



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Daniela Cruz Damasceno da Silva

Estudo da desativação térmica de catalisadores à base de óxidos mistos de cério e zircônio

Rio de Janeiro
2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Daniela Cruz Damasceno da Silva

**ESTUDO DA DESATIVACÃO TÉRMICA DE CATALISADORES À BASE DE
ÓXIDOS MISTOS DE CÉRIO E ZIRCÔNIO**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Catalíticos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadoras: Prof^ª. Dr^ª. Fátima Maria Zanon Zotin
Prof^ª. Dr^ª. Carla Eponina Hori

**Rio de Janeiro
2009**

CATALOGAÇÃO NA FONTE

UERJ/REDE SIRIUS/NPROTEC

S586 Silva, Daniela Cruz Damasceno da.
Estudo da desativação térmica de catalisadores à base de óxidos mistos de cério e zircônio / Daniela Cruz Damasceno da Silva. – 2009.
135 f.

Orientadores : Fátima Maria Zanon Zotin e Carla Eponina Hori.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Catalisadores – Teses. 2. Óxidos de cério – Teses. 3. Óxidos de zircônio – Teses. I. Zotin, Fátima Maria Zanon. II. Hori, Carla Eponina. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 544.478

Autorizo apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação

Assinatura

Data

Daniela Cruz Damasceno da Silva

ESTUDO DA DESATIVAÇÃO TÉRMICA DE CATALISADORES À BASE DE ÓXIDOS MISTOS DE CÉRIO E ZIRCÔNIO

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em: _____

Banca examinadora: _____

Prof.^a. Dr.^a. Fátima Maria Zanon Zotin (orientadora) – UERJ

Prof.^a. Dr.^a. Carla Eponina Hori (orientadora) - UFU

Dr.^a. Lucia Gorestin Appel - INT

Dr.^a. Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza - UFRJ

Prof.^a. Dr.^a. Cristiane Assumpção Henriques - UERJ

Rio de Janeiro
2009

Aos meus pais que sempre me amaram com tanta dedicação e sempre confiaram e acreditaram em mim. A minha família que sempre me apoiou.

Agradecimentos

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do IQ-UERJ pela oportunidade de crescimento profissional.

Agradeço a professora Fátima Zotin por ter sido minha amiga e orientadora, tendo colaborado tanto para meu desenvolvimento intelectual.

Agradeço a professora Carla Eponina Hori por, apesar da distância, ter colaborado muito para o desenvolvimento deste trabalho.

A PETROBRAS, uma vez que esta tese está inserida no âmbito do projeto envolvendo o estudo de catalisadores automotivos modelo.

Ao CENPES-PETROBRAS, em especial ao Dr. Mauri José Baldini Cardoso pelas análises de EDX e de área específica e pelas sugestões que muito colaboraram com o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CETEM pela oportunidade de realizar a classificação das análises de DRX, em especial a Antonieta que me ofereceu grande ajuda.

À minha família por estar sempre me apoiando e tornando meus sonhos possíveis.

A professora Lúcia por ajudar-me na técnica de impregnação a seco. Obrigada pela amizade.

A professora Cristiane pela grande ajuda nos gráficos de distribuição de volume de poros. Obrigada!

Agradeço ao professor Gaya por ter me dado um DVD que mudou completamente a minha vida, assim que entrei no mestrado.

A amiga Samara que se mostrou muito amiga e ajudou-me em várias fases da minha dissertação, principalmente em RTP e teste catalítico.

A amiga Daniela Meyer que se mostrou tão prestativa, agradeço pela ajuda em minha dissertação e por ter sido tão boa comigo em todos os momentos.

Ao Wallace por ser tão simpático e amigo e pelas análises de DRX.

Ao Felipe pela amizade e também pelas análises de DRX e BET.

Ao meu grande amigo Wilson Guerra pelo encorajamento e companheirismo. Obrigada por ter estado ao meu lado nesta jornada.

Ao Arnaldo pela amizade, pelas conversas e pela sabedoria que me passou em vários momentos.

A Maria Denise minha amiga, companheira que me ajudou tanto durante a minha tese.

A Deus que está sempre comigo despertando-me para as palavras e pensamentos bons e corretos e para os sentimentos perfeitos de amor, tranquilidade, esperança e fé em todas as áreas da minha vida.

A mente que se abre a uma nova idéia, jamais voltará ao seu tamanho original.

Albert Einstein

RESUMO

SILVA, Daniela Cruz Damasceno. Estudo do efeito da temperatura na desativação térmica de catalisadores automotivos modelo. 2009. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Em termos ambientais, os catalisadores automotivos se destacam pelos resultados altamente significativos alcançados após seu uso obrigatório em veículos leves. No entanto, as condições térmicas em que eles operam podem levar a um processo de perda de atividade significativa, após certo tempo de operação. Dentro desse contexto, este trabalho estudou o efeito da temperatura na desativação térmica de catalisadores automotivo modelo. Foram preparados catalisadores baseados em óxido misto de cério e zircônio na proporção 50% em mol de cério e zircônio (CZ). A partir dele foram produzidos os catalisadores Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl. O catalisador Pd-CZ foi produzido pela impregnação do CZ com Pd na concentração de 0,5% m/m de CZ. O catalisador Pd-CZ-LaAl foi produzido a partir de uma mistura física do Pd-CZ com o suporte LaAl (alumina dopada com La na concentração de 1,9 % m/m de Al_2O_3), seguida de calcinação a 500°C. Foram realizados envelhecimentos a 900°C e 1200°C em mufla com atmosfera oxidante por 12 e 36h. Os catalisadores foram caracterizados por um conjunto de técnicas físico-químicas. Foram realizadas análises de fisissorção de N_2 para a medição da área específica e o estudo da evolução do diâmetro e volume de poros das amostras novas e envelhecidas. Análises de difração de raios X (DRX) foram feitas de forma a acompanhar possíveis transições de fases após o envelhecimento das amostras. Foi realizada análise química para validar a composição das amostras e ensaios de análise térmica para o catalisador CZ visando identificar a temperatura onde ocorre o fenômeno de segregação de fases. Realizaram-se ensaios de redução a temperatura programada (RTP) visando quantificar o consumo de hidrogênio e associá-lo à evolução da redutibilidade das amostras após o envelhecimento térmico. Finalmente, a avaliação catalítica foi realizada com base nas reações de oxidação do CO e do propano e de redução do NO pelo CO, através da obtenção de curvas de *lightoff*. As análises de DRX mostraram que o envelhecimento a 900°C ocasionou alterações de fases da alumina, mas não foi verificada segregação de fases no CZ. Já a 1200°C observou-se a referida segregação de fases, que coincide com a drástica queda na área específica das amostras, em alguns casos observando-se o colapso das propriedades texturais do catalisador. As análises de RTP mostraram que, em determinadas condições, o envelhecimento térmico promove a redutibilidade do sistema CZ e a introdução de Pd torna o catalisador mais facilmente redutível o que é evidenciado pelo deslocamento dos picos de redução para temperaturas mais baixas em comparação ao CZ puro. Os testes catalíticos mostraram que a introdução do Pd é um fator fundamental para a conversão do propano. Os catalisadores contendo Pd também converteram melhor o CO. Para os catalisadores envelhecidos a 1200°C, o único resultado positivo foi no caso do Pd-CZ-LaAl que apesar deste tratamento térmico, ainda converteu o CO, propano e NO. Desta forma o catalisador Pd-CZ-LaAl apresentou resultados mais satisfatórios e isto evidencia que a mistura com LaAl melhora o desempenho e a estabilidade térmica do catalisador em altas temperaturas (acima de 300°C).

Palavras-chave: Óxidos mistos de cério e zircônio. Catalisadores automotivos. Desativação térmica.

ABSTRACT

The automotive catalyst has significantly contributed to environmental protection since its use in light vehicles became mandatory. However, it is constantly subjected to severe thermal conditions which may cause a significant decrease in catalytic activity. Thus, this work studied the effect of temperature in the thermal deactivation of model automotive catalysts. All the catalysts were prepared with cerium and zirconium mixed oxides containing 50 mol % of cerium and zirconium (CZ). The Pd-CZ and Pd-CZ-LaAl catalysts were prepared by impregnation of CZ with Pd to obtain 0.5% of the noble metal in the catalyst. The Pd-CZ-LaAl catalyst was prepared from a physical mixture of Pd-CZ and the LaAl support (alumina doped with 1,9 wt% of La), followed by calcination at 500°C. The samples were subjected to aging at 900°C and 1200°C in oxidizing atmosphere for 12 and 36h. The catalysts were characterized by a set of physicochemical techniques. Analyses of N₂ physisorption for the determination of the surface area and the study of the evolution of the pore volume and diameter for fresh and aged samples were carried out. X-ray diffraction (XRD) experiments were done to follow possible phase transitions after aging. Chemical analysis was carried out to validate the composition of the samples. The CZ samples were subjected to thermal analysis to identify the temperature in which phase segregation occurs. Temperature programmed reduction (TPR) experiments were carried out to quantify the amount of hydrogen necessary to the catalyst reduction and to associate it to the samples reducibility after thermal aging. Finally, catalytic evaluation was based on the lightoff curves obtained for CO and C₃H₈ oxidation and reduction of NO by CO. XRD analyses evidenced alumina phase transitions after aging at 900°C, but not for CZ. However, after aging at 1200°C, there was phase segregation, which is consistent with the drastic decrease in surface area. Some catalysts presented collapse of the textural properties. TPR analyses showed that, in determined conditions, thermal aging promotes the reduction of CZ system and the introduction of Pd promotes the catalyst reduction. This is evidenced by the shift of the reduction peaks to lower temperatures observed in PdCZ profiles compared to pure CZ profiles. Catalytic tests showed that Pd introduction is crucial for C₃H₈ conversion. Pd catalysts also achieved higher CO conversions. For the catalysts aged at 1200°C, the only positive result was obtained with the Pd-CZ-LaAl catalyst, which still converted CO, C₃H₈ and NO. Thus, the Pd-CZ-LaAL catalysts presented the best results, indicating that the impregnation of Pd-CZ with LaAl improves the performance and the stability of the catalyst at high temperatures (above 300°C).

Keywords: Cerium and zirconium mixed oxides. Automotive catalyst. Thermal deactivation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	O conversor catalítico.	20
Figura 2-	Esquema do catalisador.	21
Figura 3-	Eficiência dos catalisadores de três vias para a conversão de CO, NO e hidrocarbonetos para várias razões ar/ combustível	22
Figura 4-	Ilustração do modelo de distribuição dos cátions Ce e Zr na estrutura do óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, com razão molar Ce/Zr = 1. (a) por precipitação (CZ-1), (b) por coprecipitação (CZ-2) e (c) por coprecipitação seguida de redução em fluxo de CO e posterior oxidação em ar (CZ-3)	26
Figura 5-	(a) vista do topo da estrutura do óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ com terminações de oxigênios superficiais e (b) vista lateral. As esferas maiores representam oxigênios e as menores a átomos de Ce e Zr da solução sólida	27
Figura 6-	Esquema de redução do CeO_2 pelo hidrogênio com a formação de vacâncias de oxigênio	28
Figura 7-	Relação da área superficial versus conteúdo de lantânio após tratamento térmico a 1200°C por comparação de diversos tipos de alumina de elevada área superficial	30
Figura 8-	Seqüências de transição comumente aceitas, a partir dos hidróxidos de alumina até a α -alumina, durante tratamento térmico	36
Figura 9-	Diagrama de fases da mistura de óxidos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, os limites das fases metaestáveis (t' e t'') estão incluídos	38
Figura10-	Posição 2θ em função do teor de cério no $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$	39
Figura 11-	Cálculo termodinâmico para a decomposição do PdO ($\text{O}_2/\text{PdO}=10$)	42
Figura 12-	Unidade de teste catalítico	51
Figura 13-	Isotermas de adsorção do catalisador Al_2O_3 novo e envelhecido	57

Figura 14-	Isotermas de adsorção do catalisador LaAl novo e envelhecido	57
Figura 15-	Distribuição do volume de poros do catalisador Al ₂ O ₃ novo e envelhecido	58
Figura 16-	Distribuição do volume de poros do catalisador LaAl novo e envelhecido	58
Figura 17-	Isotermas dos catalisadores da série CZ.	59
Figura 18-	Isotermas dos catalisadores da série Pd-CZ	60
Figura 19-	Distribuição do volume de poros para o catalisador CZ novo e envelhecido	61
Figura 20-	Distribuição do volume de poros do catalisador Pd-CZ novo e envelhecido	61
Figura 21 -	Isotermas de adsorção dos catalisadores Pd-CZ-LaAl	62
Figura 22-	Distribuição do volume de poros dos catalisadores Pd-CZ-LaAl	62
Figura 23-	Isotermas de adsorção para os catalisadores novos Al ₂ O ₃ , LaAl, Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl novos	63
Figura 24-	Isotermas de adsorção para os catalisadores LaAl, Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl envelhecidos a 900°C por 12h	64
Figura 25-	Isotermas de adsorção para os catalisadores LaAl e Pd-CZ-LaAl envelhecidos a 1200°C por 12h	64
Figura 26-	DRX dos catalisadores Al ₂ O ₃ e LaAl novos e envelhecidos. Sendo α= alfa-alumina	65
Figura 27-	DRX dos catalisadores: 1. CZ, 2. CZ-900-12h, 3. CZ-900-36h, 4. CZ-1200-12h e 5. CZ-1200-36h; onde C corresponde a fase cúbica CeO ₂ e T corresponde a fase tetragonal ZrO ₂ .	66
Figura 28-	DRX dos catalisadores no intervalo 2θ ampliado.	67
Figura 29-	DRX dos catalisadores no intervalo Pd-CZ novo e envelhecido.	68
Figura 30-	DRX dos catalisadores Pd-CZ-LaAl.	69
Figura 31-	Análise térmica do catalisador CZ novo recém preparado.	72

Figura 32- Perfis de RTP dos catalisadores 1- CZ, 2-CZ-900-12h, 3-CZ-900-36h, 4-CZ-1200-12h e 5-CZ-1200-36h	73
Figura 33- Perfis de RTP dos catalisadores 1- Pd-CZ, 2-Pd-CZ-900-12h, 3-Pd-CZ-900-36h e 4-Pd-CZ-1200-12h	75
Figura 34- Perfis de RTP dos catalisadores: 1- Pd-CZ-LaAl, 2- Pd-CZ-LaAl-900-36h e 3- Pd-CZ-La-Al-1200-12h	77
Figura 35- Curvas de <i>lightoff</i> para a oxidação do CO usando a mistura MPP1	78
Figura 36- Curvas de <i>lightoff</i> para a oxidação do C ₃ H ₈ usando a mistura MPP1	80
Figura 37- Curvas de <i>lightoff</i> para a oxidação de CO usando a mistura MPP	81
Figura 38- Curvas de <i>lightoff</i> para a redução de NO usando a mistura MPP	84
Figura 39- Evolução de CO, NO, N ₂ O e N ₂ para os catalisadores CZ.	86
Figura 40- Curvas de <i>lightoff</i> para a oxidação do CO usando a mistura MPP1	87
Figura 41- Curvas de <i>lightoff</i> para a oxidação do propano usando a mistura MPP1	89
Figura 42- Curvas de <i>lightoff</i> para a oxidação do CO usando a mistura MPP	90
Figura 43- Curvas de <i>lightoff</i> para a redução do NO usando a mistura MPP	91
Figura 44- Evolução de CO, NO, N ₂ O e N ₂ para o catalisador Pd-CZ envelhecido em condições estequiométricas a 900°C e 1200°C	93
Figura 45- Esquema de redução do NO como consequência do ciclo redox Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	94
Figura 46- Curvas de <i>lightoff</i> para a oxidação do CO usando a mistura MPP1	97
Figura 47- Curvas de <i>lightoff</i> para a oxidação do propano usando a mistura MPP1	98
Figura 48- Curvas de <i>lightoff</i> para a oxidação do CO usando a mistura MPP	99
Figura 49- Curvas de <i>lightoff</i> para a redução do NO usando a mistura MPP1	100
Figura 50- Evolução de CO, NO, N ₂ O e N ₂ para o catalisador Pd-CZ-LaAl envelhecido em condições estequiométricas a 900°C e 1200°C	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Temperatura de início da decomposição do PdO (T_d) e reoxidação (T_r) sobre diferentes suportes	42
Tabela 2-	Relação dos suportes preparados	47
Tabela 3-	Relação dos catalisadores preparados	48
Tabela 4-	Resultados de análise química para o suporte LaAl, CZ e para o catalisador Pd-CZ	53
Tabela 5-	Propriedades texturais dos suportes de Al_2O_3 e La-Al novos e envelhecidos	54
Tabela 6-	Propriedades texturais do suporte de CZ novo e envelhecido	55
Tabela 7-	Propriedades texturais dos catalisadores Pd- CZ e do Pd-CZ-La-Al novos e envelhecidos	55
Tabela 8-	Resultados de tamanho médio de partícula para as amostras das séries Al_2O_3 e LaAl.	70
Tabela 9-	Resultados de tamanho médio de partícula para as amostras das séries CZ e Pd-CZ.	71
Tabela 10-	Consumo de hidrogênio por grama de catalisador, obtido a partir dos resultados de RTP.	74
Tabela 11-	Temperaturas de <i>lightoff</i> (T_{50}) para a série CZ durante teste catalítico com a mistura MPP1.	81
Tabela 12-	Temperaturas de <i>lightoff</i> (T_{50}) para a série CZ durante teste catalítico com a mistura MPP.	85
Tabela 13-	Temperaturas de <i>lightoff</i> (T_{50}) para a série Pd-CZ durante teste catalítico com a mistura MPP1.	90

- Tabela 14- Temperaturas de *lightoff* (T_{50}) para a série Pd-CZ durante teste catalítico com a mistura MPP. 92
- Tabela 15- Temperaturas de *lightoff* (T_{50}) para a série Pd-CZ-LaAl durante teste catalítico com a mistura MPP1. 98
- Tabela 16. Temperaturas de *lightoff* (T_{50}) para a série Pd-CZ-LaAl durante teste catalítico com a mistura MPP. 101
- Tabela 17. Temperatura de *lightoff* (T_{50}) para os catalisadores CZ, Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl. Novos e envelhecidos; para as conversões simultâneas de CO e C₃H₈ e CO e NO. 102

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO	18
II. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
II.1. O catalisador automotivo	20
II.2. Capacidade de estocagem de oxigênio: OSC	21
II.3. Componentes do catalisador automotivo	24
II.3.1. <u>Alumina</u>	24
II.3.2. <u>O óxido misto de cério e zircônio</u>	25
II.3.3. <u>Os metais nobres</u>	28
II.3.4. <u>As terras raras</u>	30
II.4. Reações típicas dos catalisadores automotivos modelo	31
II.4.1. <u>Reações típicas de conversão do CO</u>	31
II.4.2. <u>Reações típicas de conversão dos hidrocarbonetos</u>	32
II.4.3. <u>Reações típicas de conversão do NO_x</u>	33
II.5. A desativação dos catalisadores automotivos	34
II.5.1. <u>O efeito da temperatura na alumina</u>	35
II.5.2. <u>O efeito da temperatura nos óxidos mistos de cério e zircônio</u>	36
II.5.3. <u>O efeito da temperatura sobre os metais nobres</u>	40
II.5.4. <u>Considerações finais e objetivos da dissertação</u>	43
III. MATERIAIS E MÉTODOS	45
III.1. Materiais	45

III.2. Equipamentos	45
III.3. Preparo e envelhecimento dos catalisadores	45
III.3. 1. <u>La-Al₂O₃</u>	45
III.3.2. <u>O óxido misto de cério e zircônio (CZ)</u>	46
III.3.3. <u>Pd-CZ</u>	46
III.3.4. <u>Pd-CZ com LaAl</u>	46
III.4. Envelhecimento dos catalisadores	46
III.5. Caracterização dos catalisadores e testes catalíticos	48
III.5.1. <u>Análise química</u>	48
III.5.2. <u>Fisissorção de N₂</u>	49
III.5.3. <u>Difração de raios X</u>	49
III.5.4. <u>Redução à temperatura programada</u>	50
III.5.5. <u>Análise térmica</u>	51
III.6. Teste catalítico	51
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
IV.1. Caracterização dos catalisadores	53
IV.1.1. <u>Análise química</u>	53
IV.1.2. <u>Fisissorção de nitrogênio</u>	53
IV.1.3. <u>Difração de raios X</u>	65
IV.1.4. <u>Análise térmica</u>	71
IV.1.5. <u>Redução à temperatura programada</u>	72
IV.1.5.1. Catalisadores CZ	72

IV.1.5.2. Catalisadores Pd-CZ	75
IV.1.5.3. Catalisadores Pd-CZ-LaAl	76
IV.2. Avaliação catalítica	77
IV.2.1. <u>A série CZ</u>	78
IV.2.2. <u>A série Pd-CZ</u>	87
IV.2.3. <u>A série Pd-CZ-LaAl</u>	96
V.CONSIDERAÇÕES FINAIS	105
VI.CONCLUSÕES	105
VI.SUGESTÃO DE NOVOS TRABALHOS	106
REFERÊNCIAS	107
APÊNDICES	115

I.INTRODUÇÃO

Com o objetivo de reduzir e controlar as emissões atmosféricas originadas por fontes móveis, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) criou o Programa de Controle da Qualidade do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) que fixa prazos, limites máximos de emissão de cada contaminante regulado e estabelece exigências técnicas para veículos nacionais e importados. Os parâmetros utilizados nesse controle são baseados no efeito de exposição crônica aos poluentes, e não àqueles derivados da exposição aguda, uma vez que os efeitos crônicos traduzem de forma mais adequada os efeitos da poluição atmosférica sobre a população dos grandes centros urbanos. <<http://www.portaldomeioambiente.org.br>>.

Essa atenção com o meio ambiente tem aumentado no mundo todo e progressivamente os limites de emissões ficam cada vez mais restritivos. O setor automotivo é considerado um dos setores que mais contribui para a poluição atmosférica. Apesar da utilização de catalisadores de controle de emissões veiculares, o problema ainda não está resolvido.

Os catalisadores de três vias (TWC - *Three-Way Catalyst*) convertem simultaneamente os poluentes CO, hidrocarbonetos e NO_x presentes nos gases de exaustão dos automóveis em produtos considerados menos nocivos ao meio ambiente e à saúde humana como CO₂, N₂ e H₂O. Dessa maneira, esses catalisadores têm sofrido constantes alterações, de forma a cumprir os padrões cada vez mais exigentes de purificação dos gases de exaustão (GRANADOS et al. 2006).

Na indústria automotiva, os catalisadores baseados em Pt, Pd e Rh, foram introduzidos nos anos 80 e desde então sofreram profundas mudanças, tendo sido otimizados em termos de composição bem como na sua forma final de uso, ou seja, em leito fixo tradicional ou usando uma estrutura monolítica. Estes ajustes tiveram a finalidade de melhorar o desempenho dos catalisadores de três vias; embora os problemas associados à sinterização, ao envelhecimento e à contaminação química da superfície catalítica ainda permaneçam.

As condições térmicas em que operam os catalisadores automotivos podem levar a um processo de perda de atividade significativa, após certo tempo de operação. Os catalisadores operam em temperaturas que variam de 25°C a 1000°C, o que pode promover a

sinterização do suporte e das partículas dos metais nobres, conseqüentemente gerando a perda da atividade (BIGGERSON et al., 2004).

A partir de 1990, um grande número de trabalhos tem se dedicado ao estudo de óxidos mistos de cério e zircônio (CZ), normalmente usados em substituição ao óxido de cério, por apresentarem maior estabilidade térmica, além de uma estocagem de oxigênio também superior, parâmetros fundamentais para o bom desempenho dos conversores catalíticos comerciais (BEDRANE et al., 2002), (SHAMIN, 2008). Da mesma forma, muitos outros trabalhos (BOARO et al., 2003), (Monte et al., 2000), (BEDRANE et al., 2002), (KUBACHA et al., 2009) se dedicaram ao estudo do sistema Pd suportado em CZ e ao problema da desativação térmica. A presença de alumina nesse sistema também foi extensivamente abordada principalmente como suporte do Pd-CZ, e alguns artigos comentam sobre seu papel em conferir resistência térmica ao sistema Pd-CZ (CHUANG et al., 2009), (KOSLOV et al., 2002), (YAO et al., 1997), (MOKHNACHUK et al., 2007).

Neste trabalho, procurou-se estudar um sistema diferente, onde a alumina estabilizada por lantânio é colocada em contato com Pd/CZ através de uma mistura física seguida de calcinação. Esse procedimento facilita o preparo do catalisador, mas deve ser melhor avaliado em termos de estabilidade térmica e desempenho catalítico. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar catalisadores modelo, partindo de cada componente, focando o efeito da desativação térmica. Para tanto foram preparados catalisadores baseados em óxido misto de cério e zircônio $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ que foi designado como CZ, paládio suportado no óxido misto (Pd-CZ), alumina dopada com lantânio (La-Al) e uma mistura física de ambos, Pd-CZ e La-Al, originando o catalisador Pd-CZ-La-Al. Esses catalisadores foram envelhecidos a 900°C e 1200°C em mufla, sob atmosfera oxidante, por 12h e 36h, e caracterizados por análise química usando ICP-OES, fisissorção de N_2 , difração de raios X, análise térmica e redução a temperatura programada. A avaliação catalítica foi realizada através das reações de oxidação do CO e do propano e redução do NO.

II. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

II.1. O catalisador automotivo

O catalisador automotivo denominado de três vias (*three-way catalyst* - TWC), que converte simultaneamente CO, NOx e hidrocarbonetos, é ainda amplamente usado para a diminuição dos poluentes emitidos por veículos movidos à gasolina. Nos componentes clássicos deste sistema estão presentes o ródio, a platina e/ou o paládio (como metais ativos), óxidos mistos de cério e zircônio (como promotor da estocagem de oxigênio, que será explicada posteriormente), alumina de alta área superficial (como suporte) e os estabilizadores estruturais (bário (BaO) e lantânio (La₂O₃), entre outros). No Brasil, ainda se utiliza níquel em quantidades significativas, com o intuito de minimizar os efeitos nocivos no catalisador do enxofre presente na gasolina. Todo o material catalítico é disposto em um suporte monolítico de cerâmica (cordierita) ou de aço, originando o conversor catalítico. A maioria dos catalisadores automotivos fabricados no Brasil utiliza o suporte de cordierita, um aluminossilicato de baixa área específica (entre 0,2 e 0,4 m²/g), cuja composição é 13,8% em MgO, 34,9% em Al₂O₃ e 51,4% em SiO₂. A Figura 1 apresenta o conversor com visualização do monolito de cordierita onde está depositado o material catalítico. A Figura 2 mostra em detalhes a constituição do monolito e o funcionamento do catalisador automotivo, destacando a conversão dos principais poluentes (partículas em vermelho) em compostos menos poluentes (partículas em azul).



Figura 1. O conversor catalítico <<http://www.motorsa.com.br>>.

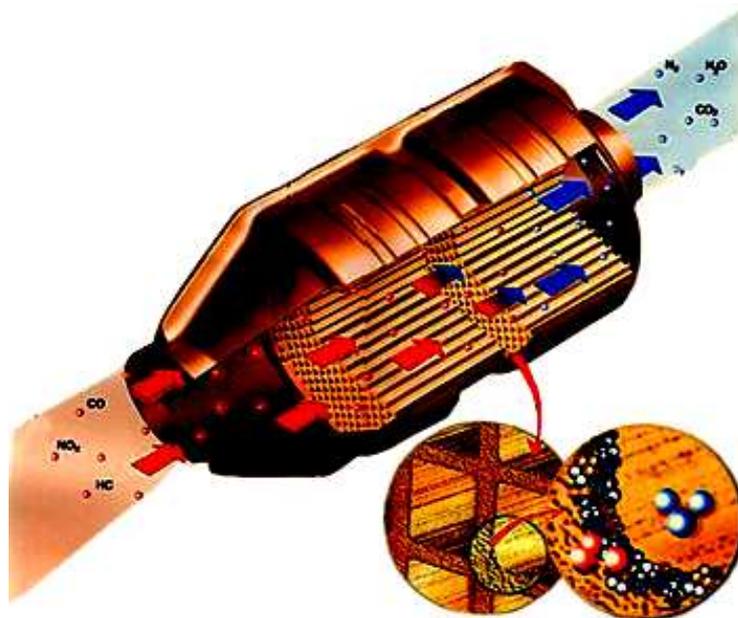


Figura 2. Esquema do catalisador <<http://www.motorsa.com.br>>.

II.2. Capacidade de estocagem de oxigênio: OSC

No tocante às condições de operação, os catalisadores automotivos são expostos às constantes variações de composição da corrente de alimentação que vão desde condições de deficiência de oxigênio (condição rica em hidrocarbonetos) até condições em excesso de oxigênio (condições pobres em hidrocarbonetos). Para que seja obtida uma alta conversão dos contaminantes no tratamento das emissões automotivas, as oscilações da razão ar/combustível devem ser restritas a um intervalo definido de variação. Nesse sentido, a Figura 3 mostra a mudança na conversão dos três maiores poluentes como função da razão ar/combustível. Para uma razão ar/combustível estequiométrica (igual a 14,6) alcançam-se as maiores conversões dos contaminantes presentes, incluindo a oxidação do CO e dos HC e a redução dos NO_x. Obviamente, as reações de oxidação são favorecidas quando há excesso de ar, ou seja, quando a razão ar/combustível é maior que 14,6. Por outro lado, uma completa redução dos óxidos de nitrogênio requer condições redutoras, ou seja, razões menores que 14,6. Mas, conversões ainda elevadas e simultâneas de CO, NO_x e hidrocarbonetos podem ocorrer dentro de uma janela de operação da razão ar/combustível, como pode ser observado na Figura 3 (NIEUWENHUYS, 2000).

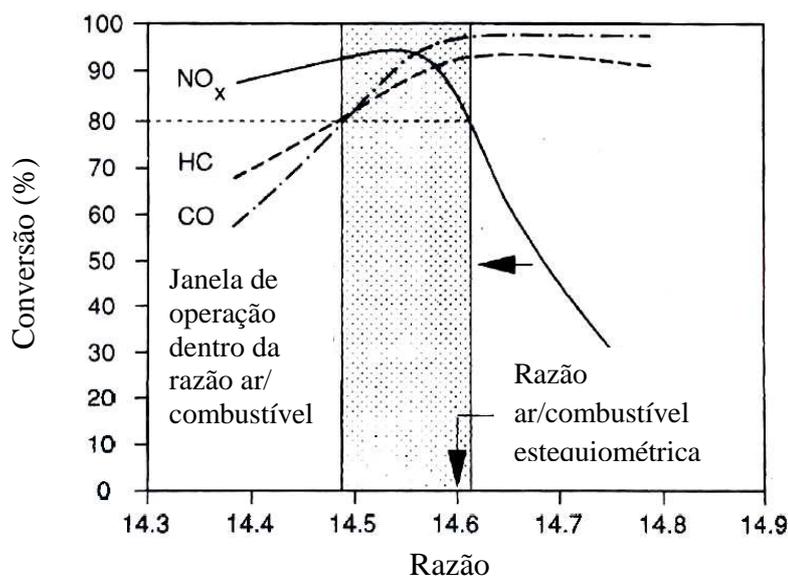
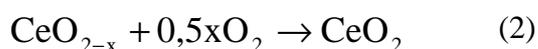
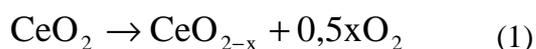


Figura 3. Eficiência dos catalisadores de três vias para a conversão de CO, NO e hidrocarbonetos para várias razões ar/ combustível (NIEUWENHUYS, 2000).

Neste ambiente, a presença de compostos que tenham a habilidade de doar oxigênio, durante a fase rica; se recompondo durante a fase pobre, adsorvendo e estocando O_2 , NO e água do meio são fundamentais para a atuação do catalisador.

O óxido de cério tem a habilidade de fornecer oxigênio de sua própria rede cristalina quando a mistura reacional carece desse elemento. Por outro lado, quando há excesso de oxigênio ele se reoxida, conforme as reações (1) e (2). Além dessas funções, o cério evita que os catalisadores percam a eficiência em altas temperaturas, pois inibe as transições de fase da alumina (MARTINS e ISOLANI, 2005).



Entretanto, o CeO_2 ou os óxidos mistos Ce e Zr, não são os únicos componentes que apresentam propriedade redox. Os metais nobres que compõe o *washcoat* também podem sofrer redução ou oxidação, consumindo ou liberando O_2 . Assim, a capacidade de estocagem de oxigênio engloba a quantidade total de oxigênio estocada por grama de catalisador.

A capacidade de estocagem e liberação de oxigênio (OSC) é reconhecida como uma importante propriedade que afeta o comportamento do catalisador durante a operação do veículo como também o seu desempenho em condições transientes resultantes das flutuações dos fluxos de gases, das composições e da temperatura.

Estudos mostraram que, dependendo dos níveis de OSC, as oscilações na composição dos gases de exaustão alteram a temperatura de *light-off*, que é a temperatura onde se alcança 50% de conversão dos contaminantes. Com o decréscimo da OSC, há um forte impacto no desempenho dos catalisadores sob condições transientes (SHAMIN, 2008).

Bedrane et al. (2002) estudaram a influência da temperatura na OSC, sendo observado que, no caso de catalisadores baseados em cério, a OSC varia com a temperatura e atinge um máximo que corresponde à completa redução da superfície do óxido. No caso do catalisador $Ce_{0,63}Zr_{0,37}O_2$, que é um óxido misto, ele observou que a estocagem de oxigênio é fortemente ativada pela temperatura e a redução da fase *bulk* é responsável pelo aumento na OSC. Em ambos os casos foi concluído que a estocagem é governada pela difusão ou na superfície ou na fase *bulk* do óxido. Segundo Bedrane et al. (2002), o fenômeno de estocagem de oxigênio não ocorre antes de 300°C. No entanto, em presença de partículas metálicas, a estocagem de oxigênio pode ocorrer em baixas temperaturas. Em torno de 200°C, a estocagem de oxigênio é limitada às partículas metálicas e suas vizinhanças. O monitoramento cuidadoso do comportamento de redução do catalisador pode ser obtido pela técnica de Redução a Temperatura Programada (RTP) que fornece informações qualitativas e quantitativas sobre o grau de redução e a taxa de redução como uma função da temperatura. O grau de redução é facilmente obtido pela integração do perfil de RTP usando calibração padrão e relaciona-se com a quantidade de oxigênio termodinamicamente disponível em certa temperatura, que é geralmente chamada de capacidade de estocagem de oxigênio total (BOARO et al., 2003).

A OSC tem sido considerada como um teste global da atividade catalítica, e tal relação poderia ser usada para instalações futuras de diagnóstico *on board* nos veículos. Entretanto as condições de medida podem influenciar significativamente os valores e conseqüentemente suas possíveis relações com a atividade (SALASC et al., 2001).

A OSC, portanto, afeta a conversão dos três maiores poluentes (CO, HC e NO) sob as condições tipicamente encontradas nas operações normais dos catalisadores de três vias (BOARO et al., 2003). Considerando que essas condições denominadas “típicas” muitas vezes podem envolver operações acima de 1000°C, a questão da estabilidade térmica do catalisador também é determinante.

Dessa forma, as propriedades físico-químicas dos materiais utilizados no preparo dos catalisadores automotivos, tais como as propriedades texturais, volume e diâmetro de poro, propriedade estruturais, além de outras características, são de grande importância no desempenho final dos conversores catalíticos (MOKHNACHUK et al., 2006), (NEYESTANAKI et al., 2004).

II.3. Componentes do catalisador automotivo

II.3.1. Alumina

Os precursores da alumina (Al_2O_3) são hidróxidos de alumínio que se apresentam em várias formas cristalinas incluindo gibsite, bayerita, bohemita e diáspora, que podem estar presentes no minério de alumínio. A Al_2O_3 para fins catalíticos é mais comumente produzida a partir da bauxita (PAGLIA, 2004).

As estruturas de transição da alumina são reprodutíveis e estáveis em uma dada faixa de temperatura. O termo “transição” se aplica quando a transição de fase é irreversível e ocorre somente com o aumento da temperatura. A transição das aluminas ocorre segundo diversas rotas, quando os hidróxidos de alumínio são desidratados, como na formação de *corundum* ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) a partir da gibsite. A fase alfa é a única termodinamicamente estável, sendo o produto final dos processos de calcinação.

O prefixo gama (γ) da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é atribuído ao produto da desidratação do hidróxido de alumínio a, aproximadamente, 400°C . Diversas outras aluminas de transição podem ser formadas incluindo δ -, θ - e α -alumina. A importância industrial das aluminas de transição tem aumentado à medida que se tem aprofundado o conhecimento sobre elas. Existe uma variedade de nichos de aplicação. Todas as aluminas de transição têm funções químicas e têm sido usadas como catalisadores, adsorventes, dessecantes, etc.

A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é um material de grande importância industrial e é objeto de pesquisa de diversas áreas. Na catálise heterogênea, ela é usada como catalisador e como suporte. Os catalisadores suportados são preparados por impregnação, normalmente, usando uma solução aquosa do precursor ativo seguida por calcinação. Esse procedimento está associado à elevada área específica da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que, combinado com a remoção da água e/ou ligantes hidroxilas localizados na superfície da mesma, resultam na exposição dos íons Al^{3+} (PAGLIA, 2004).

Quando o óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ é suportado em Al_2O_3 , a estabilidade térmica e a eficiência do par redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ são fortemente promovidas em relação aos óxidos mistos não suportados.

II.3.2.O óxido misto de cério e zircônio

Materiais baseados em CeO_2 , que também é conhecido como céria, têm sido utilizados como materiais que estocam o oxigênio e que podem auxiliar nas reações de oxidação em situações com baixo teor de oxigênio no meio (FORNASIERO et al., 1996).

Um dos mais importantes papéis do óxido de cério é na melhora da **capacidade de estocagem de oxigênio** (OSC), devido à facilidade com a qual os íons Ce^{4+} mudam o seu estado de oxidação para íons Ce^{3+} e vice-versa. Esta propriedade permite ao catalisador operar mais eficientemente, ampliando a faixa de variação da razão ar / combustível, fazendo com que o catalisador seja menos sensível às flutuações na composição da corrente de exaustão. Tais flutuações ocorrem durante as condições normais de operação do veículo. Além de favorecer as propriedades da OSC do material, o cério é reconhecido por sua habilidade para estabilizar o suporte de alumina, por restringir a sinterização das partículas de metais nobres dispersas e por promover a reação de *water gas-shift* (SHINJOH et al., 2001), (KENEVEY et al., 2001), (HORI et al., 1998), (BOZO et al., 2001).

No entanto, apesar da capacidade de estocagem do CeO_2 puro, sua durabilidade é comprometida devido a problemas de estabilidade térmica, o que limita sua aplicação. A adição de ZrO_2 ao CeO_2 pode melhorar suas propriedades térmicas e otimizar sua OSC. Conseqüentemente, o óxido misto de cério e zircônio ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) tem sido usado amplamente na formulação de catalisadores comerciais. O estado de oxidação do Zr no óxido misto permanece Zr^{4+} sob condições redutoras e oxidantes. Assim somente os átomos de cério contribuem para a OSC através do par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Os raios iônicos do Ce^{4+} , Ce^{3+} e Zr^{4+} são 0,97 Å, 1,14 Å e 0,84 Å respectivamente. Durante a liberação de oxigênio, o volume do Ce aumenta devido a mudança do estado de oxidação do Ce^{3+} para Ce^{4+} . A introdução de íons Zr dentro da estrutura do Ce pode compensar o incremento de volume e facilitar a mudança de cargas do Ce^{3+} para o Ce^{4+} . De fato um estudo realizado por Baldduci et al. (1997) indica que a energia de redução de $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ na solução sólida $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ foi reduzida devido à adição de pequenas quantidades de ZrO_2 (NAGAI et al., 2001).

Não somente a composição, mas também o processo de obtenção da solução sólida $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ é um fator chave para o seu bom desempenho. O método de preparação do $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ e as condições de pré-tratamento, que estão associadas à homogeneidade estrutural (que é importante na otimização das propriedades redox, afetadas pelo arranjo dos íons Ce e/ou Zr) e as propriedades texturais, podem influenciar tanto a estabilidade térmica quanto a OSC do óxido misto (GUO et al., 2007; NAGAI et al., 2001). Várias rotas são citadas na literatura como: moagem, micro-emulsão reversa, sol-gel, coprecipitação, síntese hidrotérmica, entre outras. Desta forma, um grande número de trabalhos tem se dedicado ao estudo de métodos alternativos de preparação (SALASC et al., 2001).

Nagai et al. (2002) prepararam soluções sólidas de óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ com razão molar $\text{Ce/Zr} = 1$, pelos métodos de precipitação (CZ-1), coprecipitação (CZ-2) e coprecipitação seguida por redução em fluxo de CO e posterior oxidação em ar (CZ-3). Foi verificado através dos resultados de XANES (Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção) destes óxidos que a concentração de ZrO_2 inserida dentro do CeO_2 seguiu a ordem $\text{CZ-1} < \text{CZ-2} < \text{CZ-3}$. Quanto menos ZrO_2 é inserido no CeO_2 , maior a tendência da estrutura do óxido misto formado ser cúbica (NAGAI et al., 2002). Na Figura 4, o modelo (a) representa uma mistura entre CeO_2 puro e ZrO_2 onde pode ser observado que não houve a formação de um óxido misto; o modelo (b) indica a formação de uma solução sólida $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, mas domínios ricos em Ce e Zr ainda permanecem; já no modelo (c) é representada uma solução sólida $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ homogênea à nível atômico, com arranjo ordenado dos íons Ce e Zr.

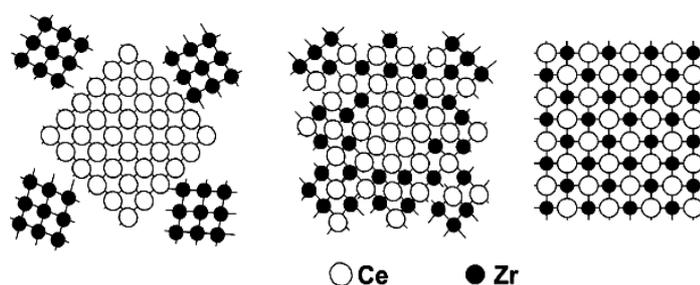


Figura 4. Ilustração do modelo de distribuição dos cátions Ce e Zr na estrutura do óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, com razão molar $\text{Ce/Zr} = 1$. (a) por precipitação (CZ-1), (b) por coprecipitação (CZ-2) e (c) por coprecipitação seguida de redução em fluxo de CO e posterior oxidação em ar (CZ-3) (NAGAI et al, 2002).

Como comentado no item II.2, ao contrário do CeO_2 onde a OSC é diretamente proporcional à sua área específica, nos óxidos mistos de Ce e Zr, o fenômeno da estocagem é volumétrico e, com isso, eles mantêm uma melhor OSC, quando submetidos a envelhecimento térmico (LASSI et al., 2004). Essa é uma característica desejável considerando que os catalisadores atuais operam em temperaturas que podem alcançar 1000°C a 1100°C (WU et al., 2005). Esse comportamento se deve às modificações na rede cristalina do CeO_2 pela inserção de zircônio que gera defeitos estruturais, facilitando a alta mobilidade do oxigênio. (HORI et al., 1998 ; BEDRANE et al., 2002 ; KASPAR et al., 1995 ; WU et al., 2005 ; KENEVEY et al., 2001).

A Figura 5 mostra um esquema da superfície do $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Esses óxidos podem ter propriedades químicas especiais devido às distorções estruturais e às vacâncias de oxigênio (RODRIGUEZ et al., 2005).

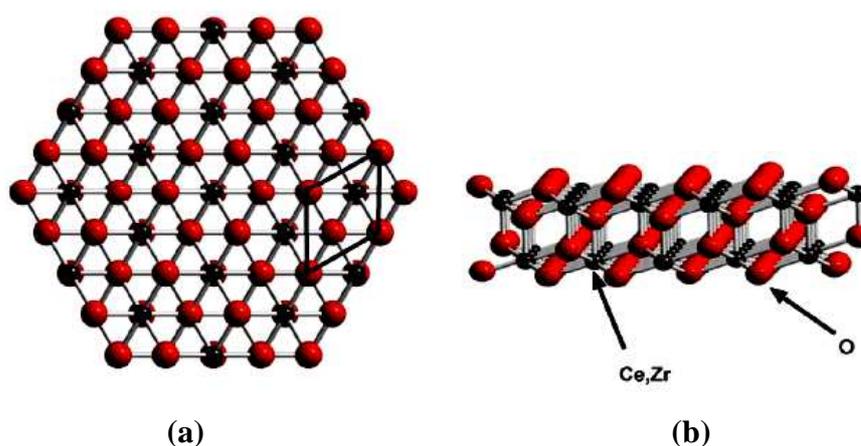


Figura 5. (a) vista do topo da estrutura do óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ com terminações de oxigênios superficiais e (b) vista lateral. As esferas maiores representam oxigênios e as menores a átomos de Ce e Zr da solução sólida (RODRIGUEZ et al., 2005).

