Carlos Henrique Conte

**Utilização de catalisadores de Cobre e Cobalto suportados em
CeO₂, TiO₂ e matrizes de CeO₂-TiO₂, para redução de NO
com CO na ausência ou presença de O₂**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade
de São Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências (Físico-Química)

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

São Carlos

2007

AGRADECIMENTOS

À professora Elisabete Moreira Assaf, pela orientação, ensinamento, incentivo e, principalmente, pela amizade dedicada durante todo o trabalho de mestrado. Ao professor Mansur Assaf pelo auxílio e oportunidade de desenvolver trabalhos no Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

Ao professor Ricardo Zanata e ao DEQ/UFSCar

À Cecília pelo apoio no laboratório.

Ao Jorge e Eurico por todo companheirismo, amizade, apoio e papos filosóficos.

À Alessandra por estar sempre me apoiando e ajudando durante o trabalho na linha.

À Lidianne e Thaísa pela amizade.

À minha noiva por toda paciência e incentivo.

Aos meus pais e minha irmã que sempre estiveram ao meu lado e, principalmente, meu irmão que sempre foi muito especial para mim.

À Deus por toda esta oportunidade.

À CAPES pela bolsa concedida.

À todos vocês muito obrigado

Índice

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS.....	IV
RESUMO.....	V
ABSTRACT.....	VI
INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Poluição Atmosférica.....	3
2.1.1. Óxidos de nitrogênio.....	5
2.1.1.1. A termodinâmica dos óxidos de nitrogênio.....	7
2.1.2. Monóxido de carbono.....	11
2.2. Catalisadores.....	11
2.2.1. Catalisador automotivo comercial.....	12
2.2.2. Reações catalíticas que ocorrem no sistema de exaustão.....	14
2.3. Abatimento dos óxidos de nitrogênio.....	16
2.3.1. Redução catalítica seletiva de NO com amônia.....	17
2.3.2. Redução seletiva de NO com hidrocarbonetos.....	19
2.3.3. Redução seletiva de NO na presença de CO e/ou H ₂	19
2.3.3.1. Reações de redução de NO com CO em excesso de O ₂	20
2.3.4. Decomposição direta de NO.....	22
2.4. Catalisadores baseados em cobalto.....	22
2.5. Catalisadores baseados em cobre.....	25
2.6. Catalisadores suportados em TiO ₂	28
2.7. Catalisadores suportados em CeO ₂	30
2.8. Matrizes de CeO ₂ -TiO ₂	32

3. OBJETIVOS.....	33
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	33
4.1. Método de preparação dos catalisadores.....	34
4.1.1. Preparação dos catalisadores de cobre e cobalto suportados em CeO ₂ e TiO ₂	34
4.1.2. Preparação dos catalisadores de cobre e cobalto suportados em matrizes de CeO ₂ -TiO ₂	35
4.2. Caracterização dos catalisadores.....	36
4.2.1. Difração de Raios-X (DRX).....	36
4.2.2. Redução à Temperatura Programada (RTP).....	38
4.2.3. Área superficial específica (método B.E.T.).....	39
4.2.4. Espectroscopia Raman.....	40
4.2.5. Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	42
4.2.6. Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-vis-NIR)	44
4.3. Ensaios Catalíticos.....	46
4.3.1. Cálculo da Conversão.....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
5.1. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).....	48
5.2. Área superficial específica (método B.E.T.).....	49
5.3. Difração por Raios X (DRX).....	50
5.4. Espectroscopia por espalhamento Raman.....	55
5.5. Espectroscopia na região do ultra-violeta e do visível (UV-VIS-NIR).....	59

5.6. Redução à temperatura programada (RTP).....	62
5.7. Ensaaios catalíticos.....	69
5.7.1. Reação de redução de NO com CO.....	69
5.7.1.1. Catalisadores de cobre.....	69
5.7.1.2. Catalisadores de cobalto.....	74
5.7.1.3. Comparação cobre-cobalto.....	77
5.7.2. Reações de redução de NO com CO na presença de oxigênio.....	78
5.7.2.1. Catalisadores de cobre.....	78
5.7.2.2. Catalisadores de cobalto.....	81
5.7.2.3. Comparação cobre-cobalto.....	82
6. CONCLUSÕES.....	83
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
APÊNDICE A: Cálculo da percentagem das fases anatásio e rutila no suporte TiO ₂	97
APÊNDICE B: Cálculo do tamanho das partículas dos catalisadores de cobalto.....	98
APÊNDICE C: Composição mássica (%) elementar no catalisador.....	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Atmosfera sem e com “smog fotoquímico”	7
Figura 2: Constante de equilíbrio de algumas reações em função da temperatura.....	8
Figura 3: Modelo do primeiro conversor automotivo de três vias.....	13
Figura 4: Representação interna do conversor catalítico atual e seu funcionamento.....	14
Figura 5: Emissões de um motor à gasolina em função da razão ar/combustível.....	21
Figura 6: Estrutura do Co_3O_4	23
Figura 7: Estrutura das fases cristalinas da anatásio e rutila.....	28
Figura 8: Defeitos reativos na superfície da céria.....	31
Figura 9: Esquema da linha para a realização dos ensaios catalíticos.....	47
Figura 10: Difrátogramas dos suportes a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2	52
Figura 11: Difrátogramas dos catalisadores de cobre suportados em TiO_2 , CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (1%, 10%, 20% e 50% de CeO_2).....	53
Figura 12: Difrátogramas dos catalisadores de cobalto suportados em TiO_2 , CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (1%, 10%, 20% e 50% de CeO_2).....	54
Figura 13: Espectro Raman dos suportes a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2	56
Figura 14: Espectro Raman dos catalisadores de cobre suportados em a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2	57
Figura 15: Espectro Raman dos catalisadores de cobalto suportados em a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2	58

Figura 16: Espectro de UV-VIS-NIR para os suportes a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2	60
Figura 17: Espectro de UV-VIS-NIR para os catalisadores de cobre suportados em a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2	61
Figura 18: Espectro de UV-VIS-NIR para os catalisadores de cobalto suportados em a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2	62
Figura 19: Curvas de redução a temperatura programada dos suportes a) CeO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$ e e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$	63
Figura 20: Curvas de redução à temperatura programada dos catalisadores de cobre suportados em a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2	66
Figura 21: Curvas de redução à temperatura programada dos catalisadores de cobalto suportados em a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2	66
Figura 22: Perfil de RTP para o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ deconvoluído.....	67
Figura 23: Conversão do NO e CO em função do tempo de reação, para uma temperatura de 300°C, sobre o catalisador CuO/CeO_2	69
Figura 24: Conversão do NO e CO em função do tempo de reação, para uma temperatura de 400°C, sobre o catalisador CuO/CeO_2	70

Figura 25: Conversão do NO e CO em função do tempo de reação, para uma temperatura de 500°C, sobre o catalisador CuO/CeO ₂	70
Figura 26: Seletividade para N ₂ para os catalisadores CuO/CeO ₂ em reações à 300, 400 e 500°C.....	71
Figura 27: Conversão do NO e do CO para o catalisador CuO/TiO ₂ em função do tempo de reação.....	72
Figura 28: Conversão do NO e do CO para os catalisadores de cobre suportados em matriz CeO ₂ -TiO ₂ variando a quantidade de céria em 50, 20, 10 e 1%.....	73
Figura 29: Conversão do NO e do CO para os catalisadores de cobalto em função do tempo de reação.....	76
Figura 30: Comparação da conversão catalítica NO e CO dos catalisadores de cobre e cobalto.....	77
Figura 31: Conversão do NO e do CO para os catalisadores de cobre em função do tempo de reação.....	80
Figura 32: Conversão do NO e do CO para os catalisadores de cobalto em função do tempo de reação.....	81
Figura 33: Comparação da conversão catalítica do NO e CO dos catalisadores de cobre e cobalto.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Constituintes gasosos da atmosfera.....	4
Tabela 2: Fontes e efeitos dos principais poluentes na atmosfera.....	4
Tabela 3: Evolução dos parâmetros termodinâmicos.....	9
Tabela 4: Energia livre de Gibbs para reações de NO com vários agentes redutores.....	10
Tabela 5: Energia livre de Gibbs para transformação do NO em N ₂ O.....	10
Tabela 6: Média percentual dos elementos investigados por EDX.....	49
Tabela 7: Área superficial dos suportes.....	50
Tabela 8: Tamanho médio das partículas.....	54
Tabela 9: Composição mássica (%) dos elementos obtidos pela análise pontual de EDX.....	99

RESUMO

A redução da emissão de compostos nitrogenados tem sido um dos grandes desafios da área de proteção ambiental e o tratamento catalítico pode reduzir significativamente tal emissão. Neste caminho, têm sido testadas várias categorias de catalisadores. Considerando-se o potencial de utilização de catalisadores de cobre e de cobalto nos processos de abatimento de compostos nitrogenados, bem como a necessidade de exploração dos efeitos gerados pelos suportes de óxido de cério e óxido de titânio, este trabalho teve como objetivos a preparação e a caracterização dos sistemas catalíticos CuO e Co₃O₄ suportados em TiO₂, CeO₂ e CeO₂-TiO₂ (1%, 10%, 20% e 50% de CeO₂), para aplicação no processo de redução de NO com CO na presença e ausência de O₂. Os catalisadores foram obtidos a partir do método de impregnação. Na caracterização das amostras foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada com H₂ (RTP-H₂), espectroscopia Raman, espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX), fisissorção de nitrogênio e espectroscopia UV-visível próxima a região do infra-vermelho (UV-VIS-NIR). Os resultados da caracterização mostraram que os catalisadores apresentam fases de CuO altamente dispersas, bem como formando cristalitos com os suportes. Mostraram, também, que o cobalto está sobre a forma oxidada Co₃O₄. As reações de redução de NO com CO mostraram que os catalisadores de cobre são mais ativos para estas reações e a adição do suporte CeO₂ em TiO₂ aumenta significativamente esta atividade. A adição de O₂ na reação diminuiu a atividade frente à reação de redução de NO, isso porque o oxigênio é adsorvido sobre a superfície do catalisador, diminuindo sua atividade.

ABSTRACT

The reduction of the nitrogen composites emissions has been one of the great challenges of the ambient protection area and the catalytic treatment can reduce significantly such emissions. In this way, it has been tested some categories of catalysts. Considering the potential of use of copper and cobalt catalysts in the processes of nitrogen composites discouragement, as well as the necessity of exploration of the effect generated for CeO_2 and TiO_2 supported, this work had as objective the preparation and the characterization of the catalytic systems supported CuO and Co_3O_4 in TiO_2 , CeO_2 and $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (1%, 10%, 20% and 50% of CeO_2), for application in the reduction process of NO with CO in presence and absence of O_2 . The catalysts had been gotten from the impregnation method. In the characterization of the samples the techniques that had been used was: X-ray diffraction had been used, temperature programmed reduction, Raman spectroscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, nitrogen physisorption and UV-visible spectroscopy next the region to the infra-red ray (UV-VIS-NIR). The results of the characterization had shown that the catalysts present highly dispersed phases of CuO , as well as cristallits. And, that cobalto meets under the form Co_3O_4 . The reactions of reduction of NO with CO had shown that the copper catalysts are more active than the cobalto and the addition of the CeO_2 support in TiO_2 increases significantly this activity. The addition of O_2 in the reaction diminished the activity front to the reaction of reduction of NO , just because the oxygen is adsorbed on the surface of the catalysts, diminishing its activity

1. INTRODUÇÃO

A poluição do ar tem sido um tema extensivamente pesquisado nas últimas décadas e sua redução é um fator de grande importância na busca da preservação do meio ambiente e na implementação de um desenvolvimento sustentável, pois seus efeitos afetam de diversas formas a saúde humana, os ecossistemas e os materiais (CETESB, 2001).

As principais fontes naturais de poluição do ar são as tempestades de poeira, incêndios florestais e atividades vulcânicas, enquanto que as não naturais incluem os veículos automotores, processos industriais, queima de resíduos, movimentação e estocagem de combustível (devido à evaporação) etc. Dentre estas, os automóveis são os maiores responsáveis pela poluição do ar. Isto porque, em teoria, os hidrocarbonetos constituintes da gasolina queimam completamente nos motores, produzindo gás carbônico (CO_2) e água (H_2O), porém, geralmente, esta queima é incompleta e, neste caso, são emitidos para a atmosfera hidrocarbonetos não oxidados (não queimados) (C_xH_y), juntamente com monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO_2), provenientes da oxidação parcial dos hidrocarbonetos e da queima das impurezas presentes na gasolina.

Dentre os poluentes atmosféricos pode-se considerar os óxidos de nitrogênio os mais prejudiciais. Os óxidos de nitrogênio (NO_x) representam basicamente os NO , N_2O e NO_2 . O NO é um gás que, diretamente, não causa problemas à saúde, mas na presença de hidrocarbonetos (HC) não queimados e de luz sofre reações fotoquímicas, provocando o surgimento de poluentes secundários, tais como ozônio, nitratos orgânicos e outros óxidos de nitrogênio altamente prejudiciais a saúde humana (ARMOR, 1992).

Em 1959, na Califórnia, foi criada uma das primeiras medidas para minimizar a emissão de poluentes na atmosfera, a qual limitava a emissão de monóxido de carbono (CO) e

hidrocarbonetos (HC). O rigor desta medida vem aumentando, reduzindo estes limites e acrescentando substâncias consideradas perigosas à saúde humana e ao meio ambiente.

No Brasil, para minimizar tais emissões, desde a década de 70, a CETESB-Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, desenvolveu um programa de controle da poluição, monitorando a qualidade do ar na região metropolitana de São Paulo e em algumas cidades do interior e, em 1986, foi criado o PROCONVE-Programa de Controle da Poluição por Veículos Automotores.

A redução de compostos nitrogenados tem sido um dos grandes desafios da área de proteção ambiental e o tratamento catalítico pode reduzir significativamente tais emissões. A catálise é uma área da ciência e tecnologia que apresenta possíveis soluções reais a muitos problemas ambientais. O mundo gasta anualmente cerca de nove bilhões de dólares em catalisadores e aproximadamente um terço desse valor é aplicado em catálise para o meio ambiente. A catálise ambiental apresenta grandes expectativas de crescimento, que conjugam desafios tecnológicos e benefícios econômicos, levando a possibilidade de avanços científicos e de alto impacto industrial. Quatro caminhos podem ser seguidos para reduzir as emissões de NO: redução catalítica seletiva (RCS) de NO com amônia, redução catalítica seletiva de NO na presença de CO e/ou H₂, redução catalítica seletiva de NO com hidrocarbonetos e decomposição direta de NO (PÂRVALESCU *et al.*, 1998).

Os catalisadores usados em veículos automotivos têm como fase ativa metais nobres como: ródio (Rh), platina (Pt) e paládio (Pd). Estes, por sua vez, são metais raros e de custo elevado, tornando o catalisador automotivo caro e, muitas vezes, os proprietários de veículos preferem retirá-los a substituírem por um novo, como medida de economia.

Assim, a procura por catalisadores que tenham a mesma atividade dos metais nobres para a catálise dos gases de exaustão automotiva, mas que sejam mais baratos ao consumidor, vem aumentando a cada ano.

Um bom catalisador automotivo deve ter habilidade para reduzir seletivamente o NO para N₂, na presença de H₂, sem produzir amônia. Deve ser ativo na presença de enxofre, oxigênio e água, também presentes no gás de exaustão automotivo.

Dentre os novos metais estudados, tem-se dado uma atenção especial ao cobre na forma de óxido, sendo o cobre ativo para esta reação no estado de oxidação +2 (CENTI *et al.*, 1995), e ao cobalto, na forma Co₃O₄, devido à sua elevada atividade em reações de decomposição direta de NO. O óxido de cobalto foi considerado mais ativo do que os óxidos de cobre, zircônio, níquel e ferro (PÂRVALESCU *et al.*, 1998). Em relação aos suportes, céria e titânia vêm sendo utilizados, em virtude da propriedade redox da céria e da alta estabilidade térmica da titânia.

Tendo em vista que os catalisadores de cobre e cobalto apresentam bom desempenho para as reações de abatimento de óxidos de nitrogênio, este trabalho tem como meta verificar a atividade e seletividade desses metais suportados em CeO₂, TiO₂ e CeO₂-TiO₂, nas reações de redução de NO com CO na ausência e presença de oxigênio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A poluição do ar é causada pela liberação na atmosfera de gases ou partículas sólidas ou líquidas, finamente dispersas, em quantidades muito grandes para que possam ser dissipadas ou incorporadas à água ou ao solo. As principais fontes estacionárias de emissão incluem as indústrias, os processos de queima de combustíveis e resíduos, os próprios processos químicos, a movimentação e estocagem de combustível, etc.; e as fontes móveis são provenientes dos veículos automotores (CETESB, 2001).

Os constituintes gasosos da atmosfera e seus níveis, quando o ar é considerado limpo, são mostrados na Tabela 1. Problemas de poluição atmosférica estão relacionados com o aumento das concentrações dos compostos considerados prejudiciais, como por exemplo, CO, NO_x, hidrocarbonetos, SO_x e compostos halogenados (REEVE, 1999).

Tabela 1: Constituintes gasosos da atmosfera

Constituinte	Composição(% , v/v)	Constituinte	Composição (ppb, v/v)	Constituinte	Composição (ppb, v/v)
N ₂	78,1	Kr	1000	NH ₃	6
O ₂	20,9	H ₂	500	SO ₂	2
Ar	0,934	N ₂ O	300	CH ₃ Cl	0,5
CO ₂	0,033	CO	100	C ₂ H ₄	0,2
Ne	0,002	Xe	90	CCl ₄	0,1
He	0,0005	O ₃	40	CCl ₃ F	0,1
CH ₄	0,0002	NO ₂ +NO	10 - 0,001		

Os poluentes atmosféricos geralmente dividem-se em dois grupos distintos:

i) poluentes primários (CO, NO_x, HC_s e material particulado), emitidos diretamente de fontes identificáveis;

ii) poluentes secundários (ozônio, HNO₃, H₂O₂, nitrato de peróxiácila, etc), produzidos pela interação entre dois ou mais poluentes primários, ou por reação com os constituintes atmosféricos normais, com ou sem fotoativação, tendo nos óxidos de nitrogênio (NO_x) um de seus principais precursores (PIMENTEL *et al.*, 1997; LEONE *et al.*, 1988).

