

Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

*Obtenção e Caracterização do Suporte Catalítico
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Através do Método dos Precursores
Poliméricos*

*Maria das Graças
Cleophas Porto*

João Pessoa - PB
2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Maria das Graças Cleophas Porto

*Obtenção e Caracterização do Suporte Catalítico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Através do Método
dos Precursores Poliméricos*

Dissertação apresentada
ao Centro de Ciências Exatas e
da Natureza da Universidade
Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para
a obtenção do Título de **Mestre
em Química**.

ORIENTADORA: **Prof^a. Dra. Ana Cristina Figueiredo Melo Costa**

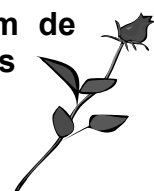
ORIENTADOR: **Prof^o. Dr. João Bosco Lucena de Oliveira**

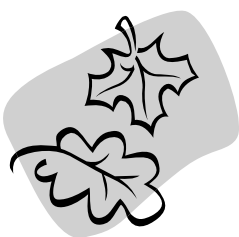
João Pessoa - PB
2005

Dedico:



À minha Mãe (in memorian),
por todo apoio e amor creditado a mim ao
longo de sua existência, além de
ser a fonte de todas as minhas
vitórias.





"É graça divina começar bem. Graça maior é persistir na caminhada certa. Mas a graça das graças é não desistir nunca".

Dom Helder Câmara

Agradecimentos:



A Deus;

A meu eterno amor, hoje meu marido (José Aurino - Júnior) por toda paciência, companheirismo e todo amor dedicado a mim.

A minha melhor amiga, V.V. (Valéria Visani), por toda a fonte de apoio, alegria e a certeza convicta de sua presença nos meus melhores e piores momentos;

A minha grande amiga que tanto amo Manú, por fazer parte da minha vida.

A meu grande amigo Marácio;

A minha orientadora, Prof^a. Dra.. Ana Cristina, pela calma, amizade e acima de tudo pelo incentivo fornecido. Sua ajuda foi preciosa, pois me fez crescer profissionalmente e pessoalmente;

A meu amigo, Prof^a. Dr. João Bosco (Bosquinho), por me ajudar em absolutamente tudo, por todas as inúmeras risadas, e por todo o carinho e compreensão;

A Prof.^a Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade, do Instituto de Química da UFBA, pela realização dos testes catalíticos presentes neste trabalho e por minha passagem em seu laboratório;

Ao amigo Ednaldo da UFBA, por toda simpatia e presteza cedida durante a minha permanência em Salvador e também pelas discussões relacionadas ao teste catalítico;

Aos professores, José Geraldo, Socorrinho, Conceição, Regianne, Aldeiza e Iêda por todas as discussões científicas, conversas, as quais contribuíram e contribuem para o meu desempenho e acima de tudo por toda a amizade e respeito;

Aos meus amigos da UFPB que participaram de minha vida durante muitos anos, e até hoje, ainda os tenho, mesmo que de longe a presença de cada um, são eles: Márcio (Marácio), Max, Wallace (in memoriam), Gigi (Viviane), Xande, Bruno, Zeine, Mabelly, Cambuci (Karina), Samara, Camila, Sávio, Osmundo, Túlio, Guilherme (Ex-LQQC),

Kelson, Wolfanguinha (Soraya), Elaine, Pablo, Káline, Flavinha, Sara, Carlos Emerson, Antônio, Ércules, Adeilton, Anne e Fefê;

As minhas amigas da residência universitária (RUF-I), por todo o convívio durante dois anos de minha vida, estes anos foram regados com muitas alegrias, conversas, apoio mútuo, companheirismo e boêmia, são elas: Regianny (Rerê), Rogéria (Roge-Roge), Edilza (Engraçadinha), Arísia, Pollyanna, Kyara (Catrevagem), Nazilda, Wanderleia, Lucianna e Jaqueline;

Ao amigo, Secretário da Coordenação do Programa de pós-graduação em Química, Marco Pequeno, por todo o aperreio;

E a todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Meu muito Obrigada, de Coração e Alma!

Índice de Figuras

Figura 1.1: Representação das estruturas monoclinica, tetragonal e cúbica da zircônia.....	8
Figura 1.2: Representação esquemática do material nanoestruturado formado por átomos com arranjo cristalino (círculos escuros) e átomos com arranjo cristalino de contorno (círculos claros).....	19
Figura 1.3: Esquema da reação de complexação do ácido cítrico com o metal.....	22
Figura 1.4: Esquema da reação de esterificação do citrato metálico com o etilenoglicol.....	22
Figura 3.1: Fluxograma da síntese do citrato de zircônio.....	26
Figura 3.2: Fluxograma da síntese do suporte catalítico $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+}).....	28
Figura 3.3: Distinção entre picos cristalinos e fase amorfa em um difratograma de raios-x.....	31
Figura 3.4: Cinco tipos básicos de isothermas de adsorção.....	33
Figura 3.5: Tipos mais freqüentes de histerese em isothermas de adsorção e a relação com o formato dos poros: P_0 é pressão de saturação e P a pressão de equilíbrio.....	34
Figura 3.6: Fluxograma de sulfatação dos suportes $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{SO}_4$ ($x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+}).....	39
Figura 3.7: Fluxograma para impregnação de paládio nos catalisadores sulfatados $\text{Pd}/\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{SO}_4$ ($x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+}) e sem sulfatação $\text{Pd}/\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0,5$ mol de Al^{3+}).....	41
Figura 3.8: Diagrama esquemático dos principais componentes do teste microcatalítico: (1) Gases; (2) Cromatógrafo a gás; (3) Integrador; (4) Multitestcat; (5) Reator.....	42

Figura 4.1 - Difractogramas de raios-X dos pós calcinados a 900°C, obtido pelo método precursores poliméricos. (a) composições AZ-00 e AZ-01 (b) composições AZ-00 e AZ-05.....	46
Figura 4.2: Micrografias do suporte AZ-01. (a) e (b) aumento de 5K, (c) aumento 10K e (d) aumento 20K.....	55
Figura 4.3: Micrografias do suporte AZ-05. (a) aumento 2K, (b) aumento de 5K, (c) aumento 10K e (d) aumento 20K.....	56
Figura 4.4: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a 77K. (a) suporte AZ-01 e (b) suporte AZ-05.....	59
Figura 4.5 : Distribuição do tamanho do poro dos suportes obtidos pelo método dos precursores poliméricos e calcinados a 900°C. (a) Suporte AZ-01 e (b) suporte AZ-05.....	60
Figura 4.6: Distribuição do tamanho de aglomerados dos suportes. (a) AZ-01 e (b) AZ-05.....	63
Figura 4.7: Conversão sobre os catalisadores Pd/Al _x Zr _{1-x} O ₂ sulfatado e não sulfatado (1000 ppm de NO, 3000 ppm de CH ₄ , 5% de O ₂ , vazão = 200 mL.min ⁻¹ , GHSV = 140000 h ⁻¹). (a) de NO e (b) de CH ₄	64

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Alguns dos Principais Produtos Químicos Produzidos no mundo.....	4
Tabela 3.1 – Precursores utilizados na síntese do sistema $Al_xZr_{1-x}O_2$	25
Tabela 3.2 – Abreviaturas dos sistemas catalíticos.....	38
Tabela 4.1 – Parâmetros de difração de raios-X para o sistema AZ-00 (zircônia pura).....	48
Tabela 4.2 – Parâmetros de difração de raios-X para o sistema AZ-01.....	49
Tabela 4.3 – Parâmetros de difração de raios-X para o sistema AZ-05.....	49
Tabela 4.4 – Tamanho de cristalito e parâmetro de rede para os suportes AZ-01 e AZ-05.....	52
Tabela 4.5 – Tamanho de cristalito, área superficial (S_{BET}), tamanho de partícula e a relação d_{BET}/d_{DRX} para os suportes AZ-01 e AZ-05.....	61

Lista de Simbologia

SCR - Redução catalítica seletiva

AC - Ácido Cítrico

EG – Etilenoglicol

DRX - Difração de Raios-X

JCPDS - International Centre for Diffraction Data

B – alargamento da linha de difração

θ_B - Ângulo de Bragg

θ_1 - Ângulo de incidência

θ_2 - Ângulo de reflexão

Cr – Cristalinidade

A_c - Área integrada dos picos cristalinos

A_a - Área integrada da fase amorfa.

BET - Brunauer, Emmet e Teller

$S_{(BET)}$ - Representa a área superficial específica (m^2/g)

d_{BET} = diâmetro esférico equivalente (nm)

ρ = densidade teórica (g/cm^3)

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

AZ-01 - Suporte $Al_xZr_{1-x}O_2$ com $x = 0,1$ mol de Al^{3+}

AZ-05 - Suporte $Al_xZr_{1-x}O_2$ com $x = 0,5$ mol de Al^{3+}

AZ(Pd)-01S - Sistema catalítico $Pd/Al_xZr_{1-x}O_2/SO_4$, formado pelo suporte AZ-01

AZ(Pd)-05S - Sistema catalítico $Pd/Al_xZr_{1-x}O_2/SO_4$, formado pelo suporte AZ-05

AZ(Pd)-05 - Sistema catalítico $Pd/Al_xZr_{1-x}O_2$, formado pelo suporte AZ-05

PSZ - Zircônia parcialmente estabilizada

GHSV - Gas hourly space velocity (velocidade espacial de gás por hora)

Resumo

TÍTULO: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE CATALÍTICO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ATRAVÉS DO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

A zircônia, ZrO_2 , é um excelente material cerâmico, pois possui alta estabilidade térmica, dureza extrema, estabilidade de redução em baixas condições de temperatura, acidez e outras funções básicas que faz o seu uso muito atrativo por ser um portador de várias aplicações catalíticas. A aplicação de zircônia como suporte para um catalisador, é extremamente promissora, e vem sendo empregada em muitas reações industriais importantes, como hidrocessos, oxidação de álcoois, síntese de metanol e álcoois. A alumina, por sua vez, vem sendo também bastante usada como suporte para catalisadores como paládio e platina, por apresentar vantagens de baixo custo, facilidade de controle de suas propriedades texturais, boa resistência mecânica e térmica, sendo estas propriedades importante sno que se concerne a regenerabilidade do catalisador. A formação da zircônia dopada com alumina se faz importante no processo usado para obter um suporte catalítico, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, onde a união das propriedades de cada óxido separadamente é responsável pelo desenvolvimento de um material cerâmico, o qual apresenta todas estas propriedades de forma fortalecida. O suporte catalítico obtido neste trabalho, contendo diferentes quantidades em mol de Al^{3+} , foi desenvolvido pelo método dos precursores poliméricos, e calcinados na temperatura de 900°C . Estes suportes foram caracterizados por BET, DRX, MEV e sedimentação. Os suportes foram impregnados com paládio (0,1wt%), e os sistemas catalíticos formados, foram estudados quanto a sua atividade catalítica na redução de NO com CH_4 . Os resultados revelam que as características morfológicas e estruturais dos suportes contribuem para a performance dos sistemas catalíticos produzidos e também mostram que razões molares CH_4/NO podem ser empregadas no processo de redução catalítica seletiva (SCR), o que resultaria numa diminuição do volume de CO_2 emitido para a atmosfera.

Palavras-chave: Suporte, Caracterização, Método dos Precursores Poliméricos

Abstract

TITLE: OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF THE CATALYTIC SUPPORT $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ THROUGH THE POLYMERIC PRECURSOR METHOD

The zirconia, ZrO_2 , is an excellent ceramic material, because it possesses high thermal stability, hardness exalts, reduction stability in low temperature conditions, acidity and other basic functions that makes its use very attractive for being a bearer of several catalytic applications. The zirconia application as support for a catalyst, is extremely promising, and it has been used in many important industrial reactions, as hydroprocessings, oxidation of alcohols, methanol synthesis and alcohols. The alumina, is being also quite used as support for catalysts as paládio and platinum, for presenting low cost advantages, easiness of control of their properties texturals, good mechanical resistance and thermal, being these important properties in what the regenerabilidade of the catalyst is concerned. The formation of the zirconia doped with alumina is does important in the process used to obtain a catalytic support, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, where the union of the properties of each oxide separately is responsible for the development of a ceramic material, which presents all these properties in a strengthened way. The catalytic support obtained in this work, containing different amounts in mol of Al^{3+} , it was developed by the precursors polymeric method, and roasted in the temperature of 900°C . These supports were characterized by BET (specific surface area and pore size distribution), XRD, SEM and sedimentation. The supports were impregnated with paladio (0,1wt%), and the catalytic systems formed were studied as for its catalytic activity in the reduction of NO with CH_4 . The results reveal that the morphologic characteristics and structural of the supports contribute to the performance of the produced catalytic systems and that ratio molars CH_4/NO can be used in the process of selective catalytic reduction (SCR), what would result in a decrease of the volume of CO_2 emitted for the atmosphere.

Key-words: Support, Characterization, Polymeric Precursor Method

Sumário

Índice de Figuras.....	VIII
Índice de Tabelas.....	IX
Lista de Simbologia.....	X
Resumo.....	XI
Abstract.....	XII
Sumário.....	XIII
 1.0 – INTRODUÇÃO.....	 1
1.1 – IMPORTÂNCIA DA CATÁLISE.....	3
1.2 – A ZIRCÔNIA (ZrO ₂).....	6
1.4 – A ALUMINA (Al ₂ O ₃).....	9
1.5 – DIVERSAS APLICAÇÕES DO SISTEMA Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	10
1.6 – REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA (SCR) DE NO.....	15
1.7 – MATERIAIS NANOESTRUTURADOS.....	17
1.8 – MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS.....	20
 2.0 – OBJETIVO GERAL.....	 23
2.1 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
 3.0 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	 25
3.1 – MATERIAIS UTILIZADOS.....	25
3.2 – PREPARAÇÃO DO CITRATO DE ZIRCÔNIO.....	26

3.3 – DESCRIÇÃO DA SÍNTESE DO SISTEMA $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (Método dos precursores poliméricos).....	27
3.4 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES.....	29
3.4.1 – Caracterização Estrutural.....	29
3.4.1.1 – Difração de raios-X.....	29
3.4.1.2 – Tamanho médio de cristalito.....	30
3.4.1.3 – Cristalinidade.....	31
3.4.2 – Caracterização Morfológica.....	32
3.4.2.1 – Adsorção de Nitrogênio (BET).....	32
3.4.2.2 – Diâmetro esférico da partícula.....	35
3.4.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
3.4.2.4 – Sedimentação.....	37
3.5 – PREPARAÇÃO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS.....	38
3.5.1 – Sulfatação do suporte $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+}), denominados de AZ-01 e AZ-05.....	38
3.5.2 – Impregnação de Paládio no suporte $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+}), denominados de AZ-01 e AZ-05.....	40
3.6 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	42
4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1 - ANÁLISE ESTRUTURAL.....	44
4.1.1 – Difração de Raios-X.....	44
4.2 – ANÁLISE MORFOLÓGICA.....	54
4.2.1 – MEV (Micrografia Eletrônica de Varredura).....	54

4.2.2 – Área Superficial.....	58
4.2.2.1 – Diâmetros das partículas.....	61
4.2.3 – Distribuição de tamanho dos aglomerados.....	63
4.3 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	64
5.0 – CONCLUSÕES.....	68
6.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
7.0 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.0- INTRODUÇÃO

O estudo de materiais nanoestruturados vem, nos últimos anos, tendo um grande impulso nas áreas da ciência dos materiais e da química do estado sólido [1]. Metais de transição nanoestruturados suportados com propriedades catalíticas [2] vêm sendo estudados, visando o aumento da superfície específica de adsorção e da seletividade catalítica. Estudos realizados mostram que a eficiência catalítica dos metais de transição sólidos aumenta com a diminuição do tamanho de partículas [3], porém, quando partículas ultrafinas são obtidas, a probabilidade de agregação dos grupos de átomos aumenta [4], visto que as partículas são mais reativas, o que eleva a força motriz ocasionando com isso, um aumento no estado de agregação e/ou aglomeração. Sob tratamento térmico o estado de agregação e/ou aglomeração se eleva, pois a temperatura fornece energia suficiente para a formação de “pescoços” (difusão de massa entre as partículas) e posterior crescimento das partículas, conduzindo desta forma, a um processo de sinterização [5].

De um modo geral, a modelagem dos poros de nanoestruturas com aplicação em processos catalíticos precisa atingir duas metas essenciais: a) gerar uma porosidade nas matrizes hospedeiras que permita o acesso dos reagentes aos centros reativos, o que pode ser alcançado por uma área superficial específica elevada e mesoporosidade; b) assegurar a acessibilidade dos centros ativos metálicos com microporosidade [6].

Metais nobres como a platina e o paládio (Pt e Pd) são catalisadores famosos, os quais apresentam alta estabilidade e atividade catalítica, sendo extensamente utilizados no controle da redução de emissão dos gases poluentes [7]. O maior problema destes catalisadores de metais nobres são o elevado custo e a sensibilidade na presença de enxofre, causando o seu envenenamento [7]. Diante

desta problemática, vários sistemas catalíticos vêm sendo desenvolvidos para substituírem os catalisadores de metais nobres [7]. Recentemente têm se utilizados suportes catalíticos visando à modificação das propriedades físico-químicas destes catalisadores de metais nobres, como os de Pt e Pd [8]. Existem evidências claras que o suporte catalítico contribui significativamente no comportamento catalítico global [9,10].

A atividade dos catalisadores de óxidos de metal de transição, segundo Haruta e colaboradores [11], melhora notavelmente com a combinação de dois ou mais óxidos. Um exemplo dessa combinação é o suporte catalítico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, o qual foi desenvolvido recentemente e vem sendo utilizado em aplicações na área de catálise [12,13], devido ao fato dos mesmos exibirem uma melhoria nas propriedades catalíticas quando comparadas com os catalisadores suportados de Al_2O_3 e ZrO_2 [14,15]. As principais vantagens do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ como suporte catalítico para hospedar um metal nobre (Pd) em sua superfície, são: estabilidade térmica, moderada área superficial e acidez média [8].

O óxido de zircônio, constitui um sistema tetragonal, monoclinico e/ou cúbico [16], dependendo da faixa de temperatura em que ocorra a transição de fase. Apresenta resistência a altas temperaturas e quando espalhado na superfície da alumina, origina uma classe de suportes bastante atraentes, combinando todas as propriedades químicas do ZrO_2 , com a elevada área superficial e estabilidade mecânica da alumina [17].

A literatura reporta vários métodos de síntese para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, entre eles o método de co-precipitação [8], precipitação [16], impregnação úmida [17], via plasma [18], reação de combustão [19] e o método dos precursores poliméricos [20]. Os resultados apresentados na literatura são apenas preliminares e

muito pouco se sabe sobre o efeito da substituição dos cátions de Zr^{4+} por Al^{3+} na estrutura do óxido de zircônia, preparado pelo método dos precursores poliméricos [21,22].

O $Al_2O_3-ZrO_2$ quando suportado com o Pd, apresenta significativa eficiência na redução catalítica seletiva de hidrocarbonetos [17] e NO_x [23]. Estes gases, quando presentes na atmosfera de forma acentuada, contribuem ainda mais para a degradação ambiental, principalmente nas áreas urbanas, onde a fumaça liberada pelos escapes dos automóveis, resultante da interação entre óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e luz solar, causam irritação nos olhos, no aparelho respiratório, e danos às plantas [24], além de contribuir acentuadamente com a chuva ácida, efeito estufa e a camada de ozônio, que são problemas mundiais [23].

Esta pesquisa tem como motivação principal preparar suportes catalíticos de alumina com zircônia, com intuito de unir as propriedades inerentes de cada óxido, formando um composto, resultante da mistura destes, o qual apresentará algumas propriedades específicas que diferem da alumina e da zircônia, separadamente. O $Al_2O_3-ZrO_2$ será obtido pelo método dos precursores poliméricos.

