

**Ministério da Educação
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Curso de Pós-Graduação em Química**

**CATALISADORES DE PdMo E PdW/ γ -Al₂O₃ PARA
DECOMPOSIÇÃO DE GASES CONTAMINANTES, OBTIDOS A
PARTIR DE PRECURSORES ORGANOMETÁLICOS**

Tese de Doutorado

Rogério Marcos Dallago

Porto Alegre, 2002

**INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRGS
BIBLIOTECA**

**Ministério da Educação
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Curso de Pós-Graduação em Química**

**CATALISADORES DE PdMo E PdW/ γ - Al₂O₃ PARA
DECOMPOSIÇÃO DE GASES CONTAMINANTES,
OBTIDOS A PARTIR DE PRECURSORES
ORGANOMETÁLICOS**

Rogério Marcos Dallago
Químico Industrial

Trabalho realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio grande do Sul e no PLAPIQUI – Universidad Nacional del Sur – Argentina, dentro do Programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Química.

Porto Alegre, 2002

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de DOUTOR EM QUÍMICA e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Comissão Examinadora no curso de Pós-Graduação em Química.

Orientadora: Dra Ione Maluf Baibich

Comissão Examinadora

Prof. Carlos Gigola

Prfa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore

Prof. Dr. Renato Cataluña Veses

Prof Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Prof. Dr. Jairton Dupont
Coordenador do CPG-Química

AGRADECIMENTOS

- * À Profa Dra Ione M. Baibich pela orientação, amizade, compreensão e incentivo demonstrados durante o período de execução do doutorado.
- * Ao Prof. Carlos Gigola pela orientação e disponibilidade. Possibilitando minha estadia por um ano na Argentina.
- * Especialmente a minha família e minha esposa Luciana D. Venquiaruto, pela presença constante, compreensão e carinho dedicados.
- * Aos meus pais, Alfonso e Orlanda Dallago, que mesmo de longe sempre estiveram presentes. A minha irmã Regina Maria Dallago pela correção do Português
- * A Ana Maria Sica pelas análises de absorção de CO e NO e amizade e companheirismo.
- * Ao Prof. Dr. Renato Cataluña pela colaboração e contribuição significativa na elaboração desta Tese.
- * A Profa Dra Sibeli B. Pergher pelas sugestões, incentivo, companheirismo demonstrado.
- * Aos colegas dos laboratórios K-108 e K-104, com os quais convivi ao longo destes anos: Simone, Rosa Milonga, Ana, Andréia, Vivian, Daniel pela amizade e companheirismo.
- * Aos colegas Julia Cônsul, Anderson (Bruce) e Sidimar pela amizade, companheirismo e, principalmente, as proveitosas discussões e sugestões.
- * Aos colegas da sala do café: Jucelânia Tramontina, José Foschiera, Enis, Irajá, Regina Maria, Tales, Flávio Pavan, Alzira, Miguel (o do Chimarrão), Jorge, etc. pela amizade e companheirismo, o qual tornou minha chegada e convivência em POA mais calorosa.
- * A Profa Dra Elina pela acolhida inicial em POA e constante luta pela bolsa junto a FAPERGS.
- * Aos colegas do PLAPIQUI, Eduardo Lopes, Gabriela Tonetto, Teresita, Cláudia, Mara, Gerônimo, Patrícia, Aníbal, Gustavo (Pelado), Gustavo, etc. pela calorosa acolhida em Bahia Blanca – Argentina.
- * A FAPERGS e CAPES pelas bolsas de estudos e ao CONICET e PLAPIQUI pela disponibilidade de suas infraestruturas.
- * Aos funcionários do Instituto de Química, em especial a ao Sr. Manoel, Dona Maria e Elga.
- * Aos colegas de Apartamento Buja, Zvirts, Caçapa, Camera, etc. pelo companheirismo durante minha estadia em POA.
- * A todos que de alguma forma colaboraram para a execução deste trabalho.

ÍNDICE

Lista Figuras.....	i
Lista Tabelas.....	v
Glossário.....	vi
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
1- Introdução.....	1
2- Revisão Bibliográfica Geral.....	5
2.1- Poluição Atmosférica.....	5
2.2- Catalisadores Ambientais.....	7
2.2.1- Sistemas Bimetálicos do Grupo X – Mo ou W.....	10
2.3- Bibliografia.....	14
3- Preparação de Catalisadores	
3.1 Fundamentos Teóricos.....	16
3.1.1- Impregnação.....	16
3.1.2- Impregnação de Paládio	19
3.1.3- Catalisadores Bimetálicos.....	20
3.1.3.1- Sistemas Pd-Mo e Pd-W - Incorporação do Mo e do W.....	21
3.2- Parte Experimental.....	23
3.3- Resultados e Discussões.....	25
2.4- Bibliografia.....	29
4- Caracterização dos Catalisadores	
4.1 Introdução.....	31
4.2- Quimissorção de H ₂	
4.2.1- Fundamentos Teóricos.....	32
4.2.2- Parte Experimental.....	34
4.2.3- Resultados e Discussões.....	35
4.3- Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET	
4.3.1- Fundamentos Teóricos.....	39
4.3.2- Parte Experimental.....	39
4.3.3- Resultados e Discussões.....	40
4.4- Espectroscopia Infravermelha de CO Adsorvido - IVTF-CO	
4.4.1- Fundamentos Teóricos.....	44
4.4.2- Parte Experimental.....	45
4.4.3- Resultados e Discussões.....	45
4.5- Espectroscopia Infravermelha de NO Adsorvido - IVTF -NO	
4.5.1- Fundamentos Teóricos.....	50
4.5.2- Parte Experimental.....	51
4.5.3- Resultados e Discussões.....	51

4.6- Redução a Temperatura Programada – RTP	
4.6.1- Fundamentos Teóricos.....	54
4.6.2- Parte Experimental.....	55
4.6.3- Resultados e Discussões.....	56
4.7- Conclusões Parciais.....	61
4.8- Bibliografia.....	62
5- Ensaio Catalítico	
5.1 Decomposição do NO	
5.1.1- Fundamentos Teóricos.....	64
5.1.2- Parte Experimental.....	67
5.1.3- Resultados e Discussões.....	68
5.1.4- Conclusões Parciais.....	84
5.1.5- Referências Bibliográficas.....	85
5.2- Combustão do Metano (CH ₄)	
5.2.1- Fundamentos Teóricos.....	87
5.2.2- Parte Experimental.....	88
5.2.3- Resultados e Discussões.....	89
5.2.4- Conclusões Parciais.....	96
5.2.5- Referências Bibliográficas.....	97
5.3- Redução Seletiva de NO com metano em presença de excesso de oxigênio	
5.3.1- Fundamentos Teóricos.....	98
5.3.2- Parte Experimental.....	99
5.3.3- Resultados e Discussões.....	100
5.3.4- Conclusões Parciais.....	110
5.3.5- Referências Bibliográficas.....	111
5.4- Redução Seletiva de NO com CO	
5.4.1- Fundamentos Teóricos.....	113
5.4.2- Parte Experimental.....	116
5.4.3- Resultados e Discussões.....	116
5.4.4- Conclusões Parciais	120
5.4.5- Referências Bibliográficas.....	121
6- Conclusões Gerais.....	122
7- Anexos	
I- Modelamento Matemático da Célula de Multireflexões.....	124
II- Curvas de Calibração.....	134
III- Reação de Oxidação do Propeno (C ₃ H ₆).....	136
IV- Catalisador Automotivo de três vias.....	140
V- Limites Impostos pela Legislação Ambiental do PROCONVE.....	141
VI- Valores e Gráficos obtidos por Quimissorção de H ₂	142

