***Perovskitas Preparadas pelo Método do Citrato
como Catalisadores para a Reação de Redução de
NO com CO***

Janaína de Souza Garcia

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
2003**

Garcia, Janaína de Souza.

Perovskitas Preparadas pelo Método do Citrato como
Catalisadores para a Reação de Redução de NO com CO/
Janaína de Souza Garcia – São Carlos, 2003.

121p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São
Carlos - Universidade de São Paulo, 2003.

Orientador: Profª Drª Elisabete Moreira Assaf.

1. Catalisador. 2. Redução de NO com CO. 3. Perovskitas.
I. Título

*Dedico este trabalho com
todo carinho a meus pais, meu
irmão e ao Airton.*

Agradecimentos

Antes gostaria de agradecer a Deus pela oportunidade de estar aqui, pela paciência e força para completar esse trabalho.

Agradeço aos meus pais por estarem sempre dispostos a me proporcionar o melhor caminho. Ao meu irmão por ser meu irmão.

Ao Airton, por estar sempre perto, me ajudando nas horas mais difíceis.

À Melina, à Érika e à Lidiane pela companhia e o esforço em sempre querer ajudar e dizendo que tudo daria certo.

À Marina pela cumplicidade, amizade, discussões e otimismo.

Ao pessoal do laboratório por todos os momentos de festa, de discussões e de problemas.

Ao Espanhol, sempre disponível para quebrar aquele galho.

Ao Camilo, Supô, Mou, que desde sempre estiveram lá, para desabafos e conselhos.

À Professora Elisabete Assaf, pelo trabalho durante esse período e ao professor Mansur, pelo auxílio e oportunidade de desenvolver trabalhos na UFSCar.

A todos vocês, muito obrigada.

*“A sabedoria está em não pensares
que sabes aquilo que não sabes”.*

(Sócrates)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE ABREVIATURAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Poluição Atmosférica	6
3.1.1 Óxidos de Nitrogênio	7
3.1.1.1 O Problema do Ozônio	10
3.1.2 Emissões Automotivas	13
3.1.2.1 Catalisador Automotivo Comercial (“Três vias”)	14
3.2 Reações para Redução de NO _x	16
3.2.1 Decomposição Direta de NO	17
3.2.2 Redução de NO com NH ₃	18
3.2.3 Redução de NO com Hidrocarbonetos	19
3.2.4 Redução de NO com CO ou H ₂	19
3.2.4.1 Catalisadores para a Redução de NO com CO	22
3.2.4.1.1 Metais Nobres	22
3.2.4.1.2 Catalisadores Suportados	23
3.2.4.1.3 Perovskitas	24

4 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 Reagentes e Gases	31
4.2 Preparação dos Catalisadores	32
4.2.1 Método do Citrato	32
4.3 Caracterização dos Catalisadores	35
4.3.1 Fisissorção de Nitrogênio (B.E.T.)	36
4.3.2 Redução à Temperatura Programada (RTP)	37
4.3.3 Difração de Raios-X pelo Método do Pó	39
4.3.4 Análise da Composição dos Sólidos	41
4.3.4.1 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido	42
4.3.4.1 Espectrofotometria de Absorção Atômica por Atomização por Chama	42
4.3.5 Ensaio catalítico	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 Difração de Raios-X	49
5.2 Redução a Temperatura Programada (RTP)	58
5.3 Análise da Composição dos Sólidos	79
5.4 Área Superficial	81
5.5 Ensaios Catalíticos	82
6 CONCLUSÕES	103
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
ANEXO A: Curva de Calibração para os Ensaios de RTP	113
APÊNDICE A: Danos à vegetação e à saúde atribuídos ao ozônio	115
APÊNDICE B: Constantes Termodinâmicas dos compostos	117
APÊNDICE C: Determinação da Lei de Bragg	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Conversor catalítico utilizado nos automóveis.	15
Figura 2: Estrutura da Perovskita ABO_3 .	25
Figura 3: Estrutura K_2NiF_4 tetragonal.	27
Figura 4: Mecanismo de formação do polímero precursor.	34
Figura 5: Difração de Raios-X. θ : ângulo de difração; 2θ : ângulo em relação à referência.	39
Figura 6: Linha de ensaios catalíticos.	45
Figura 7: Reator de vidro utilizado para os ensaios catalíticos.	46
Figura 8: Difratogramas das amostras A1 , A2 e padrão de La_2CuO_4 . A1 – amostra de La/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C; A2 – amostra de La/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C. * - CuO; ° - La_2O_3 ; • - La_2CuO_4 tetragonal.	50
Figura 9: Difratogramas das amostras B1 , B2 e padrão de La_2CuO_4 . B1 – amostra de La/Ce/Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C; B2 – amostra de La/Ce/Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C. * - CuO; ♦ - CeO_2 .	52
Figura 10: Difratogramas das amostras C1 , C2 e padrão de $La_2Mo_2O_9$. C1 – amostra de La/ Mo pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C; C2 – amostra de La/ Mo pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.	54

Figura 11: Difrátogramas das amostras **D1**, **D2** e padrão de LaCoO_3 .

D1 – amostra de La/ Co pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C ; **D2** – amostra de La/ Co pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C ._____55

Figura 12: Difrátogramas das amostras **E1**, **E2** e padrão de LaNiO_3 .

E1 – amostra de La/Ni, pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C ; **E2** – amostra de La/Ni, pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C ._____56

Figura 13: Difrátogramas das amostras **F1**, **F2** e padrões de La_2CuO_4 e LaNiO_3 .

F1 – amostra de La/Cu/Ni, pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C ; **F2** – amostra de La/Cu/Ni, pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C . _____57

Figura 14: Perfil de RTP da amostra **A1**. **A1** – amostra de La/ Cu pré-

calcinada em 600°C e calcinada em 900°C ._____59

Figura 15: Perfil de RTP da amostra **A2**. **A2** – amostra de La/ Cu pré-

calcinada em 600°C e calcinada em 800°C ._____60

Figura 16: Perfil de RTP da amostra **B1**. **B1** – amostra de La/ Ce/ Cu pré-

calcinada em 600°C e calcinada em 900°C ._____63

Figura 17: Perfil de RTP da amostra **B2**. **B2** – amostra de La/ Ce/ Cu pré-

calcinada em 600°C e calcinada em 800°C ._____64

Figura 18: Perfil de RTP da amostra **C1**. **C1** – amostra de La/ Mo pré-

calcinada em 600°C e calcinada em 900°C ._____67

Figura 19: Perfil de RTP da amostra **C2**. **C2** – amostra de La/ Mo pré-

calcinada em 600°C e calcinada em 800°C ._____68

- Figura 20:** Perfil de RTP da amostra **D1**. **D1** – amostra de La/ Co pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C. _____ 71
- Figura 21:** Perfil de RTP da amostra **D2**. **D2** – amostra de La/ Co pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C. _____ 72
- Figura 22:** Perfil de RTP da amostra **E1**. **E1** – amostra de La/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C. _____ 74
- Figura 23:** Perfil de RTP da amostra **E2**. **E2** – amostra de La/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C. _____ 75
- Figura 24:** Perfil de RTP da amostra **F1**. **F1** – amostra de La/ Cu/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C. _____ 77
- Figura 25:** Perfil de RTP da amostra **F2**. **F2** – amostra de La/ Cu/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C. _____ 78
- Figura 26:** Conversão de NO e CO da amostra **A1**. **A1** – amostra de La/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C. _____ 85
- Figura 27:** Produção de N₂ da amostra **A1**. **A1** – amostra de La/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C. _____ 85
- Figura 28:** Conversão de NO e CO da amostra **A2**. **A2** – amostra de La/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C. _____ 87
- Figura 29:** Produção de N₂ da amostra **A2**. **A2** – amostra de La/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C. _____ 87
- Figura 30:** Conversão de NO e CO da amostra **B1**. **B1** – amostra de La/ Ce/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C. _____ 88
- Figura 31:** Produção de N₂ da amostra **B1**. **B1** – amostra de La/ Ce/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C. _____ 88

- Figura 32:** Conversão de NO e CO da amostra **B2**. **B2** – amostra de La/ Ce/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C. _____ 89
- Figura 33:** Produção de N₂ da amostra **B2**. **B2** – amostra de La/ Ce/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C. _____ 89
- Figura 34:** Conversão de NO e CO da amostra **C1**. **C1** – amostra de La/ Mo pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C. _____ 90
- Figura 35:** Produção de N₂ da amostra **C1**. **C1** – amostra de La/ Mo pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C. _____ 90
- Figura 36:** Conversão de NO e CO da amostra **C2**. **C2** – amostra de La/ Mo pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C. _____ 91
- Figura 37:** Produção de N₂ da amostra **C2**. **C2** – amostra de La/ Mo pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C. _____ 91
- Figura 38:** Conversão de NO e CO da amostra **D1**. **D1** – amostra de La/ Co pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C. _____ 92
- Figura 39:** Produção de N₂ da amostra **D1**. **D1** – amostra de La/ Co pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C. _____ 93
- Figura 40:** Conversão de NO e CO da amostra **D2**. **D2** – amostra de La/ Co pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C. _____ 93
- Figura 41:** Produção de N₂ da amostra **D2**. **D2** – amostra de La/ Co pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C. _____ 94
- Figura 42:** Conversão de NO e CO da amostra **E1**. **E1** – amostra de La/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C. _____ 95
- Figura 43:** Produção de N₂ da amostra **E1**. **E1** – amostra de La/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C. _____ 95

- Figura 44:** Conversão de NO e CO da amostra **E2**. **E2** – amostra de La/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C. _____ 96
- Figura 45:** Produção de N₂ da amostra **E2**. **E2** – amostra de La/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C. _____ 96
- Figura 46:** Conversão de NO e CO da amostra **F1**. **F1** – amostra de La/ Cu/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C. _____ 98
- Figura 47:** Produção de N₂ da amostra **F1**. **F1** – amostra de La/ Cu/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C. _____ 99
- Figura 48:** Conversão de NO e CO da amostra **F2**. **F2** – amostra de La/ Cu/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C. _____ 99
- Figura 49:** Produção de N₂ da amostra **F2**. **F2** – amostra de La/ Cu/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C. _____ 100
- Figura 50:** Perfil de RTP da amostra de CuO (calibração). _____ 113
- Figura 51:** Esquema da difração dos raios-X. 1 e 2: raios-X incidentes; θ : ângulo de reflexão dos raios-X; 1' e 2': raios-X difratados; RL: distância entre os planos; ML+ LN: diferença de caminho percorrido entre os raios 1 e 2. _____ 118

LISTA DE TABELAS

<u>Tabela 1:</u> Nome das amostras e temperaturas de calcinação.	35
<u>Tabela 2:</u> Temperatura, área e número de moles de H ₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra A1 (Figura 14).	59
<u>Tabela 3:</u> Temperatura, área e número de moles de H ₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra A2 (Figura 15).	60
<u>Tabela 4:</u> Número estimado de moles de La ₂ CuO ₄ e valores obtidos experimentalmente, correspondentes à massa reduzida nas amostras A1 e A2 .	61
<u>Tabela 5:</u> Temperatura, área e número de moles de H ₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra B1 (Figura 16).	63
<u>Tabela 6:</u> Temperatura, área e número de moles de H ₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra B2 (Figura 17).	64
<u>Tabela 7:</u> Temperatura, área e número de moles de H ₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra C1 (Figura 18).	67
<u>Tabela 8:</u> Temperatura, área e número de moles de H ₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra C2 (Figura 19).	68
<u>Tabela 9:</u> Número estimado de moles de Mo ⁶⁺ nas amostras C1 e C2 correspondente à massa reduzida e valores obtidos experimentalmente.	69
<u>Tabela 10:</u> Temperatura, área e número de moles de H ₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra D1 (Figura 20).	71

<u>Tabela 11:</u> Temperatura, área e número de moles de H ₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra D2 (Figura 21).	<u>72</u>
<u>Tabela 12:</u> Número estimado de moles de LaCoO ₃ e valores obtidos experimentalmente, correspondentes à massa reduzida nas amostras D1 e D2 .	<u>73</u>
<u>Tabela 13:</u> Temperatura, área e número de moles de H ₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra E1 (Figura 22).	<u>74</u>
<u>Tabela 14:</u> Temperatura, área e número de moles de H ₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra E2 (Figura 23).	<u>75</u>
<u>Tabela 15:</u> Número estimado de moles de LaNiO ₃ e valores obtidos experimentalmente, correspondentes à massa reduzida nas amostras E1 e E2 .	<u>76</u>
<u>Tabela 16:</u> Temperatura, área e número de moles de H ₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra F1 (Figura 24).	<u>77</u>
<u>Tabela 17:</u> Temperatura, área e número de moles de H ₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra F2 (Figura 25).	<u>78</u>
<u>Tabela 18:</u> Mistura de óxidos após a pré-calcinação em 600°C por 3 horas, perovskita formada após calcinação e massa molecular da mistura de óxidos.	<u>79</u>
<u>Tabela 19:</u> Concentração de metais nas amostras (% em massa).	<u>80</u>
<u>Tabela 20:</u> Área específica obtida por fisissorção de nitrogênio (B.E.T.).	<u>81</u>
<u>Tabela 21:</u> Dados termodinâmicos dos compostos envolvidos na reação de redução do NO com CO ou H ₂ .	<u>117</u>

LISTA DE ABREVIATURAS

(ads) – adsorvido;

B.E.T. (equação de Brunnauer - Emmet - Teller) – Análise de Área Superficial por Fisissorção de Nitrogênio;

COV(s) – Compostos Orgânicos Voláteis;

CO – Monóxido de Carbono;

CO₂ – Dióxido de Carbono;

DRX – Difração de Raios-X;

HC – Hidrocarbonetos;

NO – Monóxido de Nitrogênio;

NO₂ – Dióxido de Nitrogênio;

NO_x – Óxidos de Nitrogênio (NO + NO₂);

N₂O – Óxido Nitroso;

N₂ – Nitrogênio;

O₂ – Oxigênio;

O₃ – Ozônio;

PROCONVE – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores;

RTP – Redução a Temperatura Programada;

SO_x – Óxidos de Enxofre;

u.a. – Unidades Arbitrárias.

RESUMO

Um dos maiores problemas que o homem tem encontrado em função de seu desenvolvimento é a poluição. Os principais responsáveis pela poluição atmosférica são os veículos automotores e para minimizar a poluição gerada por estes fez-se necessário o uso de catalisadores. Estes catalisadores, chamados de catalisadores de “três vias”, atualmente têm como sítios ativos metais nobres, o que eleva muito o seu custo e leva motoristas a dispensarem este equipamento. O objetivo deste estudo foi preparar, caracterizar e estudar materiais tipo perovskitas (La_2CuO_4 , $\text{La}_{(2-x)}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, LaCoO_3 , LaNiO_3 , $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{LaNiO}_3$) como catalisadores para a reação de redução de NO com CO, com a finalidade de encontrar uma alternativa para substituir os metais nobres nos conversores catalíticos comerciais. Os catalisadores foram preparados pelo método do citrato, calcinados em 800 ou 900°C, caracterizados por difração de raios-X, redução a temperatura programada, área específica e análise química, sendo observada a formação de perovskita em todas as caracterizações. Durante os ensaios catalíticos frente a reação de redução de NO com CO, os catalisadores calcinados em 800°C foram mais ativos em relação aos calcinados em 900°C e em relação aos metais componentes da perovskita, quanto mais preenchida a banda de valência do metal na estrutura perovskita, maior a sua atividade.

ABSTRACT

One of the biggest problems that man has found because of his development is the pollution. The main responsible for atmospheric pollution are the automotive vehicles and to minimize the pollution produced by them it has been necessary to use catalysts. These catalysts, called “three way catalysts”, actually have noble metals like active sites, what takes up very much their cost and let drivers dispense this equipment. The objective of this study was to prepare, characterize and study materials of perovskites kind (La_2CuO_4 , $\text{La}_{(2-x)}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, LaCoO_3 , LaNiO_3 , $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{LaNiO}_3$) like catalysts to the reaction of reduction of NO with CO, with the end of find a alternative to substitute the noble metal in the commercial catalytic converters. The catalysts were prepared by citrate method, calcined at 800 or 900°C, characterized by X-ray diffraction, temperature programmed reduction, specific area and chemical analysis, being observed the formation of perovskite in all characterizations. During the catalytic research to the reaction of NO with CO, the catalysts calcined at 800°C were more active compared to those calcined at 900°C and, in relation to the component metal of the perovskite, how more filled the valence band of the metal in the structure of perovskite, better its activity.

1 INTRODUÇÃO

Considera-se poluição a presença ou introdução, no meio ambiente, de substâncias nocivas à saúde humana, a outros animais e às plantas, ou que prejudicam o equilíbrio ecológico. Da mesma forma, poluente é qualquer substância presente no ar, no solo ou na água e que, pela sua concentração, possa torná-los impróprios, nocivos ou ofensivos à saúde, inconvenientes ao bem estar público, danosos aos materiais, à fauna e à flora ou prejudiciais à segurança, ao uso e ao gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade ⁽¹⁾.

As principais fontes de poluição do ar não naturais são os veículos automotores, processos industriais, queima de resíduos, movimentação e estocagem de combustíveis (evaporação) etc. Dentre as fontes naturais pode-se destacar as tempestades de poeira, incêndios florestais e atividades vulcânicas.

Dentre os poluentes atmosféricos podemos considerar os óxidos de nitrogênio (NO_x) os mais prejudiciais, pois, além de serem altamente tóxicos e irritantes ao sistema respiratório humano, eles contribuem para a chuva ácida e geram ozônio (O_3), poluente secundário que tem apresentado grandes problemas em todo o mundo e responsável pela “fumaça urbana”.