O topo da camada é formado por átomos de oxigênio e na camada logo abaixo estão os cátions de Ce e Zr. Durante o processo de redução há a ocorrência de tensões na estrutura do óxido como consequência da diferença dos raios atômicos do Ce^{4+} ($0,97 \text{ \AA}$) e do Ce^{3+} ($1,14 \text{ \AA}$). A introdução dos íons Zr^{4+} , relativamente pequenos, dentro da estrutura do cério aparentemente compensa o incremento de volume e facilita o processo de redução do $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ (RODRIGUEZ et al., 2005).

Com relação à redução do CeO_2 puro, a mobilidade do oxigênio é relativamente lenta no interior (*bulk*) do óxido de cério, o que resulta em dois picos bem conhecidos nos perfis de redução deste óxido; o primeiro, à baixa temperatura ($\approx 500^\circ\text{C}$) e o segundo em alta temperatura ($\approx 830^\circ\text{C}$), associados, respectivamente, à redução da superfície e do interior do óxido. No óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ foi sugerido que a alta mobilidade do oxigênio leva à formação de um único pico de redução devido à alta acessibilidade ao seu interior. Na Figura 6 apresenta-se um esquema da redução do CeO_2 . As etapas de 1 a 3 estão relacionadas à superfície e envolvem a ativação do agente redutor. Segundo Fornasiero et al. (1999), os passos de 1 a 3 não devem ser a etapa limitante, mesmo para a redução em baixas temperaturas. Seus dados indicaram que o comportamento da amostra $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ é fortemente relacionado à fase *bulk* do óxido, ou seja, o processo superficial é muito rápido.

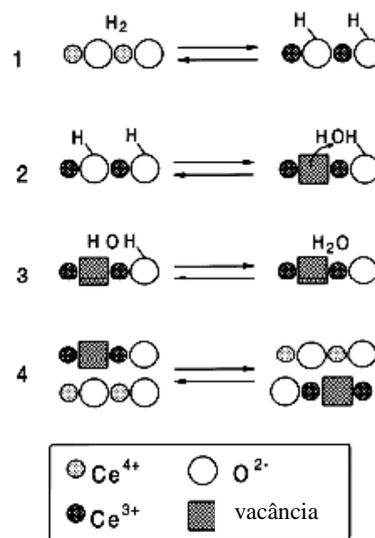


Figura 6. Esquema de redução do CeO_2 pelo hidrogênio com a formação de vacâncias de oxigênio (FORNASIERO et al., 1999).

II.3.3. Os metais nobres

Metais preciosos como Pt, Pd e Rh são ingredientes essenciais para os catalisadores de três vias de forma a se alcançar conversões significativas dos poluentes CO, HC e NO_x a

baixas temperaturas. Foi observado que a presença de metais nobres modifica fortemente as características oxirredutoras do catalisador CZ devido à ativação do hidrogênio pelo metal e conseqüentemente de sua migração para o suporte, num processo de difusão do hidrogênio conhecido como *spillover* favorecendo a redução da superfície do cério em baixas temperaturas (BOARO et al., 2003).

Um aspecto importante na escolha de metais nobres do grupo da platina como candidatos à produção de catalisadores está associado ao fato deles não formarem óxidos voláteis. (GANDHI et al., 2003).

Catalisadores baseados em Pt são reconhecidos por serem os mais ativos na oxidação de hidrocarbonetos. A atividade catalítica da platina aumenta com o aumento da eletronegatividade de aditivos, pois a resistência da oxidação da platina sob condições oxidantes é melhorada com o aumento de aditivos eletronegativos. Alguns autores relatam que a atividade de oxidação do propano sobre a platina aumenta quando o metal é suportado sobre suportes com mais sítios ácidos, provavelmente por causa da grande habilidade em manter a platina no estado metálico (GARETTO, 2004).

O ródio é relativamente mais escasso que a Pt e o Pd, mas é adicionado ao catalisador devido à sua eficiência na redução dos NOx, que supera significativamente à observada com Pt e com Pd (FORNASIERO et al., 1999).

Estudos têm mostrado que os catalisadores à base de Pd possuem alta eficiência para a oxidação do CO e de hidrocarbonetos não convertidos (HC) e moderada atividade para a redução do NO. O Pd apresenta algumas limitações sérias tais como rápida sinterização sob condições redutoras e envenenamento pelo enxofre em baixas temperaturas. A maior desvantagem da utilização exclusiva do paládio, no entanto, está no fato de se atingir conversões elevadas apenas numa janela estreita de razão ar/combustível. Em contrapartida, o uso do Pd como único componente ativo nos catalisadores automotivos apresenta grande vantagem econômica em relação à platina e ao ródio devido ao custo e a disponibilidade, e também devido à sua alta atividade para as reações de oxidação (HUNGRIA et al., 2006), (KUBACKA et al., 2008). Assim, os pesquisadores têm se dedicado visando eliminar tais desvantagens no desenvolvimento de catalisadores automotivos mais avançados (PAPADAKIS et al., 1996).

II.3.4. As terras-raras

Os óxidos de terras-raras têm sido estudados como co-catalisadores em aplicações comerciais, pois a sua adição ao material catalítico, em vários casos, melhora a estabilidade térmica, bem como a atividade.

Para prevenir o efeito de sinterização e transições de fase da alumina que ocorrem com o aumento da temperatura e que levam ao decréscimo de sua área específica, são utilizados óxidos de terras-raras, com destaque para o La_2O_3 . Não há um consenso sobre o mecanismo de ação destes aditivos. Frequentemente, o aumento da estabilidade térmica é atribuído à formação de compostos superficiais tais como o aluminato de lantânio, LaAlO_3 , que protegem as camadas inferiores contra as transformações de fases (MOCKNACHUK et al., 2007).

A Figura 7 mostra a evolução da área específica de diversos tipos de alumina após a dopagem com La e calcinação a 1200°C . Nota-se um teor ótimo de lantânio relativamente baixo, ao redor de 3 %, para minimizar a perda de área específica após calcinação a 1200°C .

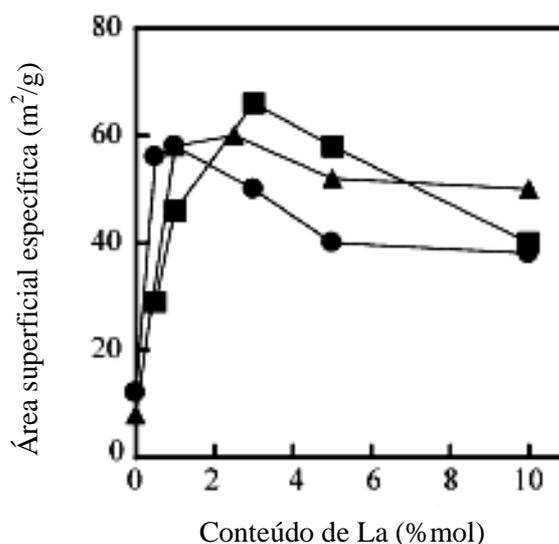


Figura 7. Relação da área superficial versus conteúdo de lantânio após tratamento térmico a 1200°C por comparação de diversos tipos de alumina de elevada área superficial (OSAWA et al., 2005).

Em termos de preparo, o processo mais simples de adição de terras-raras, por exemplo, em γ -alumina, é por impregnação seguida de calcinação, usando soluções precursoras de sais desses elementos. A escolha da concentração de terra-rara a ser utilizada deve levar em conta a área superficial do suporte e as condições de envelhecimento utilizadas.

Foi relatado em estudos de Yao et al. (1997) que a incorporação de La^{3+} na alumina (Al_2O_3) antes da adição de óxido de cério pode prevenir a reação entre o CeO_2 e a Al_2O_3 resultando em alta dispersão do CeO_2 e ampliando a atuação do par redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (YAO et al., 1997).

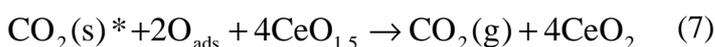
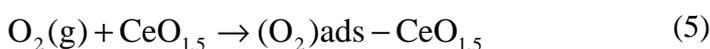
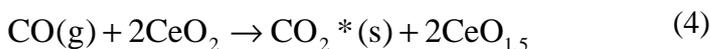
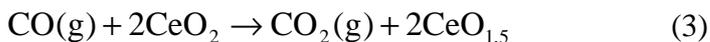
Catalisadores de metais preciosos modificados com lantânio mostraram-se mais resistentes sob condições térmicas severas suportando, por exemplo, temperaturas do gás de exaustão superiores a 1000°C . A utilização concomitante da alumina e dos óxidos mistos minimiza a ocorrência de transições de fase, conferindo uma melhor estabilidade térmica ao sistema. Assim a tecnologia de modificação com terras-raras é tida como uma rotina inovadora para o melhoramento de catalisadores automotivos (OSAWA et al., 2005).

II.4. Reações típicas dos catalisadores automotivos

No catalisador, as principais reações que ocorrem são as de oxidação do CO e dos hidrocarbonetos bem como a redução do NO (MARTINS e ISOLANE, 2005), (ROHÉ e PITCHON, 2001), (KUBACKA et al., 2008).

II.4.1. Reações típicas de conversão do CO

Segundo Aneggi et al. (2006), que estudaram as propriedades oxi-redutoras de óxidos baseados em cério e suas implicações em catálise, o mecanismo que explica o processo de oxidação do CO consiste no conjunto de reações simplificadas abaixo:



A formação de CO_2 ocorre de duas formas. Na reação 3 o CO é rapidamente oxidado a CO_2 e desorve rapidamente dos catalisadores, enquanto pela reação 4 a fração CO/ CO_2 fica adsorvida se acumulando no catalisador formando espécies carbonato identificadas acima como CO_2^* .

A dessorção é estimulada durante a fase pobre em combustível, quando há oxigênio no meio (reações 5 a 7). Ambos os mecanismos de formação do CO_2 contribuem para a atividade global, mas a taxa de reação muda fortemente com a área superficial e a composição. A reação 3 é mais rápida em catalisadores contendo óxidos mistos de cério e zircônio do que em catalisadores baseados em cério puro e não depende fortemente da área específica. Já a reação 4 é mais rápida para catalisadores baseados em cério puro e depende, por sua vez, da área específica. Observando as reações 3 e 4 pode ser concluído que a atividade global de oxidação é um balanço entre estas contribuições. Enquanto no cério a principal contribuição é a proveniente da reação 4 nos óxidos mistos de cério e zircônio a contribuição principal vem da reação 3 (ANEGGI et al., 2006).

II.4.2. Reações típicas de conversão dos hidrocarbonetos

A ativação da ligação C-H em hidrocarbonetos saturados como o propano é o passo mais importante na oxidação deste componente. Uma vez quebrada esta ligação, as reações sequenciais de formação de CO_2 e H_2O são relativamente simples. É importante compreender como as ligações C-H nos hidrocarbonetos são quebradas e também entender a influência do catalisador e os parâmetros do processo na taxa de reação e na eficiência da combustão catalítica. O metano é o componente mais difícil de ser ativado; já o etano, o propano e o butano são componentes que apresentam dificuldade intermediária. A forte adsorção dos hidrocarbonetos saturados é um pré-requisito para sua combustão. Moléculas maiores podem ser adsorvidas de forma mais efetiva, em um estado pré-dissociativo, do que moléculas menores (BURCH et al., 1999).

Vários trabalhos indicaram que catalisadores de paládio suportado são os mais ativos na reação catalítica do metano (BAOHUA et al., 2008). Além disso, PdO mostrou ser a espécie mais ativa de paládio na referida reação.

Chen et al. (1999) observaram alta atividade para oxidação do metano e CO nos catalisadores PdO/CeO₂ que foi atribuída à forte interação metal suporte (CHOUDHARY et al., 2002), (TAYLOR et al., 2008).

Yazawa et al. (in Choudhary et al., 2002) investigaram a influência de sítios ácidos do suporte sobre a atividade de combustão do propano em baixas temperaturas, em várias concentrações de O₂/propano. O Pd em seu estado parcialmente oxidado mostrou-se mais

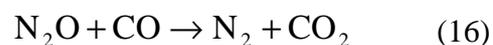
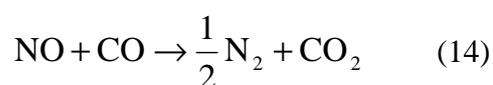
ativo para a conversão do propano; o estado de oxidação do Pd e não o tamanho de partícula seria o principal fator na conversão do propano. Suportes ácidos inibem a oxidação do Pd, enquanto suportes básicos a promovem. Como resultado disto, em um suporte com alta acidez a conversão do propano é favorecida em condições ricas em oxigênio.

De acordo com estudos de Neyestanaki et al. (2004), de modo geral, os hidrocarbonetos reagem segundo a reação 8. No entanto, também podem ocorrer outras reações, agora exemplificadas usando o propano como hidrocarboneto (reações 9 a 13) (WHITTINGTON et al., 1995):



II.4.3. Reações típicas de conversão do NO_x

A redução do NO pelo CO é considerada uma das principais etapas na remoção de NO_x dos gases de exaustão automotiva. Diferentes rotas reacionais têm sido sugeridas por vários autores e o esquema global da reação pode ser resumidamente descrito como (MONTE et al., 2000).



Em altas temperaturas a reação 14 prevalece enquanto em temperaturas moderadas prevalece a formação de N₂O. Os estudos de Monte et al. (2000) indicaram que, na reação entre NO e CO, as partículas de paládio são capazes de dissociar as espécies NO e estabilizar as espécies nitrogênio adsorvidas (MONTE et al., 2000). O aumento da atividade é atribuído ao Ce³⁺, gerado pela redução do suporte (promovida pelo metal), que reduz eficientemente o NO via mecanismo redox.

Cordados e Gorte (in Monte et al., 2002) examinaram a adsorção de CO, NO e H₂ em catalisadores baseados em Pd/óxido de cério mostrando que os oxigênios presentes na estrutura podem ser transferidos do CeO₂ para a superfície metálica favorecendo a oxidação do CO em baixas temperaturas. A redução do cério com o oxigênio transferido para o metal deixa sítios ativos livres para a adsorção de NO o qual é então prontamente decomposto em N₂O e N₂.

II.5. A desativação dos catalisadores automotivos

A desativação catalítica apresenta diversas origens que podem ser divididas em três grupos principais: desativação térmica, desativação química e desativação mecânica.

A desativação térmica caracteriza-se pela sinterização do material que constitui o *washcoat*, observando-se a formação de ligas entre os componentes, encapsulamento dos metais nobres, interações entre os metais ou entre os óxidos metálicos presentes e o suporte, volatilização dos metais nobres, etc. A desativação química caracteriza-se pela ocorrência de fenômenos como o envenenamento dos sítios catalíticos devido a adsorções irreversíveis ou adsorções reversíveis competitivas, ocasionadas, por exemplo, por contaminantes presentes nos gases de exaustão. Em alguns casos o veneno pode agir diretamente sobre o sítio ativo resultando na formação de um novo composto que afeta fortemente a atividade catalítica. Para os metais dos grupos VIII B e IB, os venenos típicos são moléculas dos grupos VA (N, P, As, Sb) e VIA (O, S, Se, Te) (NEYESTANAKI et al., 2004). Outro fenômeno característico da desativação química é o bloqueio físico dos poros ou da superfície do catalisador, resultado do depósito de contaminantes. A desativação mecânica é decorrente de choques térmicos, impactos, ou do atrito. Na ocorrência de quebra do catalisador têm-se sérios problemas de fluxo e a possível perda de material, que também pode ocorrer devido ao efeito do atrito.

A desativação térmica

A desativação térmica é um processo natural, porém, o mal ajuste do motor e/ou o posicionamento do catalisador muito próximo à saída dos gases de exaustão pode acelerar este processo.

Atualmente, o catalisador é instalado próximo ao motor para melhorar sua eficiência na conversão de contaminantes, uma vez que a maior parte das emissões é formada durante a fase fria, ou seja, durante a operação em baixas temperaturas. Os materiais catalíticos podem ser submetidos a temperaturas superiores a 1000°C. A degradação térmica dos TWCs se inicia em temperaturas que variam de 800 a 900°C, ou em temperaturas mais baixas dependendo dos materiais utilizados.

A seguir apresenta-se um breve relato sobre o efeito da temperatura nos principais componentes do catalisador.

II.5.1. O efeito da temperatura na alumina

A alumina apresenta uma variedade de estruturas de transição que são reproduzíveis e estáveis em função da temperatura de calcinação. O prefixo α está relacionado às estruturas hexagonais e o prefixo γ relaciona-se às estruturas cúbicas (PAGLIA, 2004). As transições das aluminas ocorrem pela ação da temperatura e a natureza dessas transformações de fase tem sido estudada por muitos autores (PAGLIA, 2004).

Todas as aluminas de transição apresentam funções químicas e são amplamente usadas em catálise heterogênea como catalisadores ou suporte (KNÖZINGER, 1985; PONCELET et al. 1991). Ainda existem controvérsias sobre as estruturas definitivas das fases da alumina. No caso da δ -Al₂O₃ existem especulações se ela realmente existe. Estudos realizados por Zhou and Snyder (1991) e Gan (1996) não têm relatado a presença de δ -Al₂O₃ na seqüência de transformação da γ -Al₂O₃ para θ -Al₂O₃. Pecharroman (1999) sugere que a δ -Al₂O₃, que era observada por difração de raios X, seja uma mistura heterogênea bem cristalizada das duas fases γ -Al₂O₃ e θ -Al₂O₃, ao invés de uma outra fase. Além disso, muitos pesquisadores que desenvolveram aplicações baseadas em Al₂O₃, têm dificuldades em verificar a sua estrutura exata. A fase α é o óxido de alumínio termodinamicamente estável, sendo o produto final do processo de calcinação. A natureza destas transformações de fase tem sido estudada por muitos anos e as rotas reacionais envolvidas na calcinação incluem:



Cada transição de fase exibe um perfil de difração de raios X diferente que é de importância fundamental para o desenvolvimento dos catalisadores. Um resumo das transformações de fase da alumina e as temperaturas aproximadas onde as mesmas ocorrem é apresentado na Figura 8.

Tal diagrama é útil apenas como um guia, pois ele não elucidada qual a temperatura exata de formação de cada fase que é função de parâmetros como, por exemplo, a pressão; além disso, mostra que pode ocorrer a sobreposição de fases (PAGLIA, 2004).

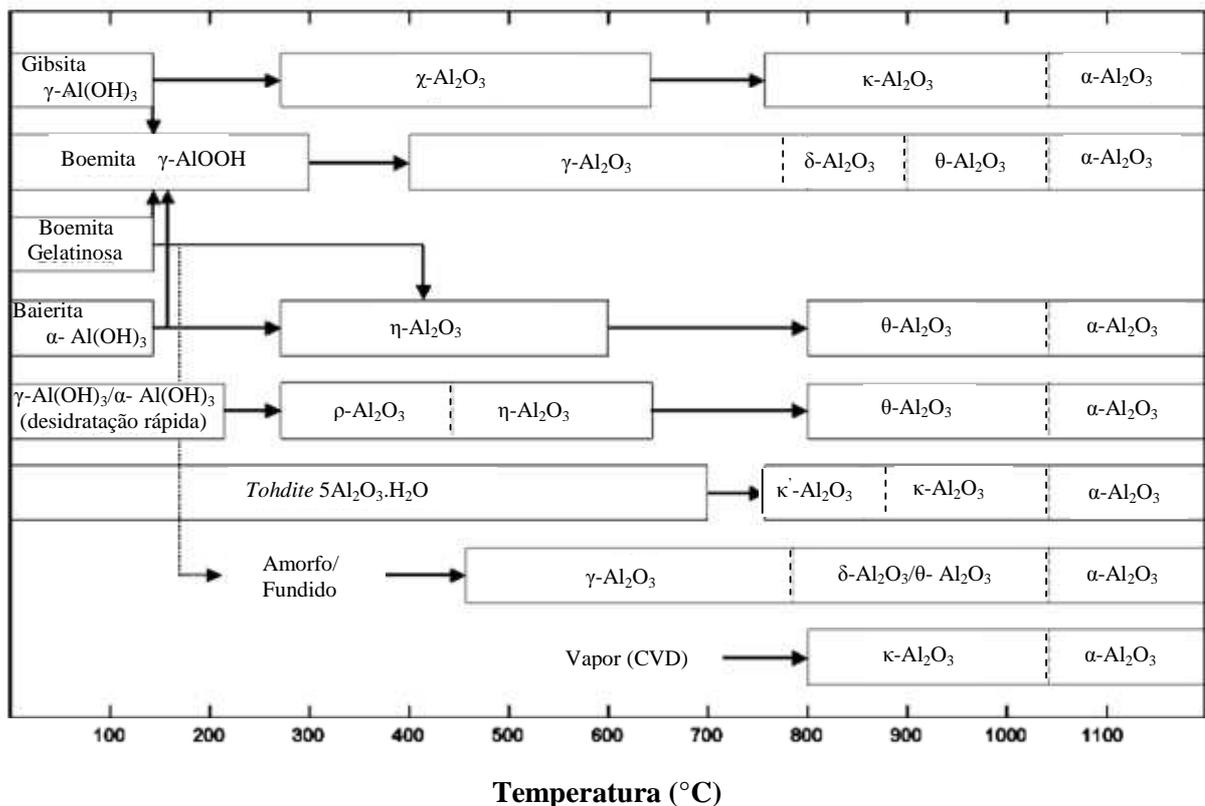


Figura 8. Sequências de transição a partir dos hidróxidos de alumina até a α -alumina, durante tratamento térmico (PAGLIA, 2004).

II.5.2. O efeito da temperatura nos óxidos mistos de cério e zircônio

A sinterização do CeO_2 devido à sua exposição a temperaturas de moderadas a altas acarreta a supressão de sua capacidade de estocagem de O_2 , o que é associado ao decréscimo de sua área superficial. A introdução de ZrO_2 dentro da estrutura do CeO_2 formando uma solução sólida modifica fortemente o comportamento oxirredutor em relação ao CeO_2 puro,

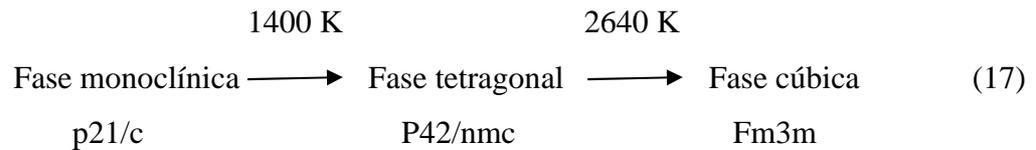
como discutido no item II.3.2. Tais modificações na estrutura do óxido de cério promovem defeitos estruturais que são capazes de conferir novas propriedades ao catalisador, como alta resistência à sinterização em altas temperaturas (KENEVEY et al., 2001).

Estudos sobre o desempenho dos óxidos mistos $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ e/ou $\text{Ce}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}\text{O}_2$ evidenciaram mudanças na microestrutura dos cristais após calcinação a 950°C : uma camada superficial de uma nova fase foi observada em ambas as amostras. Esta fase segregada foi acompanhada de uma distribuição bimodal de tamanhos de cristais, com um aumento na quantidade de cristais grandes e pequenos em relação aos de tamanho intermediário. Os cristais menores apresentaram estrutura tetragonal e os cristais maiores, estrutura cúbica. A separação de fases e o enriquecimento de Zr na superfície das partículas têm provavelmente importantes implicações nas propriedades catalíticas destes sólidos e também em sua OSC. Isto tem sido confirmado em estudos recentes de catalisadores $\text{Pd}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. Embora a redutibilidade total do cério seja grande para óxidos mistos ricos em Zr, a OSC é máxima em composições em torno de 70% em massa de CeO_2 .

Outro aspecto interessante está relacionado ao fato da ocorrência de segregação de fases quando o óxido misto é submetido a temperaturas elevadas. Segundo Bozo et al. (2001) após o envelhecimento do $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ à 1200°C , para todas as composições entre (16 e 86)% em mol de cério, houve uma completa segregação de fases (*demixing*) dos óxidos mistos formando uma fase tetragonal rica em zircônio (Zr) na superfície e uma fase cúbica rica em cério (Ce), no interior, que se explica devido à difusão dos íons Zr^{4+} e Ce^{4+} . Estudos de Kenevey et al. (2001) concluíram que a segregação de fases das soluções sólidas de $\text{Ce}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ poderia ocorrer durante a calcinação a 950°C , entre 1 e 96 h, sob condições oxidantes. Este fenômeno foi considerado ser movido pela energia superficial; a solução sólida é estável até que o tamanho dos cristais não exceda um tamanho crítico, acima do qual a contribuição da energia superficial para a energia total do sistema é muito pequena para permitir sua estabilização.

A redução da solução sólida de cério e zircônio aparentemente é cineticamente favorecida pela estrutura cúbica quando comparada à estrutura tetragonal, conseqüentemente o crescimento da fase tetragonal na periferia das partículas não deve ser favorável à OSC.

Como mostrado na equação (17), o ZrO_2 existe como uma fase monoclinica à temperatura ambiente e abaixo de 1400 K ($\sim 1127^\circ\text{C}$). As fases tetragonais e cúbicas são formadas em temperaturas mais altas (WU et al., 2005), conforme indicado no esquema a seguir.



A fase tetragonal é encontrada quando há um alto conteúdo de Zr (> 80%); já a fase cúbica é encontrada em baixos teores de Zr (< 20%). Essas fases são termodinamicamente estáveis e entre elas são encontradas duas fases tetragonais metaestáveis de composições intermediárias (t' e t''), conforme pode ser observado no diagrama de fases da Figura 9. A exata localização dos limites destas fases metaestáveis ainda é indefinida e parece depender de diferentes parâmetros como, por exemplo, o tamanho de partícula (KASPAR e FORNASIERO, 2003).

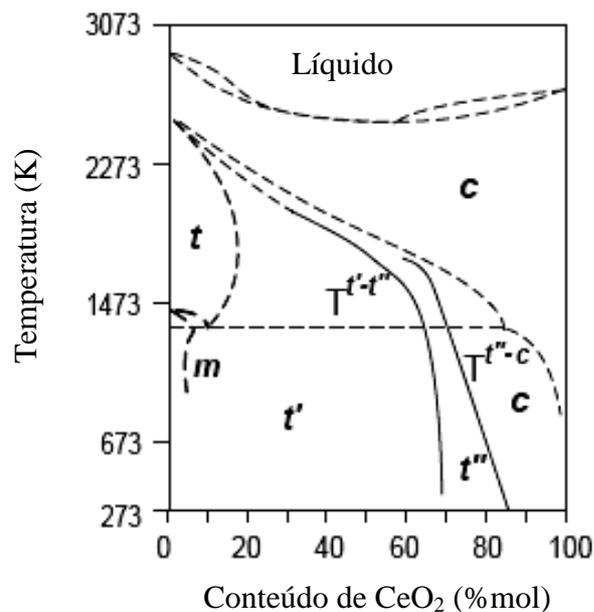


Figura 9. Diagrama de fases da mistura de óxidos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, os limites das fases metaestáveis (t' e t'') estão incluídos (KASPAR and FORNASIERO, 2003).

Acima de 1000°C os tamanhos dos cristais de $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ aumentam rapidamente com o aumento da temperatura. A segregação de fases tem sido encontrada em temperaturas que vão de 1000°C a 1100°C . Kenevey et al. (in Chuang et al., 2009) observaram que no caso

do $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ existe um tamanho crítico de partícula em torno de 150 \AA , além do qual a segregação de fases ocorre (CHUANG et al., 2009).

Com base nos estudos de Koslov et al.(2002), a partir da posição 2θ do pico de DRX é possível estimar a composição do óxido misto $Ce_xZr_{1-x}O_2$, como pode-se observar na Figura 10.

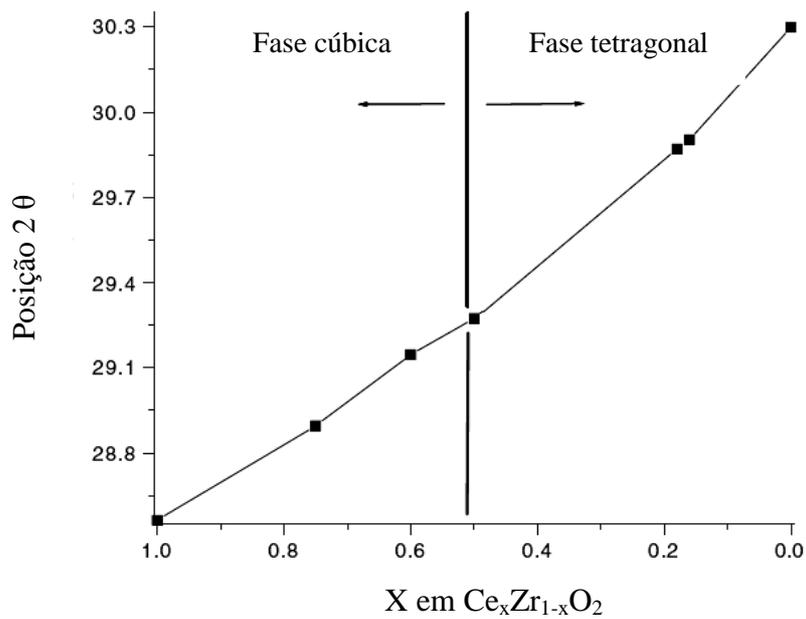


Figura 10. Posição 2θ em função do teor de cério no $Ce_xZr_{1-x}O_2$ (KOSLOV et al., 2002).

Monte et al. (in Koslov et al., 2002) relatou que após o tratamento térmico a 1100°C as amostras co-impregnadas $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2/Al_2O_3$ foram segregadas em uma fase rica em Ce (74%) e outra rica em Zr (26%). Foi observado que houve formação de $CeAlO_3$ após a amostra ser submetida à tratamento de redução e oxidação. A formação de $CeAlO_3$ leva à perda na OSC (KOSLOV et al., 2002).

Procedimentos de preparação que promovem alto grau de interação entre cério e zircônio para formar $Ce_xZr_{1-x}O_2/Al_2O_3$ resultam em amostras que exibem melhores propriedades redox e retardam a formação de $CeAlO_3$ durante a redução (KOZLOV et al., 2002).

II.5.3. O efeito da temperatura sobre os metais nobres

Os metais ativos são depositados sobre o suporte de alumina e/ou os óxidos mistos de cério e zircônio preferencialmente na forma de pequenas partículas (cristalitos). Estas partículas têm diferentes propriedades elétricas quando comparadas com partículas maiores. A sinterização decorrente da submissão a altas temperaturas ocorre via aglomeração e coalescência das pequenas partículas metálicas. Isto resulta em baixa área superficial e, em consequência, a superfície fica menos exposta aos reagentes.

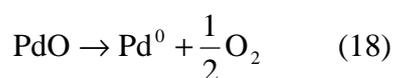
Dois modelos têm sido propostos para explicar a sinterização das partículas metálicas nos catalisadores automotivos, o modelo atômico e o modelo de migração das partículas. No modelo atômico a sinterização ocorre via difusão dos átomos metálicos dos cristalitos em direção à superfície. A colisão destes átomos com outros cristalitos metálicos resulta na formação de partículas maiores. Já no modelo de migração das partículas a sinterização ocorre via migração dos cristalitos ao longo da superfície do suporte. A colisão e coalescência de dois cristalitos levam à formação de partículas maiores.

A sinterização metálica depende da natureza do metal, do suporte utilizado, da temperatura, da atmosfera reacional, do tamanho de poro, da forma e do tamanho dos cristalitos e das impurezas. Cálcio, bário e cério são conhecidos por diminuir a mobilidade dos átomos e, portanto, minimizar a ocorrência de sinterização das partículas dispersas de metal nobre. Foi constatado que o uso de óxidos de terras-raras tais como La_2O_3 e CeO_2 no catalisador, promove uma forte interação entre a terra-rara e as partículas de metal nobre, reduzindo a sinterização metálica (NEYESTANAKI et al., 2004).

A taxa de sinterização de um metal suportado sobre um óxido depende da interação entre eles e da mobilidade metálica, a qual é relacionada às pressões parciais das espécies sobre a superfície. Assim a sinterização das partículas de paládio em altas temperaturas será mais rápida em condições redutoras, isto porque a pressão de vapor do paládio metálico é mais alta que a pressão de vapor do óxido de paládio. O efeito do suporte nessa questão é importante e pode alterar a temperatura onde essas mudanças são observadas.

O paládio é diferente da platina no sentido de que é mais ativo quando está em sua forma óxido (PdO). A decomposição do PdO em Pd metálico ocorre na faixa de 600°C a 800°C e resulta em um decréscimo da atividade catalítica. Farrauto et al. (in Neyestanaki et

al., 2004) propôs um modelo para a mudança de fase dos catalisadores de Pd baseado em experimentos onde catalisadores de Pd/alumina foram submetidos a um tratamento térmico cíclico em ar. Neste estudo foi utilizada a reação de oxidação do metano, observando-se que acima de 500°C ela ocorreu prontamente, quando o paládio presente encontrava-se na forma PdO. O tratamento térmico da amostra a 800°C resultou na decomposição do PdO em Pd, e foi acompanhado de queda na atividade catalítica. Após ser exposto a altas temperaturas a re-oxidação pode acontecer quando os catalisadores são resfriados a 600°C ocasionando a redispersão do PdO sobre a alumina bem como a formação de PdO_x/Pd/alumina; ou seja, a formação do paládio em estado parcialmente oxidado sobre o suporte de alumina. Adicionalmente, foi relatado que em altas temperaturas não existe PdO sobre a superfície o que significa que não existe oxigênio quimissorvido e a atividade para a oxidação do metano é nula. O grau de re-oxidação depende da taxa de resfriamento. A camada de óxido formada no topo das partículas metálicas de Pd exibe uma atividade catalítica mais elevada do que as partículas de PdO maiores. À medida que o PdO se transforma em Pd a atividade catalítica decresce. A conversão do PdO em Pd ocorre segundo a reação 18.



A Figura 11 mostra o resultado do estudo termodinâmico da decomposição do PdO, usando a razão molar de O₂/PdO igual a 10. Como pode ser observado, nessas condições, a decomposição do PdO se inicia em temperaturas acima de 600°C e, a 1000°C, a maior parte do paládio encontra-se na forma metálica. É importante ressaltar que, como observado na Tabela 1, o suporte pode influenciar na temperatura de decomposição e reoxidação do PdO levando a ocorrência de um fenômeno de histerese na decomposição do PdO, ou seja, a temperatura de decomposição observada durante o aumento de temperatura é diferente da de reoxidação que ocorre com a diminuição da temperatura, sob as mesmas condições. Observa-se, por exemplo, que no caso do suporte CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃, enquanto a temperatura de decomposição do PdO ocorre em 800°C, sua reoxidação se dará à 750°C, o que representa uma histerese de 50°C entre estes dois fenômenos. É muito importante que se mantenha o Pd em sua forma óxido, pois esta é sua fase ativa.

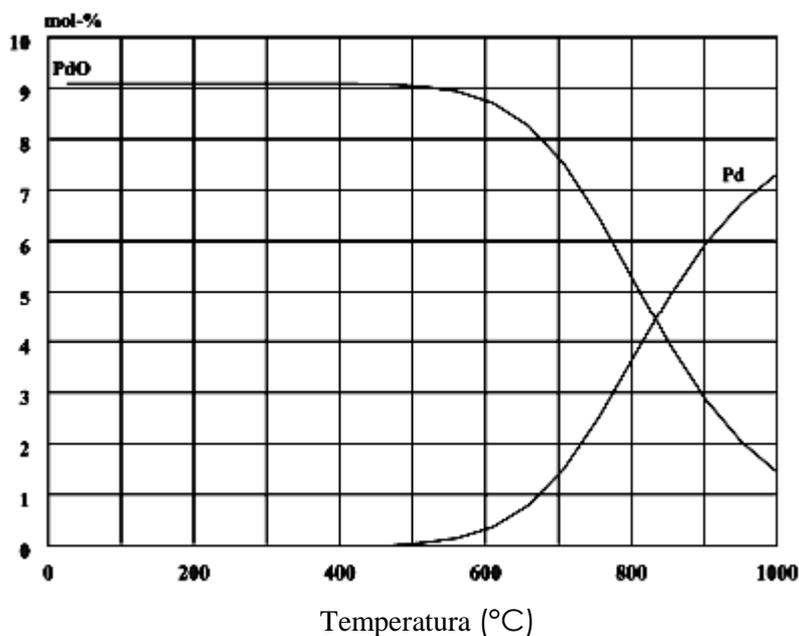


Figura 11. Cálculo termodinâmico para a decomposição do PdO ($O_2/PdO=10$) (NEYESTANKI et al., 2004).

Tabela 1. Temperatura de início da decomposição do PdO (T_d) e reoxidação (T_r) sobre diferentes suportes.

Suporte	$T_d(^{\circ}C)$	$T_r(^{\circ}C)$	T_d-T_r
Sem suporte	810	785	25
Al_2O_3	795	690	105
La_2O_3/Al_2O_3	800	690	110
CeO_2/Al_2O_3	800	755	45
$CeO_2/La_2O_3/Al_2O_3$	800	750	50
ZrO_2	800	730	70

Fonte: NEYESTAKI et al., 2004.

Uma vez o paládio metálico formado, a sinterização e a aglomeração são muito similares a dos catalisadores de platina, isto é partículas menores são aglomeradas e se movem no intuito de diminuir a energia superficial. A diferença entre a sinterização do

paládio e da platina é que a taxa de sinterização do paládio é mais alta sob atmosfera redutora ou inerte (NEYESTANAKI et al., 2004).

Estudos mostram que, para catalisadores modificados com La_2O_3 observa-se um aumento na atividade catalítica em temperaturas à 850°C . Tal fenômeno, como mostrado pela técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X, pode ser explicado devido à estabilização do paládio na forma de grupos Pd^+O^{2-} . A formação de tais grupos corresponde a um aumento na concentração de sítios ativos (MOKHNACHUK, 2006).

II.5.4. Considerações finais e objetivos da dissertação

Diante do exposto fica clara a complexidade do sistema catalítico envolvido no controle de emissões veiculares. A necessidade de promover reações de oxidação e redução de forma praticamente simultânea e as condições drásticas de temperatura às quais o catalisador é submetido mostram o quão importante é compreender o efeito das condições operacionais nas propriedades de cada componente envolvido.

A utilização de sistemas mais simplificados que os comerciais, por exemplo, os resultantes de um preparo controlado, envolvendo um número limite de elementos, permitiria uma compreensão melhor do papel de cada componente do catalisador. Associado a isso, a pesquisa de novas formulações de catalisadores e métodos de preparo é imprescindível para que se alcancem melhores conversões dos poluentes presentes nas emissões automotivas, principalmente durante a fase fria de operação do motor, fase esta em que são emitidas as maiores concentrações dos principais poluentes.

Assim, esta dissertação tem por objetivo geral estudar a questão da desativação térmica nos componentes principais do catalisador automotivo.

Como objetivos específicos destacam-se:

- * estudar detalhadamente o efeito da presença de lantânio na sinterização da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,
- * estudar o efeito do envelhecimento térmico no óxido misto de cério e zircônio preparado pelo método da coprecipitação, segundo metodologia de Hori et al. (1998), nas reações de oxidação de CO e de propano e de redução do NO,
- * estudar o efeito da presença de Pd no sistema CZ, nas reações de oxidação de CO e de propano e de redução do NO,

- * estudar o efeito do envelhecimento térmico no sistema Pd-CZ,
- * estudar o comportamento catalítico do catalisador Pd-CZ-LaAl após mistura física de Pd-CZ e La-Al₂O₃,
- * analisar o efeito do envelhecimento térmico no sistema Pd-CZ-LaAl.

Vale destacar que este trabalho é o primeiro que trata de catalisadores modelo, dentro do Laboratório de Catálise em Petróleo e Meio Ambiente. Todos os anteriores se basearam em catalisadores comerciais.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Materiais

- Hidróxido de alumínio (Pural SB);
- Nitrato de lantânio Hexahidratado $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, pureza de 99,99%;
- Nitrato de zirconila $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 35%(m/m) diluído em HNO_3 99%+, Sigma-Aldrich;
- Nitrato amoniacal de cério $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 98,5%+;Sigma-Aldrich;
- Hidróxido de amônio PA, produzido pela Vetec;
- Cloreto de tetraaminopaládio(II) monohidratado, Sigma-Aldrich, pureza de 98%;
- Água deionizada;
- Gases para teste catalítico, marca Linde gases.

III.2. Equipamentos

- Estufa, marca Quimis;
- Mufla, marca Jung, modelo 0913;
- Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES); marca HORIBA Jobin Yvon Inc;
- ASAP 2020 da Micromeritics;
- Rigaku Miniflex II. Desktop X Ray Diffractometer;
- TGA/DTA, modelo SDT 2960 TA Instruments;
- Cromatógrafo marca Agilent Technologies, modelo 6890.

III.3. Preparo e envelhecimento dos catalisadores

III.3.1. La- Al_2O_3

Inicialmente, o hidróxido de alumínio (Pural SB) foi calcinado em mufla sem fluxo de ar, a 500°C por 8 h. A rampa de aquecimento até atingir a temperatura final foi de 10°C/min. Nessa etapa foi obtida a alumina. Em seguida, uma amostra dessa alumina foi impregnada a

seco com lantânio na proporção de 3% (m/m) em relação à alumina. A alumina dopada com lantânio foi seca em estufa a uma temperatura de 110°C por 18 h e posteriormente calcinada em mufla, a 500°C por 8 h. Desta forma foi obtido o suporte designado La-Al₂O₃ ou LaAl.

III.3.2. O óxido misto de cério e zircônio (CZ)

No preparo do óxido misto de cério e zircônio usou-se o método da co-precipitação proposto por Hori et al. (1998).

Em um erlenmeyer foram adicionados 9,46g de nitrato amoniacal de cério e 11,23 g de nitrato de zirconila. Foram adicionados 100 mL de água para atingir a concentração de 0,2 gmols/L de Ce na solução. Em seguida foi adicionado 90,3 mL de hidróxido de amônio à solução e foi efetuada agitação magnética vigorosa por cerca de 15 minutos. Formou-se um precipitado e a solução foi filtrada à vácuo em filtro quantitativo n°50. O material sólido de coloração alaranjada recolhido no filtro foi colocado em um cadinho e calcinado em mufla pré-aquecida a 500°C por 5h. Desta forma foi obtido o óxido misto de cério e zircônio, designado por CZ.

III.3.3. Pd-CZ

Uma amostra do óxido misto obtido foi impregnada sem excesso de solução (impregnação a seco) com cloreto de tetraaminopaládio (II) monohidratado na proporção de 0,5% (m/m) de Pd. Em seguida esse material foi seco em estufa a 110°C por 18 h e em seguida calcinado em mufla a 500°C numa taxa de 10°C/min por 5 h.

III.3.4. Pd-CZ com LaAl

Na obtenção do catalisador Pd-CZ-LaAl, inicialmente misturou-se, numa proporção de 50% (m/m), Pd-CZ e LaAl. Em seguida, a amostra foi macerada intensamente em um gral e calcinada em mufla a 500°C por 8 h, usando uma taxa de aquecimento de 10°C /min.

III.4. Envelhecimento dos catalisadores

Amostras de Al₂O₃, LaAl, CZ, Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl foram envelhecidas a 900°C e a 1200°C em mufla com taxa de aquecimento de 10°C/min por 12 e 36 h, sob atmosfera

oxidante sem fluxo (ar estático), originando as amostras com complemento 900-12h, 900-36h, 1200-12h e 1200-36h. A alumina e a LaAl foram também envelhecidas a 1000°C por 8 h, na mesma mufla e em ar. A Tabela 2 apresenta uma relação dos suportes preparados, novos e envelhecidos a 900, 1000 ou 1200°C sob condições oxidantes, destacando-se as condições do envelhecimento térmico. Na Tabela 3 estão reunidos os catalisadores à base de óxido misto CZ impregnados com Pd na concentração de 0,5% em massa e os catalisadores obtidos a partir da mistura física entre o óxido misto de cério e zircônio impregnado com Pd e a alumina dopada com lantânio.

Tabela 2. Relação dos suportes preparados.