Lista de Figuras

Figura 1-	Comportamento de um catalisador de três vias: 0,042% Pt e 0.018% Rh sobre alumina. Eficiência medida a 550 °C e 52000 h ⁻¹ , com uma composição de alimentação fixa ²⁰	9
Figura 2-	Conversão de NO sobre catalisadores de Pd (56 g/ft ³) e Pt-Rh (5:1; 20 g/ft ³) a 450 °C e 30000h ⁻¹ , previamente submetidos a provas de envelhecimento (25000 milhas).....	9
Figura 3-	Fluxograma da metodologia empregada para a preparação dos catalisadores bimetalicos Pd _{Sint} W e Pd _{Sint} Mo.....	24
Figura 4-	Espectro de Infravermelho da solução da reação Pd _{Sint} /γ-Al ₂ O ₃ + W(CO) ₆ antes do inicio da ativação fotoquímica.....	25
Figura 5-	Espectro de Infravermelho da solução da reação Pd/γ-Al ₂ O ₃ + W(CO) ₆ após 6 horas de contato, sem ativação fotoquímica.....	26
Figura 6-	Espectro de Infravermelho da solução da reação Pd _{Sint} /γ-Al ₂ O ₃ + W(CO) ₆ após 6 horas de reação fotoquímica.....	27
Figura 7-	Espectro de Infravermelho do sólido (DRIFTS) da reação Pd _{Sint} /γ-Al ₂ O ₃ + W(CO) ₆ após 6 horas de reação fotoquímica.....	27
Figura 8-	Fluxograma do Sistema empregado para as medidas de Quimissorção de H ₂	34
Figura 9-	Isotérmias de quimissorção de H ₂ obtido para o catalisador Pd _{Sint}	35
Figura 10-	Imagem do catalisador Pd*(0,54%) obtida por Microspocia Eletrônica de Transmissão (MET). Relação 1 mm = 1 nm.....	40
Figura 11-	Distribuição de tamanho de partícula para os catalisadores Pd*(0,54 %) e Pd(0,87 %).....	41
Figura 12-	Distribuição de tamanho de partícula para os catalisadores Pd e Pd _{Sint}	42
Figura 13-	Espectros de CO adsorvido sobre o catalisador Pd _{Sint} , após 5 minutos de contato e 2 minutos de vácuo.....	46
Figura 14-	Espectros de CO adsorvido referente aos catalisadores Pd _{Sint} e Pd, obtidos logo após 5 minutos de contato e 2 minutos de vácuo.....	47
Figura 15-	Espectros de CO adsorvido referentes aos catalisadores Pd _{Sint} , Pd _{Sint} Mo e Pd _{Sint} W, obtidos logo após 5 minutos de contato e 2 minutos de vácuo.....	48

Figura 16- Espectros de NO adsorvido sobre os catalisador Pd e Pd _{Sint} , após 5 minutos de contato e 2 minutos de vácuo.....	52
Figura 17- Espectros de NO adsorvido referentes aos catalisadores Pd _{Sint} , Pd _{Sint} Mo e Pd _{Sint} W, obtidos logo após 5 minutos de contato e 2 minutos de vácuo.....	53
Figura 18- Fluxograma do Sistema empregado no ensaio de Redução a Temperatura Programada (TPR).....	56
Figura 19- Perfis de TPR dos catalisadores Pd, Pd _{Sint} , Pd _{Sint} Mo e Pd _{Sint} W.....	57
Figura 20- Perfis de TPR para a região de dessorção da fase β-hidreto.....	58
Figura 21- (a) Influência da temperatura de redução: redução a 450, 480 e 500 °C por 45 minutos, seguido de reação a 400 °C. (b) Influência da temperatura de reação: reação a 450, 480 e 500 °C, previamente a cada temperatura de reação o catalisador foi submetido a um tratamento de H ₂ a 480 °C por 45 minutos. Catalisador Pd _{Sint} Mo; massa = 300 mg; mistura ≈ 400 ppm NO / He; vazão ≈ 75 mL/min.....	69
Figura 22- Evolução da atividade (a) e formação de O ₂ e N ₂ O (b) em função do tempo. Catalisador Pd _{Sint} submetido a três condições distintas de temperatura de redução e reação: 450, 480 e 500 °C.....	71
Figura 23- Evolução da atividade (a) e formação de O ₂ e N ₂ O (b) em função do tempo. Catalisador Pd _{Sint} W submetido a distintas temperaturas de redução e reação: 450, 480 e 500 °C.....	72
Figura 24- Evolução da atividade (a) e formação de O ₂ e N ₂ O (b) em função do tempo. Catalisador Pd _{Sint} Mo submetido a três condições distintas de temperatura de redução e reação: 450, 480 e 500 °C.....	73
Figura 25- Evolução da atividade para decomposição de NO e formação de O ₂ e N ₂ O em função do tempo para o catalisador Pd* _(0,54%) . Temperaturas de redução e reação: 480 °C; Mistura ≈ 400 ppm NO/He a 75 mL/min.....	74
Figura 26- Evolução da atividade para decomposição de NO e formação de O ₂ e N ₂ O em função do tempo para o catalisador Pd* Mo. Temperaturas de redução e reação: 480 °C; Mistura ≈ 400 ppm NO/He a 75 mL/min.....	75
Figura 27- Evolução da atividade para decomposição de NO e formação de O ₂ e N ₂ O em função do tempo para o catalisador Mo. Condições: massa =300 mg; Temperaturas de redução e reação: 480 °C; Mistura ≈ 400 ppm NO/He a 75	

mL/min.....	76
Figura 28- Evolução da atividade (a) e formação de N ₂ O e O ₂ (b) para os catalisadores da Família Pd _{Sint} (0,87%) na reação de decomposição de NO à 480 °C.....	77
Figura 29- Evolução da atividade (a) e formação de N ₂ O e O ₂ (b) para os catalisadores da Família Pd* (0,54%) na reação de decomposição de NO à red-rç 480 °C.....	78
Figura 30- Gráfico de Arrhenius para as Energias de Ativação Aparente (E _{at}) para a reação de decomposição de NO.....	80
Figura 31- Seletividade a N ₂ e N ₂ O para os catalisadores da família Pd _{Sint(0,87%)} durante a reação de decomposição de NO a 480 °C.....	81
Figura 32- Seletividade a N ₂ e N ₂ O para os catalisadores da família Pd _(0,54%) durante a reação de decomposição de NO a 480 °C.....	82
Figura 33- Evolução da atividade em função do tempo, dos catalisadores da Família Pd (0,87%) para a reação de decomposição de NO à 480 °C. Resultados por IVTF...	83
Figura 34- Conversão de CH ₄ a 335 °C, após distintos pré-tratamentos: (a) redução em H ₂ a 335 °C, (b) oxidação em ar sintético a 335 °C, ambos por 30 minutos, (c) atmosfera reacional a 450 °C por 45 minutos e (d) redução em H ₂ a 335 °C.....	89
Figura 35- Reação de decomposição de NO a 480 °C para o catalisador Pd _{Sint} após (a) redução em H ₂ a 480°C, por 50 minutos e (b) reação de combustão de CH ₄	91
Figura 36- Gráfico de Arrhenius para o catalisador Pd _{Sint}	92
Figura 37- Conversão de CH ₄ (CH ₄ + O ₂ – relação 1:2) em função da temperatura reacional. Previamente aos ensaios os catalisadores foram submetidos a um tratamento em atmosfera reacional a 470 °C, por um período de 1 hora.....	93
Figura 38- Evolução das Atividades para remoção do NO e oxidação do CH ₄ e, seletividades a N ₂ e N ₂ O. Catalisador Pd _{Sint} em condição estequiométrica (R = 1)	103
Figura 39- Evolução das atividades para decomposição do NO e oxidação do CH ₄ em função da temperatura reacional. Catalisadores Pd e Pd _{Sint} em condições estequiométrica (R = 1) e oxidante (R < 1).....	104
Figura 40- Evolução das atividades para decomposição do NO e oxidação do CH ₄ em função da temperatura reacional. Catalisadores Pd _{Sint} , Pd _{Sint} W e Pd _{Sint} Mo em condições estequiométrica (R = 1) e oxidante (R < 1).....	105
Figura 41- Gráfico de Arrhenius para as Energias de Ativação Aparente (E _{at}), para a reação de decomposição de NO, em diferentes estequiometrias reacionais. Catalisador Pd _{Sint} W.....	106