Os óxidos de nitrogênio podem ser provenientes tanto de plantas industriais, quanto de gases de exaustão automotivos, sendo os automóveis as principais fontes de emissão destes poluentes. Para cada uma dessas situações há sistemas catalíticos e condições de abatimento diferentes a

serem utilizados: redução de NO com NH_3 , com CO, com H_2 , com hidrocarbonetos e decomposição direta.

No caso da exaustão automotiva o catalisador utilizado comercialmente é do tipo “três vias”, que oxida hidrocarbonetos e CO à CO_2 e H_2O , enquanto o NO_x é reduzido à N_2 . Com a implantação do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) ⁽²⁾ em 1986, se fez necessário o uso deste tipo de catalisador nos automóveis para que as metas de emissão da segunda fase do programa (1992) fossem atingidas ⁽²⁻³⁾.

O catalisador de “três vias” comercial utiliza os metais nobres ródio, platina e paládio como sítios ativos para as reações citadas acima. Estes são metais raros e de custo elevado, tornando o catalisador automotivo, que é um acessório obrigatório ao automóvel, caro e, muitas vezes, os proprietários dos veículos preferem retirá-lo a substituí-lo por um novo, como medida de economia. No ano de 2000 a Secretaria Municipal do Meio Ambiente de São Paulo estimava que, no Brasil, havia uma frota de 20 milhões de veículos e que cerca de 3 milhões circulavam com catalisadores falsos ou que não eram ativos ⁽⁴⁾.

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, poderia mudar este quadro e ajudar na minimização da poluição atmosférica.

Um bom catalisador automotivo deve ter habilidade para reduzir seletivamente o óxido nítrico para nitrogênio, na presença de hidrogênio, sem produzir amônia. O catalisador deve ser ativo na presença de enxofre,

oxigênio e água, presentes no gás de exaustão automotivo.

A natureza de vários catalisadores já foi investigada, porém ainda não se encontrou o sistema ideal, que seja ativo, seletivo e estável para estas reações.

Alguns materiais que vêm sendo investigados quanto às suas propriedades catalíticas são as perovskitas (ABO_3). Tem sido mostrado que perovskitas contendo lantânio levam a uma melhoria nas propriedades catalíticas, especialmente no que diz respeito à estabilidade da reação. Há estudos de perovskitas contendo metais nobres e é esperado que seja possível substituir estes metais por metais mais abundantes para as reações de eliminação de NO. Também foram estudadas perovskitas contendo lantânio juntamente com cobalto, níquel, manganês ou ferro como catalisadores para esta reação, tendo estes apresentado uma boa atividade, mas nem sempre com muita seletividade para N_2 ⁽⁵⁾.

Dentre os metais estudados, uma atenção especial tem sido dada ao cobre na forma de óxido, tanto como metal suportado, como componente de perovskita, sendo o cobre ativo para esta reação no estado de oxidação +2 ⁽⁵⁻⁸⁾. Outros registros reportam que o uso de molibdênio como promotor em catalisadores de paládio melhora a atividade para a redução de NO, com alta seletividade para N_2 ⁽⁹⁻¹⁰⁾.

Assim, este trabalho buscou estudar a aplicação de catalisadores do tipo perovskitas contendo lantânio com cobre, níquel, cobalto ou molibdênio para a reação de redução de NO com CO, pois estes óxidos apresentam grande potencial para reações como esta, que requerem estabilidade térmica, resistência à desativação e atividade catalítica. Também foi

estudada a substituição parcial do lantânio por cério, já que o catalisador de “três vias” utiliza cério como um dos aditivos, aproveitando a propriedade deste metal de armazenar oxigênio, mudando facilmente de estado de oxidação.

2 OBJETIVOS

Em vista da necessidade de buscar outros compostos para substituir os metais nobres nos conversores catalíticos automotivos, o objetivo deste trabalho foi preparar catalisadores tipo perovskitas pelo método do citrato, com calcinação em 800 ou 900°C, caracterizar e estudar a atividade destes catalisadores frente a reação de redução de NO com CO.

Os catalisadores estudados foram:

- La_2CuO_4 ;
- $\text{La}_{(2-x)}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$;
- $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$;
- LaNiO_3 ;
- LaCoO_3 ;
- $\text{LaCu}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (La_2CuO_4 / LaNiO_3).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os óxidos de nitrogênio, NO_x , são os maiores poluentes atmosféricos e sua remoção é o objetivo de muitos projetos de pesquisa na área de proteção ambiental.

3.1 Poluição Atmosférica

O desenvolvimento econômico, além de trazer benefícios sociais para uma região, também pode gerar alguns prejuízos ambientais, como se tem observado ao longo dos anos em centros em desenvolvimento ou já desenvolvidos.

As fontes de poluição da água e do solo são muitas e vão desde esgotos industriais e domésticos não tratados despejados nos rios, até acidentes e vazamentos de produtos químicos. 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, sendo as principais fontes de emissão não naturais os veículos automotores, processos industriais, queima de resíduos, movimentação e estocagem de combustíveis (evaporação) etc. Dentre as fontes naturais de poluição atmosférica podemos destacar as tempestades de poeira, incêndios florestais e atividades vulcânicas.

Os veículos automotores são responsáveis por grande parte da poluição atmosférica devido às emissões dos gases resultantes da queima

do combustível, ao desgaste dos pneus e à evaporação do combustível nas operações de transferência e do tanque dos veículos.

Além dos poluentes considerados primários por serem diretamente emitidos pelas fontes, existem também os poluentes secundários, que são formados na atmosfera a partir dos poluentes primários ou de substâncias menos tóxicas. O poluente secundário que tem apresentado maiores problemas é o ozônio (O_3), que, embora seja necessário na estratosfera, onde forma a camada de ozônio que nos protege da radiação ultravioleta, é um poluente fortemente irritante e tóxico na troposfera (camada mais baixa da atmosfera). O ozônio é formado na troposfera por reações fotoquímicas envolvendo os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis (COVs) ⁽¹¹⁾.

3.1.1 Óxidos de Nitrogênio

As principais fontes de emissão dos óxidos de nitrogênio (NO_x) são os escapamentos dos automóveis, as indústrias de fertilizantes, as usinas de ferro e aço, as indústrias químicas e as usinas termoelétricas ⁽¹²⁾, sendo as emissões automotivas as principais e responsáveis pela emissão de cerca de 360 t de óxidos de nitrogênio por ano na Região Metropolitana de São Paulo ⁽¹⁾. Na natureza, os óxidos de nitrogênio são formados durante as tempestades, quando ocorrem raios e relâmpagos.

Os NO_x provenientes dos gases de exaustão automotiva podem ser gerados através de duas fontes: a partir do nitrogênio do ar e a partir do nitrogênio presente no combustível. O primeiro é chamado de NO_x térmico,

uma vez que sua produção depende da temperatura de queima do combustível, e o segundo é conhecido como NO_x do combustível e sua formação é influenciada principalmente pela disponibilidade de oxigênio na zona de reação ⁽¹³⁾.

O óxido nítrico térmico tem sua formação favorecida no interior de motores, pela temperatura alta, reagindo o oxigênio e o nitrogênio do ar (Equação 3.1):

Como essa reação é endotérmica, ela necessita de altas temperaturas, sendo que em baixas temperaturas não ocorre formação de NO.

A nomenclatura NO_x inclui o monóxido e o dióxido de nitrogênio, pois estes dois óxidos se interconvertem continuamente na presença de oxigênio ^(5, 14), sob ação da radiação solar. Este processo pode ser descrito pela Equação 3.2:

A queda da concentração do ozônio na estratosfera, causando o buraco na camada de ozônio, bem como o aumento da concentração deste na troposfera, é, em grande parte, devido à reação com as espécies de óxidos de nitrogênio. Segundo J. G. Calvert ⁽¹⁴⁾, as diferenças de temperatura e pressão entre a troposfera e a estratosfera favorecem a

geração de ozônio e NO no primeiro caso e formação de NO₂ e destruição de ozônio no segundo caso, onde está presente a camada de ozônio (Equação 3.2).

O monóxido de nitrogênio (NO) é um gás que, diretamente, não causa problemas à nossa saúde, mas tem habilidade de gerar contaminantes secundários (NO₂, N₂O, O₃) através de sua interação com outros poluentes primários (como carbonilas, radicais alcoólicos, etc.), também resultantes de processos industriais e da combustão de óleos. O NO também tem um papel importante na qualidade da atmosfera, pois ele reage com poluentes fotoquímicos, tais como ozônio, formando mais óxidos de nitrogênio e nitratos orgânicos. As Equações 3.3 e 3.4 descrevem como o óxido nítrico (NO) pode destruir a camada de ozônio ⁽¹⁴⁾:

Podemos observar a semelhança entre essas reações (Equações 3.3 e 3.4) e as reações que resumem o efeito do cloro na destruição do ozônio (Equações 3.5 e 3.6) ⁽¹⁴⁾:

Em ambos os casos a molécula que destrói o ozônio é regenerada, permitindo que mais moléculas de ozônio sejam destruídas, antes que essas substâncias sejam, de alguma forma, removidas da estratosfera ⁽¹⁴⁾.

Já o dióxido de nitrogênio (NO₂) é uma substância altamente tóxica, sendo diretamente prejudicial ao ser humano. O NO₂ é um irritante das mucosas do aparelho respiratório e, ao penetrar em nosso organismo, pode levar à formação de compostos carcinogênicos, além de provocar no sistema nervoso central letargia, perda da consciência, ansiedade e confusão mental. O NO₂ também contribui substancialmente para as “chuvas ácidas” e para o ciclo de formação e destruição do ozônio (O₃) ^(1, 14).

O dióxido de nitrogênio pode ser produzido pela oxidação do NO (Equação 3.7):

3.1.1.1 O Problema do Ozônio

O ozônio é formado na estratosfera como resultado de reações químicas iniciadas pela radiação solar de curto comprimento de onda ⁽¹⁵⁾.

Na troposfera, como já foi mencionado, poluentes fotoquímicos são formados a partir de reações envolvendo óxidos de nitrogênio (NO_x = NO + NO₂), compostos orgânicos voláteis (COVs) e monóxido de carbono (CO) na presença de luz solar ^(3, 15).

Depois de liberados, estes precursores (NO_x, CO e COVs) são dispersos pelo vento e turbulência atmosférica. Os poluentes recém emitidos

se misturam a outros poluentes já presentes no ar, inclusive ozônio, e um complicado processo de reações químicas paralelas e diluições contínuas se inicia ⁽¹⁵⁻¹⁶⁾.

A fotólise do NO₂ é a maior responsável pela produção fotoquímica do ozônio, pois gera óxido nítrico (NO) e um átomo de oxigênio “livre”, que reage com uma molécula de O₂ formando O₃ (Equações 3.8 e 3.9) ^(15, 17).

O O₃ formado, próximo às fontes de emissão de NO (ou seja, NO em alta concentração), reage com este gerando oxigênio e NO₂ (Equação 3.10) ^(15, 17).

Este ciclo de reações se mantém em equilíbrio na ausência de COVs, mas, quando estes estão presentes, o equilíbrio é deslocado para a conversão de NO a NO₂ sem o intermediário O₃ (Equação 3.14), e a fotólise do NO₂ leva à formação de elevados níveis de O₃. Os COVs são inicialmente degradados por radicais hidroxilas (OH), gerando radicais livres que reagem deslocando o equilíbrio do ciclo de formação do ozônio (Equações 3.11 - 14) ^(15, 17). O NO também tem um papel importante na regeneração dos radicais reativos e na continuidade das reações (Equações 3.12 e 3.14) ⁽¹⁵⁻¹⁷⁾.

COVs atuam como “combustível” no processo de formação do ozônio, no qual o NO funciona praticamente como um catalisador, já que ele é regenerado durante o processo. Entretanto, a química dos COVs ainda não é inteiramente compreendida como o ciclo do nitrogênio ⁽¹⁵⁾, o que dificulta a representação dos processos químicos e impossibilitando a demonstração de todas as reações laterais.

Os óxidos de nitrogênio também são importantes para o processo de acidificação (Equação 3.15) ⁽¹⁶⁾.

Esta reação compete com a reação representada pela Equação 3.10 e, em baixas razões COV/NO_x, essa competição é maior, retirando da atmosfera tanto radicais $\cdot\text{OH}$, como NO_x, diminuindo a formação de ozônio, que depende da quantidade de NO₂ disponível para fotólise (Equação 3.8) e da evolução da cadeia de reações desencadeadas pela reação de COV com o radical $\cdot\text{OH}$ (Equação 3.11) ⁽¹⁵⁾.

Altas concentrações de NO recém emitido, localmente, consomem O₃, no processo que leva à formação de NO₂ ⁽¹⁶⁾ (Equação 3.10). Próximo a

esses pontos este processo pode ser considerado como inibidor de O_3 . Em adição, altas concentrações de NO_2 desviam o processo inicial de oxidação de COVs para a formação de outros produtos, como por exemplo o ácido nítrico, evitando a formação de ozônio ⁽¹⁶⁾.

Outros problemas atribuídos ao ozônio são apresentados no Apêndice A.

3.1.2 Emissões Automotivas

Dentre os poluentes das emissões automotivas podemos citar como os mais preocupantes os hidrocarbonetos (HC), os óxidos de nitrogênio (NO_x), os óxidos de enxofre (SO_x) e o monóxido de carbono (CO).

Os SO_x são provenientes do enxofre presente nos combustíveis e os NO_x são formados a partir do nitrogênio do combustível e pelo N_2 do ar, que, com a alta temperatura do motor, tem a molécula quebrada e o nitrogênio reage com o oxigênio do ar formando NO_x (Equação 3.1). A produção de CO e HC pelo motor do automóvel está diretamente relacionada à concentração de ar (O_2) para a combustão e à temperatura da câmara de combustão. A produção de NO_x está relacionada à temperatura da câmara de combustão.

Se a relação ar/combustível for baixa, a produção de CO e HC será alta, enquanto a de NO_x será baixa, pois a temperatura estará baixa devido à combustão incompleta. Quando a razão ar/combustível for alta, a produção de CO e HC será baixa (diminui a combustão incompleta), a temperatura estará alta e a produção de NO_x será alta. Se a razão ar/combustível for

maior ainda, o excesso de ar levará à diminuição da temperatura da câmara de combustão, o que diminui a produção de NO_x e aumenta a de HC (aumenta a combustão incompleta).

Para controlar essa razão ar/combustível, hoje os automóveis são equipados com dispositivos que asseguram as melhores condições para a combustão, como por exemplo, a injeção eletrônica.

3.1.2.1 Catalisador Automotivo Comercial (“Três vias”)

A primeira geração dos conversores catalíticos somente controlava as emissões de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC), e por isso eram chamados de catalisadores de “duas vias”. No início dos anos 80, catalisadores capazes de controlar as emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x), além das emissões de CO e HC, foram introduzidos no mercado e hoje, todos os automóveis vendidos são equipados com esse tipo de conversor catalítico, conhecido como catalisador de “três vias” ⁽¹⁸⁾.

O conversor catalítico é formado por uma colméia metálica e cerâmica (Al_2O_3) – metal coberto com Al_2O_3 – impregnada com metais nobres (Rh, Pt e Pd) e CeO_2 , que é adicionado como promotor devido à capacidade do cério de estocagem de oxigênio ⁽¹⁹⁻²⁰⁾. A seguir ele é enrolado 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. Esse conjunto é instalado no cano de escape do automóvel (Figura 1).

Figura 1: Conversor catalítico utilizado nos automóveis.

O óxido de cério é um componente bastante importante no conversor catalítico. Devido à sua facilidade em armazenar e liberar oxigênio ($\text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{O}_3$) o óxido de cério regula a pressão parcial de oxigênio no sistema. Com o motor trabalhando sob condições de alta concentração de oxigênio, o cério remove excesso de oxigênio do gás de exaustão, favorecendo a redução catalítica de NO_x pelo CO e por HC. Durante ciclos com baixa concentração de oxigênio, o óxido de cério libera oxigênio armazenado para oxidar monóxido de carbono e HC a CO_2 em condições ótimas ⁽²¹⁾.

Estes catalisadores atingem 50% de conversão quando a temperatura da reação atinge 300°C. No momento que o automóvel é ligado, a temperatura do gás na entrada do catalisador é cerca de 56°C, após 20 segundos 144°C e com 28 segundos chega a 300°C. A quantidade de

poluentes gerada neste período corresponde a 98% de todos os poluentes gerados até o desligamento do motor, pois a conversão do catalisador chega a quase 100% após 30 segundos que o motor foi ligado, ou seja, em temperaturas acima de 300°C ⁽²²⁾.

Chegou a ser anunciada a produção de conversores catalíticos que utilizavam molibdênio em substituição ao ródio, para controle das emissões de veículos movidos a álcool, mas atualmente os carros a álcool utilizam o mesmo catalisador que os automóveis movidos a gasool (75% de gasolina e 25% de álcool). O catalisador utilizado para controle das emissões de veículos a diesel tem um sistema muito próximo ao apresentado anteriormente (conversor catalítico de veículos a gasool), com a adição de um filtro para material particulado, que é posteriormente transformado em CO₂ e H₂O.

3.2 Reações para Redução de NO_x

A redução da emissão de óxidos de nitrogênio tornou-se hoje um dos grandes desafios para os pesquisadores da área de proteção ambiental. O interesse por este assunto é refletido nas várias conferências mundiais e pelos inúmeros trabalhos publicados a cada ano.