1.1 - IMPORTÂNCIA DA CATÁLISE

A atmosfera pode ser considerada um local, onde permanentemente, ocorrem diversas reações químicas. Ela absorve uma grande variedade de sólidos, gases e líquidos provenientes de fontes naturais ou industriais, que se podem dispersar, reagir entre si ou com outras substâncias já presentes na atmosfera. Diante do problema ocasionado pelas reações químicas geradas na atmosfera, vêm-se buscando de forma incansável o desenvolvimento de materiais que possam

apresentar aplicabilidade na área de catálise, visando a diminuição da poluição presente na atmosfera, melhorando dessa forma, a qualidade do ar.

Os catalisadores são definidos como materiais que aumentam a velocidade de aproximação do equilíbrio em uma reação química sem ser substancialmente consumido nesta reação [25]. Os catalisadores são largamente utilizados na natureza (enzimas), na indústria e em laboratórios de pesquisa. Mais de 90% de todas as moléculas de combustíveis comuns e aproximadamente 80% de todos os produtos químicos são manufaturados com o auxílio de catalisadores [26]. A Tabela 1.1 abaixo mostra que os catalisadores contribuem de forma direta ou indireta na produção de alguns dos produtos químicos sintéticos mais produzidos no planeta.

Tabela 1.1 – Alguns dos Principais Produtos Químicos Produzidos no Mundo [27].

Produto	Processo catalítico
Ácido Sulfúrico	Oxidação do SO ₂ ; heterogêneo
Amônia	N ₂ + H ₂ ; heterogêneo
Cloro	Eletrocatalise; heterogêneo
Benzeno	Refino do petróleo; heterogêneo
Etilbenzeno	Alquilação do benzeno; heterogêneo
Cloreto de vinil	Cloração do C ₂ H ₄ ; heterogêneo
Metanol	CO + CO ₂ + H ₂ ; heterogêneo

Um exemplo específico é a produção do ácido sulfúrico, cuja etapa chave consiste na oxidação catalítica do SO₂ a SO₃. O ácido sulfúrico é considerado um dos produtos industriais mais importantes na indústria química, tanto que, o índice de desenvolvimento econômico de um país pode ser estimado pela sua produção.

Além do aspecto econômico propriamente dito, faz-se necessário o uso da catálise na remoção de poluentes gasosos, lançados de forma aleatória na atmosfera. É necessário diminuir urgentemente a emissão destes poluentes para a atmosfera, pois várias fontes de poluição, estão alcançando níveis perigosos, os quais contribuem, ainda mais, para a fragilidade da saúde do nosso planeta.

A crescente preocupação com a qualidade do ar e com o meio ambiente levou a adoção de regulamentações mais rigorosas para controlar a emissão dos gases de combustão provenientes de automóveis e de motores estacionários, em diversos países no mundo. Recentemente, foi lançado o Tratado de Kyoto, que vem sendo ultimamente, um dos temas mais polêmicos no que diz respeito à diminuição da poluição. Este tratado consiste de um acordo internacional que estabelece metas de redução de gases poluentes nos países industrializados, evitando desta forma, o desaparecimento da camada de ozônio e o aumento do efeito estufa. Dados divulgados por uma revista de circulação nacional no final de 2004 [28] mostram que o Brasil emitiu em torno de um bilhão de toneladas de gás carbônico para a atmosfera, sendo a maior parte consequência da queima de combustíveis; 11 milhões de toneladas de gás metano, consequência da pecuária; e 500 mil toneladas de óxido nitroso, resultante da agricultura e do desmatamento [29]. Se este estrago fosse contabilizado pelo tratado de Kyoto, o Brasil, seria considerado o quinto maior emissor mundial de gás CO₂, o qual é o responsável direto pelo aumento do efeito estufa. O pior é que este índice não está ligado com o crescimento econômico industrial de nosso país (como é de se esperar em outras nações, como, por exemplo, os Estados Unidos, que são os maiores poluidores gasosos do mundo) e sim com o triste fato das queimadas florestais representarem

em torno de 75% de toda poluição gasosa emitida em nosso país [29]. Segundo dados estatísticos, o Brasil responde por 3% das emissões mundiais de gases [28].

Diante de toda esta problemática, a utilização de catalisadores se torna necessária para a busca de uma melhor qualidade de vida, no que se refere aos problemas de impacto ambiental. Por isso, hoje em dia uma das áreas de pesquisa mais crescente no mundo inteiro é a da catálise, a qual busca fazer com que o crescimento econômico, não seja sinônimo de degradação ambiental.

1.2 - A ZIRCÔNIA (ZrO_2)

O dióxido de zircônio, ou zircônia como é mais comumente chamado, é um óxido que nos últimos anos vem despontando como um material com grandes aplicações tanto na área científica quanto na tecnológica, devido principalmente a sua excelente propriedade estrutural.

Uma das propriedades da zircônia que a torna atrativa para fabricação de cerâmicas de alta tecnologia é a sua alta condutividade elétrica, essencialmente de natureza iônica. Em geral as composições de interesse são soluções sólidas deficientes de ânions, de estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita (CaF_2) [30,31]. Como o cátion Zr^{4+} é pequeno para permitir a formação desta estrutura na temperatura ambiente, torna-se necessário à dopagem da zircônia com óxidos bivalentes ou trivalentes cujos cátions sejam de tamanhos adequados [32].

O uso da zircônia está diretamente relacionado a sua alta gama de propriedades, que oferece várias vantagens frente a outros materiais cerâmicos, tais como: alto ponto de fusão (2680°C), resistência à corrosão, baixa condutividade

térmica, alta resistência mecânica e à abrasão, alta tenacidade, resistência ao choque térmico, alto índice de refração, boa condutividade iônica, transparência óptica, estabilidade química, alto coeficiente de expansão térmica e sítios locais ácidos [33,34]. Em função de todas estas propriedades, o consumo da zircônia (ZrO_2), tem se elevado consideravelmente seu consumo nos últimos anos, principalmente em aplicações que exigem propriedades termo-mecânicas, eletro-eletrônicas e químico-biológicas. O óxido de zircônio é encontrado na natureza em pequenas quantidades, na forma polimórfica monoclínica. As cerâmicas à base de zircônia são amplamente utilizadas como materiais refratários na construção de fornos, espelhos para laser, condutores iônicos, componentes eletrônicos, pigmentos, catálise e em produtos ortopédicos, como cabeças femorais para próteses de quadril [35,36].

A sua acidez e algumas funções inerentes do óxido de zircônio faz o seu uso bastante atrativo como suporte para catalisadores, por ser portador de várias aplicações catalíticas [37]. A zircônia apresenta características que a faz ocupar uma posição extremamente superior diante de suas propriedades químicas indispensáveis na catálise, como por exemplo, a presença de sítios locais ácidos, o que vêm favorecendo o seu emprego como suporte catalítico em muitas reações industriais importantes, tais como, em hidrocessos [38,39], oxidação de álcoois e síntese de álcoois [40-42].

O diagrama de fase da zircônia pura mostra que a mesma apresenta três formas polimórficas: monoclínica, tetragonal e cúbica [43,44] e que as transições de fases que ocorrem são: amorfa para tetragonal metaestável a aproximadamente 430°C , tetragonal metaestável para monoclínica a aproximadamente $600-800^\circ\text{C}$, monoclínica para tetragonal a aproximadamente $950-1230^\circ\text{C}$ e tetragonal para

cúbica a aproximadamente 2370°C [44]. Os esquemas das estruturas monoclinica, tetragonal e cúbica da zircônia encontram-se na Figura 1.1.

A escolha do tipo de processamento utilizado na preparação do ZrO_2 , pode ser um fator altamente relevante, para sua aplicação industrial, pois influencia significativamente nas propriedades dos pós. Os pós cerâmicos obtidos através de métodos químicos apresentam como principais características intrínsecas a alta reatividade e homogeneidade química [45,46]. Dentre estes métodos destacam-se: o método dos precursores poliméricos [46] e o método de co-precipitação, o qual foi desenvolvido por Kuranaga [47].

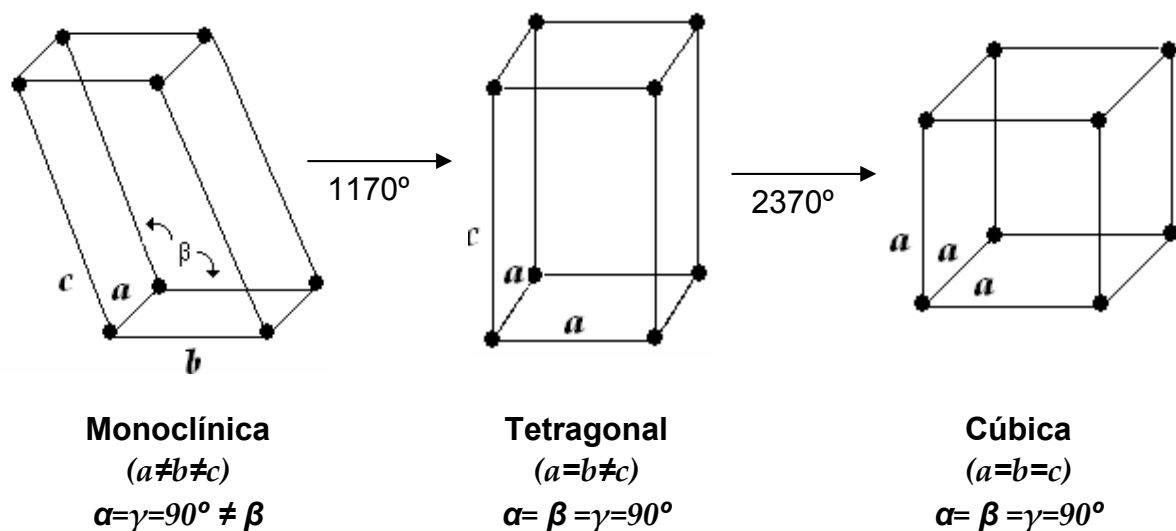


Figura 1.1: Representação das estruturas monoclinica, tetragonal e cúbica da zircônia [43].

Para a não ocorrência da expansão volumétrica que ocorre na zircônia pura quando submetida a altas temperaturas, esta necessita ser estabilizada. Tal estabilização pode ser de forma parcial ou total. A zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) consiste normalmente de uma mistura das estruturas monoclinica, tetragonal e/ou cúbica. A adição de óxidos metálicos, tais como CaO (cal viva), MgO

(magnésia), Al_2O_3 (alumina), CeO_2 (céria) entre outros, além de reduzir a temperatura das transformações das fases, estabiliza a zircônia em temperatura ambiente, o que evita a expansão de volume da transformação tetragonal-monoclínica e conseqüentemente o risco de trincas na cerâmica [48].

A composição, a natureza química dos dopantes e o processamento utilizado, são os fatores mais investigados para que ocorra a estabilização da zircônia. Estes fatores influenciam nas fases presentes na cerâmica estabilizada, assim como o tamanho e distribuição de partículas, que exercem grande influência nas propriedades do material [49].

Bokhimi e colaboradores [50] sintetizaram pós nanocristalinos de zircônia estabilizada com óxido de alumínio em concentrações de alumina variando de 0 a 10% em mol. Eles observaram que a simetria do cristal e a concentração de alumina na estrutura foram diretamente proporcional. O tamanho médio dos cristais diminuiu com o aumento da concentração de alumina, devendo-se este fato provavelmente a microestrutura do cristal causado pela diferença de tamanho e valência entre os átomos de zircônio e alumínio.

1.4 - A ALUMINA (Al_2O_3)

A alumina comercial ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), é bastante reportada na literatura como suporte catalítico para metais nobres como Ni, Pd e Pt, sendo aplicada em reações de intenso uso industrial, onde, os sistemas catalíticos produzidos, têm a finalidade principal de controlar as emissões de gases contaminantes lançados na atmosfera [51]. O uso de catalisadores suportados na alumina comercial é utilizado na reação

de reforma de metano [52], oxidação de CO [53], oxidação do iso-buteno [54], entre outras.

O uso da alumina, como suporte para catalisadores como paládio e platina apresenta vantagens importantes, tais como o seu baixo custo, facilidade no controle de suas propriedades texturais, boa resistência mecânica, térmica e hidrotérmica, fazendo com que todas estas, sejam importantes no que concerne a regenerabilidade do catalisador [55]. Trabalhos recentes na literatura especializada têm demonstrado, no entanto, que outros suportes, como os óxidos de titânio e zircônio, ou óxidos mistos contendo estes elementos, podem conduzir a catalisadores com melhor atividade intrínseca, substituindo assim, sistemas mais tradicionais, especialmente a Al_2O_3 [56]. Atribui-se esta melhoria a efeitos tais como o aumento na dispersão das fases ativas, interação mais adequada entre a fase ativa e o suporte, efeitos de acidez e efeitos geométricos resultantes em maior exposição dos sítios ativos, todos eles com implicações sobre a atividade catalítica [57]. A alumina é conhecida por exibir uma elevada área superficial, o que implica num menor tamanho de partícula, sendo esta característica extremamente fundamental no que diz respeito ao seu uso em catálise [33].

1.5 - DIVERSAS APLICAÇÕES DO SISTEMA $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

O sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ vem sendo bastante investigado nos últimos anos em vários e distintos ramos da química, isto porque, o óxido de zircônio dopado com a alumina constitui uma classe nova de materiais que são bastante interessantes, devido à combinação das propriedades químicas excelentes da zircônia, com a

elevada área superficial e alta estabilidade mecânica da alumina [17]. Desta forma, quando se combina estes dois óxidos, pode-se obter um material que exiba propriedades ainda superiores aos dos óxidos de origem. Uma aplicação que tem se demonstrado muito promissora para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ é o seu uso como suporte catalítico, cujas principais vantagens são: estabilidade térmica, moderada área superficial e acidez média, formando assim um excelente material para a catálise [8], pois o mesmo pode ser usado como suporte catalítico para um metal nobre. Neste trabalho, o catalisador utilizado foi o paládio. Este metal nobre é sem dúvida o mais versátil e o mais extensamente aplicado como catalisador no campo da química fina [58,59]. A seguir é citada uma breve revisão sobre as diversas aplicações do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

Hao e colaboradores [60], prepararam uma membrana de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, contendo 50% em mol de zircônia, pelo processo sol-gel, utilizando um tubo cerâmico poroso. A membrana obtida foi calcinada na faixa de temperatura de 700 à 1100°C. As membranas resultantes apresentaram apenas a estrutura tetragonal da ZrO_2 , outras estruturas não foram detectadas. A microscopia eletrônica de transmissão revelou que as membranas tinham diâmetro médio de suas partículas em torno de 4,3 nm. Os testes de permeabilidade gasosa realizadas para as membranas, sugeriram que as mesmas possuíam seletividade para gás, e a fator de separação para mistura gasosa de N_2/Ar foi de 1,119 a 0,3 MPa e 1,140 a 0,5 MPa, respectivamente. Estas membranas de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostraram possuir propriedades adequadas para serem aplicadas como suportes para membranas catalíticas em reatores de alta temperatura.

M'Peko e colaboradores [61], verificaram as características microestruturais e elétricas do sistema zircônia-alumina, preparado através da alumina comercial,

seguida da impregnação do ZrO_2 . Foi constatado que a presença do dopante influencia diretamente na condutividade e na constante dielétrica do sistema $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Isto porque a zircônia inibia o crescimento dos grãos de alumina, acarretando assim, interações mecânicas entre as partículas misturadas.

Kong e colaboradores [62], prepararam o sistema $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pelo método dos precursores poliméricos, Pechini. A resina preparada foi adicionada a um material bioativo, conhecido como hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), cuja composição desejada para o sistema foi de 30% em volume de hidroxiapatita e 70% em volume de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, formando assim uma excelente composição para suportar carga em aplicações biológicas. O $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ devido a sua biocompatibilidade, apresentou alta resistência, podendo ser aplicado em tratamentos dentários e em implantes ortopédicos.

Chary e colaboradores [8], recentemente desenvolveram suportes catalíticos visando modificar as propriedades físico-químicas dos catalisadores de óxidos de vanádio. Perceberam que a atividade de catalisadores suportados de vanádio depende principalmente do método de preparação, da natureza do suporte e da facilidade de dispersão do componente ativo na estrutura do suporte. Tradicionalmente, o suporte catalítico formado pela combinação das propriedades do óxido de zircônia com o óxido de alumina, formando o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, é bem reportado na literatura por formar catalisadores mais eficientes que com o óxido de vanádio, sendo bastante ativo na amino-oxidação do tolueno. As propriedades inerentes favoráveis da alumina e da zircônia como suportes, podem ser melhoradas pela combinação destes dois, formando assim, um material que exiba propriedades catalíticas superiores aos suportes de óxidos puros [14,15].

Sousa e colaboradores [17], obtiveram o sistema $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, através do método de impregnação da alumina comercial ao hidróxido de zircônio. Foi impregnado 1% de Pt pela técnica de umidade incipiente ao suporte. O catalisador obtido, $\text{Pt/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, foi empregado na reforma do metano com dióxido de carbono. Foram feitas caracterizações para o sistema catalítico obtido, e o mesmo foi estudado quanto ao mecanismo proposto para a reação de reforma do metano e sua cinética. Foi verificada a existência de uma possível interação metal suporte, levando à formação de uma liga na estrutura do sistema catalítico, o que provocou uma possível contaminação, favorecendo assim, a diminuição da atividade catalítica.

Kikkawa e colaboradores [63], fazendo uso do método de coprecipitação, observou a formação de zircônia na presença da alumina, verificando que a união das propriedades do óxido de alumina com as da zircônia, representa um importante processo usado na obtenção de um material cerâmico altamente resistente ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). A alumina tem o poder de causar em sua estrutura uma boa dispersão da ZrO_2 [64]. Verificou-se a formação da fase tetragonal de ZrO_2 abaixo de 1000°C . Foi visto que o método de síntese empregado foi bastante satisfatório para se obter uma estreita distribuição de tamanho de partícula possuindo fase tetragonal da ZrO_2 .

Kikuyama e colaboradores [65], estudaram o sistema $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, verificando as suas propriedades catalíticas como suporte para um metal nobre. Para tanto, sintetizaram o catalisador, poroso e heterogêneo $\text{Pt/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, o qual foi aplicado na redução catalítica de NO_x . O sistema catalítico foi obtido por diversos procedimentos de impregnação. A amostra preparada via precipitação de amônia, apresentou uma maior área superficial de BET, e conseqüentemente maior habilidade na remoção de NO, quando comparada com uma amostra preparada pelo método único de impregnação. A impregnação da platina (1% m/m) no sistema, se

deu pelo uso de uma solução de H_2PtCl_6 . Os resultados experimentais indicaram que a calcinação a alta temperatura é essencial para remoção de resíduos de cloro, proveniente da solução de H_2PtCl_6 , o qual se incorporou na estrutura do $\text{Pt/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, causando a desativação dos sítios ativos da platina no sistema. A calcinação do sistema a temperaturas mais altas, sob atmosfera em ar sintético, depois que Pt foi incorporada, promoveu o crescimento dos grãos da Pt e conseqüentemente conduziu a uma menor habilidade de adsorção do NO na superfície deste catalisador.

Furtulan e colaboradores [66], estudaram a combinação de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ por espectroscopia de impedância, uma técnica não destrutiva, ou seja, mais sensível à composição microestrutural. Foi observada uma diminuição no tamanho do grão de zircônia e na condutividade limite do grão para pontos onde a zircônia causava compressão na matriz de alumina. Este efeito aumentou com a diminuição da concentração de zircônia na combinação. Foram feitas medidas de condução levando-se em consideração a vacância entre os grãos de zircônia. O efeito da densificação aumentou a homogeneidade da amostra e o crescimento dos grãos durante a medida de condução. O comportamento elétrico dos grãos e a condutividade da zircônia de fase tetragonal na combinação de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ estava sendo medido sobre a concentração limiar da zircônia para a condução elétrica.

