



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Daniela Meyer Fernandes Alves

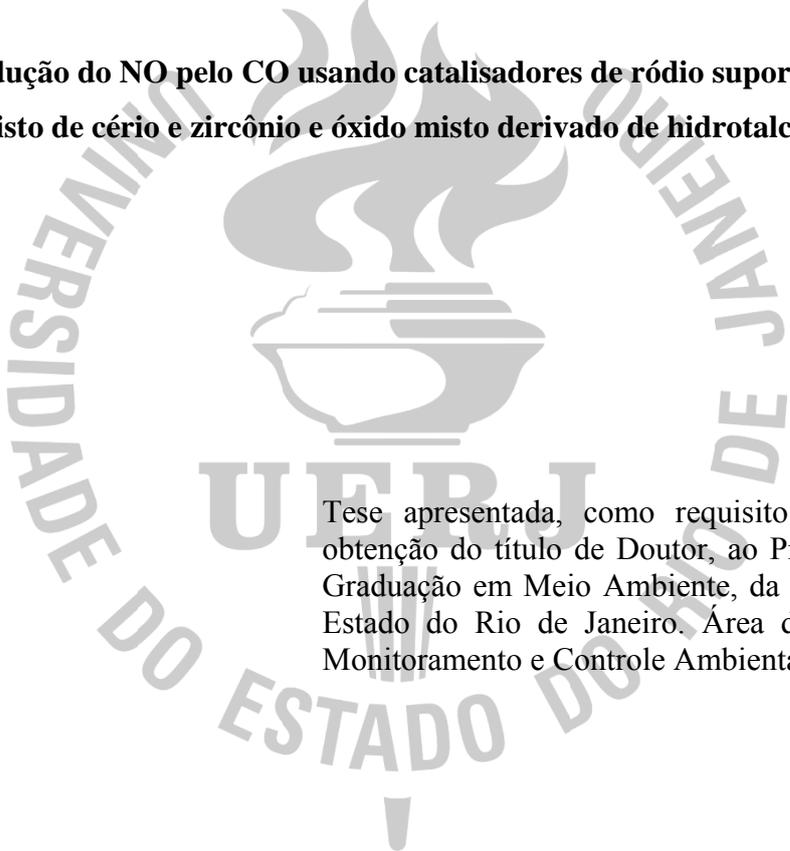
Estudo da redução do NO pelo CO usando catalisadores de ródio suportado em óxido misto de cério e zircônio e óxido misto derivado de hidrotalcita

Rio de Janeiro

2013

Daniela Meyer Fernandes Alves

Estudo da redução do NO pelo CO usando catalisadores de ródio suportado em óxido misto de cério e zircônio e óxido misto derivado de hidrotalcita



Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Monitoramento e Controle Ambiental.

Orientadoras: Prof.^a Dra. Fatima Maria Zanon Zotin
Prof.^a Dra. Cristiane Assumpção Henriques

Rio de Janeiro

2013

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC-A

A474

Alves, Daniela Meyer Fernandes.

Estudo da redução do NO pelo CO usando catalisadores de ródio suportado em óxido misto de cério e zircônio e óxido misto derivado de hidrotalcita / Daniela Meyer Fernandes Alves. – 2013.

147 f : il.

Orientadores: Fatima Maria Zanon Zotin, Cristiane Assumpção Henriques

Tese (Doutorado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

1. Catalisadores - Teses. 2. Óxidos de nitrogênio - Teses. 3. Ar - Poluição. I. Zotin, Fatima Maria Zanon. II. Henriques, Cristiane Assumpção. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. IV. Título.

CDU 66.097.3

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Daniela Meyer Fernandes Alves

Estudo da redução do NO pelo CO usando catalisadores de ródio suportado em óxido misto de cério e zircônio e óxido misto derivado de hidrotalcita

Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Monitoramento e Controle Ambiental.

Aprovado em 10 de dezembro de 2013

Banca examinadora:

Prof.^a Dra. Fátima Zanon Zotin (Orientadora)
Instituto de Química - UERJ

Prof.^a Dra. Cristiane Assumpção Henriques (Orientadora)
Instituto de Química - UERJ

Prof.^a Dra. Débora Vargas César
Instituto de Química - UERJ

Prof.^a Dra. Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof.^a Dra. Lucia Gorenstin
Instituto Nacional de Tecnologia

Prof.^a Dra. Lucia Regina Raddi de Araujo
Instituto de Química - UERJ

Rio de Janeiro

2013

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese ao meu querido marido Felipe, com todo o meu carinho e admiração, pela amizade, companheirismo e amor.

AGRADECIMENTOS

À professora Cristiane Assumpção Henriques pela orientação, incentivo e amizade.

À professora Fátima Zotin pela orientação e pelo exemplo humano e profissional que levarei para sempre comigo.

Ao Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente da UERJ pela oportunidade de crescimento profissional.

A COPPE-UFRJ e ao Rodrigo e Anacleto pelas análises de TPD e DRIFTS.

A COPPE-UFRJ e ao IME-RJ pelas análises de MEV-EDX.

À amiga Paula, que muito colaborou com o preparo das hidrotalcitas.

Ao amigo Douglas, que muito colaborou com meus experimentos, desde o início do doutorado, com boa vontade e amizade.

Às amigas Zila, companheira desde o mestrado, por todo carinho, amizade, colaboração e pelo exemplo de força e perseverança.

À amiga Samara, pela colaboração e acima de tudo, pela amizade que sempre me dedicou, e pelo exemplo de objetividade e otimismo.

A meus pais, Ligia e Claudio, minha irmã Juliana, e minha avó Nancy, pela alegria, apoio, carinho e conforto em todos os momentos da minha vida.

Ao marido Felipe por todo amor, carinho, ajuda, apesar do pouco tempo disponível, para que esta tese fosse concluída.

A Deus, que está sempre comigo, cercando-me de pessoas queridas e guiando-me para tomar as decisões certas.

RESUMO

ALVES, Daniela Meyer Fernandes. *Estudo da redução do NO pelo CO usando catalisadores de ródio suportado em óxido misto de cério e zircônio e óxido misto derivado de hidrotalcita*. 2013. 147 f. Tese (Doutorado em Meio Ambiente) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Esta tese teve como objetivo avaliar o desempenho de catalisadores de Rh suportados em cério-zircônio (CZ) e em óxido misto de magnésio e alumínio (HT) derivado de hidrotalcita na reação de redução do NO pelo CO em meio estequiométrico. Os suportes puros e impregnados com Rh foram nomeados CZ, RhCZ, HT e RhHT. Os suportes foram preparados por coprecipitação e o metal nobre foi adicionado no teor de 0,15% (m/m) por impregnação a seco. Foram realizados testes de caracterização como fisissorção de N₂, DRX, TPR, espectroscopia Raman, DRIFTS, TGA-DTA e TPD-CO/NO. Para a avaliação catalítica, foi utilizada uma mistura de 1%NO + 1%CO em He e a atividade e seletividade foram expressas através das concentrações dos gases envolvidos ao longo de uma rampa de temperatura desde a temperatura ambiente até 500°C. Os resultados de caracterização indicaram nítidas diferenças estruturais e físico-químicas entre os dois tipos de catalisadores nas isotermas de adsorção de N₂, nos perfis de redução e nos difratogramas, já dando indícios de que os mecanismos de reação seriam diferentes. Pelas análises de DRIFTS identifica-se a presença de bandas características de espécies de CO adsorvidas no Rh somente para o catalisador RhCZ a baixa temperatura, ressaltando a interação Rh-CZ, também evidenciadas pelos resultados de Raman, mas que provavelmente não ocorrem com o óxido misto de Al e Mg. Observou-se que o suporte de CZ foi mais ativo a baixas temperaturas que o suporte de HT, porém o catalisador RhHT foi mais seletivo a N₂ a 350°C e emitiu menos N₂O ao longo da faixa de temperatura avaliada do que o catalisador RhCZ. Resultados de TPD de NO e comparações de curvas experimentais e teóricas envolvendo as concentrações de CO, CO₂ e NO_x durante os testes catalíticos, acompanhados também pelas análises de DRIFTS nas mesmas condições, indicam que a redução do Rh e a afinidade do catalisador pelo NO são importantes para favorecer a maior seletividade da reação de redução do NO pelo CO a N₂.

Palavras-chave: DRIFTS. N₂O. Cério-zircônio. Hidrotalcita. Ródio.

ABSTRACT

ALVES, Daniela Meyer Fernandes. *Study of the reduction of NO by CO using Rh supported on cerium and zirconium mixed oxides and hydrotalcite-like mixed oxides*. 2013. 147 f. Tese (Doutorado em Meio Ambiente) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

The aim of this work was to evaluate the catalytic performance of cerium-zirconium and hydrotalcite-like Mg-Al mixed oxide as supports in the reduction of NO by CO catalyzed by rhodium. The pure supports and metallic catalysts were named CZ, RhCZ, HT and RhHT. The supports were prepared by coprecipitation and were impregnated with 0,15% wt. of Rh. Characterization tests such as N₂ fisisorption, XRD, TPR, Raman spectroscopy, DRIFTS, TGA-DTA and NO/CO TPD were performed. To measure the catalytic activity, a gas mixture containing 1% NO + 1% CO in He was used. Activity and selectivity were expressed by means of the gas concentrations measured all over a temperature range, from room temperature to 500°C. The characterization results clearly indicated structural and physico-chemical differences between the two supports in N₂ adsorption isotherms, XRD and TPR profiles and therefore, they would work through different mechanisms. DRIFTS analyses indicated the presence of bands resulting from the adsorption of CO on Rh at low temperatures on RhCZ catalyst, evidencing the great synergy between Rh and CZ, already indicated by Raman results. This synergic effect probably did not occur in RhHT catalyst. The CZ support was more active at low temperatures than HT, however, RhHT catalyst was more selective to N₂ at 350 °C and emitted less N₂O than RhCZ through the evaluated temperature range. The NO TPD results and the comparison of theoretical and experimental CO, CO₂ and NO_x curves during catalytic tests, also followed by DRIFTS, indicate that Rh reduction and the affinity with NO are important parameters to achieve higher selectivity to N₂ in the reduction of NO by CO.

Keywords: DRIFTS. N₂O. Cerium-zirconium. Hydrotalcite. Rhodium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Emissões de óxidos de nitrogênio na Polônia, em 2007.....	19
Figura 2 - Esquema simplificado de uma planta industrial de geração de energia.	22
Figura 3 - Comparação entre as emissões de fontes fixas e móveis, por poluente.	25
Figura 4 - Estrutura de um conversor catalítico e seus principais componentes.....	30
Figura 5 - Mecanismo de estocagem e redução de NO _x (NSR).....	33
Figura 6 - Estudo do clima através da análise das camadas depositadas através dos tempos nos blocos de gelo.	34
Figura 7 - Resultados das análises de blocos de gelo.....	35
Figura 8 - Estrutura de Lewis da molécula de CO.	37
Figura 9 - Diferentes modos de coordenação do CO ao se ligar aos sítios metálicos.....	38
Figura 10 - Representação esquemática dos vários complexos de carbonatos possíveis.....	39
Figura 11 - Estrutura de Lewis da molécula de NO.	40
Figura 12 - Diferentes modos de coordenação do NO ao se ligar aos sítios metálicos.....	40
Figura 13 - Estrutura de Lewis e estruturas ressonantes da molécula de N ₂ O.....	41
Figura 14 - Estruturas da fluorita e do CeO ₂	42
Figura 15 - Deslocamentos dos íons de oxigênio com a geração de uma vacância de oxigênio nas estruturas do óxido de cério sem Zr e com Zr.	44
Figura 16 - Relações espaciais entre estruturas cúbica e tetragonal t'' do CZ.....	45
Figura 17 - Diagrama de fases do óxido misto de Ce e Zr (CZ).	46
Figura 18 - Representação esquemática dos hidroxicarbonatos duplos lamelares do tipo hidrotalcita.	48
Figura 19 - Estrutura cristalina da periclase (MgO).....	49
Figura 20 - Organização da estrutura cúbica superficial do MgO.....	50
Figura 21 - Evolução de NO, CO, N ₂ O e N ₂ durante a avaliação catalítica do catalisador modelo CZ para a redução de NO pelo CO.....	55
Figura 22 - Evolução de NO, CO, N ₂ O e N ₂ durante a avaliação catalítica do catalisador modelo PdCZ para a redução de NO pelo CO.....	56
Figura 23 - Emissões de N ₂ O em função da temperatura para os catalisadores A, B, C e D.....	61
Figura 24 - Adsorção do N ₂ O em uma superfície modelo de um cristal de MeO (100).....	63
Figura 25 - Unidade de avaliação catalítica.	71

Figura 26 - Esquema da unidade multi-propósito utilizada para análise de Redução a Temperatura Programada.	74
Figura 27 - Isotermas de adsorção dos catalisadores CZ, RhCZ, HT e RhHT.	79
Figura 28 - Distribuição do tamanho de poros para os catalisadores CZ, RhCZ, HT e RhHT.	80
Figura 29 - Perfis de DRX dos catalisadores CZ, RhCZ, HT e RhHT.	82
Figura 30 - Perfis de DRX da hidrotalcita e do óxido misto obtido após a calcinação.....	83
Figura 31 - TG e DTA do catalisador CZ.	85
Figura 32 - TG e DTA do catalisador RhCZ.....	86
Figura 33 - TG e DTA do catalisador HT.	87
Figura 34 - TG e DTA do catalisador RhHT.....	88
Figura 35 - Perfis de TPR dos catalisadores CZ, RhCZ, HT e RhHT.....	89
Figura 36 - TPD de CO dos catalisadores CZ e RhCZ.	94
Figura 37 - TPD de CO dos catalisadores HT e RhHT.....	96
Figura 38 - Comparação das curvas de CO e CO ₂ da TPD de CO.....	97
Figura 39 - TPD de NO dos catalisadores CZ e RhCZ.	99
Figura 40 - TPD de NO dos catalisadores HT e RhHT.....	101
Figura 41 - Comparação das curvas de NO e N ₂ da TPD de NO.....	102
Figura 42 - Espectros de DRIFTS em fluxo de 1% NO + 1% CO para o catalisador CZ.	104
Figura 43 - Espectros de DRIFTS em fluxo de 1% NO + 1% CO para o catalisador RhCZ.	107
Figura 44 - Espectros de DRIFTS em fluxo de 1% NO + 1% CO para o catalisador HT.	109
Figura 45 - Espectros de DRIFTS em fluxo de 1% NO + 1% CO para o catalisador RhHT.	111
Figura 46 - Espectros Raman dos catalisadores CZ e RhCZ.....	113
Figura 47 - Curvas de conversão de NO e CO, seletividade ao consumo de NO e CO e produção de N ₂ O, N ₂ e CO ₂ para o catalisador CZ.	118
Figura 48 - Curvas das concentrações teóricas e experimentais de NO e CO ₂ para o catalisador CZ.....	119
Figura 49 - Curvas de conversão de NO e CO , seletividade ao consumo de NO e CO e produção de N ₂ O, N ₂ e CO ₂ para o catalisador RhCZ.....	120
Figura 50 - Curvas das concentrações teóricas e experimentais de NO e CO ₂ para o catalisador RhCZ.	121

Figura 51 - Curvas de conversão de NO e C, seletividade ao consumo de NO e CO e produção de N ₂ O, N ₂ e CO ₂ para o catalisador HT.	122
Figura 52 - Curvas das concentrações teóricas e experimentais de NO e CO ₂ para o catalisador HT.	123
Figura 53 - Curvas de conversão de NO e CO, seletividade ao consumo de NO e CO e produção de N ₂ O, N ₂ e CO ₂ para o catalisador RhHT.	124
Figura 54 - Curvas das concentrações teóricas e experimentais de NO e CO ₂ para o catalisador RhHT.	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Veículos, motores e combustíveis que compõe as fontes móveis emissoras de NOx e HC.	24
Tabela 2 - Histórico dos limites de emissões de NOx para veículos leves novos, estabelecido pelo PROCONVE.	26
Tabela 3 - Fatores médios de emissões de veículos novos.	27
Tabela 4 - Catalisadores modelo estudados.	67
Tabela 5 - Principais fragmentos acompanhados pelo espectrômetro de massas.	75
Tabela 6 - Propriedades texturais dos catalisadores CZ, HT, RhCZ e RhHT.	78
Tabela 7 - Comparação das quantidades de H ₂ consumidas na TPR dos catalisadores com as teóricas.	91

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	13
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
1.1	Emissões de Óxidos de Nitrogênio (NO_x)	16
1.2	Mecanismos de Formação dos NO_x	17
1.2.1	<u>NO_x térmico</u>	17
1.2.2	<u>NO_x proveniente da queima dos combustíveis fósseis</u>	18
1.2.3	<u>Formação de NO_x por radicais livres</u>	18
1.3	Fontes de emissões de NO_x e formas de controle	19
1.3.1	<u>Fontes naturais</u>	20
1.3.2	<u>Fontes estacionárias</u>	20
1.3.3	<u>Fontes móveis e a legislação para emissões veiculares</u>	23
1.3.4	<u>Controle do NO_x proveniente de fontes estacionárias</u>	27
1.3.5	<u>Controle do NO_x proveniente de fontes móveis – o catalisador automotivo</u>	29
1.4	As emissões de N₂O	33
1.5	Características químicas das principais moléculas envolvidas	37
1.5.1	<u>Química do CO</u>	37
1.5.2	<u>Química do NO</u>	39
1.5.3	<u>Química do N₂O</u>	40
1.6	Propriedades dos materiais empregados na síntese dos catalisadores	41
1.6.1	<u>Metais Nobres (Pd, Pt e Rh)</u>	41
1.6.2	<u>Óxido misto de Ce e Zr</u>	42
1.6.3	<u>Óxido misto derivado de hidrotalcita</u>	47
1.7	Atividade e seletividade para a redução do NO pelo CO	50
1.7.1	<u>NO, CO e N₂O em óxido de cério ou óxido misto de cério e zircônio</u>	53
1.7.2	<u>NO, CO e N₂O em óxidos mistos derivados de hidrotalcitas</u>	57
1.7.3	<u>NO, CO e N₂O em metais nobres</u>	58
1.7.4	<u>Decomposição do N₂O</u>	60
1.8	Considerações finais	63
2	OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	65
3	MATERIAIS E MÉTODOS	67
3.1	Preparo dos catalisadores	67
3.1.1	<u>O óxido misto de cério e zircônio (CZ) - Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂</u>	67

3.1.2	<u>O óxido misto derivado de hidrotalcita (HT)</u>	68
3.1.3	<u>Impregnação dos catalisadores com ródio</u>	68
3.2	Avaliação catalítica	69
3.3	Caracterização dos catalisadores	71
3.3.1	<u>Fisissorção de N₂</u>	71
3.3.2	<u>Difração de raios X</u>	72
3.3.3	<u>Análise termogravimétrica e termodiferencial (ATG/ATD)</u>	73
3.3.4	<u>Redução a Temperatura Programada (TPR)</u>	73
3.3.5	<u>Dessorção de NO (TPD-NO) e CO (TPD-CO)</u>	74
3.3.6	<u>Espectroscopia na região do infravermelho por refletância difusa (DRIFTS)</u>	76
3.3.7	<u>Espectroscopia Raman</u>	76
4	RESULTADOS	78
4.1	Caracterização dos catalisadores	78
4.1.1	<u>Fisissorção de N₂</u>	78
4.1.2	<u>DRX</u>	81
4.1.3	<u>Análise termogravimétrica</u>	84
4.1.4	<u>TPR</u>	89
4.1.5	<u>TPD de NO e CO</u>	92
4.1.6	<u>DRIFTS</u>	102
4.1.7	<u>Espectroscopia Raman</u>	112
4.2	Avaliação catalítica	114
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	126
	CONCLUSÕES	135
	REFERÊNCIAS	137

INTRODUÇÃO

Nada parece mais vital ao ser humano do que o ar que se respira. Hoje e, talvez, cada vez mais no futuro, a qualidade do ar que se respira continuará sendo motivo de preocupação. O crescente desenvolvimento industrial e dos grandes centros urbanos tem originado em todo o mundo um aumento da emissão de poluentes atmosféricos. O acúmulo dessas substâncias tóxicas no ar, no solo e nos vegetais causa muitos danos à saúde da população, redução da produção agrícola, danos nas florestas e, de uma forma geral, origina desequilíbrios nos ecossistemas.

Recentemente, os casos de doenças respiratórias e até problemas cardíacos vêm sendo detectados em pessoas que moram perto de rodovias e estradas com tráfego intenso de veículos. As pesquisas apontam as emissões veiculares como um dos fatores de maior impacto sobre a qualidade do ar, tendo em vista as emissões associadas à queima dos combustíveis fósseis provenientes do petróleo. As fontes estacionárias oriundas de plantas industriais também contribuem significativamente com a poluição atmosférica. Os poluentes mais comuns e mais nocivos são materiais particulados, monóxido de carbono, hidrocarbonetos oriundos da queima incompleta de combustíveis e os óxidos de enxofre e os óxidos de nitrogênio conhecidos como NO_x.

Os NO_x considerados tóxicos são o NO e o NO₂. Apesar de o NO ser o componente majoritário dos NO_x, este é menos tóxico do que o NO₂. O monóxido de nitrogênio causa irritação nos olhos e garganta, mas seu efeito mais prejudicial é ser o precursor do NO₂. Como a maioria dos NO_x, o NO é instável e reage prontamente com o oxigênio para formar NO₂, que até em concentrações baixas na atmosfera, pode causar dano agudo aos pulmões como edema e pneumonia. Estudos mostram que os altos níveis desse poluente encontrados em áreas residenciais têm sido a causa do aumento na incidência de várias doenças respiratórias que podem até levar à morte. Suspeita-se que acima de 20 ppm, este pode ligar-se à hemoglobina cerca de 1000 vezes mais fortemente do que o CO (DEGOBERT, 1995, p. 70). Além disso, reações dos NO_x com oxigênio também podem levar à formação de ozônio troposférico, que também é muito tóxico (SKALSKA et al., 2010).

Alguns estudos biológicos mostraram que o NO funciona como um mensageiro essencial, que transmite as informações necessárias aos glóbulos brancos para destruir células tumorais e aos neurotransmissores para dilatar vasos sanguíneos. Porém, o NO biologicamente ativo é um veneno para a enzima que catalisa a transformação do aminoácido

arginina. O NO difunde através das células alveolares e vasos capilares dos pulmões e prejudica as estruturas alveolares e suas funções nos pulmões provocando infecções e alergias respiratórias como bronquite, pneumonia, etc. (ROY et al., 2009).

O N₂O, por outro lado, é responsável pelo declínio da camada de ozônio localizada na estratosfera, que é responsável pela filtração dos raios ultravioleta. Segundo Ravishankara et al. (2009), o óxido nitroso superou os clorofluorcarbonetos (CFCs), que atualmente tem sua emissão controlada por conta de acordos internacionais. Com base nesse trabalho, as emissões atuais de N₂O superam em duas vezes as de CFCs.

Assim, uma maior exposição aos raios ultra-violetas, pode causar aumento da incidência de casos de câncer de pele e mutações biológicas. A ação da radiação no DNA pode causar mutações virais, tornando estes organismos resistentes aos medicamentos atuais, pode modificar as populações de bactérias no solo, com conseqüências no desenvolvimento dos vegetais e no clima (DEGOBERT, 1995, p. 14).

As estratégias para reduzir os impactos das emissões desses poluentes baseiam-se, entre outras possibilidades, em estudos na área da catálise ambiental, que é uma das áreas da ciência que tem se ampliado por tratar de assuntos relevantes e, mesmo, primordiais para o ser humano, uma vez que uma de suas principais metas é minimizar os efeitos da poluição gerada por fontes antropogênicas.

Nesse contexto, muito empenho vem sendo empregado no desenvolvimento de catalisadores de controle de emissões gasosas capazes de transformar compostos tóxicos como os NO_x em N₂. Estes catalisadores atendem a diversas aplicações, tanto para fontes estacionárias industriais como para fontes móveis. As leis cada vez mais severas e o desenvolvimento de novos combustíveis e motores exigem que estes catalisadores estejam sendo constantemente aprimorados.

O conversor catalítico veicular atual consiste em uma mistura complexa de metais nobres como Pd, Pt e Rh, óxidos promotores e estabilizantes da fase ativa como óxidos mistos de cério e zircônio, alumina, óxidos de bário, níquel, lantânio, etc. O objetivo é que a combinação de todos estes componentes possibilite a conversão dos principais gases poluentes (CO, hidrocarbonetos e NO_x) em gases menos nocivos como CO₂, N₂ e vapor d'água, através de reações de oxirredução, durante a passagem do gás de exaustão pelo catalisador. O motor veicular trabalha em fases ricas e pobres em combustível de forma alternada, promovendo uma atmosfera de gás de exaustão ora redutora, ora oxidante. Além disso, os motores tendem a funcionar em regime cada vez mais rico em oxigênio de forma a

se alcançar uma maior economia de combustível, reduzindo a conversão dos NOx a N₂, que se torna um desafio nessas condições.

Diante deste contexto, este trabalho visa testar novas formulações de catalisadores para o controle das emissões de NOx com foco no estudo da redução do NO pelo CO, por ser uma reação de interesse tanto em fontes móveis como estacionárias. Pretende-se chegar a um catalisador de custo menos elevado, que seja mais ativo para a reação em questão e, ao mesmo tempo, seletivo a N₂.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Emissões de Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

Existem várias espécies de NO_x na atmosfera: N₂O, NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄, NO₃, e N₂O₅. Dentre estes, os principais são o monóxido de nitrogênio NO (óxido nítrico) e o dióxido de nitrogênio NO₂. O óxido nítrico é a forma mais abundante, menos de 5%, em média, estão como dióxido de nitrogênio (NO₂) (SKALSKA et al., 2010).

Conforme a EPA - Emission Standards Division (1993), o NO é um gás incolor que se combina rapidamente na atmosfera com o oxigênio do ar formando NO₂. Na troposfera, o NO reage com o oxigênio formando ozônio e o NO₂. O dióxido de nitrogênio é extremamente reativo e um forte agente oxidante. O NO₂ se decompõe em contato com água produzindo ácido nitroso (HNO₂) e ácido nítrico (HNO₃) que são altamente corrosivos. Portanto, os óxidos de nitrogênio têm um papel importante na fotoquímica da troposfera e estratosfera. A camada de ozônio é destruída através de reações catalisadas pelos NO_x, como a seguir:



Outro efeito prejudicial é a chuva ácida, que perturba os ecossistemas e provoca a morte da vida aquática em rios e lagos. O peróxido de acetil nitrato (PAN) pode também ser formado do óxido nítrico e contribui significativamente para a poluição foto-oxidativa global (ROY et al., 2009).

Quando emitido perto da crosta terrestre, o NO provoca a formação do *smog* (nevoeiro contaminado pela poluição atmosférica) e de ozônio. A altitudes abaixo de 10 km faz parte da troposfera e pode ser oxidado a nitratos. O contato com vapor d'água da atmosfera dá origem à formação de ácido nítrico que precipita sobre a Terra na forma de chuva ácida (JANSSEN & SANTEN, 1999, p. 1).

Outro óxido de nitrogênio também importante é o N₂O (óxido nitroso). É sabido que o N₂O é um dos gases de efeito estufa. Depois da agricultura, o transporte terrestre é a segunda maior fonte de emissões de N₂O no Canadá e Estados Unidos. A sua emissão depende muito mais das condições de dirigibilidade, qualidade do combustível e tecnologia do catalisador

aplicado no veículo, em contraste com as emissões de CO₂, que estão diretamente relacionadas ao consumo de combustível (GRAHAM et al., 2009).

1.2 Mecanismos de Formação dos NO_x

1.2.1 NO_x térmico

A formação de NO_x térmico resulta da oxidação do nitrogênio do ar a altas temperaturas durante a combustão, como descrito na reação (3).



O mecanismo conhecido como “Zeldovich” considera a formação do NO através de reações em cadeia envolvendo radicais livres de oxigênio e nitrogênio nas etapas descritas pelas equações (4) a (7) (ROY et al., 2009; RANGEL, 2003; SILVEIRA et al., 2006).



A reação (7) tem uma alta energia de ativação, indicando que altas temperaturas são necessárias para a formação do NO_x térmico. Desta forma, pode-se dizer que estas reações são fortemente dependentes da temperatura sendo significativas para temperaturas superiores a 1400°C. Uma das maneiras de minimizar a produção de NO é controlar a temperatura de combustão aplicando uma atmosfera com excesso de oxigênio. Ainda assim, o procedimento não é muito eficaz. Outras tecnologias mais recentes baseadas na combustão do ar a altas temperaturas são mais eficientes (ROY et al., 2009).

1.2.2 NOx proveniente da queima dos combustíveis fósseis

A formação de NOx por este mecanismo é o resultado das reações de oxidação das moléculas nitrogenadas do combustível durante a combustão. Se a razão ar/combustível é alta, produz-se óxidos de nitrogênio, enquanto se a razão for baixa, são produzidos amônia e oxigênio. Em misturas ricas em hidrocarbonetos, os compostos de nitrogênio em fase gasosa são rapidamente convertidos a ácido cianídrico. Este é convertido a espécies aminas (NH_i) as quais são oxidadas a NO, ou convertidas a nitrogênio por reações com NO ou outras espécies NH_i (RANGEL, 2003). A conversão típica de nitrogênio para NOx por este mecanismo varia de 15 a 100% (SILVEIRA et al., 2006)

1.2.3 Formação de NOx por radicais livres

A formação de NOx por radicais livres aumenta em condições ricas, ou seja, quando a razão ar/combustível é baixa. Assim, a concentração de hidrocarbonetos é alta em relação ao oxigênio. Similarmente a formação de NOx pelo mecanismo de oxidação dos compostos de nitrogênio presentes nos combustíveis, o NOx obtido por radicais livres apresenta inúmeras reações em cadeia onde diversos produtos intermediários são formados. As reações de (8) a (10), apresentadas a seguir, descrevem de maneira simplificada algumas das possibilidades de reações intermediárias formadas entre o nitrogênio e radicais livres e os produtos formados nestes mecanismos, que serão oxidados a NOx na presença de oxigênio (RANGEL, 2003; SILVEIRA et al., 2006).



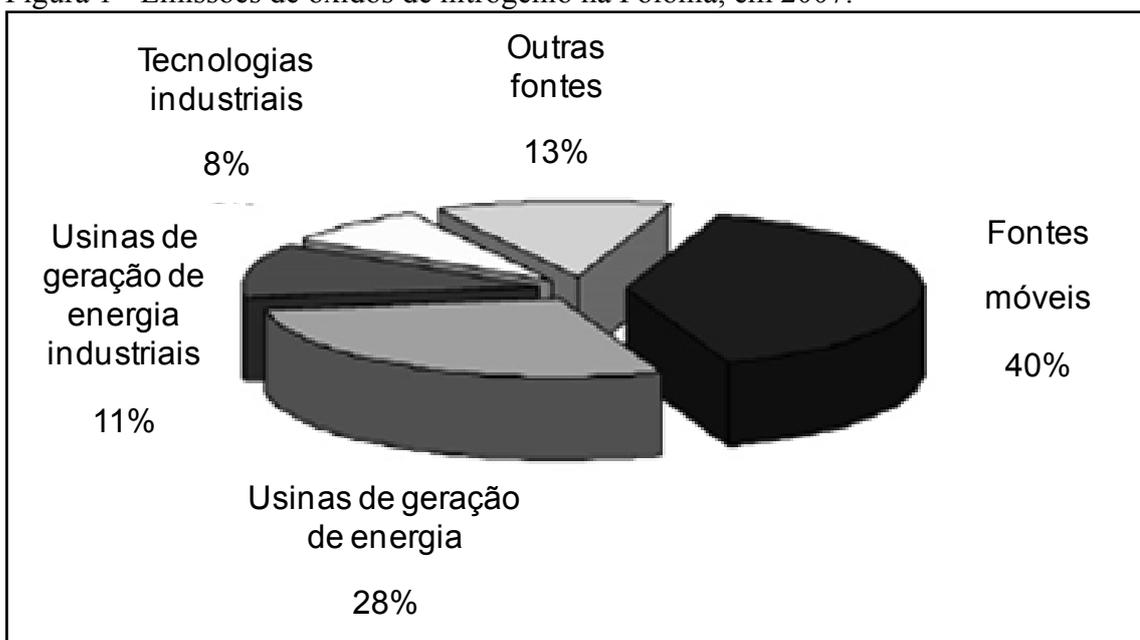
1.3 Fontes de emissões de NOx e formas de controle

As principais fontes antropogênicas de emissão de N₂O incluem a produção e uso de fertilizantes para o cultivo do solo, produção de ácido adípico e ácido nítrico e processos de combustão. (JANSSEN & SANTEN, 1999, p. 243) Há ainda as fontes naturais que contemplam a oxidação da amônia, os relâmpagos e atividades vulcânicas (SKALSKA et al., 2010).

A queima de biomassa é uma fonte significativa de NOx principalmente em regiões tropicais e subtropicais, apesar de grandes focos de incêndios naturais também ocorrerem em regiões de altas latitudes, tais como nas florestas do Canadá. Nestes casos, as temperaturas são raramente altas o bastante para causar a oxidação do nitrogênio do ar, sendo o nitrogênio que forma o NOx originário do combustível, que é a biomassa. Máximas emissões ocorrem sobre o sudeste da Ásia, principalmente na Índia (SILVEIRA et al., 2006).

A maior fonte de óxidos de nitrogênio é a queima de combustíveis fósseis tanto nos motores dos veículos (fontes móveis), responsável por 55% das emissões de NOx, como nos processos de combustão com aplicações industriais e comerciais (fontes estacionárias), responsável por 45% das emissões de NOx. Segundo Skalska et al. (2010), os níveis médios emissão de NOx mundiais foram semelhantes àqueles detectados na Polônia no ano 2007. A contribuição de cada fonte é ilustrada na Figura 1 (ROY et al., 2009; SKALSKA et al., 2010).

Figura 1 - Emissões de óxidos de nitrogênio na Polônia, em 2007.



1.3.1 Fontes naturais

Óxidos de nitrogênio podem ser produzidos no solo por processos microbiológicos de nitrificação (aeróbicos) e denitrificação (anaeróbicos) e por reações químicas envolvendo nitritos, onde há também emissão de NO_2 . Três variáveis principais influenciam a emissão: temperatura, umidade do solo e cobertura de vegetações do solo.

As trocas de massas de ar entre a baixa estratosfera e a alta troposfera acarretam um fluxo de NO_x e ocorrem principalmente a médias e altas latitudes associados a movimentos de ar de grande escala.

Os relâmpagos são considerados uma das principais fontes naturais de NO_x na troposfera. As descargas elétricas no ar geram NO por dissociação térmica do N_2 devido ao aquecimento do ar ao lado do canal da descarga (SILVEIRA et al., 2006).

1.3.2 Fontes estacionárias

Conforme visto anteriormente, os óxidos de nitrogênio são formados principalmente em processos de combustão e, portanto, fontes estacionárias como refinarias, plantas de geração de energia e a indústria química tem um grande potencial gerador de NO_x .

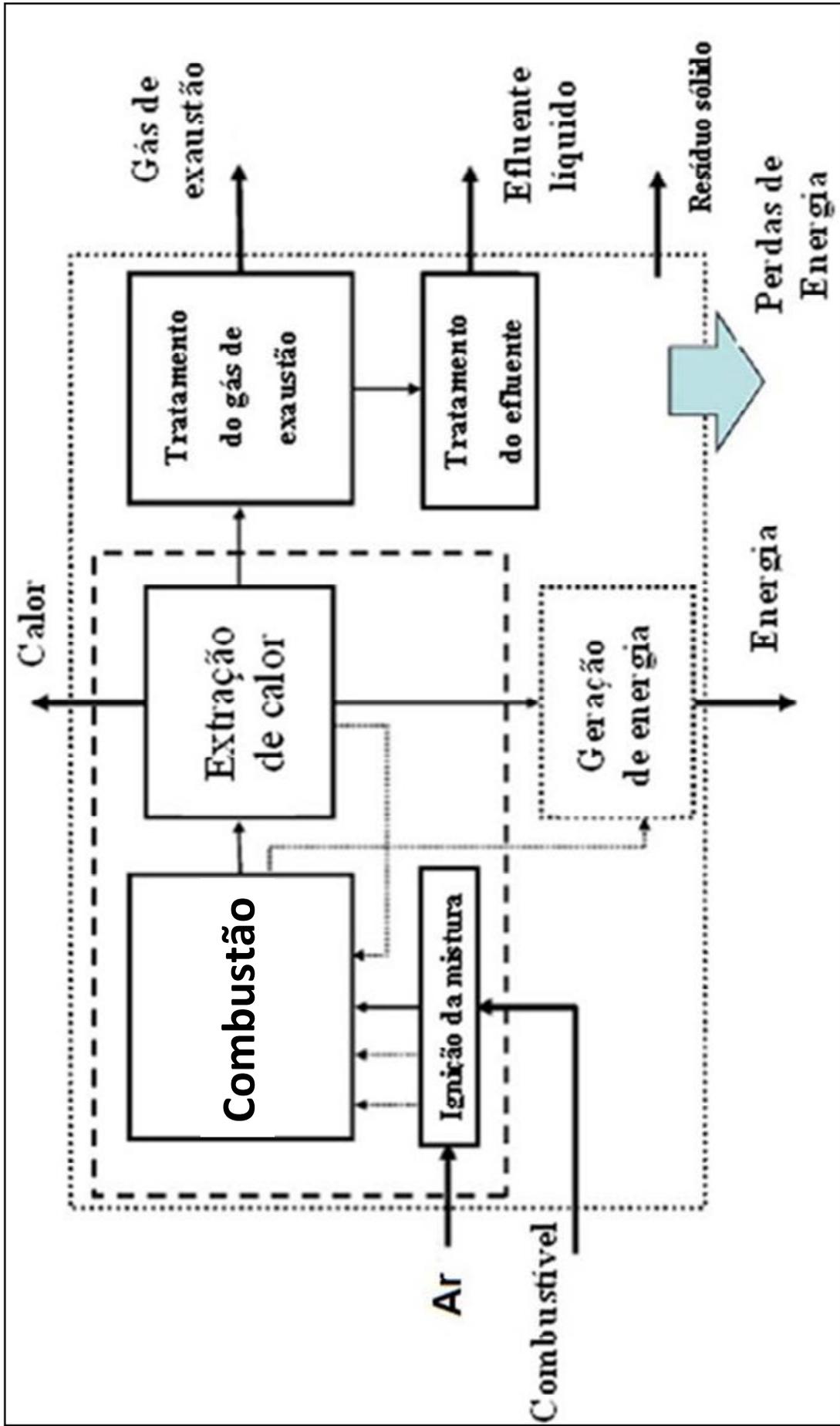
Um exemplo é a indústria do ácido nítrico e os processos decorrentes da nitrificação e oxidação de compostos orgânicos através deste ácido. Sua maior aplicação é a produção de fertilizantes, mas participa dos processos de obtenção de diversos produtos como corantes, polímeros e explosivos.

As refinarias petróleo são responsáveis pela emissão de grandes quantidades de NO_x . Os equipamentos utilizados para aquecimento, que incluem fornos de processo, fornos reatores e aquecedores de queima direta, são as principais fontes de emissão de NO_x em uma refinaria. Esses equipamentos, que são unidades de transferência de calor nas quais o calor gerado pela queima de um combustível é transferido predominantemente por radiação e também por convecção, para fluidos contidos em tubos, têm por função aquecer um ou mais fluidos numa dada etapa do processo. Esses equipamentos são também encontrados em indústrias químicas em geral. Na indústria do petróleo eles estão presentes nas unidades de destilação, craqueamento catalítico, hidrocessamento, coqueamento térmico, etc. (EPA, 1993; SILVEIRA et al., 2006).

Com regulamentações mais rígidas com relação às emissões de NO_x, as refinarias precisarão se adequar através do uso/ampliação de tecnologias que permitam o controle da formação/emissão destes óxidos. Também se destaca a necessidade da otimização das condições de operação que podem reduzir significativamente as emissões de NO_x. Técnicas que vem dando resultados positivos como a utilização de aditivos no catalisador de FCC também tem ganhado espaço. Dentre aquelas vinculadas ao processo de remoção de heteroátomos do combustível estão inclusas as seguintes opções: hidrodessnitrogenação da carga de alimentação, introdução de agentes redutores tal como a amônia na carga de alimentação e a utilização de qualquer uma das alternativas anteriores no final da unidade de craqueamento catalítico. Entretanto, todas estas possuem custo elevado (PEREIRA, 2009).

As plantas industriais de geração de energia funcionam segundo o esquema simplificado apresentado pela Figura 2. A operação de combustão exige a utilização de um agente oxidante, sendo o ar mais comumente utilizado, para converter o combustível em calor e/ou eletricidade. Os gases de exaustão, os efluentes líquidos e os resíduos sólidos são subprodutos indesejáveis. Além disso, há uma perda de energia no processo que deve ser minimizada. Os gases de exaustão contém principalmente material particulado, monóxido de carbono, óxidos de enxofre (SO_x) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Estes poluentes podem ser transformados quimicamente e precipitados ou lavados em líquidos, dependendo da concentração em que estão presentes no gás de exaustão.

Figura 2 - Esquema simplificado de uma planta industrial de geração de energia.

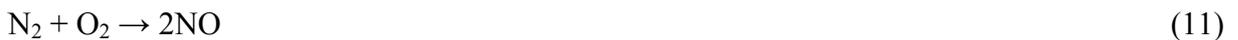


Fonte: Adaptada de STERNER & TURNHEIM, 2009.

Assim, para haver a redução das emissões de NO_x, as indústrias devem investir em seus processos buscando duas vertentes: o aprimoramento das tecnologias de remoção dos NO_x no gás de exaustão e o aumento da eficiência dos processos.

1.3.3 Fontes móveis e a legislação para emissões veiculares

As emissões veiculares geram de 70 a 80% dos NO_x lançados para a atmosfera (DEGOBERT, 1995, p. 25). À temperatura ambiente, oxigênio e nitrogênio não reagem. Entretanto, em um motor à combustão interna, as altas temperaturas (acima de 1000°C) promovem essa reação, dando origem a uma mistura composta, em média, de 95% de NO e 5% de NO₂. Em excesso de oxigênio, a formação de NO₂ é favorável. A reação genérica (11) é descrita a seguir:



Outra categoria de NO_x é proveniente da oxidação do nitrogênio contido no próprio combustível durante sua queima. Os combustíveis que contém maior teor de nitrogenados são os óleos pesados e o carvão. Nesse caso, a emissão de NO_x ocorre a temperaturas menos elevadas (ROY et al., 2009).

Na Tabela 1 apresentam-se as combinações de veículos, motores e combustíveis que caracterizam as principais fontes móveis de emissões de NO_x. Aquelas mais agressivas à camada de ozônio, ou seja, que mais emitem hidrocarbonetos e NO_x, estão em negrito.

Tabela 1 - Veículos, motores e combustíveis que compõe as fontes móveis emissoras de NOx e HC.

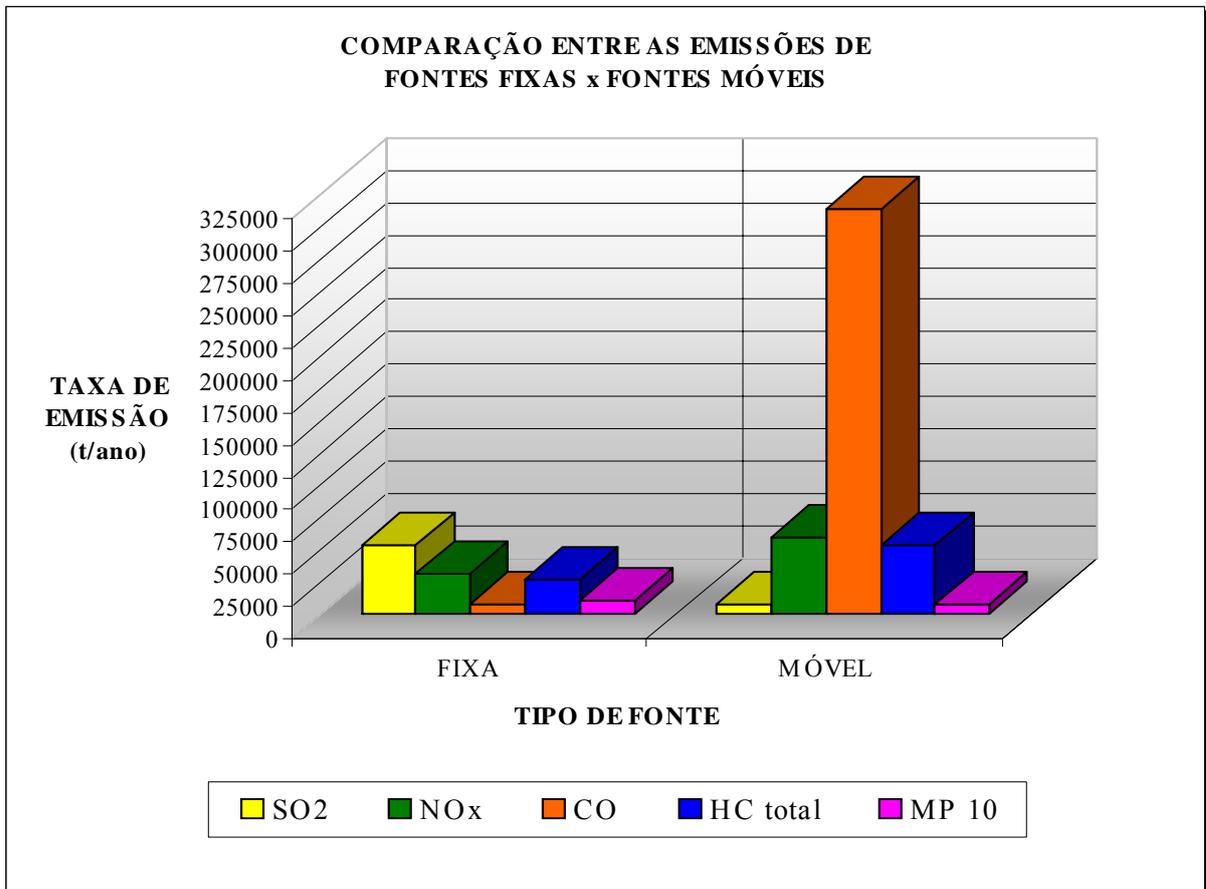
Veículos	Motores	Combustíveis
Leves rodoviários	Ignição à centelha	Gasolina
Veículos rodoviários Pesados	Ignição por compressão	Diesel
Veículos Pesados fora de estrada (caminhão de mineração)	Turbina a gás	Combustível de aviação
leves fora de estrada	elétrico	Óleo combustível residual
Porta Aviões	Turbina a vapor (marinha)	Óleo diesel Marítimo OLPTE (óleo p turbinas elétricas)
Locomotivas		Eletricidade OD

Nota: listados em ordem decrescente de uso; as fontes mais importantes estão em negrito

Fonte: Adaptado de SAWYER et al., 2000.

Através de um estudo realizado no Estado do Rio de Janeiro pelo INEA (Instituto Estadual do Ambiente), observa-se uma maior contribuição de emissões de poluentes proveniente das fontes móveis, especialmente o CO, como mostra a Figura 3. Os NOx emitidos das fontes móveis também superam as fontes estacionárias. Somente as emissões de SOx e MP 10 (partículas inaláveis) industriais são maiores do que as veiculares.

Figura 3 - Comparação entre as emissões de fontes fixas e móveis, por poluente.



Fonte: INEA, 2009

Devido ao caráter nocivo do NO_x tanto em relação à saúde como no tocante à natureza, em diversos países foram elaboradas leis específicas de controle de emissões de óxidos de nitrogênio, que variam quanto ao tipo e grau de exigência, de acordo com as leis desses países.

No Brasil, a CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Básico do Estado de São Paulo), desenvolveu durante a década de 80, as bases técnicas que culminaram com a Resolução nº 18, de 6 de maio de 1986, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, que estabeleceu o PROCONVE - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores, posteriormente complementado por outras Resoluções do CONAMA. A Lei Federal nº 8723 de 28 de outubro de 93 (Diário Oficial da União, de 29 de outubro de 1993, republicada por incorreções em 1º de novembro de 1993) definiu os limites de emissão para veículos leves e pesados. O histórico dos limites de emissões de NO_x a partir de veículos leves estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Histórico dos limites de emissões de NOx para veículos leves novos, estabelecido pelo PROCONVE.

Ano	NOx (g/Kg)
89 - 91	2,0
92 - 96	2,0
92 - 93	1,4
mar/94	1,4
jan/97	0,6
mai/03	0,6
jan/05 (40%)	0,25
jan/06 (70%)	ou 0,60
jan/07 (100%)	
jan/09	0,12 ou
jan/09	0,25

Fonte: CETESB, 2010.