A natureza do catalisador tem grande importância nestas reações. Várias categorias já foram testadas: metálicos, metais suportados, óxidos e misturas de óxidos, zeólitas, etc., e para cada catalisador há um caminho diferente de reação. É possível dividir em quatro categorias:

- Decomposição direta de óxidos de nitrogênio, que elimina o uso de agentes redutores e, com isso, a possível poluição adicional;
- Redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio com amônia, típica de plantas químicas industriais;
- Redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio na presença de hidrocarbonetos e mais particularmente metano, método este que pode ser aplicado tanto para controle de poluição automotiva quanto para plantas industriais;
- Redução catalítica de óxidos de nitrogênio na presença de monóxido de carbono e/ou hidrogênio, típica de controle de poluição automotiva.

O uso de agentes redutores nas reações leva a um decréscimo nos valores da energia livre de Gibbs. Isto explica porque tais reações são usadas em aplicações práticas ⁽⁵⁾.

3.2.1 Decomposição Direta de NO

O monóxido de nitrogênio (NO) é termodinamicamente instável se comparado a N_2 e O_2 em temperaturas abaixo de $1000^{\circ}C$ e sua decomposição catalítica (Equação 3.16) é um método simples e barato para remoção de NO de gases de exaustão ⁽²³⁾.

$$\Delta H = -180,5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a)}$$

No desenvolvimento de um catalisador para a decomposição direta do NO o principal problema é a promoção da dessorção do oxigênio formado do catalisador. O oxigênio da dissociação do NO é ligado à superfície do catalisador muito fortemente, envenenando os sítios e impedindo posteriores dissociações de NO ⁽²³⁾. Portanto, normalmente para esta reação, os catalisadores são desativados muito facilmente.

3.2.2 Redução de NO com NH₃

A redução catalítica de óxidos de nitrogênio de gases efluentes de várias indústrias, principalmente plantas de ácido nítrico, pode ser feita seletivamente, usando amônia ou uréia. Este processo é chamado de Redução Catalítica Seletiva. Esta é a técnica mais utilizada para controle de emissões de NO_x. As reações ocorrem num intervalo curto de temperatura e a principal reação é a redução de NO ou NO₂ a N₂.

Geralmente amônia líquida é injetada no gás residual antes da reação catalítica acontecer, através de um sofisticado sistema de distribuição.

Os catalisadores baseados em óxidos metálicos (V, Cr, Fe, Cu, Co, Ni) são os sistemas mais estudados e eficientes para a reação ⁽⁵⁾.

^(a) A tabela com valores de entalpia e energia livre de Gibbs é apresentada no Apêndice B.

3.2.3 Redução de NO com Hidrocarbonetos

A remoção de NO_x com hidrocarbonetos é, em geral, dependente do tipo de HC, o que dificulta sua aplicação, já que várias espécies de HC estão presentes nos combustíveis.

Este processo não tem um mecanismo de reação claramente elucidado ⁽²⁴⁾. Vários mecanismos de reação foram propostos e podem ser separados em ⁽⁵⁾:

- Oxidação de NO para NO₂ reativo, que reage com hidrocarbonetos: este mecanismo é típico da redução catalítica seletiva do NO com CH₄;
- Conversão oxidativa de hidrocarbonetos pela reação com NO_x, formando um intermediário;
- Mecanismo redox envolvendo sucessivas oxidações e reduções da superfície do catalisador pelo NO e hidrocarbonetos.

A Redução catalítica Seletiva de NO com hidrocarbonetos é uma reação muito complexa e, normalmente, pouco seletiva para a formação de N₂ ⁽²⁵⁾.

3.2.4 Redução de NO com CO ou H₂

Hidrogênio e monóxido de carbono, que são normalmente produzidos a partir de vários tipos de combustíveis, são redutores para o NO_x bastante estudados e com mecanismo de reação simples ⁽²⁴⁾. A reação com um

destes dois compostos foi a primeira possibilidade estudada para a remoção do NO do gás de exaustão automotivo ⁽⁵⁾. A reação de NO com CO é apresentada pela Equação 3.17:

$$\Delta H = -373,23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Esta é uma das principais reações que ocorre no catalisador automotivo. Devido à presença de pequena quantidade de hidrogênio no gás de exaustão automotivo, a seguinte reação também ocorre (Equação 3.18):

$$\Delta H = -376,08 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Nem a reação de redução de NO com CO, nem a redução com H₂ pode ser considerada altamente seletiva, devido à possibilidade de formação de outros compostos nitrogenados, tais como NH₃ ou N₂O, juntamente com N₂. A formação de N₂O, por exemplo, pode acontecer (Equação 3.19) ⁽⁵⁾:

$$\Delta H = -381,43 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Segundo K. Yokota *et al.* ⁽²⁴⁾, em catalisadores de metais nobres, ativos tanto para a reação de redução de NO com CO, quanto para a

redução de NO com H₂, a temperatura de conversão para a reação de NO com H₂ é menor, o que leva a maior formação de N₂O neste caso, já que esta reação é favorecida em temperaturas mais baixas ^(5, 24).

Durante a reação NO/CO, o catalisador participa do mecanismo de redução, onde o catalisador é oxidado pelo NO e reduzido pelo carbono, através de uma transferência de oxigênio do metal oxidado para o carbono. Como consequência, o comportamento do catalisador é relacionado com: (i) o estado inicial do metal antes da reação (preferencialmente num estado reduzido), (ii) sua afinidade com NO e (iii) suas propriedades redox, isto é, a tendência do catalisador de ser oxidado por NO e a tendência do óxido resultante de ser reduzido pelo carbono durante a reação ⁽²⁶⁾.

O oxigênio, sempre presente em gases de exaustão, pode afetar a estrutura do catalisador, modificando o estado de oxidação do metal, e conseqüentemente, a atividade catalítica do metal ⁽²⁶⁾.

A redução de NO com CO pode ser representada por:

E importante considerar que devido às reações laterais que ocorrem e a dificuldade de obter-se estabilidade dos catalisadores por longos tempos na presença de água, de compostos de enxofre e de metais pesados, somente poucos sistemas catalíticos podem ser usados na prática.

3.2.4.1 Catalisadores para a Redução de NO com CO

O catalisador para eliminação de NO_x, proveniente de motores a combustão, deve ser estável hidrotermicamente e ativo em temperaturas relativamente baixas na presença de oxigênio, vapor d'água e compostos de enxofre.

Algumas categorias de catalisadores têm sido estudadas: óxidos metálicos, misturas de óxidos, tipo perovskitas, metais suportados e zeólitas ^(24, 27-32).

3.2.4.1.1 Metais Nobres

O principal fator que controla a redução de NO em presença de CO é a natureza do metal nobre e do suporte, o tamanho do metal suportado e a temperatura de reação. A temperatura das reações sobre metais nobres é inferior a 700K.

K. Yokota *et al.* ⁽²⁴⁾ investigaram a atividade de Rh, Pd e Pt, suportados em Al₂O₃ para a reação de redução de NO com H₂ na presença de oxigênio e observaram que a platina apresenta maior conversão para esta reação. Outro sistema estudado foi paládio suportado com e sem

adição de promotores ^(5, 9-10). Tem sido reportado que a adição de molibdênio como promotor melhora a atividade para a redução de NO com alta seletividade para N₂, na presença de oxigênio e também foi averiguado o comportamento do catalisador MoO/Al₂O₃ com adição de Pd ⁽⁹⁻¹⁰⁾.

Em catalisadores de Rh e Pd a formação de N₂O como produto intermediário aparece na reação de redução de NO com CO, sendo que em temperaturas baixas a formação de N₂O é favorecida, enquanto que em temperaturas mais altas a seletividade para a formação de N₂ é preferencial, sempre maior que 80% ⁽³⁰⁾.

3.2.4.1.2 Catalisadores Suportados

Um dos metais que tem apresentado melhor atividade para a redução de NO com CO é o cobre. Sabe-se que o Cu é ativo nesta reação no estado de oxidação +2 e que o cobre depositado em alumina (Cu/Al₂O₃) é mais ativo do que o óxido de cobre (CuO), mesmo a concentração de átomos de cobre na superfície sendo menor ⁽⁵⁾. Também foram estudados catalisadores de Cu-Co-suportados que, em temperaturas acima de 800K, somente levaram à formação de N₂ e CO₂ ⁽⁵⁾, mas a estabilidade destes catalisadores é muito baixa. A presença de vapor d'água também é prejudicial ao catalisador levando à desativação.

Óxidos de cobre suportados em sílica, em alumina e em titânia também foram estudados. As amostras fortemente reduzidas mostraram-se mais ativas para a reação NO - CO que as moderadamente reduzidas, mas não há evidências de que o cobre metálico seja o sítio ativo para a reação

⁽³³⁾. A atividade foi comparada à dos metais nobres ⁽⁵⁾. Estes catalisadores se apresentaram ativos na ausência de oxigênio e em presença de pequenas quantidades de vapor d'água (3% em volume).

P. Lin *et al.* ⁽³⁴⁾ relataram que catalisadores contendo cobalto suportados em Al_2O_3 e com Pt/Rh como promotores em pequena quantidade apresentaram boa atividade para a redução de NO e oxidação de CO e propeno, com desempenho comparável ao catalisador de três vias, sendo que o mesmo não foi observado para catalisadores contendo cobre suportados. Ambos os catalisadores (Co e Cu) apresentaram atividade comparável à do catalisador de três vias quando a quantidade de metais nobres adicionados foi maior, mas ainda cerca de 25% da quantidade utilizada no catalisador comercial ⁽³⁴⁾.

N. Mizuno *et al.* ⁽³⁵⁾ prepararam La_2CuO_4 disperso em ZrO_2 e obtiveram com este catalisador alta atividade catalítica para a reação entre NO e CO, com grande seletividade para N_2 e CO_2 . Devido à maior área específica do suporte ZrO_2 ($22 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) em relação ao La_2CuO_4 (normalmente cerca de $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), este composto suportado apresentou área superficial de $12,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ⁽³⁵⁾.

3.2.4.1.3 Perovskitas

Perovskitas são óxidos, com fórmula geral ABO_3 . Elas são uma importante categoria de materiais catalíticos e têm sido estudadas em reações de oxidação de hidrocarbonetos, decomposições diretas de NO, redução de NO por CO, H_2 e hidrocarbonetos, reações de reforma, etc. ⁽³⁶⁾.

Nos óxidos tipo perovskitas, ABO_3 , A é um cátion, geralmente um metal de terras raras ou um metal alcalino terroso e B é um cátion, usualmente um metal de transição (3d, 4d ou 5d). Nesta estrutura, o cátion B ocupa um sítio octaédrico rodeado por seis oxigênios. O cátion A, que é mais volumoso, está rodeado por 12 oxigênios e ocupa um sítio dodecaédrico, cavidade esta gerada pelo octaedro BO_6 ^(8, 37-38) (Figura 2).

Figura 2: Estrutura da Perovskita ABO_3 .

Perovskitas são conhecidas como catalisadores ativos para o tratamento do gás de exaustão automotivo. Sua alta estabilidade térmica, até mais de 1000°C e o grande número de íons metálicos que podem ser incorporados à estrutura ABO_3 possibilitam o estudo de várias espécies destes óxidos ⁽³³⁾.

A substituição parcial de A ou B por outros metais com diferentes estados de oxidação leva a modificações das propriedades catalíticas, aumenta o estado de oxidação do cátion B ou pode produzir defeitos estruturais (vacâncias aniônicas ou catiônicas) as quais são geralmente associadas com as propriedades físico-químicas do material. Alguns

trabalhos que têm sido relatados sobre perovskitas com substituição parcial do cátion A, afirmam que a substituição pode levar a um aumento de estabilidade térmica e de atividade ⁽⁸⁾.

Usualmente, para a reação de NO com CO sobre perovskitas, é admitido que o NO é adsorvido e dissociado numa vacância de oxigênio e os átomos de nitrogênio adsorvidos se recombinaem e desorvem como N₂. Para regenerar a superfície ativa do catalisador, é necessário CO para eliminar oxigênio com formação de CO₂. Provavelmente há competição entre adsorção de NO e de CO nos sítios ativos e, em alguns casos, a redução da superfície ocorre em maior taxa ^(6, 33).

Um outro composto conhecido e estudado como catalisador para a reação de redução de NO com CO é o La₂CuO₄, que tem uma estrutura ortorrômbica, sendo esta uma distorção da estrutura tipo K₂NiF₄ ⁽³⁸⁻⁴⁰⁾. Essa estrutura, apresentada na Figura 3, pode ser descrita como contendo camadas alternadas de perovskita ABO₃ e sal AO ⁽³⁹⁾.

Segundo S. D. Peter *et al.* ⁽³³⁾, o La₂CuO₄, sob a mistura NO + CO, é reduzido mesmo em condições oxidantes (NO em maior concentração) e os óxidos dos metais separados (La e Cu) têm melhor atividade para a reação de redução de NO com CO que La₂CuO₄, mas não há evidências experimentais que Cu metálico seja o sítio ativo. Segundo eles, o catalisador La₂CuO₄ é reduzido pelo CO durante a reação ^(7, 33).

Figura 3: Estrutura K_2NiF_4 tetragonal ^(39, 41).

Y. Teraoka *et al.* ⁽⁴²⁾ investigaram a atividade de catalisadores tipo perovskitas e do tipo K_2NiF_4 para a remoção simultânea de NO_x e material particulado de gases de exaustão automotivos e observaram que estes tipos de catalisadores são mais seletivos para a redução de NO_x que os óxidos dos metais e que Pt/Al_2O_3 ⁽⁴²⁾.

Y. Yokoi e H. Uchida ⁽²³⁾ estudaram $LaCoO_3$ e $LaNiO_3$ como catalisadores para a decomposição direta de NO e observaram que houve a formação tanto de N_2O quanto de NO_2 .

L. Simonot *et al.* ⁽²⁹⁾ observaram que, com $LaCoO_3$ como catalisador, em temperaturas menores que $360^\circ C$, parece não haver a reação de NO com CO diretamente. Em torno de $320^\circ C$ a produção de N_2O é máxima e representa cerca de 30% do NO convertido (Equações 3.26 e 3.27).

A temperaturas mais altas a reação de NO com CO acontece, com maior seletividade para a formação de N_2 ⁽²⁹⁾ (Equação 3.17, reapresentada abaixo).

Em temperatura baixa a reação é controlada pelo O_2 formado pela decomposição do NO. Esse oxigênio mantém a superfície oxidada, competindo com o NO pelo sítio ativo ⁽⁵⁾.

Perovskitas de La-Ce-Co apresentaram boa atividade, tanto para oxidação de CO com o oxigênio do ar, quanto para redução de NO com CO e podem representar um bom catalisador para despoluição de gases de exaustão automotiva ⁽²⁷⁾.

- **Métodos para Preparação de Perovskitas**

Perovskitas podem ser obtidas pela reação de estado sólido entre óxidos dos metais. Este processo requer alta temperatura (900 – 1000°C), o que leva à síntese de um sólido com área específica muito baixa, devido à sinterização ^(7, 43).

A atividade de um catalisador depende de sua composição e do método de preparo ⁽⁴⁴⁾. Métodos envolvendo co-precipitação, normalmente

deixam impurezas no catalisador, que influenciam em sua atividade. Métodos que partem dos citratos dos metais apresentam uma possibilidade de obtenção de compostos com áreas específicas maiores, principalmente se envolverem etapas de polimerização ⁽²⁹⁾.

L. Simonot *et al.* ⁽²⁸⁾ prepararam LaCoO_3 por co-precipitação e obtiveram uma perovskita de área específica $3,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, tendo potássio como impureza.

S. D. Peter *et al.* ⁽³³⁾ prepararam La_2CuO_4 diretamente a partir da decomposição dos nitratos dos metais, obtendo primeiro os óxidos separados e depois a estrutura desejada. Obtiveram um sólido de área específica de $0,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, o que corresponde ao esperado devido à alta temperatura de calcinação ($1000^\circ\text{C}/48$ horas).

N. Mizuno *et al.* ^(6, 45) prepararam La_2CuO_4 partido de uma solução dos acetatos dos metais, preparando também estruturas com metais parcialmente substituídos. Os compostos obtidos por N. Mizuno *et al.* ^(6, 45) não apresentaram área específica maior que $4,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, sendo que La_2CuO_4 foi obtido com área de $1,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Eles observaram que numa substituição parcial do lantânio por cério em 5 e 10% o cério é incorporado à estrutura ortorrômbica K_2NiF_4 do La_2CuO_4 , e que, na maior porcentagem de cério, existe a formação de pequena quantidade de CuO ⁽⁶⁾.

L. Forni *et al.* ⁽²⁷⁾ prepararam $\text{La}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ pelo método do citrato. Uma solução de ácido cítrico e etileno glicol foi adicionada a uma solução dos nitratos dos metais (La, Ce e Co) na proporção desejada. A mistura foi evaporada até a formação de um polímero, seco posteriormente em estufa para eliminar resíduos líquidos. O pó resultante foi aquecido por 6 horas a

300°C para eliminar a matéria orgânica e, depois, calcinada a 950°C por 30 horas em atmosfera oxidante. A área específica obtida para o LaCoO_3 foi $1,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, sem impurezas.