Li e colaboradores [33], utilizaram o método convencional de misturas de óxidos para formar o material composto $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, onde foram incorporados, respectivamente, 10, 20, 40 e 60% de ZrO_2 em relação a Al_2O_3 . Os metais ativos como o Co e Mo foram adicionados pelo método de impregnação úmida no composto $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os resultados mostraram que os materiais sintetizados consistiram de nanopartículas de ZrO_2 e Al_2O_3 , ambas dispersas na combinação

estudada, e que quanto maior o teor de ZrO_2 menor a área superficial apresentada e maior o tamanho do diâmetro do poro. A amostra com 10% de ZrO_2 apresentou melhor atividade na redução de HDS (hidrossulfurização).

Como se pode observar, a literatura revela, de forma bastante evidenciada a importância do sistema alumina-zircônia, em diversas aplicações industriais. A maior vantagem da união destes dois óxidos, pode ser atribuída a uma possível junção das propriedades de cada óxido separadamente, uma vez que, tanto o Al_2O_3 , quanto o ZrO_2 exibem propriedades bastante interessantes e diferenciadas e, quando juntas, estas propriedades podem contribuir ainda mais para a formação de um material altamente interessante, que pode apresentar diversas vantagens e qualidades, tais como catalítica, mecânica, estabilidade térmica, acidez, moderada área superficial, entre outras.

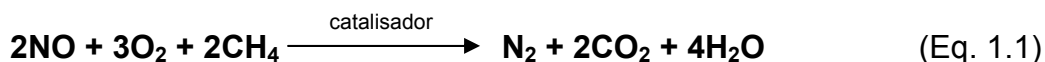
1.6 - REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA (SCR) DE NO

Nos dias de hoje, as principais fontes de energia para diversas aplicações são os combustíveis fósseis. Estes combustíveis são utilizados em máquinas térmicas, em motores de combustão interna (veiculares e estacionários), em caldeiras industriais, etc. Estes combustíveis, além de não renováveis, produzem quantidades consideráveis de poluentes como o CO_2 , CO , NO_x , SO_x , hidrocarbonetos e particulados, extremamente nocivos para a saúde e responsáveis por fenômenos atmosféricos indesejáveis como, o efeito estufa e a chuva ácida [67].

O uso de catalisadores é uma das formas de diminuir a emissão destes gases devido à sua transformação em gases inertes [68,69]. Ultimamente, muita atenção vem sendo direcionada a catalisadores de metais nobres suportados para a

aplicação na redução catalítica seletiva (SCR) de NO usando hidrocarbonetos como redutores [70-73]. Tal atenção é devida ao grande interesse pela pesquisa nesta área, a qual focaliza a redução catalítica seletiva (SCR) de NO com metano devido ao fato do metano ser o componente principal do gás natural e existir na maioria das combustões de exaustores [72-76]. Alguns catalisadores de Pd foram estudados por serem ativos na SCR de NO [77-80]. O grande desafio desta busca é encontrar um suporte que possa ser usado para incorporação de metais nobres como o paládio, platina, ródio e etc. E que, acima de tudo, tal suporte exiba propriedades, tais como a acidez, alta área superficial específica, etc, que possam contribuir ainda mais para o sucesso do metal empregado, pois o mesmo é responsável por modificar as propriedades físico-químicas destes catalisadores [8]. A performance de catalisadores de paládio depende fortemente da acidez do suporte empregado [81]. Visando o desenvolvimento de um suporte catalítico promissor para a redução catalítica seletiva de NO com CH₄, foram pesquisadas as propriedades da zircônia e da alumina separadamente. A zircônia apresenta uma alta acidez, o que favorece o seu uso como suporte. Já a alumina, Al₂O₃ é um dos suportes mais usados em catálise, devido: a sua elevada área superficial, estabilidade térmica alta, baixo custo e alta disponibilidade comercial. O Al₂O₃ tem sido bastante usado como suportes para muitos catalisadores, tais como Pd, Mo, Ni, Pt, etc. Porém, sua baixa acidez limitou sua aplicação em SCR de NO com metano [81]. As propriedades inerentes favoráveis dos suportes de alumina e de zircônia podem ser exploradas pela combinação da mistura de ambos os óxidos [8]. E o material resultante da união destas propriedades intrínsecas de cada óxido, pode resultar no suporte, Al₂O₃-ZrO₂, o qual apresenta propriedades catalíticas superiores que os suportes de óxidos puros para o catalisador de paládio [14,15]. Em pesquisa recente, o Al₂O₃-ZrO₂, vem

sendo empregado como suporte para vários catalisadores e usados em várias aplicações catalíticas [82,83]. A possível reação química catalisada que ocorre na redução catalítica seletiva de NO com CH₄ está mostrada abaixo:



1.7- MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Na atualidade, os materiais nanoestruturados são definidos como materiais monocristalinos ou policristalinos de fase simples ou multifásicos com tamanho de grão da ordem de nanômetros (10⁻⁹ m) – nm (tipicamente menores que 100 nm) e constituídos principalmente de cristalitos [84]. Segundo Gleiter [85] um material nanoestruturado é aquele que apresenta uma microestrutura com um tamanho característico (em pelo menos uma direção) na ordem de poucos nanômetros, tipicamente de 1-100 nm.

Devido a estas dimensões extremamente pequenas, os materiais nanoestruturados são estruturalmente caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces, as quais podem alterar significativamente uma variedade de propriedades físicas e químicas quando comparados aos materiais cristalinos convencionais. Estas variações nas propriedades resultam do tamanho reduzido, forma dos cristalitos, baixa densidade e/ou número de coordenação nas interfaces entre os elementos estruturais.

A busca por métodos de síntese que permitam a produção de nanopartículas em grande escala, tem se tornado um desafio interessante para químicos, tendo em

vista a fascinante possibilidade de manipular átomo por átomo e criar moléculas inteligentes, onde os sistemas químicos acabarão seguindo um processo evolutivo. Os materiais nanoestruturados são caracterizados por uma estrutura com tamanho em dimensões nanométricas, que podem ser obtidos por diversos processos, tais como, solidificação rápida, processamento químico, moagem de alta energia, entre outros. Dentre os diversos métodos químicos que podem ser utilizados para a confecção dos materiais nanoestruturados, o método dos precursores poliméricos vem sendo bastante utilizado para a produção destes pós. Geralmente, os materiais nanoestruturados apresentam propriedades superiores aos policristais convencionais e sólidos amorfos. Por exemplo, os materiais nanoestruturados podem exibir aumento de resistência e/ou dureza, melhor ductilidade e/ou tenacidade, módulo de elasticidade reduzido, melhor difusidade, maior calor específico e propriedades magnéticas superiores. No entanto, pelo fato dos materiais nanoestruturados serem metaestáveis, suas estruturas e propriedades dependem do modo de preparação e variação do tempo – temperatura.

Por apresentarem este tipo de estrutura, os materiais nanoestruturados se caracterizam por uma grande fração volumétrica de contornos de grãos (ou interfaces), que correspondem a 50% do volume do material, com textura orientada ao acaso e com 50% dos átomos situados nestes contornos [86]. Pode-se representar um material nanocristalino utilizando o modelo de esferas rígidas baseado na suposição de que todos os átomos do material são da mesma espécie química, porém com diferentes arranjos atômicos. A estrutura será constituída por átomos com arranjo cristalino rodeados por uma rede cristalina normal e por átomos com arranjo cristalino de contorno rodeado por diferentes redes cristalinas, como pode ser observado na Figura 1.2, em relação às regiões 1,2 e 3.

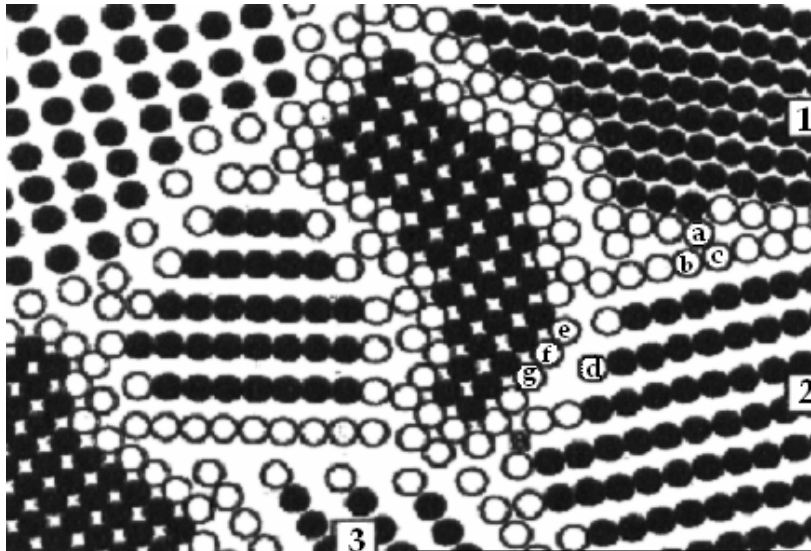


Figura 1.2: Representação esquemática do material nanoestruturado formado por átomos com arranjo cristalino (círculos escuros) e átomos com arranjo cristalino de contorno (círculos claros) [85].

Os átomos de contorno são mostrados em posições regulares da rede cristalina, porém, na realidade, devem relaxar para formar diferentes arranjos atômicos [86]. Conforme a Figura 1.2, os cristais da região 1, 2 e 3, são diferentes entre si, e os átomos do contorno **a** têm diferente arranjo dos átomos do contorno **b**. Outra característica de materiais nanocristalinos está associada aos espaços interatômicos entre os átomos do contorno **a** (espaços **ab**, **ac**), que diferem dos átomos do contorno **b** (espaços **df**, **dg**).

Os materiais nanoestruturados diferem dos materiais policristalinos pelo tamanho das unidades estruturais em que são compostas, e freqüentemente mostram propriedades que são diferentes daquelas dos materiais convencionais

quando comparados, para mesma composição química. Estas mudanças incluem um aumento na condutividade elétrica em cerâmicas e magnética em nanocompósitos, um aumento na dureza/resistência e melhoria na ductilidade/tenacidade de metais e ligas [87], como também uma alta atividade catalítica e um aumento na eficiência luminescente de semicondutores [88]. A microestrutura, dimensão e distribuição dos grãos, morfologia de contorno de grão, contorno de interfaces e arranjo atômico formados nos produtos finais determinam essas propriedades.

1.8 – MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

O método dos precursores poliméricos consiste numa técnica que pode ser aplicada na obtenção para o desenvolvimento de materiais avançados. A ideia geral deste método é distribuir os cátions homogeneamente através da estrutura polimérica.

Neste método, ocorrem duas reações básicas envolvidas na síntese dos precursores, (1) a quelação entre os cátions metálicos e o ácido cítrico e (2) a polimerização do excesso de ácido hidroxicarboxílico com etilenoglicol em uma solução ligeiramente acidificada, visando uma melhor distribuição dos cátions (aleatoriedade) a nível atômico, na estrutura polimérica.

O aquecimento a temperaturas moderadas (100 a 200°C), sob atmosfera de ar, causa reações de condensação, com a formação de moléculas de água e ésteres. Durante o aquecimento a estas temperaturas ocorre a poliesterificação e a maior parte do excesso de água é removido, resultando numa “resina” polimérica sólida, que pode ser dissolvida em água, dependendo da relação estequiométrica

dos reagentes. Após este estágio, ocorre a ruptura do poliéster que é decomposto em CO₂ e água, a aproximadamente 300°C, para eliminação do material orgânico.

Segundo Chung e colaboradores [89], este método oferece algumas vantagens para o processamento de pós-cerâmicos, como: controle preciso e direto da estequiometria, mistura uniforme de multicomponentes em escala molecular, baixo custo, boa homogeneidade composicional, alta pureza, relativamente baixa temperatura de processamento, além de oferecer alta estabilidade durante a estocagem, visto que o processo de polimerização ou quelação depende primariamente da temperatura de tratamento. Porém, estudos realizados por Leite e colaboradores [90], revelaram que este método apresenta as seguintes desvantagens: ocupa um volume muito grande na preparação, se obtém pouco material deste volume e ainda ocorre à formação de fortes aglomerados durante o processo de decomposição térmica. Porém, estes aglomerados não são prejudiciais aos processos de sinterização e/ou densificação posteriores, visto que os mesmos são constituídos por forças de Van der Waals formando assim, aglomerados moles ou macios de fácil desaglomeração.

A reação química envolvida neste método não necessita de atmosfera especial e pode ser realizada na presença de ar. A homogeneidade da resina depende da relação entre ácido cítrico/etilenoglicol (AC/EG), e está intimamente relacionada à distribuição de diferentes elementos dentro do gel, solubilidade dos complexos metálicos quelatados e sua estabilidade no meio polimérico. Estudos realizados por Zanetti [91], demonstraram que, variando-se a relação ácido cítrico/etilenoglicol, são observadas somente variações nas temperaturas de eliminação do material orgânico. Outras reações não foram observadas.

A homogeneidade pode ser garantida utilizando-se de alguns parâmetros tais como: a razão molar entre o AC e os metais, escolha das fontes de cátions (carbonatos, nitratos e acetatos) e o pH da solução são os mais importantes. As Figuras 1.3 e 1.4 mostram o esquema de quelação seguido da polimerização.

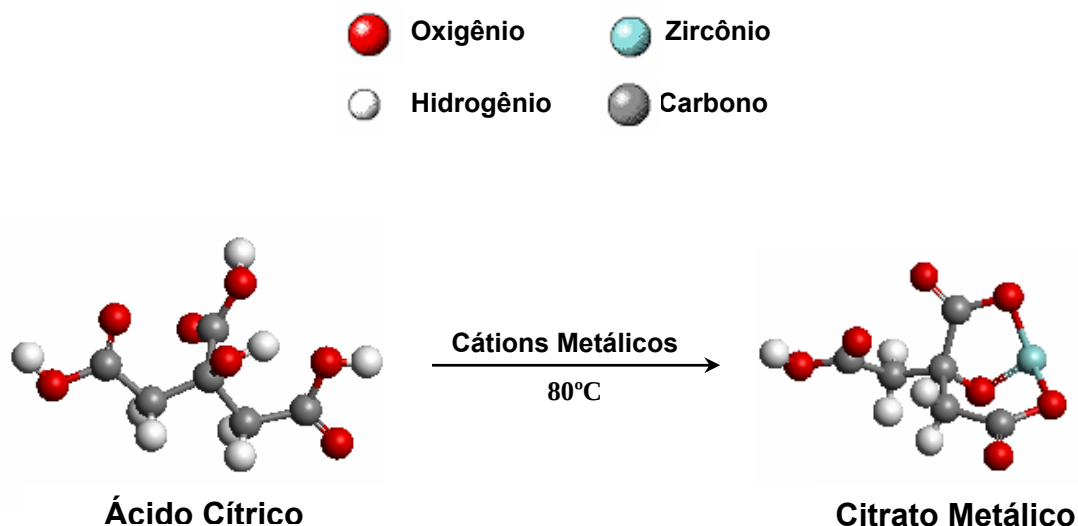


Figura 1.3: Esquema da reação de complexação do ácido cítrico com o metal.

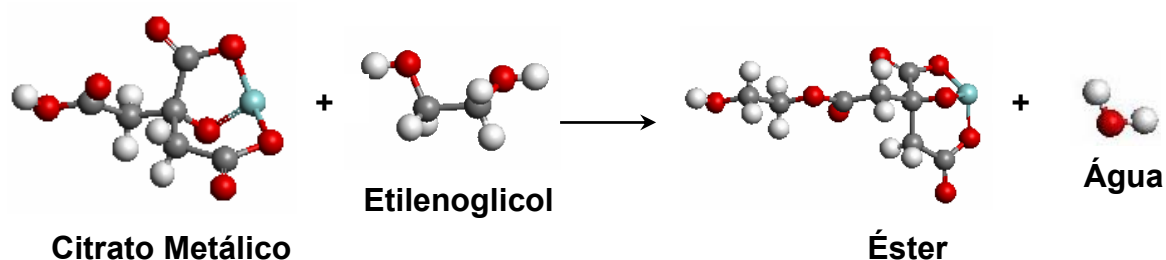


Figura 1.4: Esquema da reação de esterificação do citrato metálico com o etilenoglicol.

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

2.0 – OBJETIVO GERAL

Sintetizar os suportes catalíticos de $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, com $x=0,1$ e $0,5$ mol de Al^{3+} , respectivamente, pelo método dos precursores poliméricos. Caracterizá-los estruturalmente e morfologicamente, além de investigar a potencialidade destes como suportes para o catalisador de paládio, testando desta forma, sua ação catalítica na redução seletiva de NO com CH_4 .

2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ① Sintetizar o sistema $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+}), através do método dos precursores poliméricos;
- ① Caracterizar estruturalmente por difração de raios-X e determinar tamanho de cristalito, parâmetro de rede e cristalinidade da fase formada nos suportes;
- ① Caracterizar morfologicamente por meio de adsorção de nitrogênio, pelo método BET, distribuição de tamanho de partícula e/ou aglomerados por sedimentação e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), objetivando avaliar a área superficial específica, tamanho de partícula determinado a partir do método de BET, distribuição e tamanho de poros e a distribuição de aglomerados.
- ① Sulfatar os suportes com uma solução de ácido sulfúrico, para fortalecer os sítios ácidos, deixando-os mais fortes na superfície do catalisador;

- ④ Através do método de impregnação, depositar o metal nobre paládio (Pd) que representa a fase ativa (onde ocorre a reação catalítica de redução) na superfície dos suportes;
- ④ Fazer testes catalíticos em bancada para avaliação da redução catalítica seletiva de NO com CH₄.

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA

3.0 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O sistema $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+}) estudado neste trabalho foi obtido através do processamento químico, conhecido como precursores poliméricos.

3.1 – MATERIAIS UTILIZADOS

Inicialmente foram feitos os cálculos para a determinação das quantidades de reagentes utilizadas em cada composição. Os reagentes utilizados tanto para a síntese da resina de zircônio como para a preparação do sistema $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+}) estão descritos na Tabela 3.1 abaixo:

Tabela 3.1 – Precursores utilizados na síntese do sistema $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$

Reagentes	Fórmula Química	Origem	Pureza
n-propóxido de Zircônio	$\text{Zr}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$	Aldrich	99,9
Etileno Glicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	MercK	99,9
Ácido cítrico	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Reagen	99,5
Nitrato de Alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,9
Ácido Nítrico concentrado	HNO_3	Vetec	65,0

Para a pesagem das massas dos reagentes utilizados, foi utilizada uma balança TECNAL modelo P236 – SP, com precisão $\pm 0,0001$ g.

3.2 - PREPARAÇÃO DO CITRATO DE ZIRCÔNIO

A relação estequiométrica entre o ácido cítrico e o metal utilizada foi de 3 moles de ácido cítrico para 1 mol de metal, com o objetivo de garantir a total participação do metal durante a formação do citrato. Em um becker sob agitação magnética e aquecimento a 80°C, o ácido cítrico foi dissolvido em água destilada. Em seguida, foi adicionado lentamente o isopropóxido de zircônio na solução de ácido cítrico sob agitação a uma temperatura aproximadamente 70°C, favorecendo assim o início da reação de complexação do metal com o ácido cítrico. Para auxiliar na dissolução, foi adicionada uma pequena quantidade de ácido nítrico facilitando a solubilização da reação. O volume inicial da solução foi mantido com adição de água destilada sempre que necessário. Após 14 horas de agitação a solução final se mostrou límpida e com uma cor caramelada. A mesma foi filtrada para a remoção de impurezas e estocada em frasco limpo e abrigado em ambiente seco e sem claridade. O procedimento final na preparação da resina foi à análise gravimétrica. Nesta etapa verificou-se a quantidade em massa de óxido de zircônio obtido em 1 mL de resina. A Figura 3.1 abaixo apresenta o fluxograma para a metodologia empregada na obtenção do citrato.