Baseado na experiência dos países desenvolvidos, o PROCONVE exige que os veículos e motores novos atendam a limites máximos de emissão em ensaios padronizados e com combustíveis de referência. O programa impõe ainda, a certificação de protótipos e veículos da produção, a autorização especial do órgão ambiental federal para uso de combustíveis alternativos, o recolhimento e reparo dos veículos ou motores encontrados em desconformidade com a produção ou projeto, e proíbe a comercialização de modelos de veículos não homologados segundo seus critérios. (CETESB, 2010)

A Tabela 3 permite uma comparação mais detalhada dos resultados obtidos nos diversos estágios de desenvolvimento tecnológico exigidos pelo PROCONVE em relação aos veículos ano-modelo 1985, que representam a situação sem controle de emissão.

Tabela 3 - Fatores médios de emissões de veículos novos.

Ano Modelo	Combustível	CO (g/km)	HC (g/km)	NOx (g/km)
PRÉ - 1980	Gasolina	54,0	4,7	1,2
1980 - 1983	Gasolina C	33,0	3,0	1,4
	Álcool	18,0	1,6	1,0
1986 - 1987	Gasolina C	22,0	2,0	1,9
	Álcool	16,0	1,6	1,8
1991	Gasolina C	11,5 (-59%)	1,3 (-46%)	1,3 (-19%)
	Álcool	8,4 (-50%)	1,1 (-31%)	1,0 (-17%)
1994	Gasolina C	6,0 (-79%)	0,6 (-75%)	0,7 (-56%)
	Álcool	4,6 (-73%)	0,7 (-56%)	0,7 (-42%)
1997	Gasolina C	1,2 (-96%)	0,2 (-92%)	0,3 (-81%)
	Álcool	0,9 (-95%)	0,3 (-84%)	0,3 (-75%)
2000	Gasolina C	0,73 (-97%)	0,13 (-95%)	0,21 (-87%)
	Álcool	0,63 (-96%)	0,18 (-89%)	0,21 (-83%)
2003	Gasolina C	0,40 (-98%)	0,11 (-95%)	0,12 (-93%)
	Álcool	0,77 (-95%)	0,16 (-90%)	1,09 (-93%)
	Flex-Gasolina C	0,50 (-98%)	0,05 (-98%)	0,04 (-98%)
	Flex-Álcool	0,51 (-88%)	0,15 (-90%)	0,14 (-93%)
2006	Gasolina C	0,33 (-99%)	0,08 (-96%)	0,08 (-95%)
	Álcool	0,67 (-96%)	0,12 (-93%)	0,05 (-96%)
	Flex-Gasolina C	0,48 (-98%)	0,10 (-95%)	0,05 (-97%)
	Flex-Álcool	0,47 (-98%)	0,11 (-95%)	0,07 (-96%)
2007	Gasolina C	0,33 (-99%)	0,08 (-96%)	0,08 (-95%)
	Álcool (8)	nd	nd	nd)
	Flex-Gasolina C	0,48 (-98%)	0,10 (-95%)	0,05 (-97%)
	Flex-Álcool	0,47 (-98%)	0,11 (-95%)	0,07 (-96%)
2008	Gasolina C	0,37 (-99%)	0,042 (98%)	0,039 (98%)
	Álcool (8)	nd	nd	nd)

Fonte: CETESB, 2010.

1.3.4 Controle do NOx proveniente de fontes estacionárias

As estratégias aplicadas na remoção dos NOx se diferenciam quanto as etapas envolvidas no processo: pré-combustão, combustão e tratamento do gás de exaustão. O cuidado na pré-combustão consiste em inibir a formação dos NOx utilizando combustíveis com menor teor de nitrogenados e oxigênio puro ao invés de ar. Assim, evitando-se a presença de nitrogênio no processo, diminui-se a formação dos NOx provenientes da queima do combustível ou da reação do oxigênio com o nitrogênio presentes no ar a altas temperaturas. Entretanto, estes procedimentos tornam o processo muito mais caro, e por isso, são raramente adotados.

O controle de parâmetros da combustão, no entanto, pode auxiliar no controle de emissões. São eles temperatura, pressão, estequiometria (ar suficiente para a queima do combustível), estabilidade e homogeneidade da chama e tempo de residência do gás de exaustão. Porém, este método não garante a redução dos NOx para os níveis cada vez mais rigorosos exigidos. Nesse sentido, são aplicados sistemas de queima com um baixo excesso de oxigênio, limitado em 2%. O incinerador, denominado low NOx burner, é projetado para controlar as misturas ar/combustível e a temperatura de combustão, formando menos NOx por processos térmicos. Observa-se que a adoção dessa tecnologia promove uma redução entre 30 e 50% nas emissões de NOx, porém esta queda é acompanhada por um aumento dos níveis de emissão de CO e particulados (SKALSKA et al., 2009).

Com relação ao tratamento do gás de exaustão, este consiste na completa conversão do poluente, assim que formado, em um composto benigno. Atualmente, as duas principais tecnologias utilizadas dentro dessa abordagem são a redução catalítica seletiva (SCR) e a redução não-catalítica seletiva (SNCR) dos NOx. A SCR envolve a redução dos NOx pela amônia, uréia ou ácido isocianúrico a baixa temperatura (150°C-600°C) na presença de um catalisador. A SNCR funciona sem catalisador e ocorre, portanto, a temperaturas mais altas. Este processo é menos custoso e eficiente, porém é restrito a uma estreita faixa de temperatura (900°C-1150°C) e oferece um risco elevado de emissão de amônia (STERNER & TURNHEIM, 2009). A reação realizada neste tipo de tratamento é a seguinte:



Os catalisadores mais utilizados na SCR são à base de metais nobres como platina suportada em alumina (Pt/Al₂O₃), à base de óxidos metálicos contendo combinações de óxidos de vanádio, titânio, cobre, manganês, molibdênio e cobalto. Zeólitas modificadas por troca iônica, por exemplo Cu-ZSM-5 e Fe-ZSM-5 também são utilizadas em SCR. (SKALSKA et al., 2009)

Com relação à etapa de craqueamento catalítico realizada nas refinarias de petróleo, muitos materiais têm sido estudados visando a redução de emissões de NOx. Vários dos aditivos são óxidos de metais de transição como V, Mn, Fe, Co, Ni e Cu sendo, portanto, semicondutores. Além do elemento, a forma de preparo de cada catalisador ou aditivo é de fundamental importância, como por exemplo, a dispersão do elemento com o tempo de reação. Uma das características mais comuns nos aditivos é a presença do CeO₂, devido provavelmente sua função de armazenamento de O₂, que será discutida a seguir. O tipo do

suporte parece ter uma função secundária. Mais recentemente, apesar de não estar muito claro, está-se propondo também aditivos com funções ácido/base que também teriam papel na redução de emissão de NO_x, como zeólitas e óxidos mistos derivados de hidrotalcitas (RONCOLATTO, 2007; POLATO, 2005).

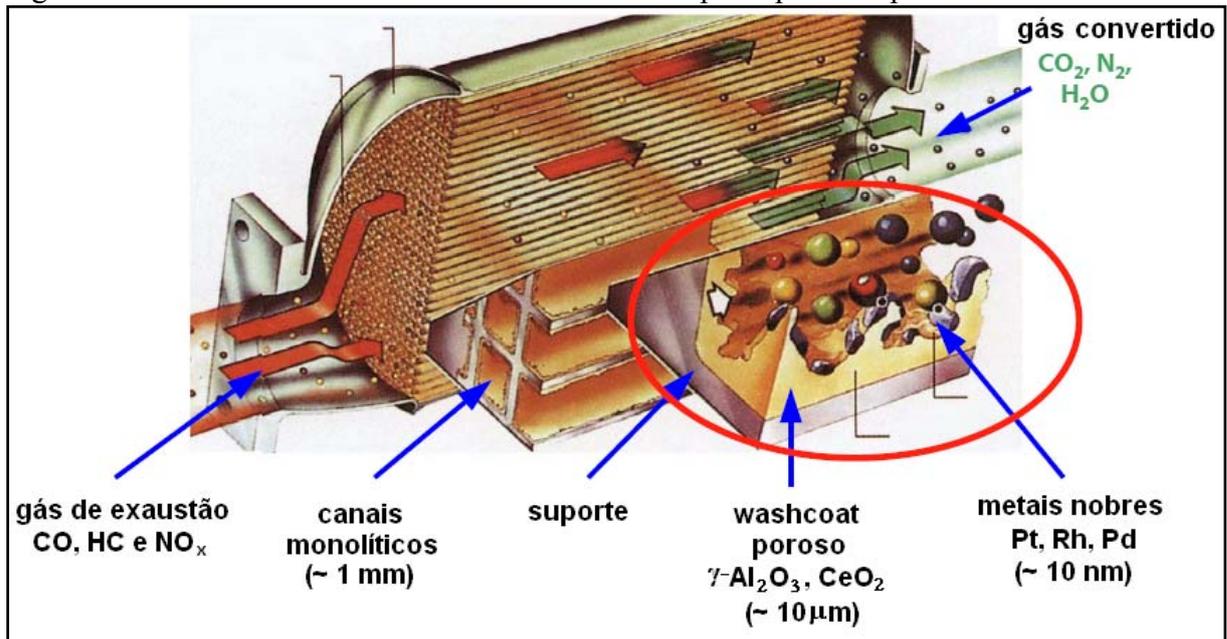
1.3.5 Controle do NO_x proveniente de fontes móveis – o catalisador automotivo

O desenvolvimento dos TWC (*three-way catalysts* – catalisadores de três vias) começou em 1980 como uma extensão dos *two-way catalysts* (catalisadores de duas vias). Estes últimos eram capazes de remover somente o CO e os hidrocarbonetos (HC) promovendo as reações de oxidação destes poluentes com o oxigênio do ar. Os catalisadores de três vias conseguem reduzir os NO_x de maneira simultânea à oxidação do CO e HC. Seu uso passou a ser obrigatório em todos os automóveis fabricados no Brasil a partir de 1997 (RANGEL, 2003; BOWKER, 1998).

O catalisador automotivo é constituído por um conjunto de componentes que atuam sinergicamente na conversão dos poluentes. As reações de oxidação dos hidrocarbonetos (HC) e do monóxido de carbono (CO) são catalisadas por metais nobres como platina (Pt) e/ou paládio (Pd), com a participação dos óxidos mistos de cério e zircônio (CZ), na presença de aditivos. A conversão dos NO_x é uma das etapas mais complexas do sistema, pois envolve a redução dessas espécies a N₂ ao mesmo tempo em que deve ocorrer a oxidação do CO e dos HC. No entanto, pode-se envolver duas espécies poluentes, de forma simultânea, ou seja, reduzir os NO_x através da oxidação do CO e/ou dos HC (BOWKER, 1998).

A Figura 4 apresenta a estrutura geral do catalisador automotivo e seus principais componentes. No interior do invólucro metálico encontra-se uma estrutura monolítica de cerâmica (cordierita) ou de metal, onde o catalisador é depositado (ROY et al., 2009).

Figura 4 - Estrutura de um conversor catalítico e seus principais componentes.



Fonte: Adaptado de KOCl et al., 2004

Os conversores catalíticos atuais baseados em várias combinações de metais nobres como Pt, Pd e Rh formando a fase ativa, promovem uma efetiva conversão de CO, NO_x e hidrocarbonetos remanescentes. A eficiência do TWC pode atingir mais de 95%. A reação mais importante é a redução do NO pelo CO. Se favorecida, esta reação elimina dois poluentes simultaneamente, como representado a seguir:



Para motores à gasolina, que operam em uma condição próxima a estequiométrica em temperaturas entre 400°C e 800°C, a reação descrita acima é favorecida e este tipo de conversor é eficiente (BURCH et al., 2002; SKALSKA et al., 2009).

O *washcoat* é a fase cataliticamente ativa do catalisador automotivo, sendo composto de várias substâncias com funções definidas no processo catalítico. Dentre elas estão o suporte de alumina, a fase ativa (Pd, Pt, Rh) e os óxidos mistos de Ce e Zr, além de aditivos como o NiO, o La₂O₃, o BaO, entre outros.

A questão das emissões em catalisadores automotivos também está diretamente relacionada com a razão ar/combustível (A/C) utilizada. Sabe-se que, operando-se em condições estequiométricas, ou seja, quando se utiliza a quantidade exata de oxigênio do ar na queima do combustível, atinge-se a situação de menores níveis de emissão, considerando-se

os principais contaminantes (CO, HC e NO_x). Entretanto, na prática, a razão A/C oscila próximo do valor estequiométrico, operando ora em condições oxidantes, ora em condições redutoras. Para minimizar o impacto dessas alterações nas emissões, utiliza-se o óxido de cério CeO₂, ou o óxido misto de cério e zircônio (Ce_xZr_{1-x}O₂) que funciona como um tampão de O₂, liberando oxigênio para o meio quando o motor opera em condições redutoras e estocando O₂ quando em condições oxidantes. Sua oxidação ocorre à temperatura ambiente, porém, sua redução só começa a 200°C. A reação observada é (MASUI et al., 2000; NELSON et al., 2001):



onde $0 \leq x \leq 0,5$

Porém, a preocupação com crise energética e o aquecimento global, levou ao desenvolvimento de veículos mais econômicos (menor consumo de combustível), que consequentemente emitem menos CO₂. Além disso, os combustíveis queimam melhor em excesso de O₂. Assim, os poluentes CO e hidrocarbonetos não convertidos diminuem consideravelmente. Por esta razão, o desenvolvimento de motores a gasolina de queima oxidante, ou seja, com excesso de oxigênio, bem como motores a diesel com altas razões ar/combustível, se tornaram populares (ZHIMING et al., 2004).

Estes motores que trabalham em condições oxidantes, produzem um gás de exaustão rico em oxigênio, e os catalisadores convencionais não são capazes de realizar a redução de NO_x, pois demandam condições que oscilam entre ricas em combustível e estequiométrica para promover tal reação.

Os últimos vinte anos da catálise voltada para a remoção de NO_x foram dedicados à pesquisa em busca de um catalisador que fosse ativo em condições oxidantes. Os primeiros catalisadores desenvolvidos com esse objetivo não continham metais ou eram à base de metais de transição. Porém, os resultados não foram muito positivos, pois a eficiência desses catalisadores era limitada (BURCH et al., 2002; SKALSKA et al., 2009).

A tecnologia conhecida por redução catalítica seletiva de NO_x (SCR) teve aplicação em catálise automotiva. Entretanto, não se mostrou a mais adequada devido à utilização de amônia, que oferece um risco de aumento em emissões tóxicas para a atmosfera, corrosão no veículo, problemas de envenenamento catalítico e etc. (SKALSKA et al., 2009).

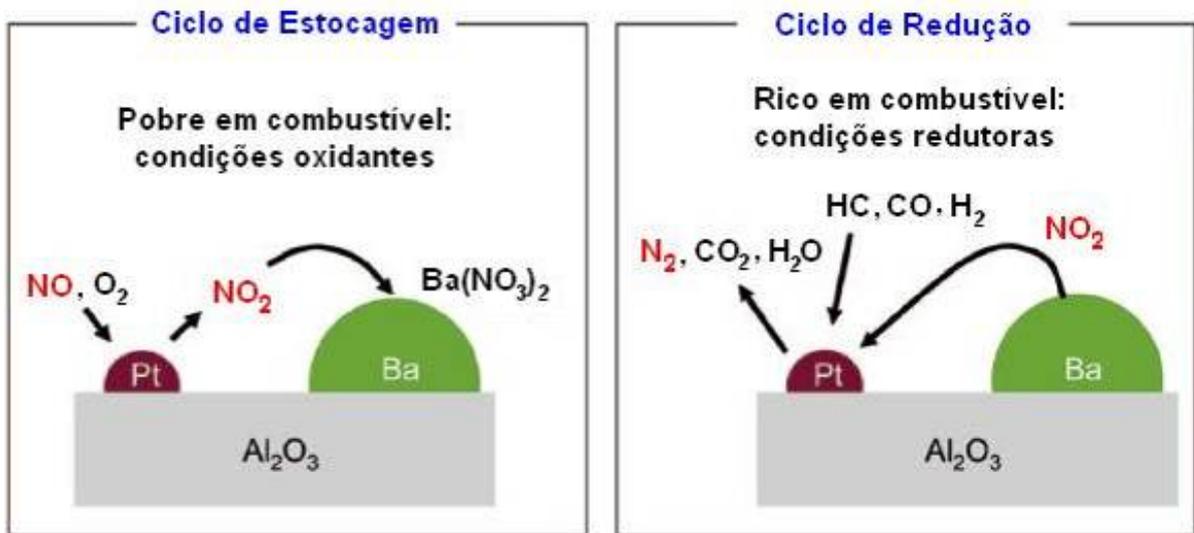
Para os motores à gasolina de queima oxidante, a solução foi aplicar o catalisador de SCR para a redução dos NOx pelos HC (metano, etano e propano) produzidos na queima incompleta deste combustível. O catalisador de cobre suportado em zeólitas (Cu-ZSM-5) levou a um resultado satisfatório (NAKATSUJI et al., 1999; ROY et al., 2009). Os catalisadores zeolíticos estão sendo mais aplicados do que os de óxidos metálicos. No entanto, eles são pouco resistentes a temperaturas elevadas, principalmente em presença de vapor d'água, que encontra-se sempre presente no gás de exaustão (produto da oxidação do CO e HC).

A tecnologia NSR (redução e estocagem de NOx) surgiu na década de 90. A NSR consiste na estocagem dos NOx na forma oxidada, durante a fase rica em oxigênio, com a posterior redução e liberação de N₂, durante a fase rica em combustível. Portanto, em uma atmosfera oxidante, o NO é oxidado a NO₂ sobre os metais nobres e é armazenado na forma de nitratos sobre um material estocador de NOx. Nesta fase, o CO e os HC estão sendo oxidados a CO₂ e H₂O. No estágio seguinte, sob condições redutoras, os nitratos estocados são liberados e reduzidos a nitrogênio pelos HC, H₂ e CO. Geralmente, os materiais estocadores de NOx são óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos e formam como os metais nobres como Pt e Rh, os catalisadores de NSR, que são geralmente suportados em alumina, por exemplo Pt-Ba/Al₂O₃. O esquema ilustrativo do processo está representado na Figura 5. As reações (15) a (19), descritas a seguir, ocorrem neste processo.



Este é o método tradicional para o controle de NOx em motores de queima oxidante como os motores à diesel (ROY et al., 2009).

Figura 5 - Mecanismo de estocagem e redução de NO_x (NSR).



Fonte: Adaptado de ROY et al., 2009.

O problema desse tipo de catalisador é a sua curta vida útil devido ao envenenamento por enxofre proveniente do combustível. Da mesma forma que este catalisador estoca NO_x, também estoca SO_x, porém o último se adsorve de forma irreversível sobre a fase ativa do catalisador, reduzindo a atividade catalítica. Assim, variações do catalisador tradicional de Pt-Ba/Al₂O₃ começaram a surgir. Estudos posteriores comprovaram que a adição de TiO₂ à fase ativa e a combinação de Pt e Rh ajudavam a reduzir o efeito prejudicial dos SO_x, porém este sistema ainda é falho devido aos altos teores de enxofre ainda presentes nos combustíveis. Além disso, os catalisadores para NSR são pouco resistentes às altas temperaturas de operação veicular.

Considerando as vantagens e desvantagens de todos os tipos de tecnologias de catalisadores mencionadas, serão relatados, no próximo item, estudos envolvendo a aplicação de novas combinações de materiais e os resultados atingidos para a conversão dos NO_x.

1.4 As emissões de N₂O

O N₂O absorve radiação infravermelha 270 vezes mais do que o CO₂. Além disso, faz parte de reações fotoquímicas complexas na estratosfera que também levam à depleção da camada de ozônio. Comparado ao NO e NO₂, o N₂O tem uma meia vida longa (100-150 anos) e não é tão reativo quanto os NO_x na troposfera. Assim, as emissões de N₂O consistem em um problema mais global, enquanto que as emissões de NO e NO₂ afetam diretamente os

locais de onde são emitidos. Entretanto, também pode chegar à estratosfera (acima de 10 km da atmosfera) e passar por reações fotoquímicas formando N_2 e NO , segundo as reações (20) a (22). Uma vez formado, o NO pode então participar de uma grande variedade de reações com o ozônio, como a reação 1 (SKALSKA et al., 2010).



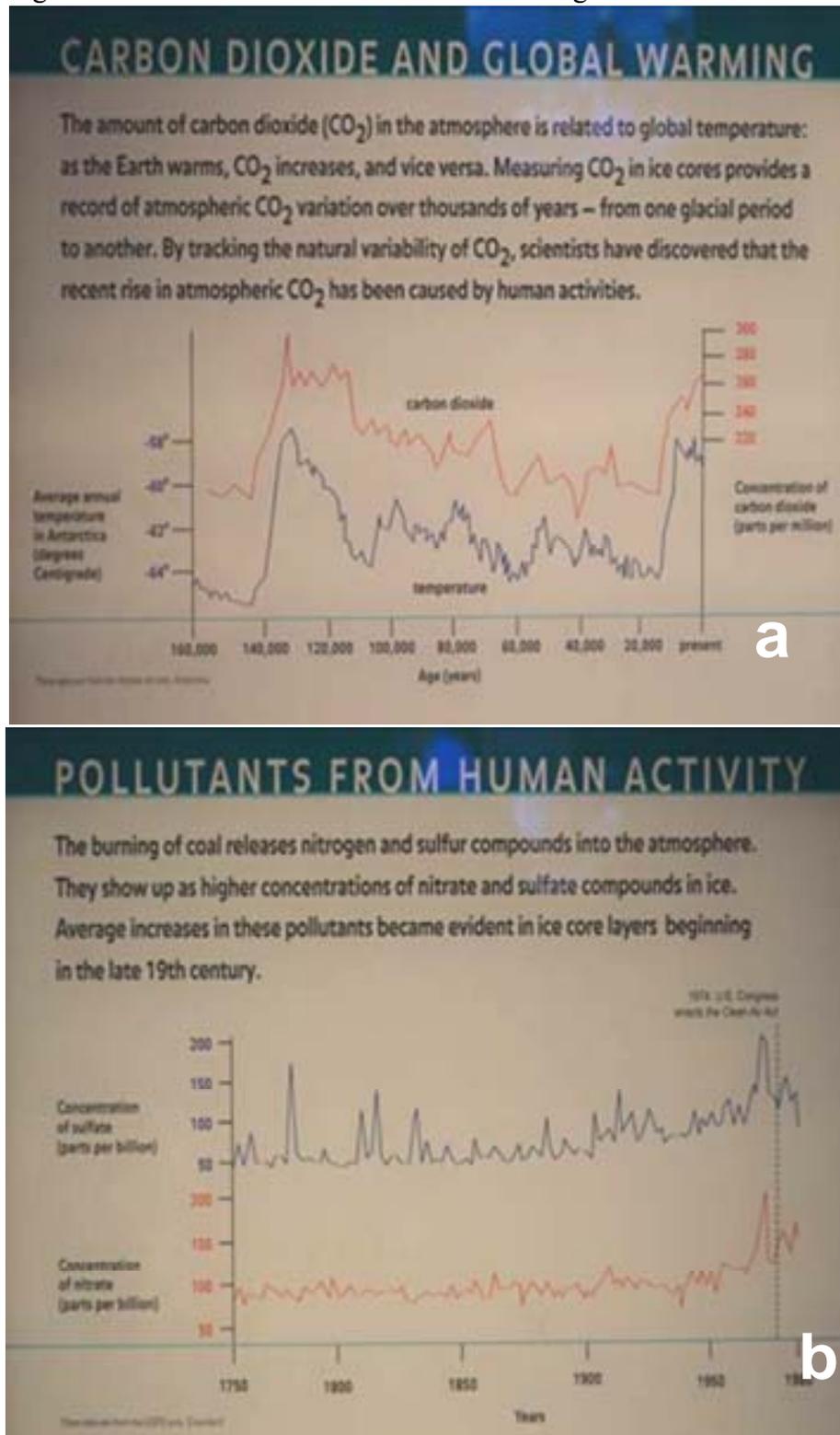
Levando em consideração o tempo de residência do óxido nitroso na atmosfera e o fato de que as emissões desse gás para a atmosfera não podem parar imediatamente, os ecologistas vêm demonstrando séria preocupação em relação a sua contribuição para o aquecimento global. Análises de amostras de ar retiradas de cavidades de gelo na Groenlândia mostraram que as concentrações de N_2O permaneceram constantes na atmosfera pelos últimos mil anos. A Figura 6 e a Figura 7 são fotos tiradas no Museu de História Natural de Nova Iorque, em 2012, e mostram como são feitas as estimativas das concentrações de gases da atmosfera ao longo dos tempos através da análise dos blocos de gelo.

Figura 6 - Estudo do clima através da análise das camadas depositadas através dos tempos nos blocos de gelo.



Fonte: Museu de História Natural de Nova Iorque, 2012.

Figura 7 - Resultados das análises de blocos de gelo.



Legenda: (a) Resultados das análises de CO₂ nos blocos de gelo e sua relação com o aumento do aquecimento global; (b) Análises de sulfatos e nitratos no gelo e a relação com o aumento das emissões de SO_x e NO_x desde o início do século 19.

Fonte: Museu de História Natural de Nova Iorque, 2012.

Desde meados do século XVIII, o crescimento industrial veio acompanhado de um aumento das concentrações de NO_x e, conseqüentemente, de N₂O na atmosfera, o que pode ser comprovado pelo aumento da concentração de espécies nitrogenadas nas camadas mais novas de gelo das calotas polares (Figura 7). Atualmente, os níveis de N₂O atingem aproximadamente 314 ppb no hemisfério norte e continua a crescer entre 0,5 a 0,9 ppb por ano. Assim, a concentração de N₂O na atmosfera cresce de 0,2 a 0,3% ao ano. O hemisfério sul segue as mesmas tendências (LEONT'EV et al., 2001).

As estimativas em relação às emissões de óxido nitroso por automóveis diferem significativamente, mas acredita-se que esta seja uma fonte antropogênica importante (não associada à agricultura) de emissões de N₂O para o meio ambiente.

Na Conferência Global sobre Mudanças Climáticas realizadas em Quioto, em 1997, o N₂O foi designado como sendo um gás do efeito estufa, cuja liberação para a atmosfera deve ser reduzida. Com isso, acenou-se com a necessidade de novos estudos, de forma a se estimar com mais precisão as emissões de N₂O resultantes de veículos leves. A ampla variação observada nessas estimativas ocorre devido a vários fatores como a composição de metais preciosos nos catalisadores, o teste de emissões empregado em cada país, a extensão da desativação dos catalisadores e as técnicas analíticas usadas na estimativa das emissões de N₂O.

A comparação quantitativa das emissões de N₂O por veículos sem catalisador e com catalisador indica que o N₂O é um subproduto das reações no catalisador automotivo. Os veículos sem catalisador geralmente não excedem 5 mg de N₂O por milha percorrida. Já veículos leves com catalisadores de oxidação atingem 29 mg, os de leito duplo, 61 mg e o de três vias, 45 mg/milha. Entretanto, pesquisas com veículos fabricados nos últimos quinze anos apontam índices entre 10 e 20 mg/milha. Porém, quando se trata de veículos pesados, os níveis podem chegar a mais de 100 mg/milha. Para investigar o problema das altas emissões em veículos com conversor catalítico, Huai et al. (2004) investigaram as emissões de N₂O a partir de veículos automotores à gasolina contendo várias espécies de catalisadores. Eles constataram que à medida que a tecnologia de conversão era mais avançada, os motores emitiam cada vez menos N₂O. Porém, o problema maior era na partida a frio ou quando se utilizava uma gasolina com maiores teores de enxofre. O aumento do teor de enxofre de 30 para 330 ppm na gasolina aumentou as emissões de N₂O em quatro vezes (HUAI et al., 2004).

A questão das emissões de N₂O está diretamente relacionada à seletividade dos catalisadores empregados atualmente. É importante que se desenvolvam catalisadores que

apresentem menores níveis de emissão desse poluente. Para tanto, deve-se entender os mecanismos de formação do N_2O e sua relação com os constituintes do catalisador.

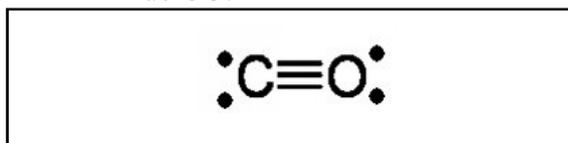
Para iniciar este estudo, serão observadas as características químicas de todas as espécies envolvidas na reação de redução do NO pelo CO catalisada pelo Rh suportado em óxidos mistos de CZ ou de HT, conforme proposto neste trabalho, com foco na formação do N_2O . Assim, será facilitado entendimento dos mecanismos catalíticos que promovem a reação de redução do NO pelo CO, é importante que se conheça a química das moléculas que participam da reação e conhecer as maneiras de interação entre essas moléculas e os componentes dos catalisadores preparados neste trabalho.

1.5 Características químicas das principais moléculas envolvidas

1.5.1 Química do CO

A molécula do monóxido de carbono tem a sua estrutura de Lewis representada na Figura 8.

Figura 8 - Estrutura de Lewis da molécula de CO.

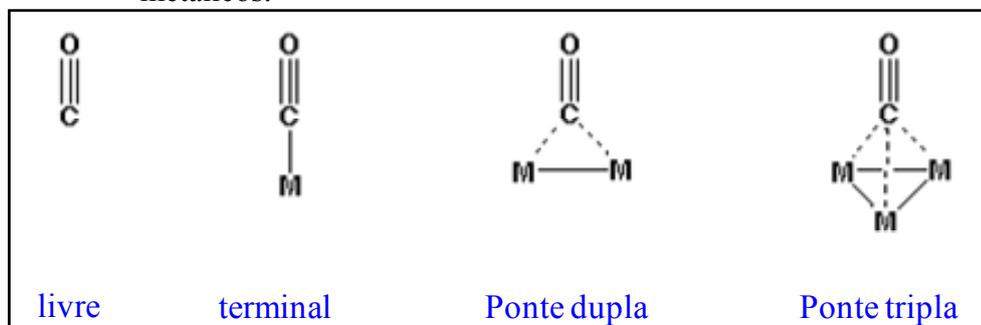


O CO tem uma basicidade de Bronsted muito baixa e acidez de Lewis insignificante frente a doadores de elétrons. Mas apesar de sua baixa acidez, o CO pode reagir com bases de Lewis fortes a altas pressões e elevadas temperaturas.

O CO é um excelente ligante para metais de baixo estado de oxidação, um exemplo é a sua ligação preferencial ao oxigênio no ferro presente na hemoglobina, podendo causar sufocamento em altas concentrações na corrente sanguínea. O CO se liga aos metais através do carbono. O diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do CO mostra que os orbitais LUMOS são orbitais π^* que podem se sobrepor a orbitais d de metais com simetria π , funcionando assim, como um ligante aceitador de elétrons π .

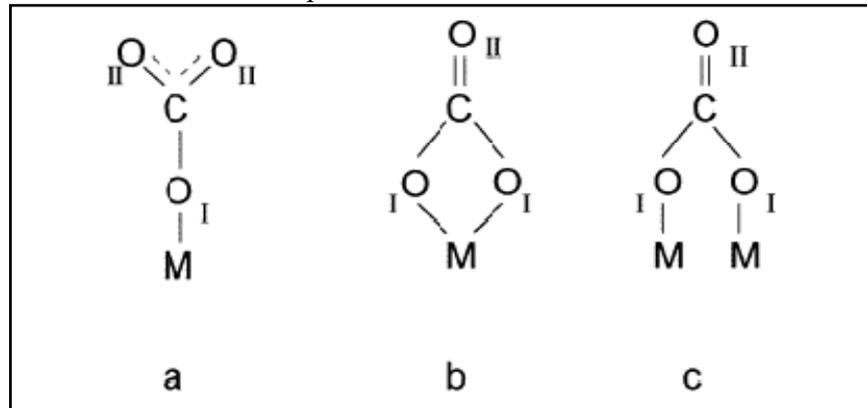
Cada molécula de CO pode ligar-se a um sítio metálico formando carbonilas metálicas terminais, ou dois ou três sítios metálicos ao mesmo tempo, formando carbonilas em ponte, como apresentado na Figura 9. As frequências de estiramento das ligações seguem a ordem: $MCO > M_2CO > M_3CO$. Quanto maiores as frequências de estiramento, maiores são os comprimentos de ligação e, portanto, mais fracas são as ligações. Assim, o CO está mais fracamente ligado ao metal quando forma carbonilas terminais. Por outro lado, quanto maior for a densidade eletrônica do metal, maior será a doação π para o orbital molecular do CO, fortalecendo a ligação M-CO e enfraquecendo as ligações CO, e vice-versa (SHRIVER e ATKINS, 1999 - pg. 545; TEIXEIRA et al., 2007). A adsorção do CO em superfícies de óxidos metálicos como CZ ou óxido de alumínio, ou até mesmo óxidos de metais de transição, promove a reação entre o CO e oxigênios, água ou hidroxilas superficiais e podem levar à formação de espécies de formiatos (COO^-), o íon carbonato livre (CO_3^{2-}), ou carbonatos coordenados aos sítios metálicos (DAVYDOV, 1999; WIJNJA e SCHULTHESS, 1999). A Figura 10 apresenta as formas de coordenação de carbonatos na superfície de óxidos metálicos.

Figura 9 - Diferentes modos de coordenação do CO ao se ligar aos sítios metálicos.



Fonte: Adaptado de SHRIVER e ATKINS, 1999.

Figura 10 - Representação esquemática dos vários complexos de carbonatos possíveis.



Legenda: (a) Monodentado; (b) Bidentado; (c) Bidentado em ponte; Os índices I e II representam coordenação ao metal e não coordenação ao metal.

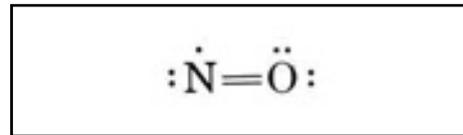
Fonte: WIJNJA e SCHULTHESS, 1999.

Os espectros de CO adsorvido sempre apresentarão bandas nas faixas de 1600-1700 cm^{-1} e 2000-2200 cm^{-1} . Os formiatos aparecem nas faixas de 1350-1420 cm^{-1} e 1550-1630 cm^{-1} , porém não apresentam bandas perto de 1000 cm^{-1} , como acontece com os carbonatos. O íon carbonato não coordenado (livre) aparece em aproximadamente 1440 cm^{-1} , podendo apresentar banda entre 1090-1020 cm^{-1} . Os carbonatos monodentados aparecem em três faixas: 1530-1470, 1300-1370 e 1080-1040. Os bidentados aparecem em 1530-1620, 1270-1250 e 1030-1020. Os bidentados em ponte aparecem em 1620-1670; 1220-1270 e 980-1020. O CO gasoso provoca o aparecimento de um duplete característico a 2143 cm^{-1} (DAVYDOV, 1999).

1.5.2 Química do NO

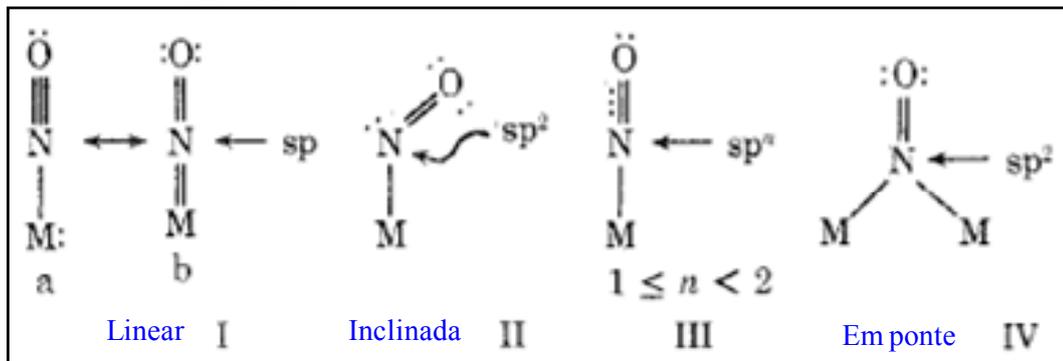
Dentre os NO_x, o óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO₂) são tóxicos a saúde humana, sendo o NO menos tóxico. Porém, este pode reagir prontamente com o oxigênio e formar NO₂. A molécula do óxido nítrico tem a sua estrutura de Lewis representada na Figura 11. É uma molécula considerada um radical livre, pois possui número ímpar de elétrons, o que faz com que seja mais reativa.

Figura 11 - Estrutura de Lewis da molécula de NO.



A molécula de NO pode ser adsorvida em um sítio metálico na forma de nitrosilas terminais (estruturas I, II e III da Figura 12) ou nitrosilas em ponte, de forma bem semelhante à adsorção de CO (estrutura IV da Figura 12).

Figura 12 - Diferentes modos de coordenação do NO ao se ligar aos sítios metálicos.

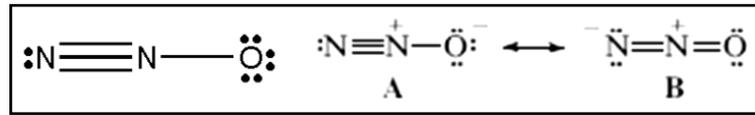


Fonte: Adaptado de EINSENBURG e MEYER, 1974.

1.5.3 Química do N₂O

O óxido nitroso (N₂O) é um gás incolor e diamagnético com um odor fraco mas agradável e um sabor adocicado. Sua molécula é muito estável. Na ausência de catalisador, a 400-530°C, sua decomposição térmica é insignificante. A sua estrutura de Lewis está representada na Figura 12. A ligação tripla representada entre N-N apresenta comprimento bem menor do que a ligação dupla padrão N=N no composto Me – N=N – Me e ligeiramente mais longa do que a ligação tripla na molécula de gás nitrogênio. O leve momento dipolar observado na molécula se deve à ocorrência das estruturas ressonantes representadas também na Figura 12. Devido a estas estruturas, a molécula de N₂O pode interagir com substâncias nucleofílicas (ricas em elétrons) ou eletrofílicas (deficientes em elétrons) (Larson, 1989, Leont'ev, 2001).

Figura 13 - Estrutura de Lewis e estruturas ressonantes da molécula de N₂O.



Legenda: A e B - Estruturas ressonantes da molécula de N₂O

Segundo Larsson (1989), a molécula de N₂O se adsorve em óxidos metálicos com o átomo de nitrogênio com maior número de oxidação, que é aquele ligado ao oxigênio, interagindo com os íons oxigênio do óxido metálico. O oxigênio, por sua vez, interage com o cátion metálico. A frequência de estiramento da ligação N-O aumenta até se romper, e o átomo de O fica ligado ao cátion metálico. A quebra da ligação N-O seria então o fator determinante para a decomposição do N₂O a N₂ e depende diretamente da distância entre os íons do óxido metálico que compõe o catalisador.

1.6 Propriedades dos materiais empregados na síntese dos catalisadores

1.6.1 Metais Nobres (Pd, Pt e Rh)

A configuração eletrônica do estado fundamental dos átomos dos elementos do bloco d é a chave do entendimento de suas propriedades. Os orbitais d são os últimos a serem ocupados pelos elétrons, porém, na formação dos compostos, os elementos do bloco d tendem a perder seus elétrons de valência, que ocupam orbitais s. Muitos desses elementos podem perder também um número variável de elétrons d e apresentar valência variável. A possibilidade de existência de diferentes estados de oxidação é responsável por muitas das propriedades especiais desses elementos, o que leva a características químicas ricas e interessantes. A subcamada d incompleta é a responsável tanto pela coloração variada dos compostos dos elementos do bloco d como pelas propriedades paramagnéticas de alguns deles (SHRIVER & ATKINS, 1999).

Por apresentarem algumas propriedades químicas específicas, os metais do grupo da platina como Pd, Pt e Rh têm extensa aplicação como catalisadores. Catalisadores a base de platina são importantes na indústria de petróleo, particularmente, na reforma catalítica de hidrocarbonetos, que é uma das etapas do refino do petróleo. Na reforma, derivados de

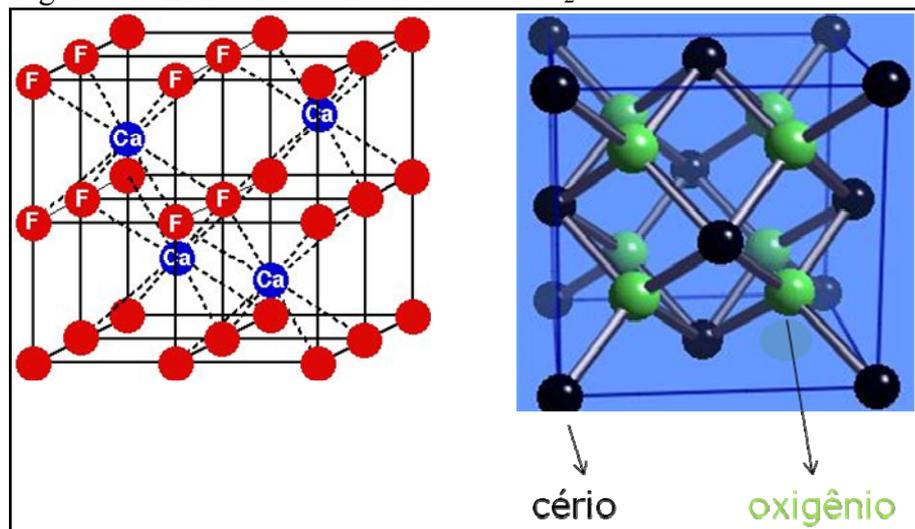
petróleo obtidos nas etapas de destilação (gasolina destilada e nafta, por exemplo) têm suas propriedades para consumo melhoradas ou são transformados em subprodutos variados empregados como matéria prima na indústria petroquímica. Além da gasolina e demais combustíveis, há uma infinidade de outros produtos obtidos a partir do refino de petróleo através de reações catalíticas. Processos catalíticos são também encontrados na produção de fertilizantes, alimentos, plásticos, detergentes e medicamentos (SHREVE, 1997; FIGUEIREDO, 1989).

1.6.2 Óxido misto de Ce e Zr

Uma das razões para a grande variedade de aplicações do óxido de cério é a sua facilidade de variar seu estado de oxidação dependendo da disponibilidade de átomos de oxigênio do meio, podendo então ocorrer a interconversão do óxido de cério III (Ce_2O_3) em óxido de cério IV (CeO_2).

O óxido de cério IV (CeO_2) cristaliza-se numa estrutura cúbica fluorítica similar a do fluoreto de cálcio (fluorita). A estrutura cristalina da fluorita e a do óxido de cério IV podem ser observadas na Figura 14 - Estruturas da fluorita e do CeO_2 .

Figura 14 - Estruturas da fluorita e do CeO_2 .



Legenda: Esquerda – estrutura da fluorita; Direita – estrutura do CeO_2 .

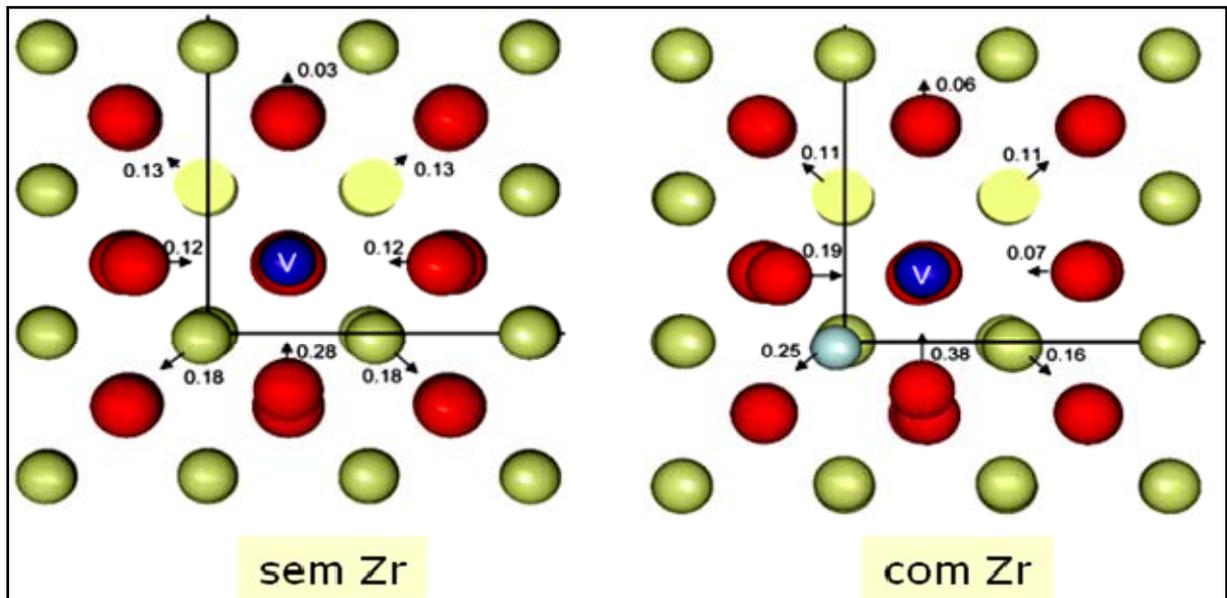
A célula unitária do óxido de cério IV é cúbica de face centrada e cada cátion cério é coordenado com 8 ânions oxigênio nos vértices de um cubo, e cada ânion é tetraedricamente coordenado por 4 cátions.

A introdução de íons zircônio no óxido de cério provoca uma diminuição da célula unitária, uma vez que o raio iônico do Zr^{4+} (0,84 Å) é menor do que os raios iônicos do Ce^{4+} e Ce^{3+} (0,97 Å e 1,14 Å, respectivamente). Assim, a diferença de tamanho entre os cátions de Zr e Ce foi apontada como a responsável pela perturbação estrutural que leva a uma coordenação Zr-O distorcida.

Como o Ce tem muita facilidade em variar seu estado de oxidação, o óxido de cério uma vez submetido a uma atmosfera pobre em oxigênio, vai assumir número de oxidação +3 e vão aparecer na sua estrutura as chamadas vacâncias de oxigênio. Cálculos mostram que a formação de uma vacância de oxigênio nos sistemas com e sem zircônio causa uma severa perturbação da estrutura, na medida em que movimento dos íons Ce e Zr (quando presente) afastam-se da região da vacância enquanto os íons oxigênio movem-se em direção a ela.

Os deslocamentos induzidos pelas vacâncias mostram que os íons Ce^{3+} gerados pela formação da vacância, como têm carga positiva menor, apresentam um afastamento menor que o observado para o Ce^{4+} . No caso do CZ, foram constatados os maiores deslocamentos dos ânions oxigênios, alcançando 0,38 Å em comparação a 0,28 Å para o CeO_{2-x} . Isso mostra que os ânions oxigênio, nas vizinhanças do dopante (zircônio) apresentam maior mobilidade que a de uma vacância da céria sem zircônio (YANG et al., 2006).

Figura 15 - Deslocamentos dos íons de oxigênio com a geração de uma vacância de oxigênio nas estruturas do óxido de cério sem Zr e com Zr.



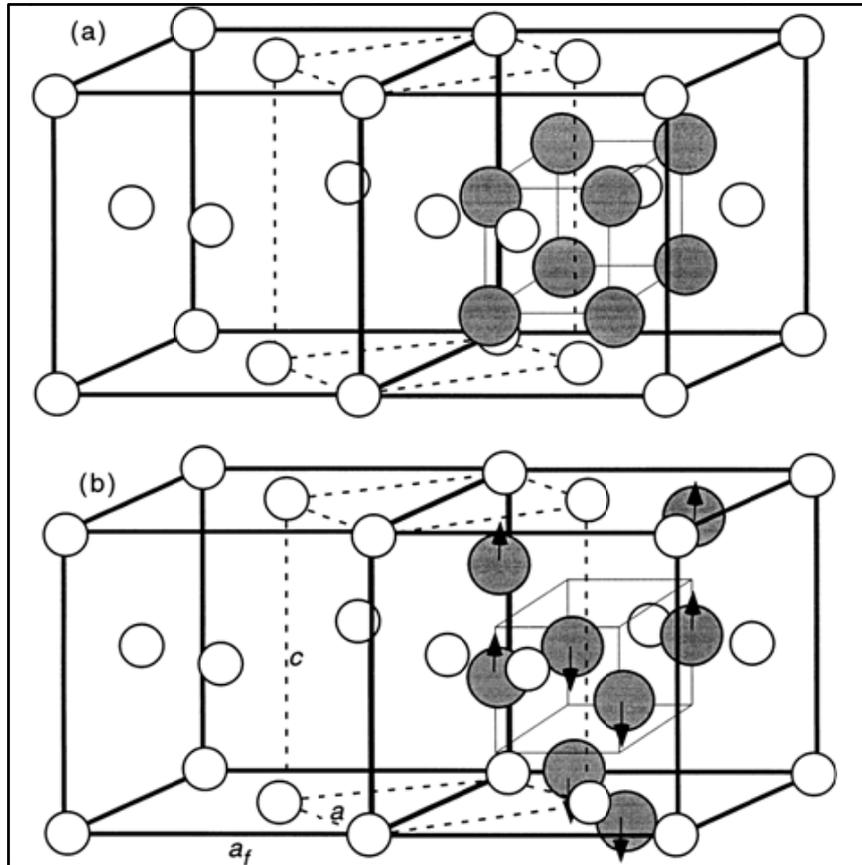
Legenda: Esferas amarelas – íons Ce; Esferas vermelhas – íons oxigênio; Esfera cinza – íon Zr.

Fonte: Adaptado de YANG et al., 2006.