O método do citrato também foi utilizado por Z. Zhao *et al.* ⁽³⁸⁾ para a preparação de LaNiO_3 e La_2NiO_4 , com pré-calcinação a 600°C por 1 hora e calcinação a 950°C por 12 horas, levando a um composto com área específica de cerca de $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, e por I. Rodriguez-Ramos *et al.* ⁽⁴⁶⁾ para a preparação de $\text{LaMn}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{O}_3$, com calcinação a 700°C por 5 horas, obtendo compostos com área específica de até $28 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

A performance catalítica de óxidos tipo perovskitas é, assim como acontece em outros catalisadores, dependente da área superficial específica ⁽⁴³⁾. V. R. Choudhary *et al.* ⁽⁴³⁾ estudaram o aumento da área específica de LaCoO_3 e LaMnO_3 e de suas atividades catalíticas através de um tratamento hidrotérmico. A área superficial do LaCoO_3 aumentou de $0,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para $16 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, enquanto a atividade catalítica para a combustão de CH_4 subiu de 20 para 64%.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados desde a preparação dos catalisadores até as caracterizações são apresentados a seguir.

4.1 Reagentes e Gases

Os reagentes utilizados para a preparação dos catalisadores foram:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	– Nitrato de Cobre
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	– Nitrato de Lantânio
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	– Nitrato de Cobalto
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	– Nitrato de Níquel
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	– Nitrato de Cério III
$(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	– Heptamolibdato de Amônio
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	– Etileno Glicol
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	– Ácido Cítrico

Os gases utilizados para o ensaio catalítico foram:

NO 0,96% em He;

CO 1,0% em He;

N₂ 99,99%.

Os gases utilizados para as análises no cromatógrafo foram:

He 99,99%;

Ar sintético.

4.2 Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método do citrato, pois, segundo já foi demonstrado na literatura ^(5, 27, 38, 46), este método leva à obtenção de perovskitas com áreas superficiais maiores e sem o risco de impurezas, normalmente observadas quando são utilizados métodos como o de co-precipitação ⁽²⁸⁾.

4.2.1 Método do Citrato

Foram preparadas soluções dos nitratos dos metais que irão compor o catalisador, em proporções estequiométricas em relação ao catalisador desejado e uma solução de ácido cítrico, na razão de 1 mol de ácido para cada mol de metal.

Para o caso do catalisador de lantânio e molibdênio, as soluções de nitrato de lantânio e heptamolibdato de amônio foram preparadas em relação a estequiometria do mecanismo para a formação de $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$, proposto por G. P. Gonzalez-Rojas *et al.* ⁽⁴⁷⁾ (Equação 4.1), ou seja, na razão 1:1 para primeiro haver a formação de LaMoO_3 e a partir da decomposição deste haver a formação de $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$:

As soluções dos metais foram misturadas e, sob agitação, aquecidas até cerca de 60°C. A essa solução dos nitratos dos metais a 60°C foi adicionada a solução de ácido cítrico e o sistema foi mantido a essa temperatura sob agitação por 15 minutos para garantir a homogeneização. Ainda mantendo a agitação e a temperatura de 60°C, foi adicionado ao sistema etileno glicol em excesso de 5:1 em relação à menor concentração de metal na solução. Após mais 15 minutos de agitação a 60°C o sistema foi colocado em banho de areia a 110°C por 24 horas, para a eliminação da água e para a formação do polímero precursor. O mecanismo das reações pode ser visualizado na Figura 4.

O polímero formado foi mecanicamente quebrado para eliminar a água restante e aquecido em estufa a 110°C por cerca de 12 horas para a secagem completa do material. Após seco o polímero foi pré-calcinado a 600°C por 3 horas em atmosfera oxidante, para a eliminação da matéria orgânica e a formação dos óxidos dos metais que, posteriormente, na etapa de calcinação, através de uma reação de estado sólido dariam origem às perovskitas.

Figura 4: Mecanismo de formação do polímero precursor ⁽⁴⁸⁾.

Foi feita a calcinação dos catalisadores, em atmosfera oxidante, em 800 ou 900°C para estudar a diferença na estrutura e na atividade das perovskitas formadas. Como foi comentado na seção 3.2.4.1.3, a alta temperatura de calcinação, necessária para a obtenção da perovskita, leva à formação de um composto com baixa área específica, e a preparação dos catalisadores em temperaturas mais baixas poderia aumentar a área superficial do catalisador e assim melhorar a sua atividade.

Os catalisadores foram nomeados como mostra a Tabela 1:

Tabela 1: Nome das amostras e temperaturas de calcinação.

Amostra	Metais	Razão dos metais	Calcinação (Atmosfera oxidante)	
			<i>temperatura</i>	<i>Tempo</i>
A1	La/Cu	2:1	900°C	10 horas
A2	La/Cu	2:1	800°C	10 horas
B1	La/Ce/Cu	1,4:0,6:1	900°C	10 horas
B2	La/Ce/Cu	1,4:0,6:1	800°C	10 horas
C1	La/Mo	1:1	900°C	10 horas
C2	La/Mo	1:1	800°C	10 horas
D1	La/Co	1:1	900°C	10 horas
D2	La/Co	1:1	800°C	10 horas
E1	La/Ni	1:1	900°C	10 horas
E2	La/Ni	1:1	800°C	10 horas
F1	La/Ni/Cu	3:1:1	900°C	10 horas
F2	La/Ni/Cu	3:1:1	800°C	10 horas

4.3 Caracterização dos Catalisadores

Algumas propriedades são importantes para catalisadores, como por exemplo, área superficial e estados de oxidação dos metais.

Com objetivo de analisar estas e outras características os catalisadores foram caracterizados por Difração de Raios-X, Redução a Temperatura Programada, Fisissorção de Nitrogênio (B.E.T.), Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido ou Espectrofotometria de Absorção Atômica por Atomização por Chama e através do Ensaio Catalítico frente a reação de redução de NO em presença de CO.

4.3.1 Fisissorção de Nitrogênio (B.E.T.)

Através da fisissorção de nitrogênio é possível determinar a superfície específica do composto, característica importante para a atividade catalítica.

O método de determinação de área superficial foi elaborado em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) e baseia-se na quantidade de nitrogênio adsorvido, através de adsorções e dessorções, a diversas pressões relativas $\frac{P}{P_0}$ na temperatura do nitrogênio líquido⁽⁴⁹⁻⁵⁰⁾.

Através da equação de B.E.T., apresentada pela Equação 4.2, pode-se determinar o valor do volume da monocamada adsorvida:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{Equação 4.2})$$

Sendo:

V = Volume de N_2 adsorvido à pressão relativa $\frac{P}{P_0}$;

V_m = Volume de N_2 para cobrir o adsorbato com uma monocamada;

P_0 = Pressão de saturação do N_2 líquido;

C = Constante do sistema gás-sólido;

$\frac{P}{P_0}$ varia de 0,0 a 0,3.

A partir da curva de $\left(\frac{1}{V}\right) \cdot \left[\frac{P}{(P_0 - P)}\right]$ versus $\frac{P}{P_0}$ obtém-se os coeficientes linear, $\frac{1}{CV_m}$, e angular, $\frac{(C-1)}{CV_m}$, e, a partir deles o valor de V_m e da constante C .

A área superficial específica (S_g) pode ser calculada pela Equação 4.3:

$$S_g = n \cdot \sigma \cdot \frac{V_m}{M_a} \quad (\text{Equação 4.3})$$

Sendo:

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

M_a = Massa da amostra em gramas;

σ = Área de cobertura de uma molécula de N_2 adsorvida ($16\text{\AA}^2$)

4.3.2 Redução à Temperatura Programada (RTP)

Esta técnica tem como objetivo estudar a temperatura de redução dos compostos. Ela tem sido aplicada, com bastante sucesso, na caracterização de catalisadores metálicos.

Um detector de condutividade térmica responde à diferença na concentração de hidrogênio, que, ao passar pela amostra, reage com oxigênio, formando água e reduzindo a amostra. Um forno, com taxa de aquecimento programada, aquece a amostra e, de acordo com a temperatura que a redução acontece, é possível identificar as espécies presentes no composto e em que quantidade. Através de uma calibração feita com um composto conhecido, a partir da área do pico é possível determinar a quantidade de moles de H_2 que reagiu para reduzir a espécie.

O perfil de RTP consiste em um ou uma série de picos, sendo cada pico um processo de redução, envolvendo uma espécie particular presente no sólido. Os fatores que mais influenciam na curva de RTP são velocidade de aquecimento, vazão da mistura redutora, massa da amostra contida no reator e a concentração do gás na mistura ⁽⁴⁹⁾.

A amostra foi colocada num reator de quartzo, localizado dentro de um forno com velocidade de aquecimento controlada, e com fluxo contínuo de H₂. As condições das análises foram as seguintes:

Massa de amostra: 10 mg;

Velocidade de Aquecimento: 10°C min⁻¹, até 1000°C;

Gás redutor: H₂ 5% em N₂ (em volume);

Fluxo do gás redutor: 30 mL min⁻¹.

Para as amostras de lantânio e molibdênio (amostras **C1** e **C2**), depois que a temperatura chegou em 1000°C, esta foi mantida por 20 minutos, para a redução do composto se completasse.

O equipamento utilizado possuía um detector de condutividade térmica, sendo a diferença de concentração de H₂ registrada num computador e, através da área de cada pico, foi possível determinar o número de moles de H₂ consumidos para reduzir cada espécie e, assim, quantificar as espécies presentes na amostra. A calibração para este procedimento é apresentada no Anexo A.

4.3.3 Difração de Raios-X pelo Método do Pó

É a técnica mais utilizada para a caracterização de catalisadores e de estruturas cristalinas. Através do ângulo de reflexão de raios-X emitidos por uma fonte de radiação é possível identificar as espécies presentes no composto.

A amostra a ser analisada é reduzida a um fino pó e submetida a um feixe de raios-X monocromático. Se a amostra for cristalina, cada partícula de pó será um pequeno cristal ou um conjunto de pequenos cristais orientados randomicamente em relação ao feixe incidente. Desse modo, todo conjunto de planos cristalográficos será capaz de reflexão, ou seja, apresentará o ângulo de Bragg (2θ) correto para todas as possíveis orientações ao redor do feixe incidente.

Os raios-X emitidos são difratados e depois detectados de acordo com o ângulo de difração 2θ (Figura 5).

Figura 5: Difração de Raios-X. θ : ângulo de difração; 2θ : ângulo em relação à referência.

A radiação refletida é registrada, sendo apresentada por um gráfico de intensidade por ângulo de Bragg (2θ). Este gráfico é conhecido como difratograma e nele uma série de picos característicos de cada substância aparece, possibilitando sua identificação.

Através da Lei de Bragg (Equação 4.4) é possível determinar o valor da distância entre os planos do cristal estudado (d) e, por comparação com valores conhecidos, identificar a composição da amostra.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \rightarrow \quad \text{Lei de Bragg} \quad (\text{Equação 4.4})$$

Sendo:

λ = Comprimento de onda (conhecido pelo tubo utilizado como fonte de radiação);

θ = Ângulo de reflexão (determinado experimentalmente);

d = Distância entre os planos (calculado a partir da Lei de Bragg).

A dedução da Lei de Bragg é apresentada no Apêndice C.

As amostras foram reduzidas a um pó fino e compactadas no porta-amostra. As condições de análise foram:

Tubo de Cu: $\lambda \text{ K}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$;

Intervalo de varredura: $2\theta =$ de 3° a 80° ;

Velocidade de varredura: 2° min^{-1} .

Com os valores de 2θ , através da Lei de Bragg (Equação 4.4) foi possível obter os valores de “d” para cada composto e a identificação foi feita por comparação com dados da literatura ⁽⁵¹⁾.

4.3.4 Análise da Composição dos Sólidos

Foram utilizadas duas técnicas para a caracterização química das amostras. Cobre, níquel e cobalto foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica, com atomização por chama. As concentrações de lantânio, cério e molibdênio foram determinadas por espectrometria de emissão atômica por plasma induzido.

Como as amostras calcinadas em 900 e 800°C foram preparadas em uma única etapa, somente sendo separadas para a calcinação, as análises de concentração dos metais foram feitas com as amostras pré-calcinadas, já que na etapa de calcinação não se esperava perda de massa ou de metais por somente ocorrer reação do estado sólido entre os óxidos para a formação da perovskita.

Para a determinação das concentrações dos metais neste estudo, as amostras foram primeiramente abertas com cerca de 5 mL de “água-régia” e diluídas com água para um volume de 100 mL e esta solução foi submetida às análises.

4.3.4.1 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido

O plasma é produzido pelo efeito do campo de radiofrequência no gás fluente. Argônio flui através de um tubo de quartzo, envolto por uma espiral de cobre. A espiral é energizada por um gerador de radiofrequência criando um campo magnético no gás dentro do tubo. Isso induz uma corrente circular no gás condutor, que o aquece. Argônio não é condutor a temperatura ambiente, mas pode se tornar condutor elétrico se aquecido. O argônio é rapidamente aquecido pela descarga da espiral de cobre, produzindo um plasma bastante estável, com temperatura entre 9000 e 10000K.

A amostra é levada para dentro do plasma por argônio e pode estar na forma de aerosol, vapor ou um pó fino ⁽⁵²⁾.

O aquecimento promove nos átomos da amostra a passagem dos elétrons mais externos (mais distantes do núcleo) do seu estado fundamental para estados excitados. Depois de um microssegundo ou menos, os átomos excitados retornam a seu estado fundamental e liberam essa energia como fótons de radiação visível ou ultravioleta.

4.3.4.1 Espectrofotometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama

A maioria dos átomos livres presentes nas chamas normalmente usadas está no estado fundamental, já que a chama não tem energia

suficiente para excitar os átomos a níveis mais altos (exceto elementos do grupo I - Alcalinos). Uma fonte de luz que emita uma linha espectral suficientemente estreita e de energia característica é usada para excitar estes átomos no estado fundamental formados na chama. A diminuição da energia desta fonte (absorção) é então observada ⁽⁵³⁾.

A absorção é proporcional à concentração dos átomos livres presentes na chama, obedecendo à lei de Lambert-Beer (Equação 4.5).

$$\text{Absorbância} = \log I_0 / I_t = K \times C \times L \quad (\text{Equação 4.5})$$

Sendo:

I_0 = Intensidade da radiação incidente emitida pela fonte de luz;

I_t = Intensidade da radiação transmitida (quantidade não absorvida);

C = Concentração da amostra (átomos livres);

K = Constante de proporcionalidade (determinada experimentalmente);

L = Caminho ótico.

Em termos práticos, a lei de Lambert-Beer pode ser reduzida a (Equação 4.6) ⁽⁵³⁾:

$$\text{Absorbância} = \log I_0 / I_t = C \quad (\text{Equação 4.6})$$

pois o equipamento é calibrado com padrões e as concentrações das amostras são obtidas por interpolação nas mesmas condições experimentais. O método não é absoluto, mas comparativo.

4.3.5 Ensaio catalítico

Para estudar o comportamento dos catalisadores frente à reação química é realizado um ensaio catalítico.

Para este procedimento é utilizada uma linha de ensaios, que é alimentada continuamente com fluxo controlado dos gases que participarão da reação, normalmente diluídos em gases inertes. O catalisador é colocado em um reator e este é aquecido por um forno até a temperatura em que se deseja estudar a reação. Este sistema é ligado em linha a um cromatógrafo a gás que continuamente analisa os produtos da reação. Com os resultados obtidos pela cromatografia para as condições de reação (massa de catalisador, fluxo de alimentação e temperatura de reação), é possível avaliar a atividade e seletividade do catalisador.

A cromatografia gasosa é a técnica normalmente utilizada para separar, identificar e quantificar os componentes do gás de saída do reator. Conhecendo a composição do gás de entrada no ensaio, com a análise do gás de saída, obtida pela cromatografia gasosa, é possível identificar as reações que ocorreram no reator, sob influência do catalisador e, assim, determinar a atividade e seletividade do catalisador.

Para este estudo, as amostras foram colocadas num reator tubular de vidro com leito fixo, posicionado verticalmente dentro de um forno com aquecimento controlado, alimentado por um fluxo contínuo da mistura NO + CO em He, e ligado a um cromatógrafo gasoso. Um esquema da linha de ensaios é apresentado na Figura 6.

O vaporizador indicado na Figura 6 não foi utilizado, já que a mistura reagente era gasosa.

Como a maioria dos estudos realizados envolvendo redução de NO com CO utiliza uma mistura reagente 1:1 de NO e CO em He ^(6, 29, 33, 35), com concentração em torno de 2000ppm de cada, para este estudo optou-se por utilizar uma mistura equimolar de NO e CO em He, com 0,5% cada (NO1%/He + CO1%/He). Para a determinação da concentração da mistura reagente o fator limitante foi a sensibilidade do cromatógrafo utilizado.

Figura 6: Linha de ensaios catalíticos.

As condições dos ensaios catalíticos foram as seguintes:

Massa de catalisador: 150 mg;

Fluxo de alimentação: 25 mL min⁻¹ de NO/He + 25 mL min⁻¹ de CO/He;

W/F : 3,0 mg_{cat.} min mL_{mist.}⁻¹;

Temperatura da reação: 500°C;

Taxa de aquecimento do forno: 10°C min⁻¹;

Tempo de ensaio: 6 horas.

O fluxo de alimentação era mantido através de controladores de fluxo mássico, indicado na Figura 6. A temperatura no interior do reator era indicada através de um termopar localizado no interior do leito do reator, dentro de uma bainha. Este sistema pode ser melhor visualizado na Figura 7.

Figura 7: Reator de vidro utilizado para os ensaios catalíticos.