Figura 42- Reação $\text{NO} + \text{CH}_4 + \text{O}_2$ em presença de excesso de oxigênio molecular $\{[\text{O}_2] > 2[\text{CH}_4]\}$. Catalisador Pd_{Sint} , $[\text{NO}] = 200$ ppm, $[\text{CH}_4] = 1000$ ppm e $[\text{O}_2] = 2800$ ppm.....	108
Figura 43- Evolução da seletividade a N_2 e N_2O , com a temperatura, durante o ensaio de redução seletiva de NO com CH_4 em presença de O_2 . Catalisadores Pd , Pd_{Sint} , $\text{Pd}_{\text{Sint}}\text{W}$ e $\text{Pd}_{\text{Sint}}\text{Mo}$ em condições estequiométrica ($R = 1$) e oxidante ($R < 1$).....	109
Figura 44- Efeito da temperatura sobre a conversão de NO e CO (a) , produção de N_2O e seletividade a N_2 e N_2O (b) . Catalisador $\text{Pd}_{(0,87\%)}$	116
Figura 45- Efeito da temperatura sobre a conversão de NO e CO , produção de N_2 e N_2O e seletividade a N_2 e N_2O . Catalisadores $\text{Pd}_{(\text{dp} = 1,7 \text{ nm})}$ e $\text{Pd}_{\text{Sint} (\text{dp} = 2,8 \text{ nm})}$	117
Figura 46- Efeito da temperatura sobre a conversão de NO e CO , produção de N_2O e seletividade a N_2 e N_2O . Catalisadores Pd_{Sint} , $\text{Pd}_{\text{Sint}}\text{W}$ e $\text{Pd}_{\text{Sint}}\text{Mo}$	119
Figura 47- Célula de gás de Multireflexões.....	126
Figura 48- Célula de gás de Multireflexões com regiões estagnantes.....	127
Figura 49- (a) Evolução do acúmulo da mistura no interior da célula de multireflexões e (b) regressão linear da equação que representa este acúmulo. Condições experimentais: $\text{NO } 500$ ppm, $\cong 80$ mL/min.....	128
Figura 50- a) Evolução do acúmulo da mistura ($1\% \text{CO} + 0,5\% \text{O}_2$) no interior da célula de multireflexões e (b) regressão linear da equação que representa este acúmulo. Condições experimentais: $1\% \text{CO} + 0,5\% \text{O}_2$, $\cong 400$ mL/min.....	129
Figura 51- Evolução do acúmulo de (a) CO ($0,1 - 1,0 \%$) e (b) NO ($50 - 500$ ppm) em função do tempo.....	134
Figura 52- Curvas Analíticas para o (a) CO e para o (b) NO	135
Figura 53- Atividade para a Oxidação do propeno sobre o catalisador $1\text{Cu}10\text{CA}$ com diferentes granulometrias: (+) $0,42 \text{ mm} < \text{d.i.} > 0,50 \text{ mm}$, (o) $\text{d.i.} \cong 1,0 \text{ mm}$	137
Figura 54- Catalisador Automotivo de três vias.....	140

Lista de Tabelas

Tabela I-	Afinidade p/ adsorver H ₂ a 25 °C, após tratamento de redução a 300 °C.....	32
Tabela II-	Resultados de Teor Metálico e de Quimissorção de H ₂	36
Tabela III-	Tamanho médio de partículas obtidos por MET e por quimissorção de H ₂ ..	42
Tabela IV -	Dados obtidos por FTIR-CO: Relação entre o CO _L e CO _P e dispersão.....	47
Tabela V-	Valores de Energia de Ativação Aparente para a Decomposição do NO.....	80
Tabela VI-	Valores de Energia de Ativação Aparente para a Combustão CH ₄	92
Tabela VII -	Velocidades de reação global (RATE) e específica (TOF) obtidas a 300 °C.	94
Tabela VIII-	Composição das Misturas Reacionais para a Reação NO + CH ₄ + O ₂	100
Tabela IX-	Valores de Atividade na remoção de NO, oxidação de CH ₄ e Seletividade a N ₂ e N ₂ O. Catalisador Pd _{Sint} a 450 °C.....	101
Tabela X -	Energias de Ativação Aparente (E _a) para o NO na redução seletiva do NO + CH ₄ + O ₂	106
Tabela XI -	Oxidação do 1%CO + 0,5%O ₂ (400 mL/min) sobre 1%Cu/10%Ce/Al ₂ O ₃ a 190 °C. Calculo da conc. de entrada na célula de multireflexões (Abs _(E)) a partir do valor medido (Abs _(S)) e o cálculo da atividade catalítica.....	130
Tabela XII	Decomposição do NO 500 ppm (80 mL/min) sobre Pd/Al ₂ O ₃ a 450 °C. Calculo da concentração de entrada na célula de multireflexões (Abs _(E)) a partir do valor medido (Abs _(S)) e o cálculo da atividade catalítica.....	132
Tabela XIII	Faixa de Concentração empregada para as Curvas Analíticas.....	134
Tabela XIV	Parâmetros referentes a Equação das Curvas de Calibração.....	135
Tabela XV	Energias de Ativação Aparente para o catalisador 1Cu10CA a diferentes granulometrias.....	138
Tabela XVI	Limites Impostos pela Legislação Ambiental do PROCONVE.....	141

GLOSSÁRIO

a_M -	Área ocupada por 1 átomo na superfície
CG-	Cromatografia Gasosa
DCT-	Detector de Condutividade Térmica
DIC-	Detector de Ionização em Chama
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformed Spectroscopic – Infravermelho Refletância Difusa
DTP-	Dessorção a Temperatura Programada
dp-	Diâmetro médio de partícula
EAA-	Espectroscopia de Absorção Atômica
Eat -	Energia de Ativação Aparente
EM-	Espectrometria de Massa
GN-	Gás Natural
HCS-	Hidrocarbonetos
H _{rev.}	Hidrogênio adsorvido reversivelmente
H _{irrev.}	Hidrogênio adsorvido irreversivelmente
IVTF -	Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier
IVTF-CO -	Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier de CO adsorvido
IVTF-NO	Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier de NO adsorvido
M-	Massa atômica
MET-	Microscopia Eletrônica de Transmissão
No -	Número de Avogrado
NO _x -	Óxidos de Nitrogênio
Pd*-	Catalisador de paládio suportado em alumina, com teor de 0,54%
Pd*Mo	Sistema bimetalico paládio-molibdênio, 0,54 e 1,0%, respectivamente
Pd-	Catalisador de paládio não sinterizado, com teor de 0,87%
Pd _{Sint} -	Catalisador de paládio sinterizado, com teor de 0,87%
Pd _{Sint} Mo -	Sistema bimetalico, paládio sinterizado (0,87%) – molibdênio (1,0%)
Pd _{Sint} Mo -	Sistema bimetalico, paládio sinterizado (0,87%) – tungstênio (0,66%)
Pd _S /Pd _T -	Dispersão
PPh ₃ -	Trifenilfosfina
RATE-	Velocidade de reação considerando os átomos de Pd total
R -	Relação de componentes redutores e oxidantes
R = 1 -	Mistura Estequiométrica
R > 1 -	Mistura Redutora
R < 1 -	Mistura Oxidante
RTP-	Redução a Temperatura Programada
S[N ₂]-	Seletividade a Nitrogênio Molecular
S[N ₂ O]-	Seletividade a óxido nitroso
TOF-	Turn over Frequency – Velocidade de reação considerando apenas os átomos superficiais
UV-	Ultravioleta
v	Banda de estiramento no Infravermelho
ρ -	Densidade do metal

RESUMO

Nesta tese foi estudada a preparação, caracterização e atividade catalítica dos sistemas Pd/ γ -Al₂O₃, Pd-Mo/ γ -Al₂O₃ e Pd-W/ γ -Al₂O₃ para a eliminação de poluentes atmosféricos, particularmente os monóxidos de nitrogênio (NO) e carbono (CO), e o metano (CH₄).