Portanto, o principal efeito do zircônio está na diminuição substancial da energia de formação da vacância, que cai de 3,03 eV (sem Zr) para 2,38 eV quando a vacância é criada vizinha ao dopante. A vacância é mais facilmente criada próximo ao zircônio, ou seja, os íons zircônio podem servir como centros de nucleação para a formação de vacâncias. Assim, essa propriedade conferida pelo Zr possibilita que o catalisador armazene mais oxigênio em meio oxidante e possa utilizar esse oxigênio quando submetido a um meio redutor. A melhora na redutibilidade do óxido de cério já foi comprovada em diversos trabalhos (ANEGGI et al., 2006; FALLY et al., 2000; BOARO et al., 2003; NAGAI et al., 2002).

O óxido de zircônio puro cristaliza-se em diferentes estruturas cristalinas dependendo da temperatura: cúbica: acima de 2370°C, tetragonal: entre 1170 e 2370°C e monoclinica: abaixo de 1170°C. A inserção de Zr na estrutura do óxido de cério modifica a estrutura cúbica induzindo o deslocamento dos íons oxigênio da estrutura fluorítica ideal para cima e para baixo, dando origem a uma estrutura transição entre a fase cúbica e tetragonal (Figura 16) (TROVARELLI et al., 2001).

Figura 16 - Relações espaciais entre estruturas cúbica e tetragonal t'' do CZ.

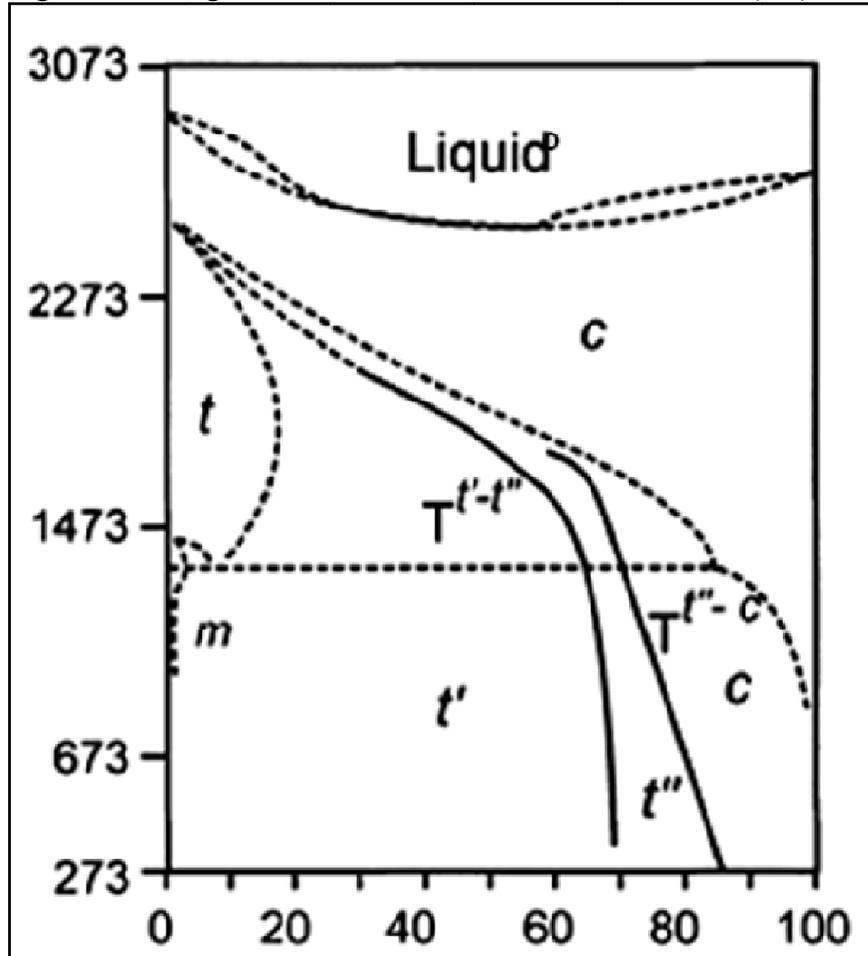


Legenda: (a) Cúbica; (b) Tetragonal t'' do CZ; Os cátions são representados pelos círculos menores; Os ânions pelos círculos sólidos, a_f é o tamanho da aresta da célula unitária cúbica; a e c são os parâmetros da célula unitária tetragonal.

Fonte: TROVARELLI et al., 2001.

Yashima et al. (1994) estudaram as variações estruturais causadas pela inserção do Zr no óxido de cério e desenvolveram um diagrama de fases para o óxido misto de cério e zircônio (CZ) expressando a estrutura em função da temperatura e teor de Zr no óxido misto. Este diagrama de fases está apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Diagrama de fases do óxido misto de Ce e Zr (CZ).



Nota: Eixo y: T (K); Eixo x: teor de Ce.
 Fonte: YASHIMA et al., 1994.

Abaixo de 1273 K, aparece uma região monofásica de estrutura monoclinica para teores de Ce inferiores a 10%. Uma região também monofásica aparece para teores de Ce superiores a 80%, de estrutura cúbica. Na região intermediária, entre 10 e 80% de Ce, foram identificadas fases estáveis e metaestáveis de estrutura tetragonal (KASPAR et al., 1999).

Segundo Yashima et al. (1994), três fases distintas, t , t' e t'' , são identificadas com base em resultados de difração de raios X e de espectroscopia Raman. A fase t é estável e é formada através da decomposição de fase por difusão, a fase t' é obtida através de uma transição não difusiva e é metaestável. A fase t'' é intermediária entre a t' e a cúbica (c). Esta fase não apresenta características tetragonais, exibindo um oxigênio deslocado em relação às posições fluoríticas (cúbica). A literatura normalmente refere-se a ela como sendo uma fase cúbica uma vez que os resultados de difração de raios X mostram um grupo espacial $Fm\bar{3}m$ cúbico. Isso ocorre uma vez que o perfil de DRX é obtido essencialmente pela estrutura

gerada pelos cátions, portanto não detecta as mudanças causadas pelos deslocamentos de íons oxigênio (YASHIMA et al., 1994; KASPAR et al., 1999).

1.6.3 Óxido misto derivado de hidrotalcita

As hidrotalcitas são hidroxicarbonatos duplos de magnésio e alumínio, onde os cátions Mg^{2+} e Al^{3+} estão rodeados octaedricamente por seis átomos de oxigênio na forma de hidróxidos, e podem ser facilmente obtidas em laboratório. A Figura 18 ilustra a estrutura da hidrotalcita.

Estes hidróxidos duplos lamelares sintéticos, também conhecidos como HDLs, foram preparados pela primeira vez em 1933, pela precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos com uma base.

A fórmula geral das hidrotalcitas é:



onde:

M^{2+} = cátions divalentes: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}

M^{3+} = cátions trivalentes: Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+}

A = ânions de compensação: OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}

x = pode assumir valores entre 0,17 e 0,33 (POLATO et al., 2005)

Para melhor compreender a estrutura da hidrotalcita, podemos interpretá-la como derivada da brucita ($Mg(OH)_2$), onde os íons Mg^{2+} são coordenados octaedricamente por grupos hidroxila com os octaedros compartilhando arestas, formando camadas neutras infinitas, que são mantidas empilhadas através de ligações de hidrogênio, como representado na Figura 18. Quando alguns íons Mg^{2+} são isomorficamente substituídos por íons trivalentes como o Al^{3+} , uma carga residual positiva é gerada e tem que ser compensada por ânions intercalados entre as lamelas, empilhando-as umas sobre as outras resultando, desta forma, na estrutura da hidrotalcita (CONCEIÇÃO & PERGHER, 2007).

Os ânions de compensação mais frequentes localizados no espaço interlamelar são o carbonato e a água de cristalização. Assim, é possível preparar diferentes hidrotalcitas por substituição parcial ou total dos íons Mg^{2+} e Al^{3+} por outros íons metálicos divalentes e

trivalentes. Quando calcinadas em temperaturas acima de 400°C, as hidrotalcitas perdem sua estrutura característica e dão origem a óxidos mistos de alta área superficial. Estes óxidos podem ser utilizados como precursores ou suportes de catalisadores devido à suas propriedades texturais, básicas e oxirredutoras (POLATO, 2005; PALOMARES et al., 2008).

Os óxidos mistos derivados de hidrotalcita são geralmente soluções sólidas de estrutura semelhante à periclase (MgO), representada pela Figura 19. Na presença de soluções aniônicas, ou até mesmo o contato com o ar é suficiente para permitir a reconstrução da estrutura lamelar da hidrotalcita. Este processo é conhecido como “efeito memória” (SAMPIERI et al., 2011).

Figura 18 - Representação esquemática dos hidroxicarbonatos duplos lamerares do tipo hidrotalcita.

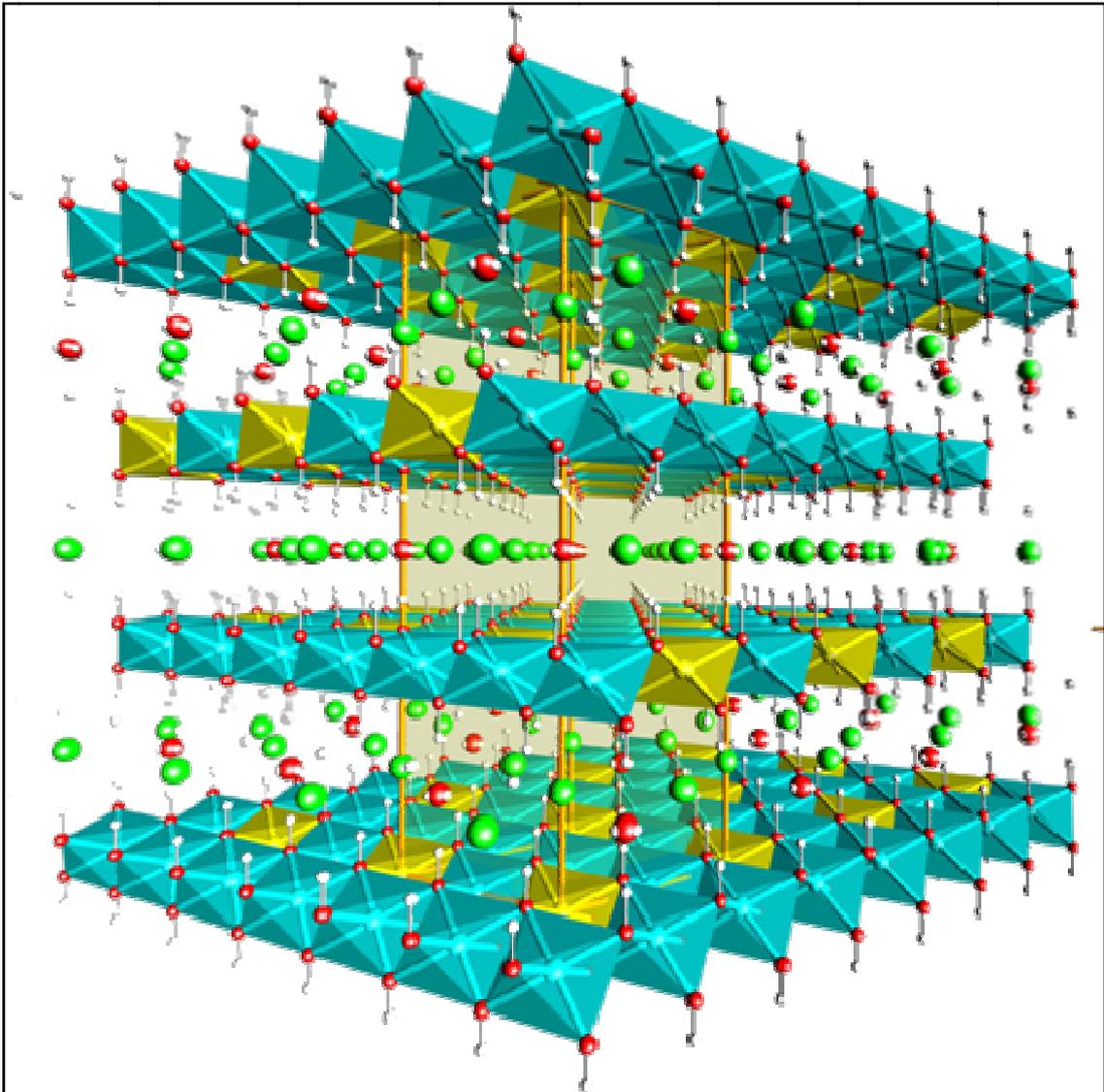
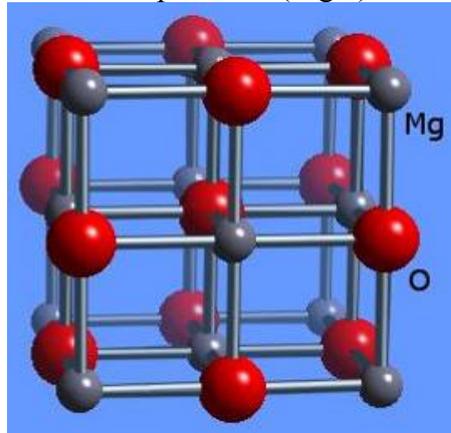
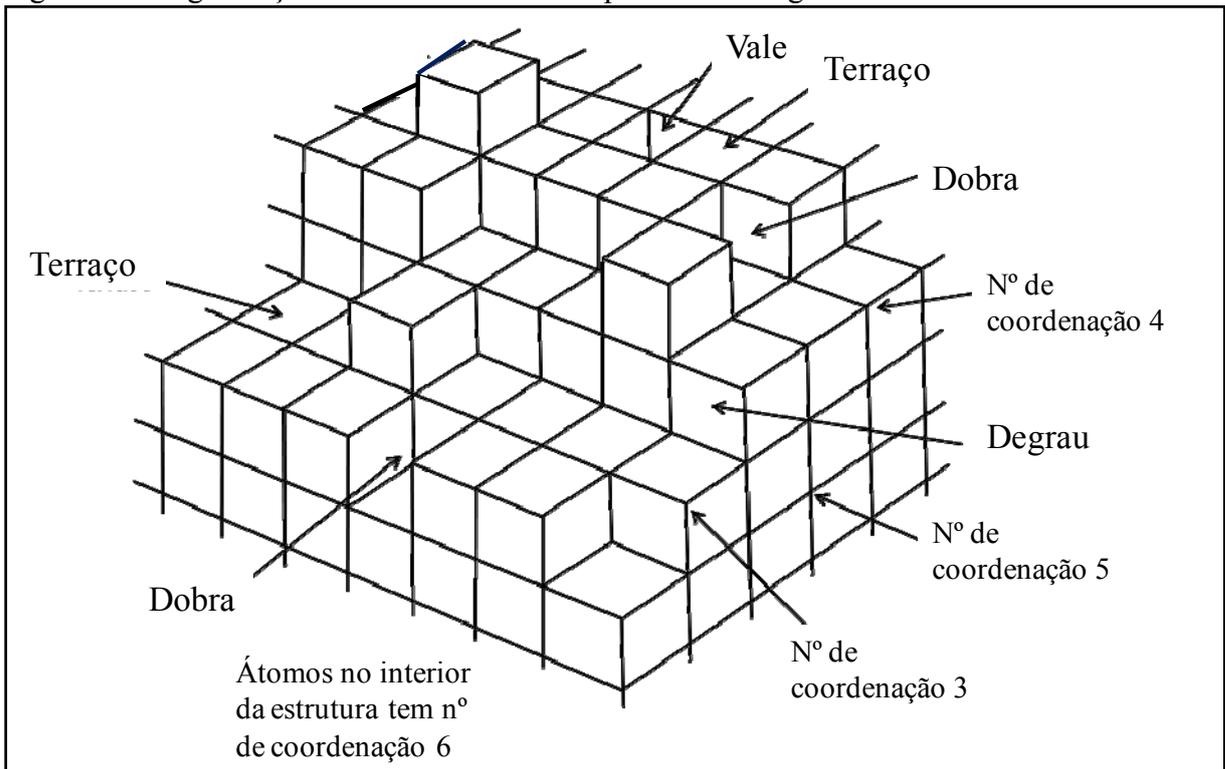


Figura 19 - Estrutura cristalina da periclase (MgO).



Nas hidrotalcitas sintetizadas com alto teor de Mg, a estrutura e as propriedades superficiais dos cátions Mg^{2+} se tornam importantes. Considerando o MgO puro, os sítios presentes na sua estrutura estão obviamente relacionados aos cátions Mg^{2+} e ânions O^{2-} . A estrutura do MgO é semelhante ao NaCl, onde os íons apresentam uma estrutura cúbica com número de coordenação igual a 6. Na superfície, podem ocorrer defeitos estruturais e os íons podem apresentar números de coordenação mais baixos (5C, 4C e 3C), como pode ser observado na Figura 20. Quanto mais baixo o número de coordenação, maior a reatividade, segundo análises em espectroscopia no UV-visível (HIGASHIMOTO et al., 2008; MARTINO et al., 2002).

Figura 20 - Organização da estrutura cúbica superficial do MgO.



Fonte: Adaptada de HIGASHIMOTO et al., 2008.

1.7 Atividade e seletividade para a redução do NO pelo CO

O estudo da reação de redução do NO pelo CO tem grande relevância, pois esta reação proporciona o abatimento de dois poluentes originários de processos importantes como o craqueamento catalítico nas refinarias ou a queima de gasolina nos motores veiculares. Portanto, é interessante desenvolver catalisadores cada vez mais ativos e seletivos para esta reação.

Com relação aos catalisadores automotivos, entre os anos 80 e 90, os catalisadores mais utilizados para a remoção dos NO_x eram à base de Rh e alumina. O Rh surgiu como um metal nobre promissor, pois este, principalmente na forma oxidada, se mostrou mais ativo para a redução do NO pelo CO, graças a sua habilidade de dissociar o NO. O grande problema com os catalisadores de Rh/Al₂O₃ está associado à sua baixa resistência ao envelhecimento térmico e perda da capacidade oxirredutora do Rh a 600°C devido às interações do metal com o suporte de alumina formando aluminatos de Rh (Al_{2-x}Rh_xO₃) estáveis. Além disso, os catalisadores de Rh não são muito ativos a baixas temperaturas (30°C a 200°C) e apresentam dois regimes cinéticos caracterizados por energias de ativação diferentes (ROY et al., 2009; DI MONTE et al., 2002).

A seletividade é outro parâmetro importante. Observou-se que a reação $\text{NO} + \text{CO}$ em fase catalítica ocorre segundo um mecanismo complexo e dá origem a outras reações indesejáveis como a conversão de NO a N_2O . As reações (24) a (26) possíveis são descritas a seguir:



A equação (24) representa a formação indesejável de N_2O e, para catalisadores à base de Pd operando a baixas temperaturas e em meio com ausência de O_2 , essa reação é o caminho preferencial para a redução de NO . Em trabalho de Di Monte et al. (2002), observou-se que catalisadores de Pd contendo óxido de cério e zircônio ($\text{Pd}/\text{CZ}/\text{Al}_2\text{O}_3$) formam preferencialmente dois picos de N_2O a baixas temperaturas, um deles um pouco abaixo de 220°C e um pouco acima de 320°C , o que não ocorreu com o catalisador de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Este fato sugere um efeito sinérgico entre as partículas de Pd e o CZ, promovendo a reação de conversão do NO a N_2O a baixas temperaturas.

VELASCO et al. (1994) descreveram um mecanismo para a reação que envolve uma adsorção dissociativa reversível de ambos CO e NO nos sítios ativos do metal nobre. A dissociação do NO requer pelo menos dois sítios livres no metal nobre. Então os átomos de nitrogênio podem reagir para formar N_2 , ou com o NO adsorvido para formar N_2O ou N_2 , deixando um átomo de oxigênio na superfície. O CO adsorvido reage com os átomos de oxigênio superficiais liberando CO_2 .

HARMSEN et al. (2001), propuseram um mecanismo através de contribuições dos componentes de um catalisador do tipo $\text{Pt}/\text{Rh}/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para isto utilizaram experimentos transientes, onde a saída era analisada por um espectrômetro de massas de alta resolução. Para os experimentos foram usadas alimentações com CO , NO e O_2 . Nos suportes: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na forma óxida, nenhuma reação ou adsorção do NO , CO , e O_2 na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura foi observada, onde concluíram ser inerte. Para o CO_2 , observou-se adsorver reversivelmente sobre o suporte. O suporte de alumina contendo cério reduzido é capaz de adsorver e dessorver o NO na superfície. Os autores sugeriram o seguinte modelo de adsorção das espécies:



onde * significa um sítio ativo.

A produção de N_2O requer a dissociação do NO, o qual envolve sítios ativos extras:



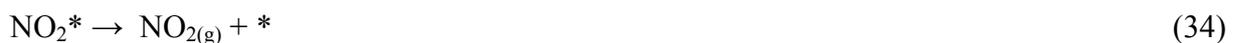
O N_2O é então formado e desorvido em seguida:



Os átomos de oxigênio para a dissociação do NO rapidamente reagiriam com o CO levando a CO_2 , que desorve instantaneamente. O N_2 pode ser produzido por duas diferentes vias, onde a primeira é conhecida por ser mais importante a baixas temperaturas:



A formação de NO_2 requer átomos de oxigênio, originados da adsorção dissociativa do NO.



Os autores ressaltaram ainda, a influência do óxido de cério na reação do NO/CO, que estaria diretamente ligado a grande capacidade de estocagem de oxigênio. Quando o cério está presente, muito mais NO é adsorvido.

O óxido de cério seria capaz de remover o oxigênio do NO dissociado. Dois possíveis caminhos para este processo são conhecidos da literatura: os átomos de oxigênio podem difundir para a superfície do cério, ou um tipo de dissociação bifuncional do NO adsorvido no metal nobre pode acontecer:



Outros estudos envolvendo óxido de cério serão detalhados a seguir.

1.7.1 NO, CO e N₂O em óxido de cério ou óxido misto de cério e zircônio

Wang et al. (2008) estudaram as interações do NO e CO na superfície de um catalisador de NiO/CeO₂ através das técnicas de TPD de NO e CO e TPRS de NO e CO com um espectrômetro de massas acoplado. Primeiramente, a superfície do catalisador foi saturada com NO a 170°C. Foi observada a formação de N₂O após 1 minuto de interação. O mecanismo proposto é descrito a seguir:



onde o símbolo * representa um sítio ativo

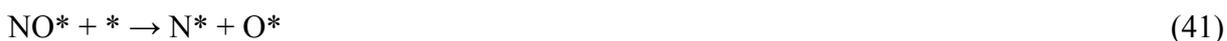
Assim, quando a superfície é totalmente oxidada, começa a evolução de NO. À medida que o CO é passado na corrente gasosa, há uma formação rápida de CO₂, onde este apresenta um perfil de cauda longa, indicando a interação do CO tanto com os sítios oxidados como com o oxigênio proveniente do óxido de cério. Não há evolução de N₂ neste processo indicando que o NO não reage com o CO para formar N₂ por esta rota.

Quando a superfície é saturada com CO antes da passagem de NO, há redução dos sítios com a formação de CO₂, segundo as reações:





Após a adição de NO à corrente, observa-se a formação de $\text{N}_2 + \text{CO}_2$, segundo as reações:



Assim, Wang et al. (2008) sugerem que a redução preliminar da superfície do catalisador é crucial para que este seja seletivo a N_2 na reação de redução do NO pelo CO.

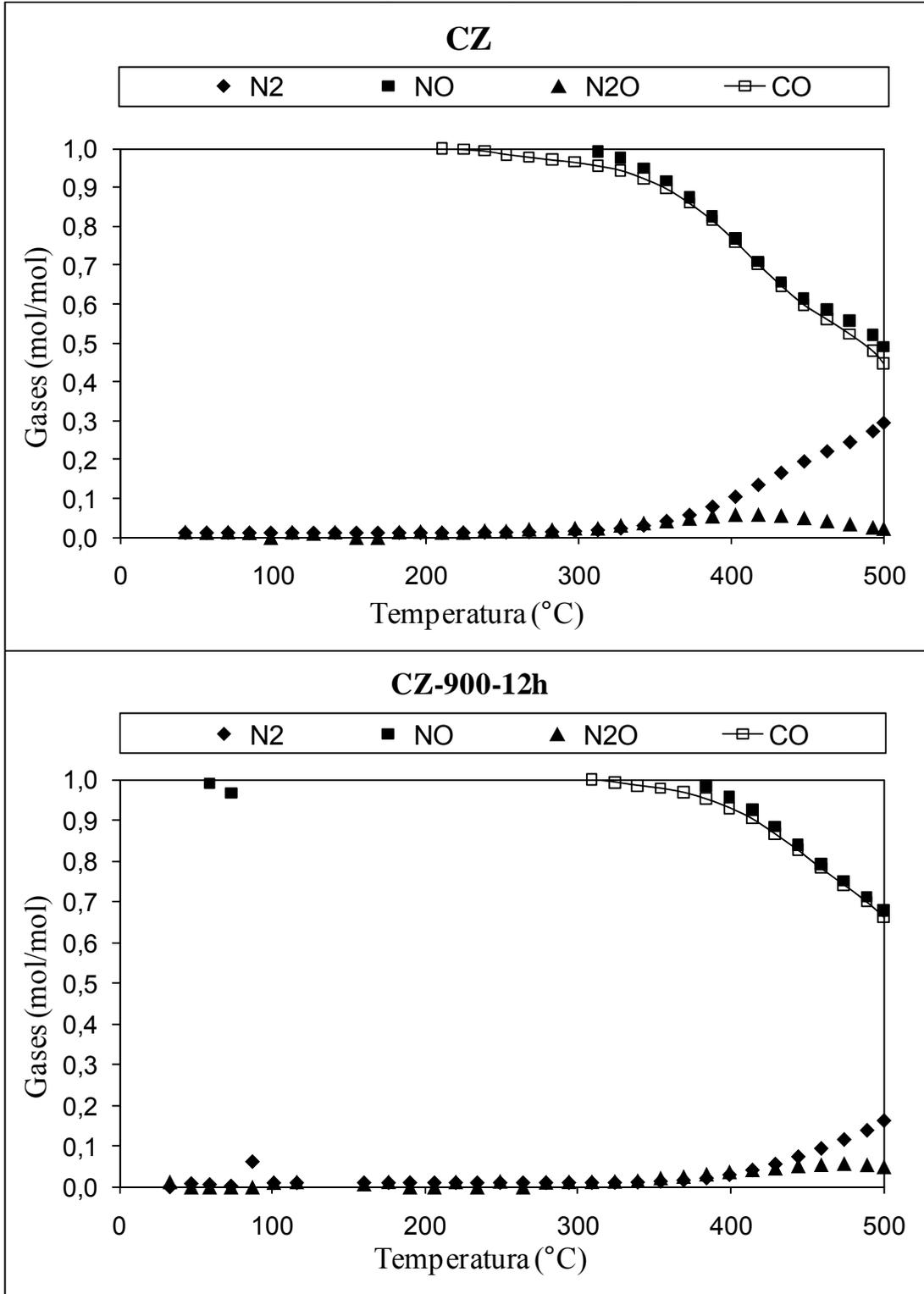
Rao et al. (1996) também estudaram o sistema CZ impregnado com metais nobres e chegaram à conclusão de que a presença de vacâncias de oxigênio são fundamentais para a conversão de NO através da dissociação desta molécula sobre o sítio catalítico. Análises de XANES mostram que a redução de NO a N_2O ou N_2 é favorecida sobre sítios de Ce^{+3} . A presença de ZrO_2 aumenta a mobilidade de oxigênio do suporte, levando assim a uma maior facilidade na formação de vacâncias. A presença do metal é essencial para a ativação e o espaçamento (*spillover*) do agente redutor, que é o CO, pelo suporte.

Outros estudos envolvendo catalisadores modelo realizados por Da Silva (2009), apresentaram dados coerentes com os resultados discutidos anteriormente. A Figura 21 e a Figura 22 apresentam a evolução das espécies NO, CO, N_2O e N_2 ao longo de uma rampa de temperatura de aproximadamente 50°C a 500°C para a reação $\text{NO} + \text{CO}$ catalisada pelo CZ puro ($\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$) e PdCZ ($\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ contendo 0,5% de Pd).

Nota-se na Figura 1.22 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 N_2 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 N_2O . Isso indica que, apesar de mais ativos, os catalisadores envelhecidos geram mais N_2O , o que pode estar associado ao fato de apresentarem uma menor área específica. Isso deve ocorrer, pois diminui a quantidade de

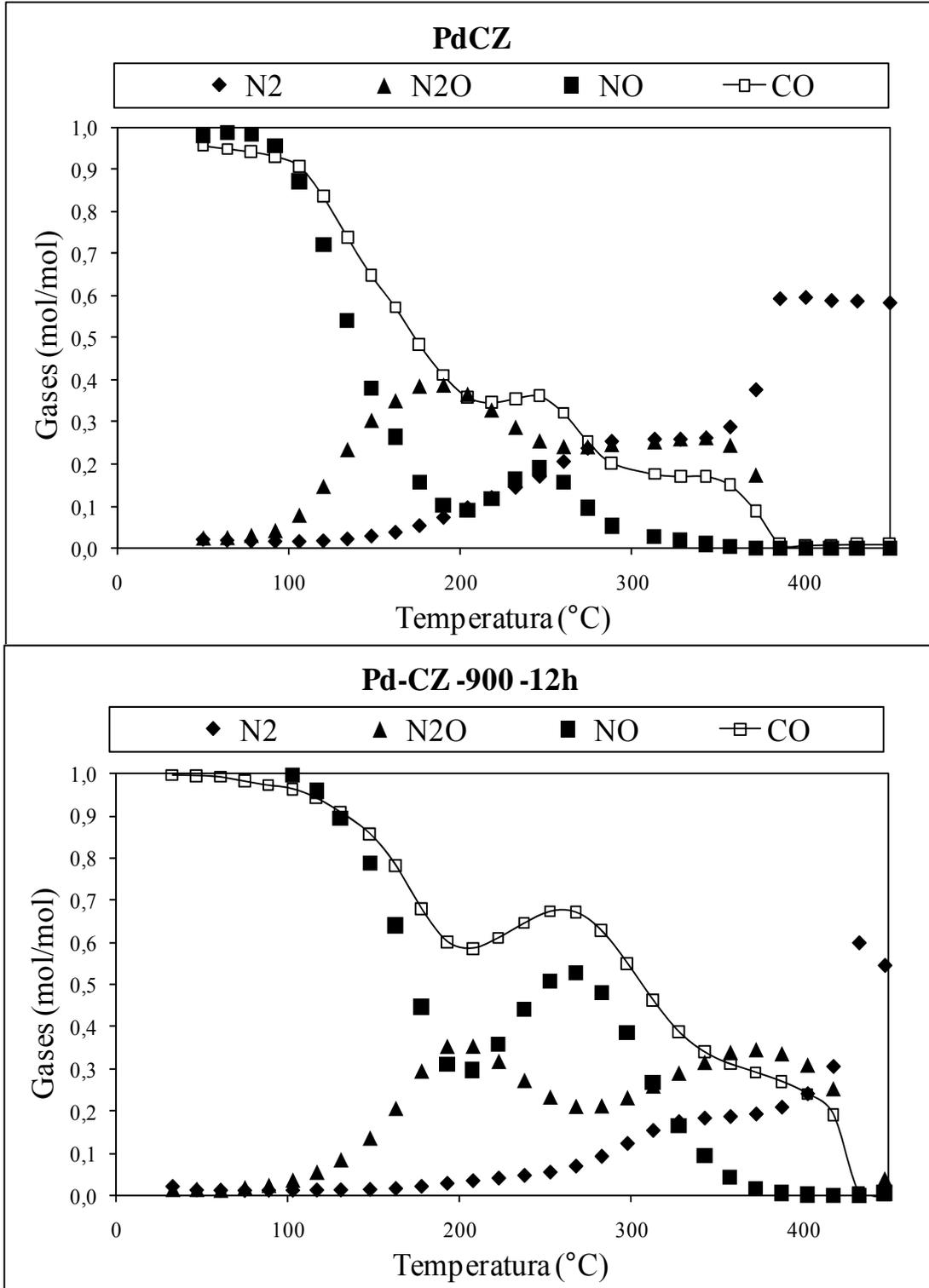
espécies oxigênio ativas na superfície e segue-se o mecanismo proposto por Wang et al. (2008) onde duas moléculas de NO interagem com um único sítio.

Figura 21 - Evolução de NO, CO, N₂O e N₂ durante a avaliação catalítica do catalisador modelo CZ para a redução de NO pelo CO.



Fonte: DA SILVA, 2009

Figura 22 - Evolução de NO, CO, N₂O e N₂ durante a avaliação catalítica do catalisador modelo PdCZ para a redução de NO pelo CO.



Fonte: DA SILVA, 2009

Nota-se assim que a presença de Pd promoveu a formação de N₂O. 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 N₂ ao

menos até 300°C. Com o envelhecimento pode-se observar um ligeiro deslocamento dessa faixa para temperaturas mais elevadas.

Outros trabalhos publicados recentemente apontam as emissões de N₂O a baixas temperaturas durante a redução do NO pelo CO catalisada por metais nobres suportado em óxido misto de CZ. Alves et al. (2013) sintetizaram catalisadores contendo 0,5 % de Pt suportada em óxido misto de CZ com e sem bário. Os suportes puros de CZ e CZBa apresentaram baixa atividade para a reação. A adição de Pt favoreceu fortemente a conversão, porém, a seletividade a N₂ só foi de 100% acima de 450°C. Entre 200°C e 450°C houve formação significativa de N₂O, que através de estudos reportados na literatura (FORNASIERO et al., 1998), concluiu-se que este mecanismo ocorre preferencialmente devido a capacidade de doação de oxigênios do par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺.

Di Monte et al. (2000) também investigaram a reação NO + CO em catalisadores de PdCZ e também encontraram resultados semelhantes. Apesar de o suporte de CZ adiantar a conversão do NO em relação ao suporte de alumina pura, houve maior formação de N₂O a baixas temperaturas.

Outro estudo envolvendo catalisadores comerciais à base de Pd e Rh também apontou importantes emissões de N₂O para a reação de redução do NO pelo CO. Esses catalisadores se mostraram pouco seletivos na faixa de temperatura estudada (25-500°C), uma vez que houve geração significativa de N₂O ao longo da mesma. A redução do NO pelo CO foi favorecida por um pré-tratamento de redução com hidrogênio da superfície catalítica, uma vez que essa reação ocorre por um mecanismo o qual, a baixas temperaturas, depende da presença de vacâncias de oxigênio no óxido misto. No entanto, esse procedimento também favoreceu a reação de formação de N₂O (RIBEIRO, 2013).

Após toda a discussão apresentada sobre catalisadores com suportes à base de cério, resultados de pesquisas com novos suportes combinados a outras fases ativas serão apresentados a seguir.

1.7.2 NO, CO e N₂O em óxidos mistos derivados de hidrotalcitas

Espécies de NO_x como NO e NO₂ possuem valências livres, ou seja, são radicais que reagem de forma complexa e estudos apontam que estas espécies podem interagir com superfícies metálicas através de reações de dimerização, desproporcionamento, decomposição ou reagir com oxigênio para formar grupos NO₃ na superfície. Rodriguez et al. (2000)

estudaram a adsorção de NO e NO₂ em superfícies de MgO com e sem defeitos de estrutura (vacâncias de oxigênio). Eles constataram que o nitrogênio do NO interage fracamente com os cátions Mg²⁺ de baixo número de coordenação (4 e 5) presentes na superfície do óxido (Figura 1.22). A criação de vacâncias de oxigênio no óxido leva a interações mais fortes com a formação de N₂O a baixas temperaturas, devido estas facilitarem a dissociação do NO e o aparecimento de átomos de nitrogênio adsorvidos acima de 200K. O N₂O seria formado a partir do dímero (NO)₂ que eventualmente perde um átomo de oxigênio para a superfície.

Di Valentin et al. (2002) mostrou que a molécula de NO é fracamente adsorvida no MgO e forma dímeros (NO)₂, confirmado por FT-IR. Zhang et al. (1990) observaram que a incorporação de cátions como Na⁺, Al³⁺ ou Zr⁴⁺ na estrutura do MgO leva à maior quimissorção do NO na sua superfície devido ao aparecimento de defeitos estruturais.

Estes estudos de Rodriguez et al. (2000) e de Di Valentin et al. (2002) apontam que o N₂O seria formado em vacâncias de oxigênio presentes na estrutura do MgO depois da adsorção dos dímeros de NO, tornando a formação de N₂O um fenômeno resultante da interação com o suporte, e não catalítico, ou seja, da interação com o metal nobre. Esta é uma hipótese que voltará a ser discutida mais adiante, na apresentação dos resultados desta tese.

1.7.3 NO, CO e N₂O em metais nobres

A adsorção de moléculas diatômicas como o O₂, H₂, CO e NO em catalisadores metálicos suportados em óxidos é a chave para o entendimento da catalise heterogênea e, entre outras reações, promove o entendimento da reação de redução do NO pelo CO. Os metais reconhecidamente eficiente para catalisar essa reação são os metais nobres Pd, Pt e especialmente o Rh, como já descrito anteriormente.

É sabido que os metais nobres adsorvem o NO e o CO a temperatura ambiente, mas não são capazes de dissociá-los nesta temperatura, como acontece com O₂ e H₂, ocorrendo assim, uma adsorção molecular (MIYAZAKI, 1980).

Picollo e Henry (2000) estudaram a adsorção do NO em Pd suportado em MgO. Observaram que pouco NO é fisissorvido no suporte puro, enquanto que há quimissorção sobre o Pd com dissociação do NO e formação de N₂ com quase nenhuma formação de N₂O, reforçando a hipótese de que formação de N₂O não seria catalisada pelo Pd, ou seja, seria formado sob forte influência do suporte.

Wang et al. (2005) já observaram a produção de N_2 e N_2O após adsorção de NO em Pd/MgO a baixa temperatura, porém a $600^\circ C$, só houve formação de N_2 e O_2 em quantidades estequiométricas.

Kobylinski e Taylor (1974) testaram catalisadores de Pd, Pt, Rh e Ru suportados em alumina para a reação de redução do NO pelo H_2 e pelo CO. Eles observaram que quando o agente redutor era o H_2 , a sequência obtida para os catalisadores em relação às suas atividades era: Pd > Pt > Rh > Ru. Já quando o agente redutor era o CO, a sequência era praticamente invertida: Ru > Rh > Pd > Pt. A explicação é que o CO adsorve mais fortemente sobre o Pd e a Pt do que o O_2 e o NO, resultando em um efeito inibidor da reação de redução do NO.

Os catalisadores mais utilizados nas décadas de 80 e 90 eram à base de Rh e alumina. O Rh se mostrou mais ativo para a redução do NO pelo CO, graças a sua habilidade de dissociar o NO. O Rh, portanto, tem sido a fase ativa mais utilizada para a remoção dos NOx. Estudos já comprovaram que o Rh adsorve mais fortemente o NO do que Pd e Pt, e isso influencia na sua capacidade diferenciada de dissociar o NO formando átomos de N superficiais, levando a maior formação de N_2 (ROY et al., 2009; GRANGER et al., 2007).

O estado de oxidação do Rh é uma questão importante para a seletividade e atividade para a reação de redução do NO pelo CO. Em geral, a literatura afirma que os metais nobres são mais ativos na forma reduzida, e o tratamento de redução costuma ser rotineiro antes da avaliação catalítica. Schwarz e Smith (1994), por exemplo, afirmam terem observado atividades maiores após pré-tratamento de catalisadores de Rh com H_2 . Da mesma forma, Kondarides et al. afirmam que a presença de sítios reduzidos de Rh são necessários para a formação de N_2 e N_2O na redução do NO pelo CO. A produção de N_2 estaria associada a dissociação causada pela interação Rh – NO⁻ enquanto que a formação de N_2O estaria associada a adsorção do dímero, Rh – (NO)₂.

A dispersão metálica também é um fator muito importante. Kaspar et al. dizem haver um tamanho de partícula de Rh ideal para a conversão e depende da temperatura da reação, pois as variações nos estados de oxidação causadas pelo mecanismo de reação modificam o tamanho das partículas de Rh. Estes resultados mostram que o aumento do tamanho de partícula em dispersões intermediárias (25-95%) promove a redução do NO pelo CO. A temperatura teria um papel fundamental no processo. Análises das diferentes bandas de adsorção de CO por infravermelho indicam que, abaixo de 500 K, o CO adsorve sobre o Rh na forma de carbonilas geminadas Rh – (CO)₂, e a presença de CO levaria a oxidação do Rh para +1 por grupos hidroxila do suporte. Por outro lado, acima de 500 K, as formas de adsorção de CO mudam para carbonilas terminais e em ponte, com a redução e a aglomeração

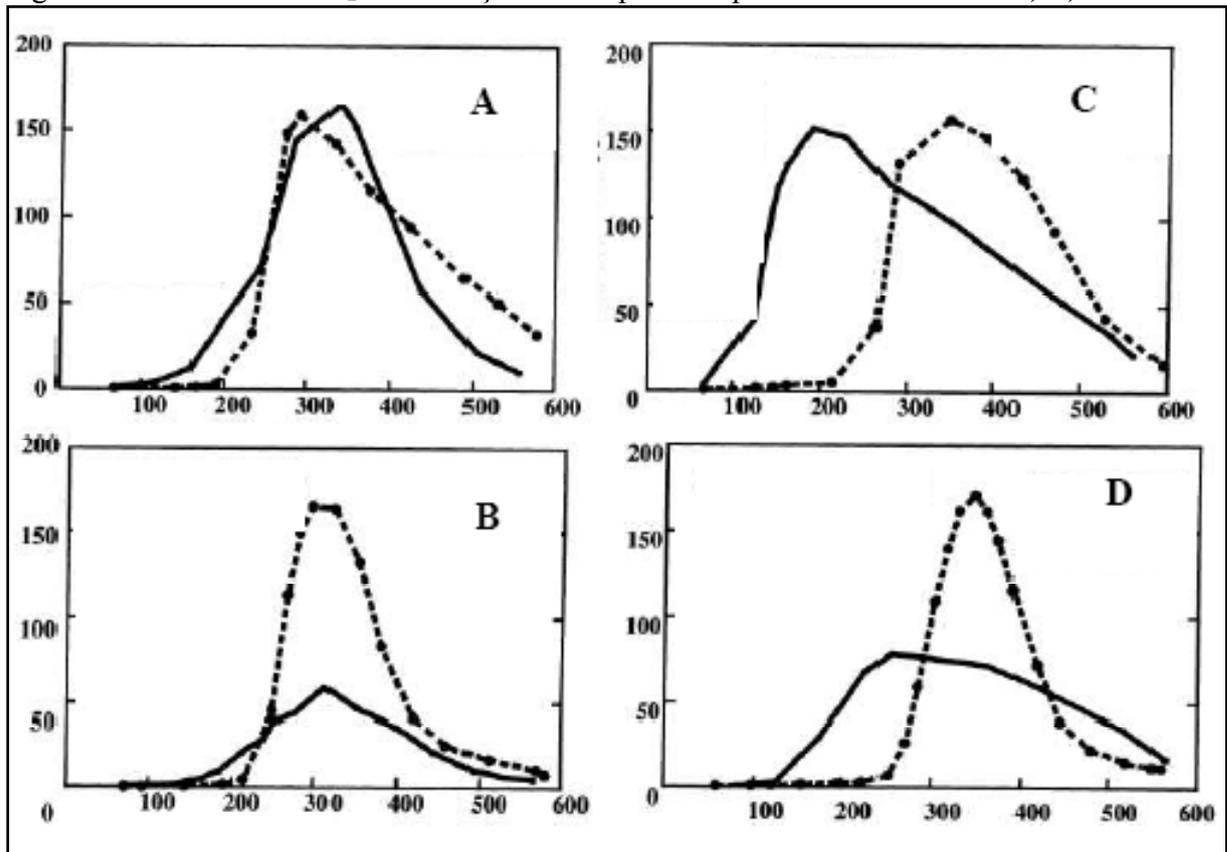
das partículas de Rh. Este fenômeno é responsável pela mudança de energia de ativação observada neste ponto, sendo atribuída pela mudança do mecanismo com a recombinação dos átomos de nitrogênio. Assim, a recombinação a N_2 é fortemente favorecida com o aumento do tamanho de partícula, aumentando assim, a atividade catalítica (KASPAR et al., 1993).

1.7.4 Decomposição do N_2O

Como já descrito anteriormente, a formação do N_2O é uma etapa observada durante a reação de redução do NO pelo CO e é aparentemente decorrente do próprio mecanismo da reação em fase catalítica a baixas temperaturas. Alguns autores consideram que sua formação é então inevitável, e que uma vez formado, o N_2O só pode ser eliminado da corrente de exaustão se decomposto logo após ser formado.

Seguindo esta linha de raciocínio, vários trabalhos foram publicados no intuito de elucidar este mecanismo de decomposição do N_2O em diversas condições reacionais. Odaka et al. (2000) realizaram um estudo usando catalisadores modelo de forma a avaliar os resultados do teste de redução de NO por CO, observando as emissões de N_2O , usando 4 tipos de catalisadores contendo altas e baixas concentrações de Pd/Rh e Pt/Rh. Esses catalisadores foram envelhecidos a $900^\circ C$ em meio oxidante, redutor e neutro pelo equivalente a 30.000 milhas rodadas. Os resultados estão apresentados na Figura 23. Nota-se que, aparentemente, os catalisadores à base de Pd emitem ligeiramente mais N_2O que os catalisadores de Pt. Para os catalisadores novos, seja de Pt, seja de Pd, os que apresentam maior teor do metal emitem mais. Para os catalisadores envelhecidos com teor elevado de metal nobre, as emissões quase não se alteram e são similares. Para o catalisador com teor elevado de Pd, após envelhecimento, nota-se que as emissões de N_2O deslocam-se para temperaturas maiores. Para os catalisadores com baixo teor de metal, o envelhecimento proporciona um aumento significativo nas emissões de N_2O e leva a resultados similares de emissão, independente do tipo de metal utilizado.

Figura 23 - Emissões de N₂O em função da temperatura para os catalisadores A, B, C e D.



Legenda: A – Pt/Rh elevado; B – Pt/Rh baixo; C – Pd elevado; D – Pd/Rh baixo; Linhas contínuas – catalisador novo; Linhas tracejadas – catalisador envelhecido.

Nota: Eixo das ordenadas – emissões de N₂O em ppm; Eixo das abscissas – temperatura em °C.

Fonte: Adaptado de ODAKA et al., 2000.

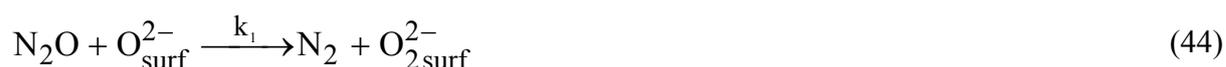
Considerando a formação de N₂O, que parece inevitável em condições oxidantes, utilizando-se um suporte à base de cério, Odaka et al. (2000) também avaliou a capacidade de decomposição deste poluente pelos mesmos catalisadores citados anteriormente. Foi constatado que o catalisador novo contendo baixo teor de Pt/Rh foi capaz de decompor N₂O duas vezes mais do que o catalisador novo de alto teor de Pd/Rh, na faixa de temperatura entre 300°C e 400°C. Os catalisadores envelhecidos de baixos teores de metais nobres sofreram queda sensível na atividade de decomposição de N₂O, o que não ocorreu com aqueles de altos teores.

Yuzaki et al. (1998) estudaram a decomposição do N₂O utilizando catalisadores de Rh suportados em diferentes materiais, dentre eles, a zeolita USY e alumina, que foram os suportes que levaram às melhores dispersões de Rh e, conseqüentemente, melhores atividades. Estes catalisadores atingiram quase 100% de conversão a temperaturas inferiores a 250°C, enquanto que o CeO₂, por exemplo, atingiu aproximadamente 90% de conversão a 300°C. O precursor de Rh também foi comparado e observou-se que o catalisador preparado a

partir de $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ foi melhor do que o preparado com RhCl_3 . A decomposição do N_2O também foi acompanhada através de pulsos de N_2O , a 260°C , sobre o catalisador Rh/USY , que foi o mais ativo durante todo o estudo. Observou-se que após o primeiro pulsos, 100% de N_2O foi convertido a N_2 , e a conversão caiu até o nono pulso. Após o décimo pulso, a conversão cresceu vagarosamente e se estabilizou, porém a produção de O_2 começou somente a partir do décimo pulso demonstrando que a recombinação dos átomos de oxigênio só ocorreram desde este momento. Além disso, resultados de TPD de O_2 deste catalisador revelaram que o oxigênio não desorveu da superfície antes de atingir 600°C , indicando que não só a recombinação dos átomos de oxigênio é um fator importante, mas também os choques com as moléculas de N_2O adsorvidas são importantes para a formação de O_2 .

Oi et al. (1997) avaliaram catalisadores de Rh suportados em ZnO, óxidos mistos metálicos do tipo hidrotalcita, óxido de cério e algumas zeólitas. O mais ativo foi o que continha 0,5% de Rh em ZnO, pois teve uma melhor atividade para decompor o N_2O , na presença de oxigênio, a 300°C . O efeito do estado de oxidação do Rh foi testado comparando-se este catalisador calcinado em atmosfera oxidante e em atmosfera redutora. O catalisador oxidado foi o que atingiu melhores conversões.