A análise dos produtos foi feita em um cromatógrafo gasoso, equipado com duas colunas ligadas em série, sendo a primeira uma coluna empacotada Porapak N e a segunda uma Peneira Molecular 13X, com hélio como gás de arraste. As injeções eram feitas por válvulas com acionamento pneumático.

A coluna Porapak N foi utilizada com a finalidade de separar CO₂ e N₂O, e a Peneira Molecular 13X para separar O₂, N₂, NO e CO.

Antes de cada ensaio, a temperatura ambiente par garantir que não ocorresse reação entre os reagentes, foram feitas injeções no cromatógrafo para conhecimento da área máxima do pico cada reagente. Esta área era a área máxima de cada reagente, ou correspondente a 0% de conversão.

Após o início dos ensaios, a partir da área observada em cada pico (A) foi calculada a conversão dos reagentes da seguinte forma (Equações 4.7 e 4.8):

$$R_{saída} = A \cdot 100\% / A_{máx} \quad (\text{Equação 4.7})$$

$$Conversão_{reagente} = 100\% - R_{saída} \quad (\text{Equação 4.8})$$

Sendo:

$R_{saída}$ = Concentração do reagente na saída (%);

A = Área do pico (u.a.);

$A_{máx}$ = Área máxima do reagente (u.a.);

$Conversão_{reagente}$ = Conversão do Reagente (NO ou CO).

O cálculo do rendimento em N₂ foi feito da mesma forma (Equação 4.9), sendo considerada a área máxima de N₂, ou 100% de rendimento, a área observada no ensaio da amostra **B₂** (ver seção 5.5).

$$\text{Rendimento } N_2 = A(N_2) \cdot 100\% / A_{\text{máx}(B_2)} \quad (\text{Equação 4.9})$$

Sendo:

Rendimento N₂ = Rendimento em N (%);

A(N₂) = Área do pico de N₂ (u.a.);

A_{máx(B₂)} = Área máxima de N₂/ área máxima da amostra B₂ (u.a.).

Com estes valores de conversão ou rendimento foram construídos os gráficos para cada uma das amostras estudadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os catalisadores preparados foram caracterizados por difração de raios-X, redução a temperatura programada (RTP), análise química e área específica, além de terem sido testado frente a reação de redução de NO com CO.

5.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas das amostras de lantânio e cobre são apresentados na Figura 8 e foram comparados com a literatura ⁽⁵¹⁾ para caracterização da fase cristalina.

A amostra pré-calcinada em 600°C por 3 horas e depois calcinada em 900°C por 10 horas (**A1**) apresentou picos referentes à estrutura ortorrômbica do La_2CuO_4 , com apenas dois pequenos picos (intensidade 3%) que fazem referência à presença de CuO.

Já no difratograma da amostra pré-calcinada em 600°C por 3 horas e depois calcinada em 800°C por 10 horas (**A2**), além dos picos correspondentes ao La_2CuO_4 ortorrômbico, também é possível observar picos que podem indicar a presença de pequena quantidade de CuO, La_2O_3 e La_2CuO_4 tetragonal, também observado por N. Guilhaume *et al.* ⁽⁷⁾.

Figura 8: Difrátogramas das amostras **A1**, **A2** e padrão de La_2CuO_4 (ortorrômbico)⁽⁵¹⁾. **A1** – amostra de La/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C; **A2** – amostra de La/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C. * - CuO; ° - La_2O_3 ; • - La_2CuO_4 tetragonal⁽⁷⁾.

A existência de uma estrutura de La_2CuO_4 tetragonal do tipo K_2NiF_4 em temperaturas menores que 900°C foi reportada por J. M. Longo e P. M. Raccach ⁽³⁹⁾. Eles observaram que o La_2CuO_4 ortorrômbico se transforma em tetragonal em 260°C e somente retorna completamente à estrutura ortorrômbica por volta de 990°C , sendo possível observar em 800°C uma mistura das fases ortorrômbica e tetragonal.

É possível notar na Figura 8 que a intensidade dos picos do difratograma da amostra **A2** é maior, indicando que, apesar de não ter se formado um cristal puro, de única fase, a fase ortorrômbica é mais cristalina nesta amostra.

Nas amostras com substituição de 30% do lantânio por cério (amostras **B1** e **B2**) foi possível observar que os picos mais intensos do difratograma correspondem ao CeO_2 , indicando a provável formação de uma fase óxido de cério. Além de CeO_2 também é possível observar a presença de CuO e de uma fase de La_2CuO_4 , mas não é possível afirmar que parte do cério tenha se incorporado à estrutura do La_2CuO_4 , já que, segundo N. Mizuno *et al.* ⁽⁶⁾, a estrutura cristalina continua a mesma no caso desta substituição, não sendo observada mudança no difratograma. Não houve grande variação no difratograma das duas temperaturas de calcinação estudadas, exceto pela intensidade observada: a amostra calcinada em 900°C apresenta picos mais intensos, o que indica que é mais cristalina que a amostra calcinada em 800°C . Os difratogramas são apresentados na Figura 9.

Figura 9: Difrátogramas das amostras **B1**, **B2** e padrão de La_2CuO_4 ⁽⁵¹⁾.

B1 – amostra de La/Ce/Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C;

B2 – amostra de La/Ce/Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

* - CuO ; ♦ - CeO_2 ;

As amostras de lantânio e molibdênio (amostras **C1** e **C2**) apresentaram uma fase cristalina mais próxima do $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, e não $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ como esperado. O difratograma obtido corresponde àquele observado por G. P. Gonzalez-Rojas *et al.* ⁽⁴⁷⁾, mas segundo o JCPDS, os picos correspondem ao $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, e não $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ como dito por Gonzalez-Rojas *et al.* ⁽⁴⁷⁾. Este composto ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) tem um sistema cúbico, sendo uma mistura de fases de La_2O_3 e MoO_3 ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{MoO}_3$). A amostra calcinada a 900°C por 10 horas (amostra **C1**) mostrou-se mais cristalina que a amostra calcinada a 800°C por 10 horas (amostra **C2**), o que pode ser concluído devido à maior intensidade dos picos no difratograma da amostra **C1**. Os difratogramas das amostras **C1** e **C2** e o padrão de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ são apresentados na Figura 10.

Para o caso das amostras de La/Co e La/Ni aquelas calcinadas a 800°C (amostras **D2** e **E2**, respectivamente) por 10 horas foram mais cristalinas que as calcinadas a 900°C por 10 horas (amostras **D1** e **E1**, respectivamente).

As amostras de lantânio e cobalto (amostras **D1** e **D2**) apresentaram a estrutura da perovskita LaCoO_3 . Os difratogramas das amostras **D1** e **D2** e do padrão de LaCoO_3 podem ser vistos na Figura 11.

A estrutura de LaNiO_3 pode ser observada nas amostras de lantânio e níquel (amostras **E1** e **E2**). O padrão de LaNiO_3 e os difratogramas das amostras **E1** e **E2** estão na Figura 12.

As amostras de lantânio, cobre e níquel (amostras **F1** e **F2**) apresentaram em sua estrutura uma mistura das fases LaNiO_3 e La_2CuO_4 ,

como esperado. Os padrões de LaNiO_3 e de La_2CuO_4 e os difratogramas das amostras **F1** e **F2** são apresentados na Figura 13.

Figura 10: Difratogramas das amostras **C1**, **C2** e padrão de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ⁽⁵¹⁾.

C1 – amostra de La/ Mo pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C;

C2 – amostra de La/ Mo pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

Figura 11: Difrátogramas das amostras **D1**, **D2** e padrão de LaCoO₃ ⁽⁵¹⁾.

D1 – amostra de La/ Co pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C;

D2 – amostra de La/ Co pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

Figura 12: Difrátogramas das amostras **E1**, **E2** e padrão de LaNiO_3 ⁽⁵¹⁾.

E1 – amostra de La/Ni, pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C;

E2 – amostra de La/Ni, pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

Figura 13: Difrátogramas das amostras **F1**, **F2** e padrões de La_2CuO_4 e LaNiO_3 ⁽⁵¹⁾. **F1** – amostra de La/Cu/Ni, pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C; **F2** – amostra de La/Cu/Ni, pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

5.2 Redução a Temperatura Programada (RTP)

As curvas de RTP das amostras de lantânio e cobre (amostras **A1** e **A2**) mostram um pico por volta de 350°C, que pode ser atribuído à soma da redução do oxigênio restante na estrutura do óxido e de uma pequena quantidade de CuO, também observada no DRX. A presença de excesso de oxigênio também foi observada por S. D. Peter *et al.* ⁽⁵⁴⁾. Outros dois picos aparecem um na região de 375 – 420°C (dependendo da temperatura de calcinação) e outro na região de 550°C. Como o cobre está presente na estrutura La₂CuO₄ na forma Cu²⁺ ⁽⁶⁾, estes picos podem ser atribuídos, o primeiro à soma das reduções completa (Cu⁺² → Cu⁰) e parcial (Cu²⁺ → Cu⁺¹) do cobre, Equações 5.1 e 5.2, e o segundo a outra redução parcial do cobre (Cu⁺¹ → Cu⁰), apresentada pela Equação 5.3.

O perfil de RTP da amostra **A1** é apresentado na Figura 14 e o da amostra **A2** na Figura 15. Os dados de temperatura dos picos, suas respectivas áreas e consumo de H₂ para a redução são apresentados nas Tabelas 2 (amostra **A1**) e 3 (amostra **A2**).

Figura 14: Perfil de RTP da amostra **A1**. **A1** – amostra de La/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C.

Tabela 2: Temperatura, área e número de moles de H₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra **A1** (Figura 14).

Temperatura do pico (°C)	Área do pico (u.a.)	Número de moles de H ₂ consumido
343,3	$6,55 \cdot 10^3$	$2,79 \cdot 10^{-6}$
417,0	$4,59 \cdot 10^4$	$1,95 \cdot 10^{-5}$
547,2	$1,76 \cdot 10^4$	$7,52 \cdot 10^{-6}$

O número de moles de H₂ correspondente à redução de $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ no pico em 417,0°C é igual ao número de moles de H₂ consumido no pico em 547,2°C ($7,52 \cdot 10^{-6}$ moles de H₂), o restante corresponde à redução de $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ ($1,23 \cdot 10^{-5}$ moles de H₂).

Com estes valores e as Equações 5.1, 5.2 e 5.3 é possível concluir que o número de moles de Cu presente na perovskita La_2CuO_4 é $2,73 \cdot 10^{-5}$, que corresponde ao número de moles de cobre teórico em 10 mg de amostra. Os dados de número de moles de La_2CuO_4 esperado e o obtido experimentalmente são apresentados na Tabela 4.

Figura 15: Perfil de RTP da amostra **A2**. **A2** – amostra de La/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

Tabela 3: Temperatura, área e número de moles de H_2 consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra **A2** (Figura 15).

Temperatura do pico (°C)	Área do pico (u.a.)	Número de moles de H_2 consumido
318,5	$1,34 \cdot 10^4$	$5,70 \cdot 10^{-6}$
376,6	$3,85 \cdot 10^4$	$1,64 \cdot 10^{-5}$
533,5	$1,61 \cdot 10^4$	$6,84 \cdot 10^{-6}$

Da mesma forma como observado para a amostra **A1**, o número de moles de H_2 correspondente à redução de $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{1+}$ no pico em $376,6^\circ C$ é igual ao número de moles de H_2 consumido no pico em $547,5^\circ C$ ($6,84 \cdot 10^{-6}$ moles de H_2), o restante corresponde à redução de $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ ($9,56 \cdot 10^{-6}$ moles de H_2).

Assim, o número de moles de Cu presente na perovskita La_2CuO_4 na amostra **A2** é $2,32 \cdot 10^{-5}$, que corresponde ao número de moles da La_2CuO_4 em 10 mg de amostra. Os dados de número de moles de La_2CuO_4 esperado e o obtido experimentalmente são apresentados na Tabela 4.

O menor número de moles de La_2CuO_4 obtido para a amostra **A2** confirma o que foi comentado nas análises de difração de raios-X, que a amostra **A2** tem uma maior quantidade de óxido de cobre, CuO , que a amostra **A1**.

Tabela 4: Número estimado de moles de La_2CuO_4 e valores obtidos experimentalmente, correspondentes à massa reduzida nas amostras **A1** e **A2**.

Massa Molar La_2CuO_4 (g)	Massa reduzida no RTP (g)	Nº estimado de moles de H_2 La_2CuO_4	Nº de moles de Cu na La_2CuO_4 (Amostra A1)	Nº de moles de Cu na La_2CuO_4 (Amostra A2)
405,3	0,010	$2,47 \cdot 10^{-5}$	$2,73 \cdot 10^{-5}$	$2,32 \cdot 10^{-5}$

As amostras parcialmente substituídas por cério (amostras **B1** e **B2**) apresentaram maior consumo de H_2 (Figuras 16 e 17) que as amostras não

substituídas (amostras **A1** e **A2**), sendo seu pico mais intenso por volta de 350 - 380°C. Este pico, juntamente com o pico menor em 385 - 440°C, provavelmente refere-se à soma das reduções total ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$) e parcial ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$) do cobre, Equações 5.4 e 5.5, e às reduções do CuO , do CeO_2 (Equação 5.6) e excesso de O_2 no sólido, já que o cério tem grande capacidade de armazenar oxigênio ^(6, 20, 26), mudando facilmente seu estado de oxidação de $\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$. Este consumo de H_2 está de acordo com o estudo realizado por N. Mizuno *et al.* ⁽⁶⁾, que observaram que a substituição parcial do La^{3+} por Ce^{4+} diminui o número de oxidação do cobre para menos de +2, e deixa o composto rico em oxigênio. O segundo pico, de menor intensidade, entre 515 e 555°C, provavelmente corresponde à redução parcial do cobre, $\text{Cu}^{+1} \rightarrow \text{Cu}^0$ (Equação 5.3) e à redução de pequena quantidade de Ce_2O_3 (Equação 5.7) proveniente do cério presente na estrutura perovskita, como mostrado nas Equações 5.4 e 5.5.

O perfil de RTP da amostra **B1** é apresentado na Figura 16 e o da amostra **B2** na Figura 17. Os dados de temperatura dos picos, suas respectivas áreas e consumo de H_2 para a redução são apresentados nas Tabelas 5 (amostra **B1**) e 6 (amostra **B2**).

Figura 16: Perfil de RTP da amostra **B1**. **B1** – amostra de La/ Ce/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C.

Tabela 5: Temperatura, área e número de moles de H_2 consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra **B1** (Figura 16).

Temperatura do pico (°C)	Área do pico (u.a.)	Número de moles de H_2 consumido
380,9	$5,78 \cdot 10^4$	$2,46 \cdot 10^{-5}$
439,3	$2,85 \cdot 10^3$	$1,21 \cdot 10^{-6}$
554,2	$2,16 \cdot 10^4$	$9,20 \cdot 10^{-6}$

Figura 17: Perfil de RTP da amostra **B2**. **B2** – amostra de La/ Ce/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

Tabela 6: Temperatura, área e número de moles de H₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra **B2** (Figura 17).

Temperatura do pico (°C)	Área do pico (u.a.)	Número de moles de H ₂ consumido
350,2	$2,98 \cdot 10^4$	$1,27 \cdot 10^{-5}$
385,8	$4,13 \cdot 10^4$	$1,76 \cdot 10^{-5}$
515,1	$1,40 \cdot 10^4$	$5,97 \cdot 10^{-6}$

Como não há dados suficientes para quantificar o número de moles consumido por cada espécie para redução, como por exemplo a quantidade de cério que está presente na estrutura perovskita, não é possível

determinar em que quantidade cada espécie está presente nas amostras **B1** e **B2**.

O perfil de RTP observado para as amostras de lantânio e molibdênio (amostras **C1** e **C2**) foi bastante próximo daquele obtido por P. Arnoldy *et al.* ⁽⁵⁵⁾ para MoO₃, somente com temperaturas mais altas (Figuras 18 e 19). A mudança nas temperaturas de redução pode ser justificada pela diferença na concentração de H₂ na mistura redutora (P. Arnoldy *et al.* ⁽⁵⁵⁾ utilizaram um gás 67% de H₂/Ar, enquanto neste estudo o gás redutor utilizado foi 5% H₂/N₂) e pela interação da fase MoO₃ com a fase La₂O₃ ⁽⁵⁶⁾, ambas observadas no DRX como uma fase La₂Mo₂O₉ (La₂O₃ * 2 MoO₃).

Segundo P. Arnoldy *et al.* ⁽⁵⁵⁾, a redução de MoO₃ a Mo metálico pode ser descrita como uma sequência de duas reações, sendo MoO₂ o único intermediário (Equações 5.8 e 5.9). A redução de MoO₃ a MoO₂ pode acontecer em 3 etapas, podendo ocorrer a formação não seletiva de vários sub-óxidos de MoO₃ (Mo₉O₂₆, Mo₈O₂₃ e Mo₄O₁₁), enquanto a redução de MoO₂ a Mo⁰ acontece em uma etapa.

Na curva de RTP das amostras **C1** e **C2** é possível notar a presença de vários picos aglomerados. Os picos que aparecem em temperatura mais baixa podem ser atribuídos à redução parcial do MoO₃ a MoO₂ e à possível

formação de MoN_2 , como sugerido por P. Arnoldy *et al.* ⁽⁵⁵⁾, que reportou que a presença de H_2/N_2 pode levar à formação de nitreto de molibdênio (MoN_2) a partir do MoO_3 (Equação 5.10), modificando o perfil de RTP.

