, pp. 13, 2004.

[105] GREENLER, R.G., *J. Chem. Soc.* v. 82, pp. 2488, 1962.

Capítulo 8

Apêndice

8.1. Atribuição das Bandas de Infravermelho em Diversos Sistemas e Condições de Formação

<i>Bandas (cm⁻¹)</i>	<i>Bandas da referência (cm⁻¹)</i>	<i>Condição de formação e sistemas</i>	<i>Espécies</i>	<i>Referências</i>
993	996-1002	etanol/O ₂ (Pt (332))	estiramento C-O do etanol	[100]
1023	1026	etanol (CeO ₂)	ρ(CH ₃) espécies acetato	[53]
	1600-1000	NO (ZrO ₂)	nitrito e nitrato	[32]
	1057	NO (ZrO ₂)	nitrato (<i>bidentate</i>)	[95]
	1003, 1042-1040	NO/O ₂ (ZrO ₂)	nitrato (<i>bidentate</i>)	[95]
	1003	NO/O ₂ (ZrO ₂)	nitrato (<i>bridging</i>)	[95]
1163	1168	etanol (alumina)	etóxi	[1]
1246	1248	Al ₂ O ₃ e ZrO ₂	v _s (OCO) espécie formato	[100, 101]
1261	1269	etanol/O ₂ (Rh/CeO ₂)	etanol molecularmente adsorvido nos sítios ácidos de Lewis	[103, 104]
1294, 1296	1282	etanol (alumina)	etóxi	[1]
	1280, 1290	NO (ZrO ₂)	nitritos	[95]
1342	1341	etanol (CeO ₂)	carbonato (<i>bidentate</i>)	[53]
	1340	etanol (Pt-, Pd/CeO ₂)	acetato e/ou carbonato*	[101]
	1338-1340	etanol/NO/O ₂ (Pt (332))	acetato adsorvido*	[100]
1448	1452	etanol/O ₂ (Rh/CeO ₂)	etóxi	[103]
	1451	etanol (CeO ₂)	acetato	[52]
	1445-1446	etanol/NO/O ₂ (Pt (332))	etanol adsorvido	[100]
1460, 1464, 1467	1460	NO (Pd/ZS e ZS)	modo assimétrico v _{as} (N-O) espécie nitrato (<i>monodentate</i>)	[91]
	1463, 1467	NO (alumina)	nitrito e nitrato	[51]
	1463, 1465	etanol (alumina)	estiramento simétrico de acetato	[1]
	1460	etanol/NO ₂ /O ₂ (Ag/γ-Al ₂ O ₃)	etil-nitrito (fase gás)	[69]
1479	1474, 1478	etanol (CeO ₂)	δ _{as} (CH ₃ , CH ₂) espécies etóxi	[53]
	1478, 1475	etanol (alumina)	acetato	[1]
1525	1523	etanol (Pt-, Pd/CeO ₂)	carbonato	[101]
	1505, 1520	NO e NO/O ₂ (ZrO ₂ sulfatada)	nitrito e nitrato	[32, 91, 95]

* Originado da oxidação das espécies etóxi ou etanol.