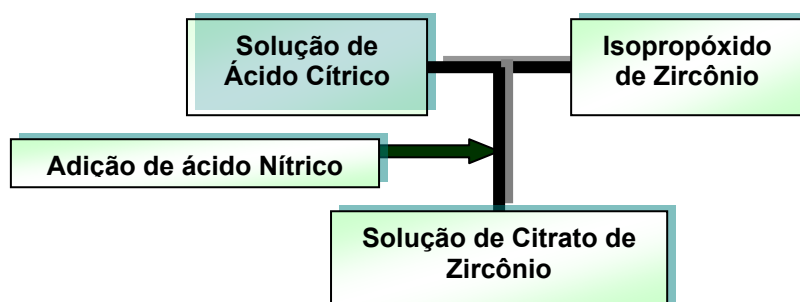


Figura 3.1: Fluxograma da síntese do citrato de zircônio.

3.3 - DESCRIÇÃO DA SÍNTESE DO SISTEMA $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (Método dos precursores poliméricos)

Inicialmente, em um meio aquoso, adicionou-se o ácido cítrico (AC) em um becker, sob agitação constante, e aqueceu-se a uma temperatura entre 60-70°C. Após dissolver o AC, adicionou-se sob agitação o citrato de zircônio e depois o nitrato de alumínio em concentrações definidas de acordo com cada composição específica ($x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+}). Esperou-se a dissolução completa de cada sal. Depois da solubilização, acrescentou-se o etilenoglicol (EG), e a temperatura foi elevada para um intervalo de 100-110°C, iniciando uma reação de esterificação com formação de uma resina ou gel polimérico.

A resina polimérica obtida foi submetida a uma pré-calcinação a uma temperatura de 300°C por uma hora em um forno tipo mufla, acarretando assim a quebra do polímero e a expansão da resina pelo aprisionamento dos gases H_2O , CO_2 e CO . À decomposição do polímero, levou a formação de uma resina expandida constituída de um material semi-carbonizado, esponjoso, preto, aparentando ser um reticulado macroscópico e frágil, semelhante a uma espuma, denominado de “puff”, o mesmo, foi desaglomerado com o auxílio de um almofariz de ágata. Em seguida foi passado através de uma peneira de 325 mesh. Este pó resultante foi denominado de **Carvão**. Finalmente, cada material obtido (carvão) foi tratado termicamente, ou seja, calcinado sobre placas de alumina a 900 °C, em atmosfera ambiente, por uma hora em um forno tipo mufla.

A Figura 3.2 apresenta o fluxograma para obtenção do pó pelo método dos precursores poliméricos.

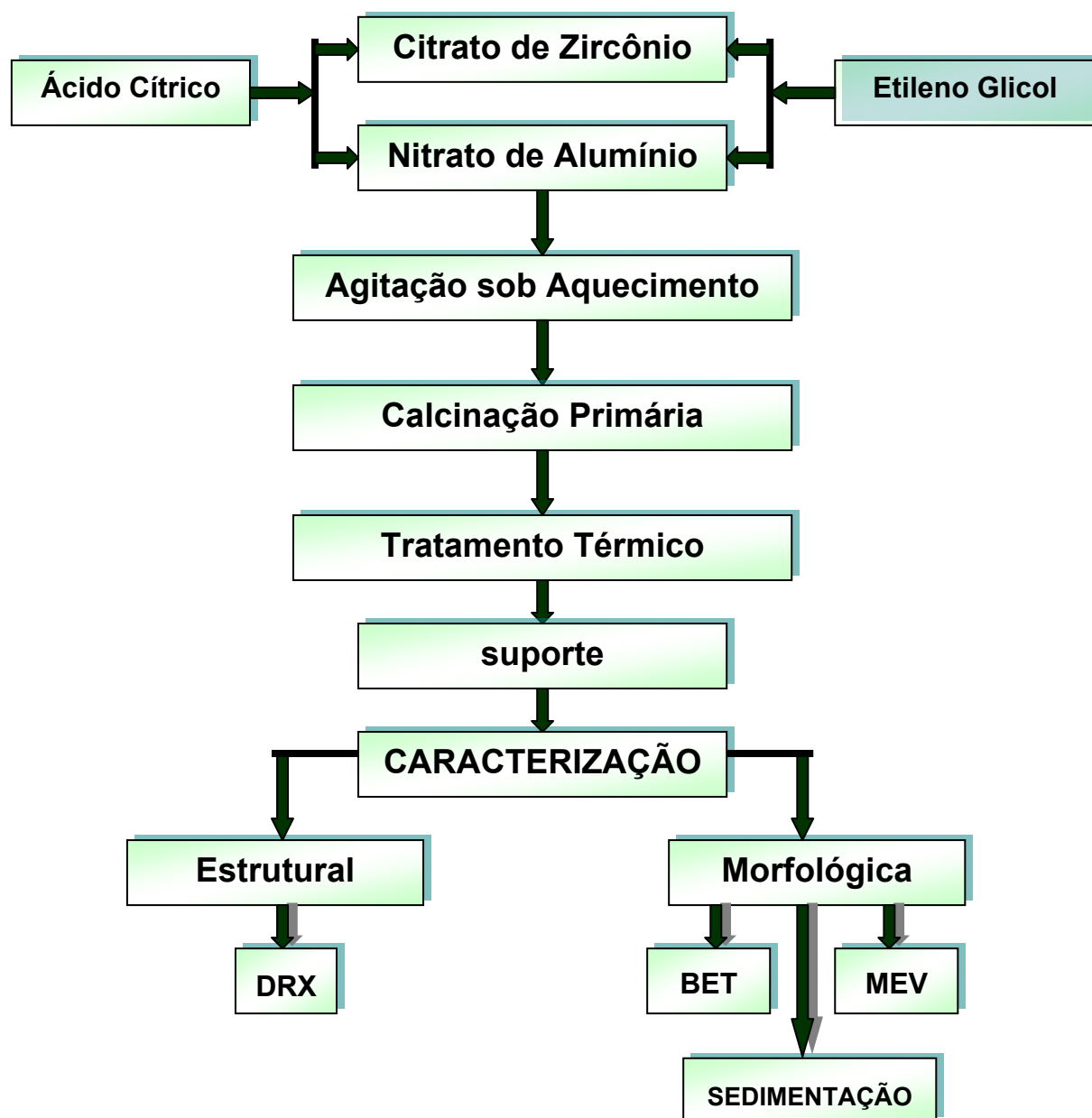


Figura 3.2: Fluxograma da síntese e caracterização do suporte catalítico $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+}).

3.4 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES

Os suportes $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+}) calcinado a 900°C , foram caracterizados estruturalmente por difração de raios-X e morfologicamente pela análise de sua área superficial específica, método de BET, distribuição de tamanho de aglomerados, através do método de sedimentação e por microscopia eletrônica de varredura.

3.4.1 - Caracterização Estrutural

3.4.1.1 - Difração de raios-X

Os efeitos de interferência, causados pelo espalhamento das radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda (raios-X) pelos materiais, podem ser informativos no que se refere às distâncias interplanares e ao tamanho dos cristalitos [92]. Os raios-x são suficientemente energéticos para penetrarem nos sólidos sendo extremamente apropriados para investigarem sua estrutura interna.

O difratograma de raios-X, utilizado neste trabalho, serviu para identificar a cristalinidade da amostra, o tamanho de cristalito, calculado a partir do alargamento do pico da reflexão basal de raios-X (d_{101}) por meio da deconvolução do pico de difração secundário do silício policristalino (utilizado como padrão), usando-se a equação de Scherrer [93]. Os parâmetros de rede foram obtidos através da rotina DICVOL91 para o sistema operacional Windows, disponível no pacote de programas FullProff [94]. Estes parâmetros foram calculados a partir das posições dos picos de difração das amostras analisadas. Foram realizadas a deconvolução destes picos,

utilizando a função Pseudo-Voight, a qual forneceu ao final, medidas precisas da largura a meia altura (FWHM). Os valores dos parâmetros de rede a , b e c foram também calculados após a correção de erros sistemáticos nas posições dos picos de difração.

O equipamento utilizado na obtenção das análises de difração de raios-X foi um difratômetro, marca Shimadzu modelo 6000, nas seguintes condições: radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$), obtida em 40 kV em corrente de filamento em mA, intervalo de $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$, passo angular de $0,03^\circ$ e tempo de exposição de até 10 s. As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais do DEMa/UFCG.

3.4.1.2 - Tamanho médio de cristalito

Um dos métodos utilizados para se determinar o tamanho dos cristalitos, quando os mesmos possuem dimensões nanométricas, em uma amostra policristalina é através da equação de Scherrer [93]. Esta equação relaciona o alargamento existente nas linhas de difração com a espessura particulada do cristal, a mesma é dada pela seguinte expressão [95]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde D é o tamanho da partícula, λ é o comprimento de onda dos raios-X e θ_B representa o ângulo de Bragg.

A largura B é o alargamento da linha de difração, a mesma é determinada à meia altura de sua máxima intensidade, usualmente medida em radianos e é descrita pela seguinte expressão:

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Como θ_1 é o ângulo de incidência e θ_2 é o ângulo de reflexão e ambos são muito próximos de θ_B , logo, a seguinte aproximação pode ser feita:

$$\theta_1 + \theta_2 = \theta_B \quad (\text{Eq. 3.3})$$

3.4.1.3 – Cristalinidade

A avaliação da cristalinidade é tecnologicamente importante, uma vez que permite a definição da temperatura mínima necessária para a obtenção de amostras com elevada cristalinidade. A cristalinidade nas amostras foi obtida com base na relação entre a área integrada dos picos cristalinos e a área integrada da fase amorfa. A distinção entre estas duas áreas é apresentada na Figura 3.3:

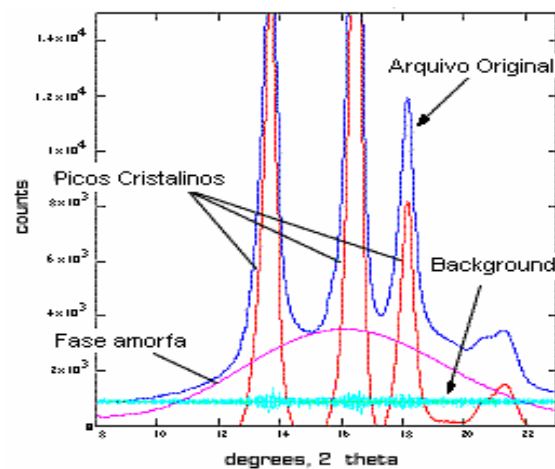


Figura 3.3: Distinção entre picos cristalinos e fase amorfa em um difratograma de raios-x.

Desta forma, a cristalinidade da amostra pode ser calculada a partir da Equação 3.4.

$$Cr(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\% \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Onde, Cr é a cristalinidade da amostra, A_c a área integrada dos picos cristalinos e A_a a área integrada da fase amorfa.

3.4.2 – Caracterização Morfológica

3.4.2.1 – Adsorção de Nitrogênio (BET)

A medida de área superficial e as isotermas de adsorção/desorção foram obtidas através da adsorção de gases, utilizando um porosímetro modelo ASAP 2000, marca Micromeritics do laboratório de carvão ativado, da UFPB. Para a análise dos resultados foi utilizada a teoria desenvolvida por Brunauer, Emmet e Teller [96], na qual, pela junção destas três iniciais resultou o nome de BET.

A adsorção gasosa de N_2 a 77K é rotineiramente usada para caracterizar materiais porosos com diâmetros entre 2-50 nm, classificados como mesoporos, e com diâmetros inferiores a 2 nm, denominados de microporos [97]. Esta técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais extrai-se informações importantes, como a área superficial, volume do poro, morfologia e distribuição do tamanho dos poros [97].

Brunauer, Emmet e Teller [96], propuseram uma classificação das isotermas, ilustradas na Figura 3.4 abaixo, que associa a forma das isotermas de adsorção às

dimensões e características dos poros presentes no sólido [97]. Para obtenção das curvas são construídos gráficos de V em função de P/P_0 , onde V é o volume do gás adsorvido, P_0 é a pressão de saturação e $\frac{P}{P_0}$ representa a pressão relativa.

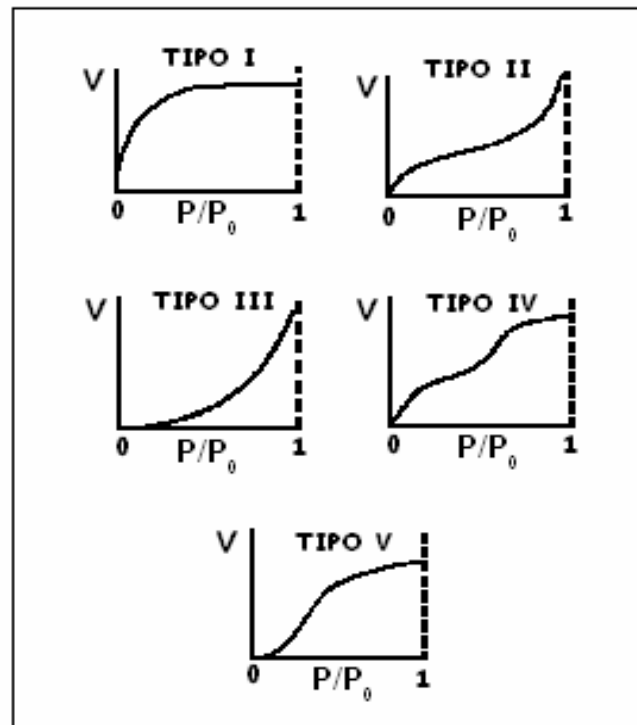


Figura 3.4: Cinco tipos básicos de isothermas de adsorção [96].

De acordo com essa classificação, as isothermas podem ser correlacionadas das seguintes formas:

Isoterma tipo I: ocorre quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Caracteriza sistemas que apresentam microporos, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente.

Isoterma tipos II e IV: são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrem em sistemas não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos (diâmetro superior a 50 nm). O ponto de inflexão ou “joelho” da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre

toda a superfície do material. Um brusco aumento do volume de gás adsorvido para pequenos valores de P/P_0 , na isoterma do tipo IV, indica a presença de microporos associados a mesoporos [98].

Isotermas tipos III e V: ocorrem quando o calor de adsorção entre as moléculas adsorventes é menor do que o calor de liquefação. Deste modo, as moléculas do gás adsorvido têm maior afinidade umas com as outras do que com a superfície do sólido, prejudicando a análise de área superficial e da porosidade.

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros [97]. Tanto o perfil das isotermas, quanto da histerese fornecem informações a respeito da textura do sólido [99].

Os tipos mais freqüentes de histereses, observadas nos sólidos podem ser classificados, segundo IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*), em quatro tipos [97,99] representados pela Figura 3.5.

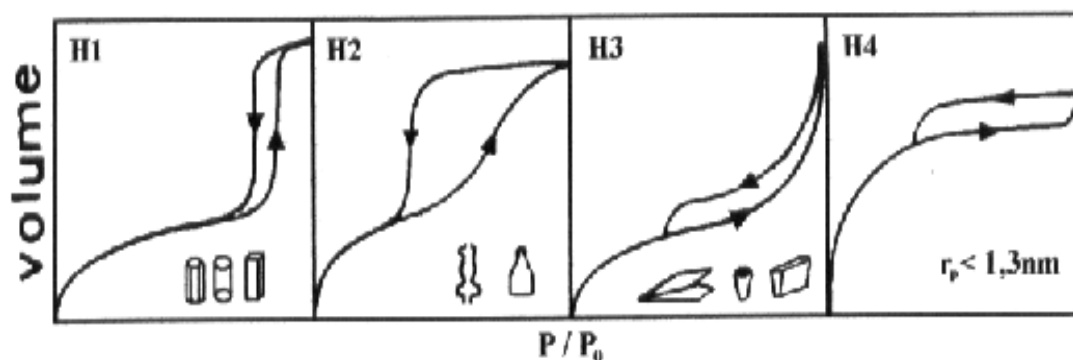


Figura 3.5: Tipos mais freqüentes de histerese em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros: P_0 é pressão de saturação e P a pressão de equilíbrio [97,99].

A histerese do tipo H1 é encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é formado pela composição de poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na histerese H3 os poros apresentam formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 ocorre em sólidos cujo raio do poro r_p é menor do que 1,3 nm, ou seja, com as dimensões da molécula do adsorbato, a morfologia dos poros não é definida.

3.4.2.2 - Diâmetro esférico da partícula

A técnica da medida de área superficial, também foi usada para determinar o tamanho médio das partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da seguinte equação:

$$d_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \rho} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

onde,

d_{BET} = diâmetro esférico equivalente (nm);

ρ = densidade teórica (g/cm³);

S_{BET} = área superficial (m²/g).

3.4.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Durante a fase de produção ou análise de materiais, quase sempre se torna necessário analisar a sua morfologia ou microestrutura. Esta análise é muito importante, pois permite:

- entender as correlações morfologia- microestrutura - defeitos - propriedades;
- prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise morfológica e microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação. Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície do material analisado. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição de fase.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais têm exigido, cada vez mais, um número de informações bastante detalhadas das características morfológicas ou microestruturais, sendo estas, possíveis de serem observadas no MEV.

A análise da morfologia dos suportes de $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, com $x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+} , foram feitas através de microscopia eletrônica de varredura. Para a realização destas análises foram utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Philipis, modelo XL30-FEG do laboratório de Caracterização Estrutural (LIEC) do DEMa/UFSCar.

3.4.2.4 – Sedimentação

Para a realização deste tipo de caracterização, os pós obtidos foram desaglomerados em malha 325 (abertura de $44\ \mu\text{m}$), dispersos em água deionizada com ultra-som durante 5 minutos, e, em seguida, foram analisados pelo método de sedimentação de partículas em uma fase líquida usando a equação de Stokes. Foi utilizado um Granulômetro CILAS modelo 1064 LD do Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG.

3.5 - PREPARAÇÃO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS

Após a síntese do suporte catalítico $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, com diferentes quantidades em mol de Al^{3+} ($x=0,1$ e $x=0,5$), os mesmos foram submetidos a uma série de procedimentos, tais como a sulfatação, com o objetivo de gerar sítios ácidos mais fortes na superfície dos catalisadores produzidos e a impregnação do metal nobre utilizado, neste caso, o paládio. Os catalisadores preparados neste trabalho foram denominados, respectivamente, utilizando as seguintes abreviaturas, descritas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Abreviaturas dos sistemas catalíticos

Sistema Catalítico	Quantidade em mol de Al^{3+}	Abreviatura
$\text{Pd}/\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{SO}_4$	$x = 0,5$	AZ(Pd)-05S
$\text{Pd}/\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$	$x = 0,5$	AZ(Pd)-05
$\text{Pd}/\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{SO}_4$	$x = 0,1$	AZ(Pd)-01S

3.5.1 - Sulfatação do suporte $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+}), denominados de AZ-01 e AZ-05

Para fortalecer a geração de sítios ácidos sobre a superfície do suporte $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, com $x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+} , foi feita a impregnação de uma solução ácida de 2,5 mol/l de H_2SO_4 . A mistura foi agitada por 30 min, filtrada sem lavagem, seca a 110°C por 8 horas e calcinada a 600°C em ar sintético com um fluxo de 30 mL/min por 6 horas. Após esta etapa, foi impregnado o paládio pelo método descrito no item

3.5.2 a seguir. O fluxograma para a sulfatação dos suportes é mostrado na Figura 3.6.