As principais fontes e efeitos dos principais poluentes na atmosfera estão apresentados na Tabela 2 (CETESB, 2001):

Tabela 2: Fontes e efeitos dos principais poluentes na atmosfera

<i>Poluente</i>	<i>Fontes Principais</i>	<i>Efeitos na Saúde</i>	<i>Efeitos no Ambiente</i>
Material Particulado	Processos industriais, veículos automotores, poeira da rua, queima da biomassa	Agravam doenças pulmonares, asma e bronquite, causam irritação e facilitam propagação de infecções gripais	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo
Dióxido de enxofre	Queima de óleo combustível, refinaria de petróleo, veículos movidos a diesel	Agravamento de doenças respiratórias e cardiovasculares, em concentrações altas pode ser fatal	Pode levar à formação de chuva ácida, causar corrosão aos materiais e danos à vegetação
Dióxido de nitrogênio	Processos industriais, processos de combustão, veículos automotores,	Aumento da sensibilidade a asma e bronquite, diminuição da resistência a	Pode levar à formação de chuva ácida, e danos à vegetação

	usinas termelétricas	infecções, alterações celulares	
Monóxido de carbono	Combustão incompleta em veículos automotores	Diminui a oxigenação do sangue, causa tonturas e vertigens, causa alterações no sistema nervoso central e pode ser fatal em altas concentrações	-
Ozônio	Produzidos pela ação da luz solar sobre compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio	Irritação nos olhos e vias respiratórias, diminuição da capacidade pulmonar e resistência a infecções, causa envelhecimento precoce	Danos a colheita, vegetação natural e plantações agrícolas
Compostos orgânicos voláteis	Queima incompleta e evaporação dos combustíveis	São responsáveis pelo aumento da incidência de câncer, provocam irritação nos olhos, pele e aparelho respiratório	Danos à vegetação

Os veículos automotores são os grandes responsáveis pela poluição atmosférica. Motores de combustão interna movida a diesel e a gasolina produzem cerca de 50% das emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Em regiões congestionadas, como na cidade de São Paulo, o tráfego de veículos responde por cerca de 90% das emissões de CO, 80 a 90% das emissões de NO_x e HC, além de contribuírem para o efeito estufa (aquecimento global), causado principalmente pelas emissões de dióxido de carbono (CO₂) (RANGEL *et al.*, 2003).

2.1.1. Óxidos de nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio, denominados NO_x, são o óxido nítrico (NO), o óxido nitroso (N₂O) e o dióxido de nitrogênio (NO₂).

Os NO_x podem ser formados naturalmente mediante transformações microbianas no solo e por descargas elétricas na atmosfera (raios) (CÓNSUL *et al.*, 2004), e podem ter origem antropogênica, que resultam principalmente da queima, a altas temperaturas, de combustíveis fósseis em instalações fixas ou em veículos automotores (BORGES *et al.*, 1997). Entre os NO_x, o NO e o NO₂ são os que apresentam relevância quanto à poluição ambiental. Destes, mais de 95% das emissões estão sob a forma de NO (BAIRD, 2002).

O óxido nítrico é introduzido no ambiente, principalmente pelos gases de escape dos automóveis, em consequência da alta temperatura de combustão do motor.

A formação do NO devido à reação química com o nitrogênio do próprio ar ou presente nos combustíveis pode ocorrer por dois mecanismos:

- NO térmico: formado devido à reação de N₂ atmosférico com O₂ em altas temperaturas.
- NO combustível: formado pela combinação do nitrogênio presente nos combustíveis com o oxigênio do ar em temperaturas moderadas.

O NO é praticamente inofensivo, mas pode oxidar-se facilmente formando dióxido de nitrogênio, que é um gás altamente tóxico, através de reação com oxigênio (equação 2.1), com ozônio (equação 2.2) e até com radicais peróxidos presentes na atmosfera (equação 2.3) (ALLOWAY *et al.*, 1994):

O NO também pode diminuir as concentrações de ozônio na estratosfera, contribuindo com a destruição da camada de ozônio, como mostra a equação 2.2. O ozônio na estratosfera atua como filtro solar, impedindo ou reduzindo a passagem da radiação ultravioleta do sol, prejudicial à saúde humana, sendo a principal causa do câncer de pele. Na troposfera, a presença de ozônio em concentrações elevadas é prejudicial (concentrações maiores que 20-50 ppb) devido a seu alto poder oxidante, levando à formação de radicais nitratos e estes, por sua vez, reagem rapidamente com a luz solar, como é mostrado pelas equações 2.4 a 2.6 (ATKINSON *et al.*, 2000), sendo esta uma das principais reações da formação do “smog” fotoquímico (fumaça urbana), Figura 1, que é uma neblina amarelada que se deve à presença de pequenas gotas de água contendo poluentes do ar.

O ozônio é formado fotoquimicamente pela fotólise do NO_2 (equação 2.2) e, por sua vez, reage rapidamente com NO, como é mostrado pelas equações 2.7, 2.8 e, novamente, a equação 2.2 (ATKINSON *et al.*, 2000):

Estas reações resultam em um fotoequilíbrio entre NO, NO_2 e O_3 .

Figura 1: Atmosfera sem smog (Foto A; 6:30min, am)
Atmosfera com smog (Foto B; 11:00min, am)

2.1.1.1. A termodinâmica dos óxidos de nitrogênio

As reações de decomposição direta dos óxidos de nitrogênio em nitrogênio e oxigênio são apresentadas nas equações 2.9 a 2.12. De acordo com os valores da energia de Gibbs, todas essas reações podem ocorrer à temperatura ambiente, mas para que as reações ocorram em maior velocidade, é necessário a utilização de catalisadores (PÂRVALESCU *et al.*, 1998).

Na Figura 2 são apresentadas as constantes de equilíbrio de algumas reações químicas em função do inverso da temperatura ($1/T$). Pode-se observar que a reação de formação de NO apresenta um comportamento característico de reação endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$), pois a constante de equilíbrio (K) aumenta à medida que a temperatura aumenta, enquanto que as curvas das reações de formação de NO_2 ou oxidação do CO a CO_2 , apresentam um comportamento de reações exotérmicas ($\Delta H^\circ < 0$).

Figura 2: Constante de equilíbrio de algumas reações em função da temperatura (SMITH e VAN NESS, 1980)

Na temperatura apresentada, entre 500K à 2500K, a formação de NO é termodinamicamente desfavorável, exceto em altas temperaturas (extrapolando a reta, onde $\ln K > 0$) pois de acordo com a Equação 2.13 a energia de Gibbs será negativa ($\Delta G^\circ < 0$). Esta reação ocorre sem variação no número de mols e, portanto, não é sensível a variações de pressão. Assim, pode-se concluir que nos motores a combustão, a formação de NO, não é resultante da reação do nitrogênio contido na atmosfera, e sim devido à presença de compostos nitrogenados contidos na gasolina.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \text{ (constante de equilíbrio)} \quad \text{(Equação 2.13)}$$

Por outro lado, a decomposição do NO (reação inversa a formação do NO) é favorecida termodinamicamente em ampla faixa de temperatura, no entanto, devido a alta energia de dissociação da molécula de NO (153,3kcal/mol), essa reação na ausência de um catalisador, praticamente não ocorre. Os parâmetros termodinâmicos ΔH_f° e ΔG_f° correspondentes à formação de NO e a energia livre de Gibbs da reação de decomposição de NO (equação 2.14) estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 3: Evolução dos parâmetros termodinâmicos (Pavalescu *et al*, 1998).

$T(^{\circ}\text{C})$	<i>Formação de NO</i>		<i>Decomposição de NO</i>
	$\Delta H_f^\circ \text{ (kcal.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta G_f^\circ \text{ (kcal.mol}^{-1}\text{)}$	$(\Delta G^\circ)_r \text{ (kcal.mol}^{-1}\text{)}$
25	21,60	20,72	-20,72
127	21,61	20,41	-20,41
227	21,62	20,11	-20,11
327	21,62	19,81	-19,81

427	21,62	19,51	-19,51
527	21,63	19,21	-19,21
627	21,63	18,91	-18,91
727	21,64	18,60	-18,60

Na presença de um agente redutor, a reação de redução de NO em N₂ e O₂ apresenta um decréscimo significativo nos valores de energia livre de Gibbs, comparados com a reação de decomposição. Na Tabela 6 são apresentados os valores da energia livre de Gibbs para a reação de redução de NO na presença de vários agentes redutores.

Tabela 4: Energia livre de Gibbs para reações de NO com vários agentes redutores (Parvalescu *et al.*, 1998).

$T(^{\circ}C)$	$(\Delta G^{\circ}_f)_r (kcal.mol^{-1})$			
	H ₂	CO	NH ₃	C ₃ H ₆
25	-150,92	-164,34	-87,36	-144,04
227	-144,94	-154,62	-87,92	-143,04
427	-138,86	-144,96	-88,56	-142,10
627	-132,54	-135,34	-89,17	-141,13

Na Tabela 7 são apresentados os valores da energia livre de Gibbs, em várias temperaturas, para a reação de transformação do NO em N₂O. Como se pode observar, essa reação só poderia ocorrer em temperaturas entre 800 e 900K, onde os valores da energia de Gibbs são menores que zero.

Tabela 5: Energia livre de Gibbs para transformação do NO em N₂O

T (K)	298	300	400	500	600	700	800	900	1000
ΔG°_f	33,34	33,24	28,46	23,66	18,88	14,10	-9,36	-4,62	0,12

2.1.2 Monóxido de carbono (CO)

O Monóxido de Carbono (CO) é um gás incolor, insípido e extremamente venenoso. Mesmo em pequenas quantidades tem afinidade com a hemoglobina, presente nos glóbulos vermelhos do sangue que transportam oxigênio para os tecidos de todos os órgãos do corpo. Esta afinidade do CO com a hemoglobina é 250 vezes maior quando comparada com o oxigênio (CRUCQ *et al.*, 1986). A ligação do monóxido de carbono com a hemoglobina forma o composto chamado carboxihemoglobina, que dificulta a oxigenação do sangue, privando alguns órgãos do oxigênio e causando doenças como a arteriosclerose. Se 20% a 30% da hemoglobina ficar saturada com CO, aparecem os sintomas e sinais de hipóxia (falta de oxigenação do organismo); acima de 60% de saturação, ocorre perda da consciência e morte (<http://www.saudetotal.com/gyorgy.htm>).

2.2. Catalisadores

Considerando a existência de mais de 500 milhões de veículos automotivos no mundo inteiro e também o fato do consumo mundial de petróleo ter aumentado cerca de três vezes a partir de 1960, pode-se concluir o quanto é importante lutar contra as emissões poluentes dos veículos em questão. Numa das maiores cidades da América Latina, São Paulo - Brasil, onde circulam cerca de 1/3 dos 18 milhões de veículos existentes no país, já se registrou centenas de casos de "Atenção" e até mesmo "Alerta", no que diz respeito à poluição atmosférica, divulgados pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB), através de painéis instalados em diversos pontos da cidade.

Para que se possa reduzir a concentração de substâncias nocivas lançadas na atmosfera, são necessários aperfeiçoamentos nos motores dos automóveis, principalmente na substituição

do sistema de carburação por injeção eletrônica e o uso de catalisadores nos escapamentos dos automóveis.

2.2.1. Catalisador automotivo comercial

No final da década de sessenta, nos Estados Unidos, os padrões de exigência da qualidade do ar tornaram-se bastante restritivos em relação à emissão de poluentes provindas da combustão automotiva. Percebeu-se, assim, que a melhor alternativa para se lutar contra as emissões automotivas, era o uso de conversores catalíticos (FRITZ *et al.*, 1997). Os primeiros sistemas eram constituídos por dois conversores ou um único possuindo dois leitos catalíticos; o primeiro catalisava a redução de óxidos de nitrogênio para nitrogênio, enquanto o segundo oxidava monóxido de carbono e hidrocarbonetos não carburados a dióxido de carbono e água.

Pressionadas por diversas organizações de caráter ambiental, as legislações foram se tornando cada vez mais restritivas em relação à qualidade do ar e aos níveis de emissões toleráveis, gerando a necessidade do desenvolvimento de catalisadores capazes de alcançar os níveis de remoção de NO, CO e HCs, estipulados por estas legislações.

Assim surgiram os catalisadores de três vias. Os primeiros conversores de três vias usavam leito binário composto por uma mistura de Rh, Pt e/ou Pd., como mostra a Figura 3, para realizar esses estágios em sequência, com suprimento de ar para promover o segundo estágio de oxidação. Este conversor era capaz de minimizar a níveis aceitáveis, e até mesmo eliminar, os principais contaminantes (NO_x, CO e HCs) presentes nos sistemas de exaustão dos automóveis.

Figura 3: Modelo do primeiro conversor automotivo de três vias (TANABE, 2006)

No início da década de 80, os catalisadores de três vias começaram a ser utilizados em um único leito, como nos dias atuais, obtendo-se, assim, uma conversão simultânea de CO, HCs e NO_x . (FRITZ *et al.*, 1997), desde que a razão ar/combustível, nos gases de exaustão, seja mantida nos valores próximos dos requisitos estequiométricos.

Os catalisadores de três vias atuais são formados por uma “colméia” feita de cerâmica, constituída por minúsculos canais que perfazem uma superfície total equivalente a quatro campos de futebol, como mostrado na Figura 4. Sobre essa colméia são impregnados aproximadamente 1,5 gramas de metais nobres, os quais constituem o catalisador propriamente dito; emprega-se uma mistura de Pt-Pd-Rh (para veículos a gasolina) e Pt-Pd-Mo (para veículos a álcool). A seguir o catalisador é envolvido em uma manta termoexpansiva, que fixa, veda, isola termicamente e dá proteção mecânica ao componente. Por fim, o catalisador é montado dentro de uma carcaça de aço inoxidável, dando origem ao “conversor catalítico”.

Figura 4: Representação interna do conversor catalítico atual e seu funcionamento

Estes catalisadores são ativos para temperaturas superiores a 300°C . No momento que o automóvel é ligado, a temperatura do gás na entrada do conversor catalítico é cerca de 60°C , e após 30 segundos chega a 300°C . A quantidade de gases poluentes emitidos nesse período corresponde a 98% de todos os poluentes gerados até o desligamento do motor, pois a conversão chega a praticamente 100% após 30 segundos que o motor foi ligado, ou seja, em temperaturas acima de 300°C (GARCIA, 2003).

2.2.2. Reações Catalíticas que ocorrem no sistema de exaustão

A queima de gasolina nos motores dos automóveis produz, em maior quantidade, dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). Como a queima não é total, ou seja, a gasolina não reage inteiramente com o oxigênio, há ainda a produção de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO_2), provenientes da queima das

impurezas presentes na gasolina, vapores de hidrocarbonetos (C_xH_y) que não foram queimados, compostos de chumbo, quando a gasolina possui aditivos à base desse metal (como o chumbo-tetraetila) entre outros. Estes compostos são eliminados pelo escapamento do automóvel, poluindo, assim, a atmosfera. Com exceção do CO_2 e da H_2O , todos os demais são altamente nocivos à saúde humana.

Quando o motor está operando com misturas deficientes em oxigênio, em relação à quantidade estequiométrica, as emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos são mais elevadas, enquanto as de óxidos de nitrogênio são mais baixas, devido à queima incompleta da gasolina; o nível de óxidos de nitrogênio é reduzido porque a temperatura de chama é diminuída. Por outro lado, com misturas ricas em oxigênio a combustão é completa e as quantidades de monóxido de carbono e hidrocarbonetos são mais baixas; neste caso, a emissão de óxidos de nitrogênio é aumentada, uma vez que a temperatura de operação é mais alta (RANGEL *et al.*, 2003).

As reações catalíticas mais importantes que ocorrem no sistema de exaustão são a oxidação do monóxido de carbono e dos hidrocarbonetos para formar dióxido de carbono e água, mostradas pelas equações 2.16 a 2.18 e a redução dos óxidos de nitrogênio, representada pelas equações 2.19 a 2.21, a nitrogênio. Os produtos desejados (dióxido de carbono, água e nitrogênio) são termodinamicamente favorecidos nas temperaturas típicas de exaustão ($500^\circ C$). Entretanto, a conversão global é determinada não apenas pela atividade dos catalisadores para promover essas reações, mas também pela disponibilidade dos agentes redutores e oxidantes. Outras reações, tais como as mostradas pelas equações 2.22 a 2.24, também podem ocorrer e, possivelmente, aquelas representadas pelas equações 2.25 a 2.28 (RANGEL *et al.*, 2003).

2.3. Abatimento dos Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

A redução da emissão de óxidos de nitrogênio para a atmosfera, utilizando-se catalisadores, tem sido um dos grandes desafios da área de proteção do meio ambiente. Devido à diversidade de catalisadores e tipos de reações possíveis, Pârvulescu *et al.*, 1998 classificaram as reações de eliminação de NO em quatro categorias:

- Redução Catalítica de NO com Amônia, típica de plantas industriais e geradores de energia estacionários.

- Redução Catalítica de NO em presença de hidrocarbonetos, incluindo metano.

- Redução Catalítica de NO em presença de CO e/ou Hidrogênio, típica do controle de poluição automotivo.

-Decomposição direta de NO, a qual é um objetivo a ser alcançado, pois elimina a necessidade de outros agentes redutores, eliminando a poluição adicional associada com os outros três métodos.

Os catalisadores utilizados nos processos de remoção de NO podem ser metais nobres, óxidos metálicos, óxidos suportados e metal/zeólitas. A atividade desses catalisadores no tratamento dos óxidos de nitrogênio é discutida a seguir.

2.3.1. Redução Catalítica Seletiva de NO com Amônia

A redução catalítica seletiva de NO utilizando NH₃ (RCS-NH₃) é o processo comercial mais utilizado para o tratamento de gases de exaustão provenientes de fontes estacionárias.