Suporte de óxido misto de Ce e Zr		Suporte de Al ₂ O ₃	
nomenclatura	observações	nomenclatura	observações
CZ	novo	Al ₂ O ₃	novo
CZ-900-12h	envelhecido a 900°C por 12 h	Al ₂ O ₃ -900-12h	envelhecido a 900°C por 12 h
CZ-900-36h	envelhecido a 900°C por 36 h	Al ₂ O ₃ -1000-8h	Envelhecido a 1000°C por 8h
CZ-1200-12h	envelhecido a 1200°C por 12 h	Al ₂ O ₃ -1200-12h	envelhecido a 1200°C por 12 h
CZ-1200-36h	envelhecido a 1200°C por 36 h	LaAl	La- Al ₂ O ₃ novo
		LaAl-900-12h	La-Al ₂ O ₃ envelhecido a 900°C por 12 h
		LaAl-1000-8h	La-Al ₂ O ₃ envelhecido a 1000°C por 8h
		LaAl-1200-12h	La-Al ₂ O ₃ envelhecido a 1200°C por 12 h

Tabela 3. Relação dos catalisadores preparados.

Catalisadores de Pd-CZ		Catalisadores de Pd-CZ-La-Al ₂ O ₃	
nomenclatura	observações	nomenclatura	observações
Pd-CZ	novo	Pd-CZ-LaAl	novo
Pd-CZ-900-12h	envelhecido a 900°C por 12 h	Pd-CZ-LaAl-900-36h	envelhecido a 900°C por 36 h
Pd-CZ-900-36h	envelhecido a 900°C por 36 h	Pd-CZ-LaAl-1200-12h	envelhecido a 1200°C por 12 h
Pd-CZ-1200-12h	envelhecido a 1200°C por 12 h		

III.5. Caracterização dos catalisadores e testes catalíticos

A seguir, as técnicas utilizadas para a caracterização dos catalisadores modelo do presente trabalho serão descritas em detalhes.

III.5.1. Análise Química

A análise química das amostras foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva. No procedimento de abertura da amostra, necessária para análise no ICP-OES, a amostra foi seca em estufa por 2 h a 110°C, em seguida foi colocada em dessecador. Pesou-se 1g da amostra em um béquer de teflon e adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico concentrado e 10mL de ácido nítrico concentrado na amostra previamente umedecida com água deionizada. A amostra acidificada foi aquecida de forma branda por 10 min, usando uma placa de aquecimento. Após resfriamento foram adicionados 20 mL de ácido fluorídrico concentrado e mais 5 mL de ácido perclórico concentrado. A amostra foi levada novamente à chapa de aquecimento, mas desta vez foi deixada lá até completa secagem. Após o resfriamento foram adicionados ao resíduo mais 10 mL de ácido nítrico e 20

mL de água deionizada e a amostra foi novamente levada à chapa de aquecimento para que fossem dissolvidos os sais. Após o resfriamento a amostra foi transferida para um balão de 200 mL, avolumada e homogeneizada.

III.5.2. Fisissorção de N₂.

Isotermas de adsorção foram obtidas a partir da adsorção/dessorção de N₂ a -196°C. Foi utilizado o método B.E.T. (Brunauer, Emmet e Teller) para o cálculo da área específica e o método BJH (dessorção) na obtenção da distribuição de volume e o diâmetro médio de poros. Utilizou-se um equipamento ASAP modelo 2020 da Micromeritics. Antes da análise, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento que consistiu em aquecer a amostra a 300°C sob vácuo de 50 mTorr por 2h.

III.5.3. Difração de raios X

É uma técnica precisa, não destrutiva, usada na identificação de fases cristalinas presentes. Quando um feixe de raios X incide sobre um material, planos cristalinos, principalmente aqueles que apresentam alta densidade atômica, difratam estes raios. A difração ocorrerá segundo a lei proposta por Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda, \quad (19)$$

na qual, d_{hkl} é a distância interplanar dos planos cristalográficos com índices de Miller (hkl), θ é o ângulo incidência, n é a ordem de reflexão, e λ , o comprimento de onda da radiação utilizada. Por essa equação são obtidos os valores dos espaçamentos interplanares, que são característicos de cada composto cristalino, permitindo o estudo de diferentes fases cristalinas presentes na amostra, bem como da determinação das transformações da fase sólido-sólido induzidas pelo envelhecimento.

As análises de DRX utilizaram o método do pó e foram realizadas em um difratômetro marca Rigaku (Miniflex II), com espelho de Goeble, radiação Cu K α (40 kV/30 mA), velocidade do goniômetro de 0,060° por passo, com tempo por passo de 2 segundos por ponto.

- *Tamanho de Partícula*

Uma das formas de se determinar o tamanho de partícula (diâmetro médio) em uma amostra policristalina é através da equação de Scherrer:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

onde : D = diâmetro médio das partículas (nm)

B = largura a meia altura do pico de difração de maior intensidade (rad)

θ = ângulo de difração

k = constante que depende da geometria da partícula (0,9 considerando que ela seja esférica).

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética (1,5418 Å - CuK α)

III.5.4. Redução a temperatura programada (RTP)

A técnica de redução a temperatura programada consiste no estudo da redução de catalisadores usando um gás, normalmente H₂ em argônio, durante uma rampa linear de temperatura, acompanhando-se o consumo de hidrogênio por um detector de condutividade térmica. Ela fornece informações sobre o comportamento oxirredutor dos catalisadores, podendo contribuir com a compreensão da interação entre seus componentes e os efeitos da desativação térmica desses catalisadores nas propriedades redox.

O procedimento consistiu, inicialmente, em submeter a amostra a um pré-tratamento onde ela foi reduzida por um fluxo de 1,61% H₂/Ar e posteriormente reoxidada pela mistura 5% O₂/He, com ambas as etapas realizadas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar a 500°C por 1 h. Após o resfriamento foi dado início à análise de RTP que também usou uma taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar a 500°C sob fluxo da mistura contendo 1,61% H₂/Ar. A massa utilizada de catalisador foi de 250 mg com granulometria na faixa de 40-60 mesh e a vazão dos gases foi de 0,5 mL/s em todas as etapas.

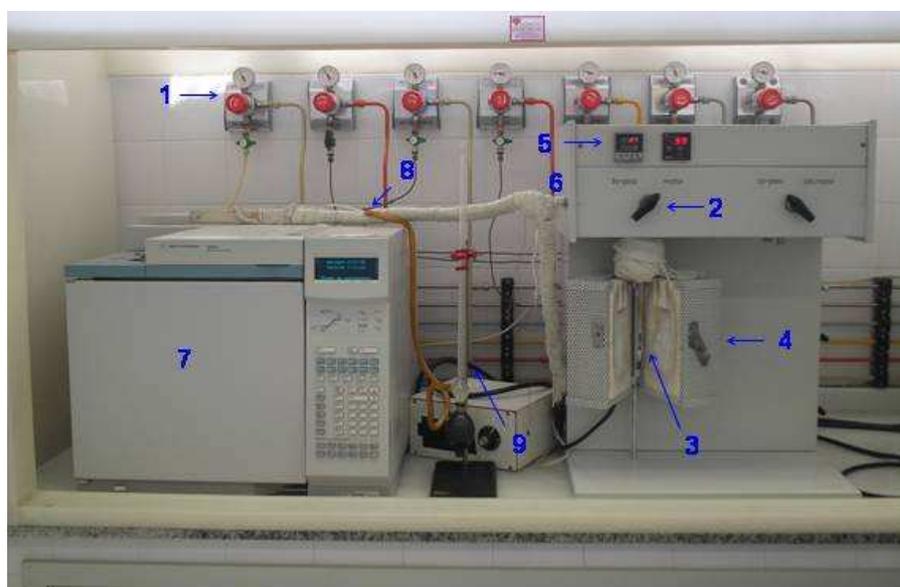
III.5.5. Análise Térmica

A análise térmica diferencial é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

Nesta dissertação foi realizado um ensaio de análise térmica para uma amostra recém-preparada de óxido misto (CZ). O experimento foi realizado até 1200°C, com o objetivo de se identificar o fenômeno de segregação de fases. As condições de operação utilizadas foram: taxa de aquecimento de 10°C/min, faixa de temperatura de ambiente (25°C) até 1200°C/min, em ar.

III.6. Teste catalítico

As reações de oxidação do CO e do propano e a reação de redução do NO foram testadas utilizando os catalisadores preparados. Para tanto, foi utilizada a unidade de avaliação catalítica (Figura 12) que consiste de um forno vertical com controle de temperatura e fluxo de gás, onde se acopla um reator de vidro Pirex tipo “tubo em U”, de diâmetro interno de 0,66 cm.



- | | |
|---|--|
| 1- postos de controle de pressão dos gases | 5- controlador de temperatura do forno |
| 2- válvula de controle da passagem da mistura (forno/ <i>bypass</i>) | 6- saída da mistura do forno para o cromatógrafo |
| 3- reator de vidro pirex contendo o catalisador | 7- cromatógrafo a gás |
| 4- forno | 8- saída dos gases do cromatógrafo |
| | 9- medidor de vazão |

Figura 12. Unidade de teste catalítico.

Nos testes catalíticos foram usadas 120 mg de amostras em pó, com granulometria entre 40 e 60 mesh. Efeitos térmicos (*hot-spots*) foram minimizados diluindo o catalisador em carvão de silício numa proporção mássica de 1:3. Foi feito um pré-tratamento em fluxo de He, a 150°C por 1h, a 10°C/min. O teste catalítico foi realizado usando rampa de temperatura de 2°C/min até 500°C, temperatura esta que foi mantida constante por mais 1h. Na reação de oxidação do CO e do propano foi utilizada uma mistura de composição 1,0% de CO, 0,33% de H₂, 1,27% de O₂, 9,3% de CO₂ e 0,12% de C₃H₈ (balanço em He). No teste catalítico de redução do NO foi usada uma mistura contendo 1% CO e 1% de NO (balanço em He). A vazão em todos os testes foi mantida em 13,5 L/h.

A unidade é conectada em linha, a um cromatógrafo a gás onde se tem duas colunas empacotadas, uma Porapak N (Supelco) e uma peneira molecular 13 X (Supelco) 45/60. Foram utilizados dois tipos de detectores, um detector de condutividade térmica (DCT) e um detector de ionização de chama (*FID*).

Na análise cromatográfica no caso da corrente envolvendo a mistura MPP1, a vazão do gás de arraste foi de 15mL/min. A temperatura de início foi 80°C e após 3 min usou-se uma rampa de 5°C/min até chegar a 100°C, permanecendo-se nessa temperatura por mais 6,5 min. Já no caso da corrente com CO e NO a vazão de gás de arraste foi de 40 mL/min e a corrida se deu de forma isotérmica com temperatura constante de 34°C. No Apêndice T encontram-se dois cromatogramas típicos.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores preparados neste trabalho tiveram como ponto de partida uma alumina dopada com lantânio (La-Al₂O₃) e um óxido misto de cério e zircônio (CZ) preparado segundo metodologia proposta por Hori et al. (1998).

IV.1.1 Análise química

Os resultados de análise química realizados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) confirmaram a presença equimolar de cério e zircônio no óxido misto e indicaram um teor de 0,52% (m/m) de Pd, para o catalisador Pd-CZ. O teor de lantânio obtido na amostra LaAl segundo a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva foi de 1,9% (m/m). Todos os resultados podem ser observados de forma sucinta na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados de análise química para o suporte LaAl, CZ e para o catalisador Pd-CZ.

Suporte/catalisador	% mássica	% molar
CZ		50% mol Ce ⁽¹⁾
Pd-CZ	0,52% m/m Pd ⁽¹⁾	
LaAl	1,9% m/m La ⁽²⁾	

(1) Resultado obtido pela técnica: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

(2) Resultado obtido pela técnica: espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX).

IV.1.2 Fisissorção de nitrogênio

Os resultados de área específica dos suportes e dos catalisadores estudados estão reunidos nas Tabelas 5, 6 e 7.

Tabela 5. Propriedades texturais dos suportes de Al₂O₃ e LaAl novos e envelhecidos.

Amostra	Área específica (m ² /g)	Diâmetro de poro (Å)	Volume de poro (cm ³ /g)
Al ₂ O ₃	248	69	0,58
Al ₂ O ₃ -900-12h	134	148	0,47
Al ₂ O ₃ -1000-8h	139	107	0,49
Al ₂ O ₃ -1200-12h	3	*	*
LaAl	198	78	0,49
LaAl-900-12h	130	140	0,47
LaAl-1000-8h	87	139	0,39
LaAl-1200-12h	28	237	0,18

*não detectado

Analisando os resultados obtidos com os suportes de alumina (Tabela 5) observa-se que a introdução de lantânio proporcionou uma diminuição da área específica, provavelmente associada ao bloqueio físico dos poros. No entanto, observa-se que as propriedades texturais da alumina dopada com La foram preservadas após envelhecimento térmico drástico, o que é nítido quando se compara Al₂O₃ e La-Al₂O₃ (LaAl) calcinados a 1200°C. Segundo a literatura, isso ocorre provavelmente pela formação de aluminato de lantânio na superfície da Al₂O₃ preservando-a de um colapso estrutural (BARRERA et al., 2007).

Analisando a Tabela 6 que apresenta os resultados das análises texturais do óxido misto de cério e zircônio, novo e envelhecido a 900 e 1200°C, nota-se que a queda observada na área específica do catalisador CZ-900-12h (73%) é muito maior que a ocorrida com a alumina, envelhecida nas mesmas condições (46%). Isso mostra o quão sensível as propriedades texturais do catalisador CZ são em relação à temperatura de envelhecimento. Nota-se também um aumento de quase três vezes no diâmetro de poros após o envelhecimento a 900°C por 36 h. O envelhecimento a 1200°C levou a valores praticamente nulos de área específica.

Tabela 6. Propriedades texturais do suporte CZ novo e envelhecido.

Amostra	Área específica (m ² /g)	Diâmetro de poro (Å)	Volume de poro (cm ³ /g)
CZ	93	60	0,16
CZ-900-12h	25	182	0,10
CZ-900-36h	20	227	0,10
CZ-1200-12h	0,2	*	*
CZ-1200-36h	*	*	*

*não detectado

Com base na Tabela 7, no caso dos catalisadores Pd-CZ, observa-se que o comportamento destes é similar ao CZ, notando-se apenas uma ligeira queda no valor da área específica após a introdução do paládio. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Chuang et al. (2009). No caso dos catalisadores contendo Pd não foi possível obter um valor de área específica para as amostras calcinadas a 1200°C.

Tabela 7. Propriedades texturais dos catalisadores Pd-CZ e do Pd-CZ-LaAl novos e envelhecidos.

Amostra	Área específica (m ² /g)	Diâmetro de poro (Å)	Volume de poro (cm ³ /g)
Pd-CZ	84	77	0,17
Pd-CZ-900-12h	23	201	0,13
Pd-CZ-900-36h	19	201	0,11
Pd-CZ-1200-12h	*	*	*
Pd-CZ-LaAl	131	78	0,31
Pd-CZ-LaAl-900-36h	63	133	0,26
Pd-CZ-LaAl-1200-12h	10	183	0,07

*não detectado

Sobre as amostras Pd-CZ-LaAl, que resultaram de uma mistura física entre Pd-CZ e LaAl, nota-se que, como esperado, as áreas específicas estão entre a do Pd-CZ e a do LaAl, tanto para os catalisadores novos como para os envelhecidos (Tabela 7). O envelhecimento a 900°C promoveu uma perda significativa na área específica dos catalisadores, similar a observada na literatura para sistemas semelhantes (LASSI, 2004). Para as amostras CZ e Pd-CZ envelhecidas a 1200°C houve nitidamente o colapso da área superficial específica. Por outro lado, amostras contendo lantânio em sua constituição suportaram melhor as altas temperaturas e ainda apresentaram área específica possível de ser quantificada. Barrera et al. (2001) também constataram o papel do lantânio em promover a estabilidade térmica de catalisadores.

As Figuras 13 e 14 apresentam as isotermas de adsorção da alumina pura e da alumina dopada com lantânio e o impacto do envelhecimento nas mesmas e as Figuras 15 e 16 mostram esse efeito no diâmetro médio de poros desses suportes. Nota-se que as isotermas são semelhantes e, segundo a classificação da IUPAC (SING et al., 1985), elas são do tipo IV, típicas de sólidos mesoporosos. Pode-se observar que com a introdução de lantânio (1,9% em massa) na alumina, houve um deslocamento da histerese, com queda na quantidade de N₂ adsorvida. Pode-se observar também que, no caso das amostras envelhecidas, tanto a histerese da Al₂O₃, quanto a da La-Al₂O₃ apresentaram-se deslocadas para maiores valores de P/P₀. Tal comportamento provavelmente se deve aos efeitos térmicos que levam às transições de fase da alumina e à sinterização, que ocasiona queda importante da área específica.

Nota-se que a introdução de lantânio na alumina para as amostras submetidas a temperaturas de envelhecimento de até 1000°C não resultou em ganho em termos texturais; ao contrário, houve uma pequena queda na área específica, também evidenciada nas isotermas de adsorção. O diâmetro de poros também não sofreu mudanças significativas nessa faixa de temperaturas de envelhecimento. No entanto, a contribuição do lantânio se destaca para as amostras envelhecidas a 1200°C. Nessa situação, ou seja, nas amostras com lantânio não se observou colapso da área superficial.

Com relação às histereses, elas são do tipo H1, que é típica de poros regulares, cilíndricos e com extremidades abertas.

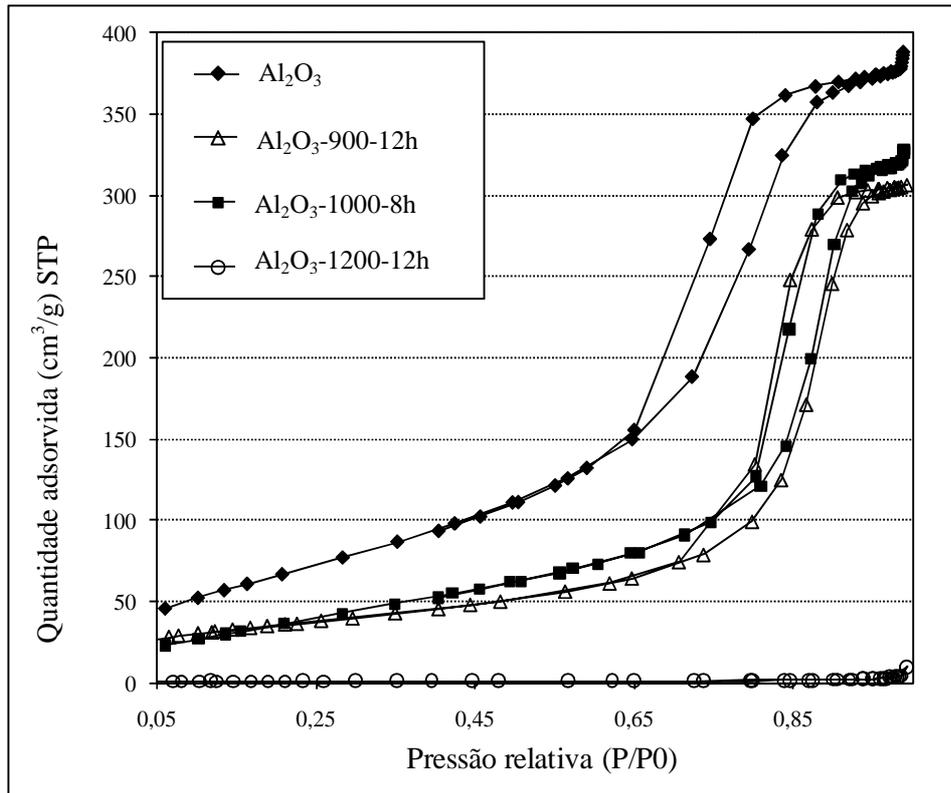


Figura 13. Isotermas de adsorção do catalisador Al_2O_3 novo e envelhecido.

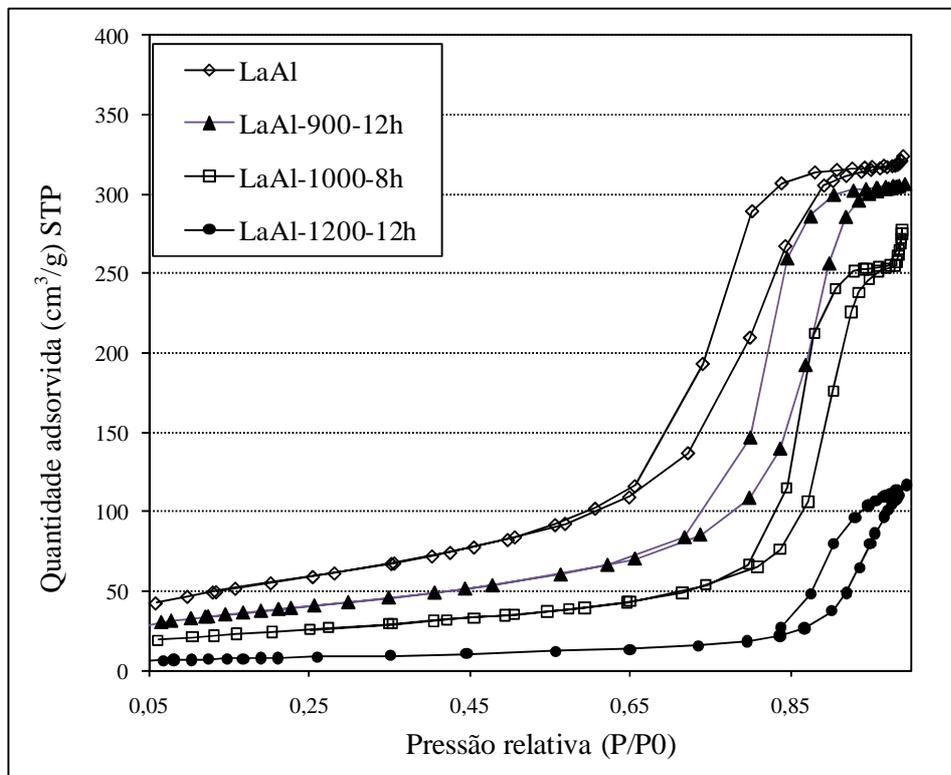


Figura 14. Isotermas de adsorção do catalisador LaAl novo e envelhecido.

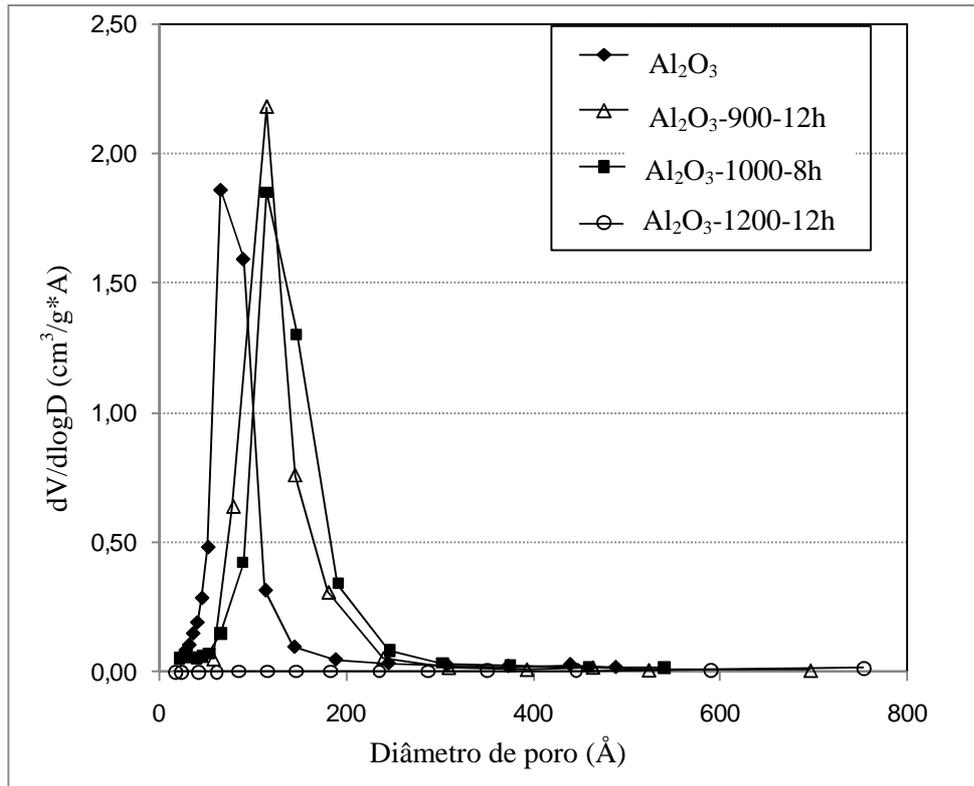


Figura 15. Distribuição do volume de poros do catalisador Al_2O_3 novo e envelhecido.

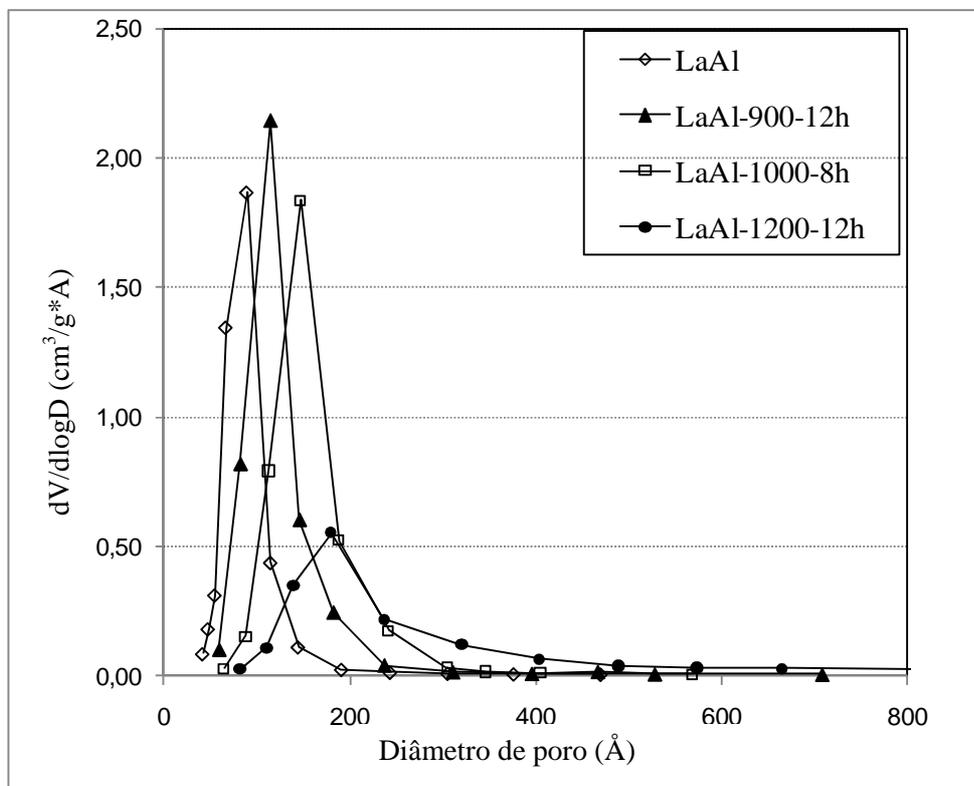


Figura 16. Distribuição do volume de poros do catalisador LaAl novo e envelhecido.

As Figuras 17 e 18 apresentam, respectivamente, as isotermas de adsorção dos catalisadores CZ e Pd-CZ, novos e envelhecidos. Nota-se que o envelhecimento do CZ a 900°C por 12 ou 36 h deslocou significativamente as isotermas em relação ao CZ novo. Também destaca-se que foram obtidas as isotermas das amostras envelhecidas a 1200°C. No caso dos catalisadores Pd-CZ o mesmo ocorreu, porém não foi possível obter as isotermas das amostras submetidas a tratamento térmico a 1200°C por 12 ou 36 h. Isso pode ser um indício de que a presença de paládio esteja promovendo a sinterização do CZ.

Assim, o envelhecimento acarreta uma evolução progressiva na isoterma, fenômeno este também observado por Vidal et al. (2000) no estudo do comportamento redox de óxidos mistos de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ após a realização de RTP a 1000°C.

Segundo a classificação da IUPAC (SING et al, 1985), para a amostra CZ a isoterma é do tipo IV (típica de sólidos mesoporosos) e do tipo II (característica de sólidos não porosos ou macroporos) para as outras amostras (Figura 17). Aparentemente, essa tendência à mudança da isoterma para o tipo II deve-se ao crescimento das partículas devido ao processo de sinterização. As isotermas relativas às amostras Pd-CZ (Figura 18) seguem o mesmo padrão das observadas para os catalisadores CZ.

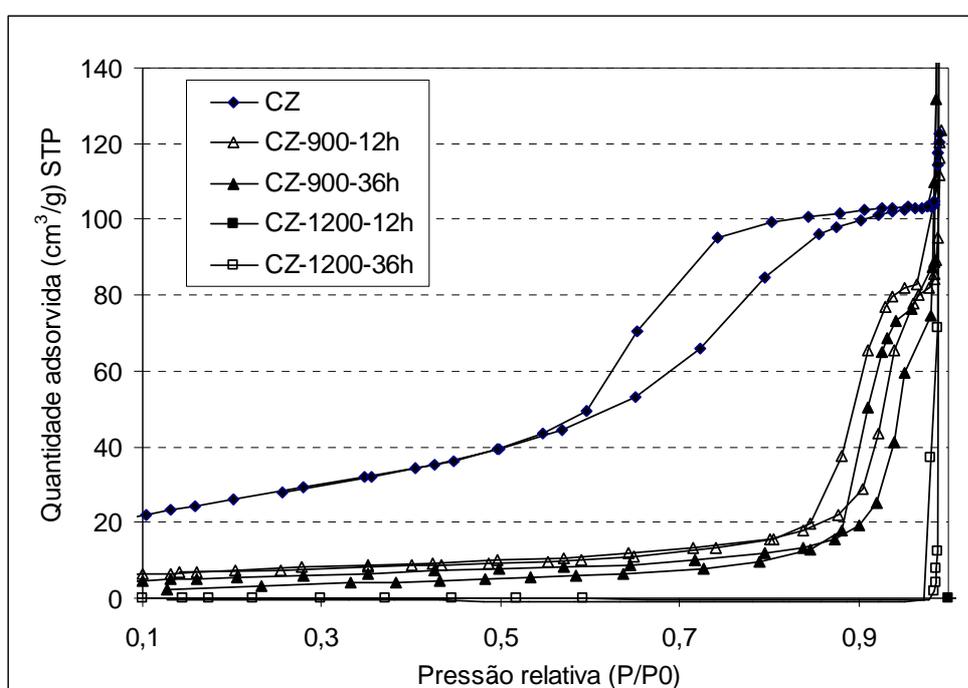


Figura 17. Isotermas dos catalisadores da série CZ.

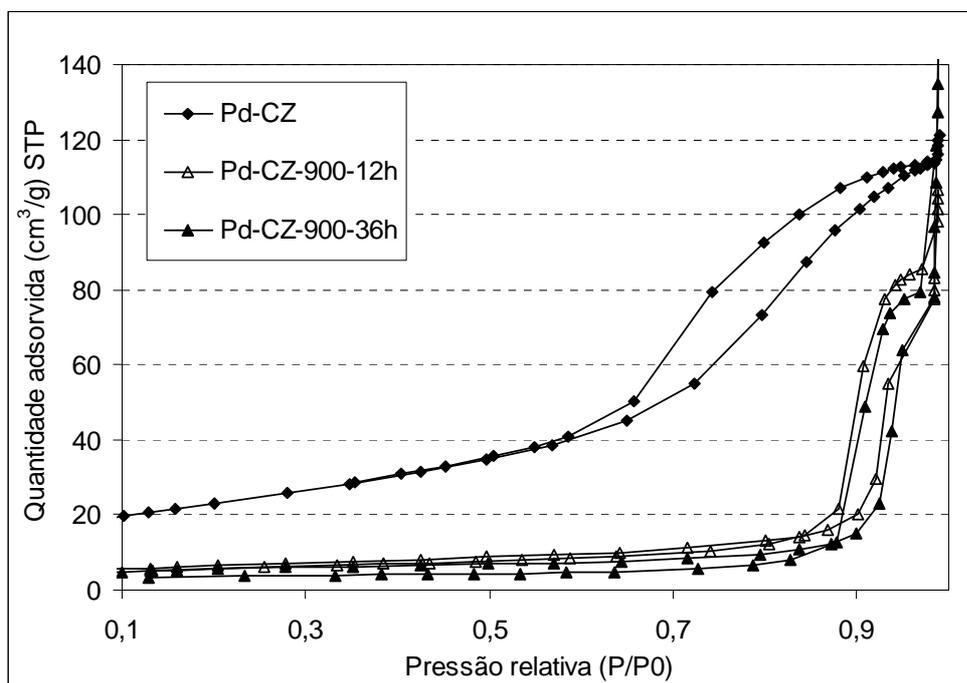


Figura 18. Isotermas dos catalisadores da série Pd-CZ.

Todas as mudanças observadas nas isotermas de adsorção são atribuídas às alterações na distribuição de tamanho de poros, que se caracteriza pelo deslocamento para diâmetros de poros maiores, conforme se pode observar nas Figuras 19 e 20, para ambos, CZ e Pd-CZ, respectivamente. Nota-se, como esperado, que foram observadas diferenças importantes na distribuição de tamanho de poros quando se comparam os catalisadores novos com os submetidos a envelhecimento térmico. Entre os catalisadores envelhecidos as diferenças foram pequenas.

As isotermas e a distribuição do volume de poros referentes às amostras da série Pd-CZ-LaAl são apresentadas nas Figuras 21 e 22, respectivamente. Elas mostraram-se intermediárias entre os tipos IV e II. Diferente de algumas amostras anteriores nota-se que neste caso foi possível obter uma isoterma de adsorção para a amostra calcinada a 1200°C, fato este só observado para a alumina dopada com lantânio.

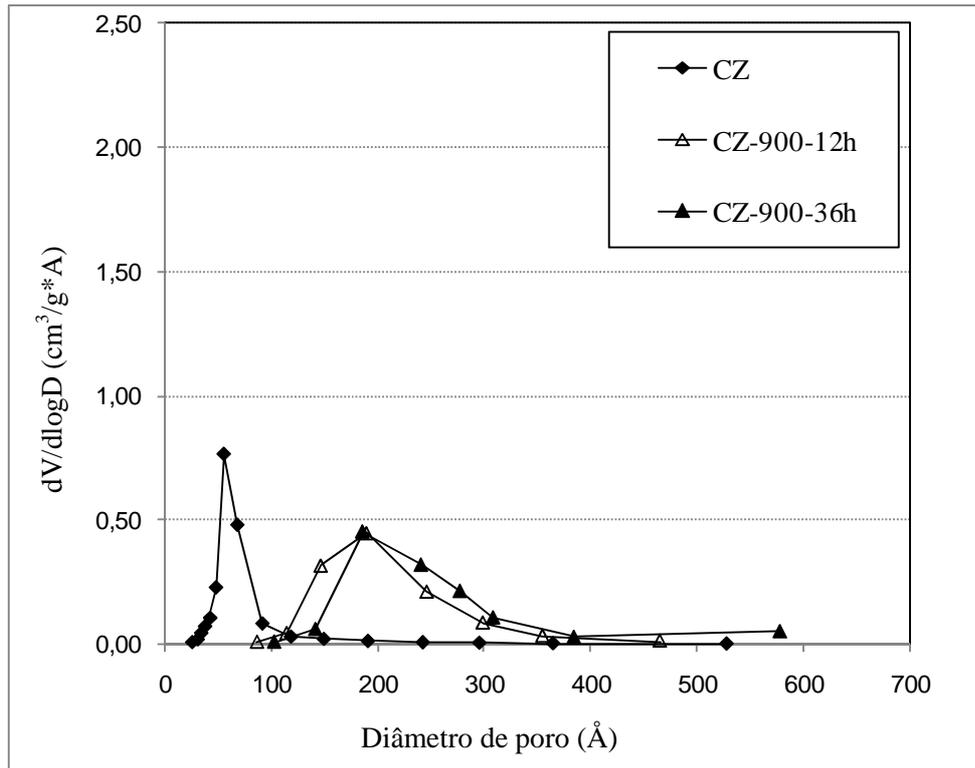


Figura 19. Distribuição do volume de poros para o catalisador CZ novo e envelhecido.

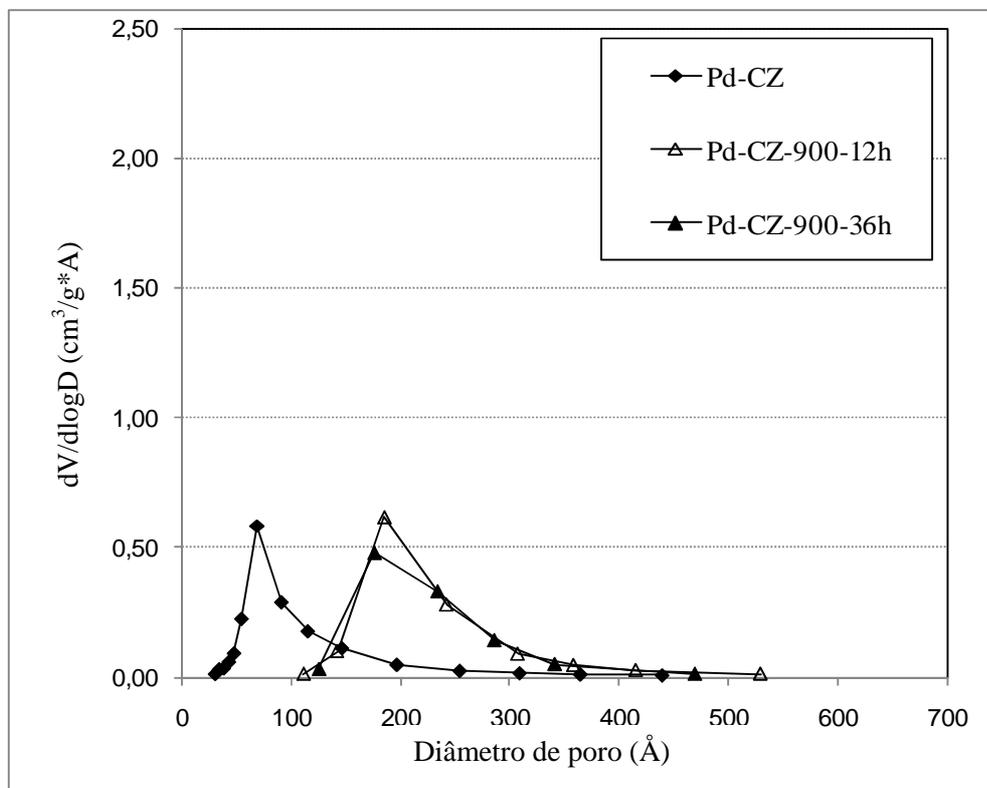


Figura 20. Distribuição do volume de poros do catalisador Pd-CZ novo e envelhecido.

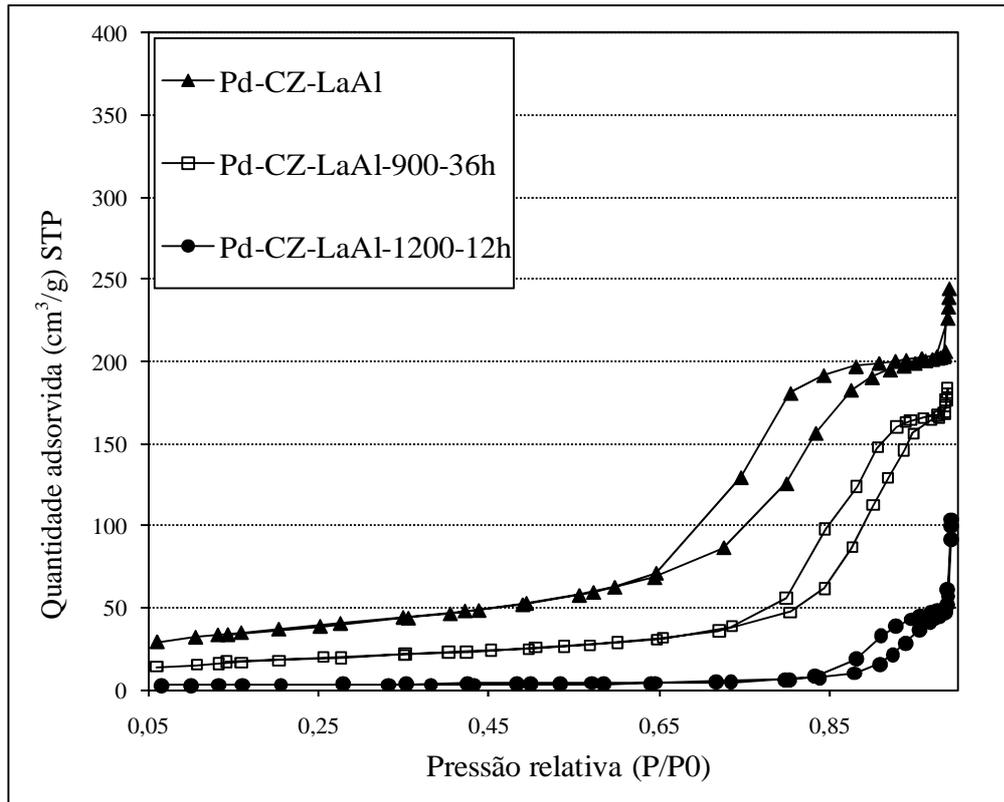


Figura 21. Isotermas de adsorção dos catalisadores Pd-CZ-LaAl.

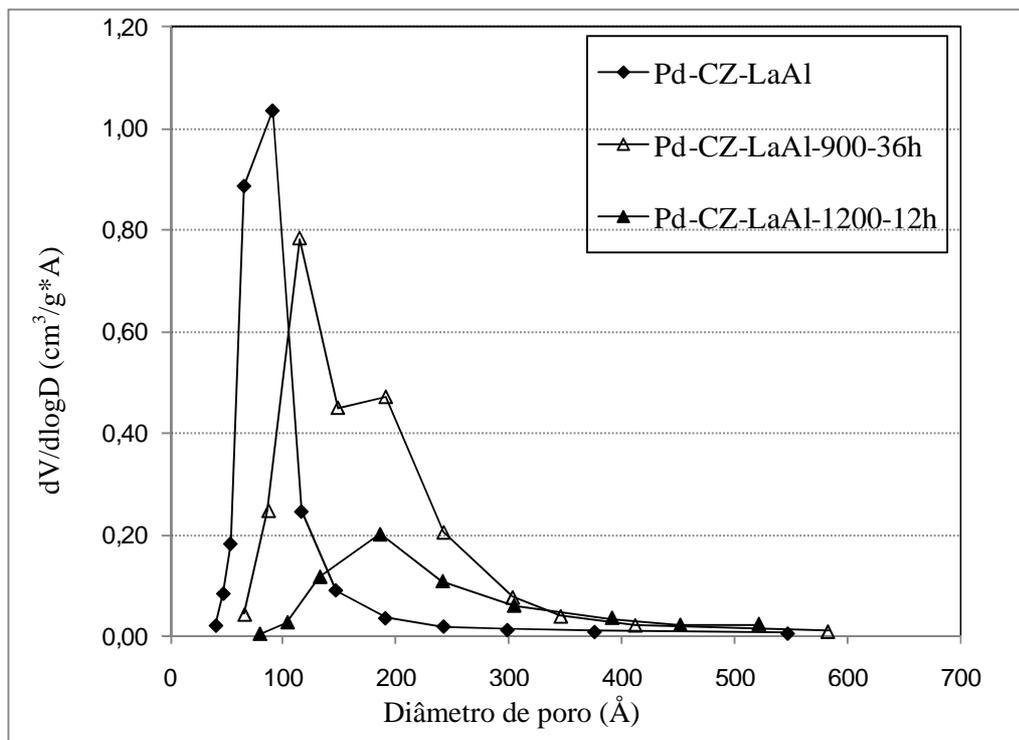


Figura 22. Distribuição do volume de poros dos catalisadores Pd-CZ-LaAl.

A seguir apresenta-se um conjunto de gráficos de isotermas mostrando a “construção” do catalisador e o efeito do envelhecimento térmico nessas amostras. Na Figura 23, é possível observar que o suporte LaAl apresenta a maior capacidade de adsorver nitrogênio, o que está diretamente associada à sua elevada área específica. Os catalisadores CZ e Pd-CZ apresentaram isotermas semelhantes, indicando que a introdução de Pd praticamente não alterou as características adsorptivas da amostra. Já o catalisador Pd-CZ-LaAl apresentou um resultado intermediário conforme se esperava em função dele resultar de uma mistura física das amostras Pd-CZ e LaAl. Comparando-se as Figuras 23 e 24, pode-se notar que as isotermas dos catalisadores Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl novos e envelhecidos a 900°C por 12 ou 36 h, apresentaram boa semelhança, indicando que nestas condições de envelhecimento o processo de sinterização não afetou a capacidade de adsorção destes catalisadores.

A Figura 25 mostra que o envelhecimento a 1200°C por 12h teve um impacto profundo nas propriedades texturais das amostras. Por exemplo, não foi possível obter a isoterma para o catalisador Pd-CZ-1200-12h. Para o catalisador Pd-CZ-LaAl-1200-12h, apesar da severa queda em sua área específica, ainda foi possível construir a isoterma de adsorção. Porém nota-se que a histerese se localizou na região de altas pressões relativas de nitrogênio.