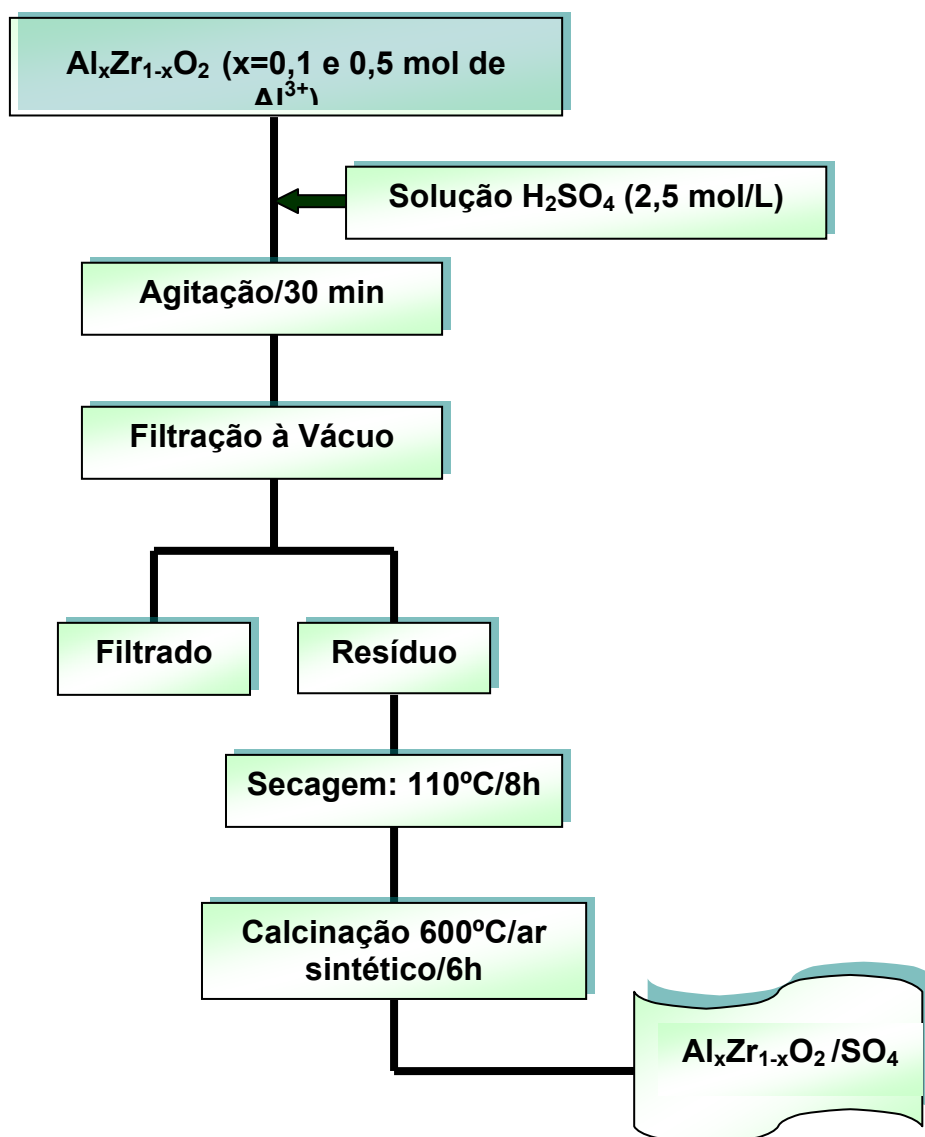


Figura 3.6: Fluxograma de sulfatação dos suportes $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{SO}_4$ ($x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+}).

3.5.2 - Impregnação de Paládio no suporte $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+}), denominados de AZ-01 e AZ-05

A impregnação do metal nobre paládio (Pd) nos suportes $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+}) foi feita pelo método convencional de impregnação [17]. Este método consiste na impregnação da fase ativa (Pd) sobre um suporte sólido, geralmente um óxido (ou mistura), a partir de uma solução que contenha o precursor da fase ativa, geralmente um sal deste dissolvido em água. Este método envolve três etapas. A primeira implica no contato do suporte com a solução por um certo período de tempo, para uma completa homogeneização. A segunda, a secagem do sistema para acarretar na remoção dos solventes e por último, a ativação do catalisador através da calcinação.

Neste trabalho foi utilizada solução aquosa de cloreto de paládio (PdCl_2), de forma a obter 0,1% do metal. O catalisador foi seco em estufa à 110°C durante 8 horas e calcinado em ar sintético com fluxo de 30 mL/min na temperatura de 600°C por 6 h. A Figura 3.7 ilustra o fluxograma do esquema de preparação dos catalisadores suportados sulfatados e não sulfatados, respectivamente.

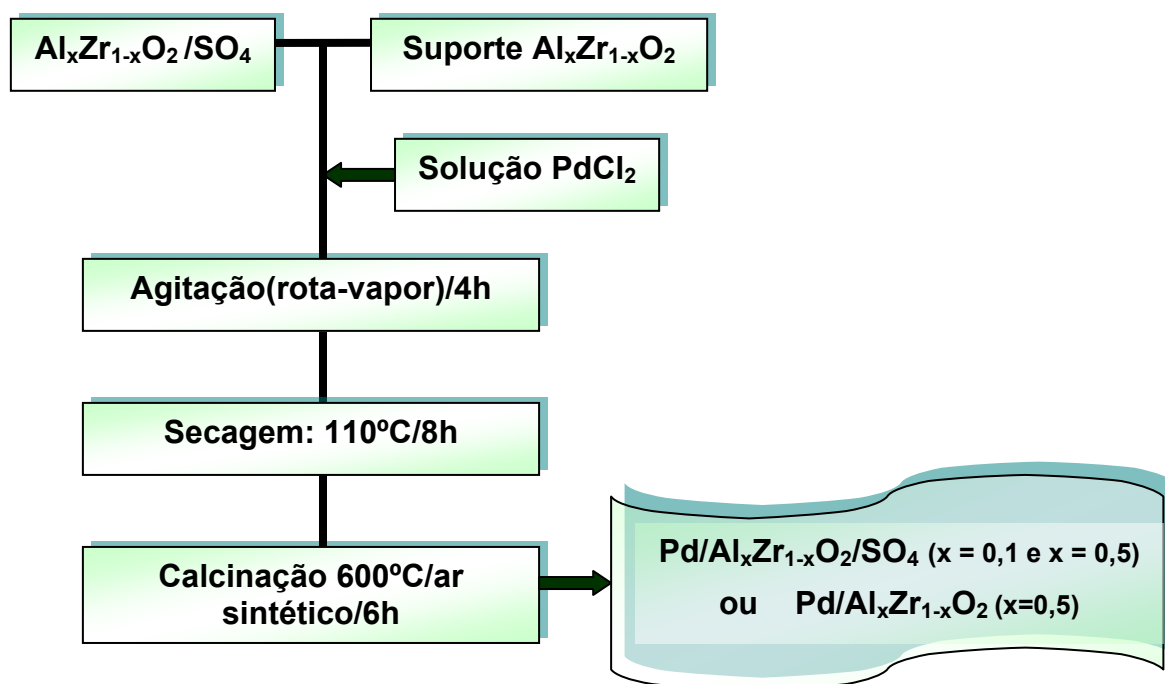


Figura 3.7: Fluxograma para impregnação de paládio nos catalisadores sulfatados $\text{Pd/Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{SO}_4$ ($x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+}) e sem sulfatação $\text{Pd/Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0,5$ mol de Al^{3+}).

3.6 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Catálise (LabCat) do Instituto de Química da UFBA. O ajuste das condições de análise para que um catalisador possa ser testado, configura uma etapa bastante difícil no processo de avaliação catalítica. O esquema final do teste de avaliação está mostrado na Figura 3.8 abaixo:

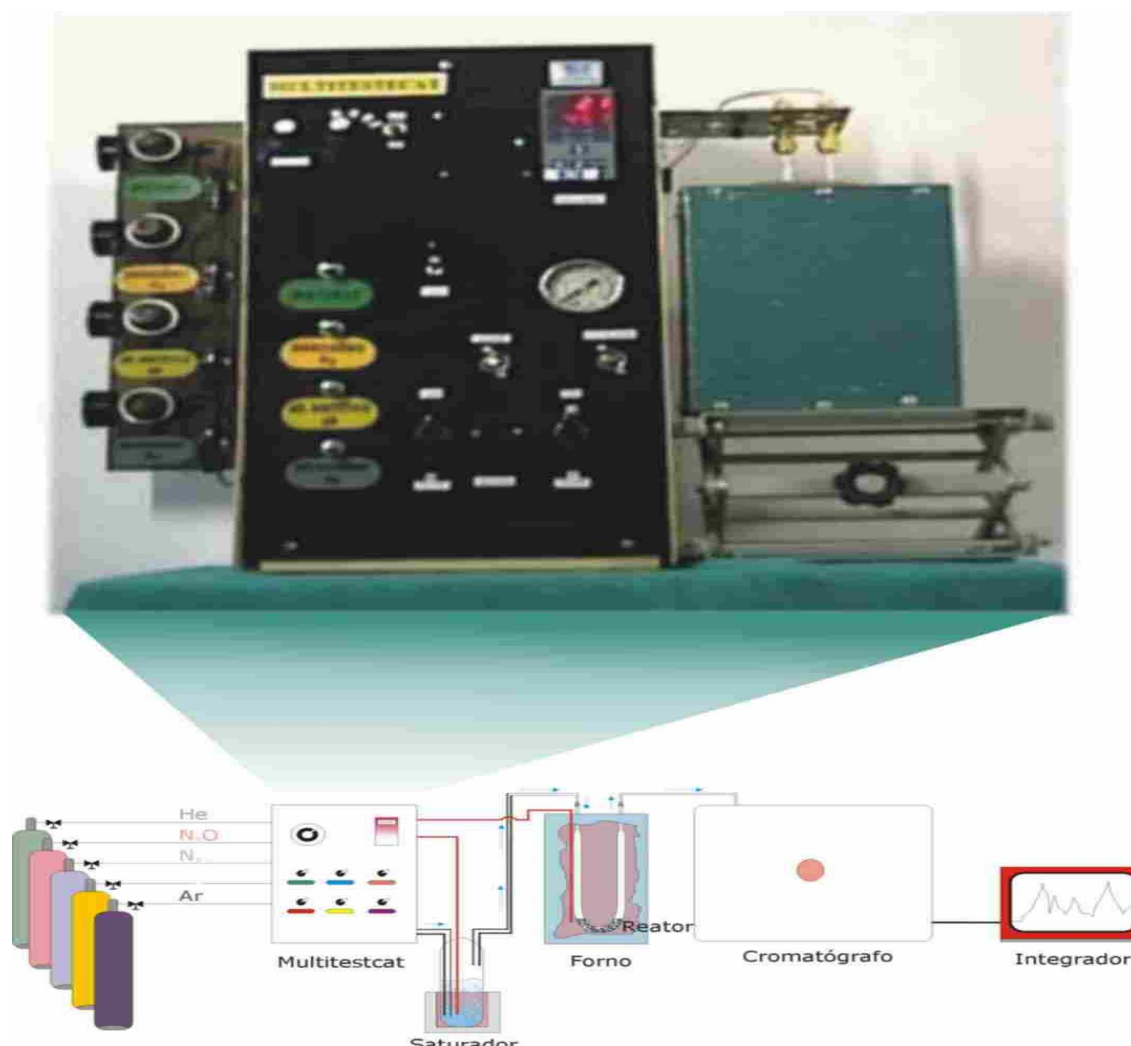


Figura 3.8: Diagrama esquemático dos principais componentes do teste microcatalítico: Gases; Multitestcat; Saturador; Forno; Cromatógrafo a gás e Integrador;

Os experimentos foram conduzidos em uma unidade de bancada constando de um micro-reator de leito fixo, sistema de controle (P, T, F), alimentação de gases e cromatógrafo a gás acoplado. Os sistemas catalíticos foram operados exploratoriamente à pressão atmosférica, na faixa de temperatura de 250 a 550°C, com 100 mg de catalisador e fluxo total de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Antes dos experimentos, o leito catalítico era tratado por 2 horas com corrente de He, a 550°C.

Os catalisadores foram testados na redução catalítica seletiva de NO com CH₄ em condições próximas às de fontes estacionárias: 1000 ppm de NO, 5% de CH₄, 5% de O₂, vazão total = $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, GHSV = 140000 h^{-1} .

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes às caracterizações realizadas para os suportes $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, com $x = 0,1$ mol de Al^{3+} , designado por (AZ-01) e $x = 0,5$ mol de Al^{3+} , designado de (AZ-05), por meio das técnicas de difração de raios-X (DRX), área superficial pelo método de adsorção de nitrogênio (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sedimentação.

Após a análise estrutural e morfológica dos suportes, serão também apresentados os resultados inerentes à atividade do catalisador de paládio suportado nos suportes AZ-01 e AZ-05, visando a sua redução catalítica seletiva (SCR) de NO com CH_4 para os catalisadores com sulfatação (AZ(Pd)-05S e AZ(Pd)-01S) e sem sulfatação (AZ(Pd)-05).

4.1 – ANÁLISE ESTRUTURAL

4.1.1 – Difração de Raios-X

Para melhor identificação das fases cristalinas presentes nos suportes AZ-01 e AZ-05, contendo diferentes concentrações em mol de Al^{3+} foi necessário previamente a preparação do óxido de zircônio puro (ZrO_2), obtido sob as mesmas condições experimentais dos suportes acima. Este pó foi identificado com a sigla AZ-00 e as análises dos difratogramas dos suportes AZ-01 e AZ-05 foram feitas comparado-as com o difratograma do óxido de zircônio puro. Logo, o objetivo da análise de difração de raios-X para o óxido de zircônio sem dopagem de Al^{3+} , foi estritamente necessário para melhor exatidão na identificação das fases cristalinas

presentes, tendo em vista que a zircônia apresenta transições de fases em temperaturas específicas [43,44].

Cada material cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, que permite sua identificação através das posições angulares e das intensidades relativas dos picos difratados. Logo, as fichas padrões utilizadas para identificação das fases presentes na zircônia pura, foram fichas da zircônia monoclinica (JCPDF 65-1023), zircônia tetragonal (JCPDF 79-1769) e zircônia cúbica (JCPDF 49-1642), as mesmas foram utilizadas como referência. A partir dos difratogramas experimentais e das respectivas fichas padrões, foi possível acompanhar as formações das fases cristalinas presentes nos suportes obtidos.

A Figura 4.1a e b, mostra os difratogramas de raios-X dos suportes AZ-00 ($x = 0,0$ mol de Al^{3+}), AZ-01 ($x = 0,1$ mol de Al^{3+}) e AZ-05 ($x = 0,5$ mol de Al^{3+}), respectivamente, obtidos pelo método dos precursores poliméricos, e submetidos a tratamento térmico numa temperatura de 900°C , por uma hora.

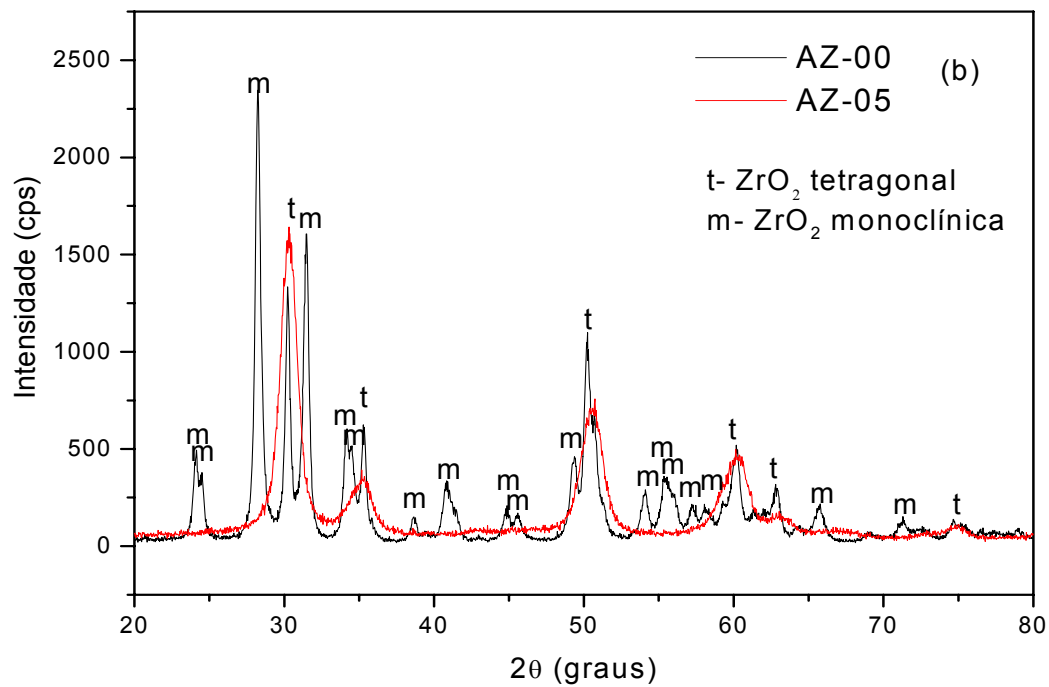
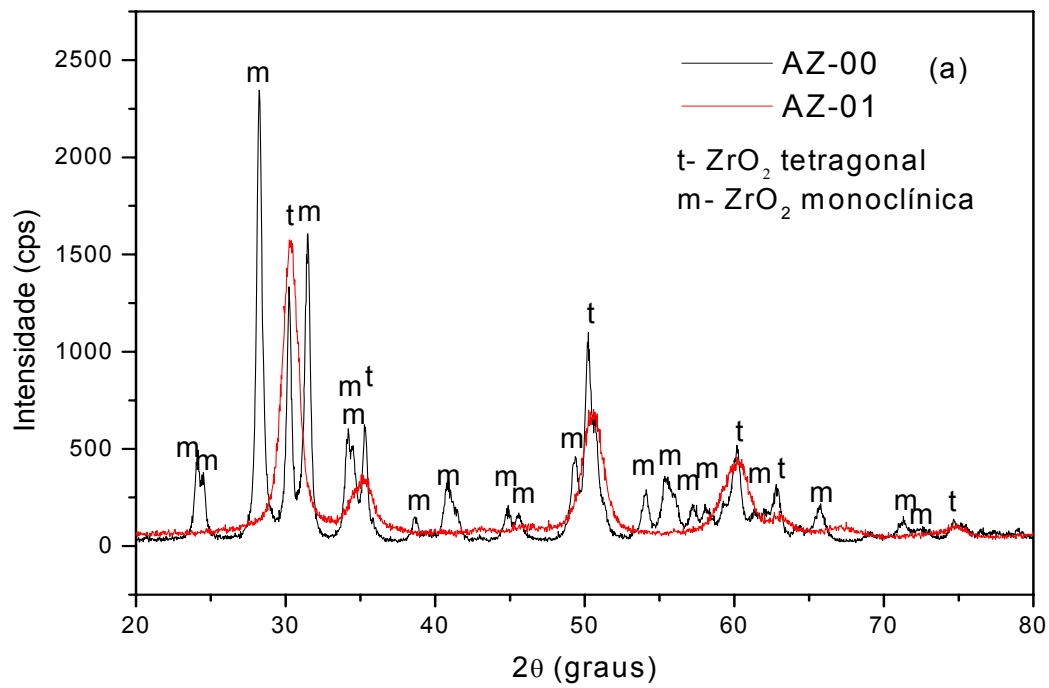


Figura 4.1 - Difratomogramas de raios-X dos pós calcinados a 900°C, obtido pelo método precursores poliméricos. (a) composições AZ-00 e AZ-01 (b) composições AZ-00 e AZ-05.

A partir dos difratogramas de raios-X presentes na Figura 4.1a e b, foi possível perceber que a zircônia pura (ZrO_2), obtida pelo método dos precursores poliméricos a 900°C, apresentou presença de duas fases cristalinas. A fase majoritária com estrutura monoclinica (ficha padrão: JCPDF 65-1023) e a fase secundária com estrutura tetragonal (ficha padrão: JCPDF 79-1769). A fase cúbica não foi observada nos difratogramas de raios-X, o que já era previsto, pois a zircônia cúbica só é estável em temperaturas acima de 2370°C [27,48]. Kikkawa e colaboradores [62] prepararam a zircônia pura pelo método sol-gel a 1200°C e observaram também a presença de duas fases cristalinas, sendo a fase monoclinica majoritária e a tetragonal secundária.