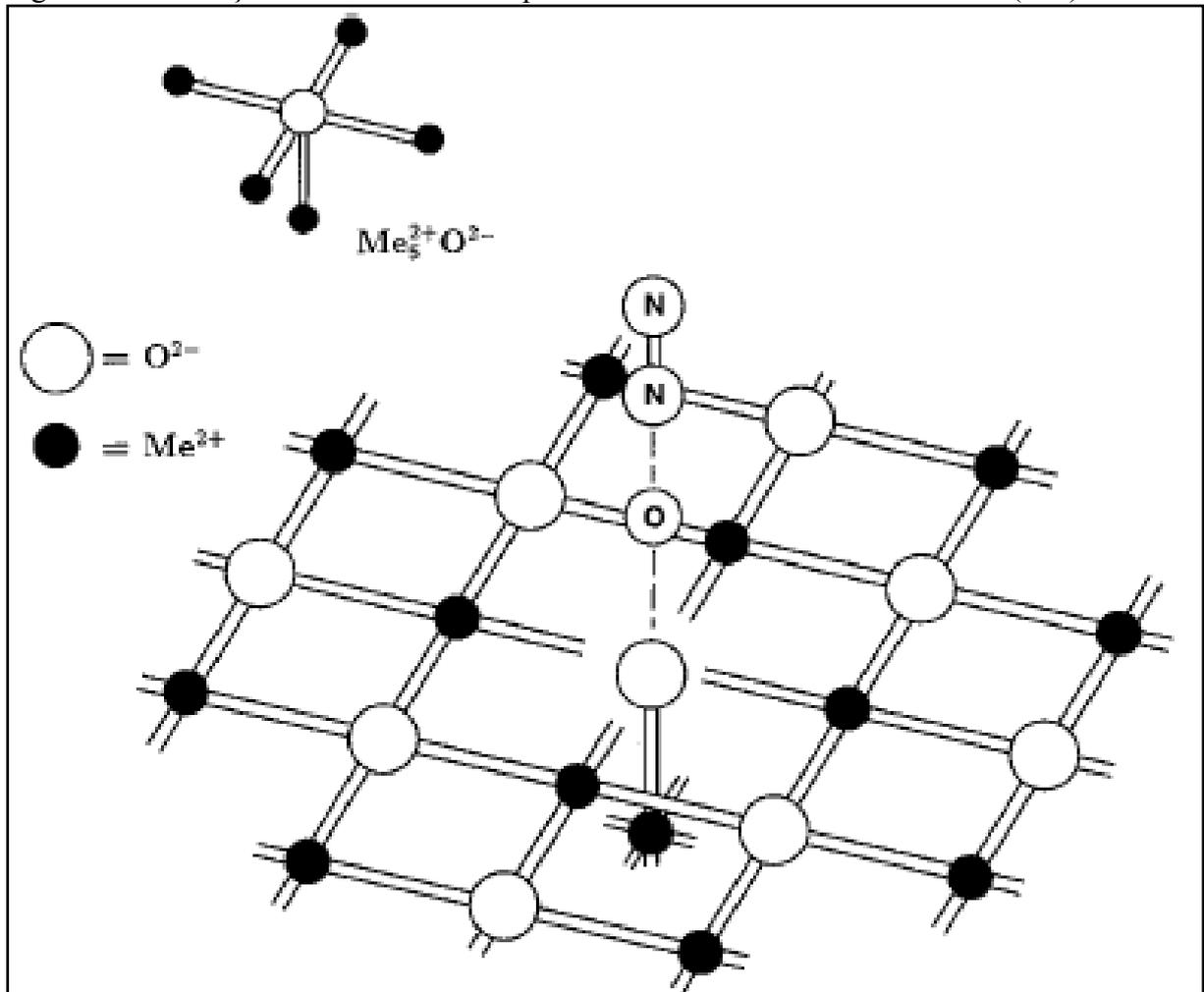
De forma análoga, suportes de MgO e CaO também foram investigados para a decomposição do N_2O por possuírem o ânion O^{2-} , supostamente ativo para esta reação, por se tratar de um sítio de alta basicidade, através das seguintes reações:



Óxidos metálicos, especialmente os de metais alcalinos terrosos são capazes de catalisar a decomposição do N_2O através da quimissorção do oxigênio da molécula de N_2O e do íon O^{2-} na superfície catalítica, como pode ser observado através da Figura 24. Observou-se que a reação ocorreu para ambos os suportes de CaO e MgO puros aproximadamente em 600°C e 800°C , respectivamente. A comparação dos comprimentos da ligação $\text{N}_2 - \text{O} \cdots \text{O}_2^{2-}$ no suporte de MgO e no suporte de CaO indicaram que esta ligação está mais estirada no MgO. Concluiu-se que quanto maior o tamanho do cátion, maior será a interação $\text{N}_2 - \text{O} \cdots$

O_2^{2-} , e conseqüentemente, a dissociação do N_2O ocorrerá em maior extensão (SNIS e MIETTINEN, 1998).

Figura 24 - Adsorção do N_2O em uma superfície modelo de um cristal de MeO (100).



Fonte: SNIS e MIETTINEN, 1998.

1.8 Considerações finais

Observa-se a partir da análise da literatura, que os catalisadores para NO_x desenvolvidos até o momento ainda apresentam limitações associadas às condições de operação a que geralmente são submetidos. Além disso, os mecanismos de conversão de NO a N_2O e/ou N_2 na redução do NO pelo CO ainda não foram bem elucidados.

Vários parâmetros podem influenciar a atividade e a seletividade do catalisador para a reação de redução do NO pelo CO , tais como o suporte, o metal correspondente à fase ativa, a

temperatura de operação, o tempo de uso do catalisador (grau de desativação), a atmosfera de operação (reduzora, oxidante ou estequiométrica), etc.

A questão das emissões de N_2O é fundamental tendo em vista que ainda não foi desenvolvido um catalisador seletivo para a conversão de NO a N_2 nas condições normais de operação, por exemplo, durante a partida a frio dos motores de automóveis.

Assim, o estudo de novos catalisadores para o controle dessas emissões se faz necessário, assim como o melhor esclarecimento dos mecanismos da reação de redução do NO pelo CO.

2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

Tendo em vista os crescentes problemas ambientais como a destruição da camada de ozônio e o aquecimento global agravados pelas emissões de NO_x na atmosfera, o objetivo geral desta tese é colaborar para o aperfeiçoamento da tecnologia de remoção dos NO_x investigando e desenvolvendo catalisadores modelo com formulações promissoras, de acordo com dados da literatura.

Escolheu-se estudar a eficiência desses catalisadores com base na reação de redução do NO e CO, por serem dois poluentes emitidos durante os processos de combustão, possibilitando o abatimento simultâneo dos mesmos.

Considerando todos os aspectos mencionados sobre os catalisadores para NO_x, pretende-se estudar catalisadores modelo ativos e seletivos para a conversão de NO_x a N₂, buscando-se investigar o desempenho do suporte à base de óxido misto derivado de Mg,Al-hidrotalcita e compará-lo com o do suporte tradicionalmente empregado que é o óxido misto de cério e zircônio.

Com relação à fase ativa, o ródio será estudado, por ser o metal nobre reconhecidamente eficiente para converter NO_x. Ele será avaliado em baixa concentração no suporte, reduzindo assim o custo do catalisador. Os suportes testados serão o óxido misto de cério e zircônio, além do óxido misto derivado de hidrotalcita. Assim, os objetivos específicos deste trabalho são apresentados a seguir:

- ✓ Avaliar o desempenho do Rh em baixas concentrações (0,15% m/m) na reação de redução do NO pelo CO.
- ✓ Avaliar a influência de diferentes suportes de óxidos mistos de cério e zircônio e derivado de hidrotalcita.
- ✓ Avaliar o desempenho do Rh na forma oxidada, que é a forma em que ele se encontra nas condições reais de operação.
- ✓ Analisar a adsorção de NO nos diferentes suportes, especialmente o suporte de óxido misto derivado de hidrotalcita.
- ✓ Avaliar a afinidade pelo NO e CO através da técnica de dessorção a temperatura programada;
- ✓ Estudar as rotas reacionais de redução do NO pelo CO através da técnica de DRIFTS (espectroscopia de infra-vermelho com refletância difusa);

- ✓ Realizar análises de DRIFTS e avaliação catalítica nas mesmas condições e estabelecer correlações para propor um mecanismo para a reação de redução do NO pelo CO.
- ✓ Compreender o mecanismo de formação de N_2O e apontar o catalisador mais seletivo a N_2 e, portanto, menos poluente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo dos catalisadores

Os suportes dos catalisadores utilizados neste trabalho foram o óxido misto de cério e zircônio de composição $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ (CZ) e o óxido misto derivado de Mg,Al-hidrotalcita (HT) com relação molar Mg/Al igual a 4. O ródio foi incorporado por impregnação. A Tabela 4 apresenta os catalisadores sintetizados bem como as siglas usadas para denominação dos mesmos.

Tabela 4 - Catalisadores modelo estudados.

Suportes	Impregnados com Rh
CZ	RhCZ
HT	RhHT

3.1.1 O óxido misto de cério e zircônio (CZ) - $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$

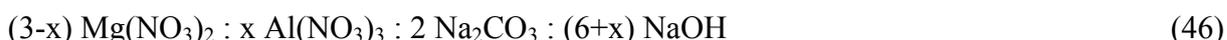
No preparo do óxido misto de cério e zircônio, foi utilizado o método da coprecipitação proposto por Hori et al. (1998).

Em um erlenmeyer de 500 mL, 9,46g de nitrato amoniacal de cério IV e 11,18 g da solução contendo 35% em massa de nitrato de zirconila em ácido nítrico foram adicionados a 100 mL de água deionizada de modo a atingir a concentração de 0,2 mol/L de íons Ce^{4+} na solução. Em seguida, hidróxido de amônio concentrado em excesso (50 mL) foi adicionado, lentamente, à solução com agitação vigorosa durante 15 minutos. Após a formação do precipitado (hidróxidos de Ce^{4+} e Zr^{4+}), a suspensão foi filtrada a vácuo. O precipitado foi lavado com água deionizada até pH neutro. O material sólido de coloração alaranjada recolhido no filtro foi colocado em um cadinho e calcinado em mufla pré-aquecida a 500°C por 1 h. Obteve-se, assim, o óxido misto de cério e zircônio, a ser designado como CZ. A massa obtida com este procedimento foi de aproximadamente 5 g do óxido misto.

3.1.2 O óxido misto derivado de hidrotalcita (HT)

No preparo do óxido misto derivado de hidrotalcita, foi utilizado o método citado em Palomares et al. (2008).

A amostra de hidrotalcita foi sintetizada por coprecipitação, a baixa supersaturação a temperatura ambiente, a partir de duas soluções A e B, cuja composição foi estabelecida a partir da composição para o gel de síntese apresentada a seguir:



A solução A (120 mL) foi preparada a partir da dissolução de 36,86 g de nitrato de magnésio e 13,50 g de nitrato de alumínio em água destilada, de modo a se obter uma concentração total de cátions ($\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+}$) igual a 1,5 M e a relação molar $\text{Al}^{3+}/(\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+})$ igual a 0,2 para o gel de síntese, ou seja, contendo 20% mol em Al. Assim, o valor de x é igual a 0,6 na composição acima.

No preparo da solução B (100 mL), 10,6 g de carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3) e 9,2 g de hidróxido de sódio (NaOH) foram dissolvidos em água destilada, sob resfriamento, de modo a se obter uma concentração de carbonato igual a 1 M e quantidade de NaOH suficiente para manter o pH de envelhecimento em 10.

No procedimento de síntese empregado, a solução B foi colocada em um reator de teflon de 250 mL de capacidade e a solução A foi gradativamente adicionada à solução B através de uma bureta, numa taxa de 60 mL/h, sob agitação vigorosa. Ao final da adição, o gel formado permanecerá sob vigorosa agitação até completar 4 h. O gel foi, então, envelhecido a pH 13 por 18 h a 60°C e posteriormente filtrado e lavado com água destilada a quente até que a água de lavagem apresente pH neutro. A Mg,Al-hidrotalcita obtida foi seca em estufa a 80°C por 12 h, tendo sido obtidos 10 g do material. Em seguida, ela foi calcinada em mufla a 650°C por 3 h, para dar origem ao óxido misto.

3.1.3 Impregnação dos catalisadores com ródio

Amostras de todos os catalisadores foram impregnadas sem excesso de solução (impregnação a seco) com soluções de nitrato de ródio III na proporção de 0,15% (m/m) de Rh. A concentração da solução de impregnação foi calculada baseada na massa do precursor e

no volume de poros dos suportes. O volume de poros foi obtido experimentalmente adicionando-se água até atingir o grau de umidade ótimo para cada catalisador.

A impregnação foi feita nos óxidos mistos calcinados, pela adição gota a gota da solução contendo Rh seguida de intensa mistura com o sólido, a fim de se obter uma alta homogeneidade. Os catalisadores à base de CZ assim obtidos foram secos em estufa a 110°C por 18 h. Em seguida, foram calcinados a 500°C por 1 h (HORI et al., 1998). Para os catalisadores à base de HT, a calcinação foi a 550°C por 6 h (PALOMARES et al., 2008).

Os catalisadores impregnados com Rh receberam o símbolo do elemento antes da sigla correspondente ao suporte, como apresentado na Tabela 4.

3.2 Avaliação catalítica

A unidade de avaliação catalítica apresentada na Figura 25 consiste de um reator de vidro pyrex tipo “tubo em U” de diâmetro interno de 0,66 cm, um forno vertical com controle de temperatura PID. A unidade é conectada, em linha, a um cromatógrafo a gás Agilent 6890N. A massa utilizada nos testes foi de 120 mg de catalisador. O catalisador foi colocado sobre um leito de lã de vidro, acomodado no fundo do reator. As amostras foram pré-tratadas em fluxo de He, a 60 mL por min, a 150°C, por 1 h, a fim de retirar a água adsorvida. Os catalisadores suportados em hidrotalcita receberam um pré-tratamento diferenciado por serem muito hidrofílicas. O pré-tratamento dessas amostras consistiu em aquecimento a 500°C por 10h, em fluxo de He. Não foi feito o pré-tratamento de redução a fim de se verificar a atividade dos catalisadores oxidados, como seriam utilizados nas condições reais de operação.

A avaliação catalítica foi realizada ao longo de uma rampa de temperatura de 2°C/min desde a temperatura ambiente até 500°C. A reação de redução do NO pelo CO foi avaliada empregando-se uma mistura contendo 1% CO e 1% de NO em volume (balanço em He). A vazão em todos os testes foi mantida em 60 mL/min, o que resultou em uma velocidade espacial de 9.333 h⁻¹. O cromatógrafo é equipado com uma coluna PORAPAK N de 3 m de comprimento para realizar a separação dos gases N₂, NO, N₂O, CO e CO₂. Uma mistura padrão contendo todos os gases a serem quantificados foi utilizada para calibração antes das análises. Cada injeção ocorreu com a passagem dos gases na coluna a temperatura de 36°C e a separação durava sete minutos, gerando aproximadamente 33 injeções por análise.

Os resultados foram apresentados através de gráficos das concentrações dos gases em função da temperatura. As conversões de NO e CO foram calculadas a partir das equações

(47) e (48). Os catalisadores foram avaliados e comparados pelas suas atividades e seletividades através das curvas de consumo do NO e do CO (equações (49) e (50)) e das curvas relativas à formação de N₂ e N₂O.

Para cada catalisador, também foi calculada a quantidade de CO₂, chamada de [CO₂] teórico 1 descrito pela equação (51), formada pela reação de redução do NO pelo CO formando N₂O e N₂. Esse cálculo baseou-se na estequiometria do CO₂ envolvendo as reações (24) e (25). Assim, a concentração de CO₂ é a concentração de N₂O somada ao dobro da de N₂. Também foi calculada a quantidade de CO₂ formada a partir do consumo de CO, chamada de [CO₂] teórico 2 descrita pela equação (52), ou seja, 1% (concentração inicial de CO) subtraído da concentração de CO no meio. A concentração teórica de NO, [NO] teórico descrito pela equação (53), foi calculada em relação à formação de N₂ e N₂O, sendo assim igual a 1% subtraído do dobro das concentrações de N₂ e N₂O.

$$\text{Conv. NO (\%)} = (1 - [\text{NO}]) \times 100 \quad (47)$$

$$\text{Conv. CO (\%)} = (1 - [\text{CO}]) \times 100 \quad (48)$$

$$\text{Selet. NO} = \text{NO}_{\text{consumido}} / (\text{NO}_{\text{consumido}} + \text{CO}_{\text{consumido}}) \quad (49)$$

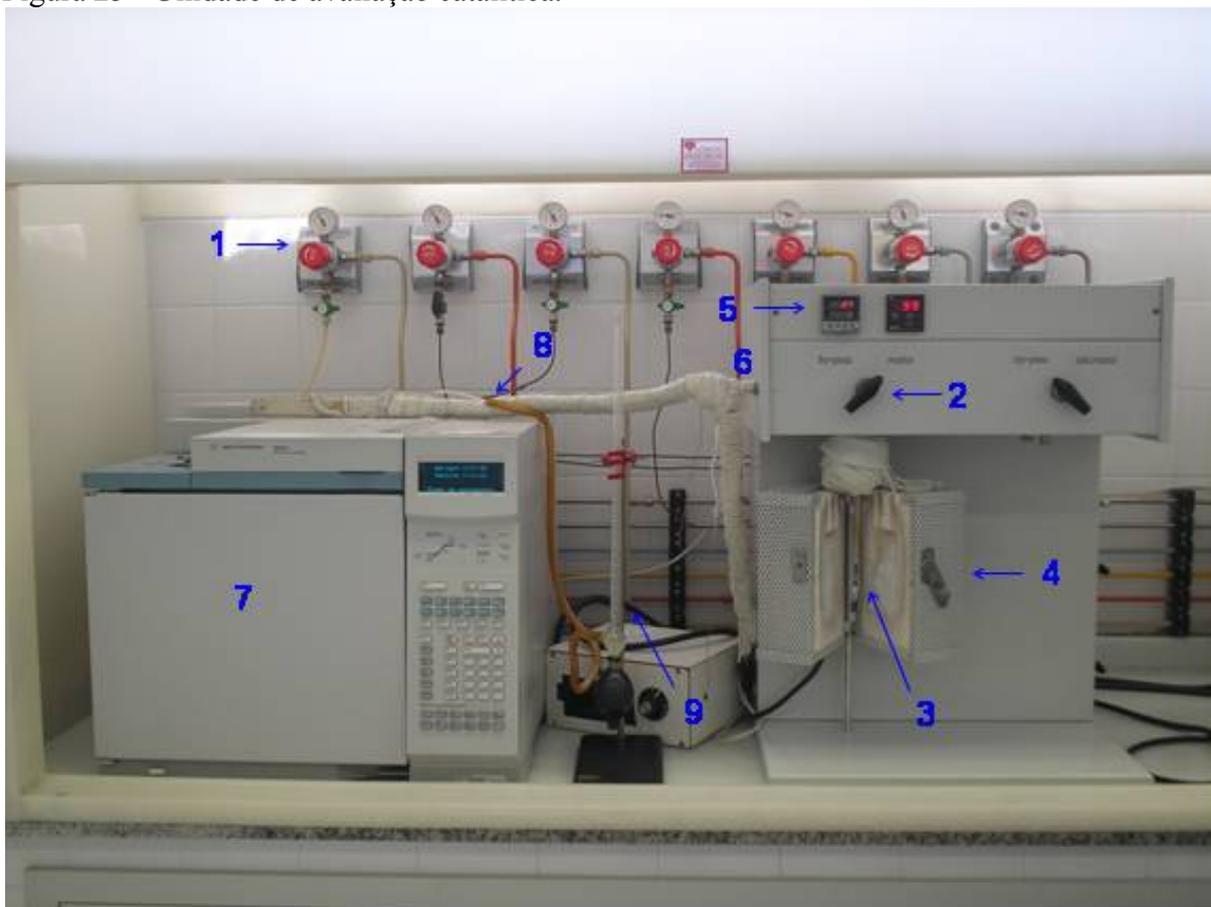
$$\text{Selet. CO} = \text{CO}_{\text{consumido}} / (\text{NO}_{\text{consumido}} + \text{CO}_{\text{consumido}}) \quad (50)$$

$$[\text{CO}_2] \text{ teórico 1} = 2 [\text{N}_2] + [\text{N}_2\text{O}] \quad (51)$$

$$[\text{CO}_2] \text{ teórico 2} = 1 - [\text{CO}] \quad (52)$$

$$[\text{NO}] \text{ teórico} = 1 - 2 [\text{N}_2\text{O}] + 2 [\text{N}_2] \quad (53)$$

Figura 25 - Unidade de avaliação catalítica.



Legenda: 1 – Postos de controle de pressão dos gases; 2 – Válvula de controle da passagem da mistura (forno/*bypass*); 3 – Reator de vidro pirex contendo o leito catalítico; 4 – Forno; 5 – Controlador de temperatura do forno; 6 – Saída da mistura do forno para o cromatógrafo; 7 – Cromatógrafo gasoso; 8 – Saída dos gases do cromatógrafo; 9 – Medidor de vazão.

3.3 Caracterização dos catalisadores

3.3.1 Fisissorção de N₂

A técnica de caracterização textural de sólidos por adsorção-dessorção de N₂ a 77K é baseada na fisissorção deste gás sobre o sólido e na formação de multicamadas na pressão de equilíbrio P. Os dados das isotermas serão tratados pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmet e Teller) para determinação da área específica, enquanto o método BJH será utilizado para determinação da distribuição de diâmetro de poros dos catalisadores, do seu diâmetro médio e do volume de mesoporos. O equipamento utilizado foi um analisador ASAP 2020 da Micromeritics.

Os catalisadores foram analisados na forma de pó. O pré-tratamento das amostras de CZ consistiu em aquecer a amostra a 300°C sob vácuo de 50 mTorr por 2 h. Para as amostras de HT, o aquecimento foi feito a 200°C por uma noite. Em seguida a amostra foi pesada. Este tratamento é necessário devido à intensa absorção de água pelas hidrotalcitas.

3.3.2 Difração de raios X

Quando um feixe de raios X incide sobre um material, planos cristalinos, principalmente aqueles que apresentam alta densidade atômica, difratam estes raios. Esta difração ocorrerá de acordo com o modelo proposto por Bragg (CULLITY, 2001).

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad (54)$$

onde n é a ordem de reflexão; λ é o comprimento de onda dos raios X; d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência.

Por meio da equação de Bragg, são obtidos valores dos espaçamentos interplanares, que são característicos para cada composto cristalino, o que pode permitir a investigação das diferentes fases cristalinas presentes na amostra e a determinação das transformações da fase sólido-sólido induzidas pelo envelhecimento.

Assim, a análise por DRX foi utilizada para determinar as fases cristalinas presentes nos catalisadores. Os difratogramas de raios X das amostras, obtidos pelo método do pó, foram coletados em um equipamento MiniFlex II – Desktop, marca RIGAKU, com anodo de Cobre ($\text{CuK}\alpha$) e raios de 1,542Å, equipado com espelho de Goeble para feixe paralelo de raios X, nas seguintes condições de operação: radiação $\text{Cu K}\alpha$ (40 kV/30 mA), velocidade do goniômetro de 0,060° por passo com tempo de contagem de 0,80 s por passo e coletados em um intervalo de 2θ de 5° a 80°. A interpretação qualitativa dos difratogramas foi efetuada através do software MDI Jade para o CZ (PDF n° 38-1436) e de dados da literatura para o HT.

3.3.3 Análise termogravimétrica e termodiferencial (ATG/ATD)

Na termogravimetria, a massa da amostra é medida continuamente enquanto a mesma é aquecida a uma taxa programada em uma atmosfera definida. Na ATD, a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência é medida, sendo sensível a transformações acompanhadas de absorção ou liberação de energia. Essas análises fornecem informações importantes como, por exemplo, mudanças de fases cristalinas, colapso de estrutura e decomposições térmicas.

Os ensaios de análise térmica foram realizados para as amostras recém-preparadas dos catalisadores à base de hidrotalcita (HT). Os catalisadores HT e RhHT foram somente secos em estufa e levados a análise térmica antes da calcinação. Os experimentos foram realizados em um analisador SDT Q600 (TA Instruments) até 1200°C, com o objetivo de se identificar o fenômeno da decomposição da estrutura lamelar da hidrotalcita com a formação do óxido misto. As condições de operação utilizadas foram: taxa de aquecimento de 10°C/min, faixa de temperatura de ambiente (25°C) até 1200°C/min, sob corrente de N₂.

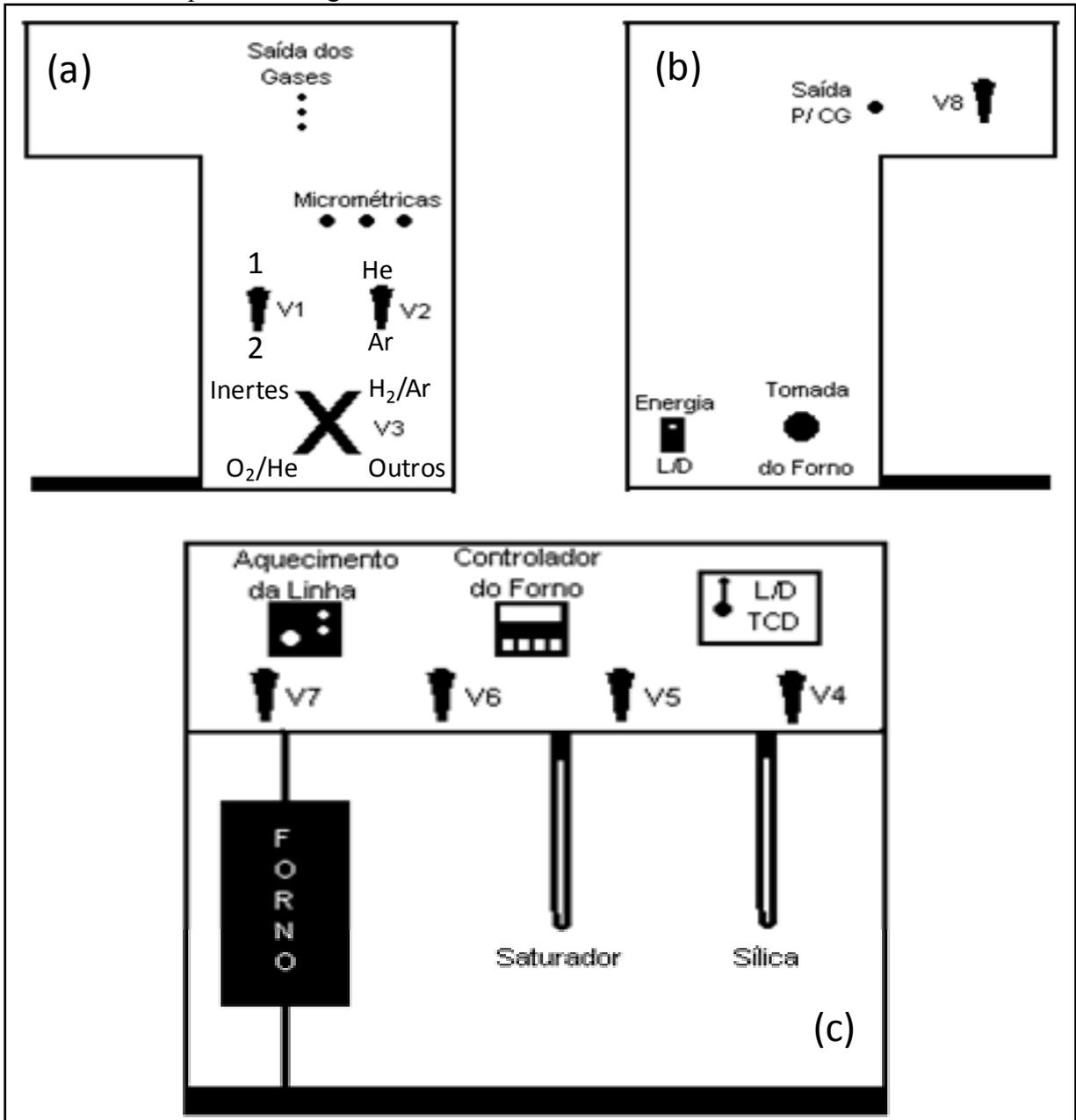
3.3.4 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A técnica de TPR consiste na redução dos catalisadores pela passagem de um gás, normalmente uma mistura de hidrogênio em argônio, através de um reator de vidro pirex aquecido a uma taxa linear de temperatura. Esta técnica pode fornecer informações úteis no estudo do comportamento oxirredutor dos catalisadores, podendo, assim, auxiliar na compreensão da interação entre os seus componentes e os efeitos da sua desativação. A redução ocorre com a fase ativa Rh e o óxido de cério IV, no CZ.

O procedimento adotado nesta tese com o intuito de uniformizar os catalisadores estruturalmente foi o mesmo descrito por Fernandes (2007) e consistiu em, primeiramente, reduzir o catalisador com H₂/Ar a 500°C por 1h e, em seguida, realizar uma oxidação em O₂/He a 500°C por 1h. Só então, após resfriamento do leito catalítico até a temperatura ambiente (25°C), foi iniciada a TPR com a mesma mistura H₂/Ar, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 800°C. A vazão dos gases foi de 30 mL/min, para todas as etapas. A massa de catalisador utilizada foi de 0,250 g. As misturas de gases foram fornecidas pela Linde Gases Ltda com as seguintes composições: 1,61% H₂/Ar (v/v) e 5% de O₂/He (v/v). Estes experimentos foram realizados na unidade apresentada na

Figura 26.

Figura 26 - Esquema da unidade multi-propósito utilizada para análise de Redução a Temperatura Programada.



Legenda: (a) Lateral direita; (b) Lateral esquerda; (c) Visão frontal.

3.3.5 Dessorção de NO (TPD-NO) e CO (TPD-CO)

As análises de TPD de CO e NO foram conduzidas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas modelo Balser QMS 200. A TPD de CO consistiu primeiramente das etapas de tratamento: secagem das amostras de CZ (~120 mg) a 150°C, por

30 min, sob fluxo de He (60 mL/min), seguido de resfriamento até temperatura ambiente. A seguir, foi realizada a adsorção da mistura 5% CO/He sob fluxo constante (60 mL/min) por 30 min. Após esta etapa, a limpeza do CO fisissorvido e em fase gasosa foi realizada sob fluxo de He a 60 mL/min, por 1h. Finalizando esta etapa, foi então realizado o aumento linear de temperatura até 500°C com taxa de aquecimento 10°C/min, seguido de um patamar a 500 °C por 30 min. Com o aumento da temperatura houve dessorção do gás quimissorvido. Verificou-se, então, a intensidade do pico de dessorção e a temperatura em que ela ocorreu. A TPD de NO foi realizada utilizando-se o mesmo procedimento, porém com uma mistura de 1% NO/He. Os catalisadores de hidrotalcita receberam um pré-tratamento a 500°C por 10h, a fim de eliminar toda a água adsorvida.

As moléculas de interesse e os fragmentos acompanhados pelo espectrômetro de massas estão apresentados na Tabela 5. Os fragmentos principais estão em vermelho.

Tabela 5 - Principais fragmentos acompanhados pelo espectrômetro de massas.

Composto	Fragmentos						
CO	28	12	16	29			
CO ₂	44 (100%)	28 (9,8%)	16	12	22	45	46
CH ₄	16	15	14	13	12	17	
H ₂	2	1					
H ₂ O	18	17	16	19			
NO	30	14	15	16	31		
N ₂ O	44	30	14	28	16		
N ₂	28	14					
NO ₂	30	46	16	14			
NH ₃	17	16	15	14			
O ₂	32	16					

Fonte: NIST, 2014.

As intensidades dos fragmentos de massa 44 e 28 foram utilizadas para subtrair a contribuição do CO₂ (44 e 28) na curva do CO (28) durante a TPD de CO dos catalisadores. As intensidades das massas 44 e 28 do CO₂ são 100% e 9,8%, respectivamente (Tabela 3.2). Para eliminar a contribuição do CO₂ na curva de massa 28, os sinais relativos à massa 44 do CO₂ foram multiplicados por 0,098, e depois esses valores foram subtraídos dos sinais brutos obtidos para a massa 28. Assim, foi possível separar o sinal relativo somente ao CO na curva de massa 28. Na TPD de NO, houve fragmentos coincidentes como o 30, que equivale tanto ao NO como o N₂O. Não foi possível separar o N₂O porque este não apresenta um fragmento único, já que o 44 também pertence ao CO₂ e este estava presente na TPD de NO devido à

grande afinidade das amostras por CO₂ e à dificuldade de eliminá-lo durante o pré-tratamento realizado para as TPDs.

3.3.6 Espectroscopia na região do infravermelho por refletância difusa (DRIFTS)

A técnica de DRIFTS foi aplicada para investigar as espécies adsorvidas na superfície do catalisador durante a conversão do NO e do CO, resultantes das interações destas moléculas com o Rh e os suportes. Os experimentos foram realizados em um espectrômetro Nicolet, modelo Nexus 470 (resolução 4 cm⁻¹ e detector MCT-A), equipado com um acessório de reflectância difusa (Spectra-Tech) com câmara para aquecimento até 800 °C e janelas de ZnSe. Primeiramente, os catalisadores foram submetidos à secagem a 150°C a 40 mL/min, por 60 min, assim como nos testes catalíticos, seguido de resfriamento até temperatura ambiente. As amostras de hidrotalcita receberam o pretratamento prévio de 500°C por 10h.

Os experimentos foram realizados em fluxo, com câmara aberta. Após a limpeza da câmara, primeiramente adsorveu-se a mistura contendo 1% de NO e 1% de CO a temperatura ambiente por 30 min a 40 mL/min. Durante esse tempo, foram feitas leituras após 5, 15 e 25 min. Posteriormente, aplicou-se manualmente uma rampa de temperatura e após a estabilização de cada temperatura (5 min), as leituras eram feitas, a cada 25°C, desde 100°C até 500°C. Assim, foi possível acompanhar melhor as mudanças ocorridas na superfície catalítica. Todos os espectros foram obtidos após 100 scans e resolução de 4 cm⁻¹. O espectro da amostra tratada após fluxo de hélio foi utilizado como background. Os perfis foram gerados, tratados e interpretados de acordo com a literatura.

3.3.7 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos utilizando-se um microespectrômetro LabRAM HR da Horiba Jobin-Yvon equipado com um detetor CCD resfriado eletronicamente (-70°C) e geometria de retroespalhamento. As amostras foram excitadas com um laser de Ar⁺ a 514.5 nm (Melles Griot) e cada espectro obtido era a média de três acumulações em um tempo de integração de 5 s para cada janela espectral. Também houve a necessidade de utilizar-se um filtro de 0,6 de densidade ótica para evitar dano da amostra pelo laser. A luz espalhada foi coletada utilizando-se um microscópio Olympus BX41 com objetiva de 80x (0.75 N.A.),

grade de difração de 1800 ranhuras por mm e 100 μm de abertura confocal. A fluorescência produzida no background foi subtraída utilizando-se uma correção de linha de base automática polinomial de 4^o grau no mesmo software usado para coletar os espectros (Labspec 5).

4 RESULTADOS

4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Fisissorção de N₂

As propriedades texturais dos catalisadores CZ, HT, RhCZ e RhHT estão apresentadas na Tabela 6. Os valores de área dos catalisadores suportados em hidrotalcita são maiores do que os suportados em CZ, o que já era esperado. As propriedades texturais da hidrotalcita, que embora não apresente área BET tão superior ao do CZ (167 contra 101), possui volume de poros bem superior (0,803 cm³/g contra 0,155 cm³/g).

Tabela 6 - Propriedades texturais dos catalisadores CZ, HT, RhCZ e RhHT.

Catalisador	Área BET (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g) x 10 ³
CZ	101	155
RhCZ	104	169
HT	167	803
RhHT	225	395

Como ilustrado na Figura 27, para todos os catalisadores, as isotermas são do tipo IV, típicas de sólidos mesoporosos com uma geometria de poros (cilíndrica, cônica, tinteiro, etc.) que permite a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas inferiores à unidade. Observa-se a ocorrência de histerese do tipo H3, associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda. Este tipo foi encontrado para todos os catalisadores, exceto o RhHT, cuja histerese se encaixa no tipo H4, relacionado a poros com fendas estreitas (FIGUEIREDO, 1987).

De acordo com a análise das isotermas de adsorção apresentadas na Figura 27 e a Tabela 6, não houve variação significativa nas características texturais após impregnação com Rh no suporte de CZ. Porém, o mesmo não ocorreu com o óxido misto HT. Observou-se uma mudança nítida na isoterma do catalisador RhHT, refletindo a redução no volume de poros do suporte de HT. Este fato pode indicar que o metal nobre penetrou nos poros da HT, causando um estreitamento dos mesmos. Isso provavelmente não ocorreu de forma significativa no CZ. Chang et al. (2005) também observaram alteração nas isotermas de catalisadores de sílica

impregnados com cromo e também observaram estreitamento dos poros da sílica. Também existe a possibilidade de o método de preparo do RhHT ter causado a mudança na estrutura porosa, já que a impregnação com Rh demandou que o catalisador fosse calcinado uma segunda vez a 550°C por 6 h.

A Figura 28 apresenta a distribuição de tamanho de poros para todos os catalisadores. Observa-se que a distribuição é unimodal para o CZ e RhCZ e bimodal para o HT e RhHT. Observa-se que a introdução do Rh diminui significativamente o volume de poros, conforme a Tabela 6, e altera a distribuição do tamanho de poros da HT, o que não ocorre com o CZ. O perfil do RhHT mostra que aparentemente houve a criação de poros menores (20-40 Å) e a manutenção dos poros maiores (50-400 Å).

Figura 27 - Isotermas de adsorção dos catalisadores CZ, RhCZ, HT e RhHT.

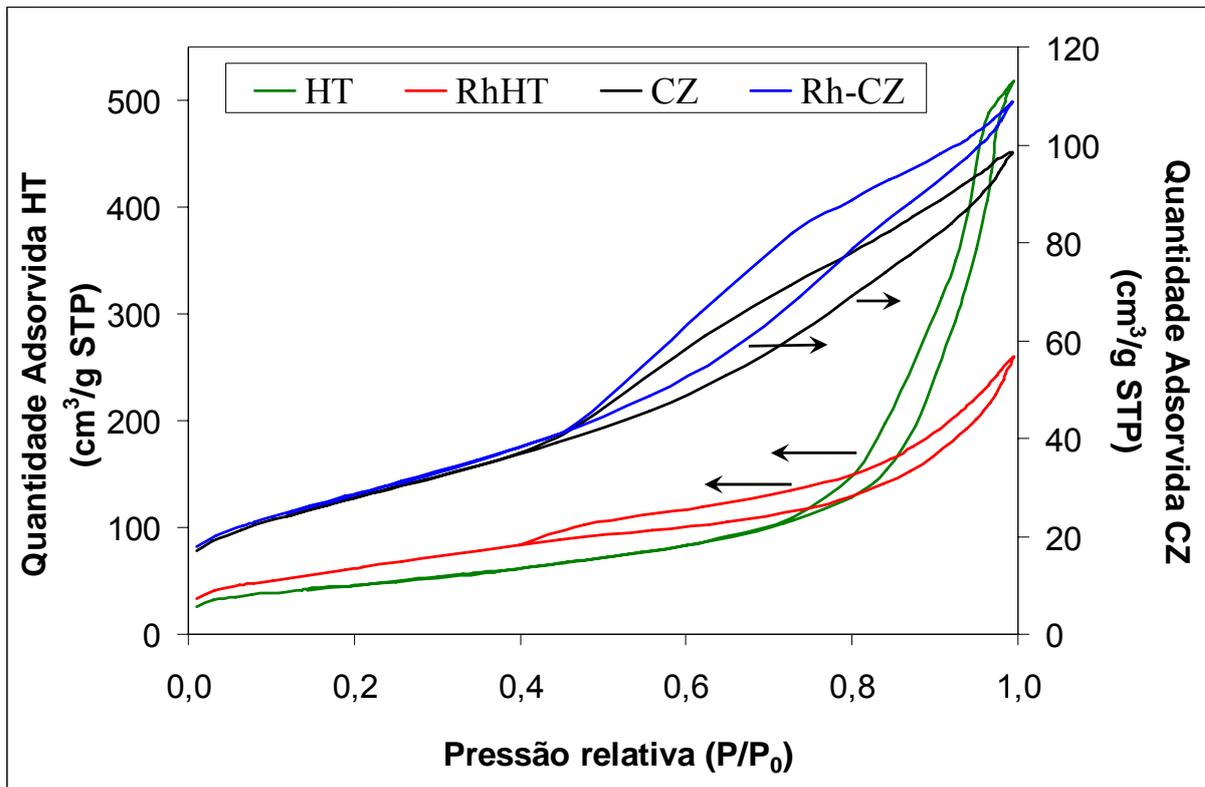
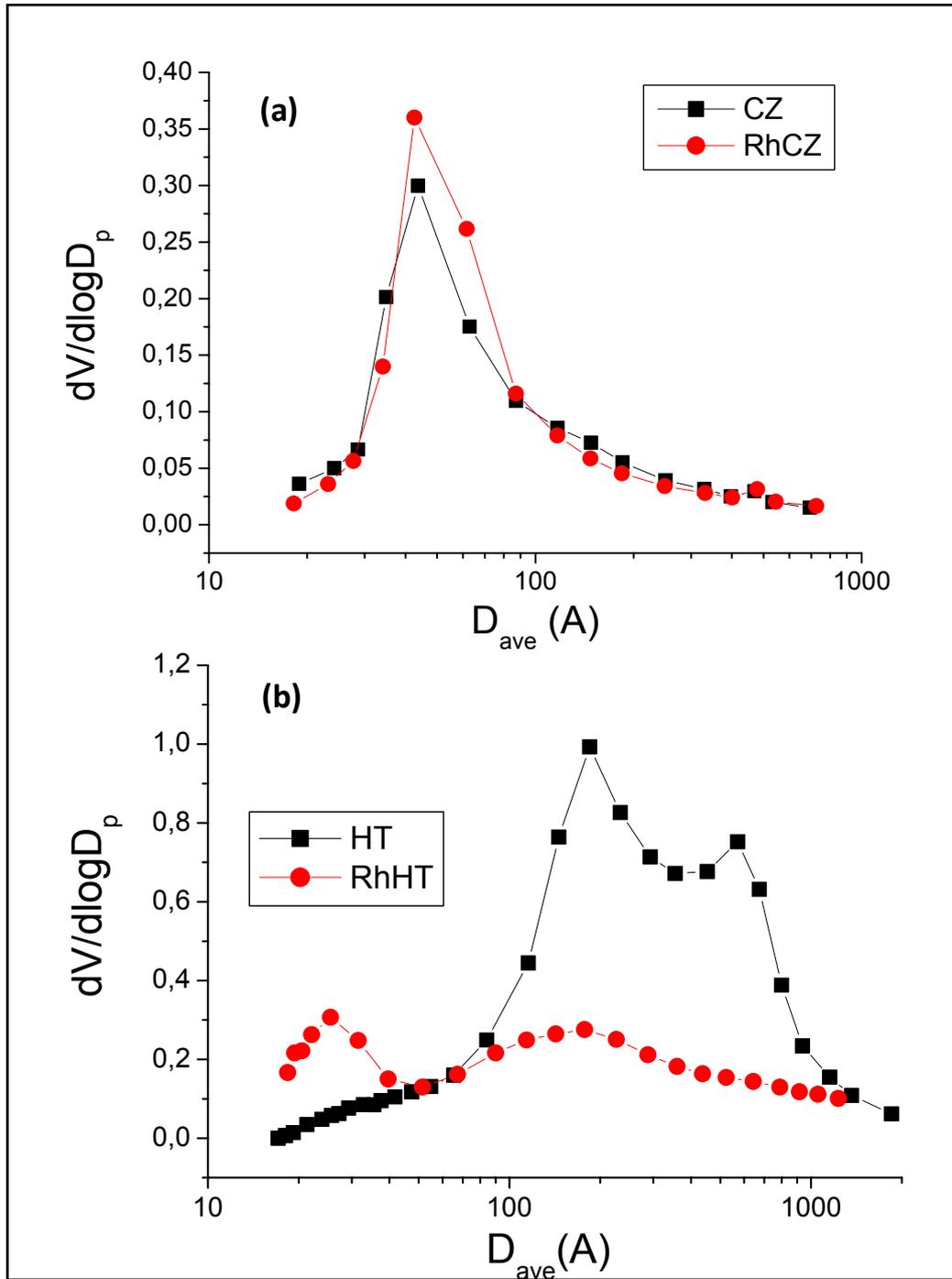


Figura 28 - Distribuição do tamanho de poros para os catalisadores CZ, RhCZ, HT e RhHT.



Legenda: (a) CZ e RhCZ; (b) HT e RhHT.

4.1.2 DRX

A Figura 29 apresenta as variações nos perfis de DRX dos catalisadores CZ, RhCZ, HT e RhHT. Constatou-se que a composição do óxido misto $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ foi obtida pela comparação com o difratograma padrão. Os perfis dos catalisadores RhCZ e RhHT são similares aos dos óxidos mistos CZ e HT, respectivamente.

Os perfis de DRX do suporte de hidrotalcita antes e após a calcinação (óxido misto) são apresentados na Figura 30. O difratograma de raios X da Mg, Al-hidrotalcita precursora apresentou o padrão característico encontrado na literatura para estes compostos, e este está representado no canto direito superior da Figura 30 (POLATO, 2004). A calcinação promove a destruição da estrutura lamelar em função da desidroxilação e descarbonatação, levando à transição para a fase semelhante à da periclase (MgO), representada pela Figura 19 desta tese.

Figura 29 - Perfis de DRX dos catalisadores CZ, RhCZ, HT e RhHT.