Os sistemas bimetálicos, Pd-Mo/ γ -Al₂O₃ e Pd-W/ γ -Al₂O₃, foram preparados por ativação fotoquímica dos precursores organometálicos [Mo(CO)₆] e [W(CO)₆] sobre o suporte (catalisador) Pd_{Sim}/ γ -Al₂O₃.

A caracterização dos catalisadores foi feita mediante Quimissorção de Hidrogênio (H₂), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Espectroscopia Infravermelha de CO e NO adsorvido (FTIR-CO/NO) e Redução a Temperatura Programada (TPR). As técnicas permitiram observar diferenças nos tamanhos das partículas de paládio, nos catalisadores monometálicos de Pd, uma acentuada interação entre os elementos Pd-Mo e Pd-W, nos sistemas bimetálicos.

O sistema bimetálico Mo-Pd/ γ -Al₂O₃ apresentou os melhores resultados de atividade para a decomposição do NO, bem como a menor energia de ativação aparente (E_a).

Para a combustão do metano, observa-se um significativo efeito do tamanho das partículas de Pd. Os elementos Mo e W, nos sistemas bimetálicos, apresentam um efeito inibidor sobre a atividade do Pd.

Os resultados obtidos para os ensaios de redução seletiva do NO com CH₄ e CO, apresentam a mesma tendência de atividade, entre os catalisadores, observada para a reação de combustão do metano. Isso indica que a reação governante em ambos mecanismos é a reação de oxidação, ou seja, que a reação se processa predominantemente sobre os átomos de paládio, uma vez que as atividades dos elementos Mo e W, para as reações de oxidação, é pouco significativa.

ABSTRACT

In this thesis, the preparation, characterization and catalytic activity for the eliminations of NO, CO and CH₄ were studied.

The bimetallic system of Pd-Mo/ γ -Al₂O₃ e Pd-W/ γ -Al₂O₃ catalysts were prepared by a photochemical activation of [Mo(CO)₆] and [W(CO)₆] on the palladium alumina surface.

Hydrogen Chemisorption (H₂), Transmission Electronic Microscopy (TEM), CO and NO Infrared Spectroscopy (FTIR-CO/NO) and Temperature Programmed Reduction (TPR) were used for catalyst characterizations. These techniques allowed observing differences in palladium particle sizes, in the monometallic palladium catalysts and an accentuated Pd-Mo and Pd-W interaction in the bimetallic catalysts.

The bimetallic catalyst Pd-Mo/ γ -Al₂O₃ presented the best activity results for the NO decomposition reaction, as well as the lower activation energy.

It was observed a significant effect of the Pd particle size for the methane combustion reaction. The elements Mo and W in the bimetallic systems presented an inhibitory effect on the palladium activity.

The results obtained for NO reduction with CH₄ and CO showed the same trend. This indicates that the leading reaction in both cases is the oxidation reaction, which proceeds mainly on the Pd atoms.

Capítulo 1
Introdução

1-INTRODUÇÃO

Como resultados dos modelos de desenvolvimento adotados pelo homem para a agricultura, indústria e produção de energia, uma enorme diversidade de poluentes (qualitativa e quantitativamente) são emitidos diariamente para a atmosfera.

Nos últimos anos, a poluição do ar provocada pela queima de combustíveis fósseis, principalmente por veículos automotores leves e pesados, constitui um dos principais problemas ambientais enfrentados pelos grandes centros urbanos brasileiros e estrangeiros. Um país como o Brasil, com uma frota tão ampla e diferenciada, emite uma grande variedade de poluentes primários, tais como o monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não reagidos (HCs), óxidos de nitrogênio (NO_x) e material particulado; os quais, ao interagirem entre si, geram uma série de poluentes secundários: O₃, HNO₃, aldeídos e nitrato de peroxiacila, responsáveis diretos por diversos problemas ambientais, como a neblina fotoquímica e a chuva ácida.

Atualmente, a eliminação dos óxidos de nitrogênio, principais precursores da maioria dos poluentes dos secundários, em correntes de exaustão, constitui uma das principais metas, em termos de poluição atmosférica, a ser atingida.

Sua considerável instabilidade termodinâmica a baixas temperaturas, em relação ao nitrogênio e ao oxigênio molecular, credencia a decomposição catalítica direta do NO a N₂ e O₂, como o método mais simples e atrativo para sua remoção de sistemas de exaustão.

No entanto, sua dependência ao estado de oxidação das fases metálicas (metais nobres e óxidos de metais de transição), normalmente empregadas ou avaliadas cataliticamente para a reação de decomposição de NO, faz da estabilidade destas fases nas suas formas ativas, em condições reacionais (oxidante), um dos principais obstáculos a serem superados. Uma vez que, para os metais nobres e de transição, a forma reduzida, é considerada como a espécie ativa para tal reação.

Considerando esta dependência, ao estado de oxidação, das fases metálicas, distintos sistemas catalíticos foram desenvolvidos. Os quais empregam diferentes agentes redutores, que favorecem a decomposição catalítica do NO:

- Redução seletiva de NO com amônia (NH₃). Empregada normalmente em indústrias químicas e plantas geradoras de energia. Tem o inconveniente do armazenamento e transporte da amônia e suas emissões residuais.

- Redução seletiva de NO em presença de CO; característico do controle de exaustão de automóveis, onde o CO, resultante da combustão incompleta dos hidrocarbonetos (HCs), é um dos componentes da corrente de exaustão.
- Redução de NO em presença de hidrocarbonetos, especialmente o metano. Apesar de não estar sendo aplicado em escala industrial, este sistema é o que o maior potencial e viabilidade. Pois associa disponibilidade (gás natural), facilidades no manuseio, em relação a amônia, e aplicabilidade. Pode ser empregado em ambos sistemas de exaustão, plantas geradoras de energia e de automóveis.

Atualmente, os automóveis já vêm equipados de fábrica com catalisadores para a minimização na emissão destes poluentes. Os catalisadores normalmente empregados, são os conhecidos como de três vias. Catalisadores estes, constituídos por uma mistura de metais preciosos, tais como Pt-Rh e Pd-Rh, suportados sobre um óxido de elevada área superficial. O paládio e a platina atuam como catalisadores de oxidação para os HCs e CO, enquanto que, o ródio (Rh) é o principal responsável pela remoção dos NO_x. No entanto, sua elevada atividade para transformar espécies NO_x em N₂, em condições praticamente estequiométricas, superior a qualquer outro elemento, é conflitante ao seu alto custo e disponibilidade incompatível com a demanda prevista a longo prazo. A tal ponto que, um dos maiores desafios da catálise automotiva é encontrar catalisadores alternativos, ausentes de Rh, com atividade equivalente ou superior aos atuais catalisadores de três vias.

Recentemente, tem crescido o interesse pelo uso do Pd como metal ativo para esta classe de catalisadores. Este interesse deve-se principalmente ao seu baixo custo e elevada disponibilidade, em relação a Pt e ao Rh.