Por meio dos difratogramas de raios-X dos sistemas AZ-01 e AZ-05 pode-se observar apenas a presença da fase única da zircônia com simetria tetragonal (ficha padrão: JCPDF 79-1769). Isto mostra que, a substituição parcial dos íons de Zr^{4+} pelos íons de Al^{3+} em ambos os suportes, acarretou na estabilização de fase da zircônia, ZrO_2 , apresentando esta, uma única estrutura, sendo tetragonal.

A partir dos resultados da análise dos difratogramas de raios-X apresentados pela Figura 4.1a e b, foram construídas as Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, contendo informações a respeito dos ângulos (2Θ), intensidades e índices (h, k, l) para o sistema AZ-00 (zircônia pura) e para os suportes AZ-01 e AZ-05, respectivamente.

Tabela 4.1 – Parâmetros de difração de raios-X para o sistema AZ-00 (zircônia pura)

Sistema	2 θ	Intensidade	h	k	l	Fase
(Zircônia pura) Sistema AZ-00	74,655	37	2	2	0	tetragonal
	72,594	19	2	1	3	monoclínica
	71,148	19	3	2	2	monoclínica
	65,662	63	2	2	2	monoclínica
	62,852	47	2	1	1	tetragonal
	61,320	49	1	1	3	monoclínica
	60,203	200	2	1	1	tetragonal
	58,346	45	2	2	2	monoclínica
	57,204	73	3	1	0	monoclínica
	55,380	86	0	1	3	monoclínica
	54,031	77	2	0	2	monoclínica
	50,219	320	1	1	2	tetragonal
	49,284	123	0	2	2	monoclínica
	45,573	58	2	0	2	monoclínica
	44,798	60	1	1	2	monoclínica
	40,011	2	1	1	2	monoclínica
	38,398	7	0	1	2	monoclínica
	35,272	124	1	1	0	tetragonal
	34,433	134	0	2	0	monoclínica
	34,155	265	0	0	2	monoclínica
	31,457	659	1	1	1	monoclínica
	30,223	999	1	0	1	tetragonal
	28,213	999	1	1	1	monoclínica
	24,462	110	1	1	0	monoclínica
	24,066	102	0	1	1	monoclínica

Tabela 4.2 – Parâmetros de difração de raios-X para o sistema AZ-01

Suporte	2θ	Intensidade	h	k	l	Fase
AZ-01 (0,1 mol de Al³⁺)	30,249	999	1	0	1	tetragonal
	35,141	124	1	1	0	tetragonal
	50,560	320	1	1	2	tetragonal
	60,172	200	2	1	1	tetragonal
	62,831	47	2	0	2	tetragonal
	74,552	37	2	2	0	tetragonal

Tabela 4.3 – Parâmetros de difração de raios-X para o sistema AZ-05

Suporte	2θ	Intensidade	h	k	l	Fase
AZ-05 (0,5 mol de Al³⁺)	30,306	999	1	0	1	tetragonal
	35,276	124	1	1	0	tetragonal
	50,705	320	1	1	2	tetragonal
	60,276	200	2	1	1	tetragonal
	62,852	47	2	0	2	tetragonal
	74,969	37	2	2	0	tetragonal

Com relação as tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, observa-se que os ângulos (2 θ) dos sistemas AZ-01 e AZ-05 estão levemente deslocados, quando comparados aos ângulos (2 θ) para a zircônia pura com estrutura tetragonal. Isto é um forte indicativo que todos os íons de alumínio em ambos os suportes substituíram parcialmente os íons de zircônio na rede e que quanto maior a concentração de íons de Al³⁺ em substituição aos íons Zr⁴⁺, maior o deslocamento observado, tendo em vista que,

ocorreu uma maior distorção na célula unitária. Esta distorção pode ser melhor avaliada através dos parâmetros de rede determinado para cada suporte.

Através da análise detalhada do difratograma de raios-X da zircônia pura (AZ-00), pode-se obter dados quantitativos a respeito de cada fase cristalina presente na estrutura da zircônia, mostrando que a fase majoritária (monoclínica), apresenta percentual de 87,68% e a fase secundária (tetragonal), está presente nesta estrutura em apenas 12,32%.

Ao analisar separadamente os difratogramas de raios-X para os sistemas AZ-01 e AZ-05 verificou-se que os mesmos se apresentam bastante alargados e que a cristalinidade para o suporte AZ-01 foi de 37,11%, enquanto que para o suporte, contendo uma concentração maior do íon alumínio, AZ-05, foi 38,81%. Quando, para uma amostra, o percentual de cristalinidade está abaixo de 50% e seus picos de difração de raios-X se encontram bastante alargados, isto pode ser considerado como um indicativo para a característica nanométrica do cristalito.

O tamanho de cristalito para o pó de zircônia pura (AZ-00) e para os suportes, com diferentes proporções em mols do íon alumínio, foram calculados a partir do pico de reflexão basal dos dados de raios-X para a distância interplanar (d_{101}) para a zircônia tetragonal e para a distância interplanar (d_{111}) para a zircônia monoclínica por meio da deconvolução do pico de difração secundário do silício policristalino (utilizado como padrão), fazendo-se uso da equação de Scherrer [93]. O tamanho de cristalito encontrado para a zircônia pura, apresentando como fase majoritária a estrutura monoclínica, foi de 20,2 nm, e para a fase secundária tetragonal, o tamanho de cristalito calculado foi de 23,4 nm. Para o suporte AZ-01, contendo 0,1 mol de Al^{3+} , o tamanho de cristalito foi de 6,28 nm e para o suporte com maior concentração de alumínio (0,5 mol de Al^{3+}), AZ-05, o tamanho de cristalito

determinado foi de 6,08 nm. Comparando estes valores do tamanho de cristalito dos sistemas AZ-01 e AZ-05, com o tamanho de cristalito da zircônia pura (AZ-00) de fase tetragonal, percebe-se que a substituição dos íons de zircônia por íons de alumínio na estrutura tetragonal da zircônia leva além da estabilização de fase, a um declínio acentuado no tamanho destes cristalitos. Ao comparar o tamanho de cristalito dos sistemas AZ-01 e AZ-05, observa-se que o aumento da concentração de íons de alumínio introduzidos na estrutura do ZrO_2 , acarretou numa diminuição discreta do valor do tamanho do cristalito calculado.

Os parâmetros de rede para ambos os suportes foram obtidos através da rotina “DICVOL91 for Windows”, disponível no pacote de programas FullProff [94], usando a lei de Vegard’s [100] para as misturas sólidas:

$$a(\text{mistura}) = (1-x)a_1 + xa_2 \quad (\text{Eq. 4.1})$$

onde: $(1-x)$ e x correspondem às percentagens quantitativas das fases 1 e 2 respectivamente, sendo que a fase 1 corresponde àquela presente em menor quantidade (AZ-01, contendo 0,1 mol de Al^{3+}) e a fase 2 é atribuída para a de maior quantidade (AZ-05, contendo 0,5 mol de Al^{3+}), e a_1 e a_2 aos parâmetros de rede das respectivas fases.

Como os sistemas AZ-01 e AZ-05 apresentaram estrutura tetragonal, os seus parâmetros de rede são dados por $a=b \neq c$. Os parâmetros de rede calculados, para o sistema AZ-01 foi $a=b=3,620 \text{ \AA}$ e $c=5,099 \text{ \AA}$. Para o sistema AZ-05, os parâmetros determinados foram $a=b=3,607 \text{ \AA}$ e $c=5,111 \text{ \AA}$. A Tabela 4.4 apresenta os resultados dos tamanhos dos cristalitos e o parâmetro de rede para os suportes AZ-01 e AZ-05.

Tabela 4.4 – Tamanho de cristalito e parâmetro de rede para os suportes AZ-01 e AZ-05

Suporte	Tamanho de Cristalitos** [nm]	Parâmetro de Rede Calculado* (a = b ≠ c = Å)	
		a = b	c
AZ-01	6,28	3,620	5,099
AZ-05	6,08	3,607	5,111

*ZrO₂ ⇔ JCPDS - 79-1769, onde a = b = 3,596 Å e c = 5,185Å.

** Calculado a partir da difração de raios-x usando-se a equação de Scherrer [93].

Observa-se, através da tabela acima, que ocorreu um pequeno aumento no parâmetro de rede a=b nos sistemas AZ-01 e AZ-05, quando comparado ao parâmetro de rede teórico da zircônia com simetria tetragonal. Já o parâmetro de rede c (teórico), apresentou uma redução no seu valor, também quando comparado com os valores obtidos para os sistemas AZ-01 e AZ-05, tal redução deve ser atribuída à substituição de um íon maior, o Zr⁴⁺, o qual apresenta maior raio iônico 0,80 Å [101], por um íon menor, no caso o Al³⁺, que possui raio iônico igual a 0,50 Å [101], causando dessa forma, uma contração no volume da célula unitária, levando a redução do parâmetro de rede c.

Ao comparar o sistema AZ-01 com o sistema AZ-05, observa-se que este apresenta uma redução nos valores dos parâmetros a=b, e para o parâmetro de

rede c, ocorre um pequeno aumento em seu valor, isto deve ser devido ao aumento da concentração de íons de Al^{3+} na estrutura da rede da zircônia.

A razão c/a (fator de tetragonalidade) para o suporte AZ-01 foi de 1,408 e para o suporte AZ-05 foi 1,417. Mostrando que o aumento da concentração de íons de Al^{3+} na estrutura da zircônia, conduz a um aumento contínuo de sua tetragonalidade. Comparando estes valores com o fator de tetragonalidade teórico da zircônia, cuja razão encontrada foi 1,442, percebe-se que ocorreu uma diminuição no valor deste fator, quando comparado com os valores obtidos de cada suporte. Essa diminuição corrobora mais ainda com o fato da contração do volume da célula unitária, causada pela substituição dos íons Zr^{4+} por íons de Al^{3+} .

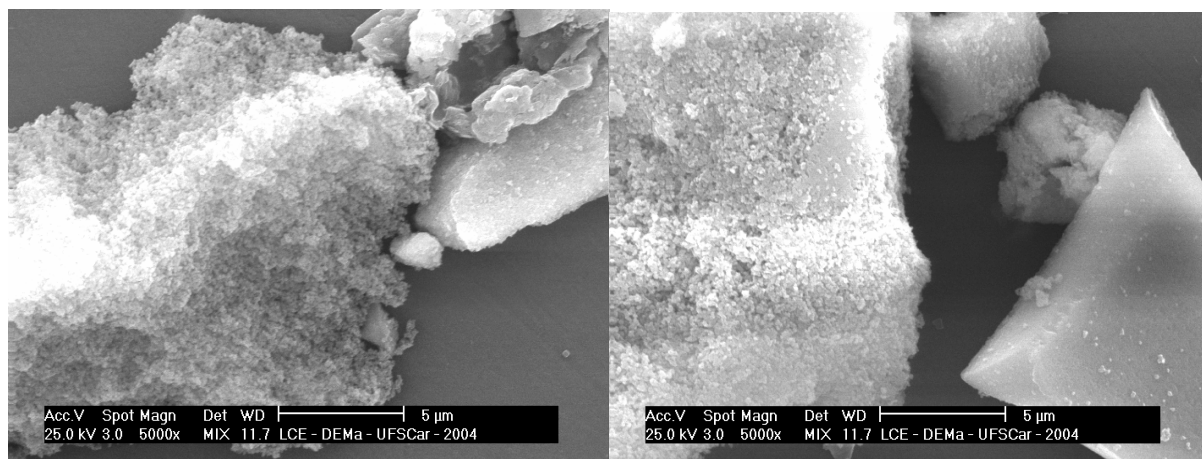
Utilizando-se o método dos precursores poliméricos para a obtenção dos suportes (AZ-01 e AZ-05) a uma temperatura de 900°C, foi possível estabilizar a zircônia com uma estrutura tetragonal e obter um tamanho de cristalito na escala de nanômetros para ambos os suportes. Rao e Colaboradores [16], obtiveram o mesmo sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, com 15, 50 e 85% em massa de Al_2O_3 , pelo método de mistura de óxidos, e com temperatura de calcinação de 800 a 1000°C. Eles observaram que com a incorporação de 85% em massa de Al_2O_3 na rede da ZrO_2 , favoreceu a formação da zircônia com estrutura tetragonal e estável, onde o tamanho de cristalito determinado para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ foi de 18 nm. A vantagem da utilização do método dos precursores poliméricos, utilizado na preparação do suportes AZ-01 e AZ-05, foi bastante eficaz frente ao método de mistura de óxidos utilizado por Rao e colaboradores [16], tendo em vista que o uso do método dos precursores poliméricos, além de proporcionar a obtenção da zircônia estável e com estrutura tetragonal, permitiu obter ainda, um menor tamanho de cristalito. Isto deixa claro que

a escolha do método de síntese utilizado é extremamente importante na característica do material obtido.

4.2 – ANÁLISE MORFOLÓGICA

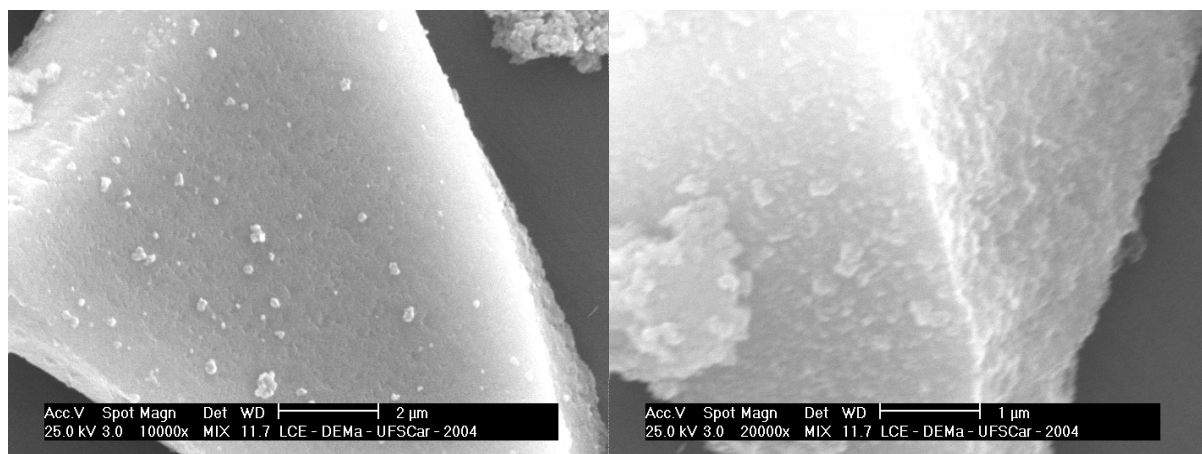
4.2.1 – MEV (Micrografia Eletrônica de Varredura)

A Figura 4.2a, b, c e d mostra a morfologia dos suportes $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, com $x = 0,1$ mol de Al^{3+} (AZ-01) obtido pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 900°C . Pode-se observar na Figura 4.2a e b a formação de aglomerados grandes, não densos (de aspecto frágil formado por forças de Van der Waals) e de formato irregular constituídos de partículas pequenas. Estes aglomerados por apresentarem aspecto não denso são considerados como de características “moles” (de fácil desaglomeração). Na Figura 4.2b e c, observa-se aglomerados com a superfície (casca) densa, porém quando se observa à secção transversal de um desses aglomerados (Figura 4.2c) verifica-se que o seu interior é constituído de partículas pequenas.



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 4.2: Micrografias do suporte AZ-01. (a) e (b) aumento de 5K, (c) aumento 10K e (d) aumento 20K.

A Figura 4.3a, b, c e d ilustra a morfologia do suporte com $x = 0,5$ mol de Al^{3+} (AZ-05) obtido pelo método dos Precursores Poliméricos e calcinado a $900^{\circ}C$.

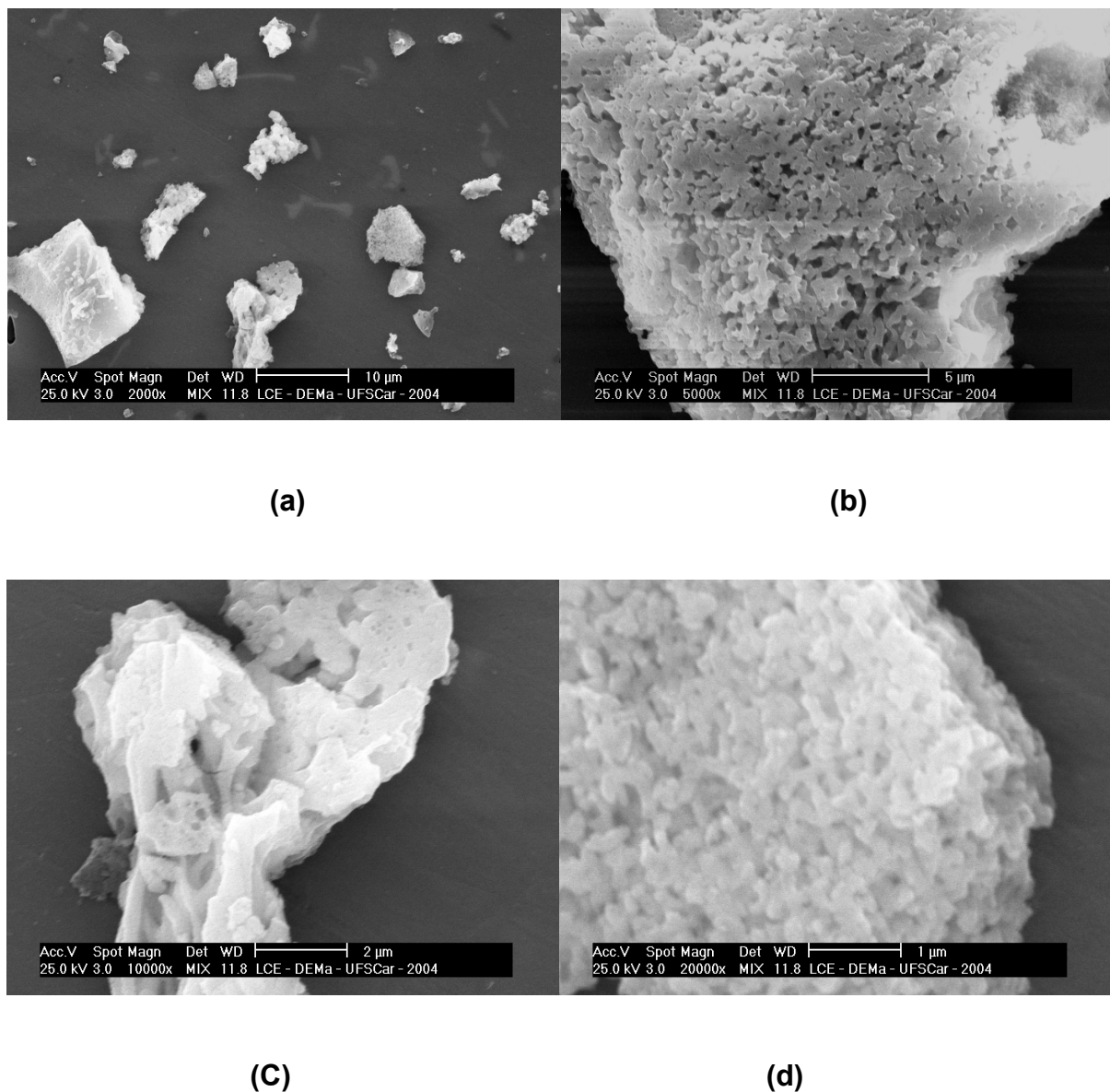


Figura 4.3: Micrografias do suporte AZ-05. (a) aumento 2K, (b) aumento de 5K, (c) aumento 10K e (d) aumento 20K.