Os óxidos de nitrogênio são reduzidos por reação com amônia, formando nitrogênio e água. As principais reações que ocorrem durante o processo são representadas pelas equações 2.29 – 2.32:

Na ausência de um catalisador, apenas em temperaturas em torno de 1000°C este processo ocorre com velocidade de reação e conversão industrialmente úteis. Na presença de catalisadores a faixa de temperatura de reação varia entre 160 e 450°C (BASF, 2001).

Dependendo da natureza do catalisador, da quantidade de oxigênio, da temperatura e da presença de resíduos ácidos, reações secundárias podem ocorrer, favorecendo a formação

de N_2O ou oxidação da amônia a NO_x . No processo industrial, a amônia ou uma solução de uréia é injetada na corrente gasosa de alimentação antes de atingir o catalisador usando um eficiente sistema de distribuição, pois é necessário manter um controle estequiométrico da quantidade de amônia introduzida no sistema para evitar que resíduos de amônia não reagidos sejam eliminados à atmosfera, gerando assim, um novo poluente (Armor, 1992).

A atividade de diversos catalisadores óxidos, V_2O_5 , Fe_2O_3 , CuO , Cr_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , CeO_2 , La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 e Yb_2O_3 , na redução de NO com NH_3 , foi estudada e os resultados indicaram que V_2O_5 foi o catalisador mais ativo e seletivo para a reação. A deposição dos óxidos sobre suportes TiO_2 , SiO_2 e Al_2O_3 , aumentou a atividade catalítica, sendo que o óxido de vanádio suportado em TiO_2 foi o catalisador mais ativo (Pârvaiescu et al, 1998). Um estudo realizado por Nakajima e Hamada, 1996, comparando Fe_2O_3 , Al_2O_3 e TiO_2 para esta reação mostrou que este último não reage com SO_x enquanto que a alumina e a ferrita reagem facilmente para formar os sulfatos.

Industrialmente o catalisador mais utilizado é o pentóxido de vanádio suportado em dióxido de titânio, estabilizado por óxido de tungstênio. Teoricamente, o NO reage com NH_3 quimissorvida no catalisador, formando nitrogênio e água, porém deve-se trabalhar em baixas temperaturas ($280\text{-}340^\circ\text{C}$) para evitar a formação de sais de amônio. Estes podem condensar nos poros do catalisador e desativá-lo e também se depositar na superfície do trocador de calor, reduzindo sua eficiência (BASF, 2001).

O processo de redução com NH_3 é o mais utilizado atualmente, no entanto, além da amônia ser inflamável e tóxica, apresenta um alto custo. Desta forma, há um grande interesse em encontrar um processo alternativo para o controle da emissão de NO em fontes estacionárias.

2.3.2. Redução Seletiva de NO com Hidrocarbonetos

A redução seletiva de NO com hidrocarbonetos é um caminho promissor para a eliminação de óxidos de nitrogênio. Sua principal vantagem está no uso de uma mistura gasosa muito similar à encontrada em gases de exaustão. Dentre os hidrocarbonetos, o propano e o metano têm sido os mais utilizados e embora menos reativo, o metano apresenta a vantagem de existir em grande quantidade, possuir baixo custo e como ele é utilizado como combustível nas termelétricas, poderia também, ser usado na remoção de NO (Batista, 2002). Normalmente, utiliza-se um pequeno excesso de hidrocarboneto para garantir a redução do NO. O uso de grande excesso de hidrocarboneto pode levar à produção de grandes quantidades de CO₂ (Armor, 1992).

Catalisadores constituídos de óxidos metálicos simples ou promovidos, suportados ou não, mistura de óxidos e metais nobres suportados têm sido estudados para esta reação (Hamada, 1994). Os catalisadores à base de zeólitas são os que apresentam os maiores níveis de conversão e seletividade a N₂, além de serem bastante eficientes em condições oxidantes. Entre os diferentes metais e estruturas, a Cu/ZSM-5 se destaca, no entanto, este catalisador é sensível à presença de vapor de água e não apresenta atividade na redução do NO na presença de metano.

2.3.3. Redução Catalítica de NO na presença de CO e/ou H₂

O uso de CO ou H₂ para a redução catalítica foi uma das primeiras alternativas estudadas com a finalidade de eliminar o NO presente nos gases de exaustão de veículos automotivos. A reação de NO com CO, equação 2.33, é uma das mais importantes reações que ocorrem no conversor catalítico em automóveis, onde ambos os reagentes são poluentes

indesejáveis. Na presença de H_2 nos gases de exaustão, a reação pode ocorrer da maneira como mostrada pela equação 2.34.:

Diferentes materiais e muitos elementos foram investigados para esta reação. Porém, é dada uma especial atenção ao cobre que é intensamente estudado na forma de óxido metálico e metal suportado ou óxidos tipo perovskita. O cobre é ativo para estas reações no estado de oxidação +2.

Halasz *et al.*, 1993 estudaram a redução de NO com CO/ H_2 utilizando $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ como catalisador. Quando se utilizou somente CO, foram observadas conversões em torno de 25% a 550°C. Quando H_2 ou uma mistura de H_2 e CO foi utilizada, a conversão de NO foi de aproximadamente 100% na mesma temperatura e na ausência de oxigênio. Mas na presença de oxigênio, a conversão decresce para 20% em condições redutora e oxidante respectivamente.

2.3.3.1. Reações de redução de NO com CO em presença de O_2

Em geral, os processos de redução de NO utilizando H_2 ou CO são ineficientes na presença de ar, ou seja, na presença de oxigênio o CO é oxidado a CO_2 antes de participar da redução do NO (PISAMU *et al.*, 1999). Porém, cada vez mais, estão sendo realizados estudos que usam estas condições, ou seja, rica em oxigênio, que é a chamada combustão pobre, Figura 5, objetivando uma maior aproximação das condições reais dos gases de combustão, uma vez que, na combustão automotiva, as condições são de excesso de oxigênio. Assim, o

desenvolvimento de catalisadores para reações de redução de NO com CO em excesso de oxigênio, está se tornando cada vez mais necessário.

Figura 5: Emissões de um motor à gasolina em função a razão ar/combustível (RANGEL *et al.*, 2003).

Estudos mostram que a o uso de céria-zircônia, como suporte para reações com excesso de oxigênio, aumenta significativamente a atividade frente a estas reações. Isto se deve ao fato desta matriz ter a capacidade de estocar oxigênio no “bulk” do catalisador quando as condições são ricas deste elemento, obtendo uma alta eficiência no abatimento de poluentes (CÓNSUL *et al.*, 2004).

2.3.4. Decomposição Direta de NO

A decomposição direta de NO em nitrogênio e oxigênio é termodinamicamente favorável, exceto em altas temperaturas, equação 2.35. Entretanto, para que essa reação ocorra numa velocidade que permita a sua aplicação para fins industriais, é necessária a utilização de catalisadores.

Um inconveniente deste processo é a possível formação de N₂O (equação 2.36):

Um grande número de óxidos metálicos tem sido examinado para a decomposição de NO. Winter, 1971, estudou a atividade catalítica de mais de 30 óxidos metálicos e entre eles encontram-se os óxidos de magnésio, zinco, cálcio, estanho, ferro, cobalto, níquel, cobre, ródio, cério, etc. Catalisadores óxidos a base de cobalto (Co₃O₄) apresentaram os melhores resultados em termos de “turnover frequency”(número de moléculas que reagem por sítio ativo na unidade de tempo) e foram considerados os mais ativos quando comparados com óxidos de cobre, zircônio, níquel, ferro, etc (Pârvaescu et al, 1998).

2.4. Catalisadores baseados em cobalto

Os catalisadores de óxidos metálicos suportados consistem de um óxido metálico (fase ativa) depositado sobre a superfície de um segundo substrato óxido metálico (suporte). O uso de suporte é importante, pois além de servir de base para o componente catalítico tem outras

funções como: produzir maior área exposta para o agente ativo, aumentar sua estabilidade térmica, aumentar sua atividade e protegê-los de envenenamentos.

Os óxidos CoO e Co₃O₄ apresentam coloração verde-oliva e preta, respectivamente. O Co₃O₄ possui uma estrutura do tipo espinélio, Figura 6, como o Fe₂O₃. Nessa estrutura os átomos de oxigênio se encontram praticamente num arranjo de empacotamento compacto. Os íons Co⁺² de alto spin, mais volumosos, ocupam os interstícios tetraédricos e os íons Co⁺³ de baixo spin, ocupam os sítios octaédricos (Lee, 1996).

Figura 6: Estrutura do Co₃O₄ (Tajima et al., 2001)

A interação de Co₃O₄ com oxigênio na fase gasosa tem tido uma importante aplicação em catálise. O equilíbrio dinâmico entre o oxigênio da rede cristalina e da fase gasosa conduzem espécies de oxigênio nucleofílico (O²⁻) e eletrofílico (O₂⁻, O⁻ e O₂⁻²) altamente capazes de catalisarem a oxidação de hidrocarbonetos e monóxido de carbono (BAHLAWANE *et al.*, 2004). Sazonov *et al.*, 2003, estabeleceram uma correlação entre a atividade catalítica de óxidos metálicos e a energia de ligação entre o metal e o oxigênio e o Co₃O₄ foi revelado, entre nove óxidos investigados, o mais ativo para troca de oxigênio da rede cristalina com a atmosfera.

O óxido de cobalto suportado é um catalisador que apresenta atividade para diversas reações, como os processos de abatimento da emissão de compostos nitrogenados (Yan et al,

1997), oxidação de compostos orgânicos voláteis (Lou et al, 1998), síntese de Fisher-Tropsch (Hilmen et al, 1999) e reações de hidrodesulfurização (Topsoe e Topsoe, 1985). Assim, as variáveis de preparação dos catalisadores, como: os sais utilizados como precursores, a temperatura de calcinação, o teor de metal dos catalisadores e o suporte utilizado têm sido objeto de muitos estudos (Ji et al., 2000 e Maunula et al., 2000).

A dispersão do cobalto sobre um suporte é um aspecto importante para determinar a atividade dos catalisadores. A escolha do suporte não determina apenas o número de sítios ativos estáveis após a redução, mas também, influencia fortemente a porcentagem de espécies de cobalto que podem ser reduzidas (Jacobs et al, 2002). Alumina, titânia e sílica são os materiais mais utilizados como suportes para os óxidos de cobalto. O grau de redução do cobalto aumenta na ordem $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2 < \text{TiO}_2$. Esta redução reflete a extensão da interação do metal-suporte. Para a titânia, segundo Jacobs et al, 2002 e Riva *et al.*, 2000, o grau de interação depende fortemente da fase cristalina desta titânia. É sabido que a interação metal-suporte é mais fraca para a fase cristalina rutilo do que anatásio.

Li *et al.*, investigaram o desempenho catalítico de vários metais (Co, Mn e Ni) suportados em ZrO_2 para reação catalítica seletiva de NO com metano. O cobalto foi o que apresentou a maior atividade para estas reações.

Riva *et al.*, 2000, estudaram as interações metal-suporte de cobalto com sílica e de cobalto com titânia. Foi averiguado que o Co_3O_4 é estável acima de 200°C , porém se reduz a 300°C . Esse processo de redução ocorre em duas etapas: primeiro a espécie Co_3O_4 é reduzido a CoO e depois, CoO é reduzido a cobalto metálico. Pelo difratograma de raios-X foi verificado, em amostras de 12% de Co em TiO_2 , que todo cobalto contido na amostra calcinada estava na forma de cristalitos de Co_3O_4 . Foi averiguado também, que o cobalto tem uma maior interação com a titânia do que com a sílica. Assim, existe uma maior facilidade em ocorrer sinterização das espécies de cobalto quando suportadas em sílica do que em titânia.

Segundo Zang *et al.*, 2005, Co_3O_4 é um dos mais ativos óxidos metálicos para a decomposição de NO e o cobalto suportado mostrou alta atividade em reações de redução de NO na presença de CO. Simonot *et al.*, 1997, verificaram que Co_3O_4 apresentou 100% de conversão de NO a 300°C, mas quando a temperatura aumentou a conversão caiu a 70%, voltando aos 100% quando a temperatura aumentou ainda mais, atingindo os 535°C.

2.5. Catalisadores baseados em cobre

O interesse na atividade dos catalisadores baseados em cobre para a conversão de NO começou na década de 60, como possível substituto dos sistemas catalíticos baseados em metais nobres, usados na purificação dos gases exaustivos dos motores a gasolina (CENTI *et al.*, 1995).

Os catalisadores baseados em cobre são ativos numa ampla faixa de transformações de óxidos de nitrogênio e representam um modelo geral para entender os aspectos fundamentais da química e os mecanismos de reação de transformação catalítica desses poluentes. Os catalisadores de cobre apresentaram alta atividade para a redução de NO em presença de CO. Depois, os catalisadores de cobre suportados em zeólita (Cu/ZSM-5), mostraram uma alta atividade para esta reação. E, assim, muitos estudos foram reportados enfocando especialmente a investigação das trocas redox nas reações com CO, hidrocarbonetos, amônia e H_2 , mas não na atividade da conversão do NO (CENTI *et al.*, 1995 e TANABE, 2006). Iwamoto, 1990, encontrou uma atividade superior na decomposição direta de NO para N_2 e O_2 sobre Cu/ZSM-5, quando comparado com outras zeólitas ou catalisadores. Porém, o uso de Cu/ZSM-5 apresenta algumas desvantagens para aplicações industriais: i) baixa estabilidade hidrotérmica; ii) alta sensibilidade ao envenenamento por SO_2 ; iii) impossibilidade de fabricação de modelos com uma resistência mecânica ao “stress térmico” e às vibrações e iv)

possível formação de co-produtos nocivos. A baixa estabilidade hidrotérmica, em particular, é a mais crítica debilidade das zeólitas contendo cobre.

Okamoto *et al.*, 1993, estudaram catalisadores de óxido de cobre (CuO) e óxido de cobre suportado em alumina (CuO/Al₂O₃) para reação de redução de NO com CO, onde foi visto uma alta atividade catalítica para esse sistema.

Bauerle *et al.*, 1992, mostraram que CuO/Al₂O₃ e Cu/Cr₂O₄ exibiram atividade catalítica para reação de NO com CO a temperatura acima de 320°C com excesso de CO. Por sua vez, Okamoto, 1997, reportou que catalisadores de Cu/ZrO₂ e Cu-Fe apresentam alta atividade e seletividade para reações de NO com CO para N₂ a uma temperatura ao redor de 170°C.

Okamoto *et al.*, 1997, observaram que para catalisadores com 1%Cu/TiO₂ em reações de redução de NO, as espécies de Cu metálico são oxidadas pelo NO em temperatura ambiente, como mostra, a equação 2.37:

Foi analisada, também, a atividade catalítica de Cu/TiO₂ para a reação de NO com CO como função da temperatura de calcinação. O catalisador calcinado a 700°C mostrou atividade catalítica à temperatura acima de 250°C. Até 200°C, a reação foi seletiva para N₂O. Já o catalisador calcinado a 300°C mostrou atividade moderada a baixas temperaturas e, por sua vez, numa temperatura de calcinação de 900°C, o catalisador deixou de apresentar atividade catalítica. Foram feitos ensaios de redução a temperaturas programadas para as amostras calcinadas a 300°C e 700°C e observou-se um pico de redução de CuO a 250°C e picos em 60°C e 110-120°C, indicando aparentemente a formação de Cu-TiO₂. Os autores sugerem que as espécies de Cu reduzidas a 120°C são responsáveis pela atividade a baixa temperatura na reação de NO com CO.

PARVALESCU *et al.*, 1998, compararam as taxas de adsorção e oxidação de amostras reduzidas de Cu₂O e de CuO e mostraram que a taxa de adsorção de NO no óxido de cobre mais oxidado foi maior que na amostra reduzida. Este resultado foi diferente para outros

óxidos metálicos estudados. Aplicação de óxidos mistos de cobre e cromo suportado em alumina foi reportado por Stegenga *et al.*, 1991, e foi averiguado que estes sistemas são bastante efetivos em reações de redução de NO com CO na presença de oxigênio. Estudando óxidos mistos de Cu-Co suportados em carbono, Stegenga *et al.*, 1993 averiguaram que em temperaturas acima de 500°C somente N₂ e CO₂ são produzidos.

London e Bell, 1973, propuseram um mecanismo, com nove etapas elementares, para reações de NO com CO usando catalisadores de cobre.

Ou

Este é um mecanismo de sítio duplo. Eles sugeriram que somente o NO é dissociado. Os íons de Cu⁺² são os sítios da adsorção de NO, enquanto os íons Cu⁺ são sítios de adsorção de átomos de O produzidos pela dissociação do NO.

2.6. Catalisadores suportados em TiO_2

A titânia apresenta três fases cristalinas, anatásio, rutilo e brookita, sendo as fases anatásio e rutilo as mais estudadas devido à maior estabilidade térmica. A fase cristalina rutilo se reduz mais facilmente que a anatásio, porém o número de vacâncias desta é maior, apresentando assim, uma vantagem como suporte de óxidos metálicos (BOUZOUBAA *et al.*, 2005). A rutilo é mais estável e tem sido extensivamente estudada, porém a anatásio é mais utilizada em catalisadores. A Figura 7 apresenta as estruturas da anatásio e rutilo.

Figura 7: Estrutura das fases cristalinas da anatásio e rutilo

Óxido de titânio tem sido extensivamente pesquisado para redução da emissão de NO desde que os primeiros catalisadores foram aplicados comercialmente no controle da poluição do ar, nos anos 70 (LARSSON *et al.*, 1996). Este é um dos suportes mais empregados em catálise heterogênea. Óxidos metálicos suportados em TiO_2 podem ser empregados em muitas reações, como: $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ em reações de NO com NH_3 e oxidação de SO_2 a SO_3 ; $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ na foto-oxidação seletiva de álcoois; $\text{CoO-MoO}_3/\text{TiO}_2$ em hidrodessulfurização de óleos, etc. Catalisadores baseados em titânia são bastante resistentes em atmosfera contendo enxofre, isso porque os metais têm preferência, em relação à SO_x , em serem adsorvidos nos defeitos da superfície do óxido de titânio, evitando um colapso da estrutura causado pela adsorção dos óxidos de enxofre (JONGSOMJIT *et al.*, 2005).