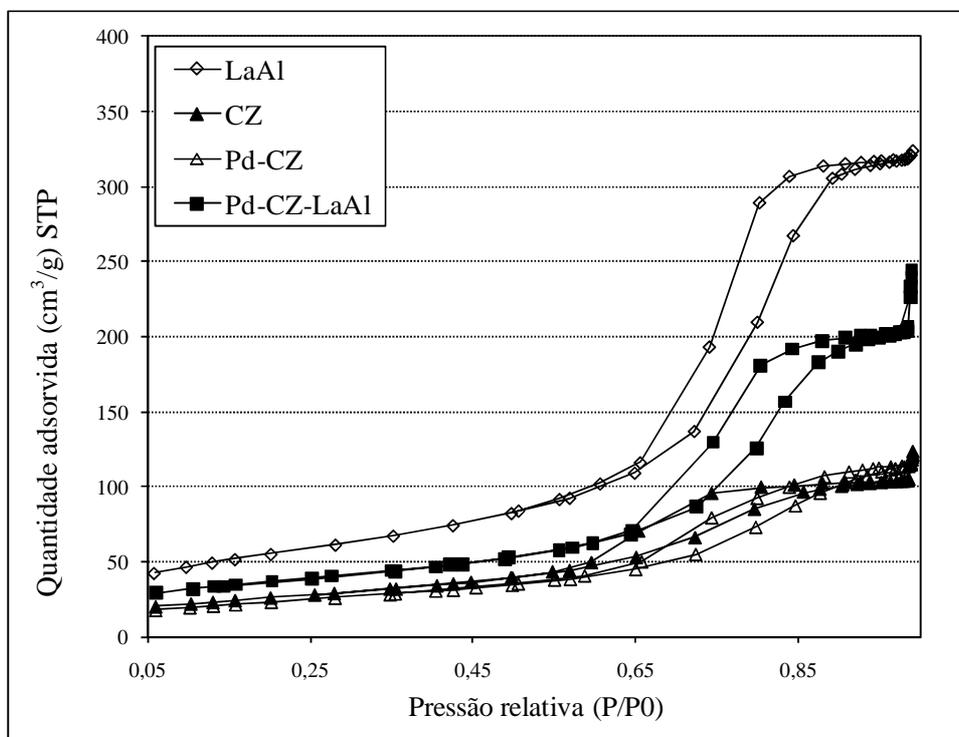


Figura 23. Isotermas de adsorção para os catalisadores novos Al_2O_3 , LaAl, Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl novos.

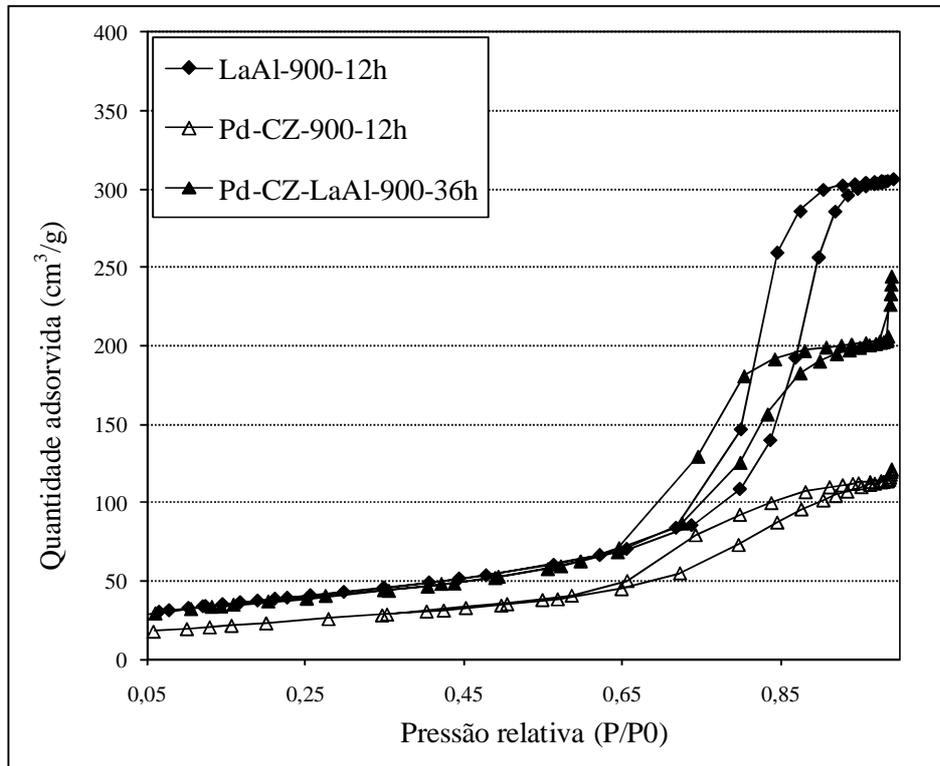


Figura 24. Isotermas de adsorção para os catalisadores LaAl, Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl envelhecidos a 900°C por 12h.

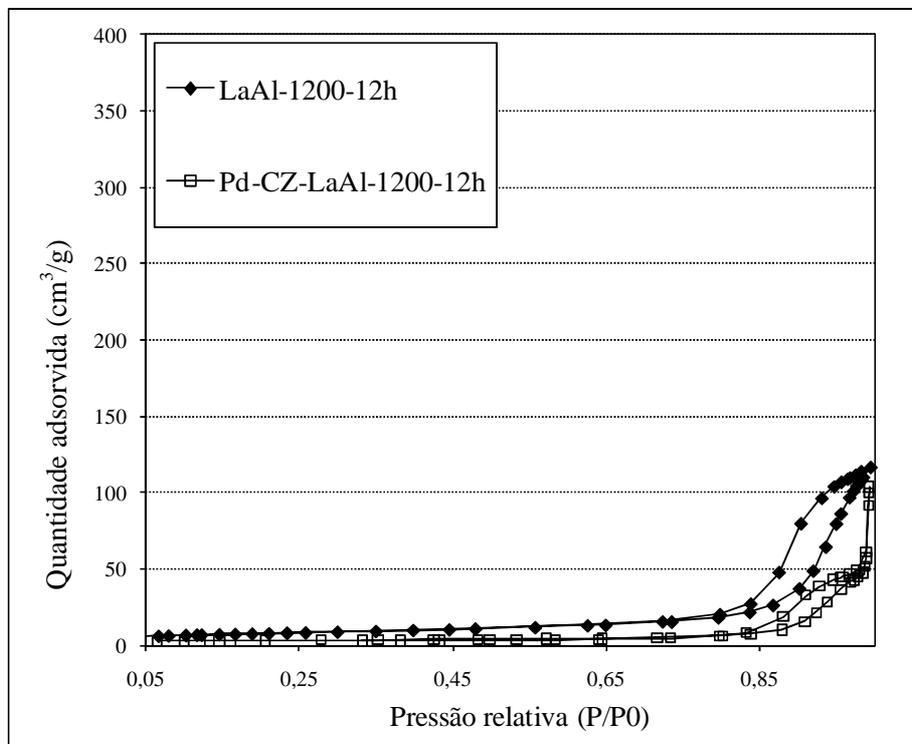


Figura 25. Isotermas de adsorção para os catalisadores LaAl e Pd-CZ-LaAl envelhecidos a 1200°C por 12h.

IV.1.3 Difração de Raios X

A Figura 26 apresenta os difratogramas das amostras Al_2O_3 e $\text{La-Al}_2\text{O}_3$, novas e envelhecidas. Para as primeiras, observa-se apenas a presença de γ -alumina e para a Al_2O_3 -900-12h e LaAl -900-12h notam-se tendências ao início das transições de fase, com indícios da ocorrência de δ -alumina. Ao aumentar-se a temperatura de envelhecimento para 1200°C , não há evidências de γ -alumina e nem de δ -alumina nas amostras, apenas θ - e α -alumina. No entanto, na amostra LaAl -1200-12h comparada à alumina calcinada nas mesmas condições, nota-se que a estrutura foi significativamente preservada, pois a grande maioria dos picos são referentes à fase θ enquanto na Al_2O_3 -1200-12h predominam os picos de α -alumina. Esses resultados explicam as diferenças observadas na análise textural dessas amostras. Há indícios da formação de aluminato de lantânio, o que provavelmente pode estar associado à essa estabilização estrutural da alumina proporcionada pelo lantânio. Nos apêndices A-F encontram-se os difratogramas individuais dessas amostras.

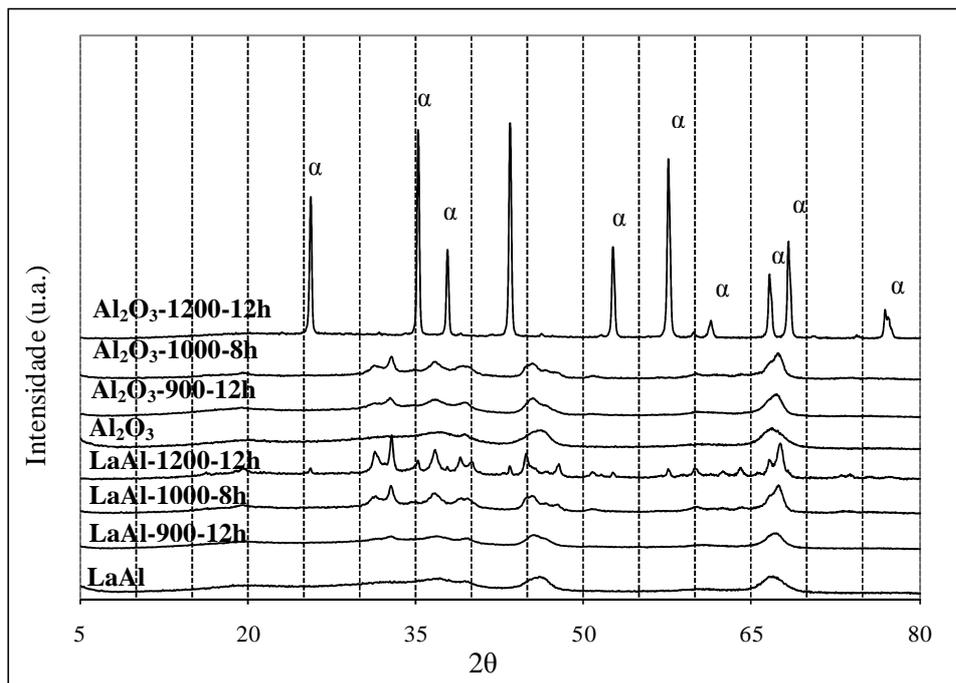


Figura 26. DRX dos catalisadores Al_2O_3 e LaAl , novos e envelhecidos. α = alfa-alumina

Os difratogramas apresentados na Figura 27 referem-se aos catalisadores CZ, CZ-900-12h e CZ-900-36h. Os apêndices G, H e I trazem os difratogramas individuais. Pode-se observar que a identificação dos picos de DRX confirmam a composição do óxido misto de

cério e zircônio na proporção 50% em mol de cério e zircônio, $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$. Quando a amostra foi envelhecida a $900^\circ C$ não houve alteração estrutural no sentido de formação de novas fases, porém alguns picos se tornaram mais intensos e menos largos indicando um aumento da cristalinidade da amostra, o que é esperado devido ao processo evolutivo da sinterização.

É importante ressaltar que alterações significativas ocorreram nos catalisadores envelhecidos a $1200^\circ C$, em relação ao novo, com o aparecimento de outros picos, caracterizando um fenômeno de segregação de fases. Segundo BOZO et al. (2001) que estudaram óxidos mistos de cério e zircônia de várias composições e Specchia et al. (2009) que estudaram catalisadores Pd-CZ, a classificação dos picos de DRX para tais catalisadores é dividida entre as fases cúbica (fase rica em cério) e tetragonal (fase rica em zircônio) conforme indicado na Figura 27. A fase rica em cério tem composição aproximada $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ e a fase rica em zircônio tem composição aproximada $Ce_{0,16}Zr_{0,84}O_2$; que pode ser melhor observado nos apêndices J e L O fenômeno de segregação de fases é indesejável, pois afeta as propriedades de estocagem de oxigênio (BOZO et al., 2001).

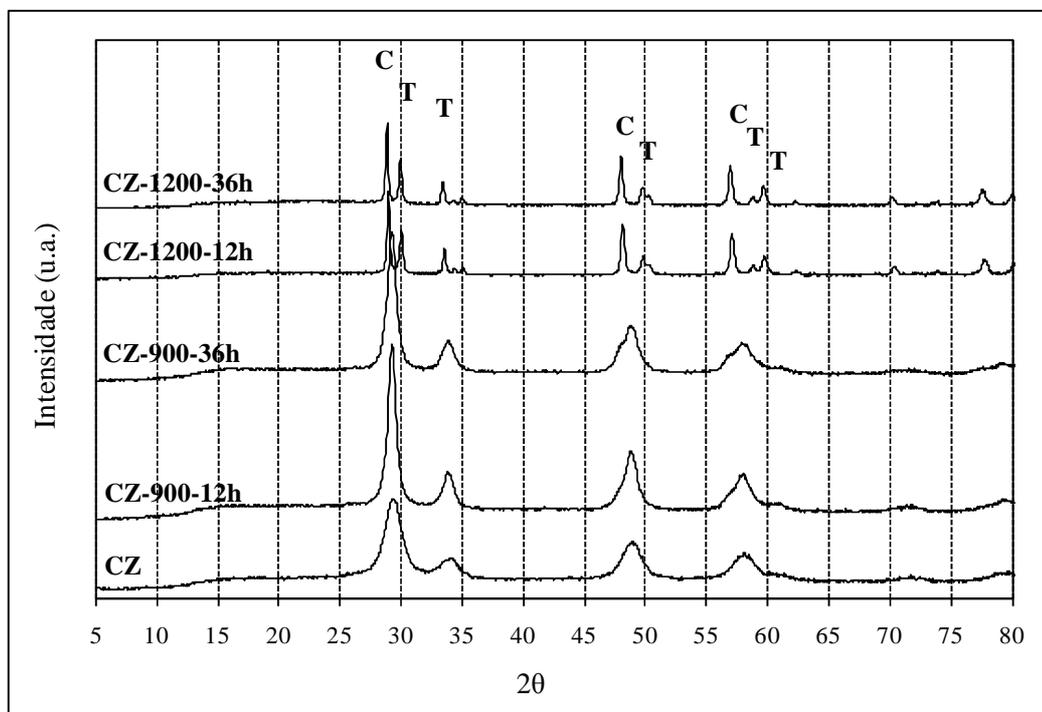


Figura 27. DRX dos catalisadores: 1. CZ, 2. CZ-900-12h, 3. CZ-900-36h, 4. CZ-1200-12h e 5. CZ-1200-36h; onde C corresponde a fase cúbica CeO_2 e T corresponde a fase tetragonal ZrO_2 .

A Figura 28 mostra uma ampliação da região onde aparece a ocorrência da segregação de fases. Este fenômeno ocorre provavelmente devido a alterações na energia superficial do catalisador; a solução sólida é estável até que o tamanho dos cristais não exceda um tamanho crítico, acima do qual a contribuição da energia superficial para a energia total do sistema não é suficiente para manter essa estabilidade. Os íons Zr^{4+} tendem a migrar para a superfície das partículas, enriquecendo-as; enquanto a concentração de Ce^{4+} aumenta no centro (BOZO et al., 2001). Assim, os picos **1** e **2** da Figura 28 correspondem respectivamente, a uma fase cúbica rica em cério e a uma fase tetragonal rica em zircônio, o que está de acordo com resultados de Bozo et al. (2001), Kenevey et al. (2001) e Chuang et al. (2009).

Com base no trabalho de Koslov et al. (2002), que estudaram o preparo e as propriedades de óxidos mistos de cério e zircônio, analisando a ocorrência de segregação de fases, é possível, a partir da posição da banda de difração do Ce (111) no difratograma, estimar a composição dos óxidos mistos formados; conforme a Figura 10.

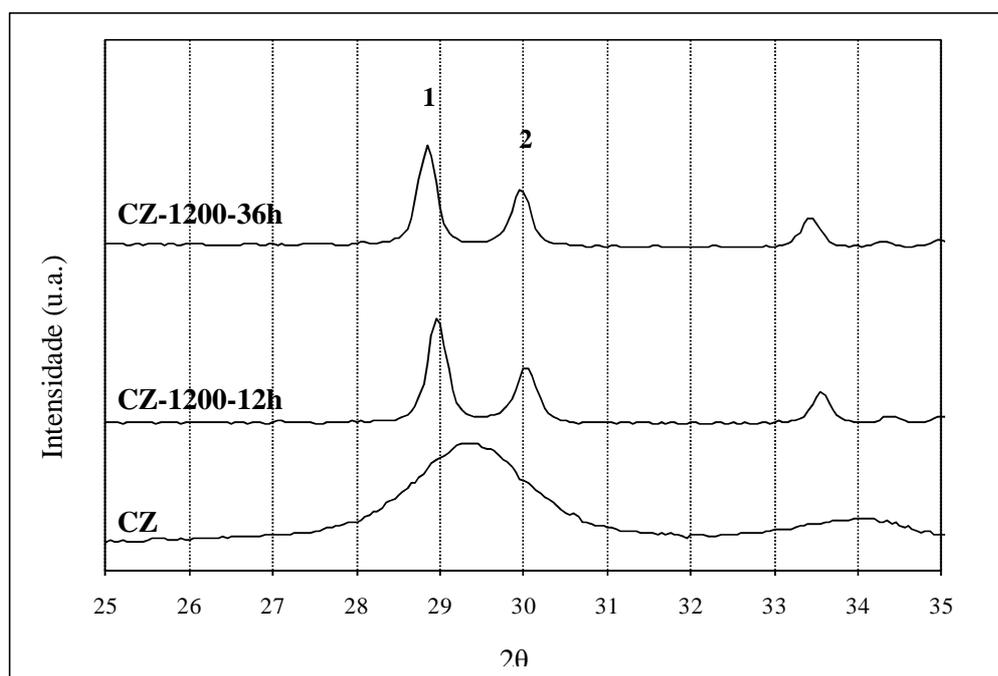


Figura 28. DRX dos catalisadores no intervalo 2θ ampliado.

Segundo a Figura 28 podemos observar que para a amostra CZ-1200-12h o pico 1 está na posição 28,9 que segundo a Figura 10 equivale a $x = 0,75$ ($Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$), e o pico 2

está em 30,1 que equivale a $x = 0,08$ ($\text{Ce}_{0,08}\text{Zr}_{0,92}\text{O}_2$). Para a amostra CZ-1200-36h o pico 1 está em 28,8 que equivale a $x = 0,83$ ($\text{Ce}_{0,83}\text{Zr}_{0,17}\text{O}_2$) e o pico 2 está em 30 que equivale a $x = 0,13$ ($\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$).

De acordo com os apêndices J e L podemos observar que foram identificadas as fases $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,16}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_2$ tanto para a amostra envelhecida a 1200°C por 12h quanto para a de 36h, o que significa que houve certa concordância com o diagrama de Koslov que, por sua vez, não apresenta precisão para mudanças estruturais relativamente pequenas. O diagrama de Koslov deve ser usado apenas como uma estimativa da composição dos picos.

A Figura 29 reúne os difratogramas dos catalisadores Pd-CZ. Não foi observada segregação de fases para os catalisadores impregnados com Pd e envelhecidos a 900°C por 12 e 36h. O envelhecimento a 1200°C por 12 h, no entanto, produziu um difratograma muito parecido ao do CZ-1200-12h, com a nítida ocorrência de segregação de fases. Não foi possível envelhecer o catalisador Pd-CZ a 1200°C por 36 h, apenas por 12 h, pois houve fusão parcial da amostra Pd-CZ-1200-36h. Esse fato pode estar relacionado ao discutido anteriormente, sobre a provável contribuição do Pd na sinterização do CZ.

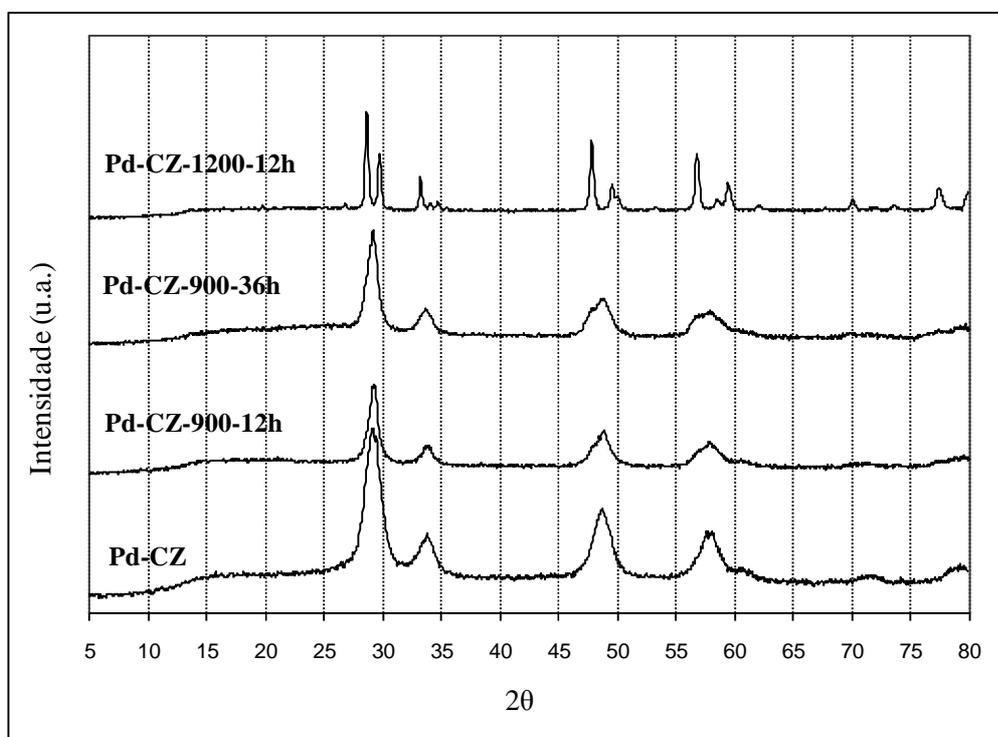


Figura 29. DRX dos catalisadores no intervalo Pd-CZ novo e envelhecido.

De acordo com o apêndice M (Pd-CZ novo) e N (Pd-CZ-900-12h), não se observa a formação de fases extras em relação à presença de paládio, o que é razoável considerando que foram adicionados teores relativamente baixos de Pd (0,52% m/m). Já, no apêndice O pode-se observar indícios da presença de PdO nas amostras mais envelhecidas termicamente (Pd-CZ-900-36h e Pd-CZ-1200-12h), associada, provavelmente, à aglomeração promovida pelas altas temperaturas. Pode-se observar que ao ser envelhecido a 1200°C por 12h houve segregação de fases que foram identificadas como $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ que é uma fase cúbica e $Ce_{0,16}Zr_{0,84}O_2$ que é uma fase tetragonal.

A Figura 30 mostra o DRX dos catalisadores Pd-CZ-LaAl. Nota-se que, da mesma forma que o observado para o CZ e o Pd-CZ, apenas a 1200°C foi observada a segregação de fases. Os apêndices Q, R e S apresentam uma análise mais detalhada de cada amostra.

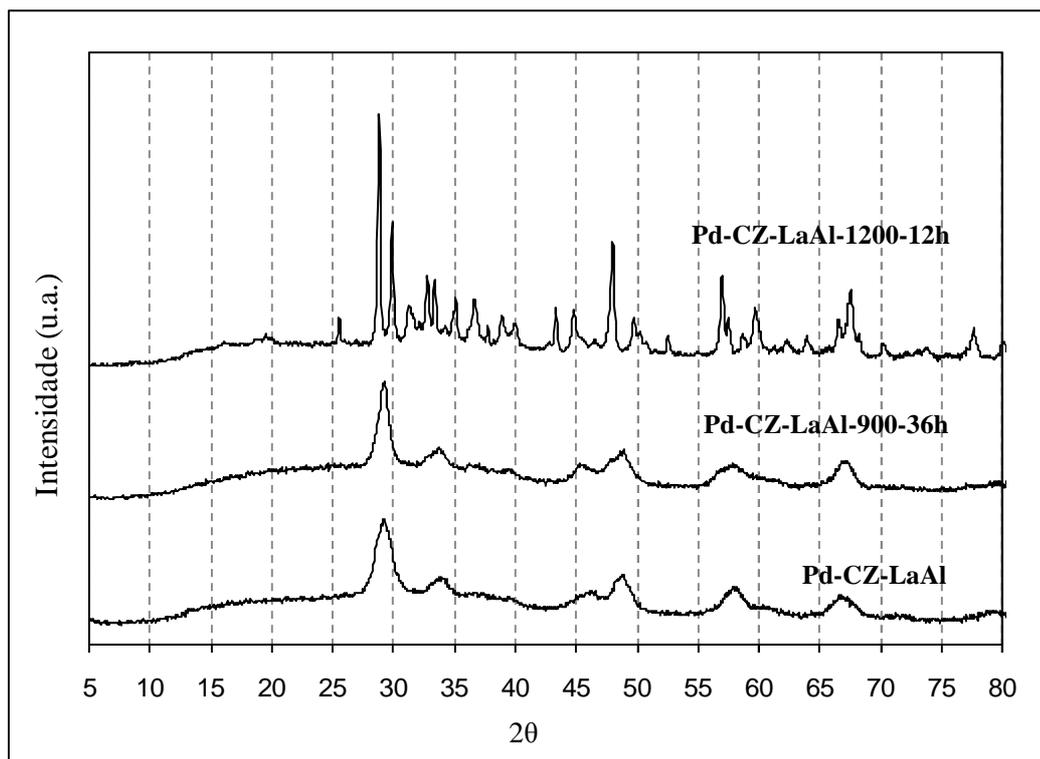


Figura 30. DRX dos catalisadores Pd-CZ-LaAl.

Na amostra Pd-CZ-LaAl observou-se a presença de γ -alumina e de $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$. Após envelhecimento a 900°C por 36h, aparentemente, não houve formação de novas fases. Para Pd-CZ-LaAl-1200-12h notam-se indícios de formação de aluminato de lantânio e de

cério, óxido de zircônio, óxido de lantânio, bem como de PdO, além de α e θ -alumina e dos óxidos mistos oriundos da segregação de fases $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ e $Ce_{0,15}Zr_{0,75}O_2$.

Os resultados apresentados são coerentes com os relativos às características texturais das amostras. O envelhecimento térmico promoveu alterações importantes nos catalisadores como as alterações de fase da alumina e o fenômeno de *demixing* sofrido pelo óxido misto.

Na Tabela 8 observam-se os resultados de tamanho médio de partícula para os suportes Al_2O_3 e $La-Al_2O_3$ novos e envelhecidos. Como esperado, o envelhecimento térmico provocou crescimento do tamanho de partícula para todas as amostras; porém os resultados indicaram que a impregnação de lantânio na alumina diminuiu os efeitos provocados pelo processo de sinterização quando comparamos a alumina pura e a amostra LaAl envelhecidas a $1200^\circ C$. A alumina impregnada com lantânio apresentou menor crescimento do tamanho de partícula ao ser envelhecida a $1200^\circ C$; o que indica que o lantânio pode estar funcionando como uma barreira aos processos difusivos que levam às transições de fases [MORIKAWA et al.; 2008], [GUO et al.; 2007].

Na Tabela 9 pode ser observado o efeito do envelhecimento térmico sobre o diâmetro de partícula para todas as séries de óxidos mistos. O envelhecimento térmico ocasionou o crescimento do tamanho de partícula, como esperado, sendo os resultados entre as séries CZ, Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl bastante semelhantes. É importante ressaltar que os resultados do cálculo de tamanho médio de partícula não são exatos, mas sim representam estimativas.

Tabela 8. Resultados de tamanho médio de partícula para as amostras das séries Al_2O_3 e LaAl.

Catalisador	$2\theta(^{\circ})$	B (rad)	D (nm)
Al_2O_3	67	0,037	4,5
Al_2O_3 -900-12h	67	0,038	4,4
Al_2O_3 -1000-8h	67	0,024	7,1
Al_2O_3 -1200-12h	67	0,006	29,9
La- Al_2O_3	67	0,036	4,6
La- Al_2O_3 -900-12h	67	0,029	5,8
La- Al_2O_3 -1000-8h	67	0,023	7,1
La- Al_2O_3 -1200-12h	67	0,011	15,4

Tabela 9. Resultados de tamanho médio de partícula para as amostras das séries CZ e Pd-CZ.

Catalisador	2θ(°)	B (rad)	D (nm)
CZ	29,2	0,025	5,4
CZ-900-12h	29,2	0,012	10,4
CZ-900-36h	29,2	0,014	9,8
CZ-1200-12h	28,9	0,004	30,2
CZ-1200-36h	28,9	0,004	30,2
Pd-CZ	29,2	0,024	6,0
Pd-CZ-900-12h	29,2	0,013	11,0
Pd-CZ-900-36h	29,2	0,015	9,6
Pd-CZ-1200-12h	28,9	0,005	29,8
Pd-CZ-LaAl	29,2	0,026	5,6
Pd-CZ-LaAl-900-36h	29,2	0,019	7,7
Pd-CZ-LaAl1200-12h	28,9	0,005	31,4

IV.1.4 Análise térmica

Um experimento de análise térmica (em ar, até 1200°C) também foi realizado na amostra CZ com o intuito de se acompanhar as alterações de fases observadas (Figura 31).

O primeiro pico endotérmico é observado a 65°C e, provavelmente, se deve à eliminação de água fisissorvida. A perda de água foi de 4% em massa o que equivale a 1,709 mg. Em seguida, inicia-se a formação de um largo pico endotérmico, que atinge o ápice em 1079°C atribuído ao fenômeno de segregação de fases. Esse processo também foi acompanhado de perda de massa (0,3469%) que corresponde a 0,1483 mg da amostra.

Este resultado está coerente com os de DRX deste trabalho onde esse fenômeno apenas é observado após envelhecimento a 1200°C, ou seja, acima de 1079°C, como pode ser observado na Figura 31.

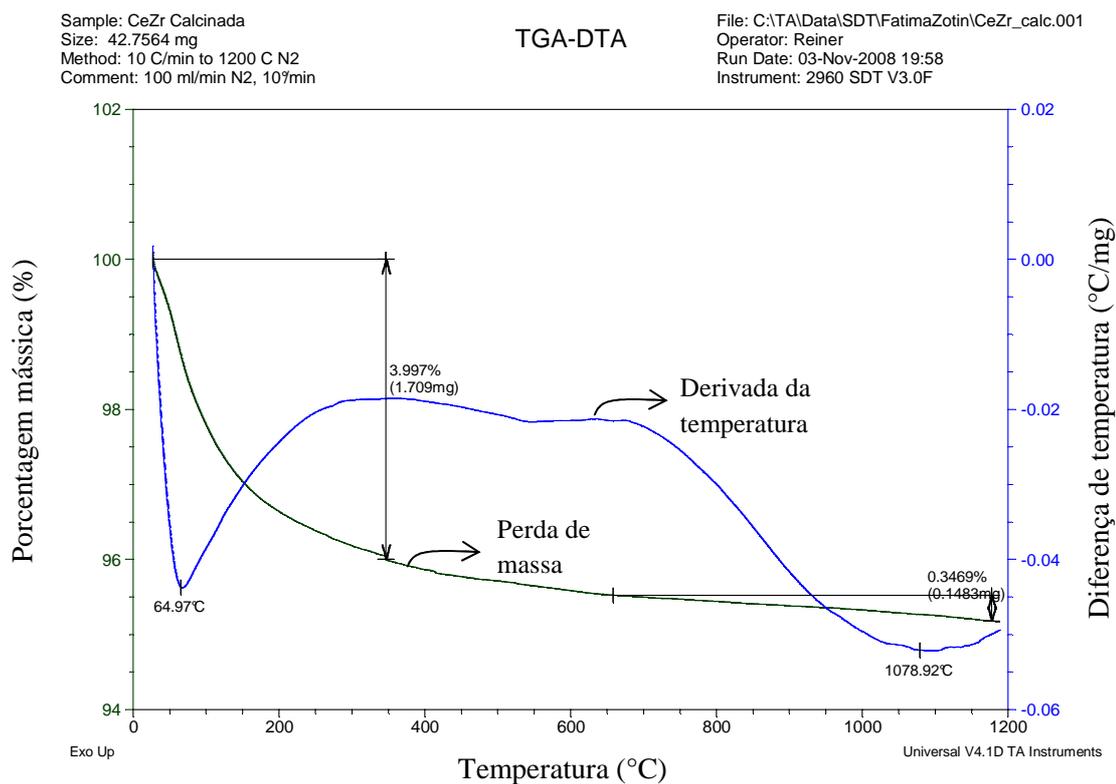


Figura 31. Análise térmica do catalisador CZ novo recém preparado.

IV.1.5 Redução a temperatura programada

IV.1.5.1. Catalisador CZ

Os perfis de RTP das amostras CZ estão apresentados na Figura 32. Observa-se que a amostra de CZ novo começou a apresentar uma redução significativa a partir de 300°C. Os resultados para a amostra CZ-900-12h indicaram uma perda na capacidade de redução da amostra, o que pode estar associado a uma diminuição da área específica que passou de 93 para 25 m²/g. No caso da amostra CZ-900-36h, no entanto, observa-se que sua redução ocorre em temperaturas mais baixas. Assim, 24 h adicionais a 900°C que pouco alterou o valor da área específica (de 25 para 20 m²/g) promoveu alterações significativas nas propriedades oxirredutoras do óxido misto de Ce e Zr.

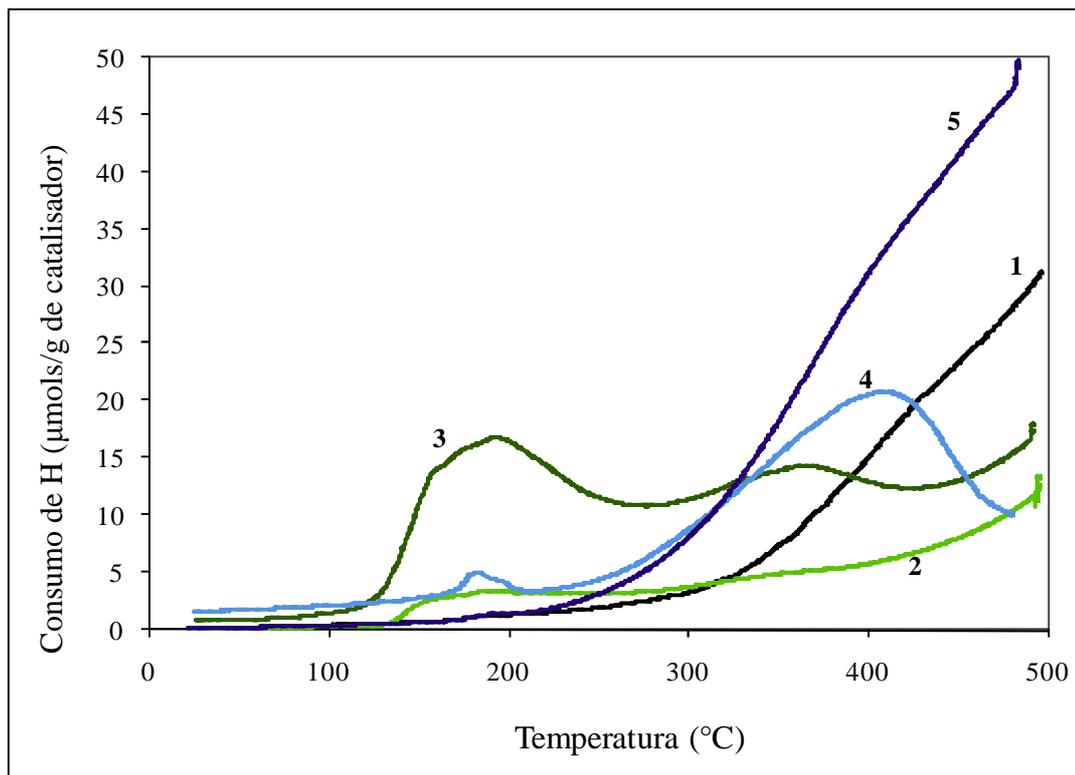


Figura 32. Perfis de RTP dos catalisadores 1. CZ, 2. CZ-900-12h, 3. CZ-900-36h, 4. CZ-1200-12h e 5. CZ-1200-36h.

Os resultados de DRX não indicaram alterações estruturais perceptíveis entre as amostras CZ-900-12h e CZ-900-36h. Segundo Bozo et al. (2001) a segregação de fases inicia-se provavelmente a partir de 1000°C e caracteriza-se, como discutido anteriormente, pela formação de uma fase tetragonal superficial, rica em zircônio, e uma fase cúbica, rica em cério (*bulk*). No envelhecimento a 900°C mudanças físico-químicas devem estar ocorrendo gerando espécies mais facilmente redutíveis, mas que não são nitidamente visíveis por DRX. Wu et al. (2005) que estudaram o óxido misto $Ce_{0,67}Zr_{0,33}O_2$ novo e envelhecido a 950°C por 20h em ar estático, também observaram melhora nas propriedades oxirredutoras após envelhecimento térmico.

Apesar de apresentarem áreas específicas desprezíveis, as amostras CZ-1200-12h e CZ-1200-36h, mostraram uma maior redutibilidade comparadas à amostra de CZ novo, em termos de temperatura de início da redução, porém a amostra CZ-900-36h se reduziu em temperaturas ainda mais baixas. Apesar da amostra CZ-1200-36h se reduzir em temperaturas elevadas, o envelhecimento a 1200°C por 36 h proporcionou uma redução quantitativamente

maior como pode ser verificado pela Tabela 10, que apresenta, para cada catalisador, os resultados do consumo de hidrogênio em $\mu\text{mols H}_2/\text{g}$ catalisador. Esse cálculo foi feito com base na integração das curvas de RTP por meio do *software Microcal Origin*.

Tabela 10. Consumo de hidrogênio por grama de catalisador, obtido a partir dos resultados de RTP.

Amostra	Consumo de H_2 ($\mu\text{mols H}_2/\text{g}$)	Amostra	Consumo de H_2 ($\mu\text{mols H}_2/\text{g}$)	Amostra	Consumo de H_2 ($\mu\text{mols H}_2/\text{g}$)
CZ	170 (5%)	Pd-CZ	749 (21%)	Pd-CZ-LaAl	352 (9,6%)
CZ-900-12h	58 (1,7%)	Pd-CZ-900-12h	339 (8,5%)	Pd-CZ-LaAl-900-36h	89 (1,9%)
CZ-900-36h	211 (6,2%)	Pd-CZ-900-36h	237 (5,5%)	Pd-CZ-LaAl-1200-12h	45 (0,6%)
CZ-1200-12h	106 (3,1%)	Pd-CZ-1200-12h	*		
CZ-1200-36h	330 (9,7%)				

*não detectado

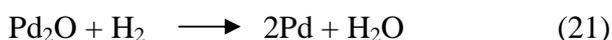
% entre parêntesis: percentual de redução do CZ

Sabe-se que a introdução de ZrO_2 na rede cristalina do CeO_2 afeta, significativamente, as características oxirredutoras da céria. Isso ocorre devido a mudanças estruturais da rede cristalina do CeO_2 como consequência da substituição do Ce^{4+} (raio iônico 0,97 Å) pelo Zr^{4+} (raio iônico 0,84 Å). Com isso o volume da célula unitária diminui, diminuindo a energia de ativação para a difusão do íon oxigênio dentro da rede cristalina e, conseqüentemente favorecendo a redução. A introdução de Zr também aumenta a formação de defeitos estruturais que, provavelmente, também promove o comportamento redox (TROVARELLI et al., 1997). Tendo isso em conta e com base nos resultados obtidos, aparentemente, o envelhecimento térmico pode contribuir com o aumento ou a diminuição da energia de ativação para a difusão do oxigênio e/ou de defeitos estruturais na rede cristalina, ora favorecendo, ora dificultando a redutibilidade do CZ, dependendo da temperatura utilizada.

IV.1.5.2. Catalisadores Pd-CZ

Os perfis de RTP das amostras Pd-CZ, novas e envelhecidas, estão apresentados na Figura 33. Nota-se, no catalisador novo e nos envelhecidos a 900°C, a formação de um único e largo pico de consumo de H₂ a baixa temperatura (até, aproximadamente, 200°C). Guo et al. (2007) estudando a redutibilidade do catalisador Pd-CZ encontraram, nos perfis de RTP, dois picos em temperaturas inferiores a 200°C, sendo a área do primeiro pico muito maior que a do segundo. E um terceiro pico em uma temperatura de aproximadamente de 400°C.

Os estágios de redução do PdO são dados conforme as equações abaixo:



O primeiro pico (pico α) ele atribuiu ao primeiro estágio da redução do PdO, o segundo pico (pico β) ele atribuiu ao segundo estágio de redução do PdO, e o terceiro pico a aproximadamente 400°C ele atribuiu à redução do CZ. Segundo os autores, quando a área do pico α é superior a do pico β , isto sugere que a maior parte do PdO foi reduzida em uma única etapa, o que deve ter acontecido nos catalisadores em estudo considerando os perfis apresentados na Figura 33.

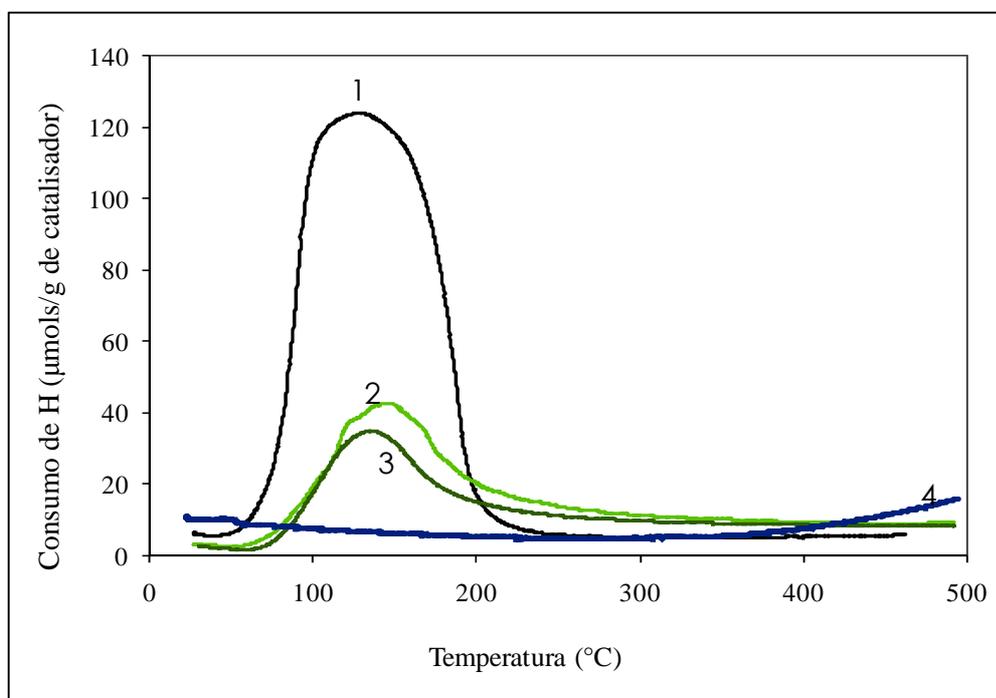


Figura 33. Perfis de RTP dos catalisadores 1. Pd-CZ, 2. Pd-CZ-900-12h, 3. Pd-CZ-900-36h e 4. Pd-CZ-1200-12h.

Nessa figura nota-se claramente que a impregnação de paládio no óxido misto modificou fortemente o comportamento oxirredutor do mesmo, e promoveu a redução do suporte (CZ). Observa-se, para o catalisador Pd-CZ, um intenso e largo pico com máximo ao redor de 130°C. Esse fenômeno foi atribuído à habilidade do paládio em ativar o H₂ e “espalhá-lo” sobre o suporte facilitando sua redução (*spillover* de H₂). O elevado consumo de hidrogênio foi associado à redução do paládio bem como de parte do suporte. Sem o metal, a ativação do hidrogênio é dificultada e torna-se a etapa cinética controladora da reação (WU et al., 2005), (BOARO et al., 2003).

Para se estimar o consumo de H₂ referente à redução do Pd, foi realizada a integração do pico de redução do catalisador Pd-CZ (Figura 33). A área sob o pico representa o consumo específico de H₂ do catalisador. No caso do catalisador Pd-CZ, por exemplo, foram consumidos 748,8 μmols de H₂ /g cat. A quantidade de paládio no catalisador Pd-CZ é de 0,52% (m/m) o que corresponde a um consumo de 49 μmols de H₂/g para sua redução. O restante estaria associado à redução do óxido misto, ou seja, aproximadamente 22% do CZ foi reduzido.