Por meio da Figura 4.3a pode-se observar a formação de aglomerados “moles” (de fácil desaglomeração), com diâmetro menor que $10\mu m$, não densos e de

formato irregular, semelhante ao observado para o suporte AZ-05. A Figura 4.3b e c ilustra que os aglomerados são porosos e formados por partículas pequenas. A Figura 4.3d apresenta outro aspecto dos aglomerados, revelando que os mesmos são constituídos de pequenas partículas aglomeradas, unidas por forças intermoleculares fracas do tipo Van der Waals.

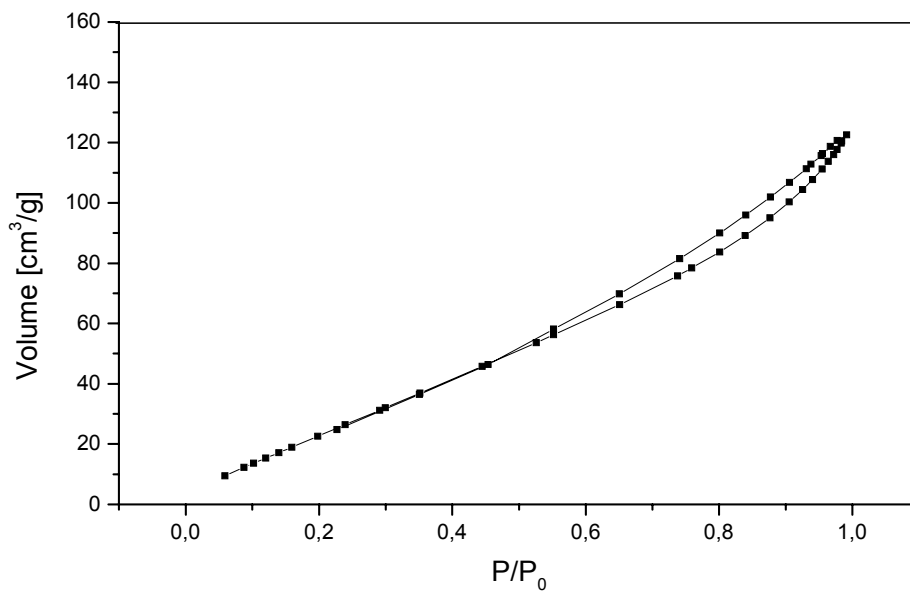
Comparando as micrografias dos suportes AZ-01 (Figura 4.2) e AZ-05 (Figura 4.3), verifica-se que com o aumento da concentração de 0,1 para 0,5 mol de íons de alumínio, tende a formar aglomerados relativamente menos densos, mais porosos e de aspecto visual mais frágil. De uma forma geral ambos sistemas apresentaram formação de aglomerados com características “moles”, de fácil desaglomeração, e desta forma, não interferem, no processo de sinterização.

4.2.2 – Área Superficial

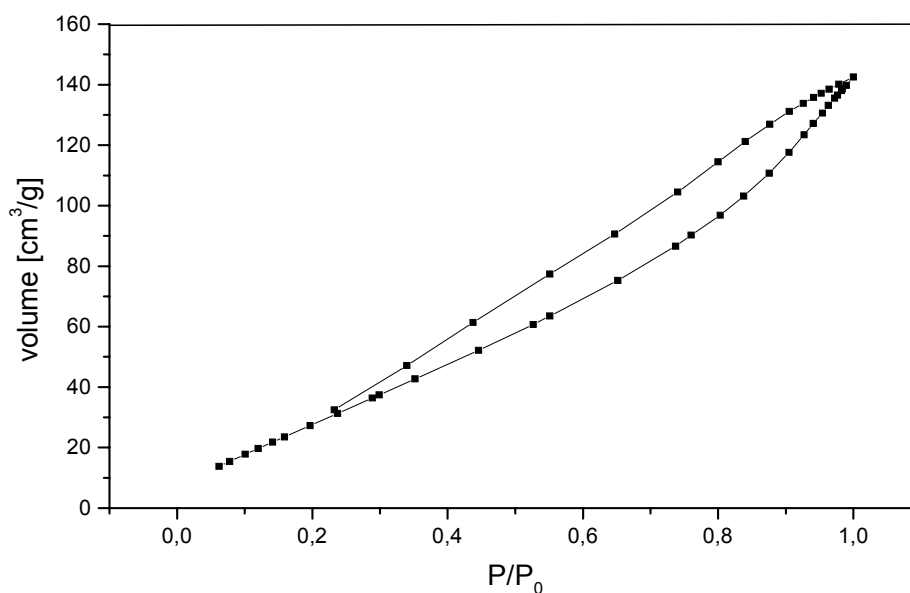
A Figura 4.4a e b, mostram a representação das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77K para os suportes AZ-01 e AZ-05. As análises destas isotermas sugerem que para ambos os suportes a curva de adsorção de nitrogênio, de acordo com a classificação proposta por Brunauer, Emmet e Teller [96] é do tipo V, caracterizando a adsorção de mesoporos com forte e fraca afinidade, respectivamente. Por outro lado, a curva ou loop de histerese é do tipo H3. Segundo a classificação sugerida pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [102], este tipo de histerese sugere a presença de mesoporos na formação do suporte, mostrando que o mesmo está constituído por uma estrutura onde as partículas apresentam alta porosidade. Na histerese do tipo H3, os poros apresentam formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas. As características desta histerese, de acordo com a literatura, sugere a presença de mesoporos (poros com diâmetro em torno de 2-50 nm) nos suportes, e que os mesmos são constituídos por uma morfologia bastante irregular, porém, possuem boa uniformidade quanto a sua distribuição granulométrica.

Apesar de apresentarem o mesmo tipo de curva de histerese (H3), o suporte AZ-05 apresentou um aumento significativo na área da histerese, quando comparado com o suporte AZ-01. Em um estudo realizado por Gama [103], foi concluído que quanto maior esta abertura na área da curva de histerese de adsorção-dessorção, maior a irregularidade da distribuição destes poros presentes nesta amostra, e maior o estado de aglomeração apresentado por ela. O aumento da concentração dos íons de alumínio na rede da zircônia (de $x = 0,1$ para $x = 0,5$) diminuiu o tamanho das

partículas, o que favoreceu a formação de aglomerados com partículas pré-sinterizadas, com poros menores e de morfologia irregular.



(a)



(b)

Figura 4.4: Isothermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77K. (a) suporte AZ-01 e (b) suporte AZ-05.

A Figura 4.5a e b mostram a distribuição do tamanho do raio médio dos poros para os suportes AZ-01 e AZ-05. Observa-se que para o suporte AZ-01, os poros apresentam raio médio em torno de 6,12 nm. Enquanto para o suporte AZ-05 o tamanho médio dos poros está em torno de 5,78 nm. Estes valores de nanoporos, revelam que os suportes $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, com $x = 0,1$ e $0,5$ mol de Al^{3+} , preparados pelo método dos precursores poliméricos, são constituídas de nanopartículas dispersas em suas estruturas. Estes resultados estão em concordância com o tamanho de cristalito determinado por difração de raios-X e por meio das micrografias obtidas por MEV para ambos os suportes.

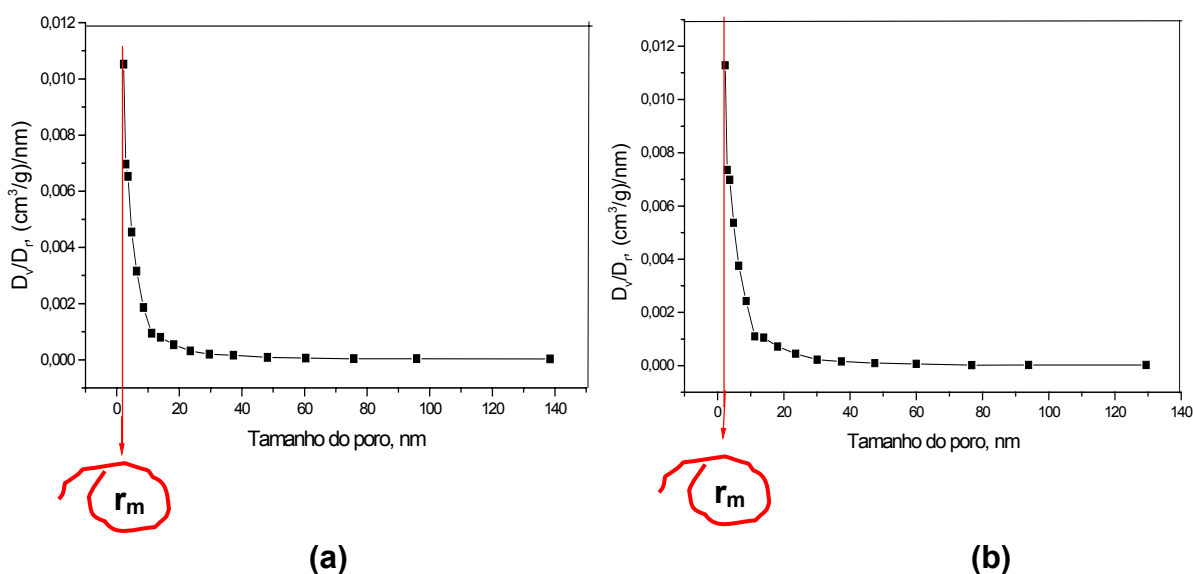


Figura 4.5: Distribuição do tamanho do raio médio dos poros para os suportes preparados pelo método dos precursores poliméricos e calcinados a 900°C. (a) Suporte AZ-01 e (b) suporte AZ-05.

4.2.2.1 – Diâmetros das partículas

A Tabela 4.5 mostra os valores de área superficial, $S_{(BET)}$, tamanho de partícula (calculado através dos valores da área superficial), tamanho de cristalito (obtido a partir dos dados de DRX) e a relação d_{BET}/d_{DRX} para os suportes AZ-01 e AZ-05, respectivamente. Os valores de tamanho de partícula, d_{BET} , foi calculado utilizando-se a Eq. (4.2):

$$d_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \rho} \quad \text{Eq. (4.2)}$$

Onde $S_{(BET)}$, representa a área superficial específica (m^2/g) e ρ , a densidade teórica da fase tetragonal da zircônia obtida na literatura (JCPDS - 49-1642), cujo valor foi $6,104 \text{ g/cm}^3$.

Tabela 4.5 – Tamanho de cristalito, área superficial (S_{BET}), tamanho de partícula e a relação d_{BET}/d_{DRX} para os suportes AZ-01 e AZ-05

Suporte	Tamanho de Cristalitos* [nm]	Área Superficial (S_{BET}) (m^2/g)	Tamanho de partícula ** [nm]	d_{BET}/d_{DRX}
AZ-01	6,28	133,48	7,36	1,17
AZ-05	6,08	140,64	7,00	1,15

* Calculado a partir da equação de Scherrer [93].

** Calculado a partir da área superficial, S_{BET} .

Por meio da Tabela 4.5, pode ser observado que o suporte AZ-05 apresenta tamanho de partícula levemente menor quando comparado ao tamanho de partícula

do suporte AZ-01. O tamanho de cristalito calculado por DRX, nos revela que os valores são muito próximos para ambos os suportes. Desta forma, pode-se considerar, que o aumento da concentração de 0,1 para 0,5 mol de Al^{3+} , interferiu discretamente nas características estruturais e morfológicas dos suportes avaliados. A relação de $d_{\text{BET}}/d_{\text{DRX}}$, aproximadamente, em torno de 1,0, revela que o tamanho de cristalito, para ambos os suportes, é semelhante ao valor do tamanho de partícula estimado, calculado a partir do método de BET. Isto é um indicativo que as partículas são nanométricas e monocristalinas. Este resultado é bastante satisfatório, pois nos indica que os suportes AZ-01 e AZ-05, preparados pelo método dos precursores poliméricos apresentam partículas com dimensões em escalas nanométricas, o que favorece diretamente o seu uso como suportes para um catalisador ativo, pois segundo Carreño e colaboradores [3], a eficiência catalítica de um material, é favorecida com o aumento da área superficial específica, S_{BET} , o que conseqüentemente, implica numa diminuição do tamanho de partícula.

4.2.3 – Distribuição de tamanho dos aglomerados

A Figura 4.6a e b mostra a distribuição do tamanho de aglomerados para os suportes AZ-01 e AZ-05. Os resultados da distribuição do tamanho de aglomerados para os suportes AZ-01 e AZ-05, obtidos por sedimentação, demonstraram que as partículas formam aglomerados de características moles, de fácil desaglomeração. Para ambos os suportes a distribuição de aglomerados foi do tipo bimodal e os diâmetros medianos $D(50)$ calculados para cada suporte foram: AZ-01 = 42,20 μm e AZ-05 = 38,80 μm . Percebe-se que com o aumento da concentração de alumínio no sistema $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, com $x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+} , ocorre uma leve diminuição no tamanho médio de aglomerado. Estes resultados estão em concordância com a morfologia dos suportes, AZ-01 e AZ-05, obtidos por MEV.

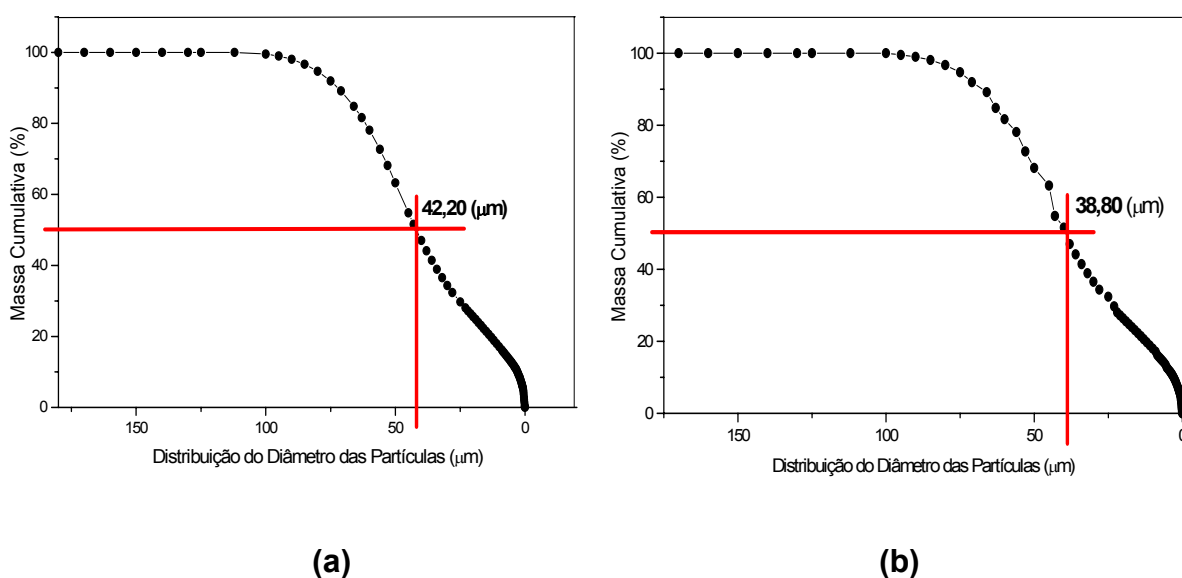
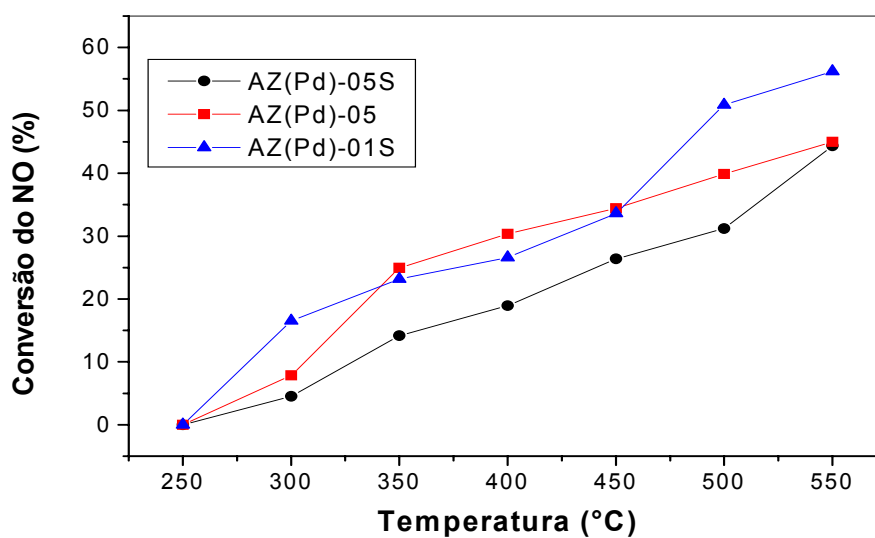


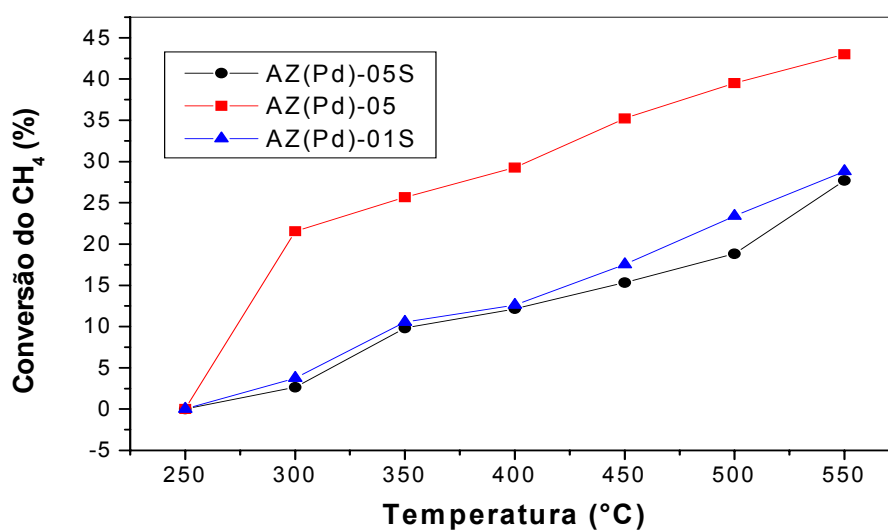
Figura 4.6: Distribuição do tamanho de aglomerados dos suportes. (a) AZ-01 e (b) AZ-05.

4.3 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A Figura 4.7a e b mostra as conversões de NO e CH₄ em função da temperatura de reação sobre os catalisadores AZ(Pd)-05S, AZ(Pd)-05 e AZ(Pd)-01S.



(a)



(b)

Figura 4.7: Conversão sobre os catalisadores Pd/Al_xZr_{1-x}O₂ sulfatado e não sulfatado (1000 ppm de NO, 3000 ppm de CH₄, 5% de O₂, vazão = 200 mL.min⁻¹, GHSV = 140000 h⁻¹). (a) de NO e (b) de CH₄.

Através da Figura 4.7a pode-se observar que o catalisador sulfatado, AZ(Pd)-01S, apresenta melhor desempenho na conversão de NO quando comparado ao catalisador também sulfatado, AZ(Pd)-05S. Foi realizada também a conversão de NO para o catalisador AZ(Pd)-05, sem sulfatação e verificou-se que sob as mesmas condições de operação, os valores de conversão foram superiores ao catalisador sulfatado, AZ(Pd)-05S. Isto foi um indício que a sulfatação realizada no catalisador de paládio suportado no sistema $Al_xZr_{1-x}O_2$, (com $x = 0,5$ mol de Al^{3+}), formando o catalisador, AZ(Pd)-05S, inibe os sítios ativos do sistema catalítico produzido, não favorecendo desta forma, a atividade catalítica de redução de NO, pois observou-se uma perda de cerca de 10% de conversão em todas as regiões de temperaturas investigadas quando comparado ao catalisador AZ(Pd)-01S.

Segundo Li e colaboradores [104], a sulfatação causa uma diminuição evidente na redução catalítica seletiva de NO com CH_4 , isto ocorre devido à formação de sulfato de alumínio na superfície do catalisador, o qual é bem menos ativo que o Al_2O_3 [105].