Bokimi *et al.*, 2004, averiguaram que defeitos catiônicos são formados na estrutura cristalina da TiO_2 . Quando metais como Au, Pt ou Rh foram introduzidos em suportes de TiO_2 exibiram alta atividade em reações de NO com CO na presença de O_2 . Segundo Redy *et al.*, 2001, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ pode ser satisfatoriamente utilizado em reações de NO com CH_4 , pois este óxido misto apresenta propriedades ácidas e aumenta a resistência térmica do catalisador.

A redução de óxidos metálicos tem um papel crucial em vários processos tecnológicos. Depois da redução o procedimento de adsorção das moléculas na superfície do óxido metálico muda em força, modo e local. Esta redução pode ser alcançada de duas maneiras, vacâncias de oxigênio ou hidrogenação. A TiO_2 é um óxido metálico redutível e os defeitos de oxigênio na superfície são mais facilmente formados do que, por exemplo, em MgO que é um óxido não redutível. No primeiro caso, o número de átomos de oxigênio é menor que o indicado pela fórmula do óxido, indicando a existência de vacâncias de oxigênio. O excesso é de dois elétrons por vacância. Para os óxidos metálicos não redutíveis, como MgO , os elétrons estão presos nas cavidades estabilizados pelo campo elétrico dos cátions adjacentes que estão na “banda gap”.

Jongsomjit *et al.*, 2005, estudaram a dispersão de cobalto em TiO_2 para as fases cristalinas anatásio e rutilo. Primeiramente, a fase rutilo será predominante quando a temperatura de calcinação for acima de 800°C , ou seja, a quantidade de rutilo formada durante a calcinação depende da temperatura utilizada. Foi averiguado que a área superficial da TiO_2 foi diminuindo quando aumentava a quantidade de rutilo. O trabalho concluiu que a fase cristalina anatásio permite uma maior dispersão dos óxidos de cobalto.

2.7. Catalisadores suportados em CeO₂

O óxido de cério é um dos óxidos mais interessantes usados na indústria, isso porque existem defeitos na sua estrutura, ou seja, vacâncias de oxigênio, que podem ser formadas e desfeitas rapidamente proporcionando uma alta capacidade de estocar oxigênio. É esta capacidade que faz com que catalisadores automotivos contendo CeO₂ sejam mais eficientes do que catalisadores que não contenham CeO₂. A capacidade de estocar oxigênio da céria vem do par redox $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ que faz com que oxigênio seja liberado quando a razão ar/combustível for baixa e oxigênio seja estocado quando a razão ar/combustível for alta (KANG *et al.*, 2003). Em relação a outros óxidos suportados, a céria também aumenta a performance dos catalisadores de metais de transição em várias outras reações, como oxidação do CO à CO₂ e reforma a vapor de etanol. A adição de pequena quantidade de óxidos redutíveis, como ZrO₂, a CeO₂ provoca um aumento na propriedade da céria de estocar oxigênio.

Segundo Campbell *et al.*, 2005, as vacâncias de oxigênio na superfície da céria são imóveis a temperatura ambiente, porém a elevadas temperaturas, formam-se “clusters” destas vacâncias pela superfície. Estes conjuntos de “clusters” expõem, exclusivamente, íons Ce^{+3} aos reagentes da fase gasosa. Assim, os íons Ce^{+3} expostos são agrupados dentro de grandes conjuntos. Enquanto que os sítios imediatamente adjacentes a estes clusters de vacâncias permanecem como íon de Ce^{+4} puro, como mostrado pela Figura 8. Os autores posteriormente mostraram que uma vacância de oxigênio subsuperficial é requerida para nuclear cada cluster de vacância.

Figura 8: Defeitos reativos na superfície da céria

Perrichon *et al.*, 1995, estudaram a estabilidade térmica da superfície da céria sobre atmosfera redutora. A céria como suporte sozinho, tem baixa estabilidade térmica. Por exemplo, a uma temperatura de calcinação de 400°C, apresenta uma área de 115m².g⁻¹. Quando a temperatura de calcinação é aumentada para 850°C, a área diminui para 5m².g⁻¹. Usualmente, para muitos óxidos, a baixa superfície está relacionada a mudanças na estrutura porosa e crescimento dos cristalitos que pode ser considerado uma pré-sinterização, seguido de uma sinterização entre seus próprios cristalitos. Várias etapas elementares podem estar envolvidas no processo de transporte de massas. Em relação à céria, a existência de defeitos intrínsecos como vacâncias aniônicas é decisivo nas propriedades de transporte e processo de sinterização. Neste caso pode ser esperado que um tratamento térmico sob atmosfera redutora, seja capaz de criar vacâncias aniônicas, reduzindo imensamente a estabilidade textural da céria. Realmente, é observado que depois de um tratamento de redução sobre hidrogênio, a área superficial da céria diminui notavelmente.

Kang *et al.*, 2003, estudaram a temperatura em que ocorreria 50% de conversão do CO à CO₂ sob vários óxidos metálicos suportados em céria. Entre esses óxidos estudavam o CoO, CuO, MnO₂, NiO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, e V₂O₅. Verificaram, então, que o CoO foi o que apresentou a menor temperatura, 135°C, para 50% de conversão para CO₂. Analisaram, também, a melhor temperatura de calcinação para o composto de 15%Co_x/CeO₂, sendo na temperatura

de 500°C. Os autores ainda estudaram a atividade catalítica, neste tipo de reação, para 10% de CoO suportado em: CeO₂, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ e Zeólita Y. O resultado foi: CoO_x/CeO₂>CoO_x/SiO₂>CoO_x/Al₂O₃>CoO_x/TiO₂>CoO_x/Zeólita Y. E, também, que o catalisador CoO_x/CeO₂ apresenta a melhor resistência ao envenenamento por vapor de água.

Xiaoyuan *et al.*, 2003, estudaram a atividade catalítica de CuO/CeO₂ e CuO/ Al₂O₃ para reação de redução de NO com CO. A composição do gás de reação foi de 6%NO e 6%CO em He. Assim, averiguaram que o catalisador CuO/CeO₂ é mais ativo do que o catalisador CuO/ Al₂O₃. Analisaram, também, que até 200°C havia a formação de N₂O, sendo a reação seletiva para N₂ somente após 250°C.

2.8. Matrizes de CeO₂-TiO₂

Nos catalisadores de três-vias para se atingir conversões significativas dos poluentes, a temperatura deve ser maior que 320°C. Com isso, estes catalisadores requerem uma alta resistência térmica e como a céria sozinha apresenta baixa estabilidade térmica, é necessária a adição de um componente que propicie uma maior estabilidade.

Larsson *et al.*, 1996, estudaram catalisadores de óxido de cobre dispersos em titânia e verificaram que o óxido de cobre promove a completa oxidação do CO e do tolueno. Porém, na presença de CuO, a TiO₂ não se torna muito resistente à sinterização, diminuindo a atividade desse catalisador com o tempo. Estudos realizados por Zhu *et al.*, 2004, indicam que adicionando CeO₂ em CuO/TiO₂, aumenta a estabilização do catalisador e, também, em reação de redução de NO com CO aumenta significativamente a capacidade para reduzir NO_x.

Ainda Zhu *et al.*, 2004, compararam a atividade de cobre em cério e cobre em titânia, variando a quantidade de cobre, em reação de NO + CO. No sistema que foi adicionado céria, a atividade catalítica aumentou significativamente tanto para a oxidação do CO, como para a

redução de NO. O trabalho também mostrou que quando a céria é dispersa na superfície da titânia, os cátions Ce^{+4} ocupam as vacâncias da superfície da titânia, onde cada Ce^{+4} se liga a dois ânions de oxigênio, compensando a carga extra positiva.

3. OBJETIVOS

Tendo em vista os diversos problemas ambientais provocados pela liberação de gases poluentes na atmosfera e a necessidade de encontrar catalisadores ativos e estáveis que possam substituir os metais nobres presentes no conversor catalítico automotivo, o objetivo do presente trabalho foi preparar, caracterizar e estudar o comportamento de catalisadores de cobre e cobalto suportados em céria, titânia e matrizes de céria-titânia frente às reações de redução de NO com CO na ausência e presença de O_2 .

As matrizes de CeO_2 - TiO_2 foram preparadas variando a quantidade de CeO_2 em 0%, 1%, 10%, 20%, 50% e 100% a fim de comparar a quantidade de céria no suporte com a atividade catalítica e, também, comparar a eficácia entre os catalisadores de cobre e cobalto nestas respectivas reações.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Os materiais e métodos que foram utilizados na preparação e caracterização dos catalisadores, bem como nos testes catalíticos, estão apresentados a seguir.

Os reagentes químicos e os gases utilizados na preparação dos catalisadores e nas reações catalíticas foram:

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ -Nitrato de cobre – Aldrich

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-Nitrato de cobalto-Riedel-de-Haen
TiO_2	-Dióxido de titânio-Degussa P25
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-Nitrato de cério-Aldrich
1%CO/He	-Monóxido de carbono a 1% em volume em Hélio – AGA
1%NO/He	-Monóxido de nitrogênio a 1% em volume em Hélio - AGA
Ar sintético	-AGA

4.1. Método de preparação dos catalisadores

Foram preparados catalisadores de cobre e de cobalto suportados em céria, titânia e diferentes teores de céria em titânia, pelo método da impregnação com excesso de solvente. A porcentagem mássica de cobre e cobalto foi de 10% e os teores de CeO_2 em TiO_2 foram de 0, 1, 10, 20, 50 e 100%.

4.1.1. Preparação dos catalisadores de cobre e cobalto suportados em CeO_2 e em TiO_2

Os catalisadores de cobre e cobalto suportados em céria foram preparados através do mesmo procedimento. O suporte de CeO_2 foi obtido a partir do nitrato de cério (III), que foi previamente calcinado à 500°C por 3h a fim de obter o óxido de cério. Posteriormente o óxido de cério foi levado ao rotaevaporador, onde entrou em contato com a solução de nitrato de cobre ou de nitrato de cobalto. A temperatura de evaporação foi mantida entre 60°C e 70°C até total evaporação do solvente. Os sólidos obtidos no rotaevaporador foram secados em estufa a uma temperatura de 70°C durante 12h. Esta etapa tem como finalidade eliminar o excesso de solvente sem danificar os poros. Depois, os sólidos foram levados a um forno para

calcinação durante 2h30min a 550°C, sob atmosfera oxidante e uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. Nesta etapa ocorre a formação dos óxidos devido às reações de decomposição térmica dos precursores, liberando produtos voláteis que dão a porosidade ao catalisador. Pode haver, também, alterações da estrutura cristalina, com mudança de fase, ou seja, passagem de estrutura cristalina a amorfa ou estabilização da estrutura cristalina e ainda pode ocorrer modificação da textura por sinterização, que é um processo que modifica o tamanho das partículas e, consequentemente, a área específica (CARDOSO, 1987).

Os catalisadores de cobre e cobalto suportados em TiO_2 foram preparados da mesma maneira que os suportados em CeO_2 . Para o preparo destes, a titânia foi previamente aquecida a 500°C por 1h30min, para estabilização das fases cristalinas, rutilo e anatásio. Feito isso, a titânia foi levada ao rotaevaporador e colocada em contato com a solução de nitrato de cobre ou de nitrato de cobalto. As etapas posteriores foram as mesmas já apresentadas na preparação de catalisadores suportados em CeO_2 .

4.1.2. Preparação dos catalisadores de cobre e cobalto suportados em matrizes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

Inicialmente foi preparada a matriz de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ pelo método da impregnação. Foi utilizado TiO_2 , previamente calcinado, que foi colocado num rotaevaporador em contato com a solução de nitrato de cério (III). A temperatura de impregnação foi de 70°C até evaporação do solvente. Os sólidos assim obtidos foram secos em estufa a 80°C por 12h, seguidos de uma calcinação por 5h em mufla a 500°C, sob atmosfera oxidante. Esta pré-calcinação teve por objetivo fixar os óxidos de cério sobre a titânia, bem como dar estabilidade térmica aos suportes. As matrizes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ foram preparadas com teores mássicos de CeO_2 de 0, 1,

10, 20, 50 e 100%. Posteriormente, foram realizadas as impregnações dos óxidos de cobre ou cobalto, com 10% em massa de metal, da mesma forma já citada para os outros catalisadores.

4.2. Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos catalisadores teve como objetivo estudar as propriedades físicas e químicas dos sólidos preparados, identificando as estruturas presentes e obtendo outras informações para melhor entender o fenômeno catalítico.

Neste trabalho, os catalisadores foram caracterizados por técnicas de difração de raios-X pelo método de pó (DRX), redução a temperatura programada (RTP), fisissorção de nitrogênio (BET), espectroscopia na região do ultra-violeta-visível próximo ao infravermelho (UV-VIS-NIR), espectroscopia Raman e espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDX).

4.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

Da mesma maneira que um objeto pode ser observado ao espalhar a luz visível na direção do observador, pode-se obter informações das características de um cristal detectando as radiações espalhadas por esse cristal. A radiação X é eletromagnética com comprimento de onda da ordem de $1\text{\AA}$ (10^{-8}cm). Este comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza das dimensões das distâncias interatômicas, neste caso o cristal se comporta como uma rede de difração tridimensional.

Como o próprio nome indica, o método de DRX está baseado no fenômeno de interferência de ondas espalhadas pelo cristal. Desde os primeiros estudos destes fenômenos, determinou-se a relação entre a radiação utilizada com o comprimento de onda e o material

composto de átomos com distribuição própria cujos planos cristalinos com distância d funcionam como rede de difração, produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos θ que satisfaçam a relação de Bragg (equação 4.1).

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (\text{equação 4.1})$$

onde, n = número inteiro de máximos de interferência de onda, chamado de ordem de reflexão;
 λ = comprimento de onda dos raios-X; d = distância entre dois planos; θ = ângulo entre os Raios-X incidentes e o plano de rede.

Com esta equação, pode-se conhecer a distância entre os planos do cristal e a sua orientação em relação ao feixe incidente e o tipo de átomo ou de molécula responsável pelo espalhamento do feixe. No método do pó, a amostra é submetida a um feixe de raios X monocromático e as partículas de pó formam um conjunto de pequenos cristais orientados randomicamente em relação a este feixe.

Outra informação obtida a partir das análises de DRX é o tamanho médio dos cristalitos é através da equação de Scherrer (West, 1985):

$$t = 0,9\lambda / B \cos \theta \quad (\text{equação 4.2})$$

onde t é o tamanho da partícula, λ é o comprimento de onda dos raios X e B é a largura determinada a meia altura do pico de intensidade máxima e θ é....

As análises de DRX dos suportes e catalisadores foram realizadas em um difratômetro Siemens D 5000, o qual operava com radiação $K\alpha$ do cobre 1,5405 nm, tensão de 40kV, corrente de 40mA, velocidade do goniômetro de $2^\circ.\text{min}^{-1}$, com ângulo 2θ percorrido de 3° a 80° .

4.2.2. Redução à Temperatura Programada (RTP)

O método de redução à temperatura programada tem como fundamento a medida do consumo de hidrogênio associada com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. A técnica utiliza uma mistura gasosa de hidrogênio e um gás inerte como agente redutor, o que permite a medida do consumo de hidrogênio mediante um detector de condutividade térmica.

RTP pode ser utilizada tanto como uma técnica para o estudo da distribuição de espécies presentes na amostra, como para o estudo dos seus mecanismos de redução. Este processo pode ser aplicado para sólidos com um ou mais óxidos redutíveis presentes. O perfil de RTP-H₂ consiste de um ou uma série de picos que são obtidos registrando-se o consumo de hidrogênio em função da temperatura do sistema. Cada pico representa um processo de redução envolvendo um composto particular, presente no sólido. A área sob o pico será proporcional à quantidade total de H₂ consumida na redução da espécie em questão. Os fatores que mais influenciam nas curvas de RTP são: velocidade de aquecimento, vazão da mistura redutora, massa da amostra contida no reator e concentração do gás redutor na mistura.

Para a realização da análise de redução a temperatura programada, colocou-se em um reator de quartzo, na forma de “U”, uma pequena quantidade de lã de quartzo, formando um leito de sustentação. A amostra de catalisador (100mg) foi depositada sobre o leito, de forma que o gás redutor não pudesse arrastá-la.

O conjunto foi aquecido a uma taxa de 10°C.min⁻¹ desde a temperatura ambiente até 1000°C, sob fluxo gasoso de 30mL.min⁻¹ H₂/N₂ (5,95% v/v), mantido através de um

controlador de fluxo mássico. A água produzida nas reações de redução foi capturada por um “trap” previamente resfriado com gelo. A calibração do consumo de H_2 foi realizada utilizando-se óxido de cobre, CuO , o qual apresenta um pico de redução bastante característico.

As análises de RTP- H_2 foram realizadas nas mesmas condições, para todos os catalisadores, em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb modelo 2705, com um detector de condutividade térmica.

4.2.3. Área superficial específica (método B.E.T.)

A área superficial específica pode influenciar na disponibilidade dos sítios ativos em catalisadores suportados. O formato dos poros e sua dimensão controlam os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos formados e podem interferir sobre a seletividade de uma reação catalítica.

As técnicas de adsorção gasosa envolvem, basicamente, a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície analisada. O número de moléculas necessário para formar esta monocamada pode ser calculado através do volume de gás adsorvido em uma determinada condição de pressão e temperatura.

O método mais utilizado para determinação da área específica de sólidos foi elaborado por Braunauer, Emmet e Teller (BET).