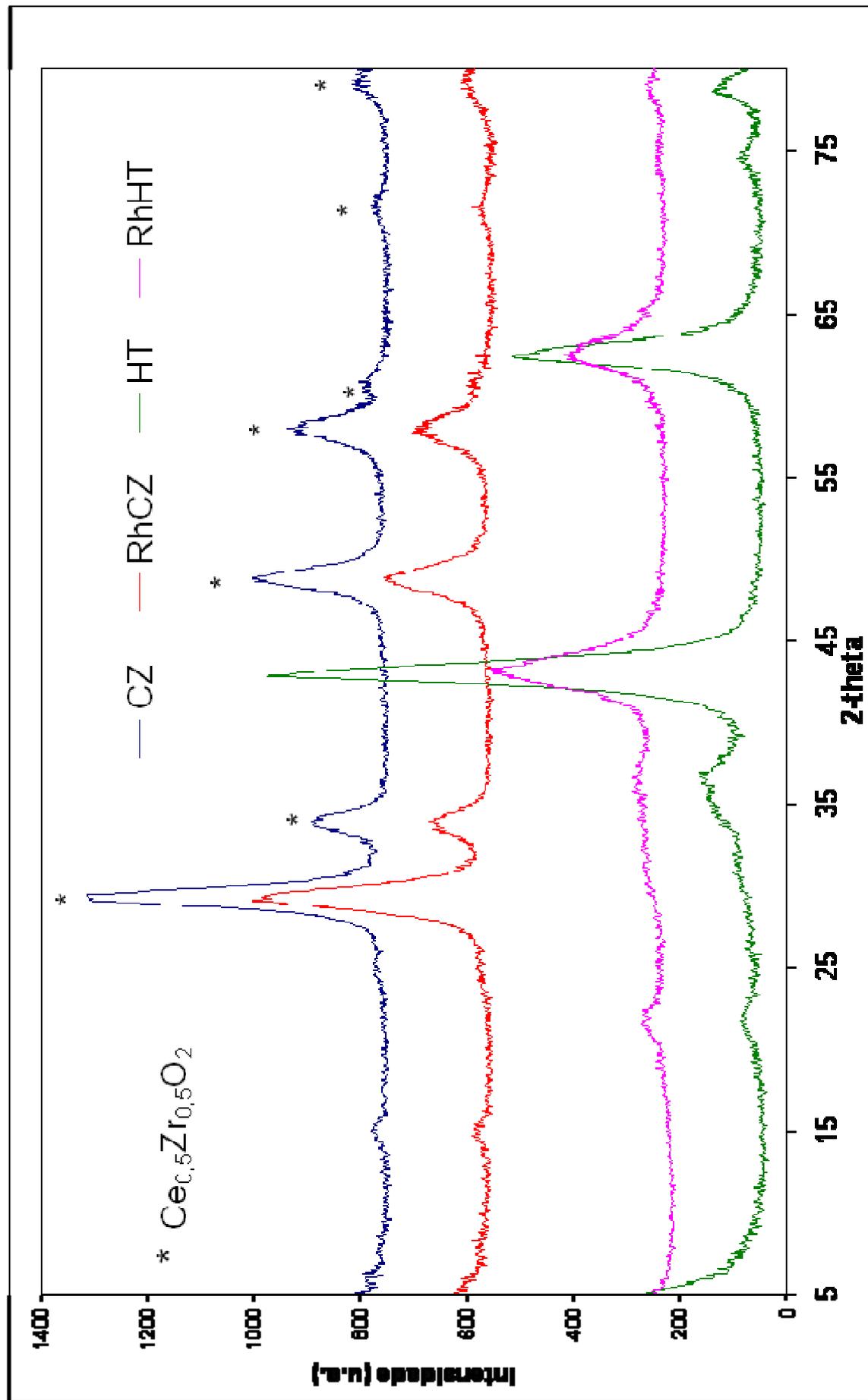
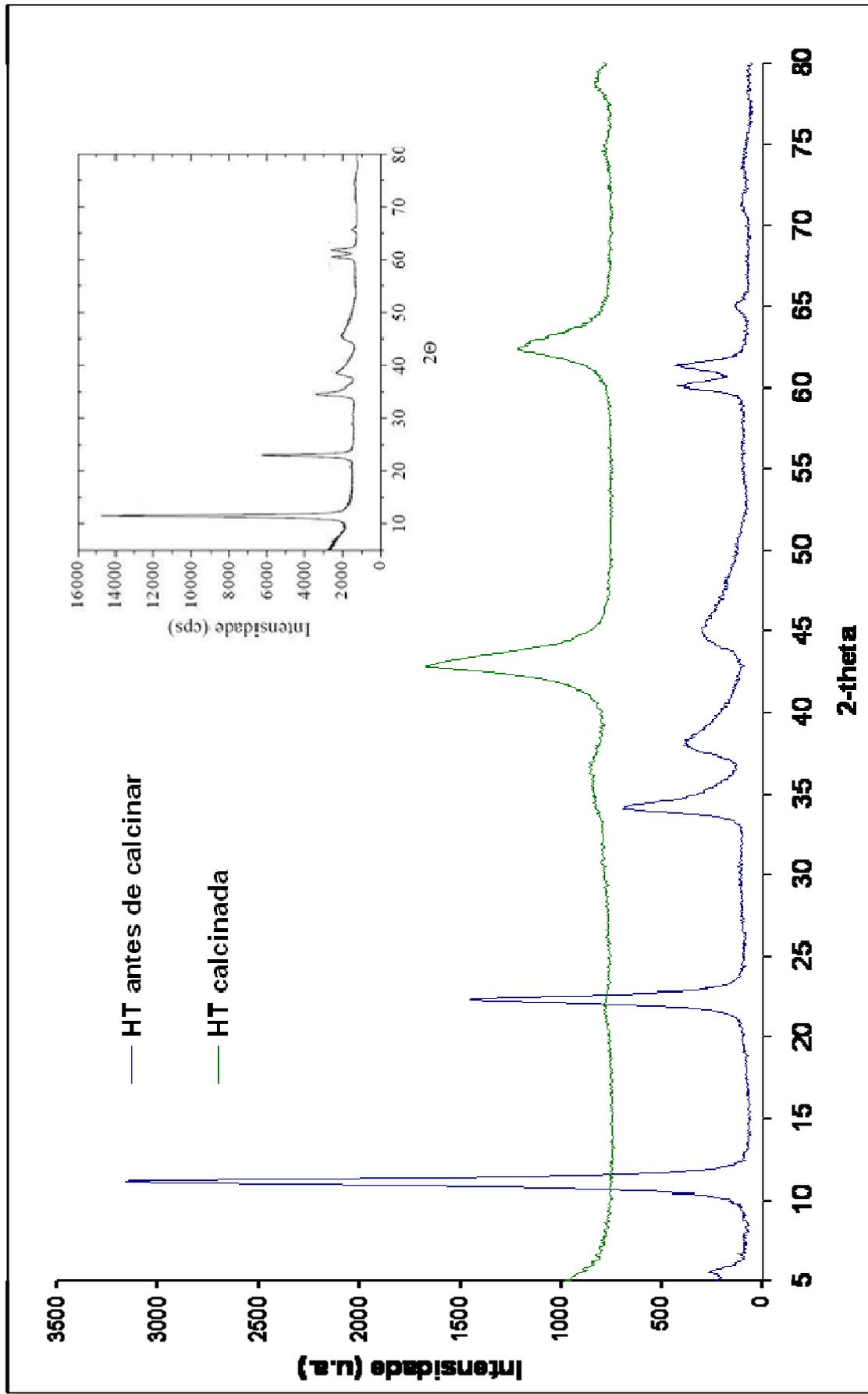


Figura 30 - Perfis de DRX da hidrotalcita e do óxido misto obtido após a calcinação.



Nota: O perfil da hidrotalcita (no canto superior da figura) foi retirado de POLATO, 2005.

4.1.3 Análise termogravimétrica

Da Figura 31 à Figura 34 são apresentados os perfis de TG, DTG, TA e DTA dos catalisadores de CZ e dos de hidrotalcita, antes de serem calcinados. Esta análise foi feita para verificar a perda de massa sofrida pelos catalisadores e as mudanças de estrutura. Para o CZ e RhCZ, se observa uma pequena perda de massa até aproximadamente 100°C devido a saída de água e CO₂, como observado na Figura 31 (a) e na Figura 32 (a). Na análise térmica, os picos endotérmicos são virados para baixo.

Na Figura 31 (b), o primeiro pico endotérmico é observado a 71°C, que se deve, preferencialmente à saída de água do CZ, podendo também haver a liberação de pequena quantidade de CO₂. A partir de 900°C, observa-se uma inflexão da curva de diferença de temperatura, tanto para o CZ na Figura 31 (b) como para o RhCZ na Figura 32 (b), indicando a presença de outro pico largo endotérmico, provavelmente devido à segregação de fases do CZ. Em geral, não são encontradas diferenças significativas nos perfis dos catalisadores CZ e RhCZ.

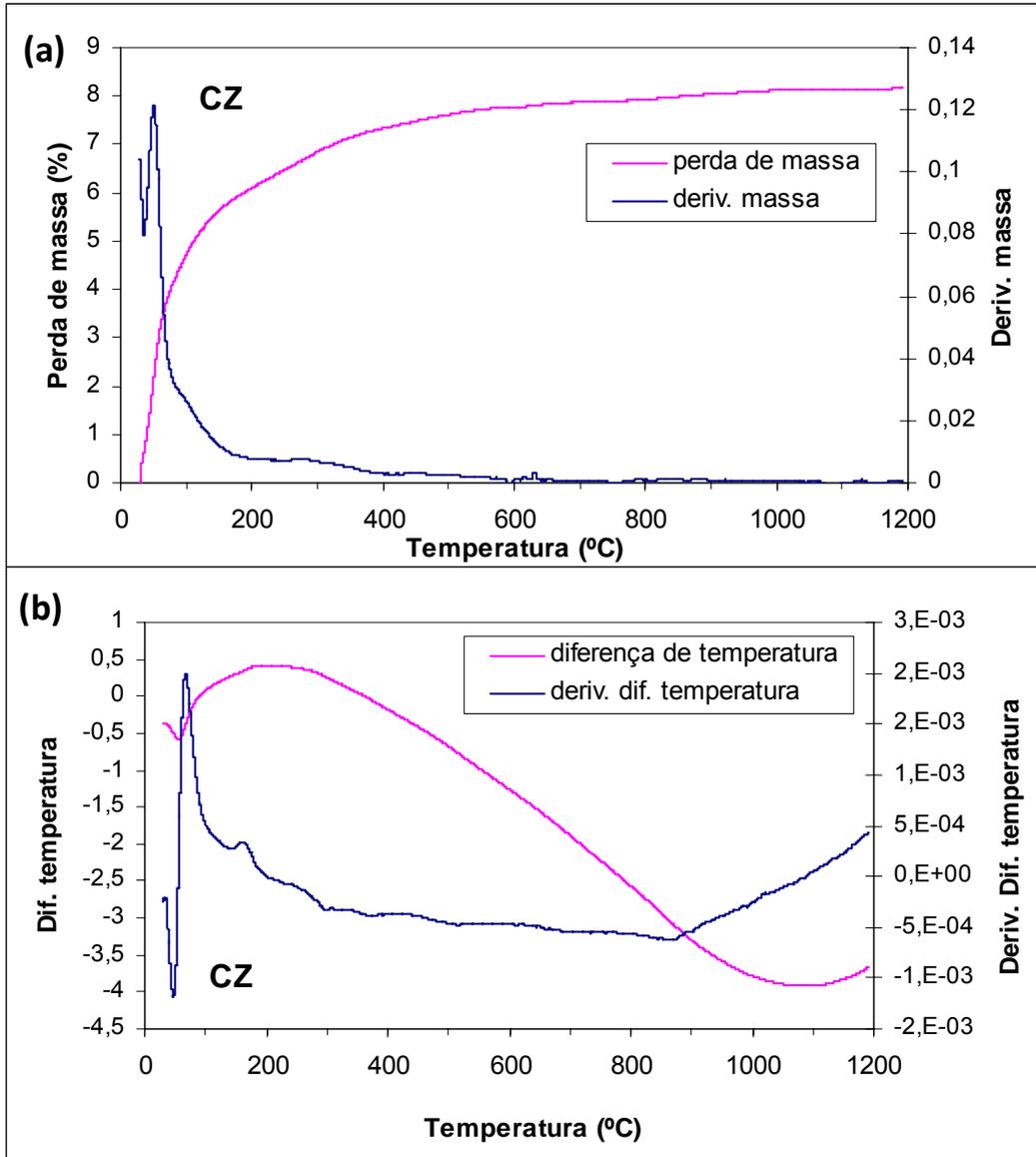
Da Silva et al. (2012) também encontraram um pico endotérmico a 65 °C, atribuído à eliminação de água fisissorvida, seguido de um largo pico endotérmico, que atinge o ápice em 1079 °C, atribuído ao fenômeno de segregação de fases (Da Silva et al., 2012). Isso está de acordo com a inflexão observada a 900°C, que provavelmente ocorre devido a separação de fases do CZ, já que este foi analisado após a calcinação.

Gadalla (1985) estudou a decomposição de nitratos e sulfatos de cério, verificando que os nitratos se decompõem entre 300°C e 400°C através de curvas de TG. Além disso, segundo Jia-ping et al. (2006), após desidratação entre 75 e 180°C, os carbonatos de cério sofrem decomposição térmica entre 220 e 300°C. Isso também explica a ligeira perda de massa a partir de 200°C observadas para o CZ e Rh CZ na Figura 31 (a) e na Figura 32 (a).

Para HT e RhHT (Figura 33 (a) e Figura 34 (a)), observa-se a grande perda de água até 200°C devido à perda de água interlamelar. Em torno de 350°C, há perda de massa provavelmente devido a decomposição de hidróxidos, carbonatos e possíveis nitratos residuais oriundos do preparo da hidrotalcita. Observa-se na curva referente à derivada da diferença de temperatura (análise de DTA), a presença de picos a 396°C e 423°C para a HT (Figura 33 (b)) e somente um pico a 426°C para o RhHT (Figura 34 (b)), provavelmente indicando a formação do óxido misto (POLATO, 2005). Este resultados estão de acordo com Basile et al. (2003), que sintetizaram uma hidrotalcita contendo Rh ($\text{Rh}^{3+}_{0.05}\text{Al}^{3+}_{0.24}\text{Mg}^{2+}_{0.71}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^{2-} \cdot 0.145 \cdot \text{mH}_2\text{O}$). Foi observada perda de água entre as camadas

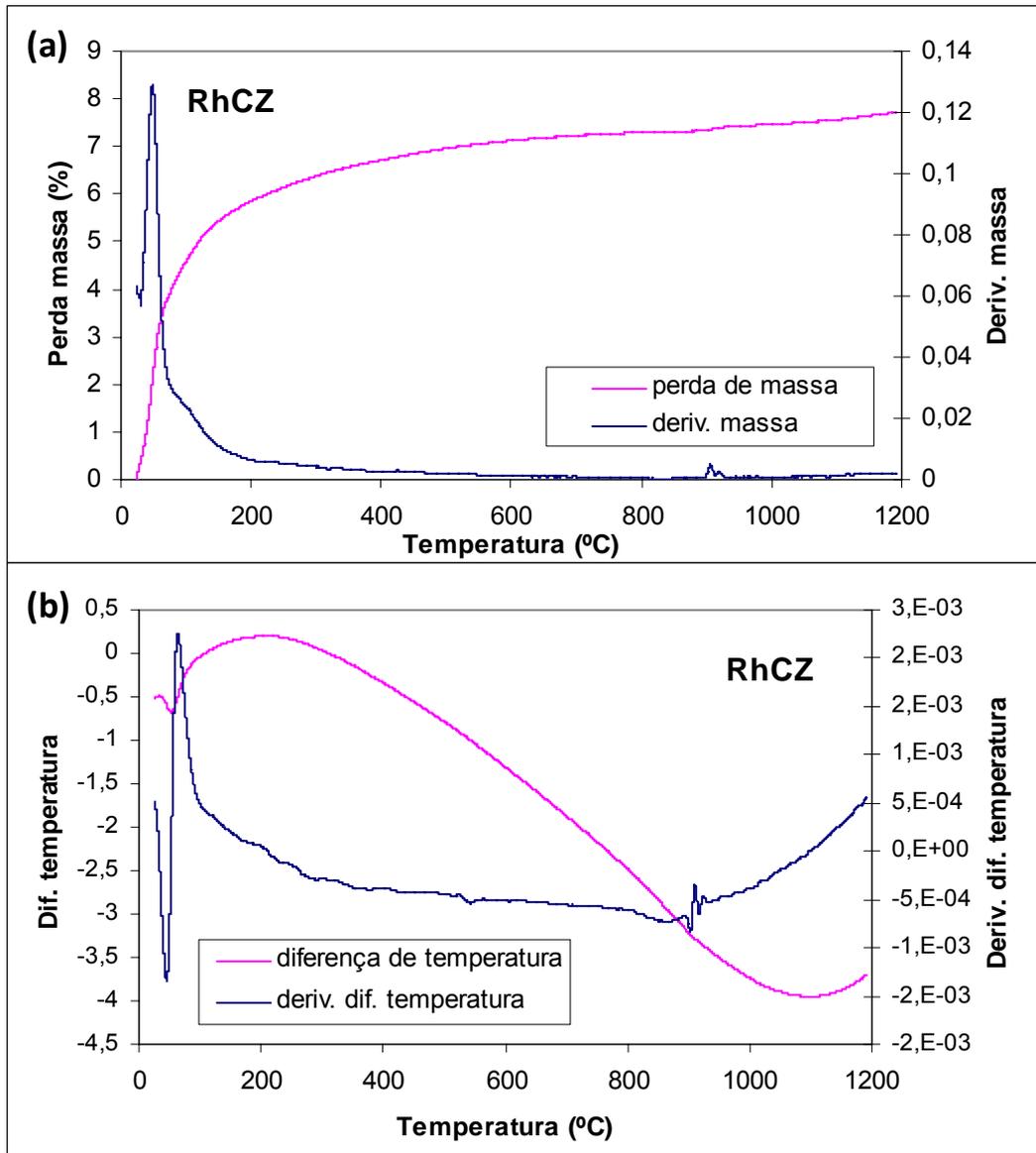
interlamelares a 240°C e desidroxilação simultânea a decomposição de nitratos e carbonatos a 430°C durante a TG, indicando a formação do óxido misto nesta temperatura. O perfil apresentado é semelhante ao da HT e RhHT.

Figura 31 - TG e DTA do catalisador CZ.



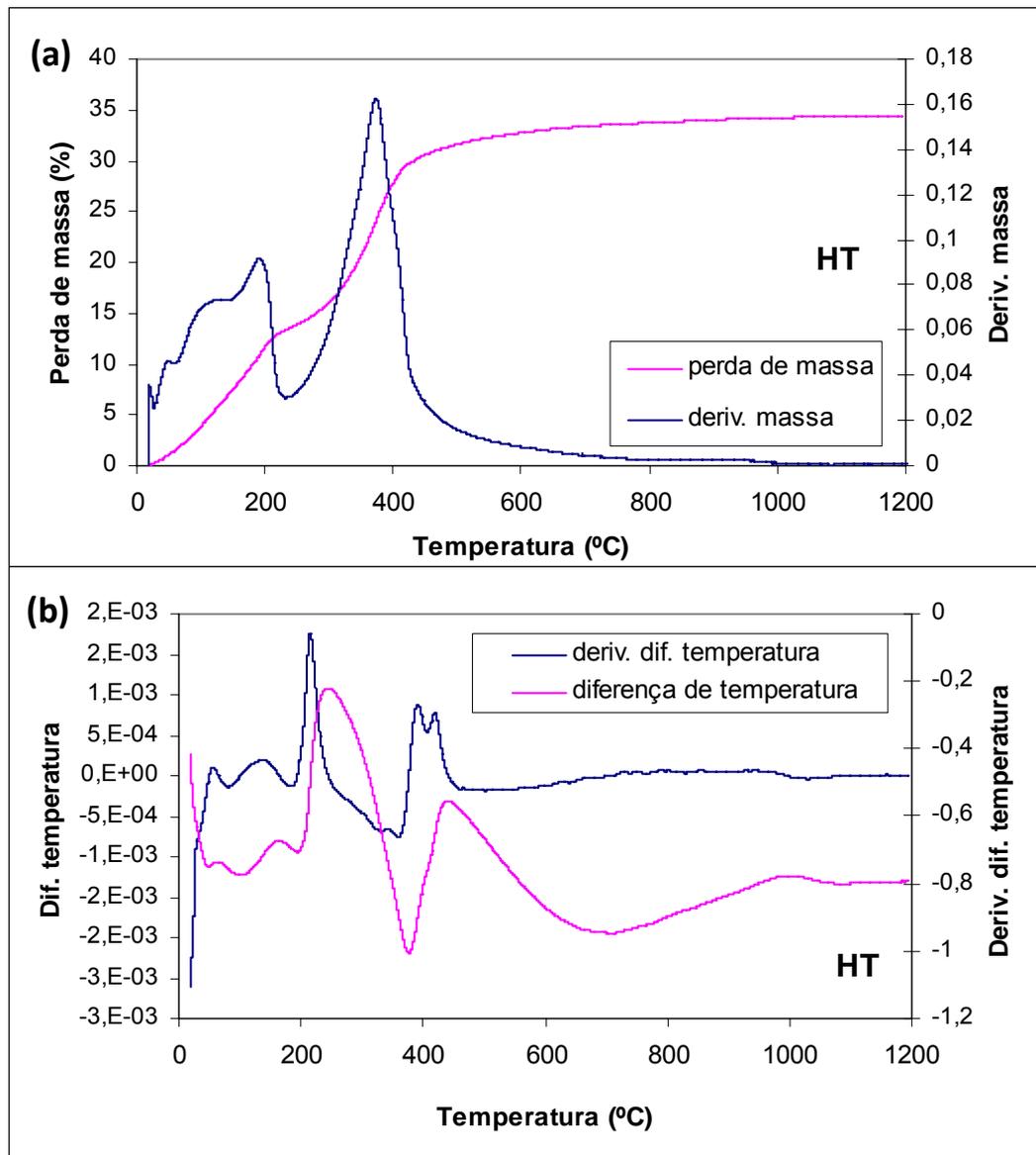
Legenda: (a) TG; (b) DTA.

Figura 32 - TG e DTA do catalisador RhCZ.



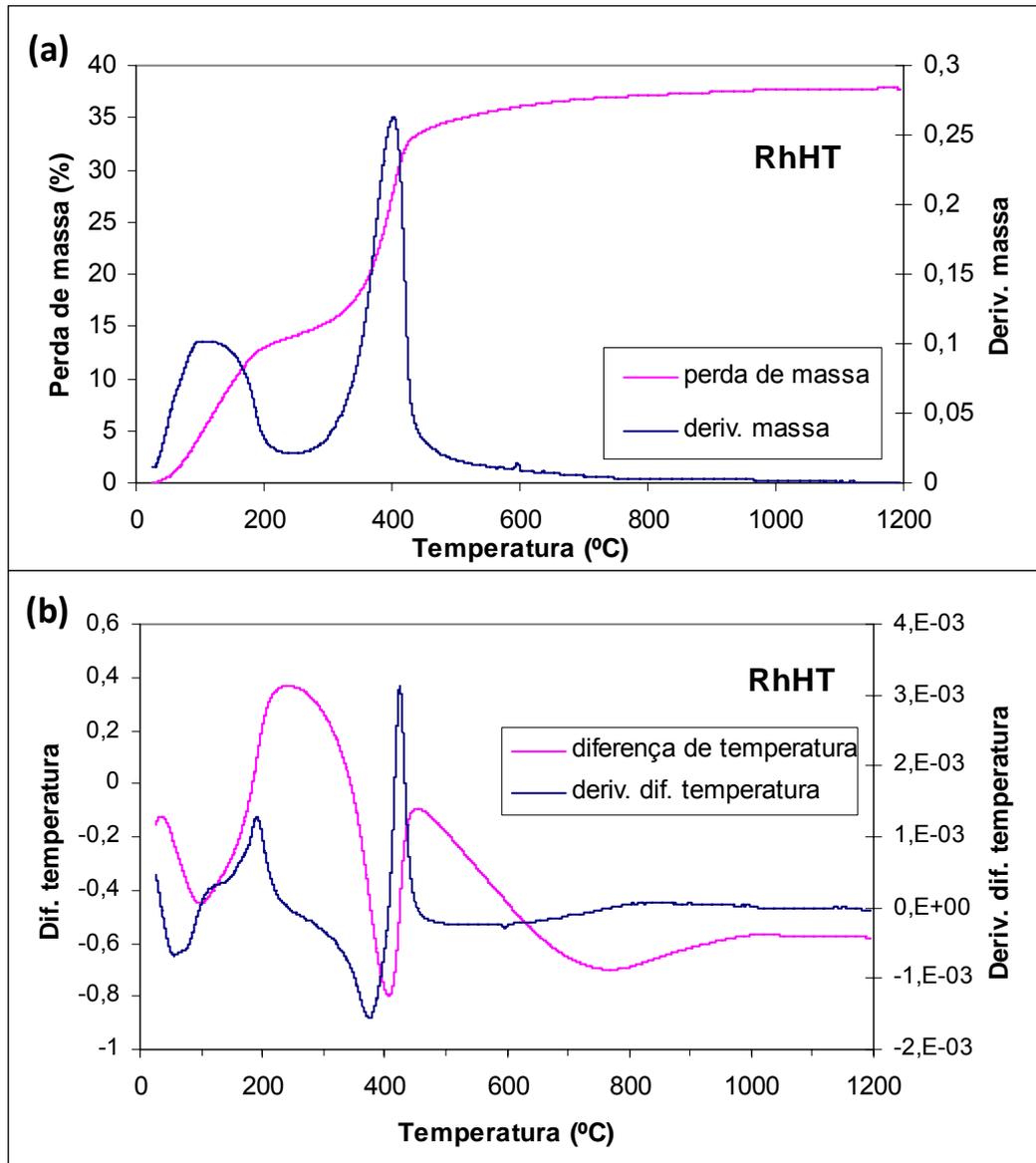
Legenda: (a) TG; (b) DTA.

Figura 33 - TG e DTA do catalisador HT.



Legenda: (a) TG; (b) DTA.

Figura 34 - TG e DTA do catalisador RhHT.

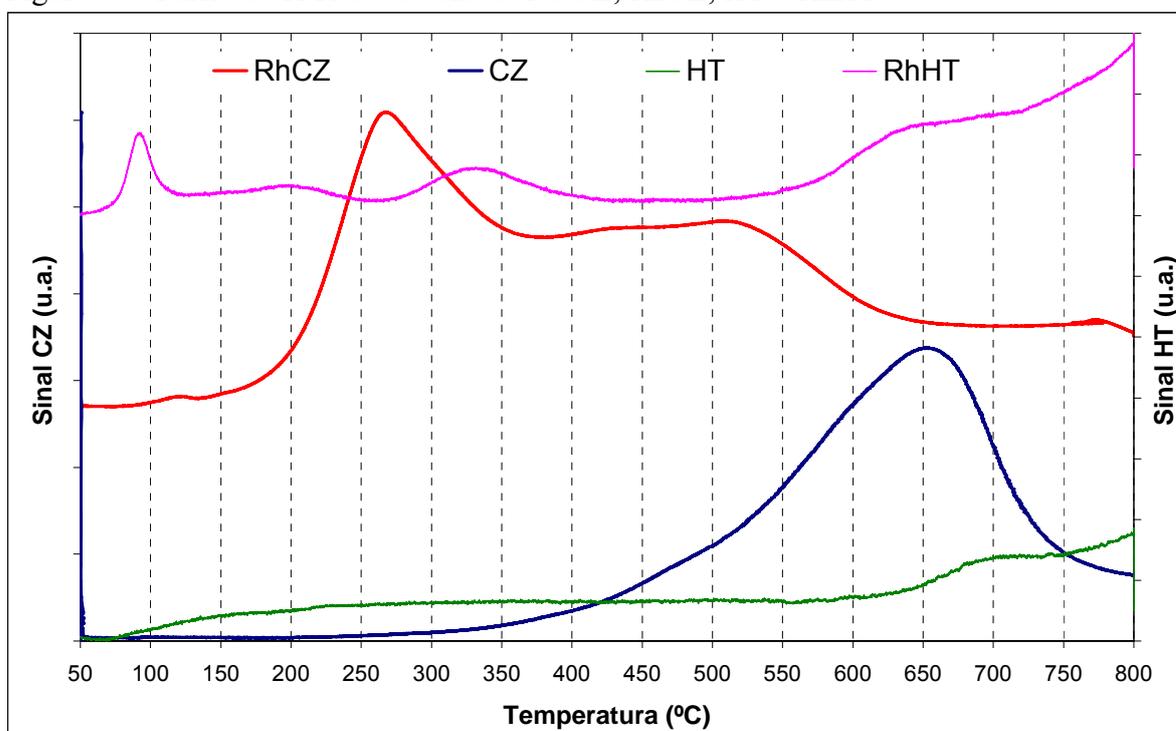


Legenda: (a) TG; (b) DTA.

4.1.4 TPR

A Figura 35 apresenta o perfil de redução dos catalisadores estudados. O consumo de hidrogênio dos catalisadores de CZ é bem superior ao dos catalisadores de HT, por isso os sinais dos diferentes tipos de suporte estão associados a eixos diferentes. No caso dos catalisadores à base de CZ, além do metal nobre, o óxido misto também sofre redução parcial, consumindo a maior parte do hidrogênio. A presença de Rh facilita a redução do suporte de CZ, deslocando o perfil de redução do catalisador RhCZ para temperaturas mais baixas em relação ao CZ puro. O suporte sem metal nobre apresentou um pico de redução acima de 600°C e, para a amostra impregnada com Rh, o primeiro pico de redução ocorreu em cerca de 250°C. Segundo Rogemond et al., o pico de consumo de H₂ está associado não apenas à redução do Rh, mas também à redução do Ce superficial promovida pelo metal nobre, devido ao efeito de espalhamento de H₂ das partículas do metal nobre em direção ao suporte. Resultados semelhantes para a redução do RhCZ foram encontrados por Haneda et al., que realizaram uma TPR em uma amostra contendo 0,4% de Rh impregnado em um CZ contendo 0,5% em mol de Ce (ROGEMOND et al., 1997; HANEDA et al., 2008).

Figura 35 - Perfis de TPR dos catalisadores CZ, RhCZ, HT e RhHT.



Com relação às amostras de hidrotalcita, observa-se, ainda na Figura 35, que o suporte de HT sem metal impregnado não indica picos de redução significativos, pois não apresenta

nenhum componente redutível nas condições e na faixa de temperatura estudadas. A elevação do sinal ao longo do seu perfil pode ocorrer devido à elevação da temperatura ou, mais provavelmente, pode estar associada à dessorção de CO₂ residual da estrutura da hidrotalcita. As condutividades térmicas do argônio e CO₂ são bem próximas (0,0177 e 0,0166 W/(m.k), respectivamente), enquanto que a do H₂ é bem superior (0,182 W/(m.k)). Assim, com a liberação de CO₂ da estrutura da hidrotalcita, a concentração de H₂ na mistura diminui e o sinal se eleva, como ocorre quando há consumo de hidrogênio. Pereira (2009) também observou este comportamento para a amostra de óxido misto derivado de hidrotalcita à base de magnésio e alumínio, sem a presença do metal. O perfil se eleva principalmente entre 500°C e 800°C, onde há um pico que decresce mantendo a temperatura constante, o que é semelhante ao encontrado neste trabalho.

Ainda em relação à TPR da HT pura, hidrotalcitas com Mg/Al = 2, 3 e 4 foram preparadas por Ibrahim e Lwin (2010) e calcinadas a 450°C por 3h antes da TPR, que foi conduzida a 600°C. Estes autores queriam observar a capacidade de adsorção de H₂ desses materiais e observaram que a “quantidade de H₂ consumida” diminuiu com o aumento do teor de Mg da HT. Após a comparação desses resultados com os dados apresentados anteriormente, conclui-se que a evolução de CO₂ deve mesmo provocar o aparecimento dos picos na TPR, já que a amostra contendo mais íons Al³⁺, ou seja, com Mg/Al menor, terá mais ânions de compensação, entre eles o CO₃²⁻ para balancear a carga positiva introduzida na estrutura pelos íons alumínio, assim como mostra a Figura 18 desta tese.

A presença de Rh altera o perfil de redução da HT. Ao invés de um único pico definido resultante da redução do ródio, observam-se consumos dispersos ao longo da rampa de temperatura, indicando, portanto que diferentes espécies de Rh devem existir sobre o suporte e devem sofrer redução em temperaturas diferentes. Foram observados três picos: um bem pequeno a aproximadamente 95 °C, o segundo mais largo e menos intenso a aproximadamente 200°C e o terceiro pico, largo, aparece em 330°C.

Um estudo anterior com catalisadores de Rh/Al₂O₃ apontou três picos de redução em aproximadamente 100°C, 170°C e 530°C. Estes picos foram atribuídos às reduções dos cristalitos de Rh, da fase dispersa e do produto da interação entre Rh e alumina, respectivamente (KUNIMORI e UCHIJIMA, 1982). Os resultados do presente trabalho estão de acordo com este estudo, já que os três picos foram observados. Sobre a elevação do sinal a partir de 550°C, continua se devendo à interferência do sinal do TCD devido à saída concomitante de CO₂ da estrutura da hidrotalcita. Isso foi corroborado pelos resultados de quantificação do consumo de H₂ (Tabela 7) discutido a seguir.

A quantidade de H₂ teórica foi calculada considerando o teor de Rh de 0,15% em massa e a estequiometria de 2 mol de Rh para 3 mol de H₂ na redução do Rh₂O₃ a Rh metálico, segundo a reação (55). Nota-se que praticamente todo o Rh foi reduzido no catalisador RhHT quando se considera no cálculo apenas os três referidos picos citados (100, 170 e 380°C), ou seja, confirmando que a elevação na linha de base acima de 550°C não se relaciona a um consumo de H₂ a altas temperaturas.

Para o cálculo do consumo de H₂ pelo óxido misto, foi considerada a estequiometria de 2 mol de Ce para 1 mol de H₂ na redução do CeO₂ a Ce₂O₃, segundo a reação (56). Estes resultados são apresentados na Tabela 7.



O suporte de CZ sofreu uma maior redução global quando o Rh estava presente (RhCZ), o que já era esperado devido ao efeito de *spillover* do metal nobre para o CZ.

Tabela 7 - Comparação das quantidades de H₂ consumidas na TPR dos catalisadores com as teóricas.

Catalisador	μmol de H ₂ para redução do Rh teórica	μmol de H ₂ consumido na TPR	% redução do metal
RhHT	22	20	93
	μmol de H ₂ para redução do CZ teórica	μmol de H ₂ consumido pelo CZ na TPR	% redução do suporte
CZ	1688	785	47
RhCZ	1686	1026	61

A discussão sobre outros aspectos dos perfis de TPR será feita a seguir, no item 5, na comparação com os resultados de avaliação catalítica.

4.1.5 TPD de NO e CO

Da Figura 36 à Figura 41 são apresentados os resultados de TPD de NO e CO para os catalisadores CZ, RhCZ, HT e RhHT.

Nas TPDs de CO, o CO₂ e o CO puderam ser acompanhados pelos fragmentos 44 e 28, respectivamente, pois não havia nitrogênio no meio. Nas TPDs de CO não houve formação de metano, o que foi confirmado pelo acompanhamento da massa 15, que pode ser metano ou NO. Algumas curvas também tiveram suas escalas ampliadas de forma a melhorar a visibilidade dos picos de desorção dos diferentes fragmentos, permitindo discernir melhor os compostos.

Na TPD de CO do CZ, representada pela Figura 36 (a), há uma intensa formação de CO₂, em dois picos bem definidos. A princípio pode-se justificá-la pela reação de oxidação do CO provavelmente usando o oxigênio do suporte, reduzindo o Ce⁺⁴ a Ce⁺³. No entanto, observa-se que há nítida formação de H₂ entre aproximadamente 200 e 300°C, provavelmente decorrente da reação de deslocamento do gás d'água (WGS) que, como se sabe, é catalisada pelo óxido de cério (TROVARELLI et al., 1996):



Água está presente nesse sistema, como observado em todas as figuras de TPD de NO e CO, e é esperada uma vez que optou-se em realizar o experimento de TPD nas mesmas condições do teste catalítico, onde as amostras são secas em He a 150°C por 1 h.

Como visto anteriormente, há também a possibilidade de decomposição de carbonatos na superfície do óxido de cério liberando CO₂, que de acordo com os resultados de análise térmica (Figura 31), deve ocorrer de 220 a 300°C (JIA-PING et al., 2006). Existem também os carbonatos bidentados, que vão desorver a temperaturas mais altas. Assim, o primeiro pico de CO₂ pode ter a contribuição da oxidação do CO, da reação de WGS e da decomposição de carbonatos. O segundo pico pode resultar da oxidação do CO ainda adsorvido, mantido pela migração do oxigênio estrutural do Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ devido ao aumento da temperatura, além da decomposição dos carbonatos mais estáveis. Não se pode excluir a possibilidade de produção de CO₂ via a reação de desproporcionamento (reação de Boudouart) que envolve a dissociação do CO, segundo a reação mostrada abaixo, conforme sugerida na literatura (GALVITA et al., 2008):



Além disso, a grande liberação de água pode sugerir a ocorrência da reação (59) (BRAVO, 2006), mostrando boa coerência dos sinais de H₂O e CO₂:

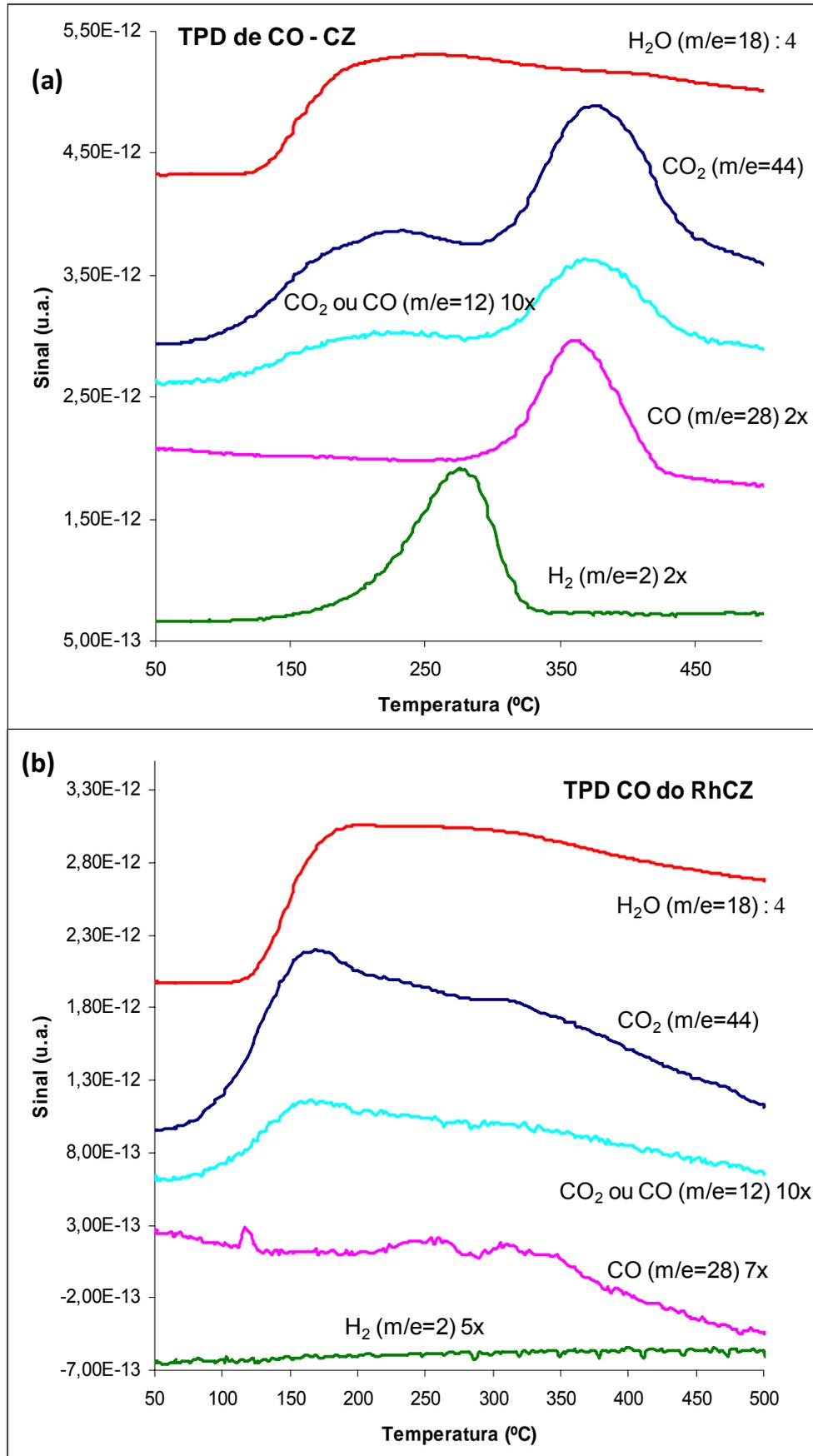


Nota-se ainda uma pequena dessorção de CO (sinal multiplicado por 2) ao redor de 375° C. O CO se adsorve de diversas formas no suporte CZ, conforme se discutirá posteriormente nas análises de DRIFTS. As espécies dessorvidas a baixas temperaturas são geralmente atribuídas a espécies linearmente adsorvidas, enquanto que as dessorvidas a temperaturas mais elevadas estão associadas às formações em ponte, ambas em íons Ce³⁺ (BOZON-VERDURAZ e BENSALÉM, 1994).

Nos catalisadores RhCZ (Figura 36 (b)), cujos perfis de CO e CO₂ continuam coincidindo, nota-se que houve uma inversão dos picos de CO₂ em relação ao suporte CZ. Agora, o maior pico aparece em baixas temperaturas, com a dessorção se prolongando, mas decaindo monotonicamente. Esses picos aparecem adiantados em relação aos observados no suporte, o primeiro saindo ao redor de 170°C e o segundo em 310°C indicando que a oxidação do CO pelo CZ foi facilitada na presença de Rh, o que é de se esperar. Nota-se uma dessorção de CO discreta ao longo da rampa de temperatura, não sendo acompanhada pela produção de H₂, indicando a ausência do mecanismo de *gas shift*, ou seja, o mecanismo de adsorção/reação de CO para este catalisador é diferente do observado no suporte. Nota-se que a presença do Rh altera todo o mecanismo de adsorção do CO no CZ. Observa-se uma dessorção de CO₂ bem menor a altas temperaturas (aproximadamente 400°C). A presença de Rh também parece favorecer a adsorção de CO seguida da sua oxidação, já que a quantidade de CO dessorvida é bem menor comparada ao CZ puro.

Diferente do observado para os catalisadores à base de CZ, os gráficos de TPD de CO do HT e do RhHT (Figura 37) apresentam dessorções discretas de CO₂, ambos a partir de 250°C, indicando que a presença de Rh, para este suporte, não adiantou significativamente a dessorção de CO/CO₂. Isso pode ser melhor visualizado na Figura 38. Resultado similar foi obtido para Bravo (2006) que estudou o sistema Pd/Al₂O₃ e também obteve perfis similares de dessorção de CO₂ nos perfis de TPD de CO.

Figura 36 - TPD de CO dos catalisadores CZ e RhCZ.



Legenda: (a) CZ; (b) RhCZ.

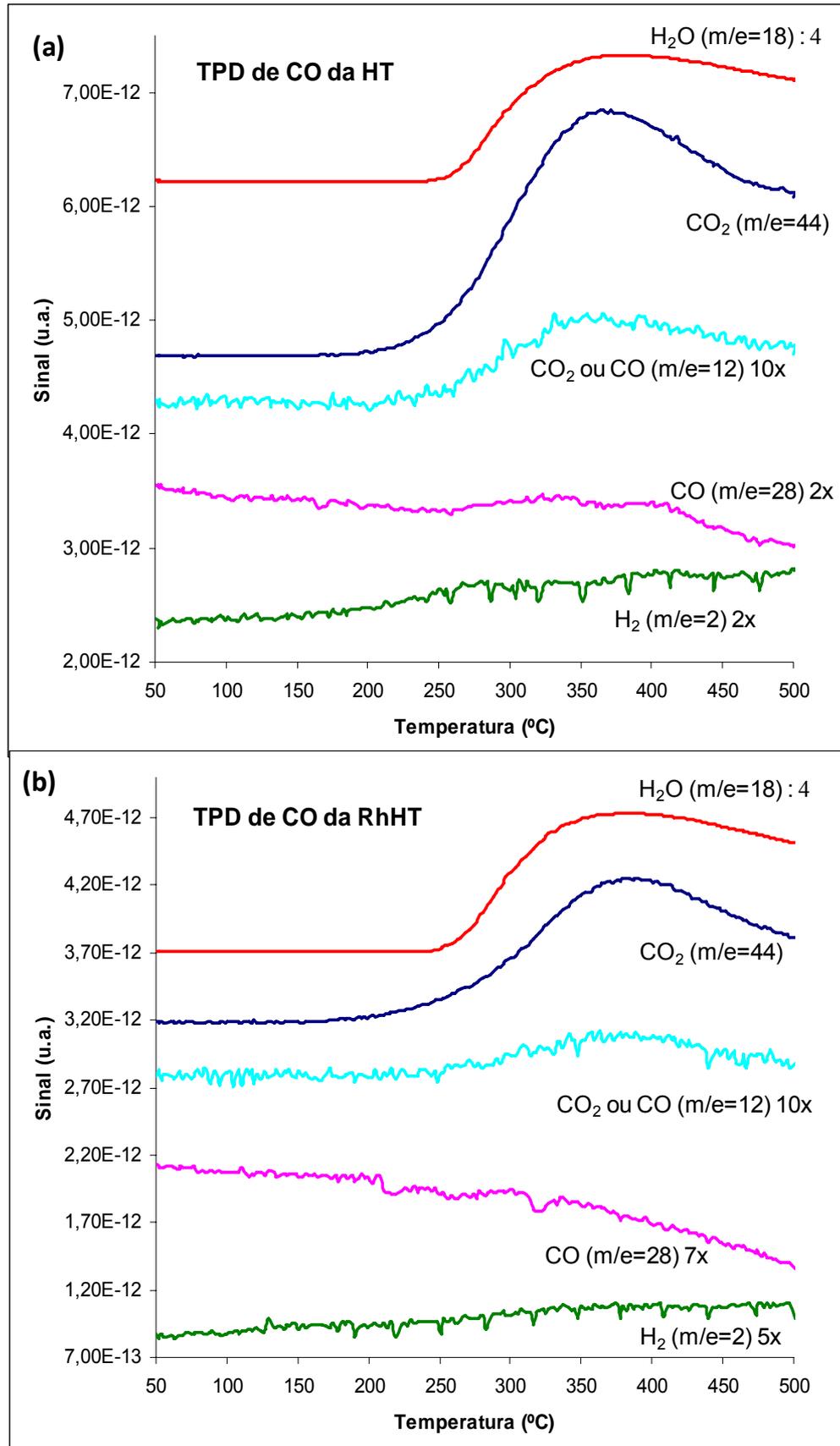
Nota-se uma pequena dessorção de CO entre 250 e 450°C na HT, que se atribui a espécies de CO mais estáveis, provavelmente adsorvidas na forma de ponte o que é imperceptível para o RhHT onde o sinal 28 não indica uma clara dessorção. Mais uma vez, observa-se a saída de menor quantidade de CO₂ do catalisador RhHT comparado ao HT acima de 300°C.

A Figura 38 mostra claramente a comparação das dessorções de CO e CO₂ dos catalisadores estudados, comprovando o que foi explicado anteriormente. Só o CZ e o RhCZ dessorvem CO₂ a baixa temperatura, provavelmente porque o CO foi convertido a CO₂ com o oxigênio do CZ. A dessorção de CO₂ a altas temperaturas (entre 350°C-400°C) acontecem preferencialmente nos suportes puros. A presença de Rh possivelmente forma carbonatos mais fortemente ligados ao suporte, o que dificulta a sua saída na faixa de temperatura observada para a decomposição de carbonatos (entre 350°C-400°C) observada nesta análise, e isso será corroborado pela análise de TPD de NO e DRIFTS. Os catalisadores CZ e RhCZ também dessorvem mais CO, tendo o CZ dessorvido muito mais do que o RhCZ pelo fato de o Rh catalisar sua conversão a CO₂. HT e RhHT dessorvem quantidades muito pequenas de CO, demonstrando a pequena afinidade desses catalisadores pelo CO a temperatura ambiente.

Para a identificação das curvas provenientes do espectrômetro de massas nas TPDs de NO do CZ e RhCZ (Figura 39), os fragmentos de massa 14 (N₂, NO ou N₂O), 15 (NO ou NH₃), 12 (CO ou CO₂), 30 (NO ou N₂O) e 44 (N₂O ou CO₂) foram comparados. Nas TPDs de NO, como era possível haver CO ou CO₂ (proveniente da decomposição de carbonatos), NO e N₂O, os fragmentos 12 e 30 foram utilizados na comparação com o 44 a fim de discernir o CO e o CO₂ dos nitrogenados. Eventualmente o fragmento 15 é mostrado, pois em alguns casos indicou a possível formação de amônia.

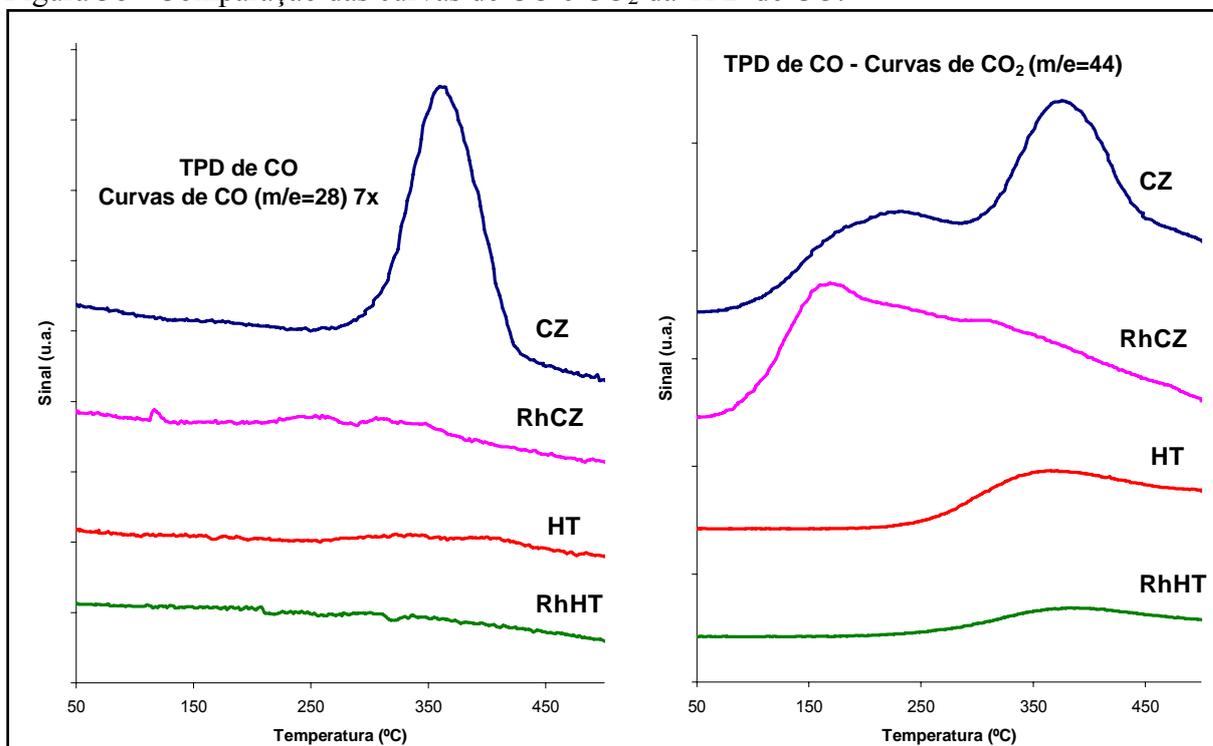
Para o catalisador CZ (Figura 39 (a)), a curva de NO foi acompanhada pela massa 30. Esse também é um fragmento do N₂O, porém, sua massa principal é a 44 (CO₂), que não acompanha a 30 (NO). Assim, conclui-se que a massa 30 só corresponde ao NO. O N₂ é acompanhado pela massa 28, que poderia ser CO, mas, além de não haver CO na corrente gasosa, a hipótese é também descartada porque o sinal da massa 12, característica do CO e CO₂, acompanha a massa 44, que equivale, portanto, somente ao CO₂.