Após o envelhecimento a 900°C do Pd-CZ, nota-se um ligeiro deslocamento dos picos de redução para temperaturas mais altas, também observado por Wu et al. (2005) que estudaram catalisadores à base de Ce_{0,67}Zr_{0,33}O₂ impregnados com Pt. Segundo Wu et al. (2005) o pico de redução do após o envelhecimento a 900°C por 20h, além de sofrer leve deslocamento para maiores temperaturas, também apresentou queda drástica em sua intensidade, indicando a diminuição no consumo de hidrogênio provavelmente relacionada à perda de área metálica, que deixa de promover a redução do suporte.

Na Tabela 10 apresentam-se os resultados de consumo de hidrogênio obtidos para todos os catalisadores da série Pd-CZ.

IV.1.5.3. Catalisadores Pd-CZ-LaAl

Na Figura 34 apresentam-se os perfis de RTP para os catalisadores Pd-CZ-LaAl. Nota-se um comportamento muito similar ao observado para os catalisadores Pd/CZ, porém um consumo menor de H₂. Esses resultados são esperados considerando que a amostra Pd-CZ-LaAl resulta de uma mistura física entre Pd-CZ e LaAl. Considerando que apenas o Pd-CZ se reduz, espera-se que o consumo de hidrogênio para essas amostras, tanto a nova como as envelhecidas seja aproximadamente a metade do que se obteve com os catalisadores Pd-CZ já que se usou a mesma massa durante a análise de RTP. Isso pode ser confirmado com base na Tabela 10.

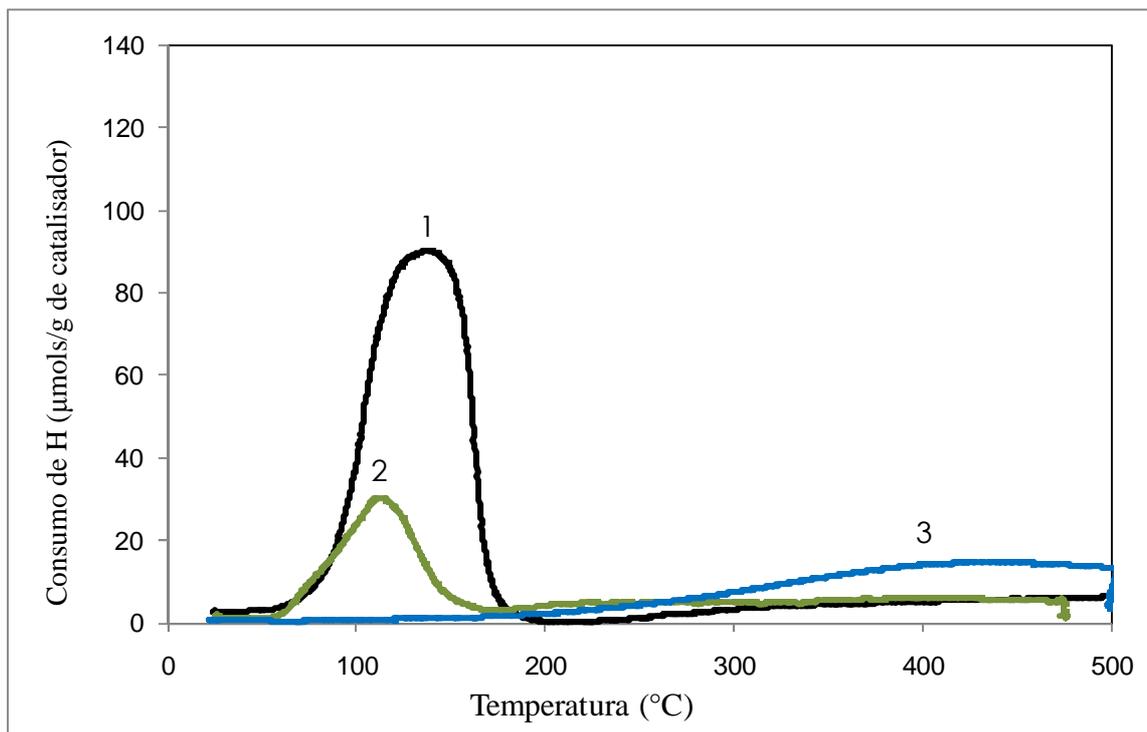


Figura 34. Perfis de RTP dos catalisadores: 1- Pd-CZ-LaAl, 2- Pd-CZ-LaAl-900-36h e 3- Pd-CZ-La-Al-1200-12h.

Foi também observado que as temperaturas onde ocorre o pico de redução do Pd-CZ e do Pd-CZ-LaAl praticamente coincidiram indicando que, aparentemente, a introdução da alumina não dificultou a redução da amostra. As diferenças observadas em termos de consumo de hidrogênio, provavelmente estão associadas aos menores teores de paládio das amostras da série Pd-CZ-LaAl. Para as amostras calcinadas a 1200°C nota-se que nessa série foi possível quantificar certa redução, diferente do observado para a amostra Pd-CZ-1200-12h. Uma justificativa provável deve-se à presença da alumina dopada com lantânio no meio uma vez que estabiliza termicamente o sistema e, devido a isso, mantém parcialmente as propriedades oxirredutoras.

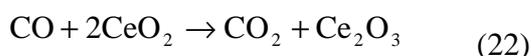
IV.2. Avaliação catalítica

Os resultados de atividade catalítica (conversões de CO e propano; conversões de CO e NO) das séries de catalisadores CZ, Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl são apresentados através das curvas de *lightoff* nas Figuras 35 a 38, 40 a 43, e 46 a 49, respectivamente. As correspondentes temperaturas de *lightoff* (T_{50}) encontram-se na Tabela 8.

IV.2.1. A série CZ

A Figura 35 apresenta os resultados de oxidação do CO presente em mistura estequiométrica que simula os gases de exaustão veicular denominada MPP1 (1,0% de CO, 0,33% de H₂, 1,27% de O₂, 9,3% de CO₂, 0,12% de C₃H₈ e balanço em He, % molar). Para a conversão do CO, as temperaturas de *lightoff* (T₅₀ - temperatura onde a conversão atinge 50%) seguem a seguinte ordem: CZ-900-36h < CZ-1200-12h < CZ-1200-36h ~ CZ < CZ-900-12h.

Nota-se que os óxidos mistos, sem qualquer aditivo, mostraram certa atividade na oxidação do CO. As reações que provavelmente ocorrem são mostradas no esquema abaixo:



Observa-se que o envelhecimento térmico, seja a 900°C, seja a 1200°C, situação em que se tem sinterização intensa, mostrou promover a oxidação do CO. A exceção foi o CZ-900-12h, que apresentou um desempenho pior do que o novo. Assim, curiosamente, o catalisador novo apresentou um desempenho pior do que aqueles envelhecidos a 1200°C, apesar de todos os catalisadores da série CZ-1200 apresentarem uma área específica praticamente nula.

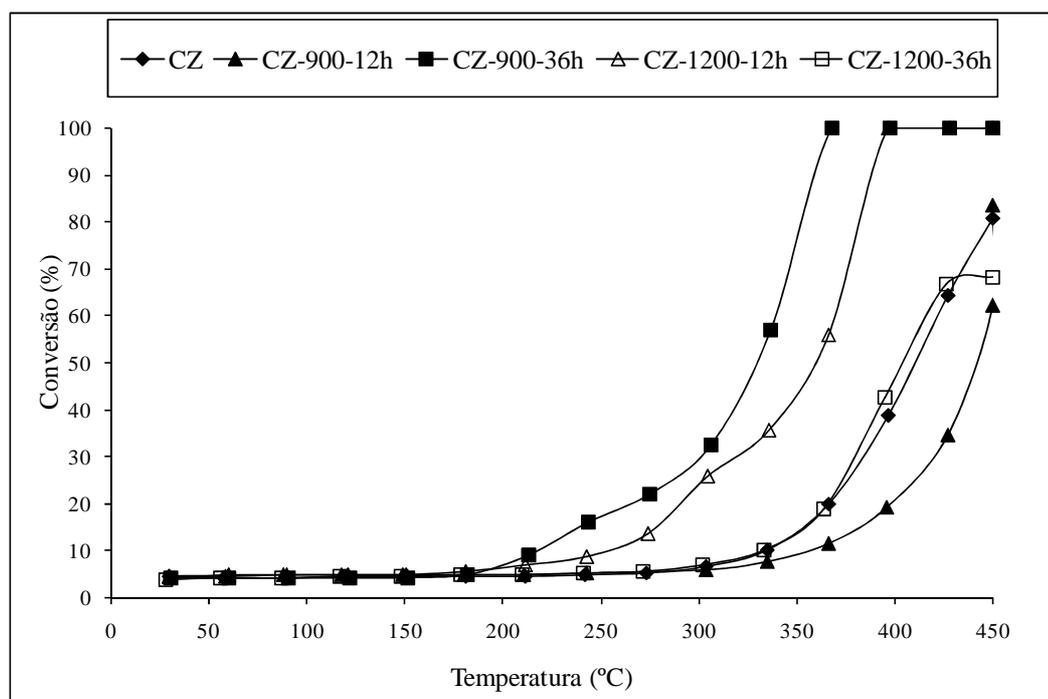


Figura 35. Curvas de *lightoff* para a oxidação do CO usando a mistura MPP1.

Esses resultados estão coerentes com os de RTP, onde se observa que o catalisador CZ-900-36h apresenta picos de consumo de H₂ em temperaturas mais baixas, indicando ser mais facilmente reduzido, seguido pelo CZ-1200-12h e assim, sucessivamente.

Isso mostra que a reação de oxidação do CO ocorre essencialmente pelo mecanismo de oxirredução do óxido misto. Provavelmente, como nas análises de RTP, dependendo da temperatura e do tempo de exposição, a sinterização do óxido misto induz a uma modificação estrutural que promove o ciclo redox $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$. A explicação pode estar no fato da inserção de Zr na estrutura do CeO₂ promover mudanças significativas nas propriedades texturais e estruturais que geram defeitos na estrutura, defeitos estes que aparecem em maior quantidade após um tratamento térmico “controlado” variando a temperatura e o tempo de envelhecimento. Esses novos sítios explicariam as propriedades únicas associadas à sua maior redutibilidade.

Nesse sentido, Kaspar et al. (2003) que estudaram o efeito de tratamentos térmicos entre 600 e 1000°C em óxidos mistos CeO₂-ZrO₂, verificaram que o processo de sinterização modifica significativamente a estrutura do óxido misto através da criação de um sólido com defeitos. Esses defeitos estruturais têm sido apontados como peça fundamental nas propriedades catalíticas de materiais baseados em CeO₂. Quando o óxido misto é obtido devido à inserção de zircônio na rede cristalina do óxido de cério, as propriedades texturais e estruturais são significativamente modificadas em relação ao CeO₂. Segundo os autores, isso pode explicar algumas propriedades anômalas e únicas desses catalisadores tais como a promoção da redutibilidade a baixas temperaturas, induzidas pela sinterização a altas temperaturas.

Neste trabalho, a questão da sinterização foi abordada usando temperaturas mais elevadas (até 1200°C) e pelos resultados obtidos (Figura 35), as considerações de Kaspar et al. (2003) ainda se aplicam. Vale destacar que mesmo após a ocorrência de segregação de fases (amostra calcinada a 1200°C por 12 h) essa ativação é observada, ou seja, mesmo com uma mistura física das fases segregadas, elas ainda apresentariam propriedades para promover a oxidação do CO, superiores ou próximas às presentes no CZ novo. Segundo Fornasiero et al. (1995) a geração de uma fase tetragonal rica em zircônio ocorre de forma a liberar as tensões geradas em função da introdução de íons Zr⁴⁺, cujo diâmetro é menor que o do Ce⁴⁺, na rede cristalina do CeO₂. Essa alteração provavelmente gera um sólido com menos defeitos em

relação ao anterior, mas não inativo, apesar da área específica desprezível desses catalisadores, conforme se pode observar através dos resultados da Figura 35.

Na Figura 36 podemos observar as curvas de *lightoff* para a conversão de propano presente na mistura reacional que simula os gases de exaustão veicular (MPP1). Essa reação ocorre em paralelo à de oxidação do CO.

Observa-se uma baixa atividade dos catalisadores nessa reação. Assim, diferente do CO, a oxidação do propano não ocorre através de um mecanismo de oxirredução sobre o CZ, uma vez que esses catalisadores se mostraram insensíveis às alterações ocasionadas pelo envelhecimento. Assim, tanto o CZ puro como as amostras envelhecidas não possuem sítios ativos disponíveis para oxidar o propano. Segundo Burch et al. (1999), é preciso ativar a ligação C – H dos hidrocarbonetos na superfície de um catalisador metálico a fim de que sejam oxidados. Portanto a presença do metal nobre é imprescindível para a conversão do propano.

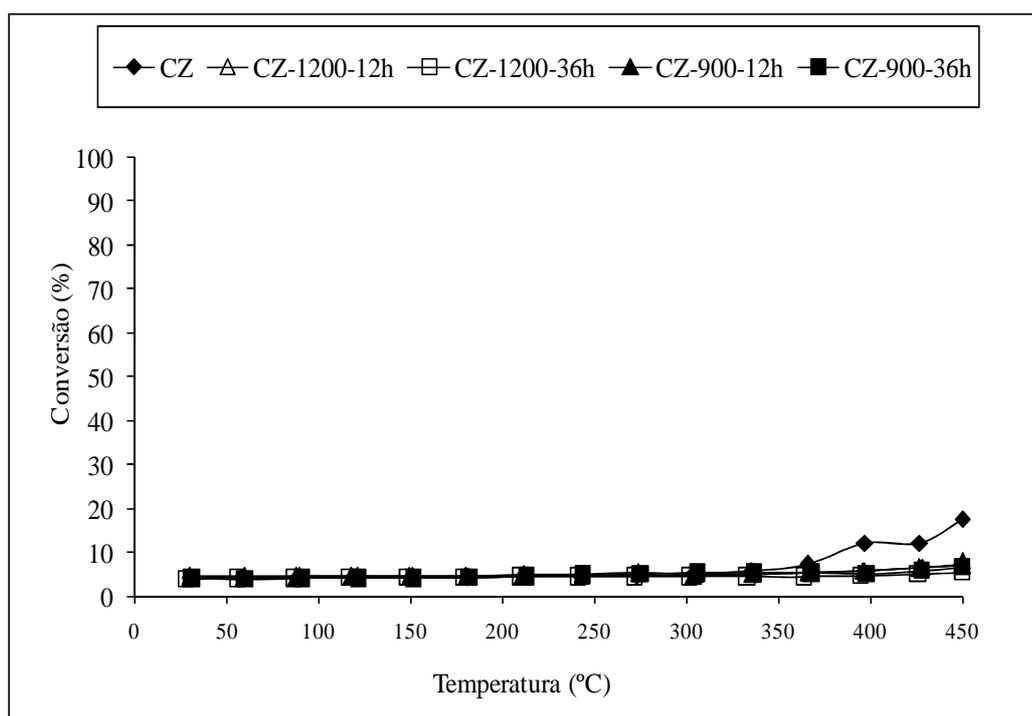


Figura 36. Curvas de *lightoff* para a oxidação do C_3H_8 usando a mistura MPP1.

Na Tabela 11 apresentam-se as temperaturas de *lightoff* para a conversão, de CO e C_3H_8 , da série CZ, utilizando-se a mistura MPP1.

Tabela 11. Temperaturas de *lightoff* (T_{50}) para a série CZ durante teste catalítico com a mistura MPP1.

Amostra	Temperatura de <i>lightoff</i> (°C)	
	CO	C ₃ H ₈
CZ novo	405	*
CZ-900-12h	445	*
CZ-900-36h	325	*
CZ-1200-12h	355	*
CZ-1200-36h	405	*

*não se alcançou T_{50} nem T_{20} (temperatura na qual se atinge 20% de conversão)

A Figura 37 apresenta as curvas de *lightoff* para a conversão de CO em presença apenas de NO (mistura MPP: 1% NO, 1%CO, balanço em He).

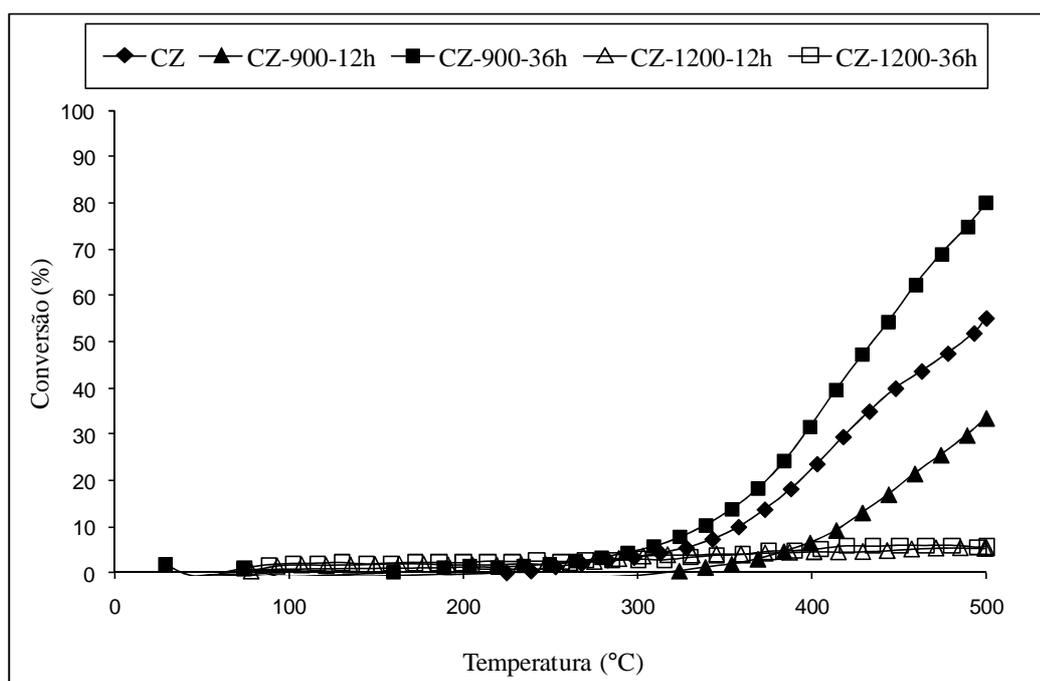
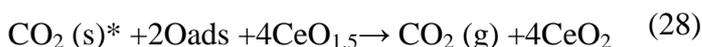
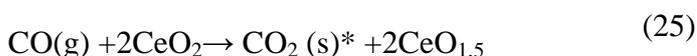
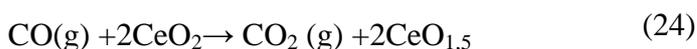


Figura 37. Curvas de *lightoff* para a oxidação de CO usando a mistura MPP.

Nota-se, nesse caso, algumas diferenças em relação às curvas apresentadas na Figura 35, relativas à oxidação do CO, onde se trabalhou com a mistura estequiométrica que simula os gases de exaustão (mistura MPP1) e onde se tem como agentes oxidantes 1,27% de O₂ e 9,8% de CO₂

No caso da mistura envolvendo apenas CO e NO (mistura MPP), a reação começou a ocorrer em temperaturas mais elevadas. No caso da amostra mais ativa para ambos (CZ-900-36h) observou-se uma diferença de, aproximadamente, 100°C. É possível que a presença de oxigênio no meio (reação com MPP1) recupere mais rapidamente os sítios ativos, fenômeno este que pode ser acelerado devido a uma provável maior permeabilidade do O₂ nessa amostra. Além do oxigênio existe CO₂ presentes na mistura MPP1. Um possível mecanismo seria o proposto por Aneggi et al., a seguir:



Também nessa linha, Bekyarova et al. (1998) estudando a oxidação do CO em Pd/CeO₂-ZrO₂, verificaram diferenças significativas sobre Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ usando misturas contendo teores diferentes de CO/O₂ (1/2, 1 e 2%), com a maior concentração de oxigênio favorecendo nitidamente a conversão do CO.

Além da queda na atividade dos catalisadores houve alteração na seqüência observada para as temperaturas de *lightoff* que passaram a seguir a ordem: CZ-900-36h < CZ < CZ-900-12h. As amostras CZ-1200-12h e CZ-1200-36h, diferente do observado quando se usou a mistura MPP1 tornaram-se totalmente inativas.

Para melhorar a compreensão desse sistema é necessário entender a participação do CO e do NO no processo. Wang et al. (2008) estudando a reação entre CO e NO em catalisadores Ni/CeO₂, dividiram o problema em partes. Inicialmente, verificaram que no estudo da adsorção apenas do CO no catalisador, havia a formação de CO₂ provavelmente segundo o mecanismo:



no qual * = vacância ou defeito estrutural.

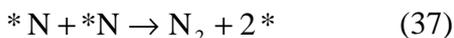
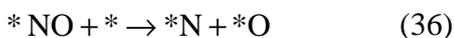
Por outro lado, no estudo da adsorção apenas do NO foi observado que a interação entre este e a superfície do catalisador tinha caráter associativo e não dissociativo, ou seja, não se observava dissociação do NO, mas detectava-se a formação de N₂O, provavelmente segundo o mecanismo:



ou seja, seriam duas espécies de NO na superfície, o *NO e *NO_x, oriundas das interações:



Considerando a presença dos dois compostos (CO e NO) simultaneamente, os resultados de Wang et al. (2008) mostraram que a redução da superfície do CeO₂ pelo CO geraria vacâncias (*) e seria o primeiro e o passo crítico do processo. A dissociação do NO na superfície reduzida do CeO₂ seria o caminho para a formação de N₂. Um possível mecanismo seria:



Quando há queda na quantidade de espécies oxigênio ativas na superfície, diminui-se a formação de CO₂ e conseqüentemente, o número de vacâncias. Com isso, aumenta-se a chance de formação de N₂O.

Nesse sentido, Martinez–Arias et al. (1995) estudaram a adsorção de NO em CeO₂ pré-tratado sob vácuo em diferentes temperaturas usando as técnicas de EPR e FTIR. Os resultados de FTIR mostraram a formação de hiponitritos, nitritos e nitratos. Os hiponitritos podem se decompor em temperatura ambiente e produzir N₂O. Foi também estudada a reação do NO a 50°C, usando CeO₂ pré-tratado sob várias temperaturas. Observou-se a formação de N₂O em quantidades que aumentaram com o aumento da temperatura de pré-tratamento. Os

resultados indicaram que sítios contendo vacâncias associadas a oxigênio são ativos na geração do N_2O .

Finalmente, no caso da reação CO-NO é o oxigênio do NO dissociado que provavelmente oxida o Ce^{3+} a Ce^{4+} . Essa dissociação depende da capacidade do CO reduzir a superfície do CZ e gerar espécies cataliticamente ativas para isso. Fica claro que esse processo é mais complexo e uma área específica mais alta, que expõe mais oxigênio parece ser fundamental, daí o fato da oxidação do CO ser mais lenta nesse sistema e mostrar-se ativa nos catalisadores com maior área ou ativados termicamente como o CZ-900-36h. Nesse caso, o envelhecimento térmico provavelmente gerou mais espécies principalmente para a dissociação do NO que, por sua vez, gerou oxigênios superficiais para recuperar a superfície do CZ e promover a oxidação do CO.

A Figura 38 apresenta as curvas de *lightoff* para a conversão de NO em presença de CO. Nesse caso, as temperaturas de *lightoff* também seguem a ordem: CZ-900-36h < CZ novo < CZ-900-12h.

O melhor catalisador para a conversão do NO também foi o CZ-900-36h. Como comentado, o envelhecimento térmico deve ter proporcionado a geração de sítios mais ativos na dissociação do NO, enquanto os catalisadores envelhecidos a $1200^\circ C$ praticamente não apresentaram atividade.

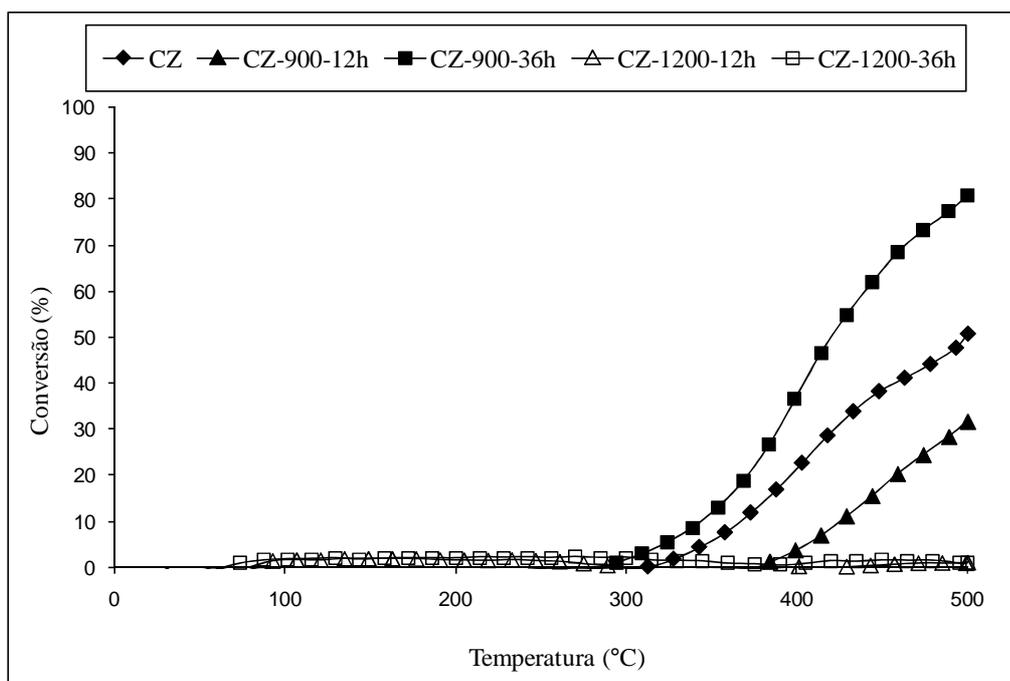


Figura 38. Curvas de *lightoff* para a redução de NO usando a mistura MPP.

Na Tabela 12 podemos observar as temperaturas de *lightoff* para a conversão, de CO e NO, da série CZ utilizando-se a mistura MPP.

Tabela 12. Temperaturas de *lightoff* (T_{50}) para a série CZ durante teste catalítico com a mistura MPP.

Amostra	Temperatura de <i>lightoff</i> (°C)	
	CO	NO
CZ novo	480	500
CZ-900-12h	455*	460*
CZ-900-36h	430	410
CZ-1200-12h	**	**
CZ-1200-36h	**	**

* T_{20} (temperatura na qual se atinge 20% de conversão)

** não se alcançou T_{20}

Observa-se boa coerência com as curvas de conversão de CO, principalmente para temperaturas mais elevadas (próximas a 500°C), mostrando que a principal reação nessa região envolve consumos molares iguais, ou seja:



A Figura 39 apresenta os produtos formados durante a reação e observa-se que ocorre também a formação de N_2O , com maior intensidade abaixo de 450°C, possivelmente pela reação:



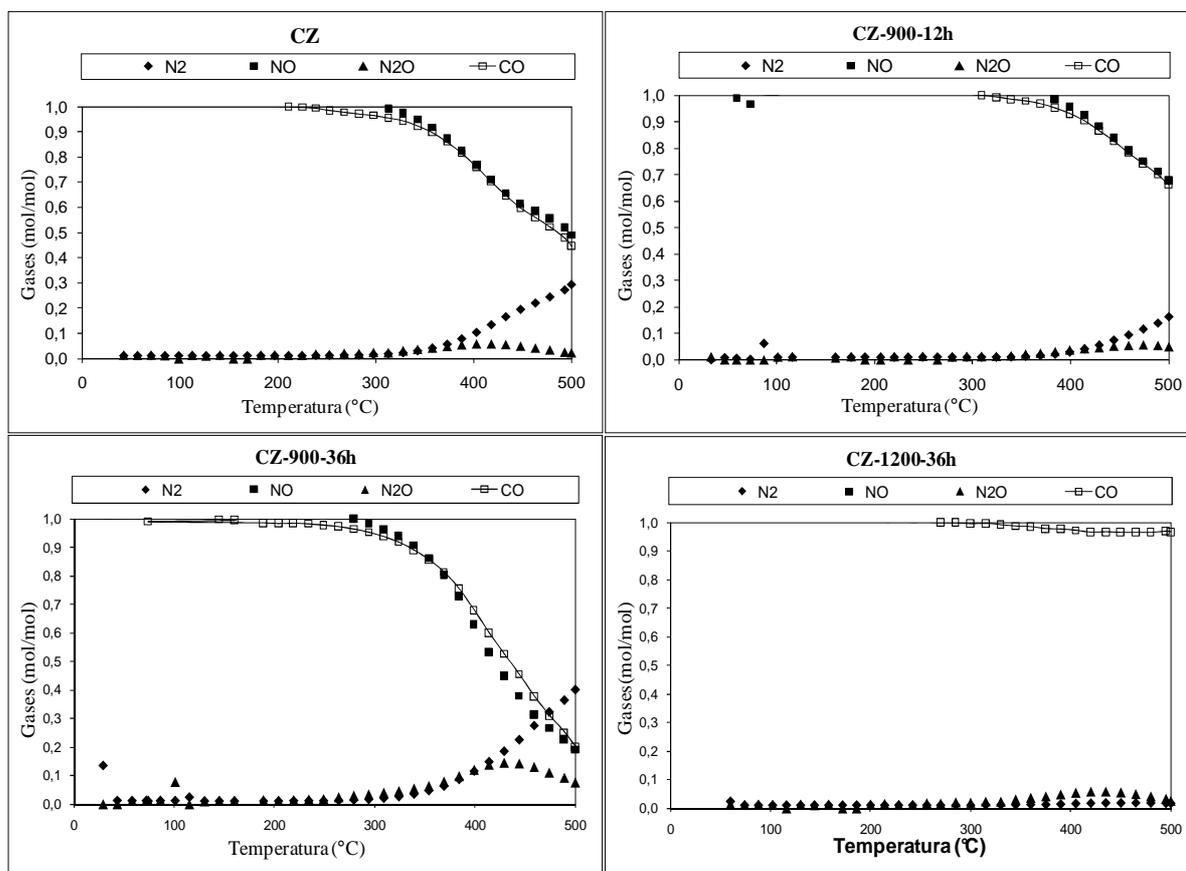


Figura 39. Evolução de CO, NO, N₂O e N₂ para os catalisadores CZ.

Nota-se que no início da reação os dois produtos são formados, mas a conversão é baixa. Com o aumento da temperatura a conversão aumenta e o N₂ torna-se o principal produto acima de 450°C. Para as amostras envelhecidas a 900°C, o aumento no tempo de envelhecimento aumentou a formação de N₂O. Isso indica que, apesar de mais ativos, os catalisadores envelhecidos geram mais N₂O, o que pode estar associado ao fato de apresentarem uma menor área específica. Isso deve ocorrer, pois diminui a quantidade de espécies oxigênio ativas na superfície e segue-se o mecanismo proposto por Wang et al. (2008) onde duas moléculas de NO interagem com um único sítio.

IV.2.2. A série Pd-CZ

A Figura 40 apresenta as curvas de *lightoff* para a conversão de CO usando a mistura MPP1. As temperaturas de *lightoff* seguem a seguinte ordem: Pd-CZ novo ~ Pd-CZ-900-12h ~ Pd-CZ-900-36h.

Como se pode observar, a introdução de paládio no CZ reduz significativamente a temperatura de *lightoff* em relação aos da série CZ, que não possui metal nobre.

Na oxidação do CO a presença de Pd eliminou o efeito do tempo de envelhecimento térmico a 900°C, uma vez que as curvas de *lightoff* dos catalisadores Pd-CZ, Pd-CZ-900-12h e Pd-CZ-900-36h praticamente coincidiram.

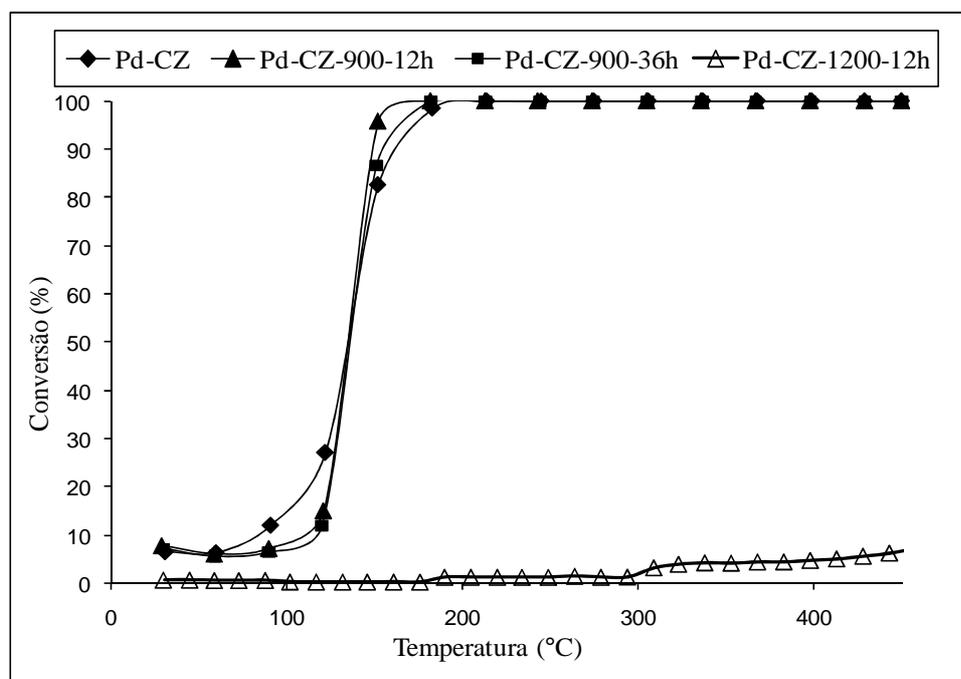


Figura 40. Curvas de *lightoff* para a oxidação do CO usando a mistura MPP1.

Sabe-se que a interação entre o paládio e o CZ pode promover a oxidação do CO principalmente porque gera um caminho reacional de menor energia de ativação no qual oxigênios interfaciais atuam como espécies ativas. No caso, o metal promoveria no óxido um aumento na concentração de equilíbrio de vacâncias de oxigênio, ou seja, a transferência de elétrons do óxido para o metal nobre resultaria na diminuição da energia de ativação para a formação de vacâncias de oxigênio (in Bozo et al., 2001). Desta forma, a presença do

metal nobre ampliaria o número de vacâncias de oxigênio e aumentaria a mobilidade dos oxigênios, conseqüentemente melhorando a atividade catalítica (WU et al., 2005). Outra possibilidade seria o contato entre Pd e CZ promover a dispersão do paládio conforme sugerido por alguns pesquisadores como Martinez et al. (2001) e Hungria et al. (2005), entre outros. No entanto, considerando que o envelhecimento térmico a 900°C, mesmo por 36h, não ocasionou diferenças significativas, é provável que a primeira explicação seja mais aplicável a este caso.

Por outro lado, o envelhecimento do catalisador Pd-CZ por 12 h a 1200°C desativou-o por completo. Estudos demonstraram que a perda da atividade catalítica está relacionada com a perda da área superficial, que é marcante para este catalisador. Além disso, a exposição a temperaturas severas causa mudanças nas fases superficiais ativas e nos estados químicos dos metais ativos, no caso o Pd, o que afeta a atividade catalítica (LASSI et al., 2004). Com a sinterização do paládio decresce o número de centros ativos em sua superfície, e uma sinterização conjunta do CZ e do paládio diminui o número de interações entre ambos (HUNGRIA et al., 2006). Dessa forma, considerando a atividade do suporte CZ antes do envelhecimento a 1200°C (Figura 35), aparentemente o paládio catalisou a sinterização do suporte, desativando-o. Esses resultados estão de acordo com os de RTP onde não se observou praticamente redução das amostras envelhecidas a 1200°C (Figura 33), diferente do que se observa para as amostras CZ onde esse mesmo envelhecimento aumenta significativamente a redutibilidade das mesmas (Figura 32).

A Figura 41 apresenta as curvas de *lightoff* de conversão do propano. Nota-se um melhor desempenho por parte dos catalisadores envelhecidos a 900°C em relação ao novo. Inclusive, praticamente não se observa alteração no desempenho do catalisador com o aumento do tempo de envelhecimento a 900°C. As temperaturas de *lightoff* seguem a seguinte ordem: Pd-CZ-900-12h ~ Pd-CZ-900-36h.

A atividade para essa reação, conforme discutido anteriormente, não está associada às propriedades redox do catalisador. Esse comportamento já foi observado em trabalhos anteriores (FERNANDES, 2007), (FAN et al., 2007) e (GÉLIN e PRIMET, 2002) que o associaram às dimensões das partículas metálicas. Fan et al. (2007), por exemplo, testaram três catalisadores de Pt-CZ-La para as reações de oxidação do CO e propano e encontraram as menores atividades para o catalisador de maior dispersão metálica. Dessa forma, com o aumento do tamanho de partícula, planos cristalinos mais favoráveis à oxidação do propano

seriam expostos aumentando a taxa de reação. De maneira similar, Hicks et al. (in Gélin e Primet, 2002) mediram as frequências de *turnover* para a oxidação completa do metano em catalisadores de Pt e Pd suportados em alumina, e encontraram as maiores TOF's para aqueles menos dispersos. Parece, portanto, existir um tamanho ótimo para os cristalitos metálicos serem mais ativos.

Neste trabalho, com base nos resultados de DRX notam-se indícios da presença de PdO principalmente nos catalisadores envelhecidos, que se acentua com o aumento da temperatura de envelhecimento. Isso indica que houve aglomeração dos cristais de PdO, que se tornaram visíveis à difração de raios X. Fica claro, no entanto que o aumento excessivo do cristalito é indesejável pois pode reduzir por completo sua atividade, como após o envelhecimento a 1200°C.

A partir dessa discussão, provavelmente, nos sistemas Pd-CZ a coincidência nas curvas de oxidação do CO (usando a mistura MPP1) obtidas para os catalisadores Pd-CZ novo e envelhecidos a 900°C (Figura 40) se deve a dois aspectos: o ganho pela presença do metal e as perdas com o envelhecimento térmico a 900°C que mascaram a ativação observada pelo suporte devido ao impacto da temperatura nas partículas metálicas que se aglomeram, diminuindo o número de sítios ativos.

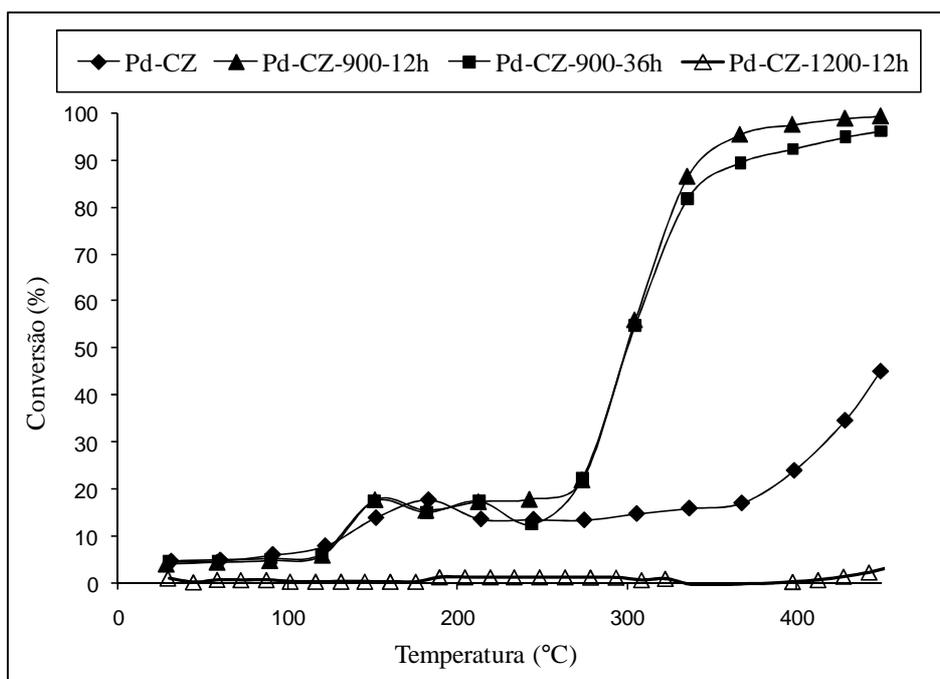


Figura 41. Curvas de *lightoff* para a oxidação do propano usando a mistura MPP1.

Na Tabela 13 encontram-se as temperaturas de *lightoff* da série Pd-CZ para a conversão de CO utilizando-se a mistura MPP1.

Tabela 13. Temperaturas de *lightoff* (T_{50}) para a série Pd-CZ durante teste catalítico com a mistura MPP1.

Amostra	Temperatura de <i>lightoff</i> (°C)	
	CO	C ₃ H ₈
Pd-CZ novo	140	390*
Pd-CZ-900-12h	140	300
Pd-CZ-900-36h	140	300
Pd-CZ-1200-12h	**	**

* T_{20} (temperatura na qual se atinge 20% de conversão)

** não se alcançou T_{20}

A Figura 42 apresenta as curvas de *lightoff* para a conversão de CO em presença de NO (mistura MPP). As temperaturas de *lightoff* seguem a seguinte ordem: Pd-CZ < Pd-CZ-900-12h ~ Pd-CZ-900-36h.

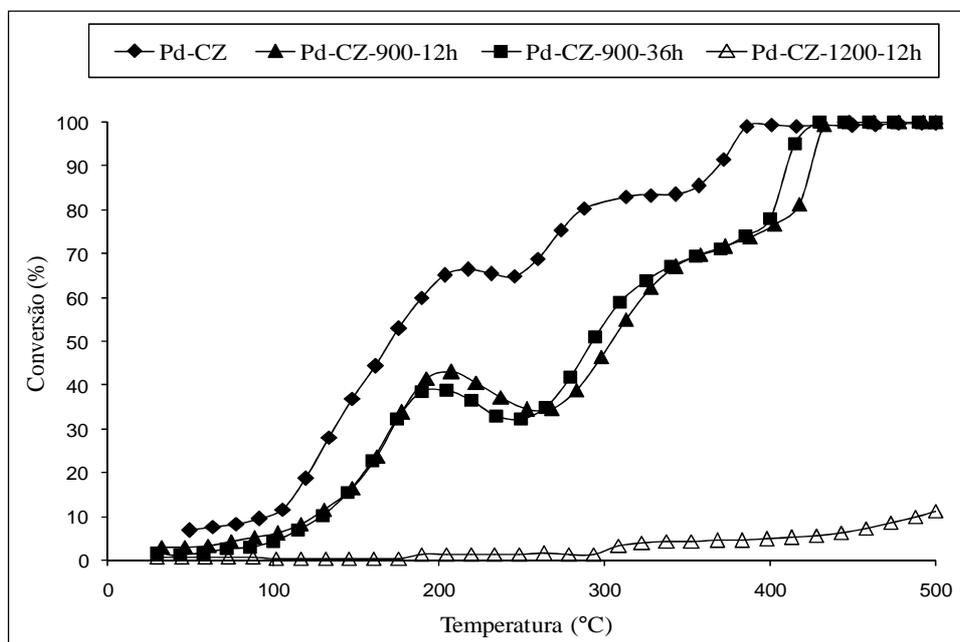


Figura 42. Curvas de *lightoff* para a oxidação do CO usando a mistura MPP.

O catalisador Pd-CZ novo, cuja área é de 84 m²/g, é o mais ativo, seguido por Pd-CZ-900-12h e Pd-CZ-900-36h que apresentaram áreas semelhantes (23 e 19 m²/g, respectivamente). O

aumento da temperatura de envelhecimento para 1200°C desativou o catalisador obtendo-se conversões praticamente desprezíveis. A ausência, na mistura reacional, de compostos oxidantes como O₂ e CO₂ deixa clara a importância de uma área específica elevada para a conversão do CO.

Observa-se que a introdução do metal alterou o sistema no sentido de não mais se constatar a ativação do suporte com o tempo de envelhecimento. Provavelmente isso ocorreu porque o aumento da temperatura de envelhecimento promove tanto a geração de sítios no suporte como o crescimento das partículas metálicas. Esse último aspecto parece ser o determinante para explicar a queda na oxidação do CO com o aumento do tempo/temperatura de envelhecimento usando a mistura MPP. Como comentado anteriormente, o aumento da dispersão do paládio promovida pelo CZ ou a criação de um caminho com menor energia de ativação pode ser afetado pelo crescimento das partículas do metal uma vez que diminui o contato com o CZ.

Especificamente sobre a oxidação do CO pelo NO, Monte et al. (2002) constataram que as vacâncias de oxigênio associadas com óxido de cério parcialmente reduzido na proximidade de partículas de metais nobre promovem a geração de sítios ativos. Assim, quanto mais disperso o metal, maior o número de sítios para a conversão do CO e do NO.