Nos últimos anos, diversos trabalhos têm demonstrado que o Pd pode catalisar a redução de NO a N₂. No entanto, na presença de HCs sua capacidade de remoção de NO, em condições redutoras, é inferior a apresentada por catalisadores contendo Rh. Buscando melhorar esta limitação, catalisadores de Pd promovidos com diferentes óxidos metálicos, tais como MnO_x, WO₃ e MoO₃, tem sido propostos e avaliados para a eliminação de NO_x, empregando diferentes agentes redutores. A princípio, os elementos Mo e W, quando no estado reduzido, são ativos para a decomposição de NO. O difícil é obter cátions em baixos estados de oxidação, quando os metais encontram-se altamente dispersos sobre a superfície da alumina. No entanto, espera-se que a interação entre átomos de Pd e os átomos de Mo ou W, na superfície do catalisador, possa facilitar a redução dos mesmos

(Mo e W). Usando precursores inorgânicos, catalisadores com adequado grau de interação metal-metal foram preparados. Todavia, requerem o emprego de altas quantidades de metal, o que favorece suas perdas por volatilização.

Uma alternativa sugerida, foi à preparação de catalisadores Pd-Mo/W empregando precursores organometálicos de Mo e W. Os precursores organometálicos apresentam a vantagem de permitir a obtenção de catalisadores com elevadas dispersões (interações estáveis com o suporte ou outro elemento), minimizando suas perdas por volatilização. Nos casos, onde o metal encontra-se em baixos estados de oxidação [$M^0(CO)_6$], espera-se não ser necessário o emprego de severos tratamentos térmicos, durante a ativação. Em um trabalho pioneiro, do laboratório em que foi desenvolvido este trabalho, empregando o composto organometálico $[W(CO)_6]$ e o ligante trifenilfosfina (PPh_3), via reação fotoquímica, prepararam catalisadores Pd-W/ $\gamma-Al_2O_3$. O catalisador apresentou um acentuado grau de interação metal-metal, mesmo utilizando baixas concentrações de ambos metais. Também, se observou a presença residual de fósforo (P), mesmo após o tratamento de decomposição em vácuo a 450 °C, por 2 horas.

Os objetivos desta tese foram: *i*) investigar a preparação de catalisadores Pd-Mo e Pd-W/ $\gamma-Al_2O_3$ com um significativo grau de contato entre os elementos, via reação fotoquímica, empregando como precursores compostos organometálicos $[M(CO)_6]$ {M = Mo e W}, sem o ligante trifenilfosfina ($P(Ph)_3$) e Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ com diferentes tamanhos de partículas. *ii*) Caracterização físico-química e avaliação catalítica dos mesmos. *iii*) Desenvolvimento de Infra-estrutura para medidas de atividade catalítica para decomposição de gases contaminantes usando a Espectroscopia Infravermelha acoplada a célula de gás.

Posteriormente a preparação, os catalisadores foram caracterizados por:

- DRIFTS – IVTF;
- Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA);
- Quimissorção de H_2 ;
- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- Espectroscopia Infravermelha de CO adsorvido (IVTF-CO);

- Espectroscopia Infravermelha de NO adsorvido (IVTF-NO);
- Redução a Temperatura Programada (RTP).

E avaliados cataliticamente para as reações de:

- decomposição catalítica direta de NO a N_2 e O_2 ;
- combustão de CH_4 ;
- redução seletiva de NO com CH_4 , em presença de O_2 ;
- redução seletiva de NO com CO.

Capítulo 2
Revisão Bibliográfica

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

2.1- POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Considera-se um poluente, qualquer substância ou energia, de origem natural ou antropogênica, que se encontram anormalmente presentes na atmosfera, em concentrações superiores aos níveis pré-estabelecidos, que exerçam uma ação nociva susceptível de pôr em risco a saúde humana, de causar danos aos recursos biológicos e aos ecossistemas, de deteriorar os bens materiais e de ameaçar ou prejudicar o valor recreativo ou outras utilizações legítimas do ambiente¹⁻³.

Os poluentes atmosféricos podem apresentar-se nas formas de partículas sólidas, aerossóis ou gases e, geralmente, dividem-se em dois grupos distintos: *i) os poluentes primários* (CO, NO_x, HCs e material particulado), emitidos diretamente de fontes identificáveis; *ii) os poluentes secundários* (ozônio, HNO₃, H₂O₂, PAN, etc), produzidos na atmosfera pela interação entre dois ou mais poluentes primários, ou por reação com os constituintes atmosféricos normais, com ou sem fotoativação⁴⁻⁷, tendo nos óxidos de nitrogênio (NO_x) um de seus principais precursores.

Os NO_x podem ser formados naturalmente mediante transformações microbianas no solo e por descargas elétricas na atmosfera (raios)⁸. Com relação às emissões de origem antropogênica, estas resultam principalmente da queima, a altas temperaturas, de combustíveis fósseis em instalações fixas ou em veículos automotores⁹⁻¹⁰. Entre os NO_x, o NO e o NO₂ são os que apresentam relevância quanto à poluição ambiental, devido as suas elevadas toxidades^{5,11,12}. Destes, mais de 95% das emissões estão sob a forma de NO¹².

O NO é um poderoso oxidante que atua como irritante das vias respiratórias. No entanto, sua principal ação toxicológica está relacionada a possíveis interações com outros elementos, levando a formação dos denominados poluentes secundários, também de elevada toxicidade ou a destruição de compostos benéficos ao meio ambiente.

O NO gerado na estratosfera pode interagir com o ozônio (O₃), produzindo a sua destruição (Rç. 1).



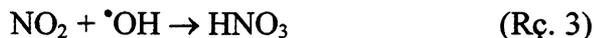
O O₃ na estratosfera atua como filtro solar, impedindo ou reduzindo a passagem da radiação ultravioleta do sol, prejudicial à saúde humana. A radiação UV é a principal precursora do câncer de pele.

O NO produzido nas baixas camadas da atmosfera, resultante principalmente da queima de combustíveis fósseis, pode reagir fotoquimicamente, sob a luz solar intensa, com outros poluentes primários, como os HCs não queimados e hidroxilas, originando os *poluentes secundários*, responsáveis diretos por problemas ambientais como o *smog fotoquímico*, *chuva ácida* e *efeito estufa*^{13,14}.

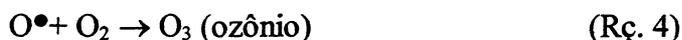
O NO absorve eficientemente a radiação ultravioleta do sol, tornando-se visível como uma névoa marrom, decompondo-se em dióxido de nitrogênio e oxigênio radical (Rç. 2):



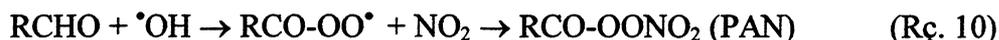
O NO₂ pode reagir com radicais hidroxilas existentes na atmosfera formando o ácido nítrico (Rç. 3), que é posteriormente arrastado ao solo pelas chuvas, gerando o fenômeno denominado de “*chuva ácida*”.



O oxigênio produzido na fotodecomposição é o precursor de uma seqüência complexa de reações (Rç 4 – 10), que caracteriza a química do “*smog fotoquímico*”, um aerossol branco intensamente irritante dos olhos e mucosa.



O ozônio ao nível do solo atua como um poderoso agente fotooxidante, causando doenças respiratórias e prejudicando plantas e construções.



Sendo o nitrato de peroxiacila (PAN) um dos produtos mais irritantes, sua formação aumenta consideravelmente, quando as emissões veiculares são originadas por automóveis movidos a álcool. O álcool favorece a formação de aldeídos^{5,8,9}.

Chuva Ácida

Os poluentes secundários, mais precisamente os ácidos inorgânicos (HNO_3 , H_2SO_4 , H_2CO_3), depois de gerados na atmosfera, são arrastados para o solo pelas águas das chuvas. Estas chuvas ácidas são em parte, as responsáveis pela destruição de florestas, monumentos e construções. Contribuindo para a acidificação de lagos e rios, provocando a morte de parte da flora e fauna subaquática. Como consequência interrompendo a cadeia alimentar de muitos ecossistemas.