Os picos que aparecem depois da temperatura mantida em 1000°C , provavelmente correspondem à redução de MoO_2 a Mo^0 e de algum subóxido de MoO_2 a Mo^0 , o que está de acordo com o observado por P. Arnoldy *et al.* ⁽⁵⁵⁾.

É possível notar que as temperaturas de redução da curva de RTP da amostra **C2** (Figura 19) são menores, provavelmente devido à menor interação entre as fases MoO_3 e La_2O_3 , já que quanto menor a temperatura de calcinação, menor a estabilidade térmica do composto e menores as temperaturas de redução.

O dados de temperatura dos picos, suas respectivas áreas e consumo de H_2 para a redução das amostras **C1** e **C2** são apresentados nas Tabelas 7 e 8, respectivamente. A Tabela 9 apresenta o número de moles de molibdênio estimado nas amostras **C1** e **C2**, o número de moles de H_2 que deveria ser consumido e os valores obtidos experimentalmente.

Figura 18: Perfil de RTP da amostra **C1**. **C1** – amostra de La/ Mo pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C.

Tabela 7: Temperatura, área e número de moles de H₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra **C1** (Figura 18).

Temperatura do pico (°C)	Área do pico (u.a.)	Número de moles de H ₂ consumido
960,0	$1,36 \cdot 10^4$	$5,81 \cdot 10^{-6}$
> 1000	$7,66 \cdot 10^4$	$3,26 \cdot 10^{-5}$
> 1000	$6,48 \cdot 10^3$	$2,76 \cdot 10^{-6}$
> 1000	$9,36 \cdot 10^3$	$3,99 \cdot 10^{-6}$

Figura 19: Perfil de RTP da amostra **C2**. **C2** – amostra de La/ Mo pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

Tabela 8: Temperatura, área e número de moles de H₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra **C2** (Figura 19).

Temperatura do pico (°C)	Área do pico (u.a.)	Número de moles de H ₂ consumido
895,9	$2,27 \cdot 10^4$	$9,68 \cdot 10^{-6}$
944,1	$5,35 \cdot 10^4$	$2,28 \cdot 10^{-5}$
> 1000	$5,62 \cdot 10^3$	$2,39 \cdot 10^{-6}$

Tabela 9: Número estimado de moles de Mo^{6+} nas amostras **C1** e **C2** correspondente à massa reduzida e valores obtidos experimentalmente.

Massa Molar $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (g)	Massa reduzida no RTP (g)	Nº estimado de moles de Mo^{6+}	Nº de moles de H_2 consumido (Teórico)	Nº de moles de H_2 consumido (Amostra C1)	Nº de moles de H_2 consumido (Amostra C2)
613,68	0,010	$3,26 \cdot 10^{-5}$	$9,78 \cdot 10^{-5}$	$4,52 \cdot 10^{-5}$	$3,49 \cdot 10^{-5}$

Não é possível quantificar as espécies de molibdênio, pois, em ambas as amostras, quando a temperatura atingiu 1000°C a redução não estava completa e, portanto, não se pode afirmar que este consumo de H_2 seja correspondente à redução completa de todas as espécies de molibdênio. Como observado nas Equações 5.8, 5.9 e 5.10, cada mol de Mo^{6+} consome para a sua redução completa ou para formar MoN_2 6 moles de H_2 . Estimava-se haver $3,26 \cdot 10^{-5}$ moles de Mo^{6+} nos 10 mg de amostra reduzidos, o que corresponderia a um consumo de $9,78 \cdot 10^{-5}$ moles de H_2 , valor bastante acima do consumo real ($4,52 \cdot 10^{-5}$ no RTP da amostra **C1** e $3,49 \cdot 10^{-5}$ no da amostra **C2**).

No estudo de RTP das amostras de lantânio e cobalto (amostras **D1** e **D2**), Figuras 20 e 21, observa-se que a redução do cobalto acontece em três etapas, que podem ser descritas pelas Equações 5.11, 5.12 e 5.13:

O primeiro pico, por volta de 424 – 442°C, provavelmente corresponde à redução completa do cobalto ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^0$), seguindo a Equação 5.11. O segundo pico, que aparece na região de 485 – 502°C, pode ser atribuído à redução parcial do cobalto ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$), como apresentado pela Equação 5,12. O terceiro pico, mais intenso, observado entre 627 – 648°C, é referente à redução de $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ (Equação 5.13). Esta etapa requer o dobro do H_2 consumido pelo segundo pico, o que realmente foi observado.

Os valores das áreas dos picos e os respectivos consumos de H_2 são apresentados nas Tabelas 10 e 11, para as amostras **D1** e **D2** respectivamente.

Figura 20: Perfil de RTP da amostra **D1**. **D1** – amostra de La/ Co pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C.

Tabela 10: Temperatura, área e número de moles de H₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra **D1** (Figura 20).

Temperatura do pico (°C)	Área do pico (u.a.)	Número de moles de H ₂ consumido
441,7	$2,03 \cdot 10^4$	$8,64 \cdot 10^{-6}$
501,2	$3,96 \cdot 10^4$	$1,69 \cdot 10^{-5}$
647,6	$7,83 \cdot 10^4$	$3,33 \cdot 10^{-5}$

Figura 21: Perfil de RTP da amostra **D2**. **D2** – amostra de La/ Co pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

Tabela 11: Temperatura, área e número de moles de H₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra **D2** (Figura 21).

Temperatura do pico (°C)	Área do pico (u.a.)	Número de moles de H ₂ consumido
424,3	$2,07 \cdot 10^4$	$8,83 \cdot 10^{-6}$
486,9	$4,17 \cdot 10^4$	$1,78 \cdot 10^{-5}$
627,8	$8,70 \cdot 10^4$	$3,71 \cdot 10^{-5}$

A Tabela 12 apresenta o número de moles de LaCoO₃ estimado e o número de moles obtido experimentalmente nas amostras **D1** e **D2**.

Tabela 12: Número estimado de moles de LaCoO_3 e valores obtidos experimentalmente, correspondentes à massa reduzida nas amostras **D1** e **D2**.

Massa Molar LaCoO_3 (g)	Massa reduzida no RTP (g)	Nº estimado de moles de LaCoO_3	Nº de moles de Co na LaCoO_3 (Amostra D1)	Nº de moles de Co na LaCoO_3 (Amostra D2)
245,83	0,010	$4,07 \cdot 10^{-5}$	$3,91 \cdot 10^{-5}$	$4,30 \cdot 10^{-5}$

Os números de moles de LaCoO_3 obtidos experimentalmente foram bastante próximos do número teórico ($4,07 \cdot 10^{-5}$), confirmando a existência de uma fase única perovskita.

Para as amostras de lantânio e níquel (amostras **E1** e **E2**) pode-se sugerir o mesmo mecanismo de redução, apresentada pelas Equações 5.14, 5.15 e 5.16:

Assim, o primeiro pico (entre $369 - 381^\circ\text{C}$) pode ser atribuído à redução de $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^0$, como demonstrado pela Equação 5.14, o segundo pico ($402 - 415^\circ\text{C}$) à redução de $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ (Equação 5.15) e o último pico (entre $518 - 535^\circ\text{C}$) à redução de $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$, pela reação descrita na Equação 5.16. Estas observações concordam com aquelas de S. M.

Lima ⁽⁵⁷⁾. As curvas de RTP das amostras **E1** e **E2** são apresentadas nas Figuras 22 e 23, respectivamente. As áreas dos picos e o consumo de H₂ correspondente a cada pico são apresentados nas Tabelas 13 para a amostra **E1** e 14 para a amostra **E2**.

Figura 22: Perfil de RTP da amostra **E1**. **E1** – amostra de La/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C.

Tabela 13: Temperatura, área e número de moles de H₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra **E1** (Figura 22).

Temperatura do pico (°C)	Área do pico (u.a.)	Número de moles de H ₂ consumido
381,0	$1,30 \cdot 10^4$	$5,53 \cdot 10^{-6}$
415,5	$4,29 \cdot 10^4$	$1,83 \cdot 10^{-5}$
519,0	$8,94 \cdot 10^4$	$3,81 \cdot 10^{-5}$

Figura 23: Perfil de RTP da amostra **E2**. **E2** – amostra de La/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

Tabela 14: Temperatura, área e número de moles de H₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra **E2** (Figura 23).

Temperatura do pico (°C)	Área do pico (u.a.)	Número de moles de H ₂ consumido
369,5	$6,21 \cdot 10^3$	$2,65 \cdot 10^{-6}$
402,6	$4,08 \cdot 10^4$	$1,74 \cdot 10^{-5}$
535,0	$8,50 \cdot 10^4$	$3,62 \cdot 10^{-5}$

O número estimado de moles de LaNiO₃ e o número de moles obtido experimentalmente para as amostras **E1** e **E2** são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Número estimado de moles de LaNiO_3 e valores obtidos experimentalmente, correspondentes à massa reduzida nas amostras **E1** e **E2**.

Massa Molar LaNiO_3 (g)	Massa reduzida no RTP (g)	Nº estimado de moles de LaNiO_3	Nº de moles de Ni na LaNiO_3 (Amostra E1)	Nº de moles de Ni na LaNiO_3 (Amostra E2)
245,60	0,010	$4,07 \cdot 10^{-5}$	$4,18 \cdot 10^{-5}$	$3,80 \cdot 10^{-5}$

Assim como nas amostras de lantânio e cobalto, o número de moles de LaNiO_3 obtido experimentalmente foi bastante próximo do valor teórico, confirmando o que foi observado na difração de raios-X, ou seja, que as amostras tem uma única fase perovskita.

As amostras de lantânio, cobre e níquel (amostras **F1** e **F2**), apresentaram um perfil de RTP correspondente à soma das reduções de La_2CuO_4 e LaNiO_3 . Uma pequena variação nas temperaturas de redução foi observada, o que provavelmente ocorre devido à interações entre as fases presentes.

Os perfis de RTP das amostras **F1** e **F2** são apresentados nas Figuras 24 e 25, respectivamente. As Tabelas 16 (amostra **F1**) e 17 (amostra **F2**) apresentam a temperatura de redução de cada pico com suas respectivas áreas e consumo de H_2 .

São observados dois picos, sendo o primeiro entre 415 e 465°C, correspondente à soma das reduções parcial e total do cobre ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ e $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$) e do níquel ($\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ e $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^0$) e o segundo, entre

480 – 515°C, correspondente a somas das reduções parciais do cobre ($\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^0$) e do níquel ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$).

Figura 24: Perfil de RTP da amostra **F1**. **F1** – amostra de La/ Cu/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C.

Tabela 16: Temperatura, área e número de moles de H_2 consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra **F1** (Figura 24).

Temperatura do pico (°C)	Área do pico (u.a.)	Número de moles de H_2 consumido
465,4	$6,01 \cdot 10^4$	$2,56 \cdot 10^{-5}$
513,0	$3,31 \cdot 10^4$	$1,41 \cdot 10^{-5}$

Figura 25: Perfil de RTP da amostra **F2**. **F2** – amostra de La/ Cu/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

Tabela 17: Temperatura, área e número de moles de H₂ consumido em cada pico do perfil de RTP da amostra **F2** (Figura 25).

Temperatura do pico (°C)	Área do pico (u.a.)	Número de moles de H ₂ consumido
414,7	$5,12 \cdot 10^4$	$2,18 \cdot 10^{-5}$
481,5	$3,82 \cdot 10^4$	$1,62 \cdot 10^{-5}$

Apesar de intensidade dos picos nos RTPs das amostras **F1** e **F2** serem diferentes, as áreas são próximas tanto para a amostra calcinada em 900°C quanto para aquela calcinada em 800°C.

Como as reduções das espécies de Cu e Ni acontecem nas mesmas temperaturas, não foi possível quantificar cada espécie.

5.3 Análise da Composição dos Sólidos

Os cálculos das concentrações dos metais foram feitos com relação à mistura de óxidos e estão apresentados na Tabela 18. A massa molar da respectiva mistura de óxidos de cada amostra é apresentada, seguindo a estequiometria que leva à formação da perovskita. Nessa estequiometria, a massa molar da mistura de óxidos é igual à da perovskita.

Tabela 18: Mistura de óxidos após a pré-calcinação em 600°C por 3 horas, perovskita formada após calcinação e massa molecular da mistura de óxidos.

Amostra (pré-calcinada em 600°C/ 3 horas)	Mistura de óxidos (proporção da perovskita)	Perovskita formada	Massa Molar (g/mol)
A – La/Cu	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$	La_2CuO_4	405,30
B – La/Ce/Cu	$0,7 \text{ La}_2\text{O}_3 + 0,3 \text{ Ce}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$	$\text{La}_{1,4}\text{Ce}_{0,6}\text{CuO}_4$	406,50
C – La/Mo	$\text{La}_2\text{O}_3 + 2 \text{ MoO}_3$	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	613,68
D – La/Co	$0,5 \text{ La}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{ Co}_2\text{O}_3$	LaCoO_3	245,83
E – La/Ni	$0,5 \text{ La}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{ Ni}_2\text{O}_3$	LaNiO_3	245,60
F – La/Cu/Ni	$0,75 \text{ La}_2\text{O}_3 + 0,25 \text{ Ni}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{ CuO}$	$0,5 \text{ La}_2\text{CuO}_4 + \text{LaNiO}_3$	325,45

A Tabela 19 apresenta a concentração estimada de cada metal nas amostras pré-calcinadas e os valores obtidos experimentalmente pelas

análises de espectrometria de emissão atômica por plasma induzido e espectrofotometria de absorção atômica.

Tabela 19: Concentração de metais nas amostras (% em massa).

Amostra	% estimada de metais (% em massa)			% real de metais (% em massa)		
A - La/ Cu Em relação a (La ₂ O ₃ + CuO)	La	Cu		La ^b	Cu ^a	
	68,54	15,67		59,78	16,13	
B - La/ Ce/ Cu Em relação a (0,7 La ₂ O ₃ + 0,3 Ce ₂ O ₃ + CuO)	La	Ce	Cu	La ^b	Ce ^b	Cu ^a
	47,84	20,80	15,62	41,91	12,56	16,43
C - La/ Mo Em relação a (La ₂ O ₃ + 2 MoO ₃)	La	Mo		La ^b	Mo ^b	
	45,27	31,27		37,74	34,78	
D - La/ Co Em relação a (La ₂ O ₃ + Co ₂ O ₃)	La	Co		La ^b	Co ^a	
	56,50	23,97		46,43	18,73	
E - La/ Ni Em relação a (La ₂ O ₃ + Ni ₂ O ₃)	La	Ni		La ^b	Ni ^a	
	56,55	23,90		49,35	19,54	
F - La/ Cu/ Ni Em relação a (0,75 La ₂ O ₃ + 0,25 Ni ₂ O ₃ + 0,5 CuO)	La	Cu	Ni	La ^b	Cu ^a	Ni ^a
	64,02	9,76	9,02	56,69	8,82	7,65

^a – análises feitas por espectrofotometria de absorção atômica;

^b – análises feitas por espectrometria de emissão atômica por plasma induzido.

As análises feitas por absorção atômica apresentaram resultados próximos dos valores esperados, enquanto aquelas feitas por emissão atômica por plasma induzido apresentaram valores um pouco mais distantes. Essa diferença entre as concentrações calculadas e as obtidas

experimentalmente pode ser atribuída ao excesso de água nos reagentes ou ainda a diferenças de calibração entre os equipamentos.

5.4 Área Superficial

A Tabela 20 apresenta as áreas específicas obtidas por fisissorção de nitrogênio (B.E.T.) para as amostras.

Tabela 20: Área específica obtida por fisissorção de nitrogênio (B.E.T.).

Amostras	Área superficial (m^2g^{-1})
A1 – La_2CuO_4	$\leq 0,1$
A2 – La_2CuO_4	0,23
B1 – $\text{La}_{1,4}\text{Ce}_{0,6}\text{CuO}_4$	$\leq 0,1$
B2 – $\text{La}_{1,4}\text{Ce}_{0,6}\text{CuO}_4$	0,15
C1 – $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	$\leq 0,1$
C2 – $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	-
D1 – LaCoO_3	0,57
D2 – LaCoO_3	1,32
E1 – LaNiO_3	1,38
E2 – LaNiO_3	-
F1 – $\text{La}_2\text{CuO}_4 / \text{LaNiO}_3$	0,23
F2 – $\text{La}_2\text{CuO}_4 / \text{LaNiO}_3$	-

As áreas superficiais dos compostos preparados foram baixas, devido à alta temperatura de calcinação necessária para que ocorra a reação de estado sólido entre os óxidos dos metais, que leva à formação da perovskita. A alta temperatura favorece a sinterização, aumentando o tamanho das partículas e diminuindo a área superficial do composto.

O método utilizado para a preparação dos catalisadores apresentava a expectativa de levar à formação de compostos com áreas específicas maiores que aquelas reportadas na literatura ⁽⁴⁶⁾, mas os catalisadores obtidos apresentaram áreas específicas dentro da média ^(6-7, 27-28, 33, 43-45).

5.5 Ensaio Catalíticos

Os catalisadores serão analisados separadamente com relação a suas atividade, devido a problemas na homogeneidade da mistura 0,96% NO/He, que não se manteve constante ao longo do período de realizações dos ensaios catalíticos.

As condições dos ensaios catalíticos para todas as amostras foram as seguintes:

Massa de catalisador: 150 mg;

Fluxo de alimentação: 25 mL min⁻¹ de NO/He + 25 mL min⁻¹ de CO/He;

W/F : 3,0 mg_{cat.} min mL_{mist.}⁻¹;

Temperatura da reação: 500°C;

Taxa de aquecimento do forno: 10°C min⁻¹;

Tempo de ensaio: 6 horas.