Por meio da Figura 4.7b pode-se observar que o catalisador com sulfatação, AZ(Pd)-01S, apresentou resultados levemente superiores na redução de conversão de CH_4 , para toda a faixa de temperatura analisada, isto quando comparado ao catalisador também sulfatado, AZ(Pd)-05S.

Quando se avaliou a conversão na redução de CH_4 utilizando o catalisador sem sulfatação AZ(Pd)-05, verificou-se um aumento considerável dos valores de conversão de CH_4 , mostrando assim, que o catalisador sintetizado, apresenta sítios ácidos, os quais favorecem naturalmente a conversão do metano. Já, ao compará-lo ao catalisador AZ(Pd)-05S, para as mesmas condições de temperatura, verificou-se um decréscimo acentuado na conversão de CH_4 , mostrando que neste catalisador, a

sulfatação inibe os sítios ativos presentes na sua superfície, gerando assim, uma não-homogeneidade dos mesmos.

O suporte AZ-05, contendo maior concentração em mol de Al^{3+} ($x=0,5$), apresenta um menor tamanho de poro, porém, bastante irregulares. Para este suporte, com tais características, foi feito a sua sulfatação e em seguida foi impregnado de paládio em sua superfície (levando a formação do catalisador AZ(Pd)-05S), para este sistema catalítico foi observado, uma menor conversão de NO e de CH_4 quando comparado ao catalisador sulfatado, produzido pelo suporte AZ-01, contendo uma menor concentração em mol de Al^{3+} ($x=0,1$). Já para catalisador AZ(Pd)-05, sem sulfatação, foi visto uma melhoria significativa na conversão de CH_4 e discreta na de NO, mostrando que este catalisador apresenta em sua superfície uma dada acidez natural a qual favorece a homogeneidade dos sítios ativos do catalisador em sua superfície, sendo eficaz na redução de CH_4 .

Sabe-se que o suporte é responsável por modificar as propriedades físico-químicas dos catalisadores [8], diante disto, foi observado claramente que as características morfológicas e estruturais dos suportes, possuem considerável, relevância na atividade do catalisador do que propriamente na característica intrínseca de cada fase (composição). Pois apesar do suporte AZ-01 apresentar maior tamanho de partícula e de poros, o mesmo apresentou uma maior regularidade no tamanho destes, bem como um menor estado de aglomeração, e o sistema catalítico formado por este suporte, possibilitou um aumento da conversão de NO quando comparado ao catalisador formado pelo suporte com menor tamanho de partícula. Ao impregnar a fase ativa, o suporte é responsável por distribuir de forma homogênea os cristalitos do catalisador (no caso paládio) na sua superfície, e quanto mais homogênea for essa distribuição dos poros neste suporte, mais

homogênea será a dispersão destes cristalitos na superfície do catalisador formado. Isto implica que a disposição geométrica dos sítios ativos do catalisador empregado está diretamente ligada às propriedades textuais e morfológicas do suporte utilizado. Assim, a procura por materiais nanométricos com partículas e poros homogêneos, são de extrema importância para a catálise, pois estes materiais podem ser usados como suportes catalíticos para um metal nobre e aplicados em diversas reações de ordem industrial, contribuindo desta forma com a redução na emissão de poluentes gasosos para a atmosfera.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

5.0 – CONCLUSÕES

- ✓ Através do método dos precursores poliméricos foi possível produzir suportes de alumina/zircônia, $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ com $x = 0,1$ e $0,5$ em mol de Al^{3+} , estáveis e com estrutura tetragonal do ZrO_2 a 900°C , mostrando que houve a incorporação do Al^{3+} na estrutura da rede do ZrO_2 .
- ✓ Os difratogramas de DRX mostram que o aumento do valor de $x = 0,1$ para $x = 0,5$ nos suportes de composição $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, provocou um aumento da cristalinidade de cada suporte.
- ✓ Ao comparar os valores teóricos dos parâmetros de rede da zircônia pura com simetria tetragonal, com os valores determinados para cada suporte, foi visto um pequeno aumento no valor do parâmetro de rede $a=b$ e uma redução no parâmetro de rede c . O tamanho de cristalito calculado foi praticamente semelhante para ambos os suportes, mostrando que com o aumento da concentração de íons de Al^{3+} na rede da zircônia, praticamente não influencia no aumento do tamanho de cristalito para os suportes.
- ✓ A razão do fator de tetragonalidade c/a para cada suporte, mostra que com o aumento da concentração de íons de Al^{3+} na estrutura da zircônia, conduz a um aumento contínuo de sua tetragonalidade.

- ✓ O tamanho de partícula estimado pelo método de BET, mostra que o aumento do teor de alumínio na estrutura do ZrO_2 , favorece a uma pequena diminuição no tamanho de partícula, e que quando comparado este tamanho de partícula com o tamanho de cristalito, percebe-se que são praticamente semelhantes.
- ✓ Os suportes apresentam o mesmo tipo de curva de histerese (H3), porém, o suporte com maior concentração em mol de Al^{3+} (AZ-05) apresentou uma maior irregularidade na distribuição do tamanho dos poros e uma aglomeração maior por parte destes.
- ✓ As micrografias revelam que os suportes AZ-01 e AZ-05 são formados por aglomerados grandes, homogêneos e bastante porosos quando calcinados a 900°C .
- ✓ Os resultados da distribuição do tamanho de aglomerados para os suportes AZ-01 e AZ-05, obtidos por sedimentação, demonstraram de que as partículas formam aglomerados de características moles, de fácil desaglomeração. Percebe-se ainda, que com o aumento da concentração de alumínio no sistema $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, com $x = 0,1$ e $x = 0,5$ mol de Al^{3+} , ocorre uma leve diminuição no tamanho médio de aglomerado.
- ✓ Catalisadores de paládio suportados em $\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,1$ e $0,5$ mol de Al^{3+}) mostraram-se ativos na redução catalítica seletiva de NO com CH_4 . A sulfatação do suporte inibe significativamente a conversão de CH_4 .

- ✓ O sistema catalítico formado pelo suporte AZ-01, com maior tamanho de partícula e de poros, favoreceu um aumento da conversão de NO quando comparado com o catalisador formado pelo suporte com menor tamanho de partícula (AZ-05). Isto nos leva a crê que a disposição geométrica dos sítios ativos do catalisador empregado está diretamente ligada as propriedades textuais e morfológicas do suporte utilizado.

- ✓ A sulfatação do suporte inibe levemente a conversão de NO, mas resulta em uma inibição significativa da conversão de CH₄. O uso de menores razões CH₄/NO permitiria, conseqüentemente, uma diminuição do volume de CO₂ emitido para a atmosfera.

Referências Bibliográficas

- [1] - J. Watson, K. Ihokura, MRS Bull. **14** (1999) 24.
- [2] - S. K. Poznyak, A. Golubev, A. I. Kulak, Surf. Sci. **396** (2000) 454.
- [3] - N. L. V. Carreño, E. R. Leite, L. P. S. Santos, P. N. Lisboa-Filho, E. Longo, Quim. Nova **25** (2002) 935-942.
- [4] - J. H. Ding, D. L. Gin, Chem. Mater. **10** (1998) 594.
- [5] - M. T. Zhao, G. Lohmer, Chem. Commun. **16** (1996) 21.
- [6] - B. Boury, R. J. P. Corriu, Adv. Mater. **12** (2000) 989.
- [7] - R. Zhou, X. Jiang, J. Mao, X. Zheng, Appl. Catal. A **162** (1997) 213-222.
- [8] - K. V. R. Chary, C. P. Kumar, P. V. R. Rao, V. V. Rao, Catal. Commun. **5** (2004) 479-484.
- [9] - M. C. J. Bradford, M. A. Bradford, Catal. Ver. Sci. Eng. **1** (1999) 41.
- [10] - M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, Catal. Today **50** (1999) 87.
- [11] - M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Lijima, J. Catal. **115** (1989) 301.
- [12] - C. Larese, J. M. Campos-Martins, J. J. Calvino, G. Blanco, J. L. G. Fierro, Z. C. Kang, J. Catal. **208** (2002) 467.
- [13] - S. Castillo, M. Moran-Pineda, R. Gómez, Catal. Commun. **2** (2001) 95.
- [14] - M. Sanati, A. Andersson, Appl. Catal. A **106** (1993) 51.
- [15] - Y. Murakami, M. Niwa, T. Harotti, I. Osawa, H. Ando, J. Catal. **49** (1977) 83.
- [16] - P. Rao, M. Iwasa, J. Wu, J. Ye, Y. Wang, Ceramics International **30** (2004) 923-926.
- [17] - M. M. V. M. Souza, D. A. G. Aranda, M. Schmal, J. Catal. **204** (2001) 498-511.
- [18] - D. S. Nikitin, V. A. Zhukov, V.V. Perkov, S. P. Buyakova, S. N. Kul'kov, Inorganic Materials **40** (2004) 760-763.
- [19] - S. T. Aruna, K. S. Rajan, Mat. Research Bull. **39** (2003) 157-167.

- [20] - Y. Kong, C. Bae, S. Lee, H. Kim, H-E. Kim, *Biomaterials* **26** (2003) 509-517.
- [21] - M. L. Balmer, F. F. Lange, R. Levi, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 2069-2075.
- [22] - S. Moreau, M. Garvas, A. Douy, *Solid State Ionics*, **101-103** (1997) 625-631.
- [23] - S. Kikayama, I. Matsukama, R. Kikuchi, K. Sasaki, K. Eguchi, *Appl. Catal. A*, **226** (2002) 23-30.
- [24] - M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann, *Catal. Today*, **59** (2000) 335.
- [25] - B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, 1rd, John Wiley & Sons, (1992).
- [26] - P. Forzatti, *Catalytic Process from Laboratory to the Industrial Plant*, 3rd Seminar of Catalysis, Rimini, (1994).
- [27] - D. F. Shriver, *Inorganic Chemistry*, 1rd, Oxford University Press, (1946).
- [28] - Tratado de Kyoto, disponível em:<<http://www.globo.com/jornalhoje>>. Acesso em 08 de dez. (2004).
- [29] - A sujeira das Nações, Super Interessante, revista mensal, Edição 210, p. 12-13, Fev. (2005).
- [30] - R. Stevens, *Zirconia and zirconia ceramics*, Magnesium Elektron Ltd. Pub. n. 113 (1986).
- [31] - W. Weppner, *Properties and applications of zirconium dioxide as a solid electrolyte*, Goldschmidt, **2** (1983) 59.
- [32] - M. J. Bannister, W. G. Garret, *Production of stabilized zirconia for use as a solid-state electrolyte*, *Ceramurgia International* **1** (1975) 127-133.
- [33] - G. Li, W. Li, M. Zhang, K. Tao, *Catal. Today* **93-95** (2004) 595-601.
- [34] - S. Damyanova, P. Grange, B. Delmon, *J. Catal.* **168** (1997) 421.
- [35] - T. Ma, Y. Huang, J. Yang, L. Zhao, *Materials&Design, China*, **25** (2004) 515-519.
- [36] - S. Venkataraj, O. Kappertz, C. H. Liesch, R. Detemple, R. Jayavel, M. Wuttig, *Vacuum, India*, **75** (2004) 7-16.
- [37] - T. Yamaguchi, *Catal. Today* **20** (1994) 199.
- [38] - H. Miyata, S. Tokuda, T. Ono, T. Ohno, F. Hatayama, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86** (1990) 2291.
- [39] - M. Vrinat, D. Hamon, M. Breyse, B. Durand, T. des Courieres, *Catal. Today* **20** (1994) 273.

- [40] - Y. Amenomiya, Appl. Catal. **30** (1987) 57.
- [41] - T. Iizuka, M. Kojima, K. Tanabe, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1983) 638.
- [42] - H. Miyata, S. Tokuda, T. Ono, T. Ohno, F. Hatayama, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **86** (1990) 3659.
- [43] - F.A. Hummel, Introduction Phase Equilibria in Ceramic Systems, Marcel Dekker, Inc, USA, (1984).
- [44] - U. U. Gomes, Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações. Editora Universitária, Natal, (1995).
- [45] - M. J. Bannister, W. G. Garret, "Production of stabilized zirconia for use as a solid-state electrolyte", Ceramurgia International **1** (1975) 127-133.
- [46] - M. P. Pechini, Method of Preparing Lead and Earth Titanates and Niobates and Coating Methods Using the Same to form Capacitor, U.S., Patent 3330697, (1967).
- [47] - C. Kuranaga, Obtenção de ZrO₂ dopada com concentrado de óxidos de Ítrio e de terras raras, Dissertação de Mestrado, FAENQUIL, Brasil (1997).
- [48] - G. Dell'agli, G. Mascolo, J. Matt. Sc. **35** (2000) 661-665.
- [49] - G. K. Bansal, A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc. **58** (1975) 235-238.
- [50] X. Bokhimi, A. Morales, A. Garcia-Ruiz, T. D. Xiao, H. Chen, P. R. Strutt "Transformation of Yttrium-Doped Hydrated Zirconium into Tetragonal and Cubic Nanocrystalline Zirconia". J. Sol. Stat. Chem. **142** (1999) 409-418.
- [51] I. Khan, P. Brimblecombe, S. L. Clegg, J. Atmos. Chem. **22** (1995) 285.)
- [52] S. S. Maluf, E. M. Assaf, Química Nova, **26** (2003) 181-187
- [53] R. Cataluña. I. M. Baibich, R. M. Dallago, Química Nova, **24** (2001) 55-59.
- [54] M. Zawadzki, W. Miśta, L. Kępiński, Vacuum **63** (2001) 291-296.
- [55] - K. Jiratova, M. Kraus, Appl. Catal. **27** (1986) 21.
- [56] - H. Miura, T. Itoh, Reaction Kinet Catal. Lett. **66** (1999) 189.
- [57] - M. Breyse, J. L. Portefaix, M. Vrinat, Catalysis Today, **10** (1981) 489.
- [58] - J. Tsuji, "Palladium Reagents and Catalysts", Wiley, Chichester, UK, Weinheim, (1996).

- [59] - B. Cornils, W. A. Herman (Eds), Applied Homogeneous Catalysis by Organometallic Complexes, Verlag, (1982).
- [60] - Y. Hao, J. Li, X. Yang, X. Wang, L. Lu, Mater, Science Engineering A **367** (2004) 243-247.
- [61] - J. C. M'Peko, L. Deusdedit, J. Spavieri, C. L. Silva, C. A. Fortulan, D. P. F. Sousa, M. F. Souza, Solid State Ionics **156** (2003) 59-69.
- [62] - Y-M. Kong, C-J. Bae, S-H. Lee, H-W. Kim, H-E. Kim, Biomaterials **26** (2005) 509-517.
- [63] - S. Kikkawa, A. Kijima, K. Hirota, O. Yamaguchi, Solid State Ionics **151** (2002) 359-364.
- [64] - H. Kume, Y. Nishikawa, S. Inamura, H. Miyamoto, K. Yamabe, T. Maeda, Ver. High Pressure Sci. Technol. **7** (1998) 1087.
- [65] - S. Kikuyama, I. Matsukuma, R. Kikuchi, K. Sasaki, K. Eguchi, Appl. Catal. A: General **219** (2001) 107-116]
- [66] - C. A. Fortulan, D. P. F. Souza, Materials Research, **2** (1999) 205-210.
- [67] - K. Kordesch, Berlin Bun, Fur Phy. Chem. **94** (1990) 902.
- [68] - A. M. Oliveira, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, (2002).
- [69] - F. Garin, Appl. Catal. A **222** (2001) 183.
- [70] - M. Iwamoto, in: Proceedings of Meeting of Catalytic Technology for Removal of Nitrogen Monoxide, Tokyo, Japan, (1990) 17.
- [71] A. Wang, D. Liang, C. Xu, X. Sun, T. Zhang, Appl. Catal. B **32** (2001) 205.
- [72] - J. N. Armor, Catal. Today **26** (1995) 147.
- [73] - M. D. Fokema, J. Y. Ying, Catal. Rev. **43** (2001) 1.
- [74] - J. Tang, T. Zhang, L. Ma, L. Li, J. Tang, L. Lin, Catal. Letter. **73** (2001) 193.
- [75] - L. Ren, T. Zhang, D. Liang, C. Xu, J. Tang, L. Lin, Appl. Catal. B **35** (2002) 317.
- [76] - X. Wang, T. Zhang, X. Sun, W. Guan, D. Liang, L. Lin, Appl. Catal. B **24** (2000) 169
- [77] - Y. Nishizaka, M. Misono, Chem. Lett. (1993) 1295.
- [78] - Y. Nishizaka, M. Misono, Chem. Lett. (1994) 2237.

- [79] - M. Misono, Y. Nishizaka, M. Kawamoto, H. Kato, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105** (1997) 1501.
- [80] - H. Kato, C. Yokoyama, M. Misono, *Catal. Today* **45** (1998) 93.
- [81] - N. Li, A. Wang, L. Li, X. Wang, L. Ren, T. Zhang, *Appl. Catal. B: Environmental* **50** (2004) 1-7.
- [82] - H. Miyata, S. Tokuda, T. Ono, T. Ohno, F. Hatayama, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86** (1990) 3659.
- [83] - M. Vrinat, D. Hamon, M. Breyse, B. Durand, M. Jebvouni, M. Roubin, P. Magnoux, T. des Courieres, *Catal.Today* **10** (1991) 613.
- [84] - D. Sundararaman, *Mater. Science and Engineering B*, **32** (1995) 307-313.
- [85] - H. Gleiter, *Nanostructure Materials: State of the and Perspectives Nanostructured Materials*, **6** (1995) 03-14.
- [86] - R. Birringer, *Nanocrystalline Materials, Mater. Science and Engineering A*, **117** (1989) 33-43.
- [87] - C. Suryanarayana, *Nanocrystalline Materials, International Materials Reviews*, **40** (1995) 41-64.
- [88] - G. Shirane, R. Pepinsky, *X-ray and Neutron Diffraction Study of Ferroelectric PbTiO₃*, *Acta Cryst.* **9** (1956) 131-135.
- [89] - D. D. Chung, P. W. Dehaven, H. Arnold, D. Ghosh, *X-Ray Diffraction at elevated temperatures*, (1990).
- [90] - E. R. Leite, M. A. L. Nobre, M. Cerqueira, E. Longo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997) 2649-2657.
- [91] - S. M. Zanneti, *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil* (1997).
- [92] - J. W. Niemantsverdriet, *Espectroscopy in Catalysis: An Introduction*, VCH, Weinheim (1995).
- [93] - H. Klung, L. Alexander, in *x-ray diffraction procedures*, Wiley, New York, EUA, (1962) 491.
- [94] - D. Louer, T. Roisnel, *DICVOL91 for windows*, Laboratoire de Cristallographie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France (1993).
- [95] - B. D. Cullity, *"Elements of x-ray Diffraction"*, 2nd, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1978).
- [96] - S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.

- [97] – S. J. Gregg, K. S. W. Sing, “Adsorption, Surface and Porosity”, 2nd, Academic Press, London (1982).
- [98] – S. Storck, H. Bretinger, W. F. Maier, Appl. Catal. A: General **174** (1998) 137-146.
- [99] – C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, Cerâmica **39** (1993) 259.
- [100] – Marsha J. Lambregts, Steve Frank, “Application of Vegard’s law to mixed cation solidates: a simple method for determining the stoichiometry”, Talanta 62 (2004) 627-630.
- [101] – R. D. Shannon, Acta Cryst. A **32** (1976) 751.
- [102] – IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. **57** (1985) 603.
- [103] – L. F. V. Gama, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos. Brasil (2000).
- [104] – N. Li, A. Wang, L. Li, X. Wang, L. Ren, T. Zhang, Appl. Catal. B **50** (2004) 1-7.
- [105] – H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Tabata, M. Sasaki, T. Ito, Chem. Lett. (1991) 2179.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)