A equação de BET é descrita conforme a equação 4.3:

$$P/V(P_o - P) = 1/CV_m + (C-1)/CV_m * P/P_o \quad (\text{equação 4.3})$$

onde:

P = Pressão aplicada ao sistema

V = Volume de nitrogênio adsorvido à pressão relativa P/P_o ;

V_m = Volume de nitrogênio para cobrir o adsorbato com uma monocamada;

P_o = Pressão de saturação do nitrogênio líquido;

C = Constante do sistema gás-sólido

A variação linear de $(1/V) \cdot [P/(P_o - P)]$ em função de (P/P_o) permite determinar os valores de V_m e C a partir dos coeficientes linear $1/(C V_m)$ e angular $(C-1)/(C V_m)$ da reta.

Uma vez encontrado V_m a área superficial específica, S_g , pode ser calculada pela equação 4.4:

$$S_{BET} = n \cdot \sigma \cdot V_m / M_a \quad \text{(equação 4.4)}$$

onde:

$$n = 6,023 \cdot 10^{23} / 22,414 \text{ moléculas/cm}^3$$

M_a = massa da amostra (g)

σ = área de cobertura de uma molécula de nitrogênio adsorvido (16Å) (CARDOSO, 1987).

4.2.4. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia de Raman foi desenvolvida a partir da descoberta do efeito de espalhamento inelástico da luz, pelo cientista indiano Chandrasekhara Venkata Raman em 1928, denominado efeito de Raman em sua homenagem.

Quando a luz passa por um meio transparente é de se esperar que esta não sofra nenhuma alteração, nenhum desvio em seu percurso. Porém, isso não é observado, ou seja, a luz sofre certos desvios mesmo em meios sem quaisquer impurezas.

Raman, portanto, explicou este efeito através da teoria corpuscular da luz, onde diz que esta é formada por partículas elementares chamadas fótons. Esses fótons podem se chocar com as moléculas do meio. Os choques entre os fótons e as moléculas podem ser ou não perfeitamente elásticos. Quando o choque é perfeitamente elástico, a energia contida no fóton depois do choque é a mesma que a energia contida antes (efeito Rayleigh). Agora, quando o choque for inelástico parte da energia do fóton é transferida para a molécula, onde essa molécula vai vibrar para poder dissipar essa energia (efeito RAMAN). O choque entre os fótons e as moléculas faz com que esses fótons sejam desviados (difusão da luz) (IMELIK, 1993 e NIEMANTSVERDIET, 1995).

Como a quantidade de luz que sofre o efeito Raman é uma fração muito pequena da luz incidente, é necessário o uso de fontes de luz muito intensa e detectores de altíssima sensibilidade. Por isso, durante as últimas décadas vem ocorrendo o desenvolvimento para uma melhor tecnologia, isto é, fontes a laser e detectores multicanal (IMELIK, 1993).

Neste avanço da técnica está inclusa sua aplicação em catálise. Ela permite obter informações rotacionais e vibracionais sobre a molécula. Além disso, na espectroscopia de Raman ocorre mudança de polarização enquanto na espectroscopia de infravermelho ocorre mudança de dipolo. A intensidade dos sinais na espectroscopia Raman depende muito das propriedades das moléculas e da força de ligação, podendo mostrar intensos sinais em moléculas que apresentam ligações covalentes e sinais fracos em moléculas que apresentam ligações iônicas.

A espectroscopia Raman informa sobre os modos vibracionais e rotacionais de uma molécula, sendo utilizada na caracterização de catalisadores para a identificação de grupos

químicos presentes na superfície do catalisador, através da detecção de seus modos vibracionais característicos. O estado de oxidação, natureza ou disposição espacial destes grupos é responsável pela atividade e seletividade dos catalisadores.

As medidas foram realizadas em um espectrômetro Renishaw RM 2000, operado com potência de $175 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$. Os espectros foram coletados entre 150 cm^{-1} e 800 cm^{-1} , utilizando uma projeção contínua de um laser de HeNe ($6328 \text{ \AA}$) sobre a amostra exposta ao ar em temperatura ambiente

4.2.5. Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Na análise de EDX, os raios-X após incidirem na amostra passam por uma fina janela de berílio e incidem no cristal de Si dopado com Li. O cristal produz cargas elétricas proporcionais a energia dos fótons. Cada fóton cria uma carga elétrica proporcional a sua energia (E) que, por sua vez está relacionada com a frequência da onda eletromagnética/raios-X (ν), pela relação $E = h\nu$, sendo h a constante de Planck (SIMIONATO, 2003). A equação de Moseley (Equação 4.5), pode ser reformulada em termos de energia conforme a Equação 4.6:

$$\nu^{1/2} \propto Z \quad (\text{equação 4.5})$$

$$(E/h)^{1/2} = ZC \quad (\text{equação 4.6})$$

onde:

E são fótons de energia

h é a constante de Planck

Z é o número atômico do elemento X

C é uma constante.

A energia do fóton (E) é transformada num pulso pelo transistor de efeito de campo, sendo proporcional a energia do fóton que é amplificado e transferido ao processador de dados. Portanto, a medida da energia de um fóton identifica o elemento considerado na relação.

Fótons de energias correspondentes a todo o espectro de raios-X atingem o detector de EDX quase simultaneamente e o processo de medida é rápido, possibilitando analisar todos os comprimentos de onda também de modo simultâneo. O espectro de raios-X consiste de uma série de picos representativos do tipo e quantidade de cada elemento na amostra.

Na preparação das amostras, foram feitas pastilhas dos catalisadores. A pastilha foi colada no porta-amostra com fita adesiva dupla face de carbono. Em seguida, sua borda foi envolvida com tinta prata e a amostra foi pulverizada com carbono em uma metalizadora Battec MCS 010, para a redução da carga estática.

As análises de EDX com mapeamento elementar foram realizadas em um microscópio LEO, modelo 440, Leica-Zeiss, no qual está acoplado um analisador dispersivo de energia de Si (Li) com janela de Berílio, Oxford, modelo 7060 e resolução 133 eV.

4.2.6. Espectroscopia na região do ultravioleta - visível próximo ao infravermelho (UV-vis-NIR)

A região do espectro eletromagnético de comprimento de onda (λ) entre 200-400nm é conhecida como ultravioleta e a região entre 400-700nm como visível, responsável pela cor das substâncias e objetos (ALVES, 2001).

A absorção da radiação ultravioleta ou visível excita os elétrons da molécula, dando origem às chamadas transições eletrônicas. Nestas transições, os elétrons de valência são promovidos de seu estado normal (estado fundamental) para estados de mais alta energia (estado excitado). De maneira geral, o tempo no estado excitado é da ordem de 10^{-8} s, sendo que em seguida, o excesso de energia é emitido na forma radiativa (luminescência, fosforescência) ou na forma não-radiativa (decaimento térmico). Neste trabalho foi utilizada a espectroscopia de absorção (transmissão) UV-Vis, cuja forma de relaxação é a não-radiada, isto é, sem re-emissão de luz.

Em geral, os espectros de compostos de metais de transição d, em solução ou no estado sólido (policristalino), são constituídos por um conjunto de bandas fracas, geralmente largas, situadas em altos valores de λ (350-700nm). Tais bandas são atribuídas às transições d-d, e via-de-regra, são responsáveis pela cor dos compostos de metais de transição d. Por outro lado, em valores mais baixos de comprimento de onda (geralmente < 350 nm) são observadas bandas mais intensas, que correspondem às transições eletrônicas permitidas, ou seja, às chamadas bandas de transferência de carga (TC). Tais bandas são de grande importância e valia na caracterização e estudos de catalisadores, por fornecer não apenas informações sobre as propriedades do sólido no “bulk”, como também aspectos da superfície do catalisador,

como vibrações e transições eletrônicas das moléculas adsorvidas e transições eletrônicas provenientes dos íons de metais de transição.

Os catalisadores, em grande maioria, são sólidos policristalinos puros ou incorporados em diferentes matrizes sólidas, possuindo geralmente, elevadas áreas superficiais. Isto gera grandes perturbações nos espectros de absorção, advindas do espalhamento de luz. Tal fenômeno é mais pronunciado na região do infravermelho, visível e ultravioleta.

O modo mais comum da amostra ser iluminada é por iluminação direta, que consiste na incidência de luz que atinge tanto a amostra como a referência. A luz espalhada pela amostra e a espalhada pela referência é coletada por uma esfera de integração, e detectada por um detector de PbS (NIR) ou por uma fotomultiplicadora (visível e UV), que encontra-se interfaceada a um software, o qual através de funções matemáticas correlaciona os dados da análise segundo a teoria Schuster-Kubelka-Munk (S.K.M.), na qual o fluxo de luz incidente e espalhada é aproximado a dois fluxos perpendiculares à superfície da amostra na forma de pó, porém em direções opostas, onde um deles é o fluxo da iluminação monocromática, enquanto o outro é o fluxo da luz difusivamente espalhada.

A reflexão difusa da amostra (R_{∞}), uma das funções matemáticas desenvolvidas pelo software, está relacionada a uma absorção aparente (K) e a um coeficiente aparente de espalhamento (S) através da função S-K-M ou Kubelka-Munk (K-M), Equação 4.7:

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} = K / S \quad (\text{equação 4.7})$$

onde, R_{∞} é igual a razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a intensidade da radiação refletida pela referência, obtida diretamente do espectrofotômetro.

A Equação 4.7 é válida nas seguintes condições:

- irradiação da amostra, na forma de pó, por uma radiação monocromática;
- espalhamento de luz isotrópica;
- distribuição uniforme dos íons de metais de transição;
- ausência de fluorescência.

As análises de UV-Vis-NIR foram realizadas em um equipamento Cary 5G UV-vis-NIR Spectrophotometer Varian.

4.3. Ensaios Catalíticos

As técnicas de caracterização já descritas visam estabelecer uma identidade morfológica e estrutural das amostras. Os ensaios catalíticos pretendem elucidar os fenômenos reacionais, que foram expressos como reatividade (grau de conversão dos reagentes em função do tempo).

Para avaliação do desempenho catalítico dos compostos preparados foram realizados testes em micro-reator tubular de leito fixo, analisando-se a atividade de redução de NO com CO, na presença e ausência de O₂, para produzir N₂ e CO₂ e a estabilidade dos sólidos frente aos processos de desativação.

Os testes foram feitos em um reator de vidro inserido em um forno aquecido. Para reações de NO com CO foi usada uma mistura gasosa contendo 1% de NO em hélio e 1% de CO em hélio, sendo alimentada ao reator sob um fluxo de 30mL.min⁻¹. Para as reações de redução de NO com CO na presença de oxigênio, as condições utilizadas foram iguais as da reação sem oxigênio. Em relação ao oxigênio foi utilizado uma relação molar de 5:1 de oxigênio em relação à NO e CO. Os gases produzidos foram analisados em um cromatógrafo Varian modelo CP-3800 equipado com um detector de condutividade térmica com hélio como

gás de arraste. O cromatógrafo é acoplado por uma interface ao computador, o qual através de um software adequado realiza a injeção da amostra a ser analisada, pelo acionamento pneumático da válvula de injeção e a integração dos picos do cromatograma.

A separação dos gases dentro do cromatógrafo foi realizada por duas colunas em série, uma Porapak-N destinada para a separação do N_2O e uma peneira molecular 13X para a separação de NO , N_2 e O_2 . A Figura 8 apresenta a linha de ensaios catalíticos e seus diferentes componentes.

Figura 9: Esquema da linha para a realização dos ensaios catalíticos

As condições de reação foram:

- tempo de reação: 5h
- temperatura de reação: 500°C
- massa de catalisador: 100mg

4.3.1. Cálculo da Conversão

A equação usada levou em consideração a área do cromatograma, sendo proporcional à concentração das espécies gasosas presentes. Foi considerada a seguinte reação:

O cálculo foi realizado considerando a porcentagem molar relativa à área cromatográfica padrão.

$$\text{Conversão CO} = \frac{A_{\text{COMáxima}} - A_{\text{CONão reagido}}}{A_{\text{COMáxima}}} \quad \text{Conversão NO} = \frac{A_{\text{NOMáxima}} - A_{\text{NONão reagido}}}{A_{\text{NOMáxima}}}$$

Onde: A=área

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das caracterizações e dos testes catalíticos serão apresentados a seguir.

5.1. Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX)

A partir da técnica de EDX obteve-se uma análise semi-quantitativa dos elementos presentes nas amostras estudadas. A Tabela 8 mostra a média percentual elementar presente nos catalisadores analisados, assim como seus respectivos valores teóricos, pré-estabelecidos. Pode-se observar que todas as amostras de catalisadores analisadas apresentaram uma percentagem elementar próxima à estimada.

Através desta análise, pode-se afirmar que houve a formação das fases óxidas de cobre, cobalto, titânio e cério, a partir de seus sais precursores, após a etapa de calcinação, devido à presença relativa do elemento oxigênio, requerida pelos elementos Cu, Co, Ti e Ce, para obtenção de seus respectivos óxidos.

Tabela 6: Média percentual dos elementos investigados por EDX

Catalisadores	EDX (%)					TEÓRICO (%)				
	Cu	Co	Ce	Ti	O	Cu	Co	Ce	Ti	O
CuTi	7,8	-	-	52,7	39,4	10	-	-	44,4	45,7
CuCe	9,8	-	76,5	-	13,7	10	-	72,2	-	17,8
CuCe50Ti	9,7	-	49,2	21,1	19,0	10	-	48,1	19,7	22,2
CuCe20Ti	9,4	-	18,2	44,3	27,1	10	-	19,7	40,0	30,3
CuCe10Ti	12,6	-	7,7	44,5	33,2	10	-	9,2	44,7	36,1
CuCe1Ti	9,7	-	1,7	53,0	37,6	10	-	1,2	50,3	38,5
CoTi	-	6,5	-	54,5	50,8	-	10	-	50,8	39,2
CoCe	-	9,0	74,8	-	16,2	-	10	69,3	-	20,7
CoCe50Ti	-	9,0	48,6	20,9	21,4	-	10	45,1	17,4	27,5
CoCe20Ti	-	9,6	18,3	45,6	28,5	-	10	19,1	42,4	28,5
CoCe10Ti	-	9,7	9,3	48,2	32,8	-	10	8,7	45,7	35,6
CoCe1Ti	-	9,8	1,7	50,6	37,4	-	10	1,2	48,7	40,1

As análises de EDX, para cada catalisador, foram feitas em três pontos distintos de uma mesma amostra, correspondendo à percentagem local de cada elemento. Pode-se observar que os elementos Cu, Co, Ce e Ti estão presentes em todas as amostras analisadas, assim como em toda a superfície do catalisador, porém com regiões ricas e pobres dos elementos individualmente.

5.2. Área superficial específica (método B.E.T.)

Na Tabela 9 encontram-se os valores de área superficial específica para os suportes empregados nos catalisadores.

Tabela 7: Área superficial dos suportes

Suporte	Área superficial (m ² /g)
CeO ₂	86,50
CeO ₂ (50%)-TiO ₂ (50%)	48,59
CeO ₂ (20%)-TiO ₂ (80%)	44,13
CeO ₂ (10%)-TiO ₂ (90%)	41,52
CeO ₂ (1%)-TiO ₂ (99%)	39,02
TiO ₂	35,70

A análise dos resultados da área superficial dos suportes mostra que a cérta apresenta uma área superior a da titânia, sendo de 86,50m²/g e 35,70m²/g, respectivamente. Pode-se observar que o suporte TiO₂ possui uma baixa área superficial e a adição da cérta sobre a titânia provocou um aumento no valor da área. Observou-se também, que quanto maior o teor de cérta na matriz, maior a área superficial do suporte. A adição da cérta pode estar provocando uma maior dispersão da titânia e com isso, um aumento na área superficial.

5.3. Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 10 estão apresentados os difratogramas dos suportes TiO₂, CeO₂(1%)-TiO₂(99%), CeO₂(10%)-TiO₂(90%), CeO₂(20%)-TiO₂(80%), CeO₂(50%)-TiO₂(50%) e CeO₂.

O difratograma do suporte TiO₂ mostra claramente os sinais referentes às duas fases cristalinas: anatásio e rutila. Os picos em ângulos de Bragg (2θ) iguais a 25; 37,2; 37,7; 47,6; 56; 62,7 e 68,8°, são atribuídos à fase cristalina anatásio. Os picos em ângulos de Bragg (2θ) iguais a 27; 36,5; 41,5; 54,2; 56,5 e 70,8°, são atribuídos à fase cristalina rutila (ZHU *et al.*,

2004; VOß *et al.*, 2002). Todos estes picos são estreitos e de elevada intensidade, o que indica a alta cristalinidade do suporte TiO_2 . A fase cristalina anatásio é a predominante, pois pode-se verificar uma maior quantidade e intensidade de seus picos. Comprovando esta afirmação, através de uma equação utilizada por Jongsomjit *et al.*, 2005, apresentada pelo Apêndice A, verificou-se que a quantidade da fase anatásio presente é de 67%, enquanto que a quantidade de rutila é de 33%. Para o suporte CeO_2 o difratograma mostrou picos em $2\theta = 28,2; 32,8; 47,5; 56,0; 58,8$ e $69,1^\circ$, picos estes responsáveis pela estrutura fluorita, cúbica de face centrada, (MONTEIRO *et al.*, 2001 e ZHU *et al.*, 2004; KANG *et al.*, 2003) característica do suporte céria. O óxido de cério mostrou uma menor cristalinidade em relação ao óxido de titânio, com picos mais alargados e de menor intensidade.

Para os suportes $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2(99\%)$, $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2(90\%)$, $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2(80\%)$, $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2(50\%)$ todos os picos de difração dos óxidos isolados estão presentes, porém com menor intensidade quando comparados aos suportes puros da CeO_2 e da TiO_2 . Também, pode ser observado que a intensidade dos picos referentes ao CeO_2 aumenta com o aumento da adição de céria ao suporte, enquanto a intensidade dos picos da TiO_2 é reduzida, indicando que ocorreu uma mistura de fases e que a estrutura cristalina de cada fase não sofreu alteração.