Figura 37 - TPD de CO dos catalisadores HT e RhHT.



Legenda: (a) HT; (b) RhHT.

Figura 38 - Comparação das curvas de CO e CO₂ da TPD de CO.



Na TPD de NO do RhCZ (Figura 39 (b)), observa-se que o Rh modifica significativamente os mecanismos de interação do NO com a superfície catalítica, adiantando sua dessorção para temperaturas inferiores a 100°C, representada pela curva de massa 30. Observa-se uma evolução acentuada de CO₂ acima dos 250°C pela análise da massa 44. Pode-se afirmar que esta curva corresponde somente à saída de CO₂, já que a massa 12 acompanha perfeitamente a massa 44 nesta temperatura, descartando-se também a possibilidade da contribuição do N₂O para a massa 44. Isso ocorreu com os catalisadores CZ e RhCZ principalmente devido à opção do pré-tratamento a 150°C para esses catalisadores, similar ao do teste catalítico, que provavelmente não foi suficiente para descarbonatar totalmente a superfície catalítica.

Durante toda a rampa, observa-se a evolução de N₂ principalmente a 225°C. Para o suporte de CZ puro, a formação de N₂ é muito pequena. A curva de massa 15, referente ao NO ou à NH₃ foi adicionada para confirmar a saída de NO no início da TPD. Observou-se, com a ampliação dessa curva, um pico a aproximadamente 150°C, coincidindo com NO, e outro após 300°C. Como também é observada a evolução de H₂ quase que concomitante como o primeiro pico de massa 15, conclui-se que pode ter havido formação de amônia nesta temperatura e sua dessorção a 300°C. Observa-se também uma formação de CO₂ maior

comparada a TPD de CO do mesmo catalisador RhCZ. Isso pode estar relacionada a uma facilitação da descarbonatação do suporte causada pela adsorção e decomposição do NO, evidenciada pelo pico de N_2 formado a $225^\circ C$. Assim, pode-se inferir, como foi feito na análise da TPD de CO do RhCZ, que o Rh deve ajudar a formar carbonatos mais estáveis na superfície catalítica, que só desorvem pela presença de outras espécies reagindo em fase catalítica, como na decomposição do NO durante a TPD.

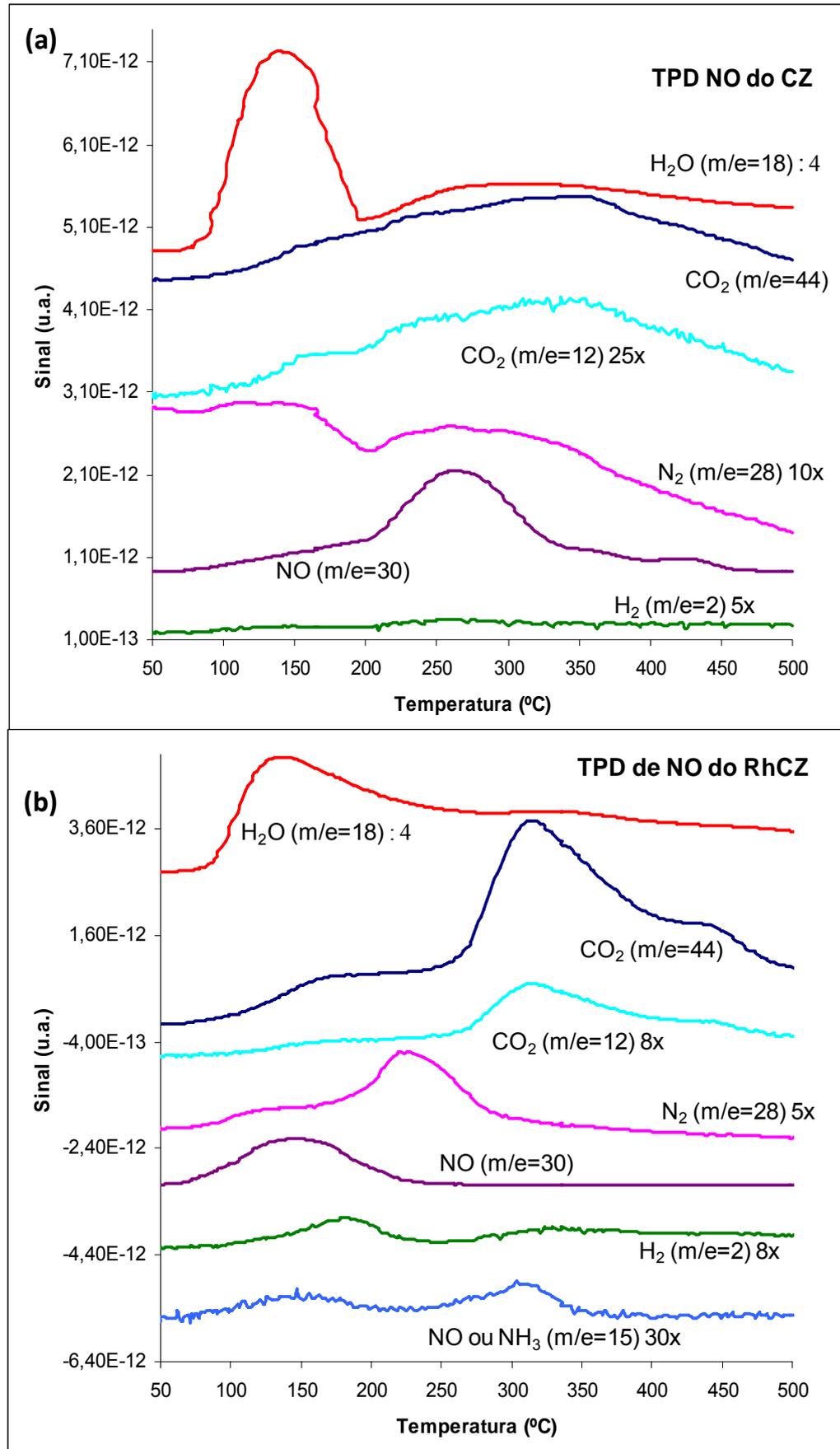
A questão da formação de hidrogênio no RhCZ tem uma explicação com base existência de traços de água adsorvida nos catalisadores. Segundo Kundakovic et al. (2000), a água pode ser adsorvida nas vacâncias de oxigênio do óxido de cério, catalisada pelo Rh, sendo assim reduzida por ele, formando um pico de H_2 a $200^\circ C$, o que está de acordo com estes resultados. Como as amostras não foram inteiramente oxidadas antes das análises, é possível a ocorrência de algumas vacâncias de oxigênio no suporte, levando à formação de H_2 . Vale ressaltar que o espectrômetro de massas é muito sensível, e essas curvas são muito sutis, indicando que os compostos citados como H_2 e NH_3 ocorrem em quantidades traço.

As TPDs de NO das amostras HT e RhHT (Figura 40) são mais complexas, pois as curvas dos fragmentos apresentaram várias possibilidades de compostos diferentes.

Na TPD de NO da HT (Figura 40 (a)), ao analisar a massa 44, que a princípio seria somente o N_2O , pode também ser CO_2 devido à dessorção de carbonatos. O fragmento 12, com uma ampliação de 20x sofre ligeira elevação, indicando que a curva 44 está mais relacionada à formação de N_2O a partir de $350^\circ C$, possivelmente somada a traços de CO_2 . A massa 30 cresce a partir de $400^\circ C$, mas não acompanha exatamente o perfil da massa 44, portanto, há também saída de NO concomitante ao N_2O . Gás nitrogênio é formado ao longo de toda rampa desde $150^\circ C$, porém em pequenas quantidades.

Para o RhHT (Figura 40 (b)), a massa 30, que aparece com NO e N_2O , cresce entre $250^\circ C$ e $500^\circ C$. A comparação dessa curva com a da massa 44, que nesse caso equivale ao N_2O pela ausência de sinal da massa 12, leva a conclusão de que há uma dessorção preferencial de NO entre $300^\circ C$ e $350^\circ C$ e, a partir de $350^\circ C$, há dessorção de NO + N_2O , porém ainda com maior evolução de NO confirmado pela subida do sinal de massa 15, referente ao NO. O N_2O foi provavelmente formado pela decomposição do NO, levando a formação de oxigênio, já que se observou uma elevação do sinal 32, acompanhando perfeitamente o segundo pico de massa 30.

Figura 39 - TPD de NO dos catalisadores CZ e RhCZ.

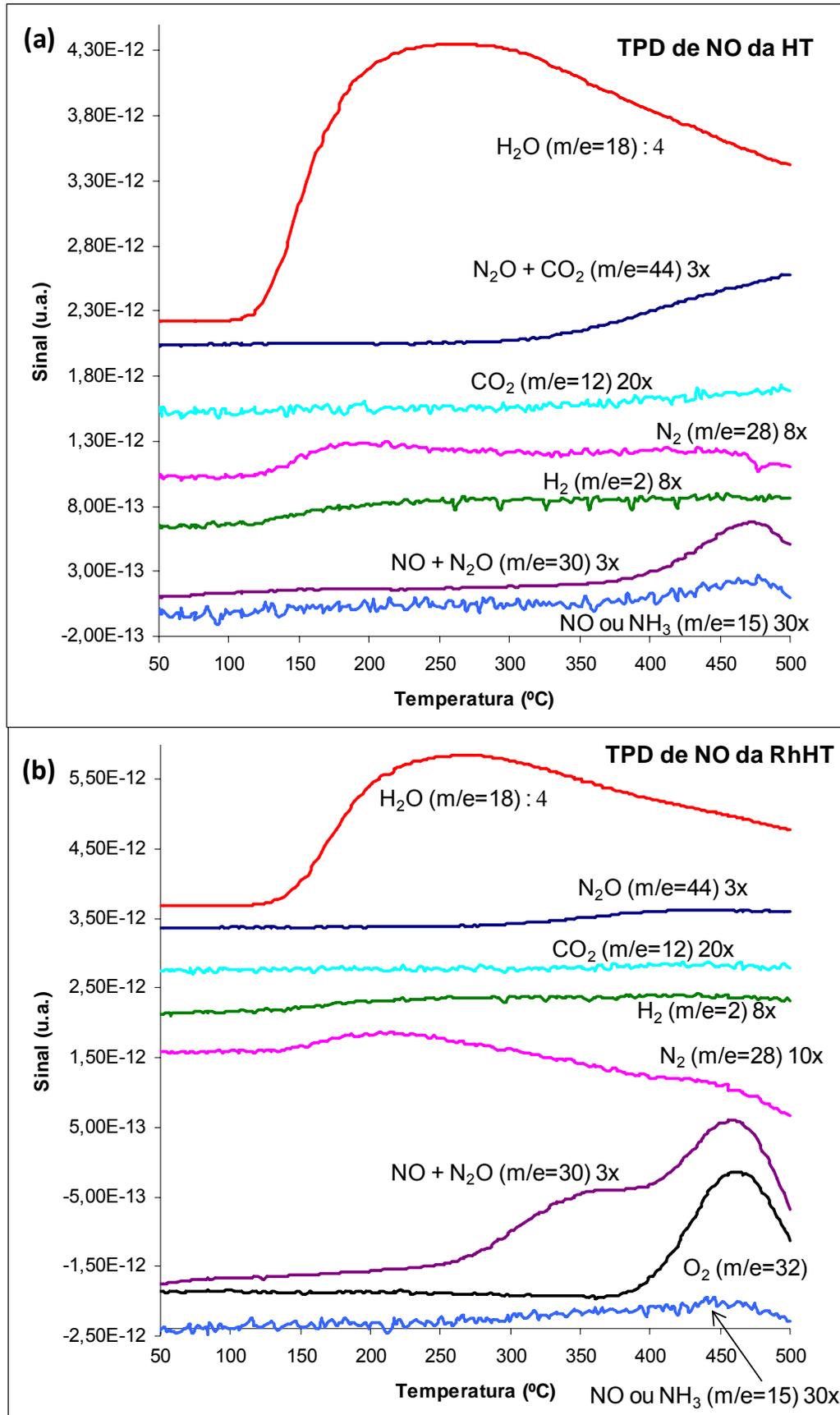


Legenda: (a) CZ; (b) RhCZ.

A análise da Figura 41 mostra que o CZ e RhCZ dessorvem NO a temperaturas mais baixas que o HT e RhHT, porém, em maiores quantidades. O RhCZ consegue converter parte do NO a N_2O a temperaturas mais baixas que RhHT, que só converte a 450°C . Quanto à formação de N_2 , o RhCZ é bem mais ativo do que os outros, havendo dessorção de maiores quantidades de N_2 entre 150 e 300°C . Isto indica que as interações do NO com os catalisadores HT e RhHT foram mais fortes, pois houve dessorção de NO e N_2O a temperaturas mais altas e, aparentemente, a temperatura máxima de 500°C não foi suficiente para dessorver todas essas espécies.

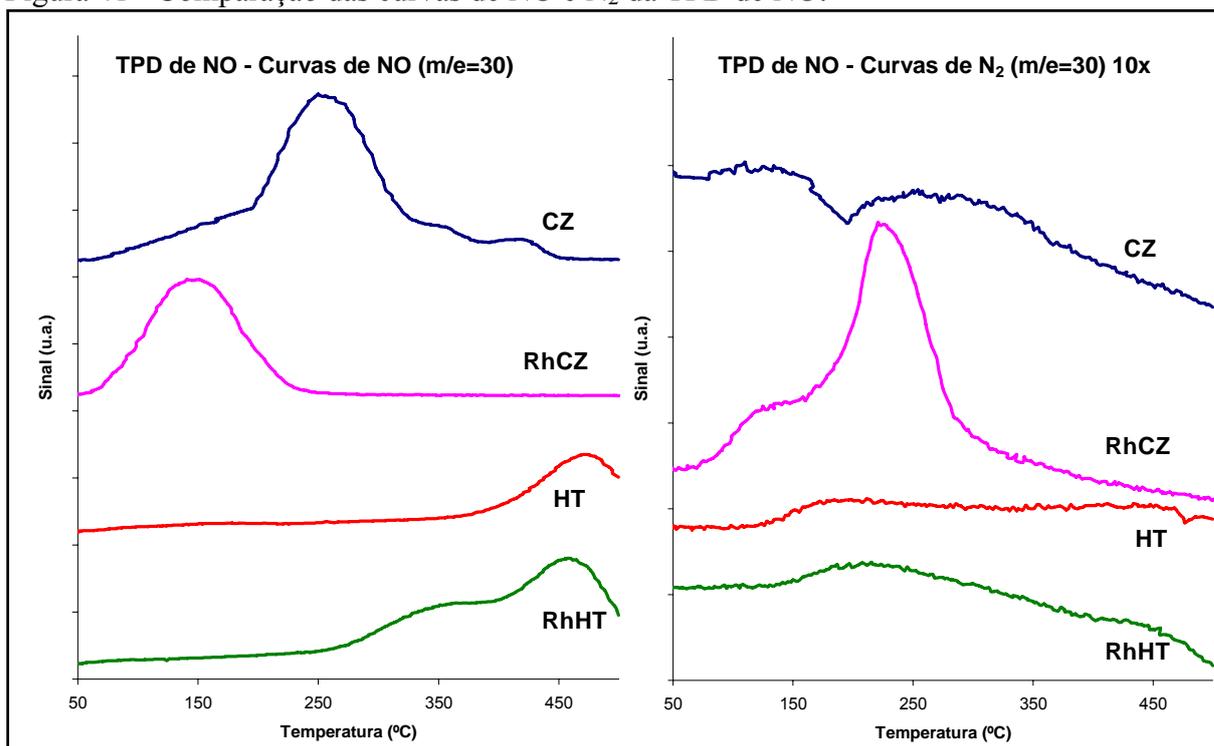
De uma maneira geral, a análise dos gráficos de TPD de CO e NO levou à conclusão de que os catalisadores de CZ dessorvem mais CO e NO, a temperaturas mais baixas, na rampa de temperatura aplicada. O suporte de CZ puro pode ser ativo, principalmente pela afinidade com o CO, pois também dessorve CO_2 a baixa temperatura, o que não ocorreu com o catalisador HT. O RhCZ interagiu muito mais com o CO do que o RhHT. Quando se analisa a afinidade pelo NO, pode-se dizer que os catalisadores de HT formam espécies mais estáveis porque as dessorções de NO, N_2O e N_2 acontecem a temperaturas mais elevadas. Como o NO ficou mais fortemente adsorvido no catalisador RhHT, tudo indica que este poderá formar intermediários de Rh e NO mais estáveis que iram gerar menos N_2O e mais N_2 a temperaturas mais baixas, aumentando a seletividade a N_2 do catalisador RhHT em relação ao RhCZ. Esse aspecto voltará a ser discutido durante a apresentação dos mecanismos de conversão nos diferentes catalisadores, ao final desta tese.

Figura 40 - TPD de NO dos catalisadores HT e RhHT.



Legenda: (a) HT; (b) RhHT.

Figura 41 - Comparação das curvas de NO e N₂ da TPD de NO.



4.1.6 DRIFTS

Os catalisadores avaliados por TPD de NO e CO também foram analisados por DRIFTS. A Figura 42 apresenta os espectros de DRIFTS *in situ* com a reação de redução do NO pelo CO para o CZ. Nesta figura, foi mostrada a faixa de número de onda entre 800 e 2300 cm^{-1} , por ser a faixa onde as espécies de CO e NO absorvem radiação na região do infravermelho.

De acordo com a literatura, as espécies de carbonatos adsorvidas podem ser monodentadas ($1530\text{-}1470\text{ cm}^{-1}/1370\text{-}1300\text{ cm}^{-1}/1080\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$), bidentadas ligadas a um sítio ($1620\text{-}1530\text{ cm}^{-1}/1270\text{-}1250\text{ cm}^{-1}/1030\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$) ou bidentadas em ponte ($1670\text{-}1620\text{ cm}^{-1}/1270\text{-}1220\text{ cm}^{-1}/1020\text{-}980\text{ cm}^{-1}$) (DAVYDOV, 1990). Na Figura 42, desde a temperatura ambiente até 200°C, bandas a 1660, 1190 e 1050 cm^{-1} diminuem, dando lugar a uma banda crescente a aproximadamente 1600 cm^{-1} , outra em 1300 cm^{-1} e um ombro a aproximadamente 1000 cm^{-1} . Da temperatura ambiente até 300°C, há o crescimento de um ombro a 1260 cm^{-1} , que começa a diminuir a partir de 325°C. Estas variações parecem indicar a formação preferencial de carbonatos bidentados ligados a um sítio a baixas temperaturas e carbonatos bidentados em ponte (ligados a dois sítios) a temperaturas superiores a 300°C. Bandas a 2190

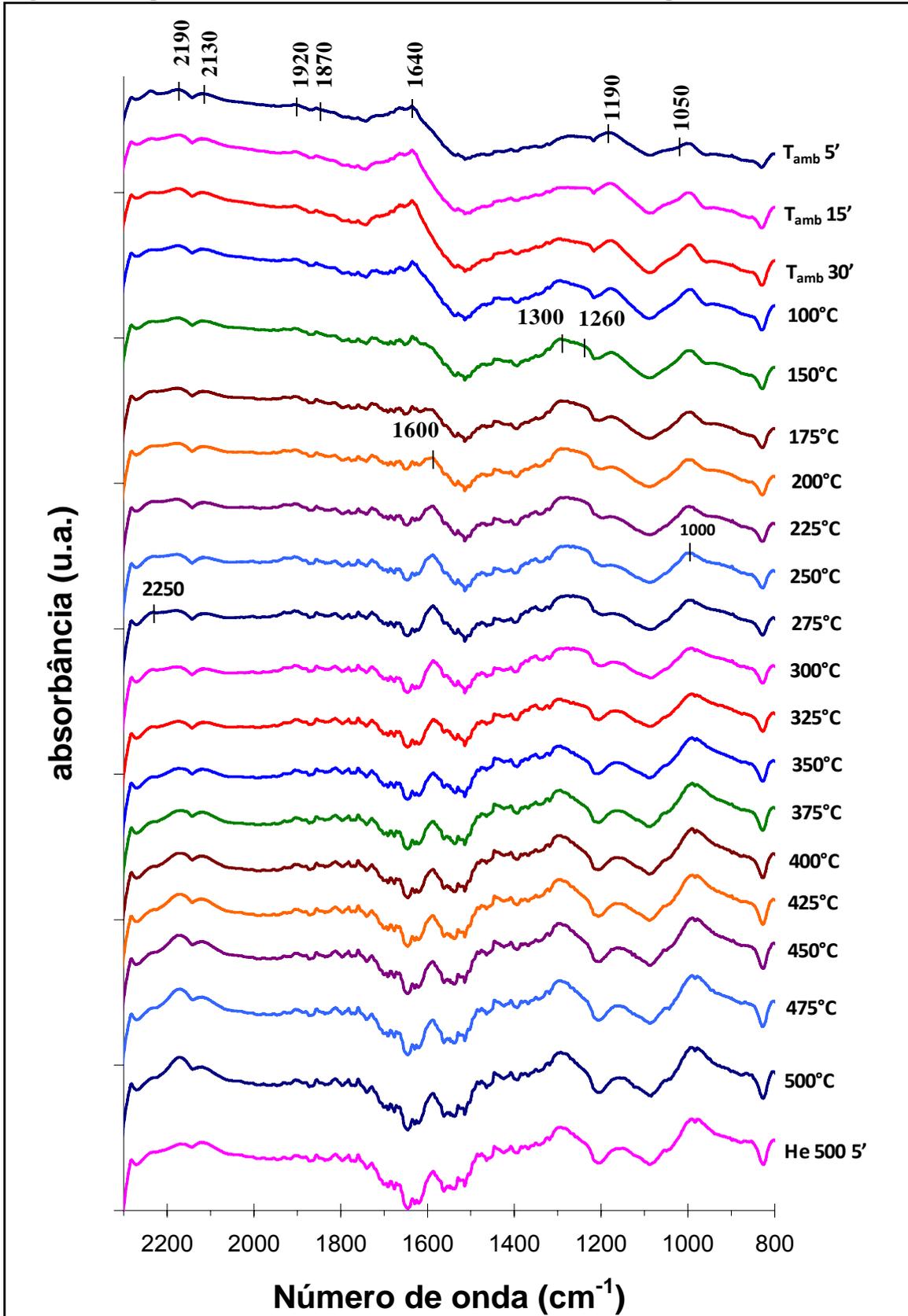
cm^{-1} e 2130 cm^{-1} referentes ao dupletto característico do CO (gasoso em 2143 cm^{-1}) podem ser observadas em toda a faixa de temperatura, porém, observa-se um aumento da banda a 2190 cm^{-1} que fica bem evidenciado a partir de 400°C . Esta banda deve estar associada à presença de CO adsorvido no suporte de CZ através da interação com os oxigênios da sua superfície. Segundo a literatura, a interação do CO com o oxigênio de óxidos metálicos produz vibrações parecidas com as da molécula do CO_2 , formando bandas mais intensas em frequências mais altas do que o do CO gasoso (2143 cm^{-1}) e mais baixas do que o do CO_2 gasoso (2360 cm^{-1}). Além disso, entre 2000 e 2200 cm^{-1} aparecem espécies de CO adsorvido, e a banda em maior número de onda (2190 cm^{-1}) corresponde a espécies fracamente adsorvidas, ou seja, mais reativas. De fato, essa banda sofre mudanças com a variação de temperatura (DAVYDOV, 1990; LITTLE, 1966).

Ainda na Figura 42, são ressaltadas as bandas referentes às interações do NO. O NO gasoso aparece em 1870 cm^{-1} . Segundo a literatura, aparece em 1876 cm^{-1} e as interações deste com a superfície podem aparecer entre 1950 - 1600 cm^{-1} (DAVYDOV, 1990; LITTLE, 1966). O NO é uma molécula quimicamente semelhante ao CO e, portanto, um dupletto semelhante ao do CO pode ser observado nessa região. As bandas ocorrem em 1920 cm^{-1} e 1870 cm^{-1} , sendo que a banda a frequência mais alta (1920 cm^{-1}) deve estar relacionada a espécies de NO adsorvidas. Este dupletto não é tão visível quanto o do CO nos espectros do CZ puro devido à ocorrência de maior ruído, mas pode ser observado também em toda a faixa de temperatura.

Tanto o NO como o CO gasosos muitas vezes são relacionados na literatura ao aparecimento de dubletos, porém é observado nesse estudo e de outros autores (NEWTON et al., 2007; SRINIVAS et al., 1994; CHUANG e TAN, 1998; HYDE e RUDHAM, 1984) que uma das bandas do dupletto, a de maior número de onda, se refere à molécula gasosa e a outra à molécula adsorvida.

O N_2O aparece na região entre 2240 - 2215 cm^{-1} . Segundo a literatura, o N_2O gasoso está relacionado à banda de 2240 e o N_2O adsorvido está relacionado às bandas a 2224 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} (KEISKI et al., 1995 ; BRAVO, 2006). Pode-se detectar uma banda bem fraca a 2250 cm^{-1} a partir de 275°C , que diminui a partir de 325°C . Podem ainda estar ocorrendo nitratos bidentados, nas faixas de 1650 - 1600 cm^{-1} , 1225 - 1170 cm^{-1} e 1030 - 1000 cm^{-1} , que praticamente coincidem com os carbonatos bidentados. Porém, a partir de 300°C , a banda a 1190 cm^{-1} que tinha diminuído, volta a aumentar, e a banda adjacente a 1000 cm^{-1} também se sobressai, podendo indicar que os nitratos estão se formando em maior quantidade a altas temperaturas (DAVYDOV, 1990; LITTLE, 1966).

Figura 42 - Espectros de DRIFTS em fluxo de 1% NO + 1% CO para o catalisador CZ.



Nota: A última curva corresponde ao espectro em fluxo de He a 500°C, 5 minutos após cessar a passagem da mistura.

A Figura 43 apresenta os espectros de DRIFTS para o catalisador RhCZ. São observadas as mesmas bandas do CZ, porém, notam-se algumas diferenças devido à maior atividade catalítica promovida pelo Rh. O CO gasoso (2130 cm^{-1}) começa a diminuir a 150°C , marcando o início de sua conversão, conforme também será mostrado no item 4.2, nos testes catalíticos. O duplete referente ao NO aparece discreto e começa a se modificar junto com o CO, a 150°C . Nessa mesma temperatura começa a aparecer o duplete de N_2O , visualizado em 2240 cm^{-1} e 2220 cm^{-1} . Segundo Bravo (2006), estas bandas aparecem na faixa de $2240\text{--}2215\text{ cm}^{-1}$. Como comentado anteriormente, a banda de baixa frequência se refere ao N_2O adsorvido e a banda a alta frequência está provavelmente associada ao N_2O (KEISKI et al., 1995 ; BRAVO, 2006). Essas bandas aparecem em 150°C , se tornam mais intensas a 175°C e diminuem a partir desta temperatura, porém não desaparecem do espectro até 500°C . A banda de N_2O adsorvido a 2220 cm^{-1} é acompanhada pelo ombro a 1280 cm^{-1} . Ainda segundo Bravo (2006), a presença de N_2O adsorvido é indicada pela banda a aproximadamente 2220 cm^{-1} seguida de uma banda menos intensa a 1286 cm^{-1} , confirmando a presença de N_2O (Figura 43), o que é claramente evidenciado também nos testes catalíticos nesta faixa de temperatura.

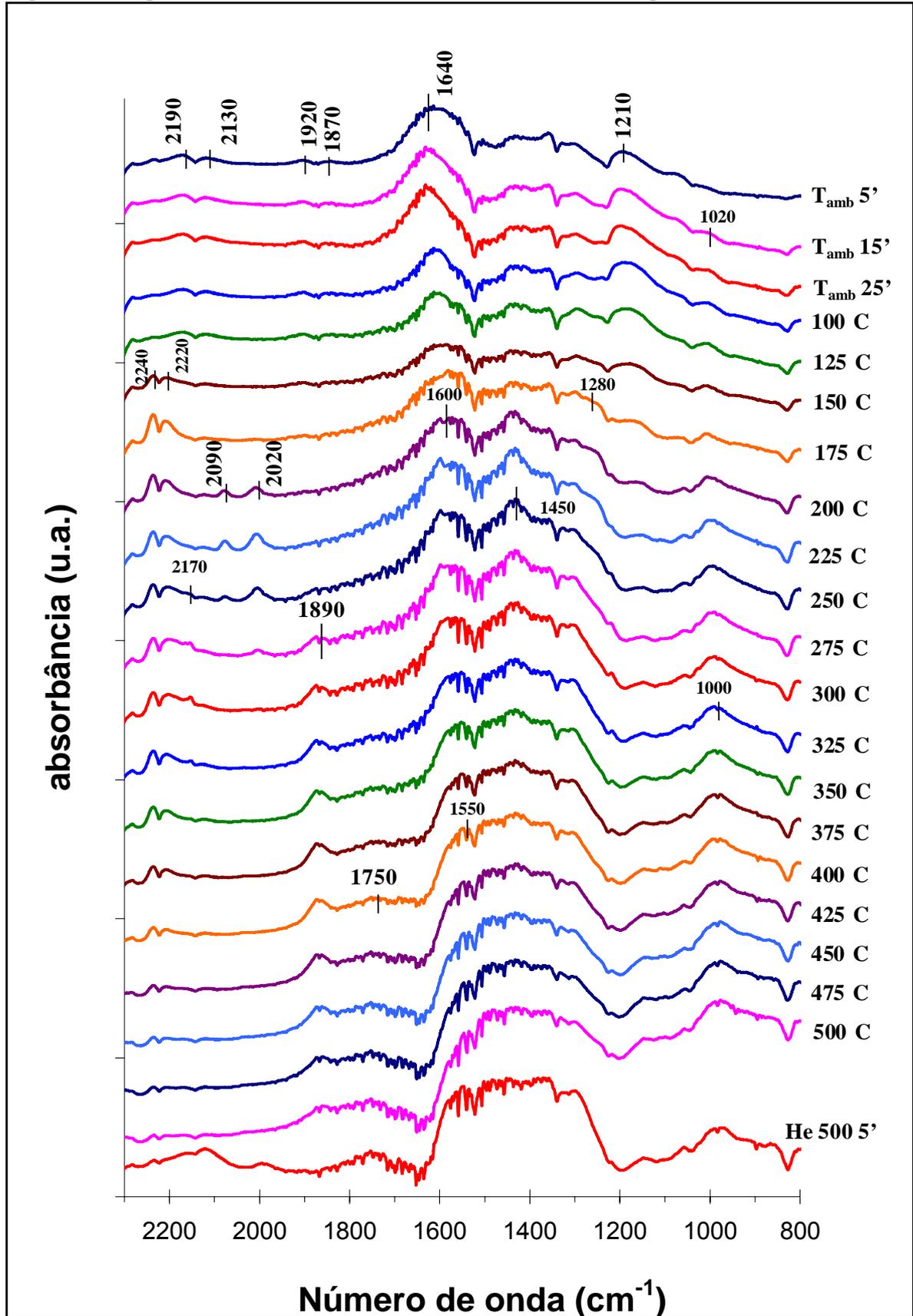
Duas bandas em 2090 e 2020 cm^{-1} aparecem nos espectros do RhCZ a 200 , 225 e 250°C , ao mesmo tempo em que as bandas a 2240 e 2220 cm^{-1} diminuem. Segundo Little (1966), bandas a 2110 cm^{-1} e 2040 cm^{-1} são características da adsorção de CO pelo Rh na forma monodentada, porém com duas carbonilas sendo adsorvidas em um único sítio, também chamadas de dicarbonilas de ródio. Isto está de acordo com Beulus et al. (2012), que atribuíram as duas bandas ($2020\text{--}2030\text{ cm}^{-1}$ – vibrações assimétricas e $2090\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ – vibrações assimétricas) a dicarbonilas de ródio ($\text{Rh}(\text{CO})_2$) adsorvidas em Rh com estado de oxidação +1, o que está de acordo com as condições adotadas neste trabalho, já que os catalisadores não foram reduzidos antes das análises. Ainda segundo esses autores, em atmosfera redutora, a adsorção de carbonilas lineares seria favorecida ($2067\text{--}2042\text{ cm}^{-1}$). Essas espécies são preferencialmente adsorvidas em Rh metálico, ou seja, com estado de oxidação zero. Provavelmente por esse motivo, essas espécies de carbonila não são observadas neste trabalho.

A 250°C , durante o desaparecimento das bandas resultantes da interação do CO com o Rh na forma de dicarbonilas, começa a aparecer uma banda a 2170 cm^{-1} , substituindo a banda a 2190 cm^{-1} de CO adsorvido e, ao mesmo tempo, surge uma banda a 1890 cm^{-1} . Essa última banda cresce discretamente até aproximadamente 400°C e depois diminui tornando-se mínima a 500°C , desaparecendo em fluxo de He. Newton et al. (2006) estudaram a adsorção de NO em catalisadores de Rh e atribuíram uma banda a 1910 cm^{-1} a espécies lineares $\text{Rh}\text{-NO}^+$

formadas a 327°C, que é a faixa de temperatura onde aparece a banda a 1890 cm^{-1} no RhCZ. Segundo esses autores, quanto mais elevada a temperatura, a formação dessa espécie é mais favorecida, porém esta espécie não tem papel decisivo na seletividade a N_2 e corresponde a um “espectador” da reação. Keiski et al. (1995) também relatam que esta espécie apresenta bandas a 1912, 1905 e 1890 cm^{-1} , exatamente na região onde a banda é encontrada nos espectros do RhCZ. Além dessas bandas, também aparece a aproximadamente 1750 cm^{-1} , a banda característica da espécie Rh- NO^- , que segundo os mesmos autores, é responsável pelo mecanismo de formação de N_2 .

Na região dos carbonatos e nitratos (1670 a 980 cm^{-1}), o RhCZ apresenta bandas semelhantes às do CZ puro, porém mais intensas. Observa-se a evolução de uma banda a 1450 cm^{-1} na faixa entre 200 e 400°C, que indica a presença do íon carbonato livre. Esta banda não é proeminente nos espectros do CZ puro. A banda a 1210 cm^{-1} aparece nos espectros junto com uma banda maior a 1640 cm^{-1} , ambas mais intensas a temperatura ambiente. Estas bandas estão justamente na faixa de ocorrência de nitratos bidentados, que é de 1640-1600 cm^{-1} /1225-1170 cm^{-1} (DAVYDOV, 1990). Isto pode indicar que a adsorção de NO nessa forma de nitratos deve ocorrer mais facilmente à baixa temperatura. Uma outra explicação para a presença da banda a 1640 cm^{-1} à temperatura ambiente é a presença de água adsorvida no suporte, que segundo Karelovic e Ruiz (2012), aparece a 1630 cm^{-1} . Parrez-Esclapez et al. (2010) também relatam a ocorrência de nitritos monodentados a 1500–1400 cm^{-1} , que pode ser a banda a 1450 cm^{-1} ao invés de carbonato livre, e nitratos monodentados a 1570–1540 cm^{-1} e a 1290–1250 cm^{-1} . A partir de 325°C até o final da análise, outra banda prevalece a 1550 cm^{-1} . Uma banda a 1020 cm^{-1} cresce até 250°C e a partir desta temperatura, e uma banda a aproximadamente 1000 cm^{-1} permanece até o final da análise. Silveira (2011) estudou a adsorção de NO sobre o CZ e observou bandas a 1530 cm^{-1} ocorrendo na mesma faixa de temperatura e atribuiu à formação de nitratos. Bandas em 1224 cm^{-1} e 1013 cm^{-1} , também são atribuídas às espécies nitrato e se comportam de maneira semelhante, também surgindo em temperaturas entre 200 e 300°C, assim como no RhCZ. Estas observações também estão de acordo com Parrez-Esclapez et al. (2010).

Figura 43 - Espectros de DRIFTS em fluxo de 1% NO + 1% CO para o catalisador RhCZ.

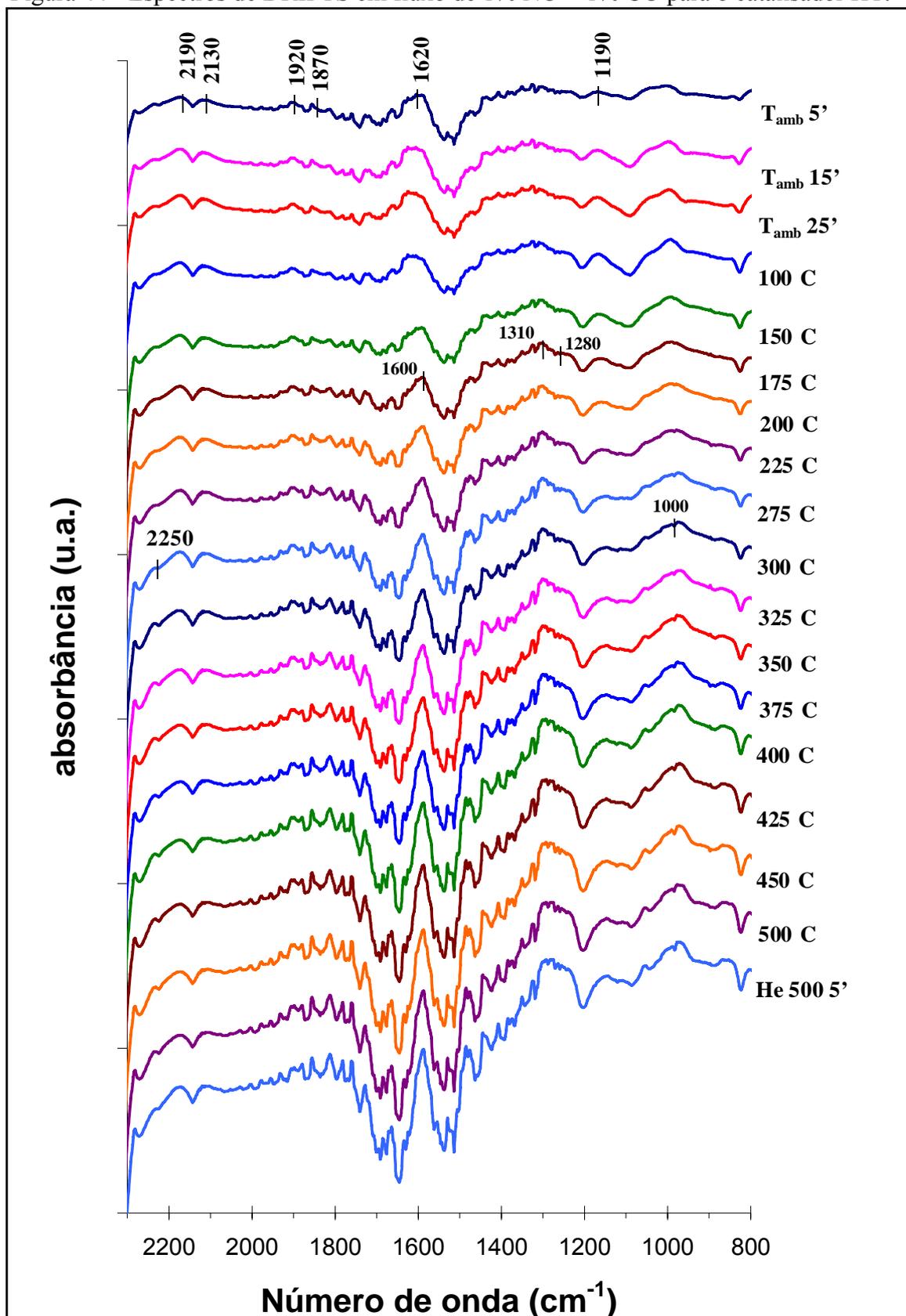


Nota: A última curva corresponde ao espectro em fluxo de He a 500°C, 5 minutos após cessar a passagem da mistura.

Na Figura 44, observam-se os espectros de DRIFTS para o catalisador HT. Como esperado, as bandas não parecem se modificar muito com a evolução da temperatura. O aumento da intensidade parece ser semelhante para as bandas do espectro. Não se observa mudanças significativas, porém percebe-se que a presença dos carbonatos bidentados (bidentados ligados a um sítio ($1620-1530\text{ cm}^{-1}/1270-1250\text{ cm}^{-1}/1030-1020\text{ cm}^{-1}$) ou bidentados em ponte ($1670-1620\text{ cm}^{-1}/1270-1220\text{ cm}^{-1}/1020-980\text{ cm}^{-1}$)) (DAVYDOV, 1990) se acentua com a evolução da temperatura. A banda característica do CO gasoso (2130 cm^{-1}) aparece em todos os espectros justificada pela baixíssima atividade desse suporte. A banda a 2250 cm^{-1} aparece bem suave ao longo de todo o perfil. Como não se observa a formação de N_2O gasoso até 375°C no teste catalítico (Figura 51), esta banda pode indicar a formação de isocianatos de alumínio, resultado da interação do CO e NO com o suporte de HT (DIGIULIO et al., 2012). Não se observa a banda a 2220 cm^{-1} referente ao N_2O adsorvido. Em geral, é difícil afirmar que há presença de nitratos e nitritos. Assim como nos espectros do CZ e RhCZ, podem ocorrer nitratos bidentados, nas faixas de $1650-1600\text{ cm}^{-1}$, $1225-1170\text{ cm}^{-1}$ e $1030-1000\text{ cm}^{-1}$.

Ainda há a possibilidade de formação de formiatos, que são espécies de CO formadas, principalmente sobre grupos hidroxila presentes em suportes de caráter básico como o MgO. Essas bandas aparecem em 1600 cm^{-1} e 1340 cm^{-1} , segundo Davydov (1984). Assim, nos espectros da HT, as bandas a 1600 cm^{-1} e possivelmente uma a 1310 cm^{-1} podem estar relacionadas a esta espécie.

Figura 44 - Espectros de DRIFTS em fluxo de 1% NO + 1% CO para o catalisador HT.



Nota: A última curva corresponde ao espectro em fluxo de He a 500°C, 5 minutos após cessar a passagem da mistura.

Nos espectros do RhHT (Figura 45), não há formação de carbonilas com o Rh (ausência das bandas a 2090 cm^{-1} e 2020 cm^{-1}). O N_2O é formado a temperaturas mais altas (só a partir de 250°C). Parece haver formação preferencial de nitratos e nitritos de Rh, indentificados nas bandas a 1600 , 1310 e 1250 cm^{-1} , a partir de 175°C . Segundo Keiski et al. (1995), essas espécies aparecem a 1550 , 1295 e 1240 cm^{-1} . Observa-se que o espectro à temperatura ambiente após 5 min de exposição à corrente de $\text{CO} + \text{NO}$ apresenta bandas bem menos intensas que os demais catalisadores. Após 15 e 25 min à temperatura ambiente sob fluxo da mistura reacional, há a formação de nitratos bidentados pelo aparecimento das bandas a 1640 cm^{-1} e 1190 cm^{-1} ($1640\text{-}1600\text{ cm}^{-1}/1225\text{-}1170\text{ cm}^{-1}$) (DAVYDOV, 1990).

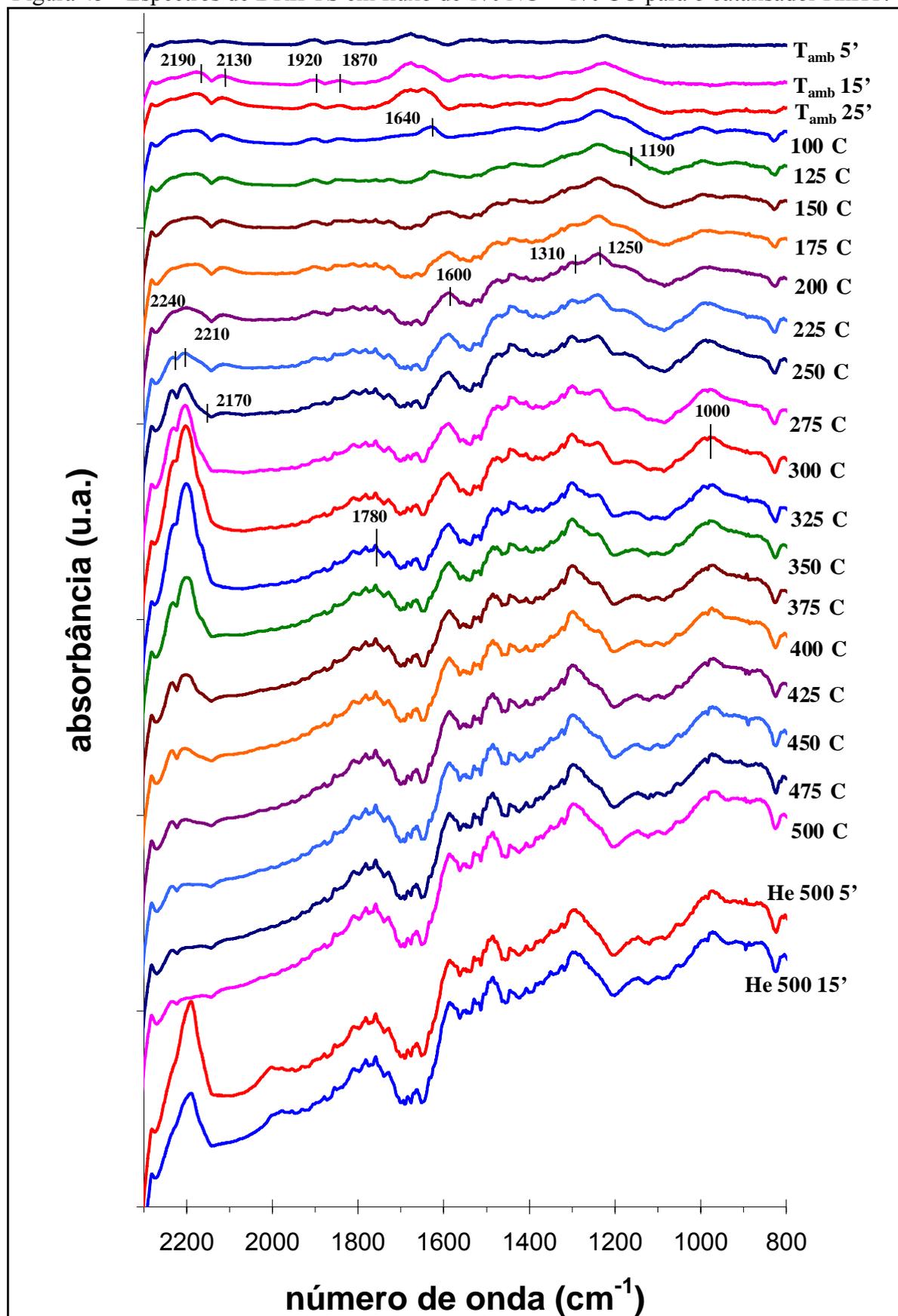
A banda atribuída ao N_2O gasoso, em 2250 cm^{-1} , se sobressai a 250°C , mesma temperatura em que começa a se formar o N_2O no teste catalítico (Figura 53). A banda de N_2O adsorvido, a 2210 cm^{-1} , aparece mais intensa do que a do N_2O gasoso, também a 250°C , aumenta até 325°C e depois diminui até se tornar ínfima a 450°C . A faixa de temperatura em que essa banda é máxima é a mesma em que há maior emissão de N_2O no teste catalítico.

É interessante observar que com o RhCZ a segunda banda (N_2O adsorvido) que ocorre a 2220 cm^{-1} é sempre mais fraca que a primeira a 2240 cm^{-1} (N_2O gasoso), ou seja, o inverso do observado para o RhHT. Isso indica as diferentes interações da molécula de N_2O com os diferentes suportes.

Ao mesmo tempo em que a banda de N_2O adsorvido decresce, uma banda larga a 1780 cm^{-1} se torna mais visível, a partir de 325°C , temperatura em que a conversão a N_2 aumenta no teste catalítico. Segundo Keiski et al. (1995), esta região do espectro contém espécies Rh-NO^- e $\text{Rh}(\text{NO})_2$ (dinitrosilas de Rh), responsáveis pelo mecanismo de conversão a N_2 .

É interessante observar os espectros dos catalisadores metálicos após cessar a passagem da mistura, a 500°C em fluxo de He (Figura 43 e Figura 45). Para o RhCZ, as bandas a 2190 cm^{-1} e a 2130 cm^{-1} , referentes ao CO, crescem com a banda de baixa frequência referente ao CO gasoso se sobressaindo. Para o RhHT, há um aumento expressivo da banda do N_2O adsorvido, a 2210 cm^{-1} . Esses aspectos evidenciam a maior afinidade do RhCZ pelo CO e a maior afinidade do RhHT pelo NO. Além disso, confirmam que o catalisador RhHT estocou NO ao final do teste catalítico (Figura 53), pois observa-se esse aumento da banda de N_2O adsorvido através da provável decomposição do NO retido no catalisador a N_2O , na ausência de CO. Para o catalisador RhCZ, prevaleceu a dessorção de CO.