<i>Bandas (cm⁻¹)</i>	<i>Bandas da referência (cm⁻¹)</i>	<i>Condição de formação e sistemas</i>	<i>Espécies</i>	<i>Referências</i>
1540	1542	etanol (CeO ₂ e Pd/CeO ₂)	v _{as} (OCO) espécies formato	[53]
	1547	etanol (Pt/CeO ₂)	acetato e/ou carbonato*	[99]
1564	1559	NO (ZS e Pd/ZS)	nitrato	[91]
	1562	NO (alumina)	nitrito e nitrato	[1]
1575, 1577, 1581, 1585	1580	ácido acético (CeO ₂)	v _{as} (OCO) espécie acetato	[53]
	1562, 1580, 1585	etanol (alumina)	estiramento assimétrico de espécie acetato	[1, 105]
	1561, 1585, 1588	NO/O ₂ (ZrO ₂ e ZS)	nitrato (<i>bidentate</i>)	[95]
1655, 1656, 1660	1644-1621	NO/O ₂ (ZrO ₂)	nitratos (<i>bridging</i>)	[95]
	1658, 1662		espécies superficiais ou intermediários de aldeídos	[98]
	1660	etanol (alumina)	acetato	[1]
1743, 1753	1743	NO (Pd/ZS)	NO adsorvido em Pd metálico	[15]
	1750, 1753	NO/O ₂ (ZrO ₂ /ZS)	v _{as} (N-O) N ₂ O ₄	[95]
1832	1900-1700	etanol (Pt-, Co- Pd/CeO ₂)	CO multi-coordenado ou bridged adsorvido em partículas metálicas	[101]
	1853	etanol (Pt-, Co- Pd/CeO ₂)	CO multi-coordenado adsorvido em partículas Pd	[101]
1874	1878	NO/O ₂ (ZrO ₂)	v(N-O) N ₂ O ₃	[95]
2233, 2237, 2239	2243, 2244	NO (ZrO ₂ /ZS)	v(N-N) N ₂ O	[95]
2358, 2360	2348	etanol/NO ₂ /O ₂ (Ag/γ-Al ₂ O ₃)	CO ₂	[69]
	2400-2300	etanol (Rh/CeO ₂)	CO ₂	[103]
2729, 2873, 2875, 2879, 2881, 2898, 2904, 2906, 2929, 2935, 2937, 2941, 2942, 2974, 2978	2696, 2836, 2862, 2868, 2874, 2880, 2909, 2933, 2960, 2974, 2978, 2964, 2962, 2933, 2931, 2928,	etanol (Co-, Pd- e Pt/CeO ₂)	v(CH ₃ , CH ₂) espécie etóxi	[53, 101]
3016, 3018, 3003-3022	3013		metano gasoso	[96]

* Originado da oxidação das espécies etóxi ou etanol.

8.2. Conversão e Seletividade Total dos Catalisadores na Redução do NO com Etanol

Condição redutora: NO + Etanol

0,6% NO + 0,4% Etanol									
T (°C)	Pd/ZS (N)								
	Conversão (%)		Seletividade total (%)						
	NO	Etanol	N ₂	N ₂ O	CO	CO ₂	Etileno	Acetal.	CH ₄
250	0	9	0	0	0	0	0	100	0
300	20	19	23	36	0	22	0	19	0
320	56	41	23	33	4	24	7	5	4
350	95	78	26	30	2	22	14	3	3

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

0,6% NO + 0,4% Etanol									
T (°C)	Pd/ZS (Cl)								
	Conversão (%)		Seletividade total (%)						
	NO	Etanol	N ₂	N ₂ O	CO	CO ₂	Etileno	Acetal.	CH ₄
250	0	5	0	0	0	0	0	100	0
300	16	17	18	36	0	23	14	9	0
320	50	40	22	33	4	20	11	4	6
350	96	76	27	28	3	21	15	3	3

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

0,6% NO + 0,4% Etanol									
T (°C)	Pd/ZSt (N)								
	Conversão (%)		Seletividade espécies N (%)						
	NO	Etanol	N ₂	N ₂ O	CO	CO ₂	Etileno	Acetal.	CH ₄
250	4	58	8	1	0	0	77	14	0
300	14	65	13	10	0	4	64	9	0
320	22	68	12	16	2	9	54	7	0

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

0,6% NO + 0,4% Etanol									
T (°C)	Pd/AS (N)								
	Conversão (%)		Seletividade total (%)						
	NO	Etanol	N ₂	N ₂ O	CO	CO ₂	Etileno	Acetal.	CH ₄
250	1	26	0	8	0	0	33	63	0
300	6	64	0	12	3	9	58	13	8
320	47	76	5	14	6	12	43	2	17
350	86	91	10	13	4	12	47	1	13