Figura 10: Difratogramas dos suportes a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2 (o: anatásio; x: rutila; +: CeO_2)

Os resultados da difração de raios X dos catalisadores CuO/TiO_2 , $\text{CuO/CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2(99\%)$, $\text{CuO/CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2(90\%)$, $\text{CuO/CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2(80\%)$, $\text{CuO/CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2(50\%)$ e CuO/CeO_2 são mostrados na Figura 11.

Para todos os catalisadores os sinais referentes aos suportes TiO_2 e CeO_2 , já comentados anteriormente, estão bem definidos. Em todos os catalisadores foi possível observar os picos em ângulos de Bragg (2θ) iguais a 36 e 38,5°, característicos do CuO (ZHU *et al.*, 2004; HU *et al.*, 2001 e ZIMMER *et al.*, 2002). A adição da fase ativa CuO não diminuiu a intensidade dos picos referentes aos suportes. Percebe-se que CuO está em maior dispersão no suporte CeO_2 , pois apresenta menor intensidade em seus picos. Esta maior dispersão se deve ao fato da céria ter uma maior área superficial que a titânia, como foi mostrado pela análise de fisissorção de nitrogênio, formando menos cristalitos dos óxidos metálicos.

Figura 11: Difratomogramas dos catalisadores de cobre suportados em a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2

A Figura 12 apresenta os difratogramas para os catalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2(99\%)$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2(90\%)$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2(80\%)$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2(50\%)$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$.

Como para os catalisadores de cobre, os sinais referentes aos suportes TiO_2 e CeO_2 também não sofreram alterações. Em todos catalisadores apareceram picos em (2θ): 31,29; 37,1; 44,9; 59,25 e 65, 23°, que são atribuídos ao óxido de cobalto na forma Co_3O_4 que possui uma estrutura espinélica cúbica (KANG *et al.*, 2003 e ERNST *et al.*, 1999). A intensidade dos picos referentes aos suportes não diminuiu com a adição da fase ativa de cobalto. Mais uma vez, como nos catalisadores de cobre, o Co_3O_4 está em maior dispersão nos catalisadores baseados em CeO_2 , onde quanto maior a quantidade deste composto na matriz, maior a dispersão do óxido de cobalto.

Figura 12: Difratogramas dos catalisadores de cobalto suportados em a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2

O tamanho médio das partículas dos catalisadores de cobre e cobalto foi calculado pelo pico de maior intensidade, em $38,5^\circ$ para o cobre e $37,1^\circ$ para o cobalto, através da equação de Scherrer (CULLITY, 1980; GASTEIGER *et al.*, 1994; SIMIONATO, 2003), Apêndice B, e está apresentado na Tabela 8. Percebe-se que o tamanho médio das partículas dos catalisadores de cobre é menor que o tamanho das partículas dos catalisadores de cobalto.

Ambos os catalisadores, de cobre e cobalto, apresentaram maior tamanho das partículas quando suportados em titânia, e isto pode estar relacionado a uma menor dispersão da fase metálica. Pode-se observar que ao variar a quantidade de CeO_2 nas matrizes $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, o tamanho das partículas diminui.

Tabela 8: Tamanho médio das partículas dos catalisadores de cobre e cobalto

Catalisador	Tamanho de partículas (nm)
CuO/TiO_2	19,73

CuO/CeO ₂ (1%)-TiO ₂ (99%)	19,02
CuO/ CeO ₂ (10%)-TiO ₂ (90%)	18,91
CuO/ CeO ₂ (20%)-TiO ₂ (80%)	18,33
CuO/ CeO ₂ (50%)-TiO ₂ (50%)	17,98
CuO/ CeO ₂	17,41
Co ₃ O ₄ /TiO ₂	23,24
Co ₃ O ₄ /CeO ₂ (1 %)-TiO ₂ (99%)	22,62
Co ₃ O ₄ /CeO ₂ (10%)-TiO ₂ (90%)	22,48
Co ₃ O ₄ /CeO ₂ (20%)-TiO ₂ (80%)	21,91
Co ₃ O ₄ /CeO ₂ (50%)-TiO ₂ (50%)	21,02
Co ₃ O ₄ /CeO ₂	19,92

5.4. Espectroscopia Raman

A intensidade dos sinais na espectroscopia Raman depende das propriedades da molécula, da força da ligação e das vibrações das ligações **covalentes** que apresentam uma intensa difusão Raman, visto que as vibrações das ligações **iônicas** apresentam sinais fracos.

Considerando que a titânia e a céria possuem um maior caráter covalente nas suas ligações Ti-O e Ce-O, devem apresentar uma forte banda no espectro Raman, devido à alta polarizabilidade de seus átomos.

A Figura 13 apresenta os espectros de Raman para os suportes CeO₂, TiO₂ e CeO₂-TiO₂ (1%, 10%, 20% e 50% de CeO₂).

Figura 13: Espectro Raman dos suportes a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2 (o: anatásio, x: rutila, +: CeO_2)

Para o suporte TiO_2 o espectro Raman apresenta sinais característicos de anatásio em 400 , 520 e 640cm^{-1} , e um sinal, em 450cm^{-1} , que representa a fase cristalina rutila (OKAMOTO, 1997). Por este espectro percebe-se a grande maioria da fase cristalina anatásio presente neste suporte. O espectro Raman para o suporte CeO_2 apresenta um pico em 450cm^{-1} , que é o sinal característico do óxido de cério, pois considera o estiramento simétrico das ligações deste composto, $\text{O}-\text{Ce}-\text{O}$ (HARRISON, 2003). Os espectros Raman para as matrizes $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ apresentam claramente os sinais característicos da fase cristalina anatásio da titânia, onde quanto maior é a quantidade de céria na matriz, menos intensos se tornam estes sinais. Fato este observado quando comparado o suporte de titânia com o suporte da matriz com 50% de céria. Pode-se observar, também, o pico em 450cm^{-1} característico do óxido de cério, que vai aumentando de intensidade quando se aumenta a quantidade de céria na matriz. Nos suportes com 1% e 10% de céria este sinal, em 450cm^{-1} , é quase imperceptível.

Os espectros Raman para os catalisadores de cobre suportados estão representados pela Figura 14.

Figura 14: Espectro Raman dos catalisadores de cobre suportados em a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2 (o: anatásio, x: rutila, +: CeO_2 , ▲: CuO)

A espectroscopia Raman é capaz de discriminar entre espécies de óxidos metálicos ou dispersos e os cristalitos dos óxidos formados. Os óxidos metálicos suportados, no caso óxido de cobre, sobre céria, titânia ou $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, podem estar presentes formando uma monocamada e, nesta condição, todos os grupos hidroxilas do suporte reagem com o óxido metálico suportado e uma deposição adicional de óxido sobre o suporte poderá formar estruturas de cristalitos. A espectroscopia Raman é capaz de detectar estas estruturas formadas.

Para todos os catalisadores de cobre observou-se a formação de cristalitos de cobre na superfície do catalisador com picos em 295cm^{-1} . Para os catalisadores suportados em matriz $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ observou-se, ainda, picos em $1100\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ que também corresponde à presença de cristalitos de cobre. Já no catalisador CuO/CeO_2 os sinais que representam o óxido de cobre estão quase imperceptíveis, indicando que as espécies de cobre estão bem dispersas sobre o catalisador. A adição de céria na matriz $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ aumenta a área superficial do

suporte, aumentando a dispersão dos óxidos metálicos. Fato este observado na diminuição dos sinais de cobre quando aumenta a quantidade de céria nos suportes.

Os espectros Raman para os catalisadores de cobalto suportados estão representados pela Figura 15.

Figura 15: Espectro Raman dos catalisadores de cobalto suportados em a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2 (o: anatásio, x: rutila, +: CeO_2 , *: Co_3O_4).

Para todos os catalisadores de cobalto observou-se a presença de picos em 490, 625 e 690cm^{-1} , que correspondem às espécies de cobalto na forma Co_3O_4 (BRIK *et al.*, 2002; SIMONOT *et al.*, 1997; HARRISON *et al.*, 2003). Como nos catalisadores de cobre, o suporte CeO_2 , em virtude da sua maior área superficial, permitiu uma maior dispersão para as espécies de cobalto do que o suporte TiO_2 , fato este observado pela menor intensidade dos picos de cobalto presentes no catalisador suportado em céria.

5.5. Espectroscopia na região do ultra-violeta e do visível (UV-VIS-NIR)

O dióxido de cério cristalino tem uma forte absorção na região do UV com absorção até o comprimento de onda de 400 nm (RAO *et al.*, 2001). De acordo com BENSALÉM *et al.*, 1995, o comprimento de onda de absorção do UV é muito sensível ao tamanho de partículas de materiais semicondutores, tais como céria. O espectro de UV mostra três bandas estreitas na extensão de 200-350 nm para cristalitos de CeO₂. Estas bandas são atribuídas à transferência de carga O-Ce envolvendo um número de íons Ce⁺⁴ da superfície com diferentes números de coordenação. O número de coordenação de íons Ce⁺⁴ superficiais pode variar entre quatro e oito, sendo o último, o número de coordenação do Ce⁺⁴ interno.

A transição de transferência de carga Ce⁺³→Ce⁺⁴ tem sido especificamente usada para avaliar a redução Ce⁺⁴/Ce⁺³, que é um importante fator relacionado à capacidade de estocagem de oxigênio de CeO₂.

O dióxido de titânio apresenta uma forte absorção no comprimento de onda do UV, que vai de 200 a 350nm. Esta forte absorção é devido às transições interbandas, como banda de valência → banda de condução. As bandas em 240 e 317nm são atribuídas para transição de transferência de carga O⁻² → Ti⁺⁴ (BRIK *et al.*, 2002).

Os espectros de UV dos suportes CeO₂, TiO₂ e das matrizes CeO₂-TiO₂ são mostrados na Figura 16. Várias bandas de absorção são observadas na região UV entre 200 e 400nm.

Os espectros de CeO₂ e TiO₂ puros exibiram um espectro composto de duas entradas de absorções iguais para ambos os suportes, em 400nm. O espectro UV mostra para os suportes CeO₂-TiO₂ (1%, 10%, 20% e 50% de CeO₂) três bandas de absorção em 240 e 274nm, características da céria e titânia, e 317nm, característica apenas da titânia. A intensidade das bandas em 274 e 317 nm diminui e aumenta, respectivamente, quando se aumenta a quantidade de céria na matriz CeO₂-TiO₂. As bandas em 240 e 274nm no espectro UV-vis de

CeO_2 podem ser designado para transição de transferência de carga $\text{Ce}^{+3} \leftarrow \text{O}^{-2}$ e $\text{Ce}^{+4} \leftarrow \text{O}^{-2}$, respectivamente, segundo RAO *et al.*, 2001.

Figura 16: Espectro de UV-VIS-NIR para os suportes a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2

Na Figura 17 são mostrados os espectros de UV-vis dos catalisadores de cobre suportados em TiO_2 , CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (1%, 10%, 20% e 50% de CeO_2). Pode-se observar um mesmo comportamento entre as bandas dos catalisadores e seus respectivos suportes, apresentando absorções nos mesmos comprimentos de onda, com uma pequena diminuição na intensidade das bandas, tanto quando se compara os espectros dos suportes com seus respectivos catalisadores, como quando diminui a adição de céria ao suporte. Porém, ao contrário do suporte puro, os catalisadores de cobre apresentaram uma ampla banda na região do visível entre 400 e 850 nm, onde apenas no catalisador CuO/CeO_2 pode-se observar a presença de duas bandas nesta região. Esta ampla banda na região do visível pode ser atribuída às transições eletrônicas d-d dos íons de cobre (II) situados num ambiente

octaédrico. Esta ampla banda, que aparece em todos os catalisadores, indica a presença dos íons catiônicos de cobre (II).

Figura 17: Espectro de UV-VIS-NIR para os catalisadores de cobre suportados em a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2

Na Figura 18 são mostrados os espectros dos catalisadores de cobalto suportados em TiO_2 , CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (1%, 10%, 20% e 50% de CeO_2).

Para os catalisadores de cobalto podem-se observar as bandas de absorção características dos suportes TiO_2 e CeO_2 , compreendendo a região de 200 a 350nm. Diferentemente dos espectros dos suportes, os espectros dos catalisadores apresentam uma banda na região do visível entre 400 e 550nm e outra entre 700 e 850nm, bandas estas características do óxido Co_3O_4 . A banda entre 400 e 550nm está relacionada às transições eletrônicas d-d dos íons de Co^{+2} situados em sítios tetraédricos. A banda entre 700 e 850nm é atribuída às transições eletrônicas d-d dos íons Co^{+3} situados em sítios octaédricos (BRIK *et al.*, 2002).

Figura 18: Espectro de UV-VIS-NIR para os catalisadores de cobalto suportados em a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2

5.6. Redução à temperatura programada (RTP)

A Figura 19 apresenta a curva de redução dos suportes, onde se tem o consumo de hidrogênio para a redução dos óxidos metálicos presentes em função da temperatura.

Figura 19: Curvas de redução a temperatura programada dos suportes a) CeO_2 , b) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$ e f) TiO_2

Em virtude dos processos que ocorrem através da dupla redox $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$, os óxidos de cério são capazes de armazenar oxigênio quando se encontram em uma atmosfera oxidante e de liberar oxigênio quando se encontram em atmosfera redutora (HOLMGREN E ANDERSSON 1998). Assim, o perfil de redução do sólido em atmosfera de H_2 está relacionado com este processo redox e com a possibilidade de liberar oxigênio.

Na Figura 19 pode-se observar que a redução do óxido de cério puro ou impregnado em TiO_2 apresenta picos de redução em regiões de baixa temperatura e em regiões de alta temperatura, exceto o suporte com 1% de céria que, como a titânia pura, não apresentou nenhum pico de redução, curvas e e f. Para o suporte de céria puro os picos na região de temperatura mais baixa, em 400°C , são atribuídos à redução da superfície de cério recoberta por oxigênios (ânions O^{2-} ou O^-), com formação de óxidos de cério não estequiométricos (CeO_x). O pico na região de alta temperatura, em 800°C , pode ser atribuído à redução de

espécies de CeO₂ que estão aglomerados ou no “bulk” do material, devido à eliminação de ânions O⁻² da estrutura da céria acarretando na formação de Ce₂O₃, ou seja, acarretando na redução de Ce⁺⁴ para Ce⁺³, como mostra a equação 5.1(SANTOS *et al.*, 2005):

Para as matrizes CeO₂-TiO₂ (1%, 10%, 20% e 50% de CeO₂), os picos se tornam mais intensos com o aumento de céria no suporte. Percebe-se que, quando diminui a quantidade de céria na matriz, a redução se torna mais difícil de ocorrer. Quando se adiciona uma pequena quantidade de céria na titânia, os sítios de vacâncias na superfície da TiO₂ ficam completamente ocupados pelos íons Ce⁺⁴, sendo, assim, difícil a redução destas espécies, pois se forma uma forte interação entre os dois óxidos. Quando aumenta a quantidade de céria na matriz, aumenta também a intensidade dos picos. Isto se deve ao fato de o excesso de CeO₂ levar à formação de cristalitos de céria no suporte, pois todos os sítios de vacâncias da TiO₂ já foram ocupados.

A Figura 20 apresenta os perfis de RTP obtidos para os catalisadores de cobre suportados em TiO₂, CeO₂-TiO₂ (1%, 10%, 20% e 50% de CeO₂) e CeO₂.

Para o catalisador CuO/TiO₂, curva a, os picos de redução que aparecem em temperaturas de 240 e 350°C, foram atribuídos à redução das espécies óxidas de cobre. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por Xiaoyuan *et al.*, 2004 e Zhu *et al.*, 2004. O primeiro pico, em 240°C, resulta da interação das espécies de CuO altamente dispersas na TiO₂, onde o Cu⁺² é reduzido à Cu⁰, como mostra a equação 5.2:

O segundo pico, em 350°C, é atribuído à redução dos “clusters” de CuO formados na superfície do catalisador.

Para o catalisador CuO/CeO₂, curva f, o perfil de RTP também apresentou dois picos de redução. Porém, os picos, em relação ao catalisador CuO/TiO₂, foram deslocados para uma menor temperatura, o que indica que o suporte CeO₂ aumenta a redutibilidade do CuO (Ratnasamy *et al.*, 2004). O primeiro pico, em 180°C, é resultante da redução das partículas de CuO altamente dispersas interagindo com o suporte CeO₂. O segundo pico de redução, a uma temperatura de 210°C, é atribuído às partículas de CuO sob a forma de aglomerados. Quanto maior a concentração de cobre, maior será a intensidade deste pico, segundo o trabalho de Dow *et al.*, 2000.

Ao adicionar CeO₂ no suporte TiO₂, os perfis de RTP apresentaram três picos de redução, α , β , γ . Pode-se observar um deslocamento dos picos para menores temperaturas quando aumenta o teor de CeO₂ na matriz. Quanto maior a quantidade de CeO₂, maior a redutibilidade das espécies de cobre, diminuindo, assim, a temperatura de redução. O pico α pode ser atribuído à redução das espécies de CuO altamente dispersas nos suportes TiO₂ e CeO₂. Segundo ZHU *et al.*, 2004, o pico β representa a redução das espécies de CuO altamente dispersas na céria interagida. E, finalmente, o pico γ , é atribuído aos cristalitos de CuO. Pode-se perceber que aumentando a quantidade de CeO₂, este terceiro pico vai ficando menos intenso, quase que formando um único pico com o pico β , como pode verificar pelo perfil de RTP para o catalisador de cobre suportado na matriz CeO₂-TiO₂, com 50% de CeO₂. Este fato indica, mais uma vez, que quanto maior o teor de CeO₂, maior a dispersão dos óxidos metálicos.

Figura 20: Curvas de redução à temperatura programada dos catalisadores de cobre suportados em a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2

A Figura 21 apresenta os perfis de RTP obtidos para os catalisadores de cobalto suportados em TiO_2 , CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (1%, 10%, 20% e 50% de CeO_2).