Efeito Estufa

O efeito estufa é uma consequência do acúmulo de alguns gases na atmosfera, tais como: gás carbônico, óxidos de nitrogênio e metano. Estes gases são transparentes para a maior parte das radiações solares, principalmente os raios UV, permitindo desta forma que elas atinjam a superfície da terra, onde são absorvidas. No entanto, são opacas as radiações térmicas emitidas a partir da superfície da terra, não permitindo que ela escapem para o espaço. Esses gases retêm o calor na superfície e nas camadas inferiores da atmosfera, contribuindo para um possível aquecimento global.

2.2- CATALISADORES AMBIENTAIS

O uso de conversores catalíticos automotivos, teve início nos Estados Unidos, em meados da década de 70, para satisfazer uma legislação (criada no final dos anos 60), que restringia as emissões de origem veicular. A partir de seu início, a composição dos catalisadores foi variando com o passar dos anos, a fim de satisfazer as novas regulamentações que surgiam¹⁵.

Inicialmente, se utilizavam catalisadores de oxidação, compostos principalmente por Pd e Pt suportados sobre alumina de elevada área superficial, com promotores e estabilizantes adicionados ao sistema. Estes catalisadores regulavam basicamente as emissões de CO e hidrocarbonetos não reagidos (HCs). As emissões de NOx eram controladas prevenindo-se sua formação, empregando-se misturas pobres, ou seja, com uma elevada relação ar/combustível e diminuindo as temperaturas de combustão mediante recirculação dos gases de exaustão¹⁶.

Com o passar dos anos, pressionadas por diversas organizações de caráter ambiental (Governamentais e Não Governamentais), as legislações foram sofrendo alterações,

tornando as regulamentações cada vez mais restritas em relação à qualidade e aos níveis de emissões toleráveis, gerando a necessidade do desenvolvimento de catalisadores capazes de alcançar, não apenas os valores padrões para a remoção de CO e HCs, se não também, de remoção dos NOx.¹⁶

Dentro deste contexto surgiram duas linhas de pesquisa. Uma baseada na capacidade de reduzir os NOx, apresentada pelos metais Pd e Pt, em condições redutoras, que estimulou o desenvolvimento de sensores de O₂ (*Sondas Lambda*). Estes sensores, quando acoplados a corrente de exaustão, controlam a concentração de O₂ na mesma e, a partir dos valores medidos reajustam a relação ar/combustível, por meio de um sistema de alimentação controlada, mantendo a mistura em condições experimentais favoráveis à eliminação de NOx, ou seja, próxima à estequiométrica.¹⁶

Outra possibilidade foi à utilização de um segundo elemento. A escolha pelo ródio (Rh), que continua sendo utilizado até os dias atuais, deve-se a sua elevada capacidade (superior a qualquer outro elemento) para reduzir NOx a N₂, com baixa formação de NH₃, em presença de H₂, mesmo em presença de grandes quantidades de O₂¹⁷⁻¹⁹.

Assim surgiram os catalisadores denominados de *três vias*, compostos por uma mistura de Rh, Pt e/ou Pd, capazes de minimizar a níveis aceitáveis, e até mesmo eliminar, os principais contaminantes (NOx, CO e HCs) presentes nos sistemas de exaustão dos automóveis. A princípio, os catalisadores de três vias foram utilizados em conjunto com os catalisadores de oxidação, nos chamados *catalisadores de leito duplo*. Nestes sistemas, o motor trabalhava em condições ricas em combustíveis para facilitar a reação de redução dos NOx no primeiro leito catalítico, composto pelo catalisador de três vias; em seguida, injetava-se ar na corrente de exaustão para obter a combustão total do CO e HCs no segundo leito, composto por um catalisador de oxidação (Pt e/ou Pd). Somente no início da década de 80, os catalisadores de três vias começaram a ser utilizados em um único leito, obtendo-se assim uma conversão simultânea de CO, HCs e NOx.^{15, 20-22}

O emprego dos sensores de O₂ na corrente de exaustão, continua sendo uma importante ferramenta aliada ao controle das emissões veiculares, uma vez que estes catalisadores, como demonstra a figura 1, requerem um rigoroso controle da relação ar/combustível. A redução de NOx é minimizada em presença de excesso de O₂ e a oxidação de CO e HCs é incompleta quando a concentração de O₂ é limitada.

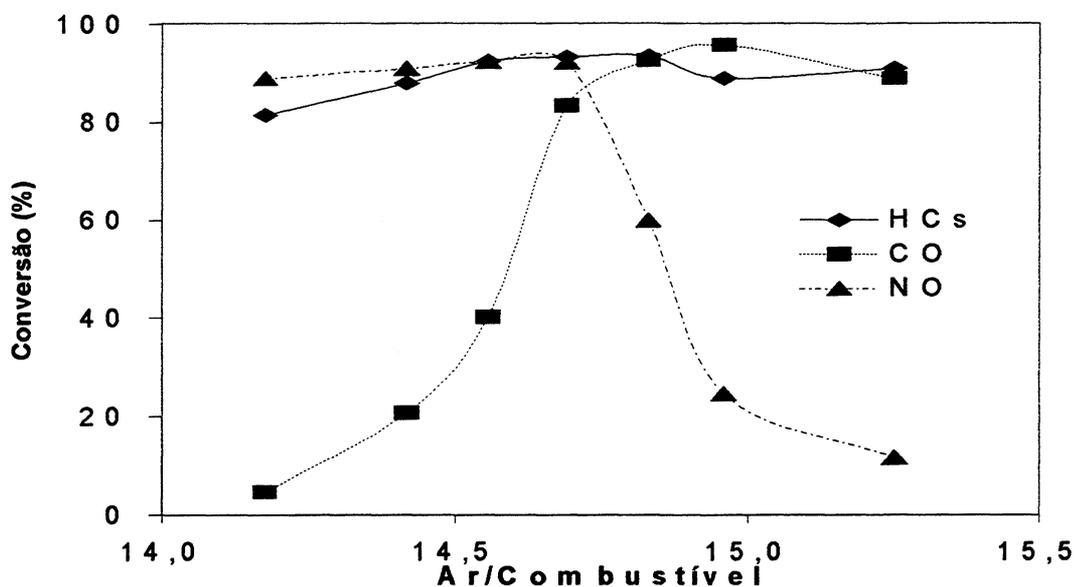


Figura 1 - Comportamento de um catalisador de três vias: 0,042% Pt e 0,018% Rh sobre alumina. Eficiência medida a 550 °C e 52000 h⁻¹, com uma composição de alimentação fixa²⁰.

No contexto da catálise ambiental, a última década foi marcada pela busca de sistemas catalíticos alternativos, ausentes de ródio (devido à incompatibilidade de suas reservas mundiais a demanda requerida), com atividade para a remoção de poluentes atmosféricos no mínimo equivalentes à apresentada pelos atuais catalisadores de três vias.

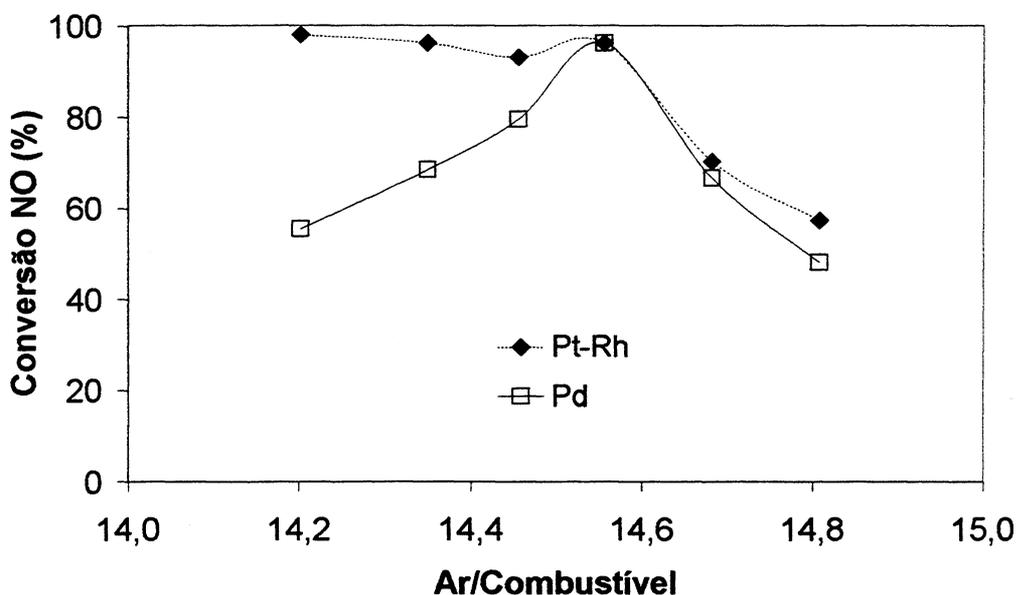


Figura 2- Conversão de NO sobre catalisadores de Pd (56 g/ft³) e Pt-Rh (5:1; 20 g/ft³) a 450 °C e 30000h⁻¹, previamente submetidos a provas de envelhecimento (25000 milhas)²⁰.