Figura 45 - Espectros de DRIFTS em fluxo de 1% NO + 1% CO para o catalisador RhHT.



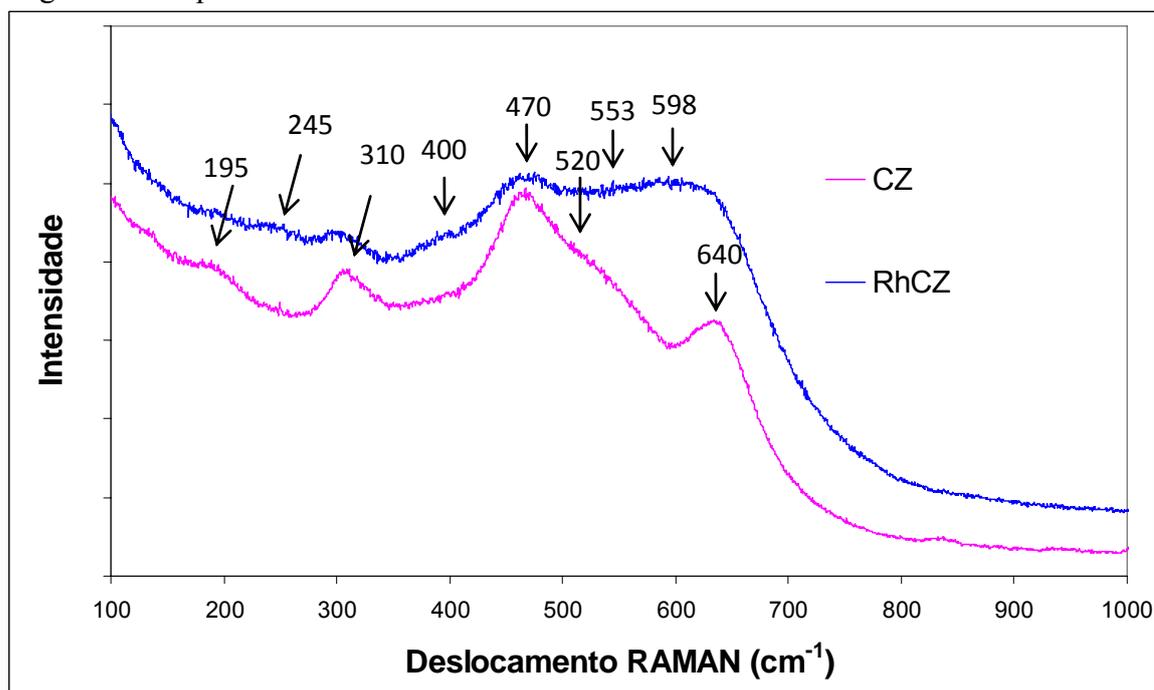
Nota: As duas últimas curvas correspondem a espectros em fluxo de He a 500°C, 5 e 15 minutos após cessar a passagem da mistura.

4.1.7 Espectroscopia Raman

Para as análises de espectroscopia Raman foi utilizado o comprimento de onda de 514 nm, pois segundo trabalhos anteriores (FERNANDES et al. 2013), este é o que melhor se aplicou aos catalisadores de base CZ evitando a geração de fluorescência. Para cada janela espectral foi utilizado um tempo de exposição de 5 s e 5 repetições de modo a otimizar a relação sinal/ruído do espectro final. Os espectros foram normalizados para uma comparação mais clara.

A Figura 46 apresenta os espectros Raman para os catalisadores CZ e RhCZ. Primeiramente, a banda encontrada em torno de 470 cm^{-1} é atribuída à estrutura fluorítica ideal do óxido de cério (FARIAS et al. 2010). Parres-Esclapez et al. (2010) estudaram o Rh em óxido de cério puro e observaram essa banda deslocada para 460 cm^{-1} . Cao et al. (2010) estudaram o óxido misto de composição $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, e essa banda ocorre em 465 cm^{-1} . Ainda segundo Cao et al. (2010), quanto maior é a intensidade dessa banda, menos defeituosa é sua estrutura. O decréscimo na intensidade da banda a 465 cm^{-1} observada na amostra RhCZ sugere uma interação importante do Rh com o suporte. Além disso, é sabido que para a fase de óxido de Zr tetragonal há seis modos ativos de simetria que aparecem em 131, 247, 307, 464, 596 e 626 cm^{-1} (ABDOLLAHZADEH et al., 2011). Dentre as possíveis bandas descritas, a única que aparece no espectro do CZ é a 310 cm^{-1} . Como as demais não foram observadas seja pela ausência propriamente dita, ou pela ocorrência concomitante com bandas características de outras espécies, estes resultados corroboram os resultados de DRX indicando a ausência da fase tetragonal do Zr.

Figura 46 - Espectros Raman dos catalisadores CZ e RhCZ.



A banda observada a 310 cm^{-1} é apontada por Cao et al. (2010) como relativa à deslocamentos de oxigênio da estrutura fluorítica ideal, assim como bandas a aproximadamente 620 cm^{-1} aparecem devido à formação de vacâncias de oxigênio, e é observada a 640 cm^{-1} .

Weng et al. (2006) estudaram catalisadores de Rh suportados em alumina e observaram o comportamento de oxirredução do Rh. As bandas Raman características do Rh_2O_3 ocorrem em 265, 404, 553 e 598 cm^{-1} . Essas bandas estão presentes no espectro do RhCZ apresentado na Figura 46, o que leva à conclusão de que o Rh se encontra na forma oxidada nesse catalisador.

A banda que ocorre em 195 cm^{-1} está presente em ambos CZ e RhCZ, aparentemente na mesma intensidade. Assim, essa banda não se deve a nenhuma interação causada pelo Rh e deve estar associada às características já mencionadas desse suporte.

Na tentativa de se analisar os catalisadores derivados de hidrotalcita, a amostra de HT pretratada a 500°C por 10h, foi submetida à análise de RAMAN com três lasers diferentes a fim de se verificar a ocorrência de fluorescência. Com o laser de $632,8\text{ nm}$, que é o indicado na literatura para a leitura de amostras de Rh em CZ, a amostra apresentou bandas muito intensas no início do espectro. Utilizando-se o laser a $514,5\text{ nm}$, observou-se uma elevação do sinal na parte inicial do espectro, que também é característico de fluorescência, e bandas similares àquelas observadas a $514,5\text{ nm}$, na escala de RAMAN. Quando o deslocamento

RAMAN é descontado, temos a escala em nm, e ficou constatado que os picos eram de fluorescência porque coincidiram com os mesmos comprimentos de onda em nm. Se as bandas fossem de RAMAN, observaríamos estas bandas coincidentes nos mesmos números de onda na faixa de deslocamento RAMAN. Com o laser a 785 nm, não se observou estas bandas de fluorescência e nem nenhuma banda de RAMAN na faixa analisada. Então, foram feitas outras análises com este laser, que é de menor energia, na tentativa de se obter alguma resposta. As condições de análise que eram de tempo de 2s com 2 repetições para cada janela, mudaram para 10 repetições com 20 s para cada janela espectral. Mesmo assim, não se obteve bandas com este laser. Portanto, nem a HT pura e nem o RhHT apresentaram sinal RAMAN importante.

4.2 Avaliação catalítica

Da Figura 47 à Figura 54 são apresentados os resultados de atividade catalítica para a reação de redução do NO pelo CO. A Figura 47, a Figura 49, a Figura 51 e a Figura 53 mostram as curvas de conversão de NO e de CO (% molar inicial menos a final) dos catalisadores CZ, RhCZ, HT e RhHT, respectivamente. As curvas de produção de N₂, N₂O e CO₂ em % molar foram apresentadas, o que permitiu acompanhar a evolução da formação dos produtos ao longo da rampa de temperatura.

Também foram construídas curvas de seletividade em relação ao consumo de CO e NO, conforme definido pelas equações (60) e (61).

$$\text{Selet. NO} = \text{NO}_{\text{consumido}} / (\text{NO}_{\text{consumido}} + \text{CO}_{\text{consumido}}) \quad (60)$$

$$\text{Selet. CO} = \text{CO}_{\text{consumido}} / (\text{NO}_{\text{consumido}} + \text{CO}_{\text{consumido}}) \quad (61)$$

A Figura 48, a Figura 50, a Figura 52 e a Figura 54 apresentam curvas comparativas das concentrações teóricas e experimentais para o NO e CO₂.

Os suportes CZ e HT (Figura 47 e Figura 51) apresentaram atividades muito inferiores às dos catalisadores contendo metal nobre, como já era esperado. O catalisador CZ aparentemente emitiu mais N₂O, principalmente entre 300°C e 450°C, com um pico largo e discreto, mas atingiu aproximadamente 80% de conversão de NO a N₂ a 500°C, sem a formação de N₂O nessa temperatura. O suporte HT foi bem menos ativo, atingindo somente

27% de conversão de NO, formando uma mistura de 10% de N₂ e 4% de N₂O a 500°C. Essa diferença na conversão variando-se o suporte é explicada devido à mobilidade de átomos de oxigênio na superfície do óxido misto de CZ, que irá contribuir para a atividade catalítica. É observado que este mecanismo se torna mais visível a partir de 350°C e aumenta sensivelmente a partir de 400°C (Figura 47). É também observado pela Figura 48, que a redução do CZ também ocorre nesta faixa de temperatura, aumentando o número de vacâncias de oxigênio para aumentar a adsorção do NO e sua posterior decomposição a N₂. Isto está de acordo com os resultados de Kim et al. (2011) e Parrez-Esclapez et al. (2010).

O catalisador RhCZ (Figura 4.23) promove a adsorção de NO preferencialmente a de CO em uma ampla faixa de temperatura, desde o início de sua atividade a 130°C até 370°C. Este fato pode ser constatado através das curvas de seletividade de NO e CO, sugerindo a ocorrência do mecanismo de conversão de NO a N₂O com estequiometria de 1 mol de CO para 2 mol de NO. Dois picos de N₂O são observados a 230°C e 320°C. Há uma mudança de mecanismo de produção de N₂O a 275°C. A conversão total de NO a N₂ ocorre a 370°C.

Na Figura 53, que mostra a atividade do catalisador RhHT, pode-se observar que o mecanismo inicial de conversão de NO é bem diferente. Há uma pequena faixa de temperatura (250°C-300°C) onde a adsorção de NO é preferencial à de CO, e a estequiometria não é de 2:1 como observada para o RhCZ. Este catalisador é ativo somente a partir de 250°C, com um único pico de N₂O a aproximadamente 300°C, mesma temperatura do segundo pico presente no RhCZ. A comparação da produção de N₂O nos catalisadores RhCZ e RhHT leva à conclusão de que há um mecanismo a baixa temperatura (200°C) e outro a alta temperatura (300°C) para a formação de N₂O sobre o RhCZ (Figura 49), como já mencionando em (ALVES et al., 2012), e somente um a alta temperatura (300°C) no RhHT (Figura 53). Aparentemente, o segundo pico não é sensível ao tipo de suporte e, portanto, deve estar mais associado ao Rh.

É importante ressaltar que as curvas dos testes catalíticos estão de acordo com os resultados de DRIFTS em relação ao aparecimento das bandas características do N₂O, já mencionadas no item 4.1.6. A influência do suporte de CZ nas emissões de N₂O a baixa temperatura já foi estudada por muitos autores em sistemas envolvendo metais nobres suportados em CZ (FORNASIERO et al., 1998; GRANGER e LECLERCQ, 2007; MANTRI e AGHALAVAM, 2007; BELTON et al., 1995). Tomou-se o modelo de Fornasiero et al. (1998), por se tratar de um estudo com catalisador de Rh-CeO₂ na redução do NO pelo CO, representado pelas equações (62) a (65) para sugerir um mecanismo similar de emissão de N₂O a baixa temperatura a partir do catalisador RhCZ (Figura 4.23):



Assim, o mecanismo de produção de N_2O a baixa temperatura ocorre à custa do par redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, com o ródio promovendo o aparecimento das vacâncias de oxigênio pela ativação com o CO (ALVES et al., 2013).

Como comentado anteriormente e pelo aspecto semelhante das curvas de N_2O dos catalisadores metálicos a 300°C , há um forte indício de os mecanismos de produção deste poluente serem semelhantes e dependerem preferencialmente do metal nobre.

Além disso, o RhHT mostrou-se muito mais seletivo a N_2 , com uma curva de produção desse gás com inflexão pronunciada já a 300°C e total conversão a 350°C .

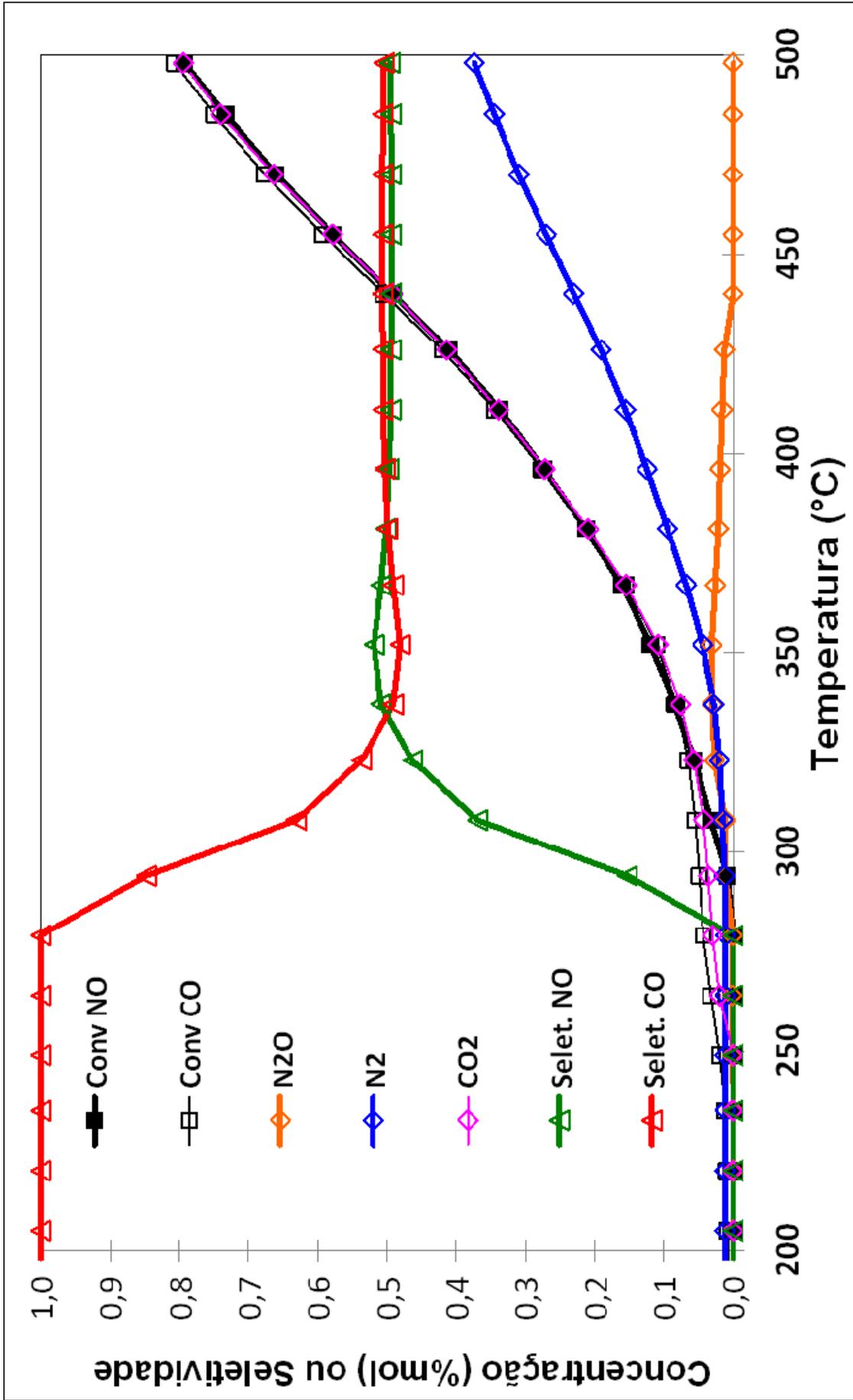
Analisando as curvas teóricas de NO dos catalisadores metálicos mostradas na Figura 50 e na Figura 54, as curvas teóricas de NO superam as curvas experimentais na mesma faixa de temperatura onde há formação de N_2O . Com os suportes, esta diferença não se nota de maneira significativa porque as atividades são relativamente baixas. Isso indica que o Rh está ajudando a estocar NO na superfície do catalisador na faixa de temperatura intermediária do teste. Ambos RhCZ e RhHT formam de um pico de N_2O com máximo em 300°C , e a adsorção de NO ocorre entre 200°C e 350°C para o RhCZ, e a aproximadamente 300°C para o RhHT. Em ambos aparentemente há estocagem de NO (e/ou suas espécies) durante todo o experimento, não havendo dessorção nítida até 500°C . Isso é confirmado pelos resultados de drifts, indicando a presença de espécies nitrato e nitrito na superfície, mesmo em altas temperaturas, assunto este que será discutido posteriormente.

Estudos anteriores (FRIDELL et al., 1999; GRANGER et al., 2007) com catalisadores de Pt/Rh em alumina ou alumina e BaO constataram que há dessorção de N_2O na faixa de temperatura de aproximadamente 250°C , comprovando que é um mecanismo que depende primeiramente da presença de metal, mas que pode ser facilitado pela ação de um componente com propriedades básicas como o óxido de bário. O óxido de magnésio também apresenta propriedades básicas e está presente no suporte de HT, possivelmente contribuindo para a adsorção de NO na superfície do catalisador para posteriormente ser convertido a N_2 . De fato,

na Figura 54, o NO parece estar sendo adsorvido pelo catalisador RhHT a partir de 300°C porque sua curva experimental é inferior à curva teórica, que vem da equivalência com a formação de produtos.

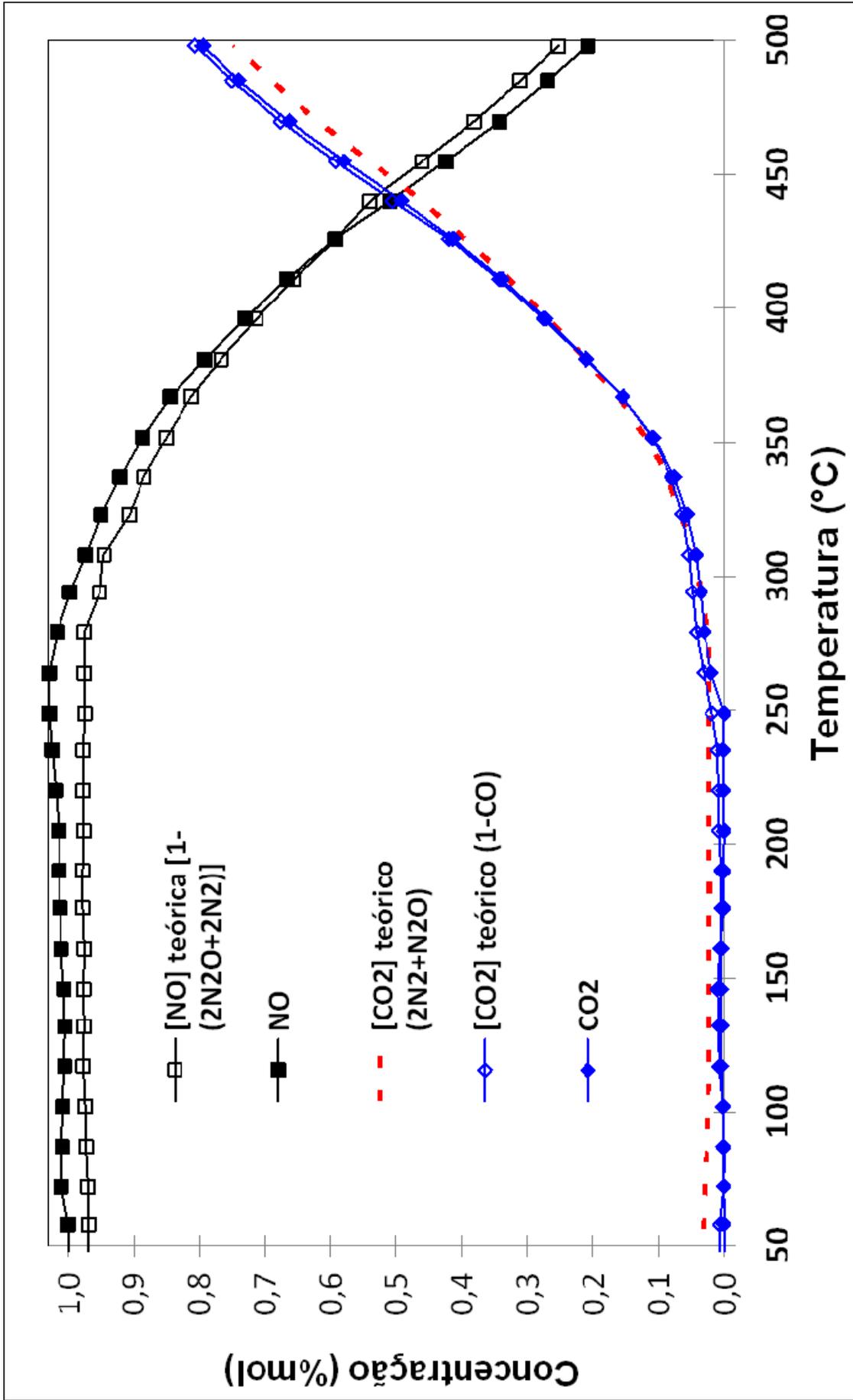
A Figura 48, a Figura 50 e a Figura 54 apontam outro fenômeno interessante que é a produção de CO₂ mais elevada do que aquela proveniente da conversão do NO pelo CO. Observa-se que a concentração de CO₂ experimental é maior do que a teórica a partir de 400°C para o CZ, entre 200°C e 350°C para o RhCZ e entre 300°C e 350°C para o RhHT. Isto está possivelmente relacionado à redução do Rh e do suporte de CZ ou alguma dessorção de CO₂ proveniente da adsorção de CO a temperatura ambiente. Este aspecto será abordado na discussão dos resultados.

Figura 47 - Curvas de conversão de NO e CO, seletividade ao consumo de N₂O, N₂ e CO₂ para o catalisador CZ.



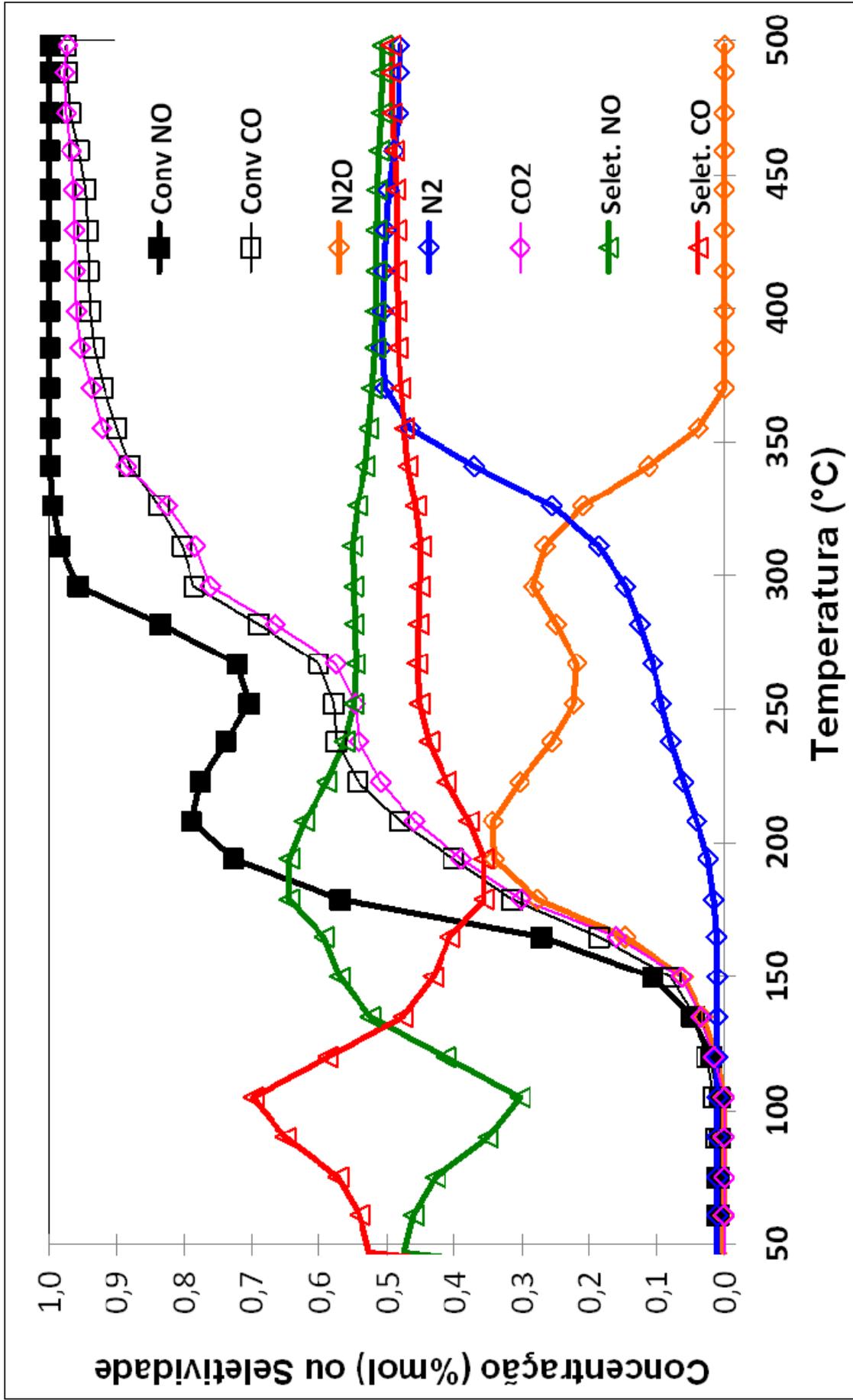
Nota: Conversão de NO e CO em % molar convertida.

Figura 48 - Curvas das concentrações teóricas e experimentais de NO e CO₂ para o catalisador CZ.



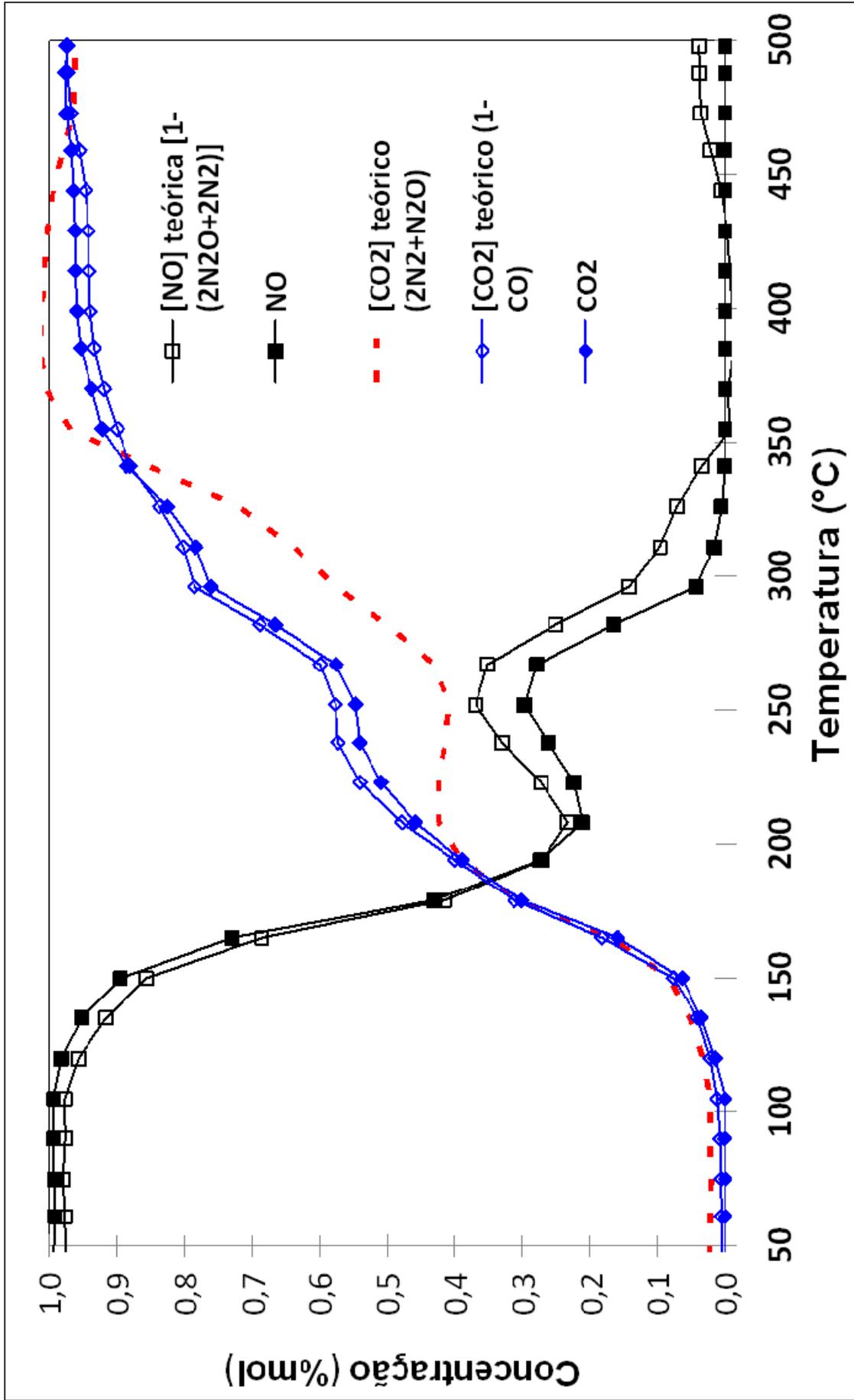
Nota: Concentrações em % molar.

Figura 49 - Curvas de conversão de NO e CO, seletividade ao consumo de N_2O , N_2 e CO_2 para o catalisador RhCZ.



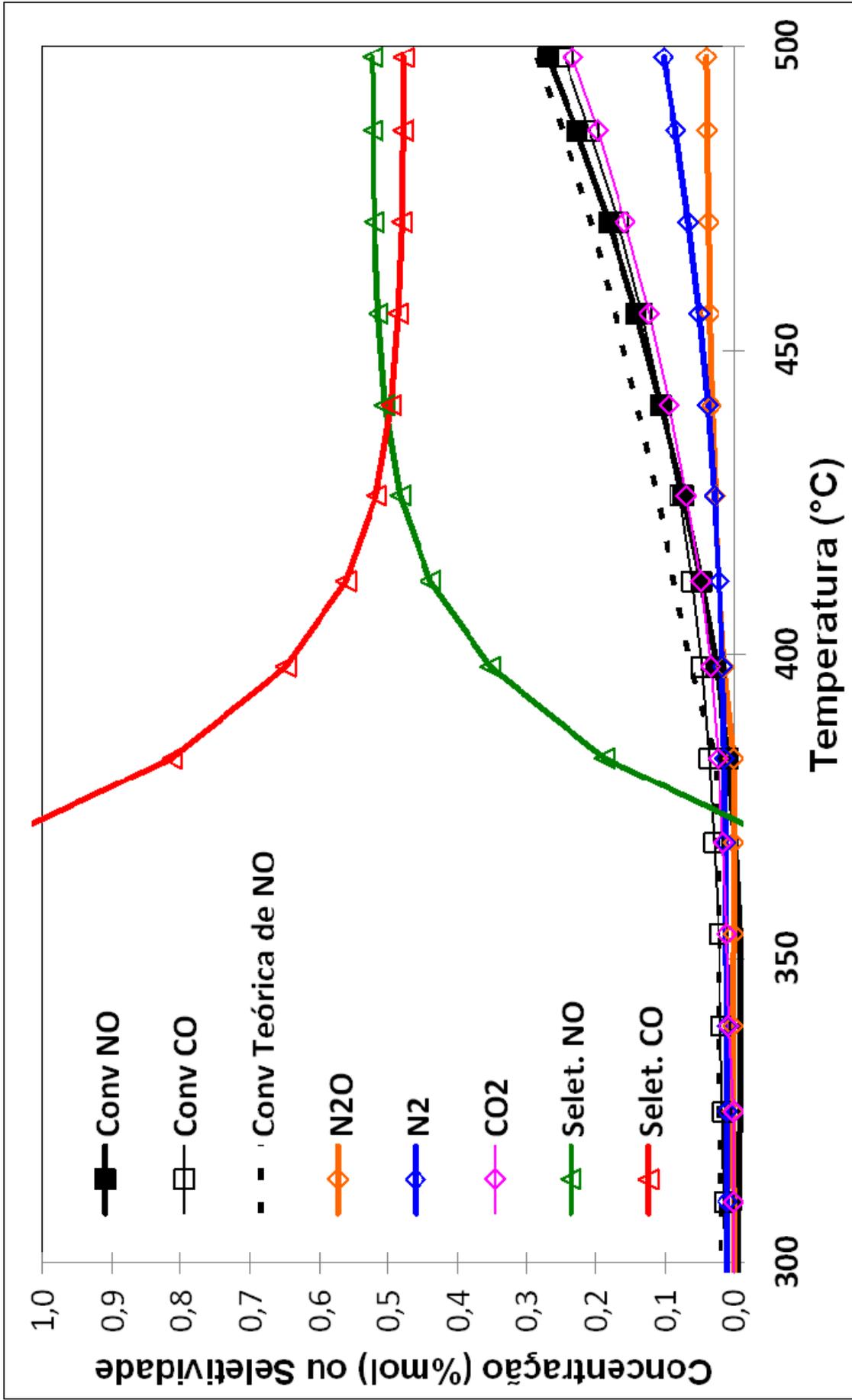
Nota: Conversão de NO e CO em % molar convertida.

Figura 50 - Curvas das concentrações teóricas e experimentais de NO e CO₂ para o catalisador RhCZ.



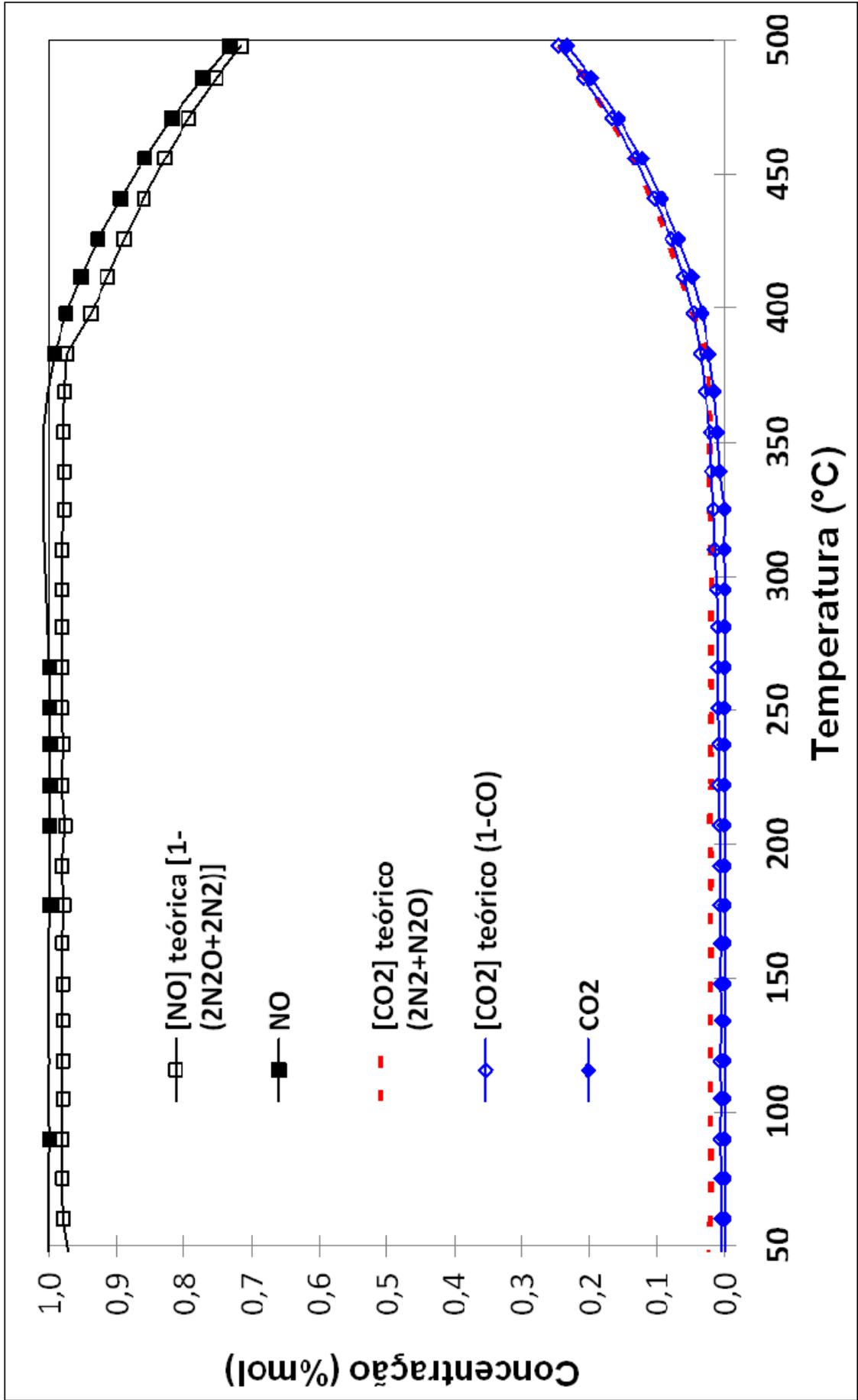
Nota: Concentrações em % molar.

Figura 51 - Curvas de conversão de NO e CO, seletividade ao consumo de N₂O, N₂ e CO₂ para o catalisador HT.



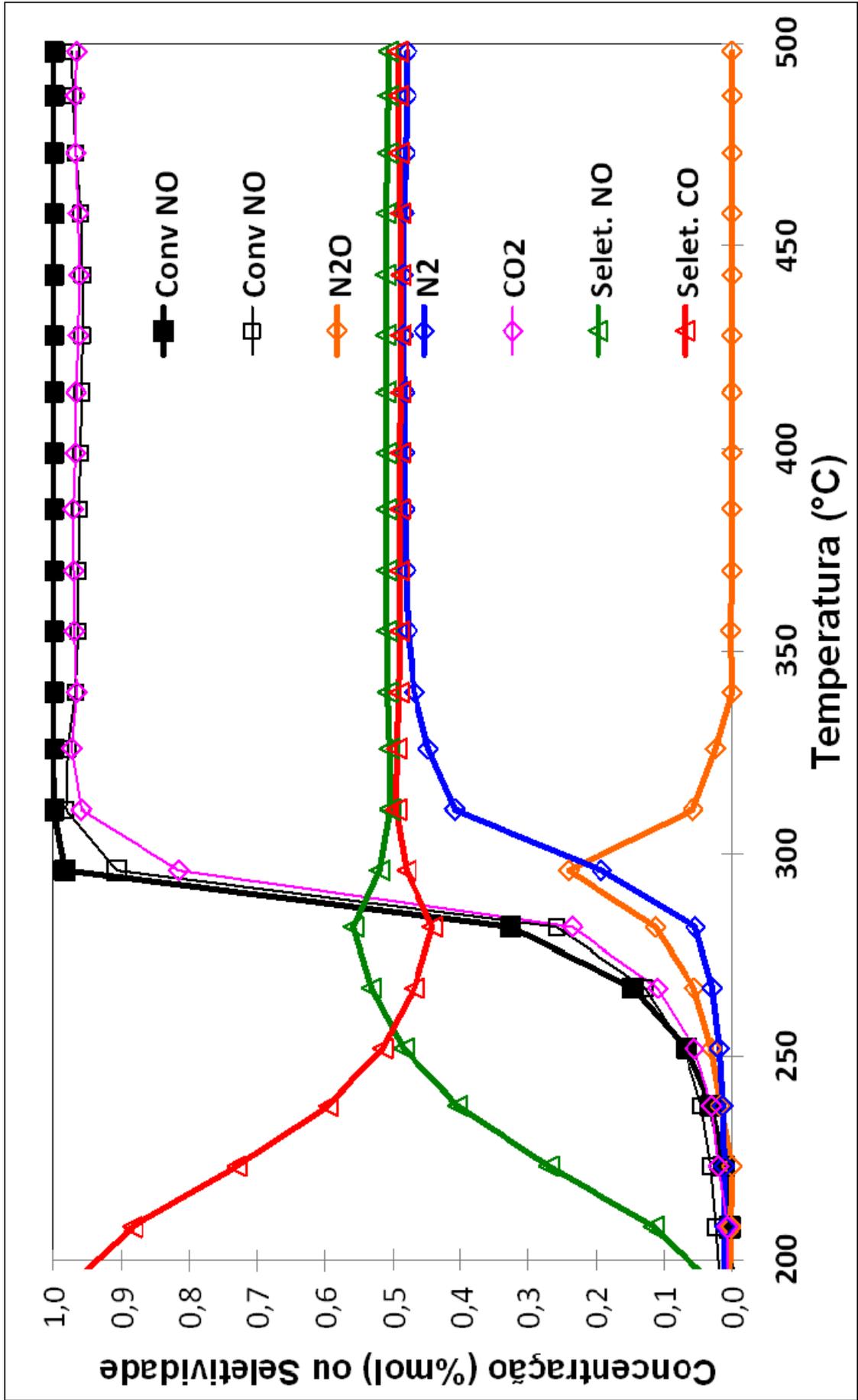
Nota: Conversão de NO e CO em % molar convertida.

Figura 52 - Curvas das concentrações teóricas e experimentais de NO e CO₂ para o catalisador HT.



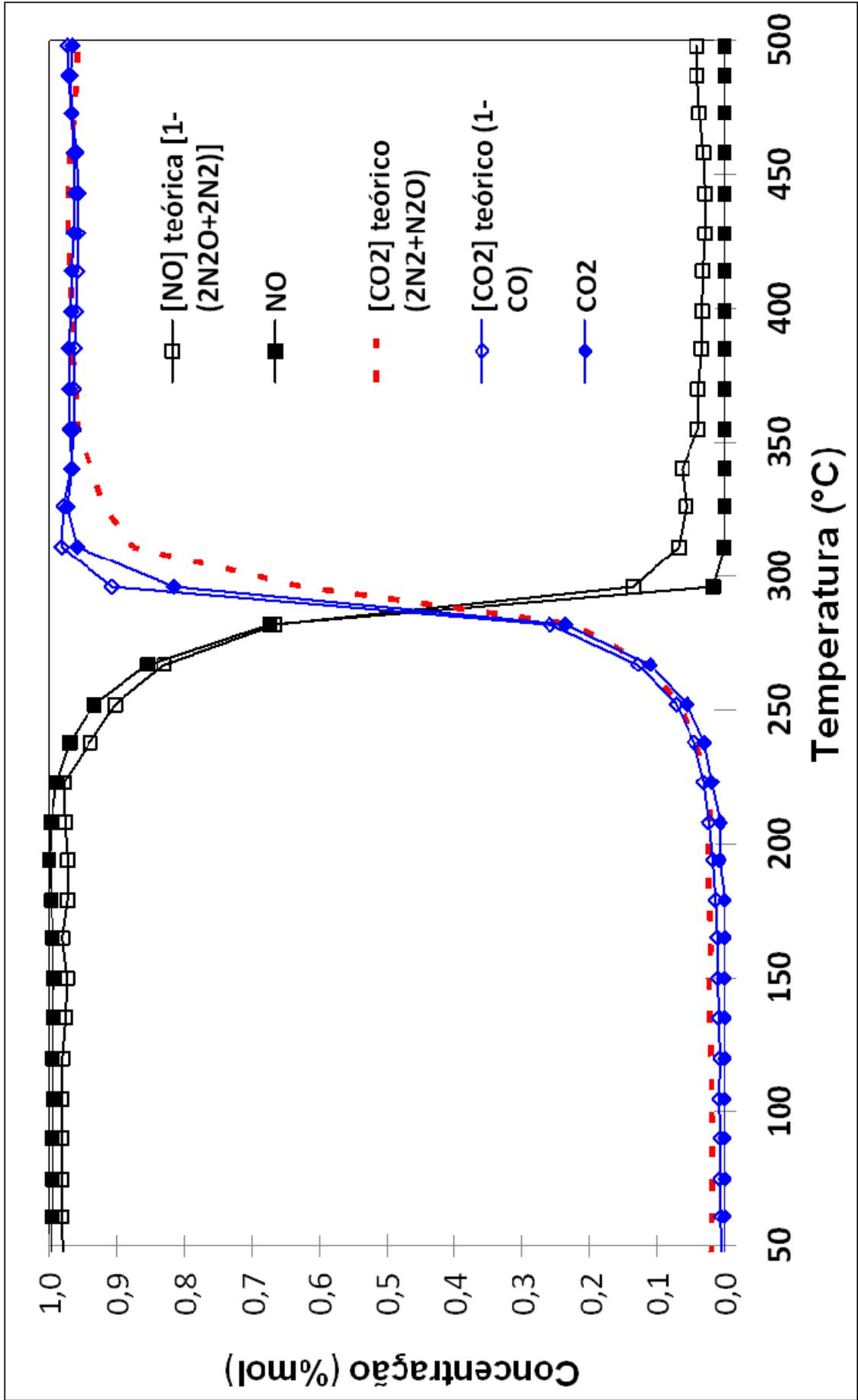
Nota: Concentrações em % molar.

Figura 53 - Curvas de conversão de NO e CO, seletividade ao consumo de N_2O , N_2 e CO_2 para o catalisador RhHT.



Nota: Conversão de NO e CO em % molar convertida.

Figura 54 - Curvas das concentrações teóricas e experimentais de NO e CO₂ para o catalisador RhHT.



5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Serão apresentados nessa discussão, os aspectos observados através das técnicas de caracterização empregadas que, em concordância, geraram as propostas de mecanismos da conversão do NO pelo CO para cada catalisador estudado. Os resultados de fisissorção de N₂, DRX e análise térmica asseguraram que as estruturas dos catalisadores desejadas para este trabalho foram obtidas. Mais que isso, indicarm as diferenças entre os dois suportes utilizados, o que vai ser abordado ao final deste tópico.

Nas análises de TPR, observou-se o primeiro e maior pico de redução de Rh da RhHT a 95°C. No RhCZ, o Rh pode ter sido reduzido junto com o CZ, começando a aproximadamente 140°C, porém, não se pode descartar o fato do Rh poder sido reduzido, na presença de hidrogênio, a uma temperatura inferior à temperatura ambiente. Com a integração dos três picos de redução do RhHT, observou-se que o teor de Rh empregado no catalisador RhHT era equivalente ao teor nominal. No caso do RhCZ, o consumo de H₂ foi muito superior ao necessário para a redução do ródio e indica que parte do suporte de CZ foi reduzido concomitantemente ao Rh, via processo de *spillover* de H₂ a partir do ródio, em direção ao suporte. Assim, a presença de Rh, mesmo em baixas concentrações, atua em sinergia com o suporte de CZ, o que pode contribuir com a alta atividade catalítica em baixas temperaturas comparada ao RhHT.

Voltando à análise da TPR do HT e RhHT, a Figura 35 mostra a elevação do sinal desses catalisadores a partir de 600°C que foi atribuída à evolução de CO₂, o que indica a existência de espécies de carbonatos fortemente adsorvidas neste suporte, mesmo após o pré-tratamento de 500°C por 10 h aplicado. Para os catalisadores CZ e RhCZ, espécies de carbonatos podem mais facilmente ter permanecido na superfície, já que o pré-tratamento foi de 150°C por 1h, assim como no teste catalítico. Pelas curvas de TPD de CO (Figura 36 e Figura 37), nota-se que há maior dessorção de CO₂ a alta temperatura para os suportes puros do que para os catalisadores metálicos, indicando que os carbonatos formados na superfície contendo Rh interagem mais fortemente. Espécies de carbonatos bidentados (ligados a um sítio (1620-1530 cm⁻¹/1270-1250 cm⁻¹/1030-1020 cm⁻¹) ou em ponte (1670-1620 cm⁻¹/1270-1220 cm⁻¹/1020-980 cm⁻¹)), segundo Davydov (1990), são encontradas nos espectros de DRIFTS (Figura 42 à Figura 45) a temperatura ambiente na ordem: RhCZ > CZ > HT. Um tratamento a 500°C por 1h em He foi realizado previamente às análises de DRIFTS. No RhHT, essas espécies praticamente não se formam. Assim, há maior dessorção de CO₂ a alta temperatura no CZ do que no RhCZ pela maior interação desses carbonatos no RhCZ. Para o

caso da HT, os carbonatos são formados após a adsorção de CO a temperatura ambiente, pois é visível a afinidade desse suporte a CO e CO₂, mas essa carbonatação é realmente inibida pelo Rh nesse tipo de suporte. Essa afirmação está de acordo com outro fato observado em relação ao suporte de HT. O óxido misto formado tem a capacidade de adsorver água e CO₂ e retornar a estrutura inicial da hidrotalcita (POLATO, 2004). Com a amostra de RhHT, este efeito memória não foi observado. Esse fato foi constatado pela manipulação das amostras no dia-a-dia das análises.