Figura 21: Curvas de redução à temperatura programada dos catalisadores de cobalto suportados em a) TiO_2 , b) $\text{CeO}_2(1\%)\text{-TiO}_2$, c) $\text{CeO}_2(10\%)\text{-TiO}_2$, d) $\text{CeO}_2(20\%)\text{-TiO}_2$, e) $\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2$ e f) CeO_2

O perfil de RTP para o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, apresentou picos de redução, após deconvolução, com máximos em 490 e 580°C. O primeiro pico é atribuído à redução de Co_3O_4 para CoO , ou seja, redução de Co^{+3} para Co^{+2} , como mostra a equação 5.3:

O segundo pico de redução, por volta de 580°C, corresponde à redução de CoO para Co metálico, ou seja, Co^{+2} para Co^0 , como mostra a equação 5.4 (LIN *et al.*, 2004):

Através da deconvolução dos picos apresentados pelo perfil de RTP para o catalisador de cobalto suportado em titânia, Figura 22, pode-se observar que a relação entre Co^{+3} e Co^{+2} é de 2:1, confirmando a relação entre os dois estados de oxidação do cobalto, onde $\text{Co}^{+2}(\text{Co}^{+3})_2\text{O}_4$. Os valores das áreas são: $A_1 = 18839,3429$ e $A_2 = 9419,6714$

Figura 22: Perfil de RTP para o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ deconvoluído

Segundo ARNOLDY E MOULIJN, 1985, a temperatura de redução do cobalto é fortemente influenciada não somente pelos estados de oxidação, mas também pela natureza dos cátions metálicos e/ou fase oxida metálica presente nas suas vizinhanças. A presença de íons Al^{+3} , por exemplo, influencia a redução dos íons Co^{+2} de 630 para 1230°C (HARRISON *et al.*, 2003). Assim, a presença de CeO_2 altera a redução dos íons de cobalto, onde, pode-se observar pela Figura 21 que a redução do cobalto foi facilitada na presença de céria em relação ao catalisador suportado em titânia. Percebe-se que, quanto maior a quantidade de céria a redução dos íons de cobalto é favorecida.

O perfil de RTP para o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ apresentou quatro picos redução. O primeiro, pico α , está relacionado à redução de cristalitos de Co_3O_4 que tem pouca interação com o suporte. O pico β pode ser atribuído à redução dos cristalitos de Co_3O_4 interagindo com o suporte. Os picos σ e δ estão relacionados à redução dos íons Co^{+2} , que estão bem dispersos sobre a superfície, e à redução de espécies de CeO_2 que estão aglomerados ou no “bulk”, respectivamente (LIN *et al.*, 2004; ERNST *et al.*, 1999). Para os catalisadores de cobalto suportados em matrizes $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, os perfis de RTP apresentaram três picos de redução, picos α , β , δ . Igualmente aos catalisadores de cobre, as temperaturas de redução diminuíram quando aumentou o teor de céria na matriz. Os processos de redução dos catalisadores suportados nas matrizes de céria/titânia são os mesmos que o do catalisador suportado apenas em céria, onde apenas o pico σ , que é a redução dos íons Co^{+2} dispersos sobre a superfície, não ocorreu.

5.7. Ensaios catalíticos

5.7.1. Reação de redução de NO com CO

Foi analisada a atividade catalítica das amostras preparadas para a reação de redução de NO com CO.

5.7.1.1. Catalisadores de cobre

A atividade do catalisador CuO/CeO₂ foi avaliada para as temperaturas de 300, 400 e 500°C.

A Figura 23 mostra os resultados obtidos para o catalisador CuO/CeO₂ para a reação a 300°C. Para este catalisador ocorreu uma rápida queda nos níveis de conversão de NO, indicando uma forte desativação. A conversão de CO foi muito baixa, ficando em torno de 5%.

Figura 23: Conversão do NO e CO em função do tempo de reação, para uma temperatura de 300°C, sobre o catalisador CuO/CeO₂

A Figura 24 apresenta a conversão de NO e CO em função do tempo de reação a 400°C para o catalisador CuO/CeO₂. Os níveis de conversão de NO foram de 100% e os níveis de conversão de CO foram de 60% no início da reação, aumentando para 85% no final da reação.

Figura 24: Conversão do NO e CO em função do tempo de reação, para uma temperatura de 400°C, sobre o catalisador CuO/CeO₂

Para uma temperatura de reação de 500°C, o catalisador CuO/CeO₂, Figura 25, converteu 100% tanto o NO como o CO.

Figura 25: Conversão do NO e CO em função do tempo de reação, para uma temperatura de 500°C, sobre o catalisador CuO/CeO₂

A Figura 26 mostra a curva de seletividade de NO para N₂ para os catalisadores CuO/CeO₂ em reações de 300, 400 e 500°C. Pode-se observar que os níveis de seletividade foram maiores à medida que aumentou a temperatura de reação, onde ficou entre 10% e 20% para a reação realizada a 300°C, 58% e 63% para a reação feita a 400°C e os níveis de seletividade de NO para N₂ para a reação realizada a 500°C foi de 100%, não sendo mais observado a formação de N₂O e NO₂.

Figura 26: Seletividade para N₂ para os catalisadores CuO/CeO₂ em reações à 300, 400 e 500°C

A partir destes resultados, a temperatura de 500°C foi selecionada para os demais ensaios.

Para o catalisador CuO/TiO₂, a 500°C, Figura 27, os níveis de conversão de NO e CO ficaram em torno de 60%. Não foram observadas as formações de N₂O e NO₂. Com isso, concluiu-se que a céria é superior à titânia como suporte catalítico para o cobre em reações de redução de NO com CO. Comprovando esta observação a Figura 28 mostra os resultados dos ensaios sobre os catalisadores de cobre suportados em matrizes CeO₂-TiO₂, com a variação do teor de céria sobre a titânia.

Figura 27: Conversão do NO e do CO para o catalisador CuO/TiO₂ em função do tempo de reação

Na matriz com 50% de céria, o desempenho catalítico foi praticamente o mesmo do catalisador CuO/CeO₂, ou seja, ambos catalisadores CuO/CeO₂(50%)-TiO₂(50%) e CuO/CeO₂ apresentaram a mesma atividade para as reações de redução de NO com CO, ou seja, níveis de conversão de 100%. Ao diminuir a quantidade de céria para 20%, observou-se um decaimento nos níveis de conversão do NO, ficando entre 75% no início da reação e 85% no final da reação. Como não foi observada a formação de N₂O, nem de NO₂, na reação, o alto nível de conversão de CO, em torno de 95%, deve-se à presença da céria que, em virtude da sua propriedade em estocar oxigênio, favorece a reação de oxidação de CO à CO₂. Diminuindo ainda mais a quantidade de céria na matriz para 10%, a atividade do catalisador também diminuiu. Os níveis de conversão de NO ficaram em torno de 70%. Também não foi observada a formação de N₂O e NO₂. Mais uma vez, como no catalisador de cobre com 20% de céria na matriz, o oxigênio necessário para oxidar o CO, que teve uma conversão de 90%, foi proveniente da céria. Seguindo esta tendência, ao diminuir para 1% a quantidade de céria na matriz, o desempenho catalítico também diminuiu, onde a conversão de NO ficou em torno de 60%. Semelhantemente aos outros catalisadores não foi observado a formação de N₂O e

NO₂, indicando mais uma vez, que os níveis de conversão de CO relativamente alto, em torno de 82%, devem-se ao oxigênio proveniente da céria.

Figura 28: Conversão do NO e do CO para os catalisadores de cobre suportados em matriz CeO₂-TiO₂ variando a quantidade de céria em 50, 20, 10 e 1%

Assim, fica evidente a superioridade do suporte CeO₂ frente ao suporte TiO₂, para catalisadores de cobre, nas reações de redução de NO com CO, onde quanto maior a quantidade de céria, maior a atividade catalítica. Esta maior atividade que a céria proporciona é devido ao fato de ter uma maior área superficial e uma menor força de interação metal-suporte que a titânia, como mostram os perfis de RTP, promovendo uma maior dispersão das espécies de cobre na sua superfície e, também, à sua propriedade em estocar e liberar oxigênio que auxilia na oxidação do CO à CO₂.

5.7.1.2. Catalisadores de cobalto

A Figura 29 apresenta as curvas de conversão de NO e CO para os catalisadores de cobalto.

Para o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ os níveis de conversão de NO foram de 90% no início da reação chegando a 95% no final da reação. A conversão de CO foi de 100%. Para o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ os níveis de conversão de CO ficaram em torno dos 40% e a conversão de NO foi de 70% no início da reação, sofrendo uma forte queda após 140 minutos de reação, ficando em torno de 50% no final. Esta queda na conversão de NO indica que este catalisador sofreu uma desativação ao longo da reação. Esta desativação pode ser devido ao fato da titânia ter uma menor área superficial, tornando-se menos resistente à sinterização na presença dos óxidos metálicos e, também, pode estar ocorrendo uma oxidação do Co_3O_4 para Co_2O_3 .

Para o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2(50\%)\text{-TiO}_2(50\%)$ os níveis de conversão de NO ficaram em torno de 80% e para o CO a conversão foi de 100%. Em relação ao catalisador de cobalto suportado em céria, observa-se que houve uma diminuição na atividade para a conversão de NO, ou seja, a presença da titânia no suporte diminuiu, como para os catalisadores de cobre, a atividade em relação ao NO. Os elevados níveis na conversão de CO, que foram de 100%, deve-se à presença da céria com sua propriedade em estocar e liberar oxigênio, facilitando a oxidação do CO, como ocorreu para os catalisadores de cobre. Diminuindo a quantidade de céria na matriz $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ para 20%, há novamente uma diminuição na atividade para a conversão de NO, que fica em torno de 65%. Os níveis de conversão de CO também diminuíram, variando de 80% no início da reação a 75% no final da reação. Quando a quantidade de céria na matriz diminuiu para 10%, observou-se novamente uma queda nas

conversões de NO e CO, que variam de 65% a 60%. Finalmente, quando a quantidade de céria na matriz $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ é de apenas 1% os níveis de conversão de NO e CO não ultrapassaram o 50%. Para o NO a conversão ficou em torno de 37% e para o CO esta conversão foi de apenas 40%.

Assim, como nos catalisadores de cobre, para os catalisadores de cobalto o suporte CeO_2 favoreceu a reação de redução de NO com CO, quando comparado ao suporte TiO_2 . Nas matrizes $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, quanto menor a quantidade de céria, menor a atividade catalítica tanto para NO como para CO. Mais uma vez, a diferença no valor da área superficial e da força de interação metal-suporte é determinante, como no caso do catalisador de cobalto suportado em titânia, onde, em virtude da baixa área superficial deste suporte e forte interação com os óxidos metálicos, houve uma desativação do catalisador sendo resultante da sinterização ocorrida por causa da presença dos óxidos metálicos.

Figura 29: Conversão do NO e do CO para os catalisadores de cobalto em função do tempo de reação

5.7.1.3. Comparação entre as conversões catalíticas dos catalisadores baseados em cobre e cobalto, para reações de NO na presença de CO

A Figura 30 apresenta a comparação das conversões catalíticas para os catalisadores de cobre e cobalto nas reações de NO e CO.

Figura 30: Comparação da conversão catalítica NO e CO dos catalisadores de cobre e cobalto

Concluí-se com estes resultados, que os catalisadores CuO/CeO₂ e CuO/CeO₂(50%)-TiO₂(50%) foram os que apresentaram maior atividade para conversão de NO, 100%. O catalisador de cobalto suportado em CeO₂ foi o que apresentou o melhor desempenho catalítico para NO, em torno de 92%. Portanto, pode-se observar a superioridade dos catalisadores de cobre frente aos catalisadores de cobalto.

5.7.2. Reação de redução de NO com CO na presença de oxigênio

Foi analisada a atividade catalítica das amostras preparadas para a reação de redução de NO com CO na presença de O₂.

5.7.2.1. Catalisadores de cobre

A Figura 31 apresenta as curvas de conversão de NO e CO na presença de O₂ para os catalisadores de cobre. Para o catalisador de cobre suportado em céria, os níveis de conversão de NO e CO ficaram em torno de 100%. Não foi observado a formação de N₂O e NO₂. Ao substituir o suporte de céria por titânia, ocorreu uma forte queda na conversão de NO, onde no início da reação é de 80%, chegando a 45% no final da reação. Isto pode ser devido ao fato, já mencionado anteriormente, da titânia apresentar uma baixa área superficial e forte interação metal-suporte, fatores estes que contribuem para uma menor dispersão da fase ativa sobre o suporte e, também, ao oxigênio que é adsorvido preferencialmente nos sítios de adsorção da TiO₂, envenenando o catalisador.

Para o catalisador de cobre suportado em CeO₂-TiO₂ com 50% de céria, os níveis de conversão de NO foram de 87% no início da reação, chegando a 75% no final. Como para o catalisador suportado apenas em titânia também houve uma queda na conversão de NO no decorrer da reação, porém muito menos pronunciada. A adição de céria no suporte melhorou o desempenho catalítico. Quando a quantidade de céria diminuiu para 20% na matriz CeO₂-TiO₂ a atividade catalítica para a conversão de NO também diminuiu, apresentando níveis de conversão em torno de 80% no início da reação e 70% no final. Para os catalisadores com 10% e 1% de céria na matriz CeO₂-TiO₂, os níveis de conversão de NO foram de 60% e 50%,

respectivamente. Diferentemente dos outros catalisadores, exceto CuO/CeO₂, não houve desativação do sistema catalítico.

Em nenhuma das reações houve formação de N₂O e NO₂. Os níveis de conversão de CO à CO₂ foram de 100% para todos os catalisadores, ficando evidente que o oxigênio necessário para promover a oxidação do CO não foi proveniente da dissociação do NO e sim do próprio ambiente da reação que foi efetuada com um excesso de oxigênio.

.Assim, fica claro, mais uma vez, a superioridade do suporte CeO₂ frente ao suporte TiO₂, onde quanto maior a quantidade de céria nas matrizes CeO₂-TiO₂, maior a atividade catalítica.

Figura 31: Conversão do NO e do CO para os catalisadores de cobre em função do tempo de reação

5.7.2.2. Catalisadores de cobalto

A Figura 32 apresenta as curvas de conversão para as reações de redução de NO com CO na presença de O₂ para os catalisadores de cobalto.

Figura 32: Conversão do NO e do CO para os catalisadores de cobalto em função do tempo de reação

Pode-se observar que para todos os catalisadores de cobalto houve a conversão total de CO à CO₂, como para os catalisadores de cobre. Mais uma vez, o ambiente reacional proporcionou o oxigênio necessário para a oxidação do CO.

Para o catalisador Co₃O₄/CeO₂ os níveis de conversão de NO ficaram em torno de 73%. Ao substituir TiO₂ por CeO₂ pode-se observar que a atividade catalítica para a conversão de NO foi bem menor que para o suporte CeO₂, iniciando a reação com níveis de conversão de 65% e 30% no final da reação. Esta forte desativação também ocorreu com o catalisador de cobre, mostrando novamente que o suporte TiO₂ não é adequado para esta reação. No caso dos catalisadores suportados na matriz CeO₂-TiO₂ observou-se, mais uma vez, que quanto menor a quantidade de céria, menor a atividade catalítica para a conversão de NO.

5.7.2.3. Comparação entre as conversões catalíticas dos catalisadores baseados em cobre e cobalto, para reações de NO com CO na presença de oxigênio

A Figura 33 apresenta a comparação da atividade catalítica para os catalisadores de cobre e cobalto nas reações de NO e CO na presença de oxigênio.

Figura 33: Comparação da conversão catalítica do NO e CO dos catalisadores de cobre e cobalto

Pode-se observar, como para as reações de NO com CO na ausência de O₂, que os catalisadores de cobre também apresentaram maiores níveis de conversão de NO e CO na presença de oxigênio do que os catalisadores de cobalto. Comparando os respectivos catalisadores de cobre e cobalto, nos mesmos suportes, a atividade catalítica do cobre foi superior em todos os casos. Como um exemplo, para o catalisador CuO/CeO₂ os níveis de conversão de NO ficaram em torno dos 100%, já para o catalisador Co₃O₄/CeO₂ os níveis de conversão de NO foram de 73%.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho estudaram-se catalisadores de cobre e cobalto suportados em TiO₂, CeO₂ e matriz CeO₂-TiO₂ (1%, 10%, 20% e 50% de CeO₂). Os catalisadores foram avaliados segundo suas propriedades físicas e químicas, assim como foram submetidos a testes catalíticos frente à reação de redução de NO com CO, na presença e ausência de oxigênio. Em função dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- O método de impregnação utilizado para a preparação dos suportes de céria/titânia e, posteriormente, dos catalisadores levou a valores reais de composição metálica próximos dos nominais.
- Através da caracterização dos catalisadores por espectroscopia dispersiva de raios-X, verificou-se a formação das fases óxidas de Ti, Ce, Cu e Co na etapa de calcinação, confirmada pela presença de oxigênio na análise. Também, observou-se a presença dos elementos Cu e Co por todo o catalisador com regiões ricas e pobres.
- A área superficial do suporte CeO₂ é maior que a do suporte TiO₂. Quando se aumentou o teor de céria na matriz, aumentou a área superficial.

- A partir dos difratogramas obtidos pela análise de difração de raios-X, constatou-se a formação das fases óxidas dos suportes puros de TiO_2 , de alta cristalinidade, e da CeO_2 , de estrutura fluorita. Para os suportes mistos, verificou-se que ocorreu uma mistura de fases e que a estrutura cristalina de cada fase não sofreu alteração. Também, foi observada a existência de espécies de CuO e da fase Co_3O_4 em todos os seus respectivos catalisadores.

- Os resultados da espectroscopia Raman confirmam a existência de CuO e Co_3O_4 e, também, que a dispersão dos óxidos metálicos é maior nos catalisadores suportados em CeO_2 do que nos catalisadores suportados em TiO_2 .