A Figura 43 apresenta as curvas de *lightoff* para a conversão de NO em presença de CO.

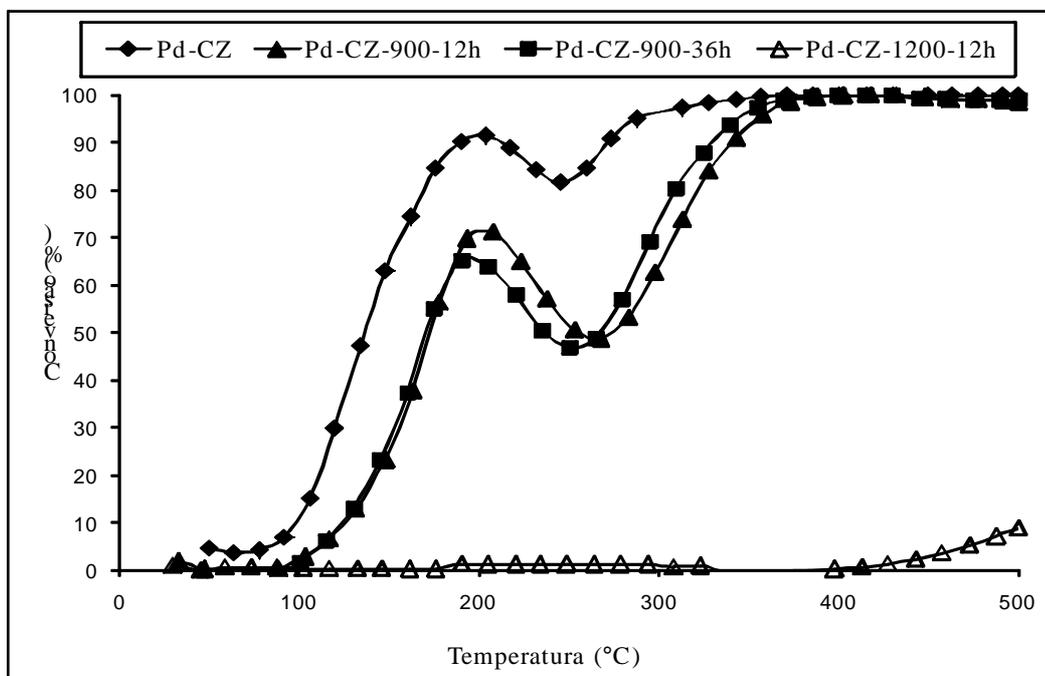


Figura 43. Curvas de *lightoff* para a redução do NO usando a mistura MPP.

As temperaturas de *lightoff* seguem a mesma ordem anterior: Pd-CZ < Pd-CZ-900-12h ~ Pd-CZ-900-36h. Nota-se que, diferente dos resultados obtidos usando CZ como catalisador, a conversão do NO após a adição de Pd inicia-se a partir de 100°C e a influência da área também é marcante.

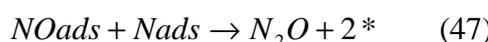
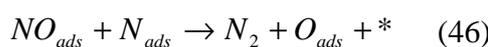
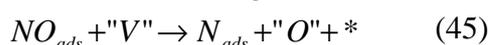
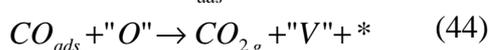
Na Tabela 14 podemos observar as temperaturas de *lightoff* para a conversão, de CO e NO, da série Pd-CZ utilizando-se a mistura MPP.

Tabela 14. Temperaturas de *lightoff* (T_{50}) para a série Pd-CZ durante teste catalítico com a mistura MPP.

Amostra	Temperatura de <i>lightoff</i> (°C)	
	CO	NO
Pd-CZ novo	175	125
Pd-CZ-900-12h	300	175 ⁽¹⁾ , 250 ⁽²⁾
Pd-CZ-900-36h	280	175 ⁽¹⁾ , 240 ⁽²⁾
Pd-CZ-1200-12h	*	*

(1) Primeira temperatura de *lightoff* e (2) Segunda temperatura de *lightoff*. *não se alcançou T_{50} nem T_{20}

Considerando o estudo de Granger et al. (2005) sobre a influência de adição de cério no comportamento cinético de catalisadores Pt-Rh- Al_2O_3 , o mecanismo de reação da redução do NO se baseia na reatividade do oxigênio da céria nas vizinhanças das partículas metálicas. Segundo os autores, a formação de vacâncias aniônicas origina sítios ativos que podem potencialmente dissociar o NO. Assim, a melhor atividade após a inserção do metal pode ser explicada segundo o mecanismo:



onde “V” significa vacâncias aniônicas e “O” espécies oxigênio reativas.

Diferente do sugerido por Wang et al. (2008) que propõe a formação de N_2O pela interação de duas moléculas de NO adsorvido em um único sítio, Granger et al. (2005) propõe a união de uma molécula de NO adsorvido com um nitrogênio dissociado. Considerando que nesse último caso os catalisadores têm Pd que promove a dissociação do NO, existe coerência entre os mecanismos, pois, sem metal nobre é menor a formação de sítios de dissociação e a formação de N_2O deve se basear em interações de moléculas adsorvidas.

Analisando a formação dos produtos gerados, presentes na Figura 44, se apenas N_2 fosse obtido, as curvas de conversão do CO e do NO deveriam ser similares uma vez que a reação é equimolar (eq. 40), como observado para os catalisadores envolvendo apenas o suporte CZ, onde as curvas foram semelhantes principalmente para altas temperaturas (Figuras 37 e 38). No entanto, neste caso (Figuras 42 e 43) elas diferem consideravelmente uma vez que se geraram dois produtos em proporções significativas, o N_2 e o N_2O , como observado analisando-se as curvas da Figura 44.

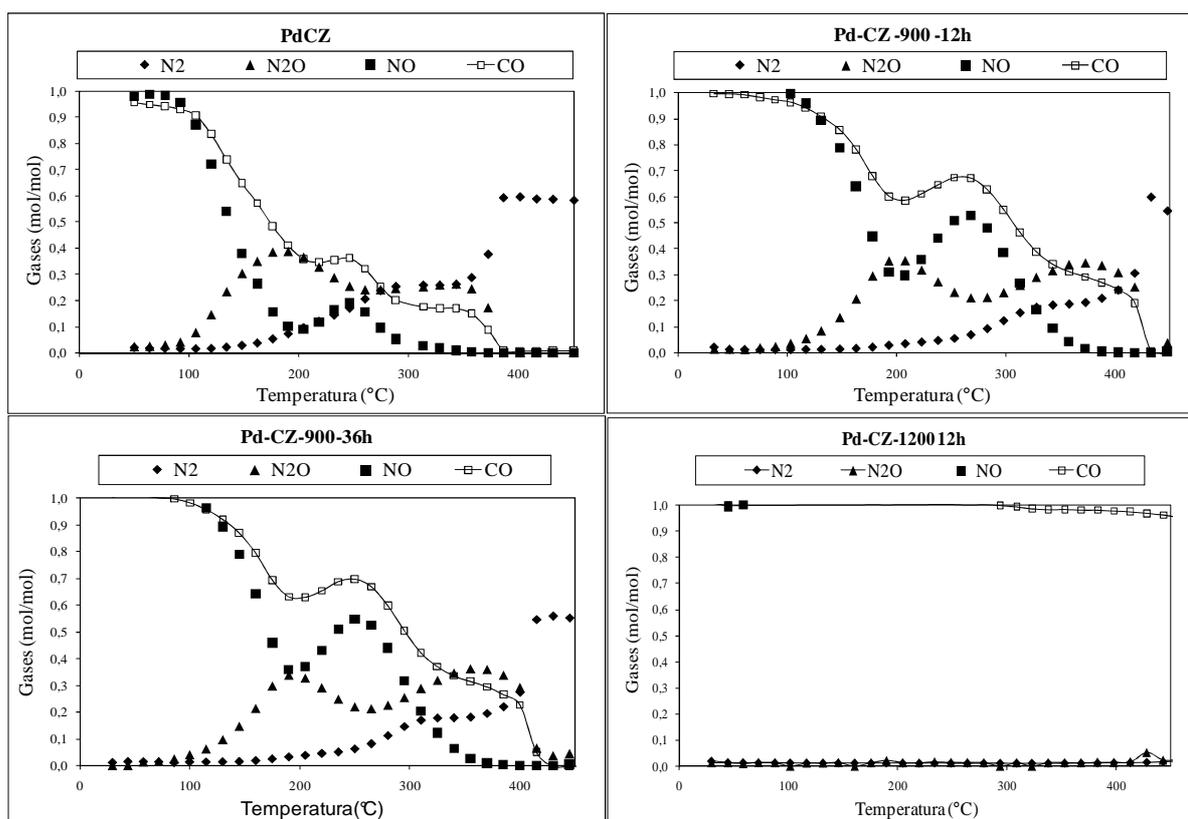


Figura 44. Evolução de CO, NO, N_2O e N_2 para o catalisador Pd-CZ envelhecido em condições estequiométricas a 900°C e 1200°C.

Nota-se assim que a presença de Pd promoveu a formação de N_2O . A referida reação passa a ocorrer preferencialmente a baixas temperaturas. No catalisador Pd-CZ novo ela está presente na faixa de temperatura entre 100 e 400°C , em proporções superiores à de N_2 ao menos até 300°C . Com o envelhecimento pode-se observar um ligeiro deslocamento dessa faixa para temperaturas mais elevadas.

Fornasiero et al. (1998) estudaram a redução do NO pelo CO catalisada por Rh/CeO₂-ZrO₂ submetido a pré-tratamentos redutores com o objetivo de esclarecer o papel do suporte na mudança da atividade do Rh suportado. Dois regimes cinéticos distintos que se caracterizaram por diferentes energias de ativação foram observados acima e abaixo de 227°C (500 K). Foi proposto que, abaixo dessa temperatura, a redução do NO ocorre à custa de uma oxidação concomitante dos sítios Ce³⁺. Nesse modelo, o metal suportado ativa o agente redutor favorecendo a eficiência do par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺.

O esquema a seguir (Figura 45), resume o mecanismo segundo o qual a conversão do NO ocorre à custa do par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺, enquanto o metal suportado favorece a criação de vacâncias de oxigênio pela ativação do agente redutor. O recobrimento da superfície metálica por CO interfere na dissociação do NO que foi indicado como uma das etapas limitante do processo, com o NO se reduzindo abaixo de 250°C . Acima dessa temperatura, a redução do NO que ocupa as vacâncias de oxigênio superficiais é rápida devido à elevada labilidade dos oxigênios superficiais gerando N_2 .

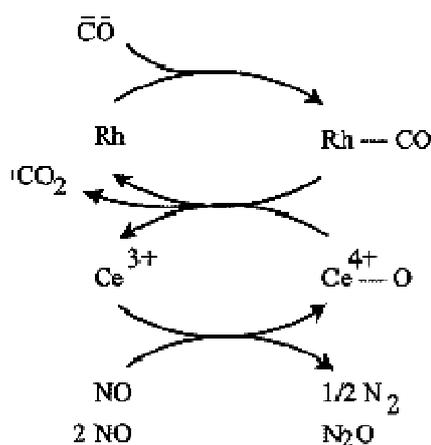


Figura 45. Esquema de redução do NO como consequência do ciclo redox Ce³⁺/Ce⁴⁺. (FORNASIERO, 1998).

Nesse sentido Cho (1994) que estudou o mecanismo da redução do NO pelo CO em catalisadores de ródio suportados em alumina, céria e céria modificada, concluiu que a supressão da seletividade a N₂O em altas temperaturas deve-se à rápida reação entre N₂O e CO logo após a formação de N₂O.

De acordo com essas observações, e analisando a formação dos produtos obtidos nesta dissertação, observa-se que existem diferenças uma vez que neste caso a formação de N₂O não se restringe à etapa inicial, ela se repete gerando dois picos nítidos de N₂O. No caso específico deste trabalho, tendo em conta que ocorreu formação de N₂O também nos catalisadores de CZ (sem metal nobre) propõe-se que, inicialmente, CO seja adsorvido na superfície dos catalisadores interagindo com o óxido de cério parcialmente reduzido nas proximidades das partículas de paládio, segundo o mecanismo proposto por Granger et al. (2005). A partir de 100°C inicia-se a oxidação do CO com a formação de CO₂ e a geração de vacâncias de oxigênio que serão ocupadas pelo NO formando inicialmente N₂O. Essa etapa passa por um máximo ao redor de 200°C e começa a declinar provavelmente porque com o aumento da temperatura há aumento da labilidade dos oxigênios superficiais que criam mais vacâncias aniônicas que são ativas na dissociação do NO, favorecendo a formação de N₂. Em seguida, constata-se um novo aumento na formação de N₂O, propondo-se que agora este seja resultante dos sítios presentes no suporte, com o CO interagindo com os defeitos estruturais que caracterizam o CZ, formando CO₂ e gerando os sítios que são ocupados pelo NO formando N₂O. Inicialmente, essa formação de N₂O provavelmente ocorre segundo o mecanismo proposto por Wang et al (2008) onde duas moléculas de NO se adsorvem em um único sítio, não ocorrendo a dissociação do NO, ao menos a baixas temperaturas. A confirmação dessa proposta de mecanismo precisa ser futuramente corroborada por novos ensaios de caracterização *in situ*.

Assim, essa proposta de mecanismo não está de acordo com o sugerido nos estudos de Granger et al. (2005) no qual o suporte de céria participaria gerando N₂O a baixa temperatura (< 300°C). Segundo os autores, em temperaturas mais elevadas, apenas o metal atuaria e seria o principal responsável pelo aumento da seletividade a N₂. Como comentado, a opção por esse novo mecanismo se justifica pelo fato de, nos testes catalíticos envolvendo o suporte CZ, observa-se a conversão de NO a partir de 300°C.

Finalmente, considerando o aspecto nocivo do N_2O na atmosfera, uma vez que se trata de um gás do efeito estufa 300 vezes mais ativo que o CO_2 , deve-se analisar com critério a formação desse composto.

IV.2.3. A série Pd-CZ-LaAl

Antes da apresentação dos resultados é importante comentar que os catalisadores Pd-CZ-LaAl devem ser analisados considerando-se o fato de possuírem a metade do teor de paládio presente na série Pd-CZ, já que foram preparados através de uma mistura física entre Pd-CZ e LaAl, na proporção de 50% (m/m).

A Figura 46 apresenta as curvas de *lightoff* para a conversão de CO na mistura MPP1. As temperaturas de *lightoff* seguem a seguinte ordem: Pd-CZ-LaAl-900-36h < Pd-CZ-LaAl < Pd-CZ-LaAl-1200-12h.

Observa-se que para as amostras Pd-CZ-LaAl e Pd-CZ-LaAl-900-36h ($T_{lightoff} \approx 155$ e $140^\circ C$, respectivamente) os resultados estão próximos dos obtidos para o Pd-CZ, Pd-CZ-900-12h e Pd-CZ-900-36h ($T_{lightoff} \approx 130^\circ C$). Salienta-se que o catalisador Pd-CZ-LaAl-900-36h apresentou um desempenho melhor que o novo o que indica um certo efeito de ativação térmica para este catalisador na conversão de CO, como observado no caso do CZ-900-36. Já o envelhecimento a $1200^\circ C$ não desativou por completo o catalisador como ocorreu com o Pd-CZ-1200-12h, ao contrário, mostrou-se mais próximo do comportamento do suporte CZ, com 100% de conversão alcançada em temperatura ligeiramente superior a $300^\circ C$. Aparentemente, a presença da alumina dopada com La estabilizou o sistema, minimizando a sinterização do paládio, mostrando a contribuição do suporte CZ. Essa hipótese tem como ponto a favor o resultado de RTP onde se constatou certa redutibilidade do Pd-CZ-LaAl-1200-12h, que ainda mantém uma área específica de $10 \text{ m}^2/\text{g}$, em contraposição ao observado para o catalisador Pd-CZ-1200-12h que praticamente não consumiu hidrogênio, ou seja, não se reduziu.

Nesse sentido, vários trabalhos confirmam que a presença de alumina aumenta a estabilidade térmica do sistema. Morikawa et al. (2008) mostraram que para o sistema Pt-ACZ, onde ACZ é preparado por coprecipitação de precursores de Al_2O_3 , CeO_2 e ZrO_2 na proporção molar 1:1:1, a alumina funciona como uma barreira à difusão, minimizando a

sinterização das partículas de Pt. Segundo Guo et al. (2007), a presença de lantânio, além de também conferir uma maior estabilidade térmica, inibe a redução do PdO aumentando a mobilidade do oxigênio na interface entre o cério e o lantânio.

Nota-se ainda que em Pd-CZ-LaAl-1200-12h também foi identificada a ocorrência de segregação de fases como também observado para o CZ e o Pd-CZ nas mesmas condições.

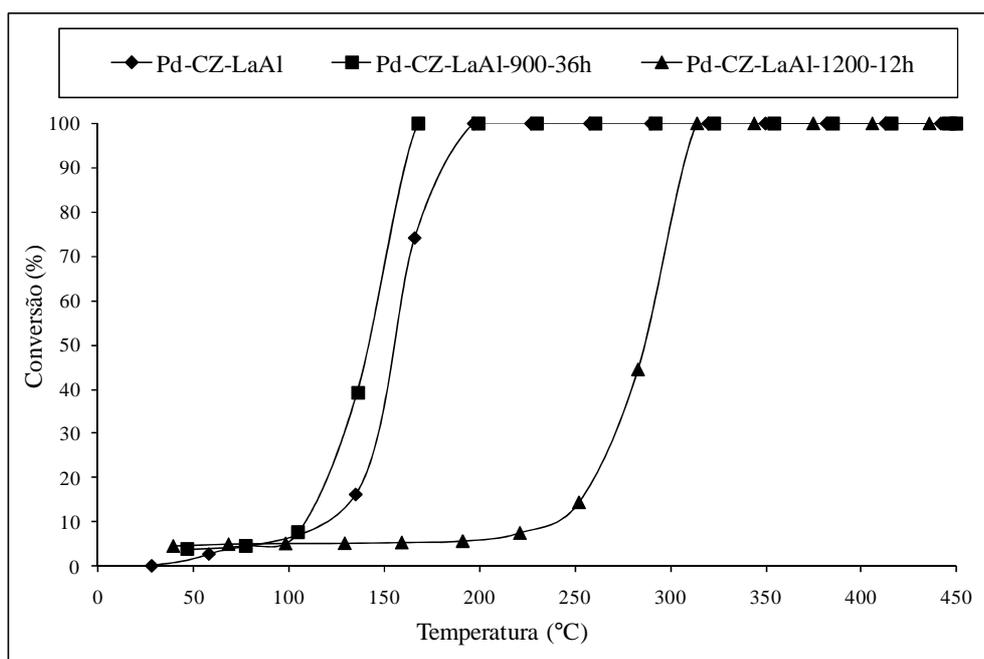


Figura 46. Curvas de *lightoff* para a oxidação do CO usando a mistura MPP1.

A Figura 47 apresenta as curvas de *lightoff* para a conversão de propano na mistura MPP1. Nota-se que as conversões são significativamente menores que as observadas para os catalisadores Pd-CZ-900-12h e Pd-CZ-900-36h. Isso pode ser explicado pelo menor teor de paládio nas amostras. No entanto, vale ressaltar que também se observou uma tendência a ativação do sistema com o envelhecimento térmico, mesmo para a amostra Pd-CZ-LaAl-1200-12h. Assim, a questão do tamanho do cristalito metálico parece também se aplicar nessa situação apesar de, neste caso, se ter o sistema mais estabilizado pela presença de LaAl que, a princípio, minimiza o crescimento das partículas. Os resultados de DRX, no entanto, também indicam indícios de uma fase cristalina de PdO na amostra calcinada a 1200°C.

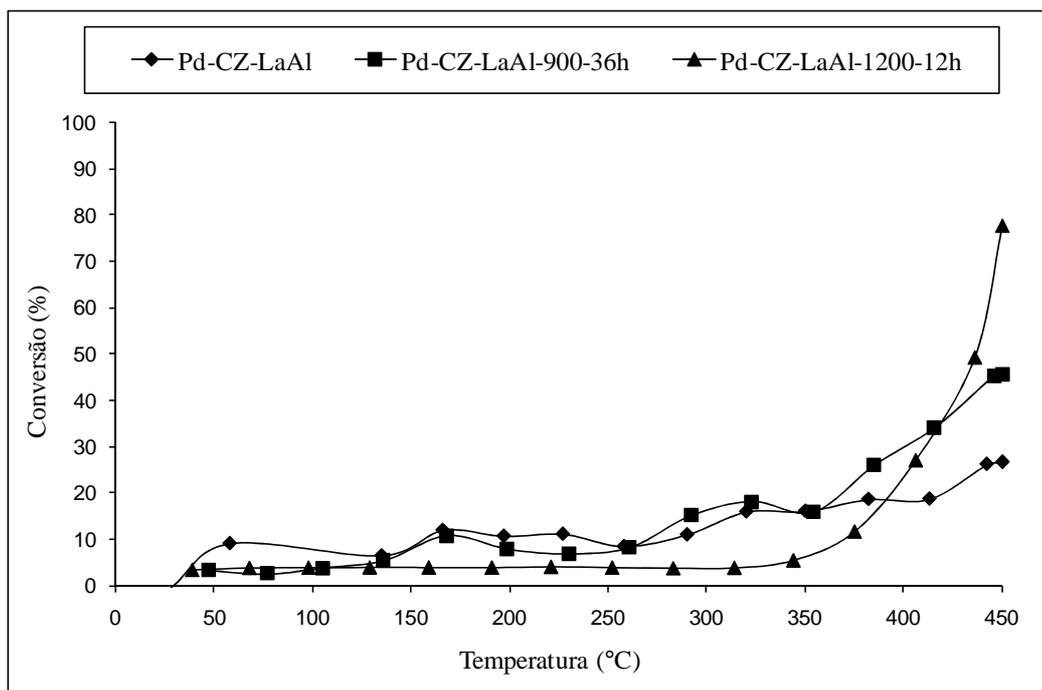


Figura 47. Curvas de *lightoff* para a oxidação do propano usando a mistura MPP1.

Na tabela 15 podemos observar as temperaturas de *lightoff* para a conversão, de CO e C₃H₈, da série Pd-CZ-LaAl utilizando-se a mistura MPP1.

Tabela 15. Temperaturas de *lightoff* (T₅₀) para a série Pd-CZ-LaAl durante teste catalítico com a mistura MPP1.

Amostra	Temperatura de <i>lightoff</i> (°C)	
	CO	C ₃ H ₈
Pd-CZ-LaAl novo	155	425*
Pd-CZ-LaAl -900-36h	135	365*
Pd-CZ--LaAl 1200-12h	280	440

* T₂₀ (temperatura na qual se atinge 20% de conversão)

A Figura 48 apresenta as curvas de *lightoff* para a conversão de CO em presença de NO. As temperaturas de *lightoff* seguem a seguinte ordem: Pd-CZ-LaAl < Pd-CZ-LaAl-900-36h.

Observa-se que as curvas da Figura 48 são semelhantes às obtidas para os catalisadores Pd-CZ, mas alguns aspectos ficam claros: a temperatura de *lightoff* do Pd-CZ-LaAl novo é ligeiramente menor do que no Pd-CZ novo, e a do Pd-CZ-LaAl-900-36h coincide com as dos Pd-CZ-900, apesar destes apresentarem o dobro de metal nobre. Além disso, entre Pd-CZ-LaAl-1200-12h e Pd-CZ-1200-12h, o primeiro apresentou conversões a 500°C próximas a 40%, enquanto para o segundo ela ficou ao redor de 10%. A explicação provavelmente está na área específica que é significativamente maior para as amostras contendo alumina, e na maior estabilidade térmica conferida ao sistema pela adição da alumina estabilizada por lantânio. Assim, a minimização da queda na área específica do catalisador, da possível aglomeração das partículas de metal nobre levando ao decréscimo da dispersão metálica, do encapsulamento das partículas de Pd ou ainda de possíveis interações metal-suporte, que naturalmente se verifica após envelhecimento a 1200°C, reflete positivamente no desempenho do catalisador na reação de oxidação do CO em presença de NO.

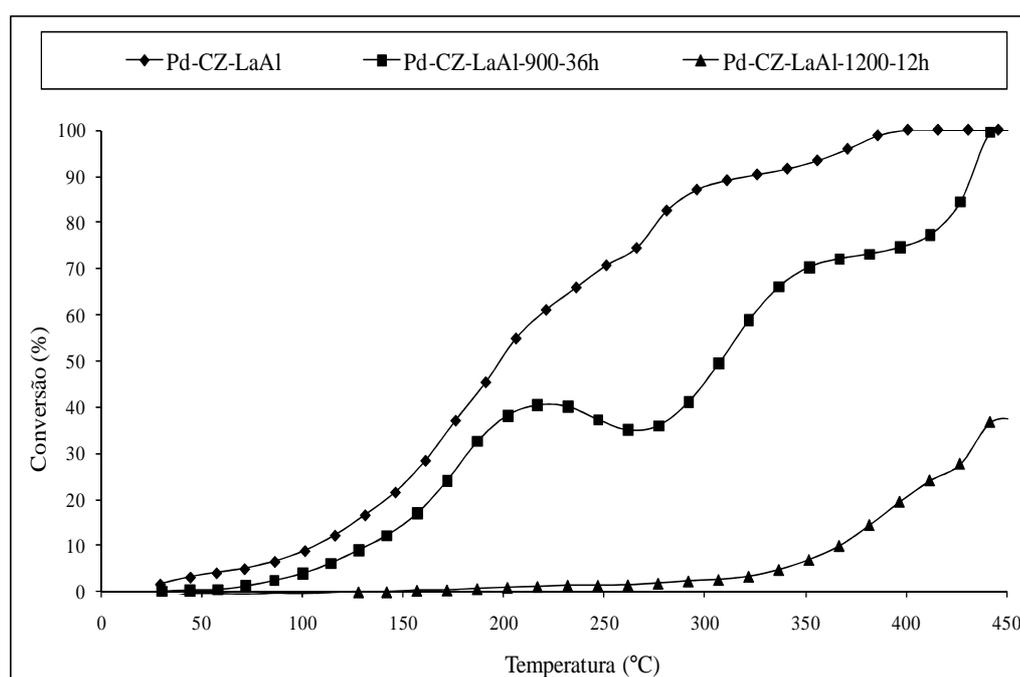


Figura 48. Curvas de *lightoff* para a oxidação do CO usando a mistura MPP.

A Figura 49 apresenta as curvas de *lightoff* para a conversão de NO em presença de CO. As temperaturas de *lightoff* seguem a seguinte ordem: Pd-CZ-LaAl < Pd-CZ-LaAl-900-36h.

O envelhecimento térmico dos catalisadores promoveu o esperado, ou seja, quanto mais drástico o envelhecimento térmico menor a conversão na oxidação do NO da amostra. Como discutido anteriormente, a conversão do NO tem uma estreita relação com a área específica do catalisador, provavelmente porque o metal está mais disperso e mais sítios para a dissociação do NO são gerados.

Assim, nota-se que as curvas da Figura 48 são semelhantes às obtidas para os catalisadores Pd-CZ, com exceção da amostra Pd-CZ-LaAl-1200-12h que se mostrou mais ativa, provavelmente porque apresenta uma área específica razoável, estabilizada pela alumina dopada com lantânio.

A Figura 50 apresenta as curvas referentes CO, NO, N₂O e N₂ para o catalisador Pd-CZ-LaAl envelhecido em condições estequiométricas a 900°C e 1200°C. Nota-se que a presença de alumina não alterou significativamente os resultados de seletividade, mais uma vez indicando a intensa formação de N₂O entre 100 e 400°C.

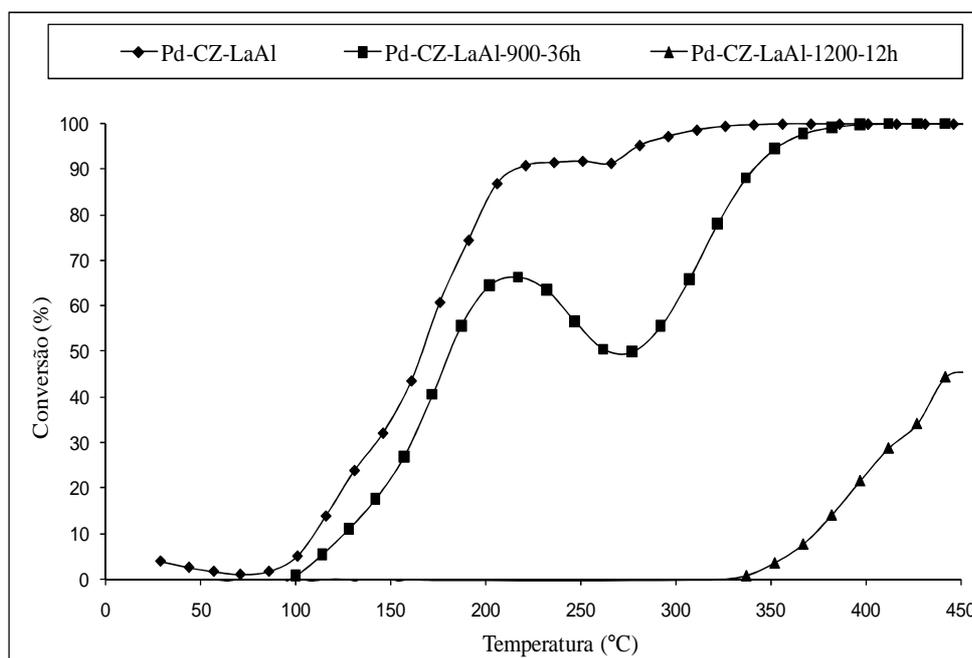


Figura 49. Curvas de *lightoff* para a redução do NO usando a mistura MPP1.

Na tabela 16 podemos observar as temperaturas de *lightoff* para a conversão, de CO e C_{NO}, da série Pd-CZ-LaAl utilizando-se a mistura MPP.

Tabela 16. Temperaturas de *lightoff* (T_{50}) para a série Pd-CZ-LaAl durante teste catalítico com a mistura MPP.

Amostra	Temperatura de <i>lightoff</i> (°C)	
	CO	NO
Pd-CZ-LaAl novo	190	160
Pd-CZ-LaAl -900-36h	310	170
Pd-CZ--LaAl 1200-12h	400*	395*

* T_{20} (temperatura na qual se atinge 20% de conversão)

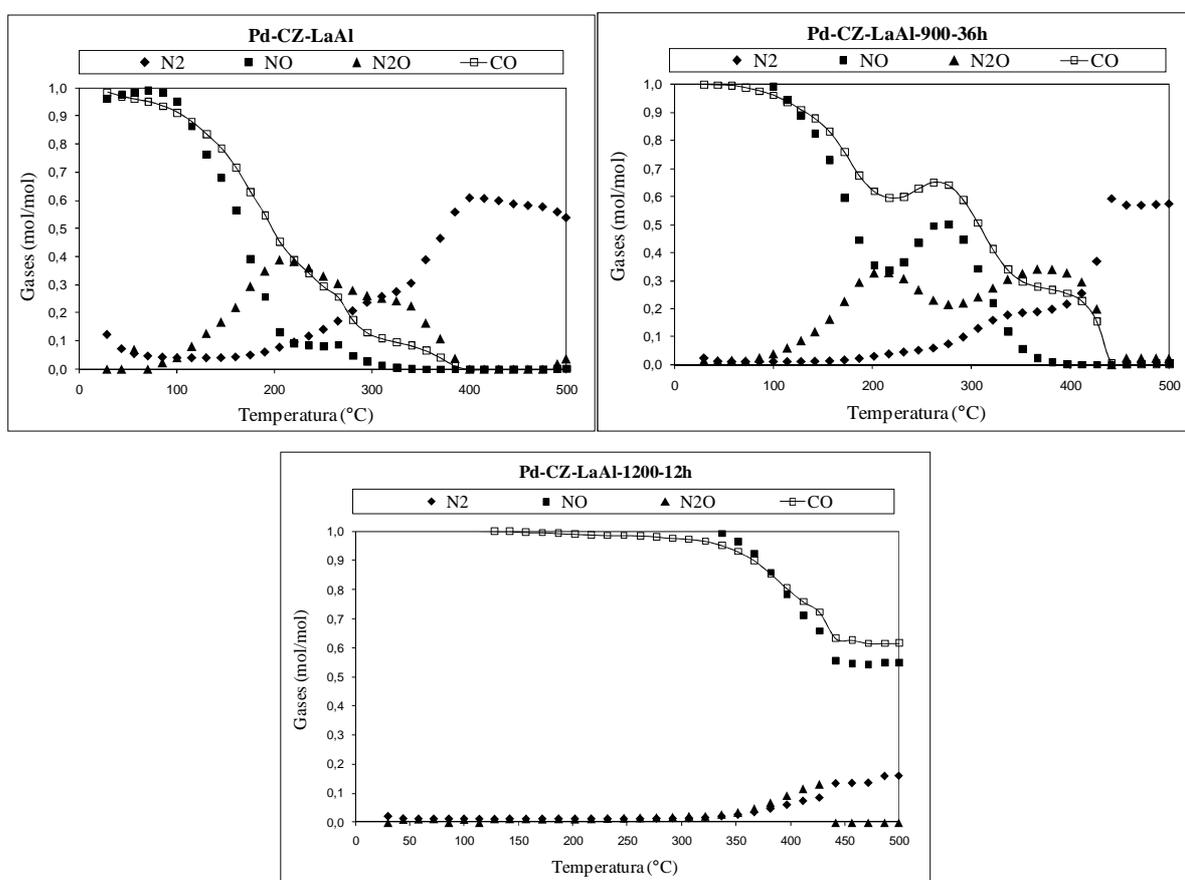


Figura 50. Evolução de CO, NO, N₂O e N₂ para o catalisador Pd-CZ-LaAl envelhecido em condições estequiométricas a 900°C e 1200°C.

A Tabela 17 mostra de forma sucinta as temperaturas de *lightoff* para todos catalisadores da tese:

Tabela 17. Temperatura de *lightoff* (T_{50}) para os catalisadores CZ, Pd-CZ e Pd-CZ-LaAl. Novos e envelhecidos; para as conversões simultâneas de CO e C₃H₈ e CO e NO.

Tratamento	Temperatura de <i>lightoff</i> (°C)											
	CZ				Pd-CZ				Pd-CA-LaAl			
	CO	C ₃ H ₈	CO	NO	CO	C ₃ H ₈	CO	NO	CO	C ₃ H ₈	CO	NO
Nova	405	*	480	500	140	*	175	125	155	*	190	160
900°C por 12h	445	*	*	*	140	300	300	175 ⁽¹⁾ 250 ⁽²⁾	-	-	-	-
900°C por 36h	325	*	430	410	140	300	280	175 ⁽¹⁾ 240 ⁽²⁾	135	*	310	170
1200°C por 12h	355	*	*	*	*	*	*	*	280	440	*	*
1200°C por 36h	405	*	*	*	-	-	-	-	-	-	-	-

*não detectado. (1) Primeira temperatura de *lightoff*, (2) Segunda temperatura de *lightoff* e (-) Os catalisadores não foram preparados em tais condições térmicas.

V. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho estudou-se a influência do envelhecimento térmico nas propriedades dos componentes do catalisador automotivo à base de paládio. Assim, os resultados de área específica BET, volume e diâmetro de poros, difração de raios X, análise térmica e RTP foram analisados para cada sistema, discutindo-se os principais efeitos físico-químicos observados pela degradação térmica.

Como comentado na revisão bibliográfica, vários artigos abordaram esse assunto tratando-o com foco na sinterização e encapsulamento do metal, na interação metal suporte, no efeito no óxido misto, no efeito na alumina, etc. Neste trabalho, além de um estudo sobre o efeito do envelhecimento térmico nesses compostos, foi proposta uma forma diferente de preparo, que consistiu em impregnar metal apenas no óxido misto de cério e zircônio e realizar uma mistura física com uma alumina estabilizada por lantânio. Explica-se essa opção uma vez que o cério do óxido misto impregnado sobre a alumina pode interagir com o suporte formando aluminato de cério que, apesar de eventualmente estabilizar a alumina, perde sua função precípua que é a de estocagem de oxigênio. Além disso, o paládio no CZ promove a formação de sítios ativos importantes para as reações de oxidação, porém não observados quando presente na alumina.

O estudo foi iniciado a partir da alumina considerando a importância da mesma como suporte catalítico. A ênfase foi verificar o efeito do lantânio na estabilidade térmica da γ -alumina. Os resultados mostraram que a presença de lantânio nas propriedades texturais e estruturais do catalisador só são significativas após envelhecimentos em altas temperaturas (1200°C). Nesse caso, ficou claro que o lantânio impediu a conversão total de γ - para α -Al₂O₃, como o observado para a alumina envelhecida a 1200°C por 12 h. Uma possível explicação estaria associada à formação de aluminato de lantânio na superfície da alumina, estabilizando-a termicamente. Os resultados de DRX mostram indícios de formação dessa fase.

Comparado ao óxido de cério, o óxido misto de cério e zircônio apresenta maior capacidade de estocagem de oxigênio e resistência ao envelhecimento térmico, sendo que um melhor compromisso entre ambos os efeitos é alcançado para razões atômicas Ce:Zr próximas da unidade (FERNANDEZ-GARCIA et al., 2000). Dessa forma, preparou-se um óxido misto com cério e zircônio (CZ) em quantidades equimolares. Os resultados

mostraram que o envelhecimento térmico, apesar de em menor escala comparado ao CeO_2 , afeta significativamente as propriedades texturais e estruturais, confirmando o que já está bem relatado na literatura. O CZ suportou o envelhecimento a 900°C por 12 e 36 h sem alterações estruturais visíveis por DRX, o que não ocorreu após o envelhecimento térmico a 1200°C . Nesse caso, independente do tempo de envelhecimento, foi constatada uma segregação de fases com a formação de, ao menos, dois óxidos mistos: um rico em cério e um rico em zircônio. Esse fenômeno também foi identificado nos ensaios de análise térmica. Com relação às propriedades oxirredutoras, observou-se que o envelhecimento térmico de 900°C a 36 h promoveu a redutibilidade do CZ. O mesmo foi observado para as amostras calcinadas a 1200°C . Aparentemente, as mudanças estruturais que se processaram nas amostras pelo efeito da temperatura contribuíram para isso. Os resultados de teste catalítico refletem esse desempenho, observando-se uma melhora significativa na reação de oxidação do CO e na reação de redução do NO pelo CO.

Com a introdução do metal nobre todas as reações foram promovidas, mas nota-se que o envelhecimento térmico é muito mais destrutivo nesses sistemas, com a amostra submetida a 1200°C por 12h perdendo totalmente sua atividade nas reações de oxidação do CO e do propano, e na redução do NO.

Apesar de se realizar uma mera mistura física entre Pd-CZ e LaAl seguida de calcinação a 500°C , os catalisadores dessa série mostraram que o sistema LaAl confere um aumento na estabilidade térmica do sistema, aparentemente estabilizando o metal nobre, o que foi principalmente observado nas amostras envelhecidas a 1200°C . Com isso, praticamente não se observam variações significativas entre a série Pd-CZ e a Pd-CZ-LaAl, apesar desta última apresentar 50% menos de metal nobre. A exceção foi a reação de oxidação do propano que, como esperado, depende fortemente do metal para ocorrer.

VI. CONCLUSÕES

Através deste estudo pode-se concluir que:

1. A alumina é estabilizada termicamente usando-se 1,9 % (m/m) de lantânio. Esse efeito é principalmente observado para temperaturas elevadas, ao redor de 1200°C.
2. O envelhecimento térmico promove a redutibilidade do sistema CZ e esse fato aparentemente justifica o melhor desempenho do mesmo após envelhecimento térmico para a reação de oxidação do CO.
3. A impregnação de paládio no CZ gerando o sistema Pd-CZ mostrou que esse catalisador é ativo nas reações de oxidação do CO, redução do propano e redução de NO, no entanto é sensível ao envelhecimento térmico. Temperaturas de envelhecimento ao redor de 1200°C por 12 h de exposição desativou completamente o catalisador.
4. A presença de alumina estabilizada por lantânio no catalisador Pd-CZ-LaAl confere ao mesmo um aumento na estabilidade térmica, o que foi principalmente observado nas amostras envelhecidas a 1200°C.
5. A metodologia de preparo do catalisador na qual o metal nobre é suportado apenas no óxido misto de cério e zircônio, a alumina é estabilizada pelo lantânio e uma mistura física desses sistemas gera o catalisador final (Pd-CZ-LaAl) mostrou ser efetiva: o catalisador é ativo sob temperaturas elevadas e o teor de metal nobre pode ser reduzido ao menos pela metade quando alumina estabilizada é introduzida no sistema, no que se refere às reações de oxidação do CO e redução do NO.

VII. SUGESTÃO DE NOVOS TRABALHOS

1. Estudar detalhadamente a reação entre o CO e o NO analisando, em profundidade, o mecanismo reacional;
2. Estudar catalisadores a base de Pd e Rh visando avaliar a contribuição do ródio na reação de redução do NO pelo CO, analisando sua influência na formação do produto N₂O;
3. Estudar mais detalhadamente o efeito do tamanho da partícula metálica para a conversão dos três principais poluentes contidos nas emissões automotivas: CO, hidrocarbonetos não convertidos e NO_x.
4. Estudar novas formulações de catalisadores para a redução de NO_x, comparando-se o desempenho das conversões catalíticas dos catalisadores modelo com o desempenho de catalisadores comerciais. Caso os catalisadores modelo forneçam melhor desempenho do que os catalisadores comerciais; estudar o custo benefício calculando o custo total para a sintetização do catalisador final caso fosse produzido industrialmente.
5. Estudar catalisadores de controle de emissão de CO, HC's e NO_x com ênfase em emissões de plantas industriais.

REFERÊNCIAS

ANEGGI, E.; BOARO, M.; LEINTENBURG, C.; DOLCETTI, G.; TROVARELLI, A. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. *Journal and Alloys and Compounds* 408-412 (2006) 1096-1102.

BARRERA, A.; VINIEGRA, M.; BOSH, P.; LARA, V. H.; FUENTES, S. Pd/Al₂O₃-La₂O₃ catalysts prepared by sol-gel: characterization and catalytic activity in the NO reduction by H₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 34 (2001) 97-111.

BARRERA, A.; FUENTES, S.; VINIEGRA, M.; AVALOS-BORJA, M.; BOGDANCHIKOVA, N.; CAMPA-MOLINA, J. Structural properties of Al₂O₃-La₂O₃ binary oxides prepared by sol-gel. *Materials Research* 42 (2007) 640-648.

BEKYAROVA, E.; FORNASIERO, P.; KASPAR, J.; GRAZIANE, M. CO oxidation on Pd/CeO₂-ZrO₂ catalysts. *Catalysis Today* 45 (1998) 179-183.

BEDRANE, S.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Towards the comprehension of oxygen storage processes on model three-way catalysts. *Catalysis Today* 73 (2002) 233-238.

BIGGERSON, H.; BOUTONNET, M.; JARAS, S.; ERICSSON, L. Deactivation and regeneration of spent three-way automotive exhaust gas catalysts (TWC). *Topics in Catalysis* 30-31 (2004).

BOARO, M.; VICARIO, M.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G.; TROVARELLI, A. The use of temperature-programmed and dynamic/transient methods in catalysis: characterization of ceria-based, model three-way catalysts. *Catalysis Today* 77 (2003) 407-417.

BOZO, C.; GAILLARD, F.; GUILHAUME, N. Characterization of ceria-zirconia solid solutions after hydrothermal ageing. *Applied Catalysis A: General*. 220 (2001) 69-77.

BURCH, R.; CRITTLE, D.J.; HAYES, M.J. C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts. *Catalysis Today* 47 (1999) 229-234.

CHO, B. K. Mechanistic Importance of Intermediate N₂O + CO Reaction in Overall NO + CO Reaction System II. Further Analysis and Experimental Observations. *Journal of Catalysis* 148 (1994) 697-708.

CHOUHDARY, T. V.; BANERJEE, S.; CHOUHDARY, V. R. Catalysts for combustion of methane and lower alkanes. *Applied Catalysis A: General* 234 (2002) 1–23.

CHUANG, C. C.; HSIANG, H.I.; HWANG, J. S.; WANG, T. S. Synthesis and characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ powders prepared by chemical coprecipitation method. *Journal of Alloys and Compounds* 470 (2009) 387–392.

FAN, J.; WU, X.; YANG, L.; WENG, D. The SMSI between platinum and $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ mixed oxides in oxidative atmosphere. *Catalysis Today* 126 (2007) 303-312.