A conveniência de substituir o Rh gerou um renovado interesse por outros elementos, principalmente pelo paládio. O Pd, além de seu baixo custo e elevada disponibilidade, em relação a Pt e ao Rh, é o elemento que em condições de operação dos catalisadores de três vias, apresenta os resultados mais parecidos ao Rh quanto à reação de oxidação do CO e HCs e, principalmente, na redução de NOx em presença de O₂ (figura 2)¹⁹.

No entanto, na presença de HCs sua capacidade de remoção de NO, em condições redutoras, é inferior a apresentada por catalisadores contendo ródio. Propriedade esta, vinculada a um envenenamento com HCs^{15,17}, a qual pode ser melhorada mediante a incorporação de diferentes óxidos de metais de transição^{17, 23-25}.

2.2.1- Sistemas Bimetálicos do Grupo X – Mo ou W

Os primeiros trabalhos envolvendo aplicações ambientais surgiram no início da década de 80, quando *Gandhi e col*^{23,24} em seus trabalhos demonstraram o potencial oferecido por diferentes sistemas bimetálicos: Pd-W/Al₂O₃, Pd-Mo/Al₂O₃ e Pt-Mo/Al₂O₃, onde ambos elementos, Mo e W, aparecem como potenciais substitutos do ródio, para eliminar NOx empregando diferentes agentes redutores (HCs, CO e H₂).

Os catalisadores promovidos com óxido de tungstênio, pesquisados por Gandhi and Adams,²³ apresentaram uma significativa melhora de atividade para a conversão de NO e CO em relação aos catalisadores de Pd, porém inferior quando comparada a catalisadores contendo ródio. A maior atividade observada para a conversão de NO, vem acompanhada de uma melhora na seletividade a N₂. Para a reação de NO com CO, os autores propuseram um sistema duplo, composto por sítios distintos como se fossem dois catalisadores independentes, um de Pd-WO₃ combinado com outro de Pd. Os catalisadores Pd-WO₃, também demonstraram-se ativos para a reação de oxidação de hidrocarbonetos saturados em condições redutoras e oxidantes. O catalisador de Pd apresentou, em relação ao Pd-WO₃, melhores atividades para a oxidação de HCs saturados em condições oxidantes. Entretanto, em condições estequiométricas e redutoras, foram os catalisadores bimetálicos que apresentaram os melhores resultados de atividade para a oxidação de HCs.

Estudando catalisadores de Pt e Pd, promovidos com precursores inorgânicos de Mo (MoO_3), Gandhi e col²⁴ observaram que a adição do óxido de molibdênio (sem atividade catalítica para a redução de NO), conduzia a alterações significativas e características na seletividade à redução de NO a N_2 . Mesmo em condições redutoras, os catalisadores Pt- MoO_3 e Pd- MoO_3 apresentaram uma significativa supressão na formação de NH_3 , em favorecimento a produção de N_2 e N_2O , durante a redução de NO por H_2 em presença e ausência de CO. Além de melhorar a conversão de NO mesmo em condições oxidantes. Em termos de atividade, com exceção da redução de NO com H_2 , nas demais composições (NO + CO e NO + CO + H_2), os sistemas bimetálicos apresentaram os melhores valores de atividade.

Os autores também observaram que a intensidade do efeito promotor do Mo apresentava uma significativa redução quando sua quantidade diminuía de 2 para 0,3%, sugerindo a necessidade do contato entre os íons Pt-Mo e Pd-Mo. A existência de interações bimetálicas fica refletida a partir dos resultados obtidos nos ensaios de redução a temperatura programada. Tais interações facilitariam a remoção do oxigênio superficial das formas MoO_3 dispersas, formando uma superfície complexa $\text{Pt}^0\text{-Mo}^{4+}$, com atividade e seletividade similares a catalisadores Rh/ Al_2O_3 , na redução de NO + H_2 . Outra informação importante é que elevadas concentrações conduziam a significativas perdas por volatilização de suas fases MoO_3 e WO_3 , em condições oxidantes e a temperaturas superiores a 700 °C. Esse problema, segundo os autores, poderia ser minimizado trabalhando com baixos teores destes elementos, de modo a assegurar sua fixação ao suporte.

Halasz e col²⁵⁻²⁷, avaliaram a redução catalítica de NO com CO e/ou H_2 sobre catalisadores PdO- $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com distintos teores de molibdênio.

Em um primeiro estudo²⁵, empregando catalisadores com baixos teores de molibdênio (> 3%), os autores observaram que os sistemas bimetálicos apresentavam apreciável atividade para a redução de NO por CO. Destes, alguns catalisadores demonstraram-se mais ativos que os de Pd, em condições ligeiramente oxidantes (presença de oxigênio).

Para a redução de NO com H_2 , observa-se claramente um efeito inibidor do oxigênio sobre os sistemas bimetálicos. Na ausência de O_2 , a conversão de NO foi maior que 99% sobre todos os catalisadores, à temperaturas superiores a 200 °C, apresentando também, uma maior seletividade a N_2 + N_2O para os sistemas Pd-Mo acima dos 500 °C. Na presença de oxigênio, mesmo em condições redutoras, a maioria dos catalisadores Pd-Mo

apresentam significativas perdas de atividade (20 a 30%) e seletividade, em relação ao catalisador PdO/ γ -Al₂O₃.²⁶

Em trabalho posterior²⁷, trabalhando com altos teores de Mo (20%), os autores observaram que o catalisador Pd_{2%}-Mo_(20%)/ γ -Al₂O₃ era ativo para as reações de redução de NO por CO, por H₂ e por CO + H₂, e que em ausência de oxigênio, sua atividade catalítica era determinada pelo paládio, sendo que, as principais diferenças foram observadas na presença de O₂. Em condições oxidantes, especialmente a altas temperaturas, o catalisador bimetalico apresenta melhor atividade e seletividade a N₂ e N₂O, em relação aos catalisadores monometálicos PdO/ γ -Al₂O₃ e MoO₃/ γ -Al₂O₃, ou seja, o Mo melhora a performance do catalisador. O desempenho das amostras bimetalicas recém preparadas foi comparável à dos catalisadores comerciais de Pt-Rh. Segundo os autores, a diferença de atividade e seletividade entre ambos sistemas, PdO/ γ -Al₂O₃ e PdO-MoO₃/ γ -Al₂O₃, evidencia a existência de um efeito do Mo, mesmo a baixas concentrações.