- Com a análise de espectroscopia na região do ultra-violeta e do visível, pode-se observar 3 bandas de forte absorção para o suporte CeO_2 , designadas como transições de transferência de carga $\text{Ce}^{+3} \leftarrow \text{O}^{-2}$ e $\text{Ce}^{+4} \leftarrow \text{O}^{-2}$ e de transição interbanda. Para os catalisadores de cobre, foi observado a presença de espécies iônicas de cobre no estado de oxidação (II) e de cristalitos de CuO . Para os catalisadores de cobalto, foi observado uma banda entre 400 e 500nm, que estão relacionadas às transições d-d dos íons de Co^{+2} situados em sítios tetraédricos e uma banda entre 700 e 850nm, que estão relacionadas às transições eletrônicas d-d dos íons Co^{+3} situados em sítios octaédricos.

- Os perfis de RTP mostraram que a CeO_2 auxilia na redução dos óxidos metálicos e sua redução é facilitada na presença de metais de transição. O suporte TiO_2 não apresentou picos de redução na faixa de temperatura entre 24 e 1100°C. Foi possível observar a formação de cristalitos de CuO e Co_3O_4 e a interação destas espécies com seus respectivos catalisadores.

- Os ensaios catalíticos mostraram a superioridade do cobre frente ao cobalto nas reações de redução de NO com CO , tanto na ausência quanto na presença de oxigênio. Os catalisadores suportados em CeO_2 foram mais ativos que os catalisadores suportados em TiO_2 . Fica confirmado, com isso, que a maior área superficial da CeO_2 proporciona uma

maior dispersão da fase ativa pela superfície do catalisador e que suas propriedades redox auxiliam, principalmente, nas reações de oxidação do CO à CO₂.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C.; Chemical Principles of environmental pollution, **Blackie Academic & Professional: London**, 1994.

ALVES, O. L. **Caracterização de catalisadores por UV-Vis DRS**. Campinas: LQES – UNICAMP, 2001. 21 p. (Relatório técnico, CP-6154).

ARMOR, J.N. Environmental Catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.1, p. 221-256, 1992.

ARNOULDY, P.; Moulijn, J. A. Temperature-programmed reduction of CoO/Al₂O₃ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 93, p. 38-54, 1985.

ATKINSON, R. **Atmosphere Environmental**, v. 34, p. 2063, 2000.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman Companhia Editora, 2002. p. 39-82

Bahlawane, N.; Rivera, E. F.; Hoinghaus, K. K.; Brechling, A.; Kleineberg, U. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2004, 53, 245.

BASF. **DeNOx Catalysis**. Ludwigshafen, BASF Aktiengesellschaft, p. 6, 2001.

BATISTA, Marcelo Batista. Catalisadores Cu/ZSM-5 – Avaliação na redução de NO a N₂ com hidrocarbonetos. São Carlos, 2002. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos.

BAUERLE, G.L.; SERVICE, G.R.; NOBE, K. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.** v. 11, p. 54, 1992.

BENSALEM, A.; BOZON-VERDURAZ, F.; DELAMAR, M.; BUGLI, G. Preparation and characterization of highly dispersed silica-supported ceria. *Applied Catalysis A: General*, v. 121, p. 81-93, 1995.

BORGES, S. S. S.; GOMES, M. G.; **Anais Assoc. Brás. Quim.** v. 46, p. 242, 1997.

CETESB-Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Departamento de Qualidade Ambiental. Divisão de Qualidade do ar. **Relatório de qualidade do ar 2001**. São Paulo, 2002.

BOUZOUBAA, A.; Markovits, A.; Calatayud, M.; Minot, C. Comparison of the reduction of metal oxide surfaces: TiO₂-anatase, TiO₂-rutile and SnO₂-rutile, 2005

CAMPBELL, C. T.; Peden, C. H. F. Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces. **Science**, 2005.

CARDOSO, D. **Introdução à Catálise Heterogênea**. São Carlos: Editora da Universidade Federal de São Carlos, 1987. 220p.

CENTI, G.; PERATHONER, S. Nature of active species in copper-based catalysis and their chemistry of transformation of nitrogen oxides. **Applied Catalysis A: general**, v. 132, p. 179-259, 1995.

CÓNSUL, J. M. D.; THIELE, D.; VESES, R. C.; BAIBICH, I. M. Decomposição catalítica óxidos de nitrogênio. **Química Nova**, v. 27, p. 432-440, 2004.

CRUCQ A., FRENNET, A., Catalysis and Automotive Pollution Control, Proceedings of the First Internacional Symposium, Brussels, September, 1986.

CULLITY, B. D. In elements of X-Ray Diffraction. **Addison Wesley Publishing Co**, 1980.

DOW, W. P.; Wang, Y. P.; Huang, T. J. TPR and XRD studies of yttria-doped ceria/alumina-supported copper oxide catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 190, p. 25-34, 2000.

ERNST, B.; Hilaire, I.; Kiennemann, A. Effects of highly dispersed ceria addition on reducibility, activity and hydrocarbon chain growth of a Co/SiO₂ Fischer-Tropsch catalyst. **Catalysis Today**, v. 50, p. 413-327, 1999.

FRITZ, A.; PITCHON, V. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 13, p. 1, 1997.

GARCIA, J.S., Dissertação de Mestrado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. Perovskitas Preparadas pelo método Citrato como catalisadores para Reação de Redução de NO com CO, São Carlos, 2003.

GASTEIGER, H. A.; Markovic, P. N.; Ross, E. J.; Carins, J. Temperature-Dependent Methanol Electrooxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys. **Journal of the electrochemical Society**, vol. 141, p. 1795-1803, 1994.

HALASZ, I; Brenner, A.; **Applied Catalysis B: Environmental** , v.2, p.131-146, 1993

HAMADA, H. Selective reduction of NO by hidrocarbons over metal oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 22, p. 21-40, 1994.

HARRISON, P. G.; Ball, I. K.; Daniell, W.; Lukinskas, P.; Céspedes, M.; Miró, E. E.; Ulla, M. A. Cobalt catalysts for the oxidation of diesel soot particulate. **Chemical Engineering Journal**, v. 95, p. 47-55, 2003.

HILMEN, A.M.; SHANKE, D.; HANSSEN, K.F.; HOLMEN, A. Study of the effect of water on alumina supported cobalt Fisher-Tropsch catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, p. 169-188, 1999.

HOLMGREN, A.; ANDERSSON, B. Oxygen storage dynamics in Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 178, p. 14-25, 1998.

HU, Y.; Dong, L.; Shen, M.; Liu, D.; Wang, J.; Ding, W.; Chen Y. Influence of supports on the activities of copper oxide species in the low-temperature NO + CO reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, p. 61-69, 2001.

IMELIK, B.; VEDRINE, J.C. Catalytic characterization, Physical Techniques for Solids Materials, **New York: Plenum Press**, 1994. 702p

IWAMOTO, M. In future Opportunities in Catalytic and Separation Technology. 1^a edição, **Amsterdam, Elsevier**, 1990, 121p.

JACOBS, G.; Das, T. K.; Zhang, Y.; Li, J.; Racoillet, G.; Davis, B. H. Fisher-Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 233, p. 263, 2002.

JI, L.; Lin, J.; Zeing, C. Metal-support interactions in Co/Al₂O₃ catalysts: A comparative study on reactivity of support. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 1783-1790, 2000.

JONGSOMJIT, B.; Wongsalee, T.; Praserttham, P. Study of cobalt dispersion on titania consisting various rutile: anatase ratios. **Materials Chemistry and Physics**, v. 92, p. 572-577, 2005.

KANG, M.; Song, M. W.; Lee, C. H. Catalytic carbon monoxide oxidation over CoO_x/CeO₂ composite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 251, p. 143-156, 2003.

LARSSON, P.; ANDERSON, A.; WALLENBERG, L.R.; SVENSSON, B. Complete Oxidation of CO, Ethanol, and Ethyl Acetate over Copper Oxide Supported on Titania and Ceria Modified Titania. **Journal of Catalysis**, v. 163, p. 279, 1996.

LEE, J. D. **Química Inorgânica – Não tão concisa**. 4^a. ed. São Paulo, Ed. Edgard Blucher Ltda, 1996, 452p.

LEONE, J. A.; SEINFELD, J. H.; **Atmos. Environ.**, v. 19, p. 437, 1997.

LIN, H. Y.; Chen, Y. W. The mechanism of reduction of cobalt hydrogen. **Materials Chemistry and Physics**, v. 85, p. 171-175, 2004.

LONDON, J. W.; Bell, A. T. **Journal of Catalysis**, v. 31, p. 32, 1973.

LUO, M.F.; YUAN, X.; ZHEN, X., Catalysis characterization on activity of Ag-Mn, Ag-Co and Ag-Ce composite oxides for oxidation of volatile organic compounds. **Applied Catalysis A: general**, v. 75, p. 121-129, 1998.

MAUNULA, T.; Ahola, J.; Hamada, H. Reaction mechanism and kinetics of NO_x reduction by propene on CoO_x/alumina catalysts in lean conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 26, p. 173-192, 2000.

MONTEIRO, R. S.; DIEGUEZ, L. C.; SCHMAL, M. The role of Pd precursors in the oxidation of carbon monoxide over Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 65, p. 77-89, 2001.

NAKAJIMA, F.; HAMADA, I. The state-of-the-art technology of No_x control. **Catalysis Today**, v. 29, p. 109-115, 1996.

NIEMANTSVERDRIET, J. W. Spectroscopy in catalysis: An introduction. Weinheim, VCH, 1995.

OKAMOTO, Y.; GOTOH, H.; HISHIDA, K.; ARITANI, H.; TANAKA T.; YOSHIDA, S. Surface copper-TiO₂ interaction species for NO-CO reactions. **Applied Surface Science**, v. 121/122, p. 509-512, 1997.

OKAMOTO, Y. Zirconia-supported copper catalysts for NO-CO reactions (Surface copper species on zirconia). **Journal Chemical Society, Faraday Translation**, v. 93, p. 3879-3885, 1997.

OKAMOTO, Y.; OHTO, K.; IMANAKA, T. **Kagaku Kagaku Ronbunshu**, v. 19, p. 863, 1993.

PÂRVALESCU, V.I.; GRANGE, P.; DELMON, B. Catalytic removal of NO. **Catalysis Today**, v. 46, p. 223-316, 1998.

PERRICHON, V.; Laachir, A.; Abouarnadasse, S.; Touret, O.; Blanchard, G. Thermal stability of a high surface area ceria under reducing atmosphere. **Applied Catalysis A: General**, v. 129, p. 69-82, 1995.

PIMENTEL, A. S.; ARBILLA, G.; **Química Nova**, v. 20, p. 252, 1997.

PISAMU, A. M.; GIGOLA, C.E.; **Applied Catalysis B**, v.20, p.179-189, 1999.

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.; SAHU, H. R. XRD and UV-vis diffuse reflectance analysis of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solutions synthesized by combustion method. *Proc. Indian Academic Science*, v. 113, p. 651-658, 2001.

RATNASAMY, P.; Srinivas, D.; Satyanarayana, C. V. V.; Mankandan, P.; Kumaran, R. S. S.; Sachin, M.; Shetti, V. N. Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformates over the $\text{CuO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ system. **Journal of Catalysis**, v. 221, p. 455-465, 2004.

REEVE, R. N.; *Environmental Catalysis*, John Wiley & Sons: Chichester, 1999.

RIVA, R.; MIESSENER, H.; VITALI, R.; DEL PIERO, G. Metal-support interaction in Co/SiO_2 and Co/TiO_2 . **Applied Catalysis A: general**, v. 196, p. 111-123, 2000.

SANTOS, A. C. S. F.; DAMYANOVA, S.; TEIXEIRA, G. N. R.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B.; PASSOS, F. B.; BUENO, J. M. C. The effect of ceria content on the performance of $\text{Pt/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts in the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 209, p. 123-132, 2005.

SIMIONATO, Marina. Preparação e caracterização de catalisadores Ag/Co e Na/Co suportados em Al_2O_3 para reação de decomposição de óxido de nitrogênio. São Carlos, 2003. 22-24p. Dissertação(Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

SIMONOT, L.; GARIN, F.; MAIRE, G. A comparative study of LaCoO_3 , Co_3O_4 and a mix of $\text{LaCoO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$. II. Catalytic properties for the $\text{CO} + \text{NO}$ reactions. **Applied Catalysis B: environmental**, v. 11, p. 181-191, 1997.

STEGENGA, S.; Dekker, N.; Bijsterbosh, J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Belot, G.; Roche, R., in: A. Crucq (Ed.), Catalysis and Automotive Pollution Control II, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 71, Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 353.

STEGENGA, S.; Soest, R. V.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 2, p. 257, 1993.

TAJIMA, S.; Tani, T.; Isobe, S.; Koumoto, K. Thermoelectric properties of highly textured NaCo_2O_4 ceramics processed by the reactive templated grain growth (RTGG) method. **Materials Science and Engineering**, v. B86, p. 20-25, 2001.

TANABE, Eurico Yuji. Óxidos do tipo Perovskitas para reações de decomposição direta de NO e redução de NO com CO . São Carlos, 2006. 30-31p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

TOPSOE, N.Y.; TOPSOE, H. Adsorption Studies on hidrodesulfurization catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 75, p. 354-374, 1982.

Voß, M.; Borgmann, D.; Wedler, G. **Journal. of Catalysis**, v. 212, p. 10, 2002.

XIAOYUAN, J.; LIPING, L.; YING, C.; XIAOMING, Z. Effects of CuO/CeO₂ and CuO/Al₂O₃ catalysis on NO + CO reaction. **Journal of Molecular Catalysts A: general**, v. 197, p. 193-205, 2003.

XIAOYUAN, J.; Guanghui, D.; Liping, L.; Yingxu, C.; Xiaoming, Z. Catalytic activities of CuO/TiO₂ and CuO-ZrO₂/TiO₂ in NO + CO reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 218, p. 187-195, 2004.

WINTER, E. R. S. The catalytic decomposition of nitric oxide by metallic oxides. **Journal of Catalysis**, v. 22, p. 158-170, 1971.

YAN, J.; KUNG, M.C.; SACHTLER, W.M.H.; KUNG, H.H. **Journal of Catalysis**, v. 172, p. 178-186, 1997.

ZHANG, Z.; GENG, H.; ZHENG, L.; DU, B. Characterization and catalytic activity for the NO decomposition and reduction by CO of nanosized Co₃O₄. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 392, p. 317-321, 2005

ZHU, H.; Qin, Z.; Shan, W.; Shen, W.; Wang, J. Pd/CeO₂/TiO₂ catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H₂ and CO as reducing agents. **Journal of Catalysis**, v. 225, p. 267-277, 2004.

ZHU, H.; Shen, M.; Kong, Y.; Hong, J.; Hu, Y.; Liu, t.; Dong, L.; Chen, Y.; Jian, C.; Liu, Z. Characterization of copper oxide supported on ceria-modified anatase. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, v. 214, p. 155-164, 2004.

ZIMMER, P.; Tschope, A.; Biringier, R. Temperature-programmed reaction spectroscopy of Ceria and Cu/Ceria-Supported oxide catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 205, p. 339-345, 2002.

<http://www.saudetotal.com/gyorgy.htm> Dr. György Miklós Böhm, Setembro 2005.

APÊNDICE A: Cálculo da percentagem das fases anatásio e rutila no suporte TiO₂ (JONGSOMJIT *et al*, 2005).

$$\%R = \frac{1}{\left[\frac{A}{R} \right] 0,884 + 1} \times 100 \qquad \%A = \frac{1}{\left[\frac{R}{A} \right] 0,884 + 1} \times 100$$

onde:

A = Área do pico de maior intensidade da fase cristalina anatásio

R = Área do pico de maior intensidade da fase cristalina rutila

APÊNDICE B: Cálculo do tamanho das partículas dos catalisadores de cobalto (CULLITY, 1980; GASTEIGER *et al.*, 1994).

$$d = \frac{(k.\lambda)}{(\beta.\cos \theta)}$$

onde:

d = diâmetro médio das partículas

λ = comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å)

β = largura a meia altura do pico

k = constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas,
assumida como sendo esférica (0,9)

θ = ângulo de Bragg do pico

APÊNDICE C: Composição mássica (%) elementar no catalisador

Tabela 9: Composição mássica (%) dos elementos obtidos pela análise pontual de EDX

Catalisador	Medida	% Elementar no Catalisador				
		Cu	Co	Ce	Ti	O
CuTi	1	6,89	---	---	53,41	41,43
	2	8,52	---	---	51,39	38,57
	3	8,02	---	---	52,97	37,99
CuCe	1	10,35	---	76,90	---	13,12
	2	8,98	---	77,22	---	14,21
	3	9,97	---	75,58	---	13,89
CuCe50Ti	1	10,83	---	45,99	20,22	20,01
	2	8,41	---	51,23	22,13	18,70
	3	9,90	---	50,88	21,04	18,46
CuCe20Ti	1	8,37	---	19,82	44,28	26,79
	2	9,93	---	17,01	43,82	26,91
	3	9,77	---	18,05	45,01	27,56
CuCe10Ti	1	11,42	---	7,01	45,03	33,01
	2	13,07	---	8,91	43,97	33,37
	3	13,52	---	7,29	44,44	33,26
CuCe1Ti	1	10,73	---	1,56	55,01	36,73
	2	8,51	---	1,98	52,23	37,89
	3	9,91	---	1,62	52,33	38,12

CoTi	1	---	7,42	---	53,69	51,11
	2	---	5,12	---	54,78	50,61
	3	---	6,94	---	54,98	50,63
CoCe	1	---	8,95	75,79	---	15,67
	2	---	8,99	74,88	---	16,98
	3	---	9,12	73,53	---	16,01
CoCe50Ti	1	---	8,93	49,98	21,32	20,79
	2	---	8,98	47,56	20,49	21,66
	3	---	9,15	47,99	20,79	21,61
CoCe20Ti	1	---	9,78	18,01	44,90	29,01
	2	---	9,55	18,83	46,12	28,02
	3	---	9,53	17,98	45,71	28,54
CoCe10Ti	1	---	9,65	9,53	48,99	32,67
	2	---	9,73	8,95	46,28	33,73
	3	---	9,71	9,32	49,28	31,99
CoCe1Ti	1	---	9,89	2,01	49,01	38,20
	2	---	9,91	1,64	51,23	37,23
	3	---	9,67	1,56	51, 66	36,79