Foram feitas injeções da mistura NO e CO 0,5% cada em He antes do início de cada ensaio, para registro da área máxima destes compostos, para com esses valores calcular a conversão dos reagentes.

De modo geral é possível analisar o comportamento dos reagentes e

dos produtos durante as reações. O CO pode reagir com NO para formar CO₂ e N₂ ou N₂O, como foi demonstrado pelas Equações 3.17 e 3.19, reapresentadas abaixo, ou pode se decompor em carbono (coque) e O₂ (Equação 5.17)

A condutividade térmica do oxigênio é alta e qualquer traço de O₂ poderia ser detectado. Não houve a formação de O₂ durante os ensaios, nem alterações nas características dos catalisadores, o que deveria acontecer no caso da formação de coque (desativação do catalisador devido ao recobrimento dos sítios ativos por carbono). Com isso é possível concluir que o carbono reagiu durante os testes com NO para formar CO₂.

Devido à baixa concentração de CO₂ durante a reação (0,5%), o cromatógrafo não detectou a presença deste, assim como não foi observada nos cromatogramas a presença de N₂O. Como na temperatura da reação (500°C) o NO reage com seletividade para formar N₂^(5, 24, 29-30), a formação de N₂O é improvável.

Partindo do princípio que o CO somente reage com NO pela Equação 3.16, ou seja, para a formação de CO₂ e N₂, o consumo de CO e o de NO devem ser próximos. Caso exista uma diferença entre estes consumos, isso indica que a mistura de NO estava mais ou menos concentrada naquele momento, dependendo da situação.

Admitindo que as concentrações de NO e CO durante um ensaio sejam iguais, ou seja, 1%, para uma reação com consumo de 100% de CO, 100% do NO também será consumido e a formação de N₂ será a máxima possível, ou seja, rendimento de 100%.

Este consumo de 100% de CO e 100% de NO foi observado para a amostra **B2**, e o rendimento em N₂ desta amostra foi considerado máximo, ou seja, 100%. Com este valor foram feitos os cálculos de rendimento das outras amostras. Os gráficos de conversão de NO e CO e de rendimento em N₂ da amostra **B2** são apresentados mais adiante, nas Figuras 32 e 33.

Se observarmos as conversões de NO e CO no ensaio catalítico da amostra **A1** (La/ Cu - 600°C/3h+900°C/10h), apresentadas na Figura 26, podemos notar que a conversão de NO foi um pouco maior que a de CO, ficando em torno de 95%, enquanto a de CO foi de 80%. O rendimento em N₂ deste catalisador, apresentado na Figura 27, foi em torno de 70%, abaixo do esperado em relação à conversão de NO. Uma possibilidade neste caso é a de a concentração de NO na mistura reagente ser menor que o esperado, ou seja, menor que 1%, sendo quase totalmente convertida enquanto uma conversão em menor porcentagem de CO corresponde a estequiometria esperada. Estando em menor concentração que a esperada, o rendimento em N₂ também será menor.

Figura 26: Conversão de NO e CO da amostra **A1**. **A1** – amostra de La/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C.

Figura 27: Produção de N₂ da amostra **A1**. **A1** – amostra de La/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C.

A amostra **A2** (La/ Cu - 600°C/3h+800°C/10h) apresentou melhor atividade que a amostra de lantânio e cobre calcinada em 900°C (amostra **A1**), sendo a conversão de NO e CO ambas entre 90 e 100% e o rendimento em N₂ também tendo ficado nesta faixa. Como as conversões de NO e CO foram próximas, provavelmente neste momento a mistura estava com concentrações iguais destes compostos.

O ensaio catalítico da amostra **B1** (La/ Ce/ Cu - 600°C/3h+900°C/10h) mostrou que a conversão de NO deste catalisador foi um pouco variável, mas ainda assim sendo maior que a conversão de CO, que ficou entre 60 e 70% (Figura 30), indicando que provavelmente a concentração de NO estava menor que 1% neste momento. O rendimento em N₂ (Figura 31) ficou entre 70 e 80%, abaixo da conversão de NO, confirmando a probabilidade de a concentração de NO ser menor neste ensaio.

Como já foi comentado no início do capítulo, o catalisador de lantânio, cério e cobre calcinado em 800°C por 10 horas (amostra **B2**) converteu 100% de ambos os reagentes, NO e CO (Figura 32), tendo rendimento em N₂ (Figura 33) também próximo de 100%, ou seja, máximo.

Nenhum dos catalisadores de lantânio e molibdênio (amostras **C1** e **C2**) apresentou atividade frente a reação de redução de NO com CO. As curvas de conversão de NO e CO e rendimento em N₂ das amostras **C1** e **C2** são apresentadas nas Figuras 34 e 35 (amostra **C1**) e nas Figuras 36 e 37 (amostra **C2**).

Figura 28: Conversão de NO e CO da amostra **A2**. **A2** – amostra de La/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

Figura 29: Produção de N₂ da amostra **A2**. **A2** – amostra de La/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

Figura 30: Conversão de NO e CO da amostra **B1**. **B1** – amostra de La/ Ce/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C.

Figura 31: Produção de N₂ da amostra **B1**. **B1** – amostra de La/ Ce/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C.

Figura 32: Conversão de NO e CO da amostra **B2**. **B2** – amostra de La/ Ce/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

Figura 33: Produção de N₂ da amostra **B2**. **B2** – amostra de La/ Ce/ Cu pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

Figura 34: Conversão de NO e CO da amostra **C1**. **C1** – amostra de La/ Mo pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C.

Figura 35: Produção de N_2 da amostra **C1**. **C1** – amostra de La/ Mo pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C.

Figura 36: Conversão de NO e CO da amostra **C2**. **C2** – amostra de La/ Mo pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

Figura 37: Produção de N₂ da amostra **C2**. **C2** – amostra de La/ Mo pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

A proximidade das conversões de CO e NO nos ensaios catalíticos das amostras de lantânio e cobalto (amostras **D1** e **D2**), sendo da amostra calcinada em 900°C (amostra **D1**) em torno de 30% (Figura 38) e da amostra calcinada em 800°C (amostra **D2**) perto de 80% (Figura 40), mostra que a concentração de NO na mistura reagente nestes dois ensaios estava perto de 1%.

O rendimento em N₂ nestes dois catalisadores (**D1** e **D2**) foi próximo do esperado segundo a conversão de NO, ficando na amostra **D1** em torno de 30% (Figura 39) e na amostra **D2** perto de 80% (Figura 41).

A diferença na atividade dos catalisadores de lantânio e cobalto calcinados em 900 (amostra **D1**) e 800°C (amostra **D2**) pode estar associada à diferença na cristalinidade destes compostos, como observado pela difração de raios-X, a amostra calcinada em 800°C é mais cristalina, além de ter área superficial maior.

Figura 38: Conversão de NO e CO da amostra **D1**. **D1** – amostra de La/ Co pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C.

Figura 39: Produção de N_2 da amostra **D1**. **D1** – amostra de La/ Co pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C .

Figura 40: Conversão de NO e CO da amostra **D2**. **D2** – amostra de La/ Co pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C .

Figura 41: Produção de N_2 da amostra **D2**. **D2** – amostra de La/ Co pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

O mesmo pode ser observado nos ensaios das amostras de lantânio e níquel (amostras **E1** e **E2**). As conversões de NO e CO (Figuras 42 e 44) foram bastante próximas, ficando perto de 60% na amostra calcinada em 900°C (amostra **E1**) e por volta de 80% para a amostra calcinada em 800°C (amostra **E2**), ambas apresentando leve queda na atividade, mas estabilizando em seguida. Como concluído para as amostras de lantânio e cobalto, provavelmente a mistura reagente tinha concentrações iguais de CO e NO. O rendimento em N_2 (Figuras 43 e 45) foi correspondente à conversão de NO (60% na amostra **E1** e 80% para a amostra **E2**).

Da mesma forma como observado para os catalisadores de lantânio e cobalto, a melhor atividade da amostra calcinada em 800°C provavelmente

está associada à maior cristalinidade deste catalisador em relação àquele calcinado em 900°C.

Figura 42: Conversão de NO e CO da amostra E1. E1 – amostra de La/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C.

Figura 43: Produção de N₂ da amostra E1. E1 – amostra de La/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C.

Figura 44: Conversão de NO e CO da amostra **E2**. **E2** – amostra de La/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

Figura 45: Produção de N₂ da amostra **E2**. **E2** – amostra de La/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

Como os catalisadores de lantânio/ cobre e lantânio/ níquel apresentaram boa atividade frente à reação de redução de NO com CO, foi feita a substituição parcial dos metais, sendo preparado um catalisador com 50% de Ni e 50% de Cu, a fim de estudar se este catalisador apresentaria melhor atividade frente à reação estuda.

A amostra calcinada em 900°C (amostra **F1**) apresentou atividade baixa, por volta de 30%, tanto em relação ao consumo dos reagentes (Figura 46), como em relação ao rendimento em N₂ (Figura 47).

Já a amostra calcinada em 800°C (amostra **F2**) apresentou conversão de CO em torno de 70%, crescente, e de NO em torno de 80%, também crescente. Essa diferença nas conversões de NO e CO provavelmente indica que a mistura reagente tinha concentração de NO mais baixa que de CO. O rendimento em N₂, que apresentou um perfil mais próximo daquele apresentado pela conversão de CO, ou seja, um rendimento em torno de 70%, crescendo a cada medida.

A menor atividade deste catalisador substituído pode ser justificada pelo excesso de oxigênio na estrutura, como já foi observado para uma substituição parcial do cobalto por cobre ⁽⁸⁾.

Sabe-se que cobalto está presente na estrutura do LaCoO₃ no estado de oxidação 3+ ⁽⁸⁾. A substituição deste por Cu²⁺ leva a uma deficiência de carga positiva na estrutura, que é compensada por vacâncias de oxigênios ⁽⁸⁾. No caso da substituição de Cu²⁺ por Ni³⁺, o oposto pode ser proposto: a substituição leva a um aumento de carga positiva que é compensada por oxigênios. Esse oxigênio, como já foi lembrado por V. I. Pârvulescu *et al.* ⁽⁵⁾ e comentado anteriormente, mantém a superfície

oxidada, competindo com o NO pelo sítio ativo. Isso justifica a menor atividade deste catalisador para a reação de redução de NO com CO estudada. A interação entre as fases, diferente neste caso em relação às perovskitas dos metais separados (La_2CuO_4 e LaNiO_3), também pode justificar a menor atividade deste catalisador.

Figura 46: Conversão de NO e CO da amostra **F1**. **F1** – amostra de La/ Cu/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C.

Figura 47: Produção de N_2 da amostra **F1**. **F1** – amostra de La/ Cu/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 900°C.

Figura 48: Conversão de NO e CO da amostra **F2**. **F2** – amostra de La/ Cu/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

Figura 49: Produção de N_2 da amostra **F2**. **F2** – amostra de La/ Cu/ Ni pré-calcinada em 600°C e calcinada em 800°C.

Com exceção das amostras de lantânio e molibdênio, que não foram ativas independente da temperatura de calcinação, as amostras calcinadas em 800°C foram mais ativas se comparadas àquelas calcinadas em 900°C. Quanto maior a temperatura de calcinação, maior a sinterização e maior o tamanho das partículas, o que leva a uma diminuição da área superficial e da atividade do catalisador. Assim, a melhor atividade das amostras calcinadas em 800°C pode estar associada ao tamanho das partículas, menores se comparadas com as calcinadas em 900°C, e à área superficial, maior devido ao tamanho de partícula menor.

Se compararmos as atividades dos catalisadores que tiveram melhor atividade, ou seja, aqueles calcinados em 800°C, podemos notar que a amostra de La_2CuO_4 apresentou maior atividade em relação às amostras de

LaNiO₃ e LaCoO₃. Uma proposta para esclarecer este fato é a diferença no preenchimento dos níveis eletrônicos dos metais na estrutura perovskita.

Quanto maior o preenchimento do orbital de valência nos metais, ou seja, do orbital mais externo, maior a disponibilidade de elétrons para a redução do NO. Uma vez que o NO foi reduzido a N₂, o catalisador fica oxidado e a presença de CO facilmente reduz o metal novamente ao seu estado inicial. Assim, a etapa limitante no mecanismo é a redução do NO e oxidação do catalisador.

O cobre, em seu estado fundamental, possui um preenchimento 4s¹ 3d¹⁰, ou seja, tem o orbital d completo (10 elétrons). Como o cobre está presente na perovskita no estado 2+, neste sistema ele tem menos de 10 elétrons na banda d, não sendo possível afirmar a distribuição eletrônica da estrutura, uma vez que em sólidos os orbitais dos elementos compõem juntos a estrutura eletrônica do composto.

O níquel em seu estado fundamental tem distribuição eletrônica 4s² 3d⁸, não tendo o orbital mais externo (3d) completo. Como o níquel está presente na estrutura LaNiO₃ no estado 3+, neste composto ele possui menos de 8 elétrons na banda d, ou seja, menor número de elétrons disponíveis para reduzir o NO e portanto tem atividade menor se comparada à dos catalisadores de cobre.

O mesmo pode ser comentado para o cobalto. Em seu estado fundamental sua distribuição eletrônica é 4s² 3d⁷, com o orbital d incompleto. Na estrutura LaCoO₃ está no estado 3+, tendo menos de 7 elétrons na banda de valência e portanto tendo menor atividade se comparada ao níquel e ao cobre, o que foi observado experimentalmente.

Também é possível comentar sobre a influência do lantânio na estrutura perovskita. O lantânio tem um nível energético maior que os outros metais ($6s^2 5d^1$), o que aumenta a energia da banda de valência do composto, além de ceder elétrons para estabilizar os metais e favorecendo a redução do NO. No caso do La_2CuO_4 a quantidade de lantânio é maior que nos outros compostos, favorecendo ainda mais a redução de NO.

No caso da substituição parcial de lantânio por cério, o nível energético do cério é ainda maior que do lantânio, tendo distribuição eletrônica $6s^2 4f^2$, aumentando a energia da banda de valência do composto, doando elétrons para estabilizar o cobre quando este é oxidado e favorecendo a redução de NO.

A falta de atividade dos catalisadores de lantânio e molibdênio pode ser explicada pelo fato de o molibdênio estar na estrutura da perovskita no estado +6, não sendo facilmente oxidado a um estado maior e, como consequência, não reduzindo o NO. Em termos de distribuição eletrônica o molibdênio tem os últimos níveis $5s^1 4d^5$, mas na estrutura perovskita, onde está presente no estado 6+, suas bandas de valência ficam próximas a $3d^{10} 4s^2$, tendo o octeto completo e sendo assim estável, não necessitando doar ou receber elétrons e não reduzindo o NO.

Como comentado anteriormente, a menor atividade dos catalisadores de lantânio, cobre e níquel pode ser explicada pelo excesso de oxigênio no composto, que compete com os sítios ativos diminuindo a conversão.

6 CONCLUSÕES

Os catalisadores preparados pelo método do citrato não apresentaram área superficial maiores que aquelas reportadas na literatura^(6-7, 27-28, 33, 38, 43, 45-46), tendo áreas menores que $1,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Pelas análises químicas, as concentrações dos metais obtidas experimentalmente foram próximas dos valores teóricos. Uma diferença um pouco maior entre estes valores pode ter ocorrido por diferença na calibração dos equipamentos, já que os metais Cu, Ni e Co foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica e La, Mo e Ce foram analisados por espectrometria de emissão atômica por plasma induzido ou por excesso de água nos reagentes.

Nos difratogramas das amostras foram observadas as fases perovskita esperadas, exceto para o caso das amostras de lantânio e molibdênio (amostras **C1** e **C2**), onde se esperava obter uma fase $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$, mas a espécie observada foi $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, tendo ainda assim sendo a mesma fase obtida pela literatura seguida⁽⁴⁷⁾. As fases observadas foram: La_2CuO_4 (amostras **A1**, **A2**, **B1**, **B2**, **F1** e **F2**), LaNiO_3 (amostras **E1**, **E2**, **F1** e **F2**) e LaCoO_3 (amostras **D1** e **D2**).

Na amostras de lantânio e cobre (amostras **A1** e **A2**) também foi possível observar picos de pequena intensidade referentes ao CuO. As amostras parcialmente substituídas com cério (amostras **B1** e **B2**) apresentaram além dos picos do La_2CuO_4 picos referentes ao CeO_2 e ao CuO. Os difratogramas das amostras de lantânio, cobre e níquel

apresentaram picos referentes às estruturas do La_2CuO_4 e do LaNiO_3 como esperado.

Os ensaios de Redução a Temperatura Programada (RTP) mostraram que as espécies contendo cobalto e níquel são reduzidas em 3 etapas, sendo a primeira a redução direta da espécie $3+$ da estrutura perovskita para 0 , a segunda a redução parcial desta espécie para uma espécie $2+$ e a última correspondente à redução da espécie $2+$ para 0 . O cobre segue o mesmo mecanismo, mas com as duas primeiras etapas ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ e $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$) acontecendo na mesma temperatura e depois ocorrendo a redução do Cu^{1+} para Cu^0 .

Os RTPs das amostras de molibdênio mostram que provavelmente o Mo^{6+} se reduz primeiramente a Mo^{4+} e depois esta espécie é reduzida a Mo^0 . Como nestes ensaios quando a temperatura atingiu 1000°C a redução ainda não estava completa, não se pode afirmar que o consumo de H_2 dos ensaios seja referente à redução completa de todas as espécies de molibdênio.