FERNANDES, D. M. *Estudo da influência da temperatura na desativação de catalisadores automotivos comerciais*. 2007. 153 f. Dissertação de mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; MARTINEZ-ARIAS, A.; IGLESIAS-JUEZ, A.; BELVER, C.; HUNGRIA, A. B.; CONESA, J. C.; SORIA, J. Structural characteristics and redox behaviour of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ supports. *Journal of Catalysis* 194 (2000) 385-392.

FERRANDON, M.; MAWDSLEY, J.; KRAUSE, T. Effect of temperature, steam-to-carbon ratio, and alkali metal additives on improving the sulfur tolerance of a Rh/La- Al_2O_3 catalyst reforming gasoline for fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General* 342 (2008) 69-77.

FORNASIERO, P.; MONTE, R. Di; RAO, R.; KASPAR, J.; MERIANE, S.; TROVARELLI, A.; GRAZIANI, M. Rh-Loaded $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solutions as highly efficient oxygen exchangers: Dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural properties. *Journal of Catalysis* 151 (1995) 168-177.

FORNASIERO, P.; BALDUCCI, G.; MONTE, R. Di.; KASPAR, J.; SERGO, V.; GUBITOSA, G.; FERRERO, A.; GRAZIANE, M. Modification of the redox behaviour of CeO_2 induced by structural doping with ZrO_2 . *Journal of Catalysis* 164 (1996) 173-183.

FORNASIERO, P.; RAO, G. R.; KASPAR, J.; ERARIO, F. L.; GRAZIANE, M. Reduction of NO by CO over Rh/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Catalysts: Evidence for a Support-Promoted Catalytic Activity. *Journal of Catalysis* 175 (1998) 269-279.

FORNASIERO, P.; KASPAR, J.; GRAZIANE, M. Letter on the rate determining step in the reduction of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental* 22 (1999) L11-L14.

FORNASIERO, P.; KASPAR, J.; MONTINI, T.; GRAZIANE, M.; SANTO, V. D.; PSARO, R.; RECCHI, S. Interaction of molecular hydrogen with three-WAP catalyst model of Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂/Al₂O₃ type. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 204-205 (2003) 683-691.

GANDHI, H. S.; GRAHAM, G. W.; MCCABE, R. W. Automotive exhaust catalysis. *Journal of Catalysis* 216 (2003) 433-442.

GARETTO, T.F.; RINCÓN, E.; APESTEGUÍA, C. R. C.R. Deep oxidation of propane on Pt-supported catalysts: drastic turnover rate enhancement using zeolite supports. *Applied Catalysis B: Environmental* 48 (2004) 167-174.

GÉLIN, P.; PRIMET, M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a reiview. *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 1-37.

GRANADOS, M. L.; GALISTEO, F. C.; MARISCAL, R.; ALIFANTI M.; GURBANI, A.; FIERRO, J.L.G.; FERNÁNDEZ-RUÍZ, R. Modification of a three-way catalyst washcoat by aging: A study along the longitudinal axis. *Applied Surface Science* 252 (2006) 8442-8450.

GRANGER, P.; DUJARDIN, C.; PAUL, J. F.; LECLERCQ, G. An overview of kinetic and spectroscopic investigations on three-way catalysts: mechanistic aspects of the CO + NO and CO + N₂O reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 228 (2005) 241-253.

GUO, Y.; LU, G.; ZHANG, Z.; ZHANG, S.; QI, Y.; LIU, Y. Preparation of Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0,75; 0,62) solid solution and its application in Pd-only three-way catalysts. *Catalysis Today* 126 (2007) 296-302.

HORI, C. E.; PERMANA, H.; Ng, K.Y.S. ; BRENNER, A.; MORE, K.; RAHMOELLERA, K. M.; BELTONA, D. Thermal Stability of Oxygen Storage Properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system. *Applied Catalysis B: Environmental* 16 (1998) 105-117.

HUNGRÍA, A.B.; CALVINO, J.J.; ANDERSON, J.A.; MARTINEZ-ÁRIAS, A. Model bimetallic Pd-Ni automotive exhaust catalysts: Influence of thermal aging and hydrocarbon self-poisoning. *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 359-368.

HUNGRÍA, A.B.; BROWNING, N. D.; ERNI, R. P.; FERNÁNDEZ-GÁRCIA, M.; CONESA, J.C., P' REZ OMIL, J.A. ; MARTINÉZ-ÁRIAS, A. The effect of Ni in Pd-Ni/ (Ce, Zr)Ox/ Al₂O₃ catalysts used for stoichiometric CO and NO elimination. Part 2: catalytic activity and in situ spectroscopic studies. *Journal of Catalysis* 235 (2005) 251.

KASPAR, J.; FORNASIERO, P. Nanostructure materials for advanced automotive depollution catalysts. *Journal of Solid State Chemistry* 171 (2003)19-29.

KENEVEY, K.; VALDIVIESO, F.; SOUSTELLE. M.; PIJOLAT, M. Thermal stability of Pd or Pt loaded Ce_{0,68}Zr_{0,32}O₂ e Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂ catalyst materials under oxidizing conditions, *Applied Catalysis B: Environmental* 29 (2001) 93-101.

KNOZINGER, H.; RATNASAMY, P. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. *Catalysis review-Science and Engineering* 17-1 (1978) 31-70.

KOSLOV, A. I.; KIM, D. H.; YEZERETS, A.; ANDERSEN, P.; KUNG, H. K.; KUNG, M. C. Effect of Preparation Method and Redox Treatment on the Reducibility and Structure of Supported Ceria–Zirconia Mixed Oxide. *Journal of Catalysis* 209 (2002) 417–426.

KUBACHA, A.; MARTINEZ-ARIAS, A.; FERNÁNDEZ-GARCIA, M.; NEWTON, M. A. Dynamic “operando” observation of 1 wt% Pd-based TWCs: Simultaneous XAS/DRIFTS/mass spectrometry analysis of the effects of Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ loading on structure, reactivity and performance. *Catalysis Today* 145 (2009) 288-293

LASSI, U; POLVINEN, R.; KALLINEN, K.; SAVIMAKI, A. Effect of aging atmosphere on the deactivation of Pd/Rh automotive exhaust gas catalysts: catalytic activity and XPS studies. *Applied Catalysis A: General* 263 (2004) 241-248.

MARTINEZ-ÁRIAS, A; SORIA, J.; CONESA, J. C.; SEOANE, X. L.; ARCOYA, A.; CATALUNA, R. NO reaction at surface oxygen vacancies generated in cerium oxide. *J. Chem. Soc., Faraday Tran .91* (1995) 1679-1687.

MARTINS, T. S. e ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações Industriais e Biológicas. *Química Nova* 28 (2005) 111-117.

MOKHNACHUK, V., O.; SOLOIEV O., S.; KAPRAN, A.Y. Effect of rare-earth element oxides (La_2O_3 , Ce_2O_3) on the structure and physico-chemical characteristics of $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ monolithic catalysts of nitrogen oxide reduction by methane. *Catalysis Today* 119 (2007) 145-151.

MONTE, R. Di.; FORNASIERO, P.; KASPAR, J.; RUMORE, P.; GUBITOSA, G.; GRAZIANE, M. $\text{Pd}/\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ as advanced materials for three-way catalysts Part 1. Catalyst characterization, thermal stability and catalytic activity in the reduction of NO by CO. *Applied Catalysis B: Environmental* 24 (2000) 157–167.

MONTE, R. Di.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M.; PAZE, C.; GUBITOSA, G. NO reduction by CO over $\text{Pd}/\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts: in situ FT-IR studies of NO and CO adsorption. *Inorganica Chimica Acta* 334 (2002) 318-326.

MORIKAWA, A.; SUZUKI, T.; KANASAWA, T.; KIKUTA, K.; SUDA, A.; SHINJO, H. A new concept in high performance ceria–zirconia oxygen storage capacity material with Al_2O_3 as a diffusion barrier. *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008) 210–221.

MORIKAWA, A.; SUZUKI, T.; KANASAWA, T.; KIKUTA, K.; SHINJO, H. A new concept in high performance ceria-zirconia oxygen storage capacity material with Al_2O_3 as a diffusion barrier. *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008) 21-221.

NAGAI, Y.; YAMAMOTO, T.; TANAKA, T.; YOSHIDA, S.; NONAKA, T.; OKAMOTO, T.; SUDA, A.; SUGIURA, M. X-ray absorption fine structure analysis of local structure of $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ mixed oxides with the same composition ratio ($\text{Ce}/\text{Zr} = 1$). *Catalysis Today* 74 (2002) 225–234.

NEYESTANAKI, A. K., KLINGSTEDT, F.; SALMI, T.; MURZIN, D.Y. Deactivation of post-combustion catalysts, a review. *Fuel* 83 (2004) 395–408.

NIEUWENHUY, B. E. *The Surface Science Approach toward understanding Automotive exhaust conversion catalysis at the atomic level*. 2000. 69f. Tese: Leiden Institute of Chemistry, Gorlaeus Laboratories Leiden University.

OSAWA, M. Thermal stabilization of catalytic compositions for automobile exhaust treatment through rare earth modification of alumina nanoparticle support. *Journal of Alloys and Compounds* 408-412 (2005) 1090-1095.

PAGLIA, G. *Determination of the structure of γ -alumina using Empirical and First Principles Calculations combined with Supporting Experiments*. 2004. 340f. Thesis presented for the degree of doctor of philosophy of Curtin University of technology.

PAPADAKIS, V.G.; PLIANGO, C. A.; YENTEKAKIS, I. V.; VERYKIOS, X. .E.; VAYENAS, C. G. Development of high performance, Pd-based, three way catalysts. *Catalysis Today* 29 (1996) 71-75.

PECHARROMAN, C.; SOBARDOS, I.; IGLESIAS, J. E.; GONZALES-CARRENO, T.; SANZ, J. Thermal evolution of transition aluminas followed by NMR and IR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 6160-6170.

PONCELET, G.; JACOBS, P. A.; GRANGE, P.; DELMON, B. Preparation of catalysts V, scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts. *Elsevier, Amsterdam* (1991) 95-165.

PORTAL DO MEIO AMBIENTE. Disponível em <<http://www.portaldomeioambiente.org.br>> acesso em 01 de junho de 2009.

RODRIGUEZ, J.A.; WANG, X.; LIU, G.; HANSON, J. HRBEK, J.; PEDEN, C.H.F.; IGLESIAS-JUEZ, A.; FERNANDEZ-GARCIA, M. Physical and chemical properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ nanoparticles and $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2(1\ 1\ 1)$ surfaces: synchrotron-based studies. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 228 (2005) 11-19.

ROHÉ, R.; PITCHON, V. Evolution of structural properties of three-way catalysts according to the ageing procedure. *Topics in Catalysis* 16-17 (2001) 1-4.

SALASC, S.; PERRICHON, V.; PRIMET, M.; CHEVRIER, M.; MOUADDIB-MORAL, N. 2001, Measurements of Oxygen species available in Pt/Rh/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ type industrial catalysts and relationship with their three-way catalytic activity. *Topics in Catalysis* 16-17 (2001) 1-4.

SPECCHIA, S.; FINOCCHIO, E.; BUSCA, G.; PALMISANO, P., SPECCHIA, V. Surface

chemistry and reactivity of ceria–zirconia-supported palladium oxide catalysts for natural gas combustion. *Journal of Catalysis* 263 (2009) 134-145.

SHAMIN, T. The effect of oxygen storage capacity on the dynamic characteristics of an automotive catalytic converter. *Energy Conversion and Management* 49 (2008) 3292-3300.

SHINJOH, H.; TANABE, T.; SOBUKAWA, H.; SUGIURA, M. Effect of Ba addition on catalytic activity of Pt and Rh catalysts loaded on γ -alumina. *Topics in Catalysis* 16-17 (2001) 1-4.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603-619.

TAYLOR, M.; NDFOR, N.; GARCIA, T.; SOLSONA, B.; CARLEY, A. F.; TAYLOR, S. H. Deep oxidation of propane using palladium–titania catalysts modified by niobium. *Applied Catalysis A: General* 350 (2008) 63–70.

TROVARELLI, A.; ZAMAR, F. LLORCA, J.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G., KISS, J.T. Nanophase fluorite-structured CeO₂-ZrO₂ catalysts prepared by high-energy mechanical milling. *Journal of Catalysis* 169 (1997) 490.

VIDAL, H.; KASPAR, J.; PIJOLAT, M.; COLON, G.; BERNAL, S.; CORDÓN, A.; PERRICHON, V.; FALLY, F. Redox behavior of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides I. Influence of redox treatments on high surface area catalysts. *Catalysis B: Environmental* 27 (2000) 49-63.

WANG, Y.; ZHU, A.; ZHANG, Y.; AU, C. T.; YANG, X.; SHI, C. Catalytic reduction of NO by CO over NiO/CeO₂ catalyst in stoichiometric NO/CO and NO/CO/O₂ reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 141–149

WHITTINGTON, B. I.; JIANG, C. J.; TRIMM, D. L. Vehicle exhaust catalysis: I. The relative importance of catalytic oxidation, steam reforming and water-gas shift reactions. *Catalysis Today* 26 (1995) 41-45.

WU, X.; XU, X.; WENG, D. The thermal stability and catalytic performance of Ce-Zr promoted Rh-Pd/g-Al₂O₃ automotive catalysts. *Applied Surface* 221 (2004) 375–383.

WU, X.; FAN, J.; RAN, R.; WENG, D. Effect of Preparation methods on the structure and redox behaviour of platinum-ceria-zirconia catalysts. *Chemical engineering Journal* 109 (2005) 133-139.

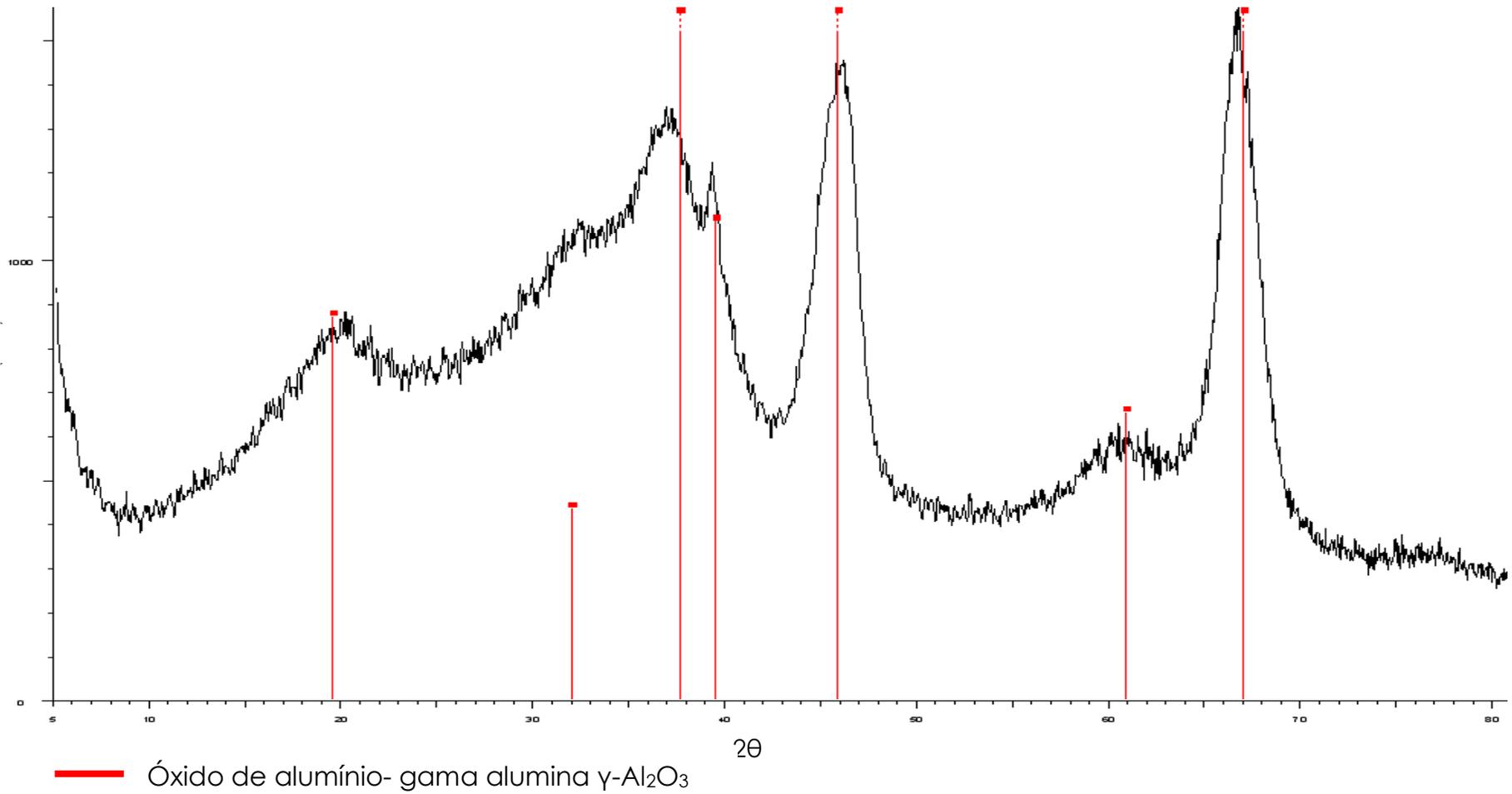
WANG, Y.; ZHU, A.; ZHANG, Y.; AU, C. T.; YANG, X.; SHI, C. Catalytic reduction of NO by CO over NiO/CeO₂ catalyst in stoichiometric NO/CO and NO/CO/O₂ reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 141–149.

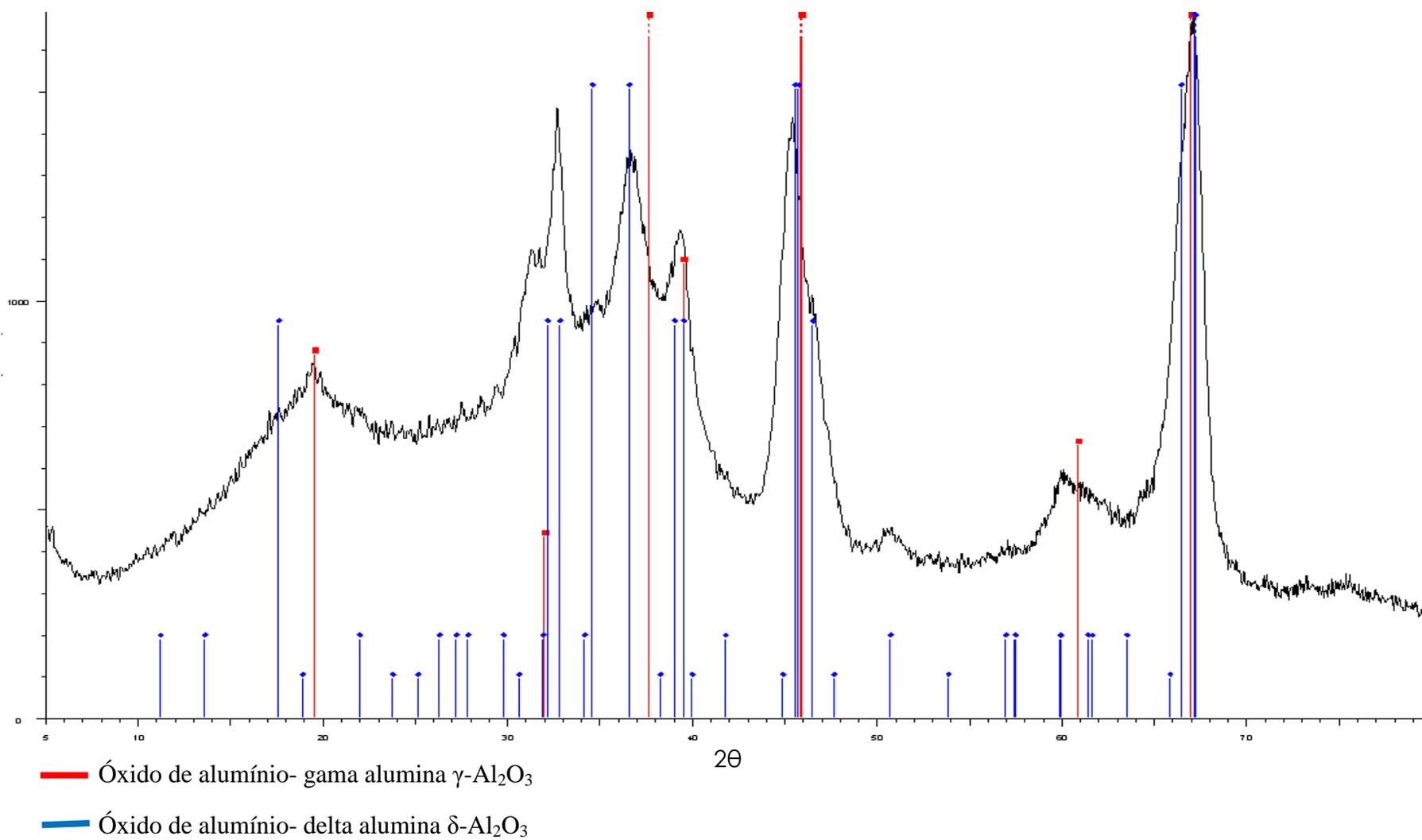
YAO, M. H.; BAIRD, R. J.; KUNZ, F. W.; HOOSTY, T. E. An XRD and TEM investigation of Structure of Alumina-Supported Ceria-Zirconia, *Journal of Catalysis* 166 (1997) 67–74.

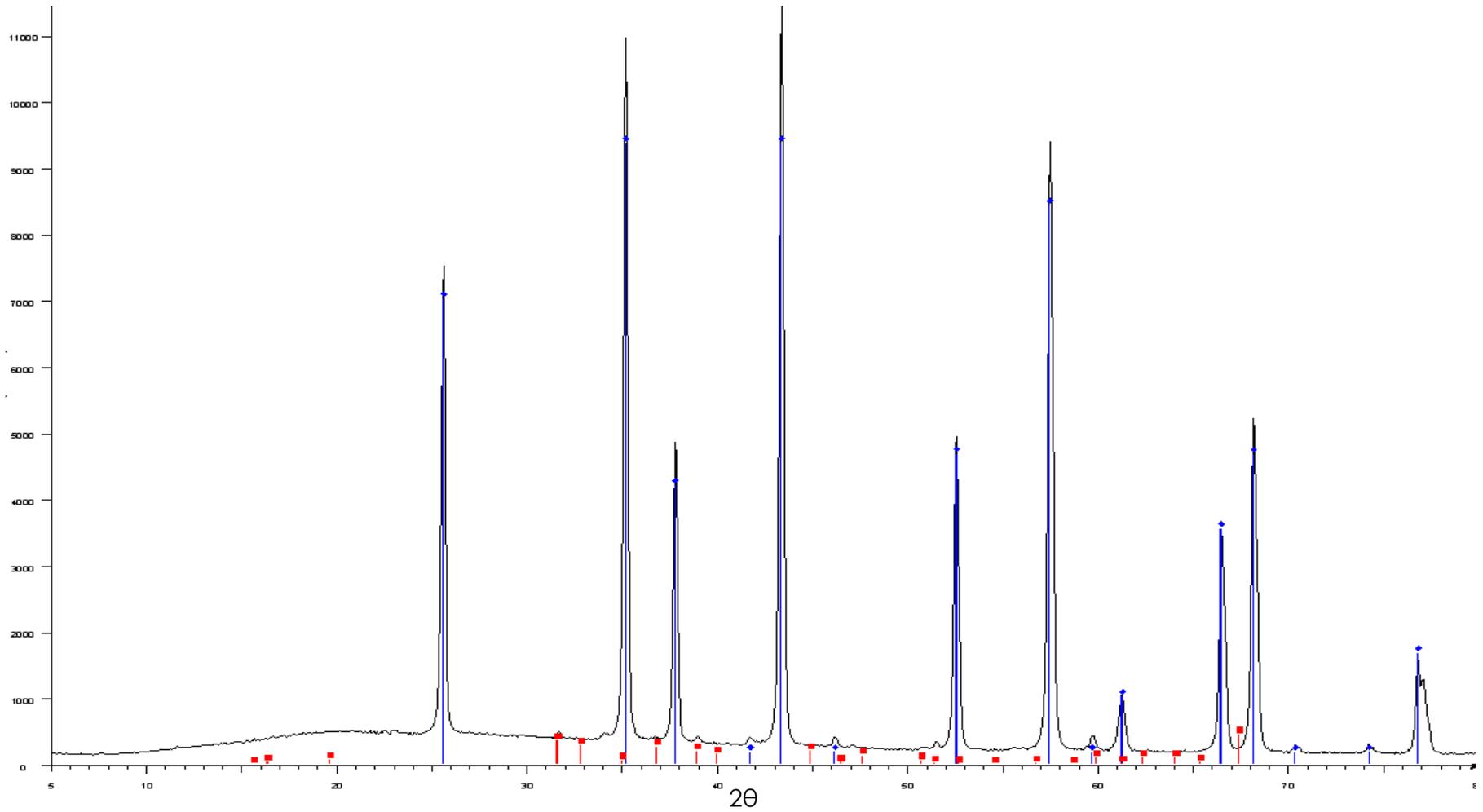
ZHOU, R. S.; SNYDER, R. L. Structure and transformation mechanisms of the η , γ e θ transition aluminas. *Acta Crystallographica* B47 (1991) 617-630.

APÊNDICES

Os apêndices de A a S se referem às classificações dos picos dos difratogramas dos suportes e catalisadores que foram objeto do presente estudo. A classificação dos picos foi realizada no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), utilizando-se o *software XDR Evaluation Program (EVA)*.

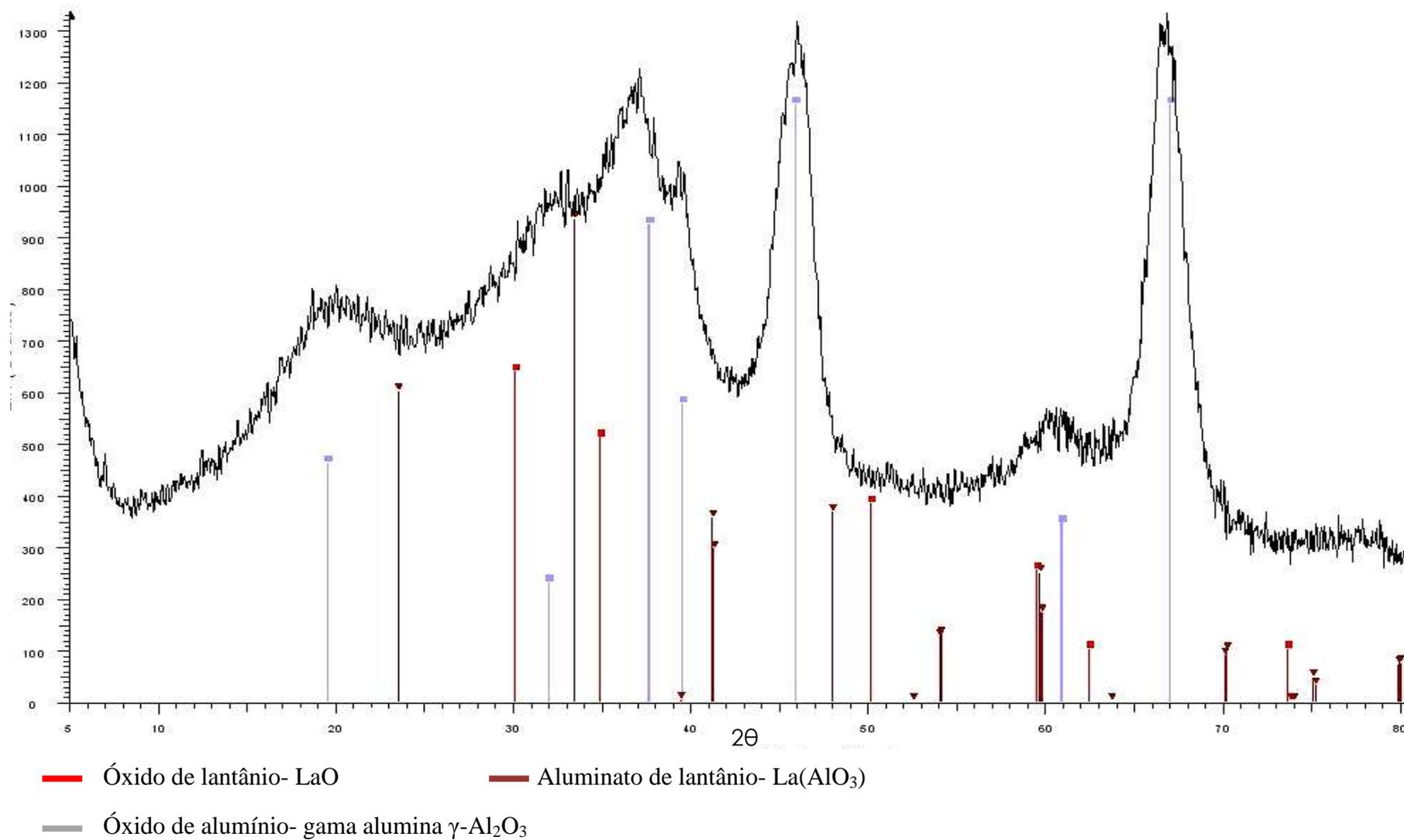
APÊNDICE A- Difratoograma da alumina nova Al_2O_3 

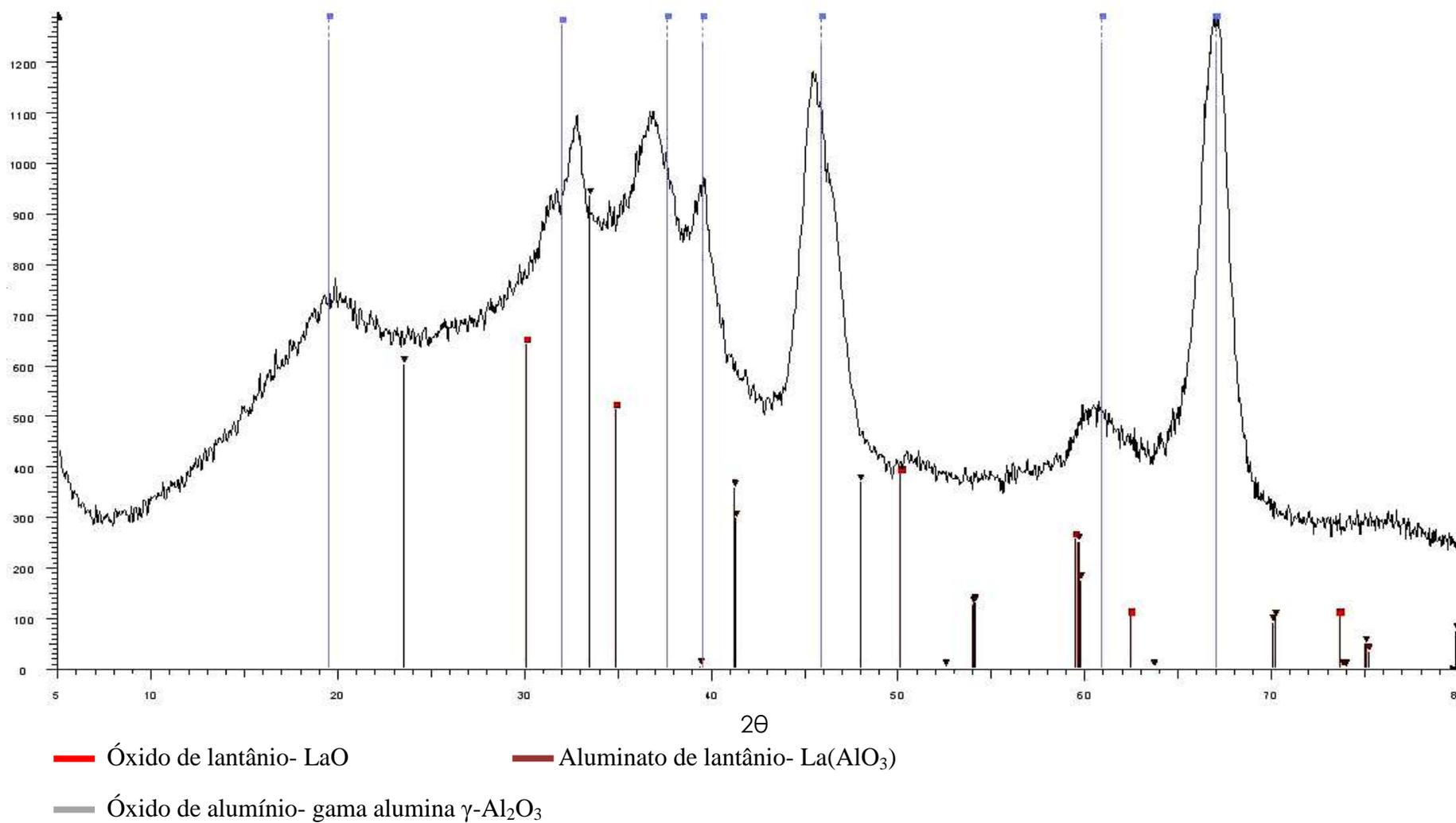
APÊNDICE B- Difratoograma da alumina envelhecida a 900°C por 12h: Al₂O₃-900-12h

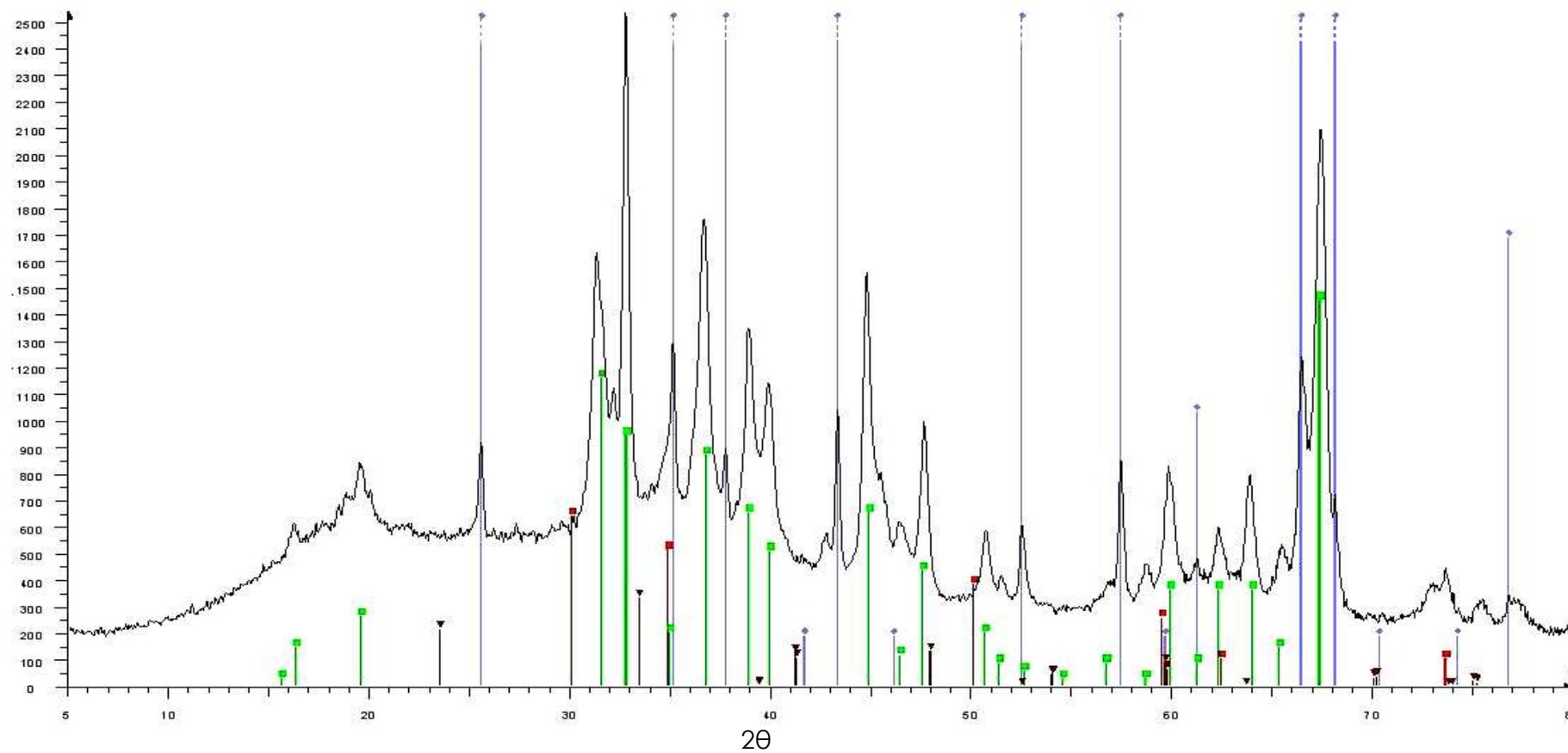
APÊNDICE C- Difratoograma da alumina envelhecida a 1200°C por 12h: Al_2O_3 -1200-12h

— Óxido de alumínio- teta alumina θ - Al_2O_3

— Óxido de alumínio- alfa alumina α - Al_2O_3

APÊNDICE D- Difratoograma do suporte de alumina impregnado com lantânio: La-Al₂O₃.

APÊNDICE E- Difratoograma do suporte de alumina impregnado com lantânio La-Al₂O₃, envelhecido a 900°C por 12h.

APÊNDICE F- Difratoograma do suporte de alumina impregnado com lantânio La-Al₂O₃, envelhecido a 1200°C por 12h.

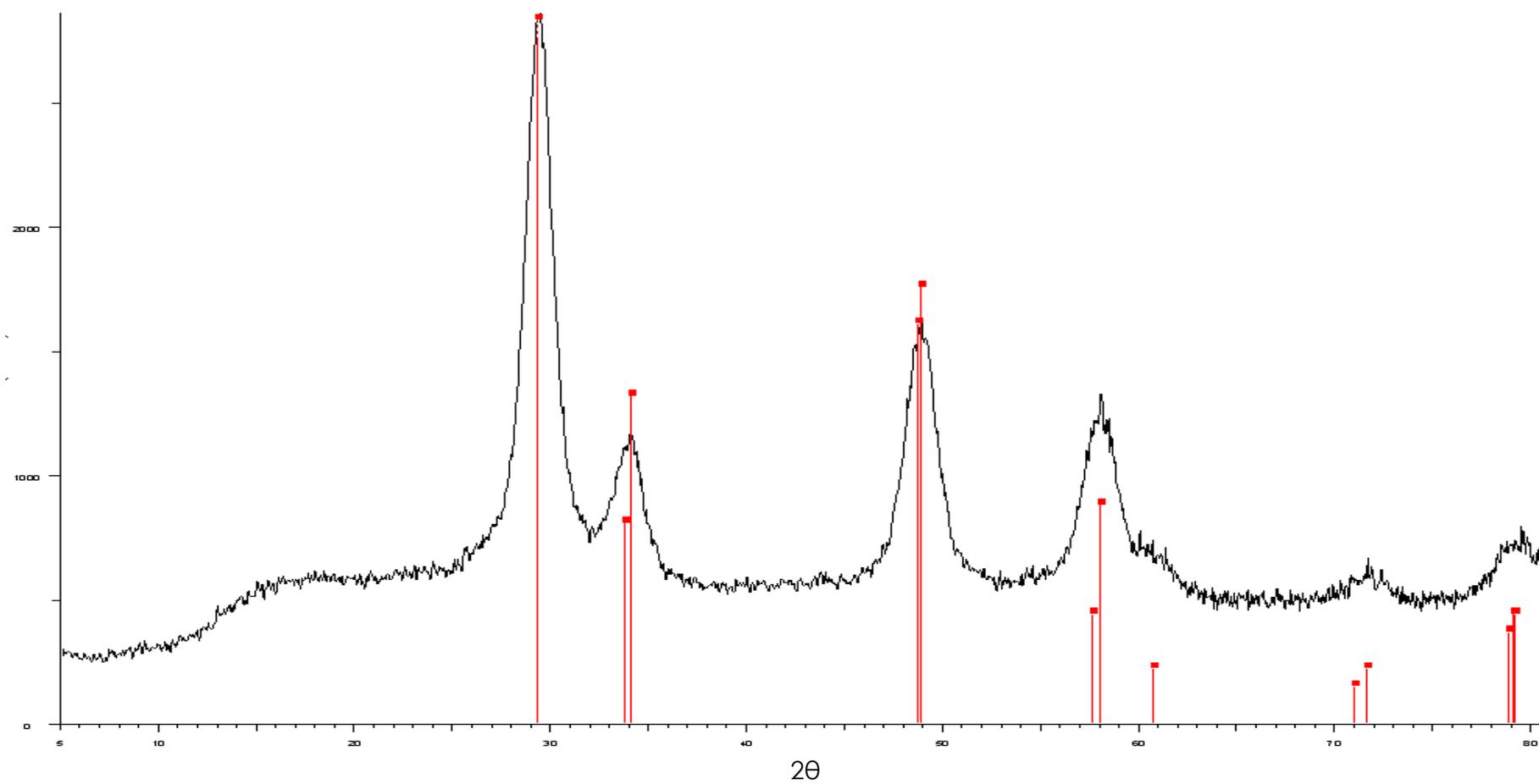
— Óxido de lantânio- LaO

— Aluminato de lantânio- La(AlO₃)

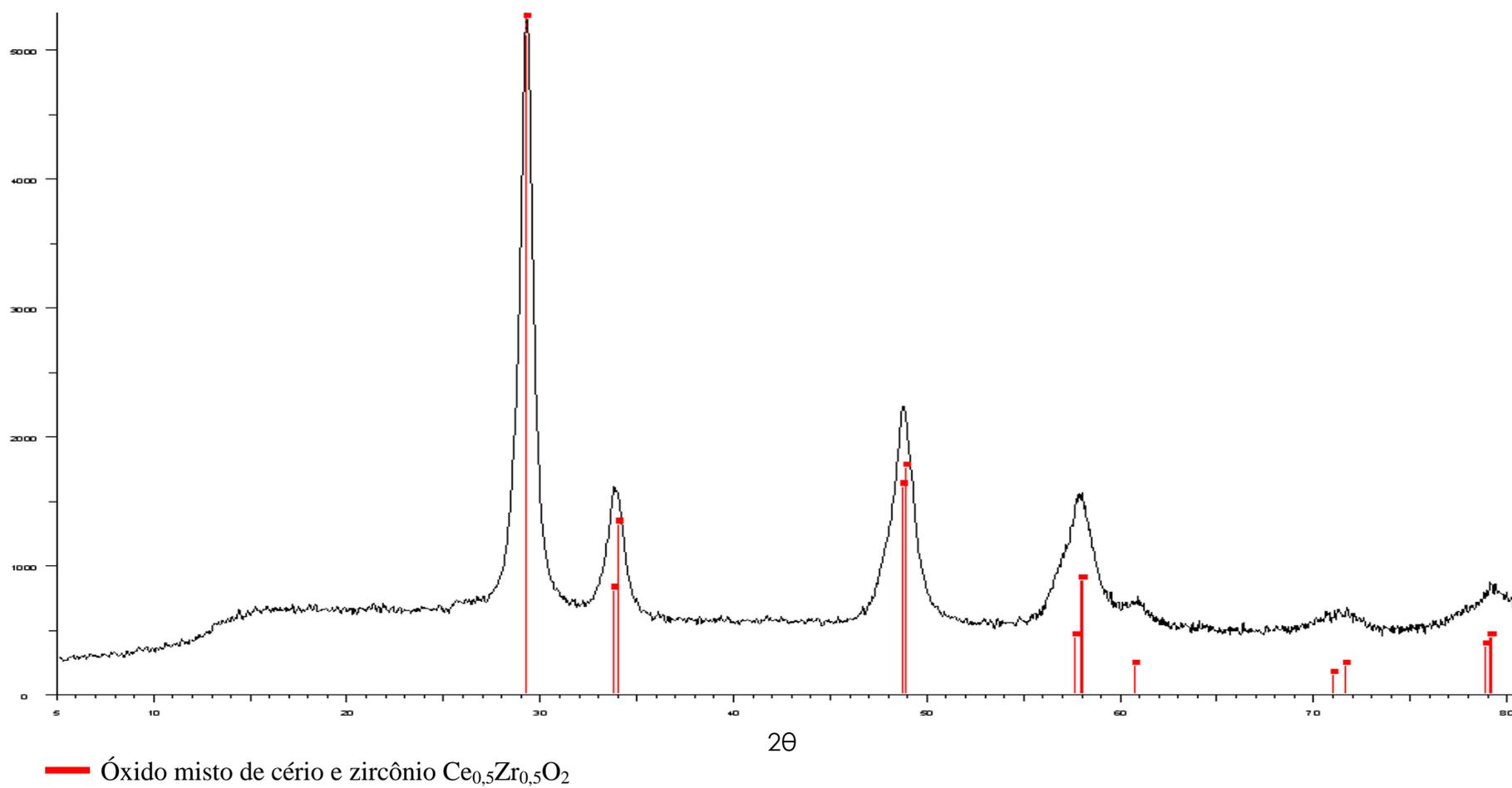
— Óxido de alumínio- gama alumina γ -Al₂O₃

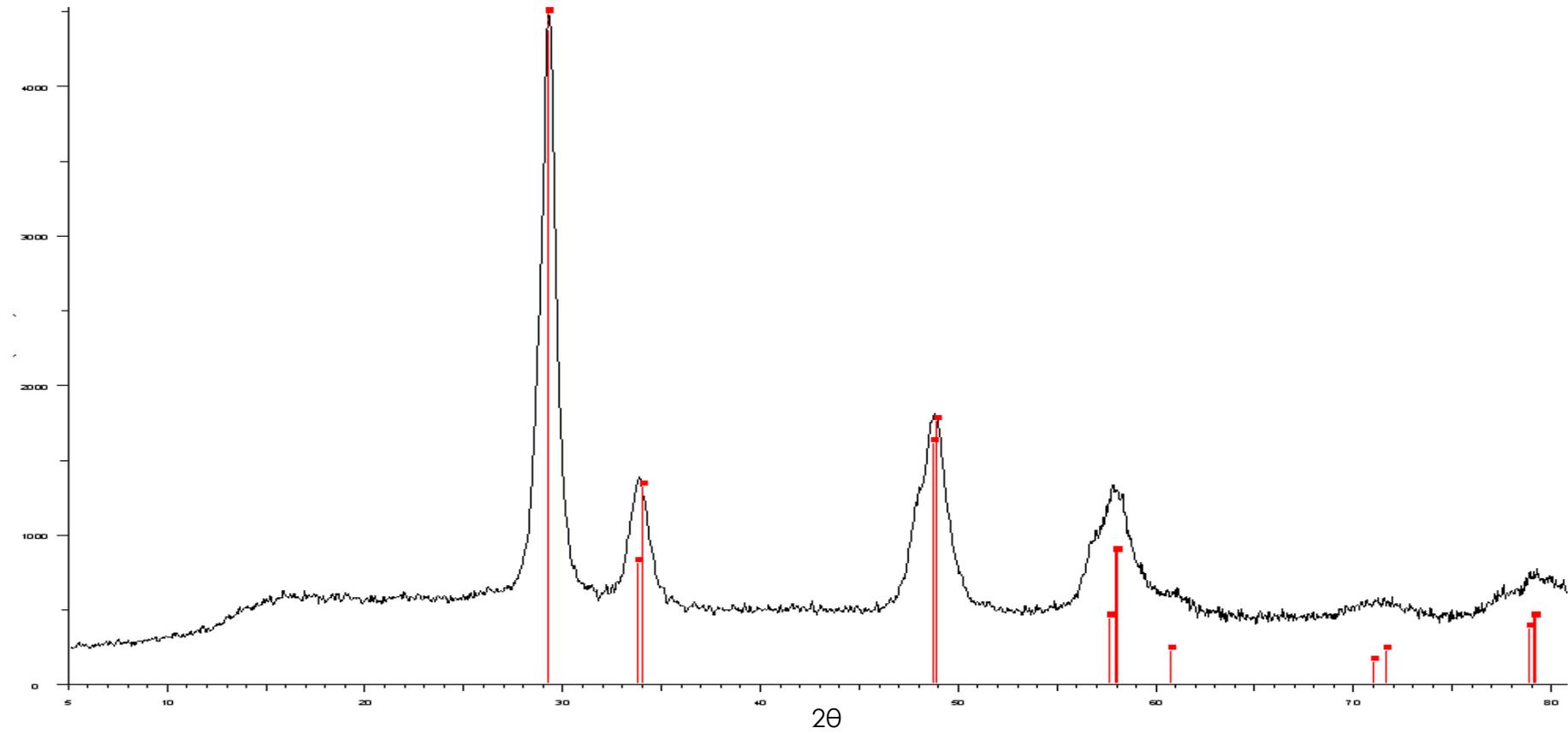
— Óxido de alumínio- teta alumina θ -Al₂O₃

APÊNDICE G- Difratoograma catalisador CZ.