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

0,6% NO + 0,4% Etanol

<i>T</i> (°C)	<i>Pd/AS (Cl)</i>								
	<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade total (%)</i>						
	<i>NO</i>	<i>Etanol</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>Etileno</i>	<i>Acetal.</i>	<i>CH₄</i>
250	0	44	0	0	0	0	72	36	0
300	0	86	0	0	2	2	88	7	0
320	18	93	0	9	4	4	76	3	3
350	53	98	6	11	6	5	67	1	4

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

Condição oxidante: NO + Etanol + O₂**0,6% NO + 0,4% Etanol + 1,2% O₂**

<i>T</i> (°C)	<i>Pd/ZS (N)</i>								
	<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade total (%)</i>						
	<i>NO_x</i>	<i>Etanol</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>Etileno</i>	<i>Acetal.</i>	<i>CH₄</i>
250	11	68	6	5	15	35	1	10	28
280	12	98	3	2	0	83	0	2	10
300	14	100	4	2	0	86	0	1	7
320	15	100	4	2	0	87	0	0	7

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

0,6% NO + 0,4% Etanol + 1,2% O₂

<i>T</i> (°C)	<i>Pd/ZS (Cl)</i>								
	<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade total (%)</i>						
	<i>NO_x</i>	<i>Etanol</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>Etileno</i>	<i>Acetal.</i>	<i>CH₄</i>
250	5	4	16	18	0	0	0	66	0
280	17	88	3	4	9	54	1	6	23
300	16	100	2	2	0	87	0	1	8
320	16	100	2	2	0	91	0	0	5

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

0,6% NO + 0,4% Etanol + 1,2% O₂

<i>T</i> (°C)	<i>Pd/ZSt (N)</i>								
	<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade total (%)</i>						
	<i>NO_x</i>	<i>Etanol</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>Etileno</i>	<i>Acetal.</i>	<i>CH₄</i>
250	6	69	10	2	0	0	69	19	0
280	9	89	4	3	6	30	39	7	11
300	11	100	3	2	2	56	26	4	7
320	12	100	3	2	0	79	11	1	4

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

<i>0,6% NO + 0,4% Etanol + 1,2% O₂</i>									
<i>T (°C)</i>	<i>Pd/AS (N)</i>								
	<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade total (%)</i>						
	<i>NO_x</i>	<i>Etanol</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>Etileno</i>	<i>Acetal.</i>	<i>CH₄</i>
<i>250</i>	<i>4</i>	<i>56</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>22</i>	<i>17</i>	<i>0</i>	<i>20</i>	<i>38</i>
<i>280</i>	<i>9</i>	<i>100</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>74</i>	<i>0</i>	<i>3</i>	<i>14</i>
<i>300</i>	<i>9</i>	<i>100</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>0</i>	<i>86</i>	<i>0</i>	<i>2</i>	<i>8</i>
<i>320</i>	<i>9</i>	<i>100</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>0</i>	<i>92</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>4</i>

Sendo: Acetal. - acetaldeído.

<i>0,6% NO + 0,4% Etanol + 1,2% O₂</i>									
<i>T (°C)</i>	<i>Pd/AS (Cl)</i>								
	<i>Conversão (%)</i>		<i>Seletividade total (%)</i>						
	<i>NO_x</i>	<i>Etanol</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂O</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>Etileno</i>	<i>Acetal.</i>	<i>CH₄</i>
<i>250</i>	<i>3</i>	<i>43</i>	<i>11</i>	<i>3</i>	<i>8</i>	<i>0</i>	<i>37</i>	<i>41</i>	<i>0</i>
<i>280</i>	<i>9</i>	<i>55</i>	<i>3</i>	<i>6</i>	<i>24</i>	<i>17</i>	<i>4</i>	<i>15</i>	<i>31</i>
<i>300</i>	<i>14</i>	<i>100</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>0</i>	<i>92</i>	<i>0</i>	<i>11</i>	<i>5</i>
<i>320</i>	<i>18</i>	<i>100</i>	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>0</i>	<i>96</i>	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>2</i>

Sendo: Acetal. - acetaldeído.