O óxido de cério das amostras **B1** e **B2** foi reduzido na mesma temperatura do cobre da perovskita, não sendo possível quantificar cada uma das espécies. Pelas áreas dos picos pode-se supor que uma pequena quantidade de cério tenha se incorporado à estrutura da perovskita, sendo reduzido numa primeira etapa a Ce_2O_3 e depois a Ce^0 .

As amostras de lantânio, cobre e níquel (amostras **F1** e **F2**) foram reduzidas em duas etapas, sendo estas correspondentes à somas das reduções das espécies de La_2CuO_4 e LaNiO_3 .

Com os ensaios catalíticos foi possível observar que as amostras que apresentaram melhor atividade foram aquelas contendo lantânio/ cobre ou

lantânio/ cério/ cobre, seguidas daquelas contendo lantânio/ níquel e depois lantânio/ cobalto. As amostras com menor atividade foram aquelas contendo lantânio/ cobre/ níquel, sendo que as amostras de lantânio/ molibdênio não foram ativas.

A menor atividade das amostras contendo lantânio, cobre e níquel (amostras **F1** e **F2**) pode ser atribuída ao aumento da quantidade de oxigênio no composto, já que a substituição do Cu^{2+} por Ni^{3+} leva a uma deficiência eletrônica que é compensada com oxigênios. Este oxigênio compete com os sítios ativos, diminuindo a estabilidade do catalisador.

O fato das amostras contendo lantânio e molibdênio não serem ativas pode estar associado ao estado de oxidação 6+ do molibdênio na estrutura $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. O molibdênio não é facilmente oxidado a um estado de oxidação maior que 6+, o que o impede de reduzir o NO.

A melhor atividade das outras espécies contendo cobre pode ser justificada pela distribuição eletrônica do cobre na estrutura perovskita, que favorece a redução do NO mais que as distribuições eletrônicas do níquel e do cobalto. Quanto maior o número de elétrons na banda mais externa do composto, maior a tendência a reduzir NO e melhor atividade do catalisador.

As amostras calcinadas em 800°C foram mais ativas que aquelas calcinadas em 900°C. Uma possível explicação pode ser o fato de quanto maior a temperatura de calcinação, maior a sinterização e o tamanho das partículas, o que diminui a área superficial do catalisador e conseqüentemente a sua atividade.

Assim, os objetivos propostos para o trabalho foram atingidos, tendo sido os catalisadores preparados, caracterizados e testados frente à reação de redução de NO com CO.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SÃO PAULO (Estado). Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental - CETESB. Departamento de Qualidade Ambiental. Divisão de Qualidade do Ar. **Relatório de Qualidade do Ar 2000** – São Paulo, 2001.
2. Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal. IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE**, 2ª Edição, Brasília (1998).
3. SÃO PAULO (Estado). CETESB. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em 01/03/2003 às 15h.
4. Poluição. **O Estado de São Paulo**, São Paulo, 12 dez. 2000. CIDADES.
5. V. I. Pârvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catalysis Today* **46** (1998) 233 – 316.
6. N. Mizuno, M. Yamato, M. Tanaka, M. Misono, *Chemistry of Materials* **1** (1989) 232 – 336.
7. N. Guilhaume, S. D. Peter, M. Primet, *Applied Catalysis B: Environmental* **10** (1996) 325 – 344.
8. V. Porta, S. D. Rossi, M. Faticanti, G. Minelli, I. Pettiti, L. Lisi, M. Turco, *Journal of Solid State Chemistry* **146** (1999) 291 – 304.
9. I. Halasz, A. Brenner, M. Shelef, *Applied Catalysis B: Environmental* **2** (1993) 131 – 146.
10. M. A. S. Baldanza, L. F. Mello, A. Vannice, F. B. Noronha, M. Schmal, *Journal of Catalysis* **192** (2000) 64 – 76.

11. J. S. Garcia, **Estudo da poluição por Ozônio encontrada no Pico do Jaraguá e na cidade de Judiaí**. Campinas, 2002, 71p. Monografia (Especialização) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.
12. V.L.D. Novais, **Química: Físico-Química e Química Ambiental**, São Paulo. Ed. Atual, 1994, Volume 2, cap.8.
13. W.L.R. Gallo, **“Política Energética”** – Curso de especialização em gestão Ambiental – FEM, Campinas. Unicamp, 2001, 43.
14. J. G. Calvert, *Pure and Applied Chemistry* **69** (1997) 1 – 12.
15. UNITED STATES ENVIRONMENTAL AGENCY (EPA). **Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants**. 3 v., July 1996. EPA/600/p-93/004aF.
16. J. P. Beck, M. Krzyzanowski, B. Koffi. **Tropospheric Ozone in the European Union “The Consolidated Report”**, European Environment Agency (EEA). November 1998.
17. SÃO PAULO (Estado). Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental - CETESB. Departamento de Qualidade Ambiental. Divisão de Qualidade do Ar. **Estudo do Comportamento do Ozônio na Região Metropolitana de São Paulo** – São Paulo, 2000.
18. Manufactures of Emission Controls Association. Disponível em <http://www.meca.org>. Acesso em 20/08/2002 às 10h.
19. L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Applied Catalysis A: General* **171** (1998) 13 – 29.

20. W. P. Dow, Y. P. Wang, T. J. Huang, *Applied Catalysis A: General* **190** (2000) 25 – 34.
21. Laboratory for Surface Science and Technology - ETH Zürich Department of Materials. Disponível em <http://www.surface.mat.ethz.ch/lstt/research/catalysis/default.htm>. Acesso em 19/11/2001 às 17h.
22. Informação pessoal.
23. Y. Yokoi, H. Uchida, *Catalysis Today* **42** (1998) 167 – 174.
24. K. Yokota, M. Fukui, T. Tanaka, *Applied Surface Science* **121/122** (1997) 273 – 277.
25. A. A. Nikolopoulos, E. S. Stergioula, E. A. Efthimiadis, I. A. Vasalos, *Catalysis Today* **54** (1999) 439 – 450.
26. M. J. Illán-Gómez, E. Raymundo-Piñero, A. García-García, A. Linares-Solano, C. S. M. Lecea, *Applied Catalysis B: Environmental* **20** (1999) 267 – 275.
27. L. Forni, C. Oliva, F. P. Vatti, M. A. Ezerets, A. V. Vishniakov, *Applied Catalysis B: Environmental* **7** (1996) 269 – 284.
28. L. Simonot, F. Garin, G. Maire, *Applied Catalysis B: Environmental* **11** (1997) 167 – 179.
29. L. Simonot, F. Garin, G. Maire, *Applied Catalysis B: Environmental* **11** (1997) 181 – 191.
30. A. M. Pisanu, C. E. Gigola, *Applied Catalysis B: Environmental* **20** (1999) 179 – 189.
31. Y. Wu, Z. Zhao, Y. Liu, X. Yang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **155** (2000) 89 – 100.

32. D. I. Kondarides, T. Chafik, X. E. Verykios, *Journal of Catalysis* **191** (2000) 147 – 164.
33. S. D. Peter, E. Garbowski, N. Guilhaume, V. Perrichon, M. Primet, *Catalysis Letters* **54** (1998) 79 – 84.
34. P. -Y. Lin, M. Skoglundh, L. Löwendahl, J. -E. Otterstedt, L. Dahl, K. Jansson, M. Nygren, *Applied Catalysis B: Environmental* **6** (1995) 237 – 254.
35. N. Mizuno, M. Yamato, M. Tanaka, M. Misono, *Journal of Catalysis* **132** (1991) 560 – 562.
36. M. -D. Wei, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Materials Research Bulletin* **35** (2000) 521 – 530.
37. S. Hodjati, K. Vaezzadeh, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Applied Catalysis B: Environmental* **26** (2000) 5 – 16.
38. Z. Zhao, X. Yang, Y. Wu, *Applied Catalysis B: Environmental* **8** (1996) 281 – 297.
39. J. M. Longo, P. M. Raccah, *Journal of Solid State Chemistry* **6** (1973) 526 – 531.
40. T. Yokoya, O. Akaki, H. Kumigashira, A. Chainani, T. Takahashi, H. K. Yoshida, M. Kasai, Y. Tokura, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **78** (1996) 171 – 174.
41. Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, F. Lichtenberg, *Nature* **372** (1994) 532 – 534.
42. Y. Teraoka, K. Nakano, W. Shangguan, S. Kagawa, *Catalysis Today* **27** (1996) 107 – 113.

43. V. R. Choudhary, S. Banerjee, B. S. Uphade, *Applied Catalysis A: General* **197** (2000) L183 – L186.
44. K. S. Song, H. X. Cui, S. D. Kim, S. K. Kang, *Catalysis Today* **47** (1999) 155 – 160.
45. N. Mizuno, Y. Fujiwara, M. Misono, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **11** (1997) 181 – 191.
46. I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, M. L. Rojas, J. L. G. Fierro, *Applied Catalysis* **68** (1991) 217 – 228.
47. G. P. Gonzalez-Rojas, J. Bonifácio-Martinez, E. Ordonez-Regil, S. M. Fernandez-Valverde, *International Journal of Hydrogen Energy* **23**, 11 (1998) 999 – 1003.
48. J. S. Garcia, E. M. Assaf. **Preparação de La_2CuO_4 e $\text{La}_{(2-x)}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ pelo Método do Citrato.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, XV, Natal, 2002. /No prelo/
49. S. S. Maluf. **Reforma a Vapor de Metano: preparação de Catalisador níquel/alumina com Promotor e Ensaio Catalíticos.** São Carlos, 2001, 112p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
50. D. Cardoso. **Introdução à Catálise Heterogênea.** 1ª ed. São Carlos, Editora da Universidade Federal de São Carlos, 1987, 226p.
51. **Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)**, International Center of Diffraction Data. Pensilvânia – USA, 1994 (CD-ROM)

52. D. A. SKOOG, D. M. WEST, F. J. HOLLER. **Analytical Chemistry, an Introduction**. 6ª ed. Orlando – EUA, Saunders College Publishing, 1994, 836p.
53. J. S. Garcia. **Estágio em Indústria – Faber-Castell**. São Carlos, 2000, 19p. Relatório – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
54. S. D. Peter, E. Garbowski, V. Perrichon, B. Pommier, M. Primet, *Applied Catalysis A: General* **205** (2001) 147 – 158.
55. P. Arnoldy, J. C. M. Jonge, J. A. Moulijn, *The Journal of Physical Chemistry* **89**, 21 (1985) 4517 – 4526.
56. J. O. Petunchi, E. A. Lombardo, *Catalysis Today* **8** (1990) 201 – 219.
57. S. M. Lima. **Preparação e Caracterização de Perovskitas de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ para Reforço de Metano com CO_2** . São Carlos, 2002, 113p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos.
58. P. H. N. Saldiva, **Revista dos Transportes Públicos** – ANTP ano 22 2º trimestre (2000) 101 – 113.
59. D. I. Hammer, V. Hasselblad, B. Portnoy, P. F. Wehrle, **Archives of Environmental Health** 28 (1974).
60. P. H. Saldiva, **Debates Sócio Ambientais** 2 (1995-96).
61. P.W. Atkins. **Físico Química**. Trad. de Horacio Macedo, 6ª ed. Rio de Janeiro, LTC Editora, 1999. Volume 1, 252p.

ANEXO A

Curva de calibração para os ensaios de RTP.

Uma análise de Redução a Temperatura Programada (RTP) foi realizada com 3,0 mg de óxido de cobre, CuO, e sensibilidade 1. Esta análise é apresentada na Figura 50.

As condições da análise foram as seguintes:

Massa de amostra: 3,0 mg;

Velocidade de Aquecimento: $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até 1000°C ;

Gás redutor: H_2 5% em N_2 (em volume);

Fluxo do gás redutor: 30 mL min^{-1} .

Figura 50: Perfil de RTP da amostra de CuO.

A área do pico da Figura 50 foi 8849,4 u.a..

O CuO se reduz segundo a Equação 1:

Ou seja, para cada molécula de CuO, ou melhor, íon Cu^{2+} , é necessária uma molécula de H_2 para a redução.

Sabendo que:

massa molar de CuO = 79,5g

número de moles de CuO em 3 mg = $3,77 \cdot 10^{-5}$ mol

é possível concluir que, em uma área de 8849,4 u.a. foram consumidos $3,77 \cdot 10^{-5}$ mol de H_2 .

Como a sensibilidade utilizada para as análises de RTP das amostras deste estudo foi 10, se a área do pico obtido for multiplicada por 10 teremos um valor de comparação, o qual foi utilizado para calcular a quantidade de metal que foi reduzido em cada ensaio de RTP.

Portanto $3,77 \cdot 10^{-5}$ moles de H_2 correspondente à área de 88494 u.a., sendo a sensibilidade x10.

APÊNDICE A

Danos à vegetação e à saúde atribuídos ao ozônio

Exposição ao ozônio induz efeitos à saúde e ao meio ambiente, causando dificuldades respiratórias em pessoas sensíveis e possíveis danos à vegetação e ao ecossistema. Pesquisas mostram que o ozônio certamente prejudica materiais como elastômeros, fibras têxteis e pinturas ⁽¹⁵⁾.

O ozônio é o poluente gasoso mais prejudicial à agricultura, árvores e vegetação nativa. A exposição da vegetação ao ozônio pode inibir a fotossíntese e a captura de carbono, prejudicando o crescimento do vegetal ⁽¹⁵⁾.

Efeitos sobre a saúde humana provocados pela exposição ao ozônio incluem prejuízos aos sistemas respiratório e imunológico e inflamações. Estudos sobre a saúde de adultos mostram que o O₃ prejudica a função pulmonar, caracterizando-se por alterações no volume e no fluxo dos pulmões, entre outros danos. Sintomas respiratórios, tais como tosse e dor na respiração profundo, estão associados com estas mudanças na função pulmonar. Ainda é possível concluir por estes estudos que o ozônio também causa inflamação pulmonar como resposta à exposição. Respostas funcionais, sintomáticas e inflamatórias ao ozônio aumentam com o aumento da dose de ozônio a que se é exposto ^(3, 15, 58). Os efeitos da exposição ao ozônio são mais aparentes durante a prática de esportes, quando pode ocorrer uma sensível redução na capacidade respiratória. Recomenda-se não praticar esportes durante períodos de alta concentração de ozônio ⁽³⁾.

Estatísticas mostram que em toda a Europa, em períodos com concentração de ozônio acima de $110\mu\text{gm}^{-3}$, o número de internações aumenta ⁽¹⁶⁾. O mesmo foi observado por D. I. Hammer *et al.* ⁽⁵⁹⁾ na cidade de Los Angeles/EUA e por P. H. Saldiva ⁽⁶⁰⁾ em de São Paulo. Segundo P. H. Saldiva *et al.* ⁽⁶⁰⁾, estimativas mostram que cerca de 15 a 20% das internações de crianças por problemas respiratórios na cidade de São Paulo sejam promovidas pela poluição.

APÊNDICE B**Constantes Termodinâmicas dos compostos envolvidos na reação de redução do NO com CO ou H₂.**

A Tabela 21 apresenta os dados termodinâmicos dos compostos envolvidos na reação de redução do NO com CO ou H₂⁽⁶¹⁾.

Tabela 21: Dados termodinâmicos dos compostos envolvidos na reação de redução do NO com CO ou H₂⁽⁶¹⁾.

Composto	ΔH_f^θ (kJ mol ⁻¹)	ΔG_f^θ (kJ mol ⁻¹)
CO (g)	-110,53	-137,17
CO ₂ (g)	-393,51	-394,36
N ₂ (g)	0	0
NO (g)	+90,25	+86,55
N ₂ O (g)	+82,05	+104,20
NO ₂ (g)	+33,18	+51,31
NH ₃ (g)	-46,11	-16,45
O ₂ (g)	0	0
H ₂ (g)	0	0

APÊNDICE C

Determinação da Lei de Bragg

As seqüências de planos do cristal são iguais, pois, após vários planos diferentes, existe uma repetição. O esquema da difração dos raios-X pode ser representado como mostra a Figura 51.

Figura 51: Esquema da difração dos raios-X. 1 e 2: raios-X incidentes; θ : ângulo de reflexão dos raios-X; 1' e 2': raios-X difratados; RL: distância entre os planos; ML+ LN: diferença de caminho percorrido entre os raios 1 e 2.

Os raios 1' e 2' somente serão detectados se estiverem em fase. Para estarem em fase a diferença de caminho percorrido (Equação 2) deve ser um número inteiro de comprimento de onda, λ , que é característico do tipo de radiação utilizada.

$$\neq \text{caminho} = ML + LN = n \lambda \quad (\text{Equação 2})$$

Com estes valores podemos, através da Lei de Bragg determinar o valor da distância entre os planos, d (Equações 3 - 5):

$$\sin \theta = \frac{ML}{d} = \frac{LN}{d} \quad d = RL \quad (\text{Equação 3})$$

sendo

$$ML = LN = d \sin \theta \quad (\text{Equação 4})$$

A partir das Equações 2, 3 e 4 constrói-se a Lei de Bragg (Equação 4.4):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \rightarrow \quad \text{Lei de Bragg} \quad (\text{Equação 4.4})$$

Sendo:

λ = Conhecido pelo tubo utilizado como fonte de radiação;

θ = Determinado experimentalmente;

d = Calculado a partir da Lei de Bragg.

Os valores de “ d ” obtidos experimentalmente para a amostra analisada devem ser comparados com aqueles apresentados na literatura⁽⁵¹⁾ para a determinação da fase cristalina deste.