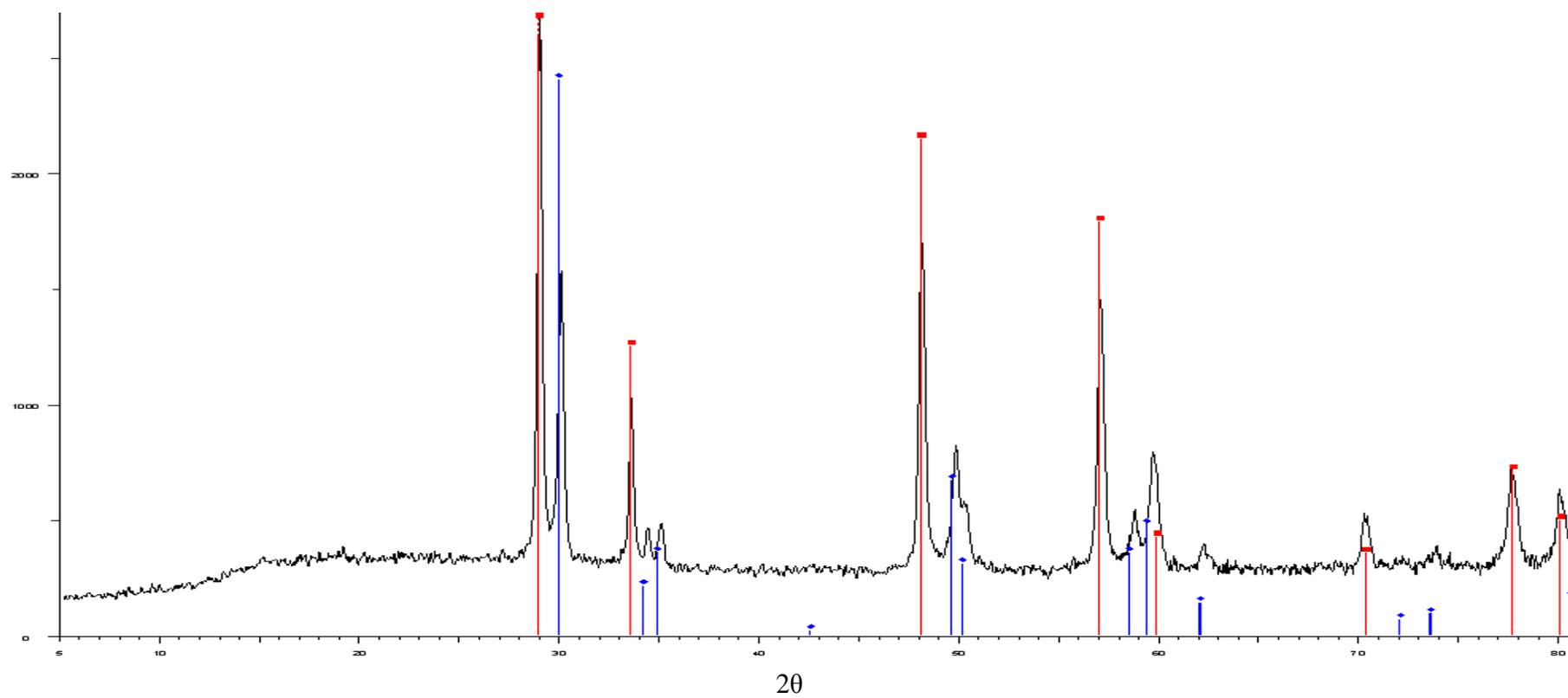


— Óxido misto de cério e zircônio $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$

APÊNDICE H- Difratoograma do catalisador CZ envelhecido a 900°C por 12h.

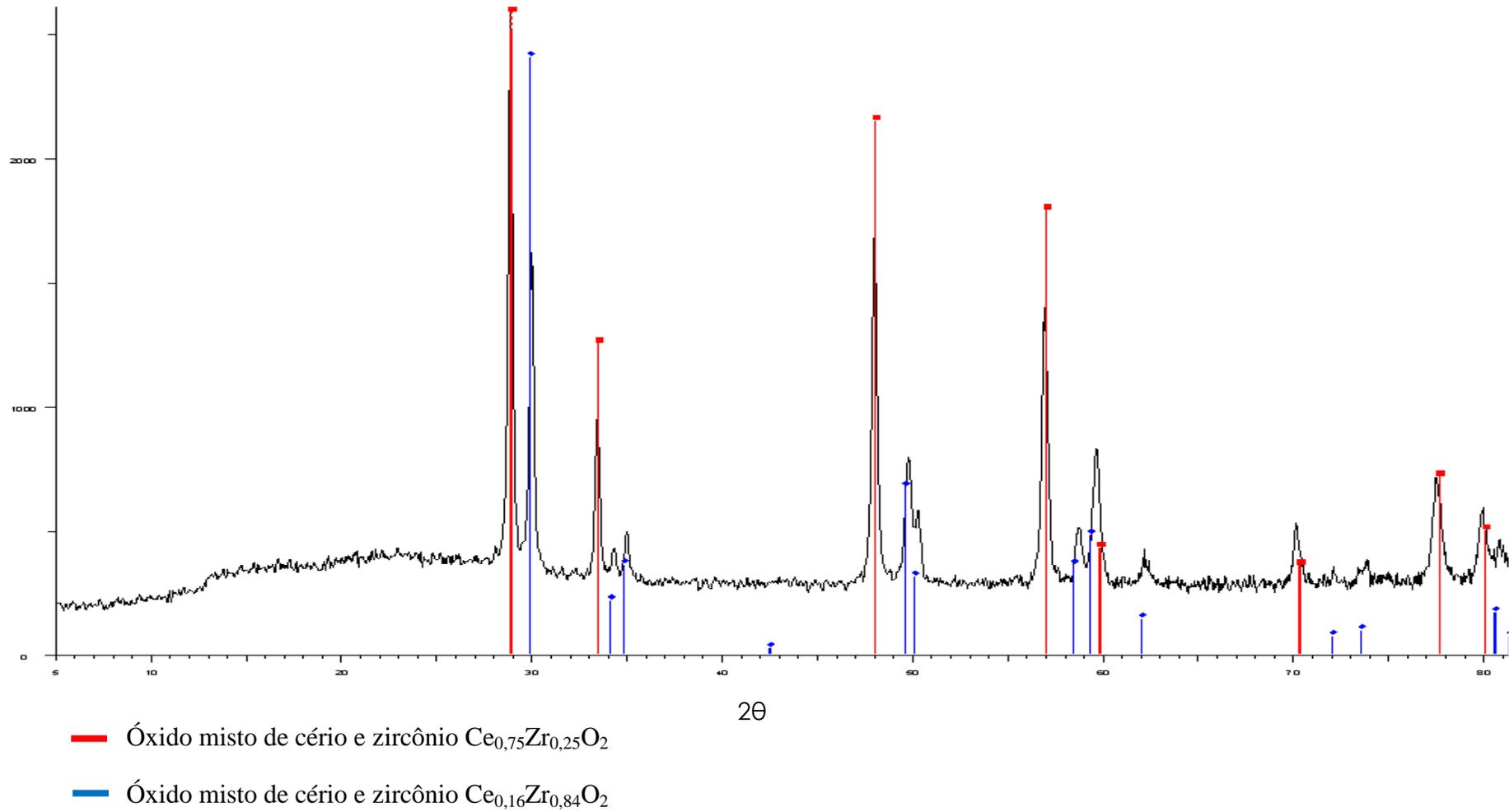
APÊNDICE I- Difratoograma do catalisador CZ envelhecido a 900°C por 36h.

— Óxido misto de cério e zircônio $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

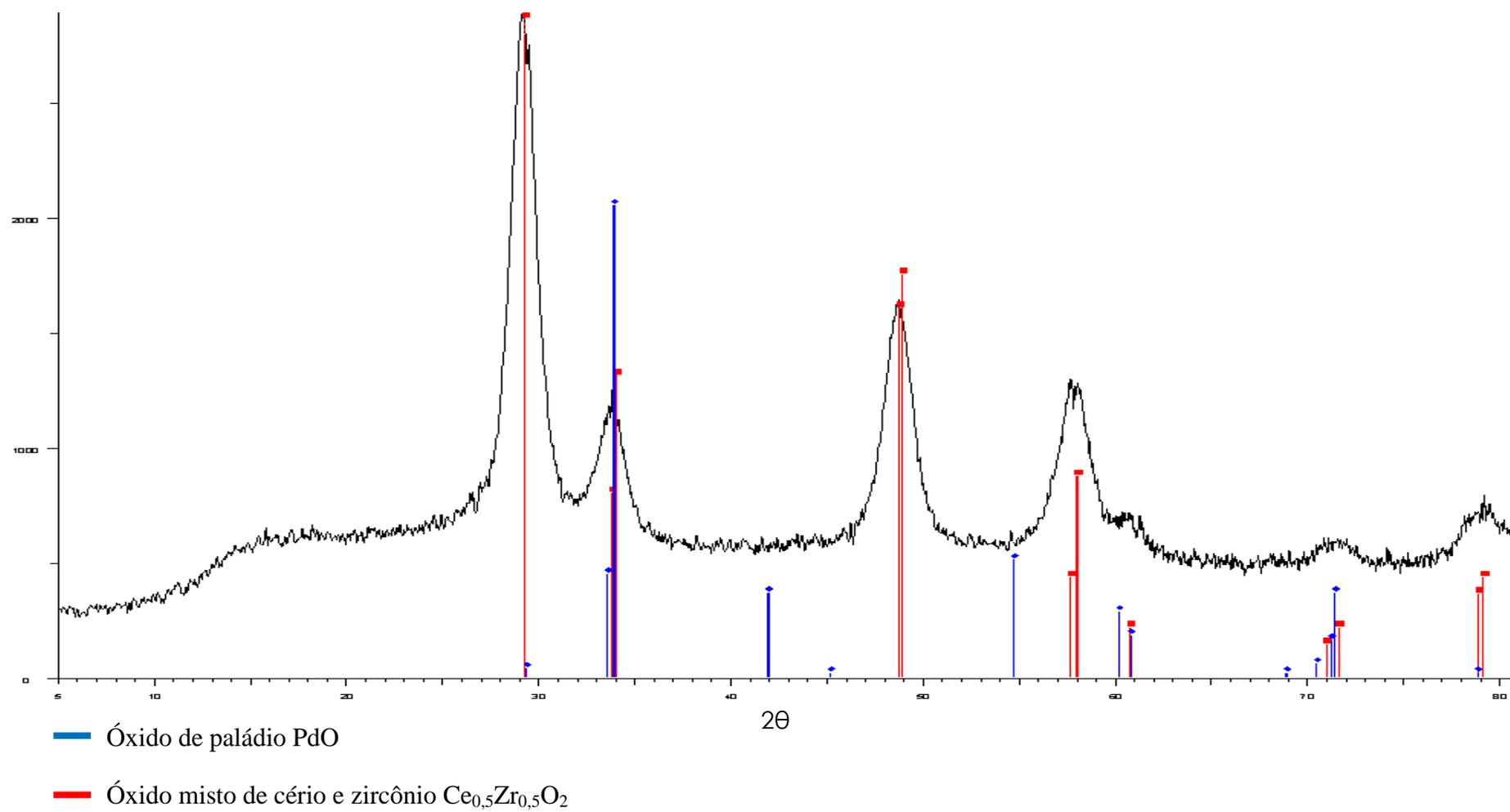
APÊNDICE J- Difratoograma do catalisador CZ envelhecido a 1200°C por 12h.

— Óxido misto de cério e zircônio $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$

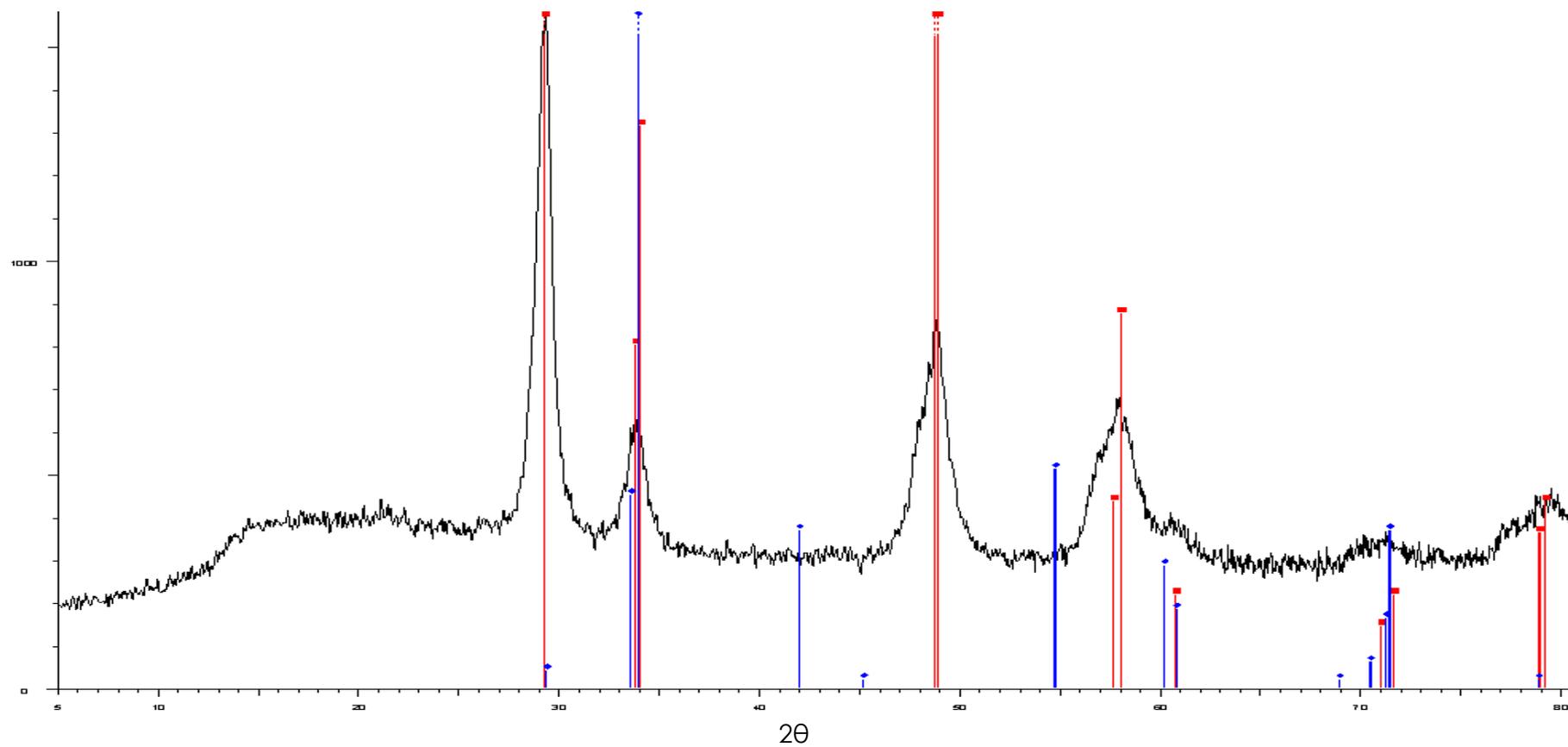
— Óxido misto de cério e zircônio $\text{Ce}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$

APÊNDICE L- Difratoograma do catalisador CZ envelhecido a 1200°C por 36h.

APÊNDICE M- Difratoograma do catalisador Pd-CZ.



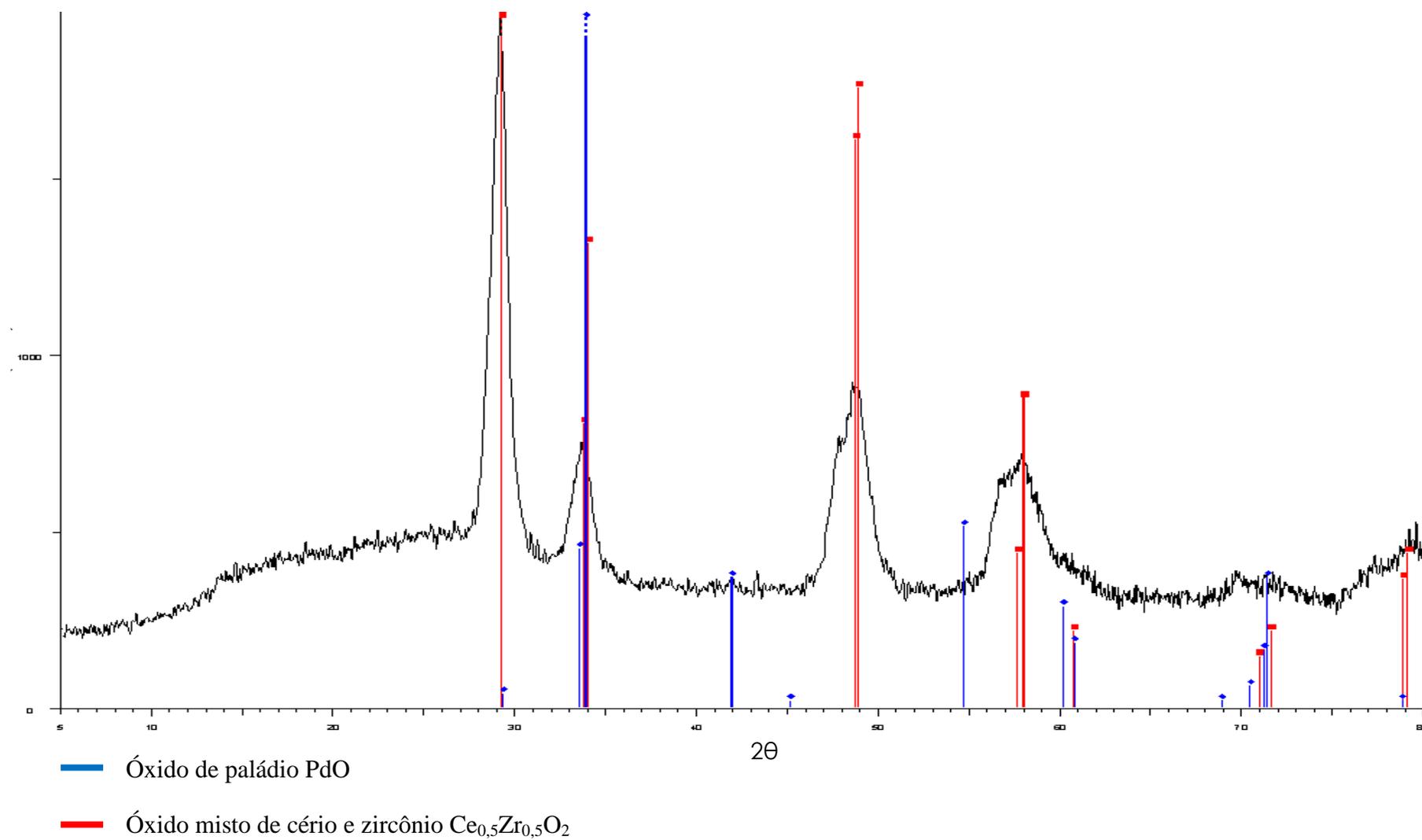
APÊNDICE N- Difratoograma do catalisador Pd-CZ envelhecido a 900°C por 12h.

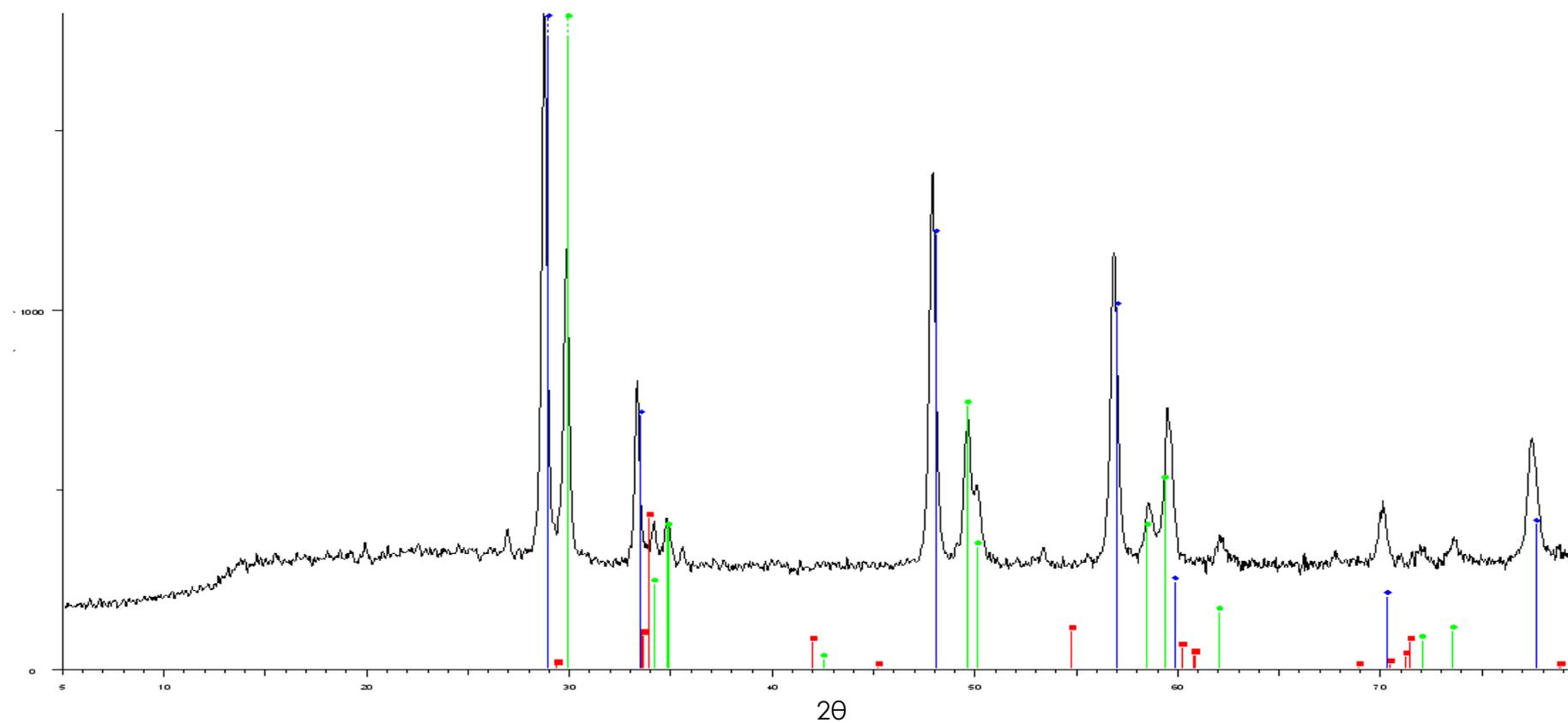


— Óxido de paládio PdO

— Óxido misto de cério e zircônio $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$

APÊNDICE O- Difratoograma do catalisador Pd-CZ envelhecido a 900°C por 36h.



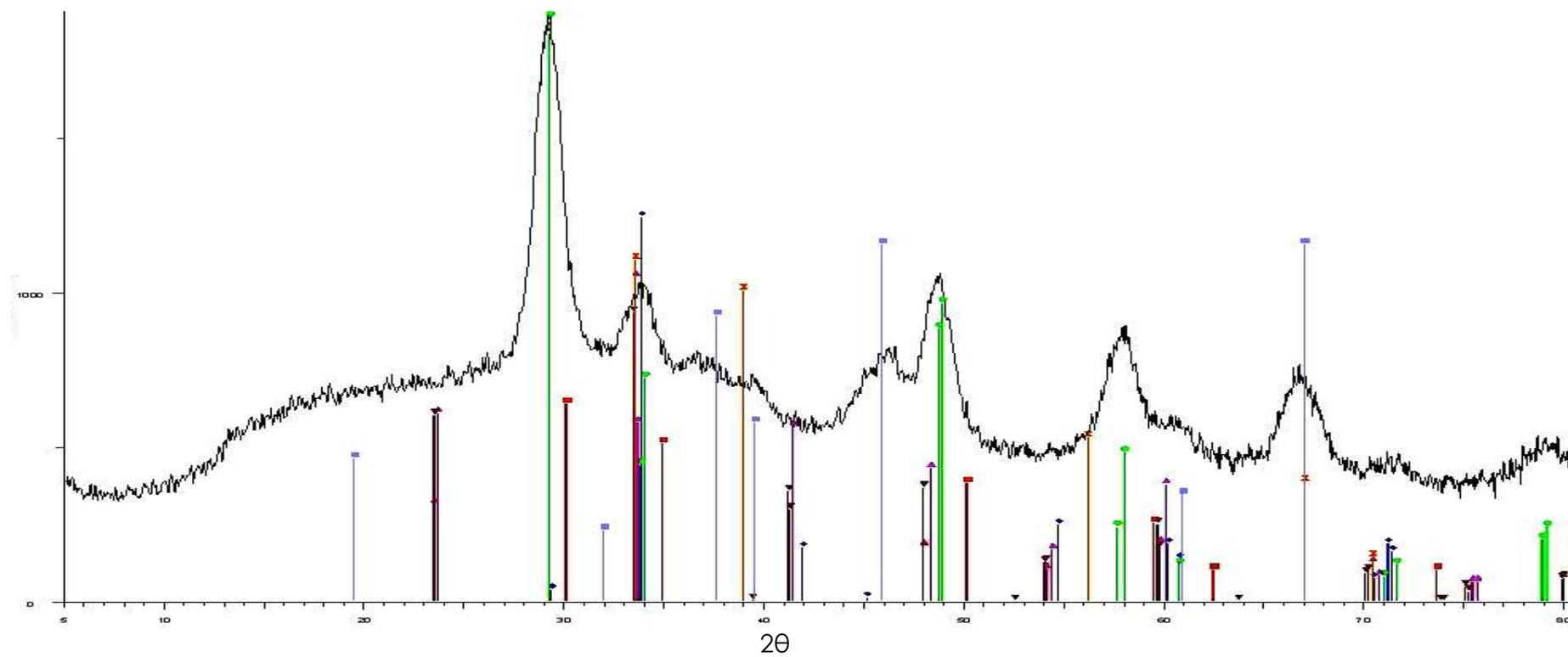
APÊNDICE P- Difratoograma do catalisador Pd-CZ envelhecido a 1200°C por 12h.

— Óxido de paládio PdO

— Óxido misto de cério e zircônio $\text{Ce}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$

— Óxido misto de cério e zircônio $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$

APÊNDICE Q- Difratoograma do catalisador Pd-CZ-LaAl.



— Óxido de lantânio

— Óxido de paládio PdO

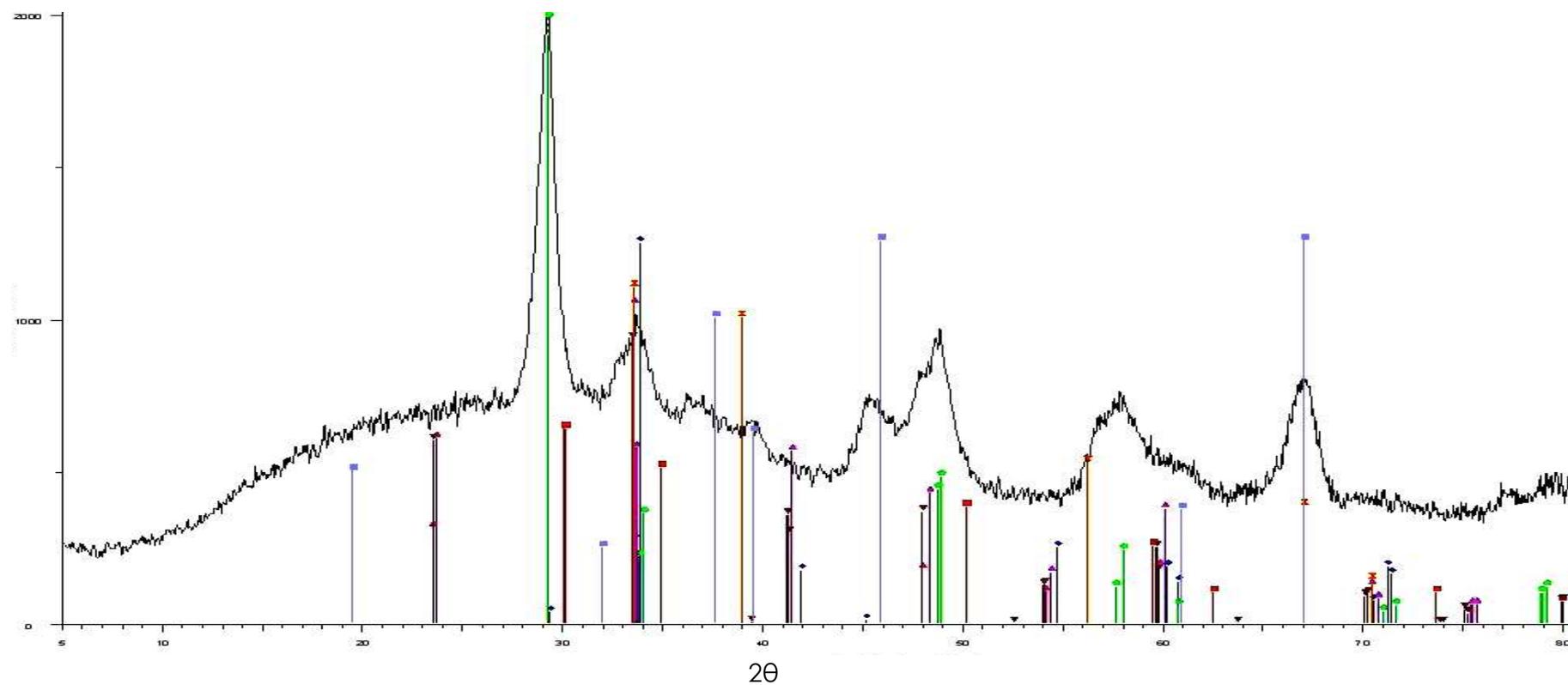
— Óxido misto de cério e zircônio $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$

— Aluminato de cério $CeAlO_3$

— Aluminato de lantânio $LaAlO_3$

— Óxido de zircônio

— Gama alumina $\gamma-Al_2O_3$

APÊNDICE R- Difratoograma do catalisador Pd-CZ-LaAl envelhecido a 900°C por 36h.

Óxido de lantânio

Óxido de paládio PdO

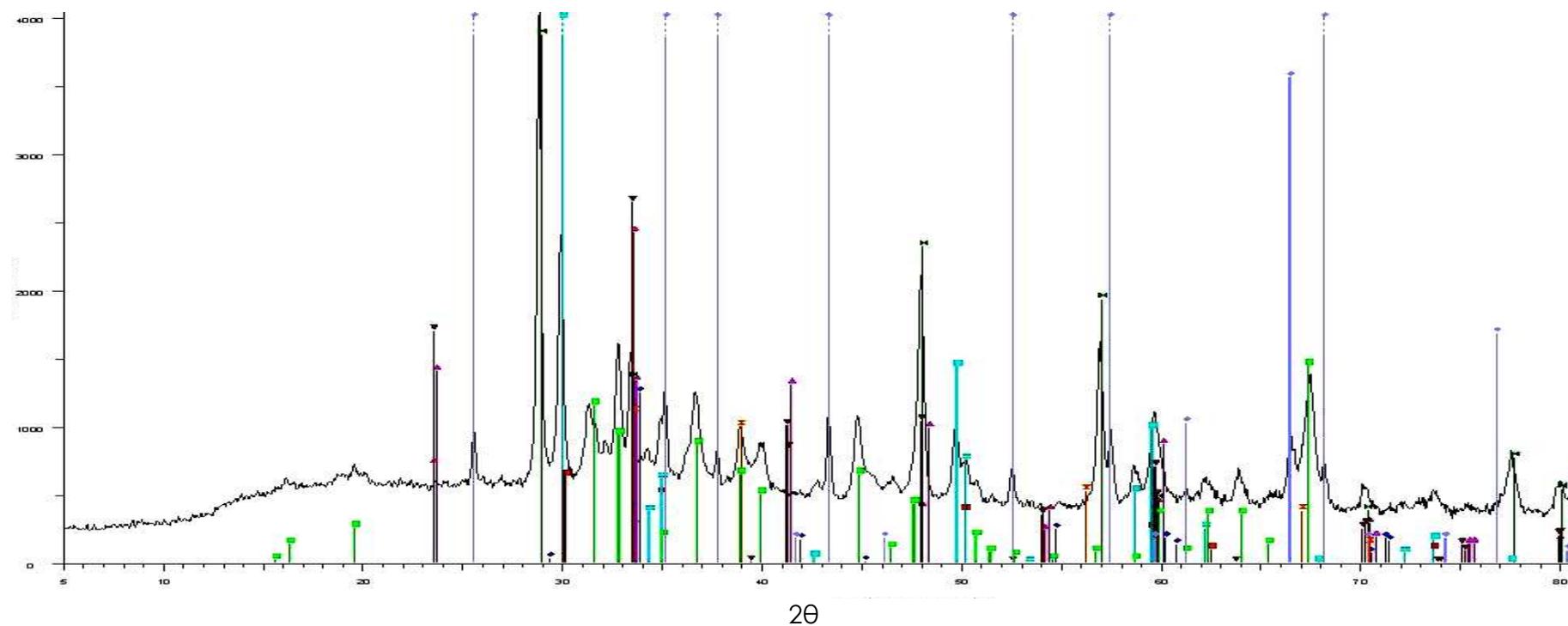
Óxido misto de cério e zircônio $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$

Aluminato de cério $CeAlO_3$

Aluminato de lantânio $LaAlO_3$

Óxido de zircônio

Gama alumina $\gamma-Al_2O_3$

APÊNDICE S- Difratoograma do catalisador Pd-CZ-LaAl envelhecido a 1200°C por 12h.

— Óxido de lantânio

— Óxido de paládio PdO

— Óxido misto de cério e zircônio $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$

— Óxido misto de cério e zircônio $Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$

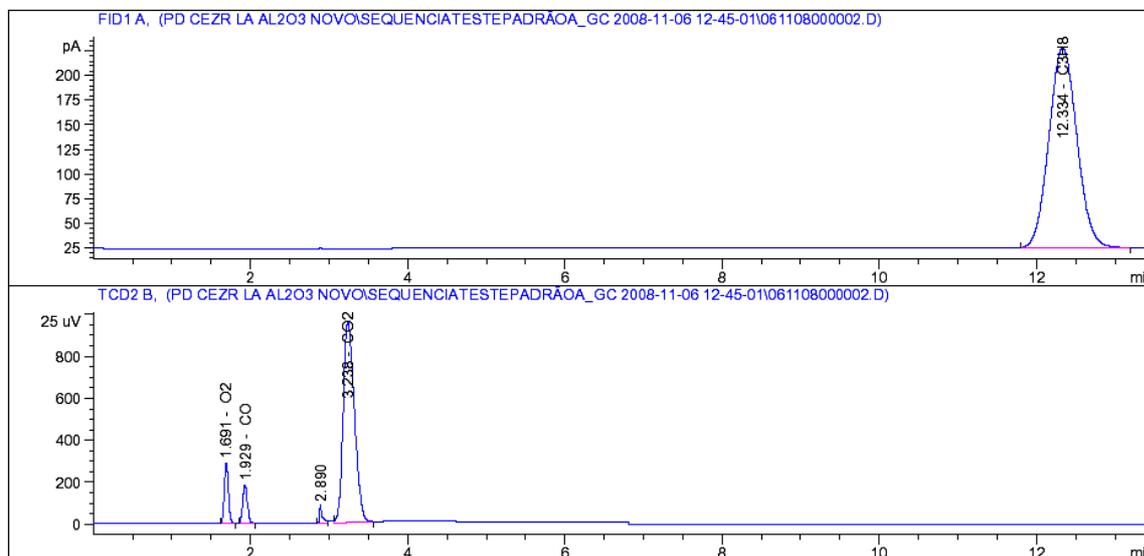
— Aluminato de cério $CeAlO_3$

— Aluminato de lantânio $LaAlO_3$

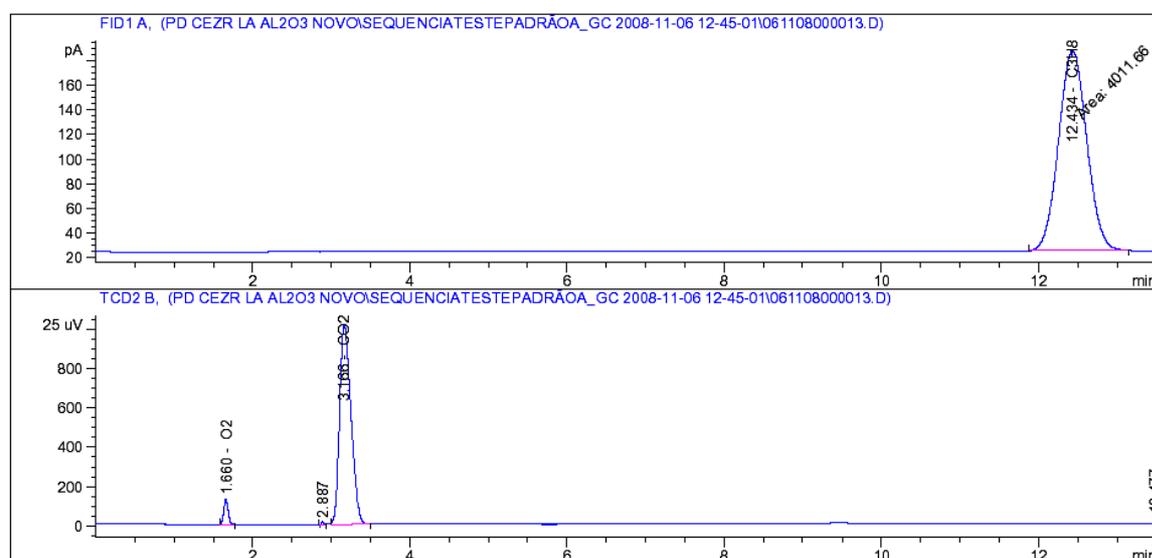
— Óxido de zircônio

— Alfa alumina $\alpha-Al_2O_3$

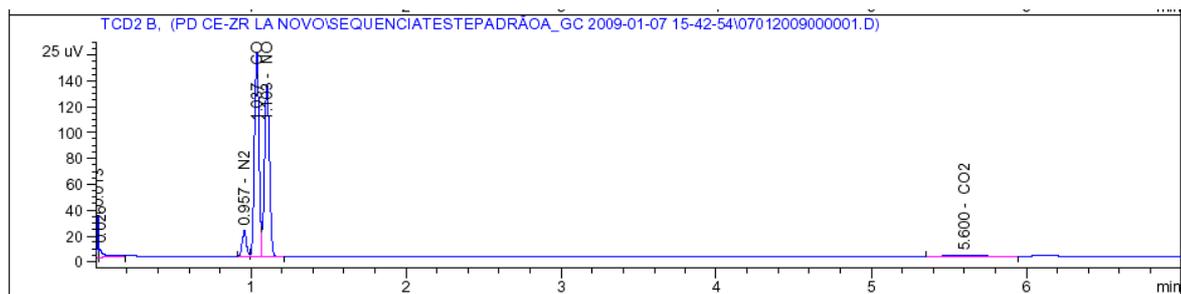
— Teta alumina $\theta-Al_2O_3$

APÊNDICE T- Cromatogramas típicos em testes usando o catalisador Pd-CZLaAl .

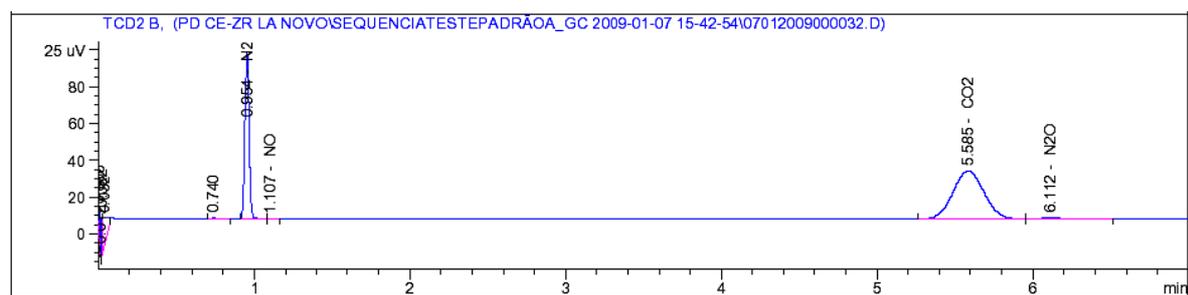
Cromatogramas típicos do catalisador Pd-CZ-LaAl. Início do teste MPP1 a 30°C.



Cromatogramas típicos do catalisador Pd-CZ-LaAl. Final do teste MPP1 a 500°C.



Cromatograma típico do catalisador Pd-CZ-LaAl. Início do teste MPP a 30°C.



Cromatograma típico do catalisador Pd-CZ-LaAl. Final do teste MPP a 500°C.

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](#)