As TPDs de NO mostraram a nítida formação de espécies mais fortemente ligadas ao suporte de HT, pois as dessorções obtidas ocorreram a temperaturas mais altas para esses catalisadores. Para o CZ e RhCZ, as espécies formadas foram mais reativas e houve até formação de amônia através da oxidação dos sítios de CZ pela água, seguida da redução do NO pelo H₂ formado. Isto está de acordo com os resultados de DRIFTS do RhHT, nos quais se observa o pico a 2210 cm⁻¹ referente a N₂O adsorvido ainda nitidamente visível a 400°C e maior que o observado no RhCZ.

As análises de RAMAN indicam a banda a 310 cm⁻¹, que está relacionada como relativa a deslocamentos de oxigênio da estrutura fluorítica ideal, assim como bandas a aproximadamente 620 cm⁻¹ aparecem devido à formação de vacâncias de oxigênio (CAO et al., 2010). As bandas Raman características do Rh₂O₃ em 265, 404, 553 e 598 cm⁻¹ estão presentes no espectro do RhCZ apresentado na Figura 46, confirmando esse estado de oxidação no início dos testes catalíticos e análises de DRIFTS (WENG et al., 2006).

Assim, tendo em vista todos os resultados obtidos, os mecanismos para a reação de redução do NO pelo CO podem ser propostos. Para os suportes puros, a conversão é mais baixa do que para os catalisadores metálicos, porém, para o CZ se obtém uma conversão razoável acima de 400°C, com boa seletividade a N₂.

A reação no CZ inicia-se a alta temperatura e a banda a 2190 cm⁻¹, referente ao CO adsorvido, fica nítida a 400°C. O N₂O começa a ser formado a 300°C com um pico largo e discreto até 430°C, aproximadamente. A conversão a N₂O é muito baixa. A conversão a N₂ começa a 325°C e cresce consideravelmente mais do que para o catalisador HT, com crescimento mais intenso a partir de 400°C, atingindo mais de 70% de conversão a 500°C. Como comentado, isso coincide com aumento da banda a 2190 cm⁻¹ (Figura 42). Nesse período também observa-se que o CO₂ teórico é menor do que o CO₂ experimental no teste catalítico (Figura 48), o que indica o início da redução do suporte de CZ pelo CO:



Estas observações levam à conclusão de que o papel do CO é inicialmente se adsorver no suporte de CZ oxidado, interagindo com o oxigênio superficial e ser convertido a CO₂. Ao mesmo tempo, uma molécula de NO se adsorve na vacância deixada pelo CO, reoxidando o CZ e reagindo com outra molécula de NO:



Após 400°C, mais moléculas de CO podem interagir com mais sítios oxidados, pois os oxigênios ficam mais lábeis (aumento da banda de CO adsorvido a 2190 cm⁻¹ nos espectros de DRIFTS), formando CO₂ (que aumenta nitidamente após 400°C nos resultados do teste catalítico (Figura 42), gerando assim, mais vacâncias (FORNASIERO et al., 1998; GRANGER e LECLERCQ, 2007; MANTRI e AGHALAVAM, 2007; BELTON et al., 1995). Então, mais moléculas de NO se adsorvem nas vacâncias, sendo dissociadas pela ação da temperatura com formação de N₂. A existência de mais vacâncias minimiza a interação NO-NO que se dava pela adsorção de duas moléculas de NO em uma vacância, diminuindo a formação de N₂O:



Para o catalisador HT, não há indícios de formação de espécies reativas de NO ou de CO na superfície pelos espectros de DRIFTS. Porém, observa-se que a formação de nitratos e carbonatos pode ocorrer a temperaturas elevadas. No teste catalítico, observa-se a formação de CO₂, N₂O e N₂ somente a partir de 400°C em quantidades muito pequenas. Na TPD de NO da HT, também se observa dessorção de NO ou N₂O a partir de 400°C. Na TPD de CO,

observa-se dessorção de CO e CO₂ a partir de 250°C, e já foi explicado que esse CO₂ vem da provável decomposição de carbonatos já adsorvidos previamente na sua superfície. Portanto, as baixas formações de NO e N₂O ocorrem provavelmente devido à adsorção preferencial de NO, seguida da sua decomposição e conseqüente liberação de oxigênio para a oxidação do CO:



A formação de N₂ se dá ao mesmo tempo que a de N₂O, porém é um pouco aumentada a partir de 450°C, quando mais moléculas de NO e CO devem ser adsorvidas em sítios vizinhos:



Para discutir o mecanismo de reação do catalisador RhCZ, analisa-se os espectros de DRIFTS a cada temperatura pela Figura 43, em conjunto com as curvas de produção e formação de compostos apresentada na Figura 49 (teste catalítico).

Observa-se que até 125°C, praticamente não ocorre reação. As curvas de DRIFTS mostram as bandas relativas a NO e CO gasosos. Há presença de carbonatos e nitratos superficiais. A 150°C, começa a reação com crescente produção de N₂O até 200°C. Observa-se o máximo de N₂O sendo produzido a 175°C, pelas bandas a 2240 e 2220 cm⁻¹ atingirem o máximo no espectro de DRIFTS nesta temperatura. Kim et al. (2011) observaram o aparecimento do mesmo dubleto a 2237 e 2204 cm⁻¹ analisando a decomposição de N₂O em Rh/CeO₂ e atribuíram essas bandas ao N₂O adsorvido. Esse grupo estudou exatamente a

adsorção de N₂O em óxido de cério. Assim, as bandas que formam o dubleto de N₂O apresentadas neste trabalho ficaram bem semelhantes às de Kim et al. (2011). Porém, como mencionado anteriormente, outras referências apontam para a idéia de que a banda de número de onda maior seja referente ao N₂O gasoso (2240 cm⁻¹), e a outra seja referente ao N₂O adsorvido (2220 cm⁻¹), e isso será melhor discutido no mecanismo do catalisador RhHT.

Retomando a discussão do RhCZ a 175°C, as bandas de NO e as bandas do dubleto do CO ficam muito fracas, indicando que boa parte desses gases estão reagindo para formar N₂O, competindo pelo sítio de Rh, provavelmente formando o intermediário Rh(NO)(CO). Este intermediário aparece em 2100 e 1755 cm⁻¹, mas normalmente não é observado por DRIFTS (KEISKI et al., 1995). É muito importante ressaltar que a formação de N₂O é adiantada para este catalisador, e não ocorre nessa faixa de temperatura para o RhHT. Conclui-se então, que esse primeiro mecanismo de formação de N₂O, representado pelo pico de N₂O que aparece no teste catalítico do RhCZ, formado entre 125 e 250°C, depende dos oxigênios lábeis da superfície do CZ, conforme reações (58), (59) e (61). De fato, NO e CO desorvem a aproximadamente 100°C nas TPDs de NO e CO do RhCZ, indicando que eles devem ter a mesma afinidade pelos sítios e, portanto, também devem adsorver juntos no RhCZ. Porém, o NO é consumido na estequiometria de 2 para 1 de CO, como observado através das curvas de seletividade de NO comparada a do CO, dando origem ao seguinte mecanismo, com a participação do CZ (Keiski et al., 1995):



A vacância de oxigênio facilita a entrada da segunda molécula de NO, gerando N₂O e um oxigênio para reoxidar o CZ:



A partir de 200°C, ocorre redução do Rh^{+3} pelo CO, podendo gerar a espécie Rh^{+1} :



Segundo Kellogg (1986), o óxido de ródio III (Rh_2O_3) pode ser reduzido em atmosfera de 1 torr de CO a 418 K (145°C). Essa redução é comprovada através da comparação das quantidades de CO_2 experimental e teórico durante o teste catalítico na faixa de temperatura entre 225 e 325°C. O fato é que a quantidades de CO_2 medida é maior do que aquela proveniente da conversão do NO pelo CO, ou seja, parte do CO está sendo oxidado pelo Rh_2O_3 , ou seja, o CO está reduzindo o ródio, como visualizado na Figura 50.

Nesta mesma temperatura, começam a aparecer bandas a 2020 e 2090 cm^{-1} , que são atribuídas a dicarbonilas de Rh, ou $\text{Rh}(\text{CO})_2$, preferencialmente formadas no Rh no estado de oxidação +1. Assim, começa a ocorrer a adsorção preferencial de CO em parte dos sítios de Rh^{+1} , começando a produzir N_2 provavelmente através do seguinte mecanismo, o que é corroborado pelo crescimento da curva de produção de N_2 no teste catalítico a partir dessa temperatura (KEISKI et al., 1995; LITTLE, 1966; TIAN et al, 1999; ARAI e TOMINAGA, 1976):



Ao mesmo tempo, a curva de N_2O começa a cair, indicando a decrescente concentração das espécies $\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO})$ responsáveis pela geração de N_2O nesta faixa de temperatura.

Ainda nos espectros de DRIFTS do RhCZ (Figura 42), se observa que, a 225°C, a formação das dicarbonilas de Rh é máxima com o aumento das bandas a 2020 e 2090 cm^{-1} e diminuição do N_2O com o enfraquecimento do dubleto a 2240 e 2220 cm^{-1} . A 250°C, as bandas das dicarbonilas começam a diminuir e começa a aparecer uma pequena banda a 2170 cm^{-1} , referente a isocianatos de Rh (Rh-NCO) (DICTOR, 1988). Há uma inflexão na curva de N_2 e a partir dessa temperatura, o N_2 cresce mais devagar e há um novo aumento na produção de N_2O . A 275°C, há formação de N_2O crescente que supera ainda a formação de N_2 . Nessa temperatura, não há mais quase nenhuma dicarbonila de Rh formada. Assim, provavelmente, o NO passa a adsorver novamente no sítio de Rh^+ gerando agora espécies $\text{Rh} - \text{NO}^+$, cuja

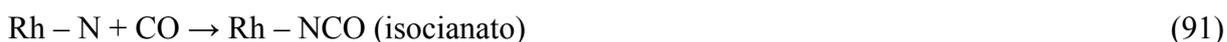
banda característica a 1890 cm^{-1} passa a ser observada (NEWTON et al., 2007; CHUANG e TAN, 1998):



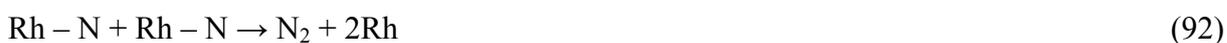
Isocianatos de Rh são atribuídos a banda a 2170 cm^{-1} (Dictor, 1988). Porém, segundo Newton et al. (2007) e Chuang e Tan (1998), a banda a 1750 cm^{-1} , acompanhada de outra a 1640 cm^{-1} se referentem a espécies Rh-NO^- que, segundo eles, são as verdadeiras responsáveis pela dissociação do NO e conseqüente formação de N_2O . Essas bandas podem ser observadas de maneira sutil nos espectros de DRIFTS junto com a banda a 1890 cm^{-1} referente ao RhNO^+ , que também é relatada como sendo mais intensa do que as demais. Ainda segundo esses autores, o Rh-NO^+ é tido mais como espectador da reação, assim como os isocianatos formados da interação do Rh-NO^- com CO (Rh-NCO), como descrito a seguir:



ou



A produção de N_2 também cresce porque também passa a ser possível a rota direta de sua formação:



A 300°C , o N_2O passa por um novo máximo de conversão agora pelo mecanismo descrito acima. Os isocianatos desaparecem a 350°C , pois são instáveis, assim como observado por Hecker e Bell (1984). A 300°C , o N_2O começa a cair novamente para dar lugar à produção de N_2 cada vez maior. A partir de 375°C , a banda a 1890 cm^{-1} diminui, a cauda na região dos 1750 e 1640 cm^{-1} relativa ao Rh-NO^- também desaparece, assim como não aparece mais nenhuma banda de carbonilas ligadas ao Rh. Então, começam a ficar mais

visíveis no espectro de DRIFTS, as bandas a 1820, 1750 e 1700 cm^{-1} , características de $\text{Rh}(\text{NO})_2$, as dinitrosilas de Rh.

Esta é a provável explicação para a rota final do mecanismo reacional que leva à formação exclusiva de N_2 , e só é possível a temperaturas superiores a 375°C para o catalisador RhCZ. O mecanismo, baseado em Keiski et al., (1995) e Dictor (1988), é descrito a seguir:



As bandas de N_2O e $\text{Rh} - \text{NO}^+$ persistem nos espectros até 500°C, indicando a forte interação do NO com esse catalisador. De fato, ao final do teste catalítico, observa-se que todo o NO foi consumido e há uma pequena sobra de CO na mistura reacional, evidenciando que o CO não consegue converter todo o NO porque uma pequena parte dele fica adsorvida no catalisador.

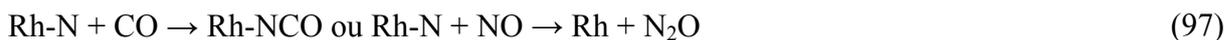
As bandas das espécies $\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO})$ ou $\text{Rh}(\text{NO})(\text{NO})$ são referenciadas por Dictor (1988) e outros autores porém não puderam ser identificadas neste e em outros trabalhos, provavelmente por serem de baixa intensidade, ou pelos intermediários serem muito reativos e essas bandas não resistirem por muito tempo.

Para o RhHT, o pico de N_2O gasoso (2240 cm^{-1}) fica evidente a partir de 250°C, mesma temperatura em que começa a formar o único pico de N_2O no teste catalítico. Nesse catalisador não há a participação do suporte para adiantar a formação de N_2O . Há redução do ródio confirmada pela formação de CO_2 acima do estequiométrico, como pode ser observado na Figura 54. Nessa temperatura, há também o aparecimento da banda larga na região dos 1780 cm^{-1} , juntamente com um ombo a 2170 cm^{-1} , caracterizando a formação dos intermediários $\text{Rh}-\text{NO}^-$, as dinitrosilas de Rh e isocianatos de Rh. A banda de N_2O adsorvido é mais intensa para este catalisador caracterizando a diferente interação do N_2O com o suporte de HT. Hyde e Rudham (1984) analisaram espectros de DRIFTS de um catalisador $\text{Rh}-\text{Al}_2\text{O}_3$ exposto a NO seguido de CO e vice-versa. Eles observaram o mesmo duplete com a banda de menor frequência (N_2O adsorvido) mais intensa que a outra de maior frequência (N_2O gasoso), indicando a diferente interação deste com o suporte de HT.

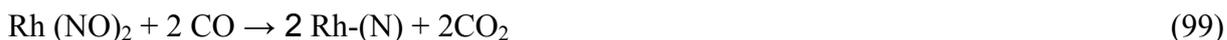
Aparentemente, há mais interação do NO com este tipo de suporte, pois não são detectadas as bandas de interação com o CO como as dicarbonilas de Rh. A 375°C, o ombo a

2170 cm^{-1} diminui assim como as bandas de N_2O , e a banda larga a 1780 cm^{-1} cresce, indicando que há mais formação de dinitrosilas que vão levar a formação de N_2 , o que está de acordo com o teste catalítico, que mostra a queda na formação de N_2O a aproximadamente 340°C com total seletividade a N_2 a partir desta temperatura.

O mecanismo para a reação no catalisador de RhHT contempla a formação de N_2O concomitante a de N_2 , pois neste catalisador, o NO vai adsorver primeiro desde o início do mecanismo, provavelmente como Rh-NO^- para formar N_2O , e como $\text{Rh}(\text{NO})_2$ para formar N_2 . O mecanismo para a formação de N_2O é proposto a seguir:



O mecanismo para a formação de N_2 , que prevalece acima de 375°C, é proposto a seguir:



Como indicado pela TPD de NO do RhHT e pelo espectro de DRIFTS em He a 500°C após a análise, o intermediário de NO formado a altas temperaturas, as dinitrosilas de ródio, parecem ser mais estáveis sobre o RhHT do que sobre o RhCZ. Isso pode ser uma explicação para o fato de não se ter formação de N_2O a temperaturas mais baixas, atingindo, portanto, alta seletividade a N_2 antes do catalisador RhCZ durante o teste catalítico.

CONCLUSÕES

O Rh, apesar de em baixas concentrações na superfície catalítica, apresentou atividade e seletividade bastante satisfatórias para a redução do NO pelo CO, mesmo na forma oxidada já que nenhum pretratamento de redução foi feito para nenhuma das análises. Isso mostra que nas condições reais de operação, o Rh é uma fase ativa eficiente.

Os suportes de óxido misto de cério e zircônio e derivados de hidrotalcita atuaram de formas diferentes na redução do NO pelo CO catalisada pelo Rh. O suporte de CZ se mostrou mais ativo a baixas temperaturas, porém menos seletivo a N₂. O suporte de HT começou a ser ativo acima de 250°C, mas emitiu menos N₂O a 300°C e promoveu uma maior conversão a N₂ para uma faixa mais ampla de temperatura. Os resultados de caracterização apontaram para as diferenças estruturais e físico-químicas dos dois tipos de catalisadores como isotermas de adsorção de N₂, perfis de redução e de DRX diferentes, já dando indícios de que os mecanismos de reação seriam diferentes.

Foi comprovado que o mecanismo de conversão a N₂O a baixa temperatura no RhCZ tem a participação do suporte de CZ pela ausência de emissões de N₂O pelo RhHT. A 300°C, o N₂O é formado segundo um mecanismo onde este passa a adsorver preferencialmente, e provavelmente, isso está relacionado ao estado de oxidação do Rh, que é reduzido pelo CO nesta faixa de temperatura. Ocorre também conversão razoável no CZ a partir de 400°C, com alta seletividade a N₂ a 500°C. Nessa temperatura há maior formação de vacâncias de oxigênios (Ce⁺³) que favorecem a adsorção e dissociação do NO.

Acima de 300°C percebe-se que o NO começa a adsorver de forma mais eficiente no RhHT, pois este catalisador atinge 100% de seletividade a N₂ antes do RhCZ. Vários fatos suportam a idéia de que o NO se adsorve mais fortemente no RhHT a temperaturas mais altas: a dessorção tardia na TPD de NO, a presença de nitratos mais evidente nos espectros de DRIFTS desde a temperatura ambiente, e a estocagem de NO ao fim do teste catalítico. A chave para esta alta seletividade parece estar na afinidade desse suporte com o NO a altas temperaturas, como evidenciado pela TPD de NO e DRIFTS. Assim, o intermediário de NO (dinitrosilas de Rh) parecem ser mais estáveis sobre o catalisador RhHT e permanecem adsorvidos a tempo de reagirem com o CO na estequiometria 1:1, formando N₂.

Uma sugestão para a continuidade do estudo é analisar catalisadores com mais altos teores de Rh e realizar as análises de DRIFTS e avaliação catalítica em uma faixa de temperatura mais estreita. Assim será possível fazer mais medidas de conversões e obter mais espectros de DRIFTS em intervalos menores de temperatura. É desejável que essa faixa de

temperatura esteja entre 200°C e 400°C, que é quando onde ocorrem os intermediários que geram N_2O e N_2 através dos diferentes mecanismos.

Outra sugestão é realizar um pretratamento de redução nos catalisadores a fim de se esclarecer a importância do estado de oxidação nos mecanismos de conversão a N_2O a baixa e alta temperatura.

REFERÊNCIAS

- ABDOLLAHZADEH-GHOMA, S.; ZAMANIA, C.; ANDREUB, T.; EPIFANIC, M.; MORANTEA, J.R. Improvement of oxygen storage capacity using mesoporous ceria–zirconia solid solutions. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 108– 109, p. 32– 38, 2011.
- ALMEIDA, G.R.V. et al. Efeito da presença de SO₂ no envelhecimento de catalisadores atomotivos comerciais. In: XVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2010, Foz do Iguaçu. *Anais do COBEQ*, Foz do Iguaçu, 2010.
- ALVES, D. M. F.; ALVES, F. S.; RIBEIRO, D. G.; MONTANI, S. S.; FAULSTICH, F. R. L.; CARDOSO, M. J. B.; HENRIQUES, C. A.; ZOTIN, F. M. Z. Study of the activity and selectivity of PtCZ and PtCZBa model catalysts in the reduction of NO by CO. *Chem. Eng. J.*, v. 223, p. 239–245, 2013.
- _____; RIBEIRO, D. G.; MONTANI, S. S.; CARDOSO, M. J. B.; HENRIQUES, C. A.; ZOTIN, F. M. Z. Estudo da atividade e seletividade de catalisadores modelo RhCZ e RhCZBa frente a reação de redução do NO pelo CO. In: XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2012, BÚZIOS. *Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Búzios, v. 1, p. 174, 2012.
- ANEGGI, E.; BOARO, M.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G.; TROVARELLI, A. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 408–412, p.1096–1102, 2006.
- BASILE, F.; FORNASARI, G.; GAZZANO, M.; KIENNEMANN, A.; VACCARI, A. Preparation and characterisation of a stable Rh catalyst for the partial oxidation of methane. *J. of Catal.*, v. 217, p. 245–252, 2003.
- BELTON, D.N.; DIMAGGIO, C.L.; SCHMIEG, S.J.; NG, K.Y.S. Reaction of Coadsorbed Nitric Oxide and Nitrogen Atoms on Rh(111). *J. Catal.*, v. 157, n. 2, p. 559-568, 1995.
- BEULUS, A; SWALUS, C; JACQUEMIN, M; HEYEN, G; KARELOVIC, A; RUIZ, P. Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 113– 114, p. 2– 10, 2012.
- BOARO, M.; VICARIO, M.; DE 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. *Catal. Today*, v. 77, p. 407-417, 2003.
- BOZO, C.; GAILLARD, F.; GUILHAUME, N. Characterization of ceria-zirconia solid solutions after hydrothermal ageing. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 220, p. 69-77, 2001.
- BOWKER, M. The basis and applications of heterogeneous catalysis. Oxford University Press, Oxford, 1998.
- BOZON-VERDURAZ, F.; BENSALÉM, A. IR studies of cerium dioxide: influence of impurities and defects. *J. Chem. Soc.*, v. 90, p. 653-657, 1994.

BRAVO, C. A. F. *Estudo de Catalisadores Automotivos frente ao Envenenamento com Enxofre*. 2006. 213 f. Tese. (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

BUNLUESIN, T.; GORTE, R. J.; GRAHAM, G. W. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: implications for oxygen-storage properties. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 15, p. 107-114, 1998.

BURCH, R.; BREEN, J.P.; MEUNIER, F.C. A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 39, p. 283-303, 2002.

CAO, L.; PAN, L.; NI, C.; YUAN, Z.; WANG, S. Autothermal reforming of methane over Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalyst: Effects of the crystal structure of the supports. *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 306–312, 2010.

CHANG, F.; KUO, W.; YANG, H. Preparation of Cr₂O₃-promoted copper catalysts on rice husk ash by incipient wetness impregnation. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 288, p. 53–61, 2005.

CHEN, M.; ZHANG, P.; ZHENG, X. A new preparation method for nano-sized Ce–Zr–Ba mixed oxide with high surface area. *Catal. Today*, v. 93–95 p. 671–674, 2004.

CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, S. B. C. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. *Quim. Nova*, v. 30, n. 5, p. 1077-1081, 2007.

COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO BÁSICO E DE DEFESA DO MEIO AMBIENTE (SP) - CETESB. *Informações sobre o PROCONVE*. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/emissoes/proconve.asp>>. Acesso em: 26/07/2010.

COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO BÁSICO E DE DEFESA DO MEIO AMBIENTE (SP) - CETESB. *Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo em 2009*. São Paulo: CETESB, 2010. 290 p. Relatório técnico. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/publicacoes.asp>>. Acesso em: 26/07/2010.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA (Ministério do Meio Ambiente - Brasil). Resolução nº 18, de 6 de maio de 1986. Institui, em caráter nacional, o PROGRAMA DE CONTROLE DA POLUIÇÃO DO AR POR VEÍCULOS AUTOMOTORES – PROCONVE. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 17 de junho de 1986. p. 8792-8795.

CORRO, G.; MONTIEL, R.; VAZQUEZ, C. Promoting and inhibiting effect of SO₂ on propane oxidation over Pt/Al₂O₃. *Catal. Communications*, v. 3, p. 533–539, 2002.

CULLITY, B. D. *Elements of X Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company Inc., 2001.

SILVA, D. C. D. da. *Estudo da desativação térmica de catalisadores à base de óxidos mistos de cério e zircônio*. 2009. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – PPGEQ, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

_____. O efeito da desativação térmica nas propriedades oxirredutoras e na atividade catalítica de catalisadores CZ e Pd-CZ. *Quim. Nova*, v. 35, n. 2, p. 291-296, 2012.

DAVYDOV, A.A. *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*. John Wiley & Sons. England. 1990.

DEGOBERT, P. *Automobiles and Pollution*. Warrendale: Society of Automotive engineers, Inc., 491 p., 1995.

DICTOR, R. An Infrared Study of the Behavior of CO, NO, and CO + NO over Rh/Al₂O₃ Catalysts. *J. of Catal.*, v. 109, p. 89-99, 1988.

DIGIULIO, C. D.; KOMVOKIS, V. G.; AMIRIDIS, M. D. In situ FTIR investigation of the role of surface isocyanates in the reduction of NO_x by CO and C₃H₆ over model Pt/BaO/Al₂O₃ and Rh/BaO/Al₂O₃ NO_x storage and reduction (NSR) catalysts. *Catal. Today*, v. 184, p. 8– 19, 2012.

DI MONTE, R.; FORNASIERO, P.; KAŠPAR, J.; RUMORI, P.; GUBITOSA, G.; GRAZIANI, M. Pd/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂/Al₂O₃ as advanced materials for three-way catalysts Part 1. Catalyst characterisation, thermal stability and catalytic activity in the reduction of NO by CO. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 24, p.157–167, 2000.

DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G.; CHIESA, M.; GIAMELLO, E.; ABBET, A.; HEIZ, U. NO Monomers on MgO Powders and Thin Films. *J. Phys. Chem. B*, v. 106, p. 1637–1645, 2002.

EISENBERG, R. M.; CAROL D. Coordination chemistry of nitric oxide. *Accounts of Chemical Research*, v.8, n. 1, p. 26-34, 1975.

FALLY, F.; PERRICHON, V.; VIDAL, H.; KASPAR, J.; BLANCO, G.; PINTADO, J. M.; BERNAL, S.; COLON, G.; DATURI, M.; LAVALLEY, J. C. Modification of the oxygen storage capacity of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides after redox cycling aging. *Catal. Today*, v. 59, p. 373–386, 2000.

FARIAS, A.M.D. ; NGUYEN-THANH, D.; FRAGA, M.A. Discussing the use of modified ceria as support for Pt catalysts on water–gas shift reaction. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 93, p. 250–258, 2010.

FERNANDES, D. M. *Estudo da influência da temperatura na desativação de catalisadores automotivos comerciais*. 2007. 155 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – PPGEQ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

_____; SCOFIELD, C.F.; NETOB, A.A.; CARDOSO, M.J.B.; ZOTIN, F.M.Z. Thermal deactivation of Pt/Rh commercial automotive catalysts. *Chem. Eng. J.*, v. 160, p. 85–92, 2010.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise heterogênea*. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FORNASIERO, P.; RAO, G. R.; KASPAR, J.; ERARIO, F.L.; GRAZIANI, M. Reduction of NO by CO over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts. *J. Catal.* v. 175, p. 269-279, 1998.

FORNASIERO, P.; KASPAR, J.; MONTINI, T.; GRAZIANI, M.; DAL SANTO, V.; PSARO, R.; RECCHIA, S. Interaction of molecular hydrogen with three-way catalyst model of Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂/Al₂O₃ type. *J. Molec. Catal. A: Chem.*, v. 204-205, p. 683-691, 2003.

FORZATTI, P.; LIETTI, L.; NOVA, I.; MORANDI, S.; PRINETTO, F.; GHIOTTI, G. Reaction pathway of the reduction by CO under dry conditions of NO_x species stored onto Pt-Ba/Al₂O₃ lean NO_x trap catalysts. *J. Catal.*, v. 274, n. 2, p. 163-175, 2010.

FRIDELL, E.; SKOGLUNDH, M.; WESTERBERG, B.; JOHANSSON, S.; SMEDLER, G. NO_x Storage in Barium-Containing Catalysts. *J. of Catal.*, v. 183, n. 2, p. 196-209, 1999.

GADALLA, A. M. Kinetics of dissociation of hydrated cerium (III) sulfate, nitrate and oxalate in air. *Thermochimica Acta*, v. 95, p. 179-200, 1985.

GALVITA, V.; RIIKO-STRUCKMANN, L. K.; SUNDMACHER, K. The CO adsorption on a Fe₂O₃ Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalyst studied by TPD, isotope exchange and FTIR spectroscopy. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 283, p. 43-51, 2008.

GRAHAM, L. A.; BELISLE, S. L.; RIEGER, P. Nitrous oxide emissions from light duty vehicles. *Atm. Environ.*, v. 43, p. 2031-2044, 2009.

GRANGER, P. DACQUIN, J. P. DHAINAUT, F. DUJARDIN, C. The formation of N₂O during NO_x conversion: fundamental approach and practical developments. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 171, p. 291-324, 2007.

_____; LECLERCQ, G. Reduction of N₂O by CO over Ceria-Modified Three-Way Pt-Rh Catalysts: Kinetic Aspects. *J. Phys. Chem. C*, v. 111, n. 27, p. 9905-9913, 2007.

HANEDA, M.; SHINODA, K.; NAGANE, A.; HOUSHITO, O.; TAKAGI, H.; NAKAHARA, Y.; HIROE, K.; FUJITANI, T.; HAMADA, H. Catalytic performance of rhodium supported on ceria-zirconia mixed oxides for reduction of NO by propene. *J. Catal.*, v. 259, n. 2, p. 223-231, 2008.

HARMSSEN, J.; HOEBINK, J.; SCHOUTEN, J. NO reduction by CO automotive exhaust gas catalysts in the presence of the presence of O₂. *Catalysis letters*, v. 71, p. 1-2, 2001.

HECKER, W. C.; BELL, A. T. Infrared observations on Rh-NCO and Si-NCO species formed during the reduction of NO by CO over silica-supported rhodium. *J. Catal.*, v. 85, p. 389-397, 1984.

HIGASHIMOTO, S.; COSTENTIN, G.; MORIN, B.; CHE, M. An EPR study of physis- and chemisorption of NO on MgO: Effect of outgassing temperature and nature of surface sites. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 84, p. 58-64, 2008.

HIROMICHI, A. TOMINAGA, H. An Infrared Study of Nitric Oxide Adsorbed on Rhodium-Alumina Catalyst. *J. of Catal.*, v. 43, p. 131-142, 1976.

HORI, C. E. ; PERMANA, H. ;SIMON NG, K. Y. ; BRENNER, A. ; MORE, K. ; RAHMOELLER, K. M. ; BELTON, D. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 16, p. 105-117, 1998.

HUAI, T.; DURBIN, T. D.; MILLER, J. W.; NORBECK, J. M. Estimates of the emission rates of nitrous oxide from light-duty vehicles using different chassis dynamometer test cycles. *Atm. Environ.*, v. 38, p. 6621–6629, 2004.

HYDE, E.; RUDHAM, R. Infrared Study of the Interactions between NO and CO on Rh/Al₂O₃ Catalysts. *J. Chem. Soc.*, v. 80, p. 531-541, 1984.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE – INEA. *Relatório anual de qualidade do ar*. Rio de Janeiro: INEA, 2009. 108 p. 2009. Relatório técnico. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/downloads/relatorios/qualidade_ar_2009.pdf>. Acesso em: 26/07/2010.

IBRAHIM, R; LWIN, Y. Adsorbents derived from Mg-Al hidrotalcite-like compounds for high-temperature hydrogen storage. *J. of Appl. Sci.*, v. 10, n. 12, p. 1128-1133, 2010.

JANSSEN, F. J. J. G.; SANTEM, R. A. V. *Environ. Catal.* 1. ed. Londres: Imperial College Press, 1999.

JIA-PING, L. ZHANG-HUAI, S. Thermal decomposition and their non-isothermal kinetics parameters of carbonate, oxalate and nitrate of cerium. *Journal of Yantai University*, v. 02, 2006.

KARELOVIC, A; RUIZ, P. CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/Al₂O₃ catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 113– 114, p. 237– 249, 2012.

KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. *Catal. Today*, v. 50, p. 285-298, 1999.

_____; DE LEITENBURG, C.; FORNASIERO, P.; TROVARELLI, A.; GRAZIANI, M. NO Reduction by CO over Rh/Al₂O₃. Effects of Rhodium Dispersion on the Catalytic Properties. *J. of Catal.*, v. 146, p. 136-143, 1994.

KEISKI, R.L.; HARKONEN, M.; LAHTI, A.; MAUNULA, T.; SAVIMAKI, A.; SLOTTE, T. An infrared study of CO and NO adsorption on Pt, Rh, Pd 3-way catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 96, p. 85-96, 1995.

KELLOGG G. L. Oxide formation and reduction on rhodium surfaces. *Surf. Sci.*, v. 171, p. 359-376, 1986.

- KENEVEY, K.; VALDIVIESO, F.; SOUSTELLE, M. Thermal stability of Pd or Pt loaded $\text{Ce}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ catalyst materials under oxidizing conditions. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 29, p. 93–101, 2001.
- KIM, S. S.; LEE, S. J.; HONG, S. C. Effect of CeO_2 addition to $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst on N_2O decomposition. *Chem. Eng. J.*, v. 169, p. 173–179, 2011.
- KOBYLINSKI, T. P.; TAYLOR, B. W. The Catalytic Chemistry of Nitric Oxide II. Reduction of Nitric Oxide Over Noble Metal Catalysts. *J of Catal.*, v. 33, p. 376384, 1974.
- KOČÍ, P.; NEVORAL, V.; ZÁHRUBSKÝ, M.; KUBÍČEK, M.; MAREK, M. Nonlinear dynamics of automobile exhaust gas converters: the role of nonstationary kinetics. *Chem. Eng. Sci.*, v. 59, p. 5597-5605, 2004. Disponível em: <http://www.phy.bme.hu/deps/chem_ph/Etc/Reactor2003/Koci.pdf>. Acesso em 03 de agosto de 2010.
- KONDARIDES, D. I.; CHAFIK, T.; VERYKIOS, X. E. Catalytic Reduction of NO by CO over Rhodium Catalysts 2. Effect of Oxygen on the Nature, Population, and Reactivity of Surface Species Formed under Reaction Conditions. *J. of Catal.*, v. 191, p. 147–164, 2000.
- KUNDAKOVIC, L. J.; MULLINS, D. R.; OVERBURY, S. H. Adsorption and reaction of H_2O and CO on oxidized and reduced $\text{Rh}/\text{CeO}_x(111)$ surfaces. *Surface Science*, v. 457, p. 51–62, 2000.
- KUNIMORI, K.; UCHIJIMA, T. Percentage exposed of supported Pt, Pd and Rh catalysts studied by gas adsorption, tpr and tem methods. *Appl. Catal.*, v. 4, n. 1, p. 67-81, 1982.
- LABHSETWAR, N.; DHAKAD, M.; BINIWALE, R.; MITSUHASHI, T.; HANEDA, H.; REDDY, P.S.S.; BAKARDJIEVA, S.; SUBRT, J.; KUMAR, S.; KUMAR, V.; SAIPRASAD, P.; RAYALU, S. Metal exchanged zeolites for catalytic decomposition of N_2O . *Catal. Today*, v. 141, p. 205–210, 2009.
- LAMBROU, P.S.; COSTA, C. N.; CHRISTOU, S.Y. ; EFSTATHIOU, A.M. Dynamics of oxygen storage and release on commercial aged Pd-Rh three-way catalysts and their characterization by transient experiments. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 54, p. 237–250, 2004.
- LARSSON, R. On the catalytic decomposition of nitrous oxide over metal oxides. *Catal. Today*, v. 4, p. 235-251, 1989.
- LEE, J. D. *Química Inorgânica*. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1999.
- LEONT'EV, A. V.; FOMICHEVA, O. A.; PROSKURNINA, M. V.; ZEFIROV, N. S. Modern chemistry of nitrous oxide. *Russian Chemical Reviews*, v. 70, n. 2, p. 91-104, 2001.
- LITTLE, L.H. *Infrared Spectra of Adsorbed Species*. 1. ed. London: Academic Press, 1966.
- LUO, T.; VOHS, J. M.; GORTE, R. J. An Examination of Sulfur Poisoning on Pd/Ceria Catalysts. *J. of Catal.*, v. 210, p. 397–404, 2002.
- MANTRI, D.; AGHALAYAM, P. Detailed surface reaction mechanism for reduction of NO by CO. *Catal. Today* 2007, v. 119, n. 1-4, p. 88-93, 2007.

MIYAZAKI, E. Chemisorption of Diatomic Molecules (H₂, N₂, CO) on Transition d-Metals. *J. of Catal.*, v. 65, p. 84-94, 1980.

MARTINO, P.; CHIESA, M.; PAGANINI, M. C.; GIAMELLO, E. Coadsorption of NO and H₂ at the surface of MgO monitored by EPR spectroscopy. Towards a site specific discrimination of polycrystalline oxide surfaces. *Surf. Sci.*, v. 527, p. 80–88, 2003.

MASUI, T.; OZAKI, T.; MACHIDA, K. Preparation of ceria–zirconia sub-catalysts for automotive exhaust cleaning. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 303–304, p. 49–55, 2000.

NAGAI, Y.; YAMAMOTOB, T.; TANAKA, T.; YOSHIDA, S.; NONAKAA, T.; OKAMOTOA, T.; SUDA, A.; SUGIURA, M. X-ray absorption fine structure analysis of local structure of CeO₂–ZrO₂ mixed oxides with the same composition ratio (Ce/Zr = 1). *Catal. Today*, v. 74, p. 225–234, 2002.

NAKATSUJI, T.; YASUKAWA, R.; TABATA, K.; UEDA, K.; NIWA, M. A highly durable catalytic NO_x reduction in the presence of SO_x using periodic two steps, an operation in oxidizing conditions and a relatively short operation in reducing conditions. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 21, p. 121–131, 1999.

NELSON, A. E.; YIP, J.; SCHULZ, K. H. Effects of SO₂/redox exposure on the microstructure of cerium–zirconium mixed metal oxides. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 30, p. 375-387, 2001.

NEWTON, M. A. ; DENT, A. J. ; FIDDY, S. G. ; JYOTI, B. ; EVANS, J. Identification of the surface species responsible for N₂O formation from the chemisorption of NO on Rh/alumina. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9 (2), p. 246-249, 2007.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY –NIST. Livro de química na web. Disponível em: < <http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 16/07/2014.

ODAKA, M.; KOIKE, N.; SUZUKI, H. Influence of catalyst deactivation on N₂O emissions from automobiles. *Chemosphere – Global Change Science*, v. 2, p. 413-423, 2000.

OI, J.; OBUCHI, A.; BAMWENDA, G. R.; OGATA, A.; YAGITA, H.; KUSHIYAMA, S.; MIZUNO, K. Decomposition of nitrous oxide over supported rhodium catalysts and dependency on feed gas composition. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 12, p. 277-286, 1997.

PALOMARES, A. E. ; LOPEZ-NIETO, J. M. ; LAZARO, F. J. ; LOPEZ, A. ; CORMA, A. Reactivity in the removal of SO₂ and NO_x on Co/Mg/Al mixed oxides derived from hydrotalcites. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 20, p. 257-266, 1999.

_____ ; UZCATEGUI, A.; CORMA, A. NO_x storage/reduction catalysts based in cobalt/copper hydrotalcites. *Catal. Today*, v. 137, p. 261–266, 2008.

PARRES-ESCLAPEZ, S.; SUCH-BASAÑEZ, I.; ILLÁN-GÓMEZ, M. J.; SALINAS-MARTÍNEZ, C.; BUENO-LÓPEZ, L. A. Study by isotopic gases and in situ spectroscopies (DRIFTS, XPS and Raman) of the N₂O decomposition mechanism on Rh/CeO₂ and Rh/gama-Al₂O₃ catalysts *J. of Catal.*, v. 276, p. 390–401, 2010.

PEREIRA, I. S. *Remoção de SOx e NOx nas unidades de FCC: Uso de aditivos a base de espinélios de cobre e manganês*. 2009. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

PICCOLO, L. HENRY, C. R. Molecular beam study of the adsorption and dissociation of NO on Pd clusters supported on MgO(100). *Surf. Sci.*, v. 452, p. 198–206, 2000.

POLATO, C. M. S. *Avaliação do desempenho de óxidos mistos derivados de compostos tipo hidrotalcita na remoção catalítica de SOx*. 2005. 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

RABINOWITZ, H. N.; TAUSTER, S. J.; HECK, R. M. The effects of sulfur & ceria on the activity of automotive Pd/Rh catalyst. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 212, p. 215–222, 2001.

RANGEL, M. C.; CARVALHO, M. F. A. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. *Química nova*, v. 26, p. 265-277, 2003.

RAO, G. R. P.; Fornasiero, P.; Di Monte, R.; Kašpar, J.; Vlaic, G.; Balducci, G.; Meriani, S.; Gubitosa, G.; Cremona, A.; Grazianiy, M. Reduction of NO over Partially Reduced Metal Loaded CeO₂–ZrO₂ Solid Solutions. *J. of Catal.*, v. 162, p. 1–9, 1996.

RAVISHANKARA, A. R.; DANIEL, J. S.; PORTMANN, R. W. Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century. *Science*, v. 32, n. 5949, p. 123 – 125, 2009.

RIBEIRO, D. G. *Estudo da desativação hidrotérmica de catalisadores automotivos comerciais*. 2013. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – PPGEQ, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

RODRIGUEZ, J. A.; JIRSAK, T.; KIM, J.; LARESE, J. Z.; MAITI, A. Interaction of NO and NO₂ with MgO (1 0 0): photoemission and density-functional studies. *Chemical Physics Letters*, v. 330, p. 475-483, 2000.

ROGEMOND, E.; PERRICHON, V.; PRIMET, M.; CHEVRIER, M.; GAUTHIER, C.; MATHIS, F.; FRETAY, R. Evolution of the ceria surface area of Pt/Rh ceria-alumina catalysts submitted to hydrothermal aging at 1273 K. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 156, p. 253-265, 1997.

RONCOLATTO, R. E. *Redução de emissões gasosas em FCC usando aditivos ao catalisador*. 2007. 239 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2007.

ROY, S.; BAIKER, A. NO_x Storage-Reduction Catalysis: From Mechanism and Materials Properties to Storage-Reduction Performance. *Chemical Reviews*, v. 109, p. 4054–4091, 2009.

_____; HEDGE, M.S.; MADRAS, G. Catalysis for NO_x abatement. *Applied Energy*, v. 86, p. 2283-2297, 2009.

SAMPIERI, A.; FETTER, G.; VILLAFUERTE-CASTREJON, M. E.; TEJEDA-CRUZ, A.; BEILSTEIN, P. B. Twofold role of calcined hydrotalcites in the degradation of methyl parathion pesticide. *J. Nanotechnol.*, v. 2, p. 99–103, 2011.

SAWYER, R.F.; HARLEY, R. A.; CADLE, S. H.; NORBECK, J. M.; SLOTT, R.; BRAVO, H. A. Mobile sources critical review: 1998 NARSTO assessment. *Atm. Environ.*, v. 34, p. 2161-2181, 2000.

SKALSKA, K.; MILLER, J. S.; LEDAKOWICZ, S. Trends in NO_x abatement: A review. *Science of the Total Environment*, Wolczanska, v. 408, p. 3976–3989, 2010.

SKOGLUNDH, M.; LJUNGQVIST, A.; PETERSSON, M.; FRIDELL, E.; CRUISE, N.; AUGUSTSSON, O.; JOBSON, E. SO₂ promoted oxidation of ethyl acetate, ethanol and propane. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 30, p. 315-328, 2001.

SHREEVE, R. N.; BRINK, J. A. *Indústria de Processos Químicos*. 4. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1997.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. *Inorganic Chemistry*. 3 ed. Oxford: Oxford University Press, 1999.

SILVA, D. C. D. da. *Estudo da desativação térmica de catalisadores à base de óxidos mistos de cério e zircônio*. 2009. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – PPGEQ, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

_____. O efeito da desativação térmica nas propriedades oxirredutoras e na atividade catalítica de catalisadores CZ e Pd-CZ. *Quim. Nova*, v. 35, n. 2, p. 291-296, 2012.

SILVEIRA, C.; MUNIZ, F. C.; ROSSI, P. M.; SCOMPARIM, T. M. *Emissões atmosféricas de óxidos de nitrogênio em refinarias de petróleo*. 2006. 69 f. Monografia (Curso de Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro e Universidade Petrobras, Rio de Janeiro, 2006.

SILVEIRA, E. B. Redução de NO_x com etanol sobre catalisadores suportados em óxido misto. 2011. 98f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

SNIS, A.; MIETTINEN, H. Catalytic Decomposition of N₂O on CaO and MgO: Experiments and ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem. B*, v. 102, p. 2555-2561, 1998.

STERNER, T.; TURNHEIM, B. Innovation and diffusion of environmental technology: Industrial NO_x abatement in Sweden under refunded emission payments. *Ecological Economic*, v. 68, p. 2996–3006, 2009.

SRINIVAS, G.; CHUANG, S. S. C.; DEBNATH, S. An *in situ* infrared study of the reactivity of adsorbed NO and CO on Rh catalysts. *J. of Catal.* V. 148, p. 748-758, 1994.

SCHWARTZ, J.M.; SCHIMIDT, L.D. Reactivity and microstructure of Rh and Rh-Ce in NO + CO. *J. of Catal.*, v. 148, p. 22-29, 1994.

TEIXEIRA, Z.; VASCONCELLOS, S. P.; KOIKE, L.; DIAS, G. H. M. Experimentação em química de compostos organometálicos: preparação do cloreto de dicarbonilciclopentadienilferro (II). *Quim. Nova*, v. 30, n. 2, p. 494-496, 2007.

TIAN, Z.; DEWAELE, O.; MARIN, G. B. The state of Rh during the partial oxidation of methane into synthesis gas. *Catalysis Letters*, v. 57, p. 9-17, 1999.

TROVARELLI, A.; BOARO, M.; ROCCHINI, E.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts. *J. of Alloys and Comp.*, v. 323-324, p. 584-591, 2001.

_____. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v. 38, p. 439, 1996.

VELASCO, J., ENTRENA, J., MARCOS, J., ORTIZ, J., ORTIZ, M. Preparation, activity and durability of promoted platinum catalysts for automotive exhaust control. *Applied catalysis B: Environmental*, v. 3, p. 191-204, 1994.

WANG, X.; SPIVEY, J. J.; LAMB, H. H. NO decomposition over a Pd/MgO catalyst prepared from [Pd(acac)₂]. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 56, p. 261-268, 2005.

WANG, Y.; ZHU, A.; ZHANG, Y.; AU, C. T. Xuefeng Yang, Chuan Shi. Catalytic reduction of NO by CO over NiO/CeO₂ catalyst in stoichiometric NO/CO and NO/CO/O₂ reaction. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 81, p. 141-149, 2008.

WENG, W.; PEI, X.; LI, J.; LUO, C.; LIU, Y. LIN, H.; HUANG, C.; WAN, H. Effects of calcination temperatures on the catalytic performance of Rh/Al₂O₃ for methane partial oxidation to synthesis gas. *Catal. Today*, v. 117, p. 53-61, 2006.

WIJNJA, H.; SCHULTHESS, C. P. A TR-FTIR and DRIFT spectroscopy of carbonate species at the aged g-Al₂O₃: water interface. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 55, p. 861-872, 1999.

YANG, Z.; WOO, T. K.; HERMANSSON, K. Effects of Zr doping on stoichiometric and reduced ceria: A first-principles study. *The Journal of Chemical Physics*, v. 124, p. 224704, 2006.

YASHIMA, M.; ARASHI, H.; KAKIHAMA, M.; YOSHIMURA, M. Raman Scattering Study of Cubic-Tetragonal Phase Transition in Zr_{1-x}CeO₂ Solid Solution. *Journal of American Ceramic Society*, v. 77, p. 1067-1071, 1994.

YU, J. J.; CHENG, J.; MA, C. Y.; WANG, H. L.; LI, L. D.; HAO, Z. P.; XU, Z. P. NO_x decomposition, storage and reduction over novel mixed oxide catalysts derived from hydrotalcite-like compounds. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 333, p. 423-430, 2009.

YUZAKI, K.; YARIMIZU, T.; AOYAGI, K.; ITO, S.; KUNIMORI, K. Catalytic decomposition of N₂O over supported Rh catalysts: effects of supports and Rh dispersion. *Catal. Today*, v. 45, p. 129-134, 1998.

ZHANG, G.; TANAKA, T.; YAMAGUCHI, T.; HATTORI, H.; TANABE, K. An ESR Study of Surface Properties of MgO and Metal-Ion-Modified MgO. *J. Phys. Chem.*, v. 94, p. 506-508, 1990.

ZHIMING, L.; JIMING, H.; LIXIN, F.; JUNHUA, L.; XIANGYU, C. Advances in catalytic removal of NO_x under lean-burn conditions. *Chinese Science Bulletin*, v. 49, n. 21, p. 2231-2241, 2004.