A influência do precursor de Pd na redutibilidade do Mo, em sistemas Pd-MoO₃/Al₂O₃ foi estudada por Schmal e col²⁸. Esses autores observaram, por ensaios de redução a temperatura programada, que a adição de paládio promove a redução do molibdênio de Mo⁺⁶ → Mo⁺⁴. Neste mesmo trabalho, baseando-se na capacidade de adsorção de NO e/ou CO por estes sistemas, concluíram que a seletividade da dissociação de NO a N₂ + N₂O, nos catalisadores Pd-Mo/Al₂O₃, está diretamente vinculada a quantidade de óxido parcialmente reduzido. A ação catalítica destes sistemas bimetalicos, sobre a reação NO + CO, foi atribuída pelos autores a um mecanismo bifuncional. Após a adsorção e dissociação do NO sobre o Mo⁺⁴, o oxigênio dissociado é transferido para o Pd, onde é consumido pelo CO durante sua oxidação a CO₂.

Auxiliados por novas informações, obtidas a por ensaios de dessorção a temperatura programada de NO e/ou CO em sistemas Pd-Mo/ γ -Al₂O₃, os autores descreveram mais detalhadamente o mecanismo sugerido por eles, para a reação do NO + CO, demonstrando, o efeito promotor do Mo no ciclo catalítico da redução do NO por CO. Segundo os autores, inicialmente as moléculas de CO são quimissorvidas sobre os átomos de Pd superficiais, enquanto as moléculas de NO, dão preferência aos átomos de Mo^{δ+}, que são logo oxidados a Mo⁺⁶, desprendendo N₂ como produto da reação. Neste mecanismo, as espécies Pd-CO_{ads} apresentam um papel fundamental: reduzir os átomos de paládio superficiais (Pd⁰), durante a oxidação do CO a CO₂. Aos átomos de Pd⁰ é atribuída a função de reduzir parcialmente os átomos de Mo, da forma Mo⁺⁶ a Mo⁺⁵ ou Mo⁺⁴,

preferencialmente os que estão em contato nas partículas bimetálicas. Este mecanismo considera que o Mo, além de ser um promotor, existe como um óxido reduzível na superfície do catalisador, sobre o qual o NO interagirá preferencialmente³¹. Segundo os autores, a adsorção de CO sobre o Mo superficial é indispensável como fonte de CO para os átomos de Pd cercados por Mo^{29,30}.

Os autores também avaliaram o efeito do teor de Mo, na adsorção de NO e na oxidação de propano, em ausência de O₂, em catalisadores Pt-Mo/ γ -Al₂O₃. As medidas de DTP de NO, indicam que o Mo é o principal responsável pela melhor seletividade a N₂ nos catalisadores bimetálicos (Mo \geq 8%), restando a Pt a função de manter as partículas de Mo em sua forma mais ativa, ou seja, parcialmente reduzida. Nos catalisadores de Pd-Mo/ γ -Al₂O₃, avaliados para a redução de NO por metano, esta função é atribuída aos átomos de paládio³². Deve-se salientar que estes autores trabalharam sempre com altos teores de Mo (>8%).

O exposto anteriormente, mostra a necessidade de um catalisador alternativo aos tradicionais catalisadores de três vias, preferentemente isentos de ródio, bem como, a possibilidade de utilizar o Pd como catalisador de três vias, desde que, se modifiquem algumas de suas propriedades. Alterações estas possíveis mediante a incorporação de um elemento promotor, como os metais de transição do grupo 6.

2.3- BIBLIOGRAFIA

1. Resolução CONAMA nº 03, de 28 de junho de 1990.
2. Decreto-Lei nº 134, de 16 de junho de 1975 - Estado do Rio de Janeiro.
3. OECD e ECE - Convention on Long-Range Transboundary Pollution, apud Turnbull, 1983.
4. Environmental Protection Agency (EPA), Office of Communications, Education and Public Affairs Editorial Services Division. Abril, 1994.
5. Pimentel, A. S. e Arbilla, G., *Química Nova*, 20(3), 252, 1997.
6. *Relatório do Laboratório de Emissões Veiculares (LEV) do CENPES – PETROBRAS*, 1995.
7. Leone, J. A. and Seinfeld, J. H., *Atmospheric Environmental*, 19, 437, 1988.
8. Tolentino, M.; Rocha Filho, R. C. e Silva, R. R., *O Azul do Planeta: um retrato da atmosfera*. Ed. Moderna, São Paulo, 1995.
9. Borges, S. S. S. e Gomes, M. G., *Anais Assoc. Brás. Quim.*, 46(4), 242, 1997.
10. Armor, J. N., *Appl. Catal. B: Environmental*, 1, 221, 1992.
11. Egues, S.; Peterson, M.; José, H. J. e Kuhnen, N. C., *Anais Assoc. Brás. Quim.*, 46(2), 142, 1997.
12. Harrison, B.; Wyatt, M and Gough, G., *Royal Society of Chemical*, 5, 127, 1982.
13. Silva Filho, E. V.; Mariani, R. L. C. e Maddock, J. E. L., *Ciência Hoje*, 15(51), 20, 1993.
14. Benn, F. R. e McAusliffe, C. A., *Química e Poluição, Livros Técnicos e Científicos*, Ed. S.A., Rio de Janeiro, 1981.
15. Fritz, A. and Pitchon, V., *Appl. Catal. B: Environmental* 13, 1, 1997.
16. *Air pollution, their transformation and transport – Vol. I*, Academic Press, New York, 1976.
17. Muraki, H.; Shinjoh, H.; Fujitani, Y. *Prod. Res. Dev.* 25, 419, 1986.
18. Shelef, M. and Graham, G.W. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (3), 433, 1994.
19. Bramwenda, G. R.; Ogata, A.; Obuchi, A.; Oi, J.; Mizuno, K. and Skrzypek, J., *Appl. Catal. B: Environmental*, 6, 311, 1995.
20. Taylor, K. C., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 35(4), 457, 1993.
21. Summers, J. C. and Monroe, D. R., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20, 23, 1981.

22. Summers, J. C.; Williamson, W. and Henk, M., *SAE Paper 880281*, **1989**.
23. Adams, K. M. and Gandhi, H. S., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22, 207, **1983**.
24. Gandhi, H. S.; Yao, H. C. and Stepien, H. K., *Catalysis under Transient Conditions*, *ACS Symp. Ser. N° 178*, Bell and Hegedus Eds, Am. Chem. Soc. P.143, **1982**.
25. Halasz, I.; Brenner, A. and Shelef, M. *Catal. Letters* 16, 311, **1992**.
26. Halasz, I.; Brenner, A. and Shelef, M. *Catal. Letters* 18, 289, **1993**.
27. Halasz, I.; Brenner, A. and Shelef, M. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2,,131, **1993**.
28. Schmal, M.; Baldanza, M. A. S. and Noronha, F. B., *J. Catal.* 188, 270, **1999**.
29. Schmal, M.; Baldanza, M. A. S. and Vannice, M. A., *J. Catal.* 185, 138, **1999**.
30. Schmal, M.; da Silva, M. A. P. and Vieira, R. A. M., *Applied Catalysis A: General* 190, 177, **2000**.
31. Schmal, M.; da Silva, M. A. P. e Machado, B. J. F., *Simpósio Ibero-americano de Catalise*, Rio de Janeiro, Brasil, p. 641, **2000**.
32. Schmal, M.; de Mello, L.; Baldanza, M. A. S. and Noronha, F. B., *Stud. Surf. Sci. and Catal.* 130, 647, **2000**.

Capítulo 3

Preparação dos Catalisadores

3- PREPARAÇÃO DE CATALISADORES

3.1- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Basicamente um catalisador suportado pode ser descrito como uma fase ativa (metal ou mistura de metais) dispersa sobre a superfície de um suporte. A dispersão desta fase ativa sobre a superfície do suporte, pode ser obtida empregando distintos processos de preparação. Em uma primeira etapa, o precursor metálico é distribuído sobre a superfície do catalisador. Após a etapa de incorporação, o conjunto suporte-precursor metálico é submetido a distintos tratamentos térmicos (secagem, calcinação, decomposição e/ou redução), para transformação do composto precursor em sua forma ativa. Ao contrário da simplicidade que aparenta, a preparação de um catalisador é um processo extremamente complexo e criterioso, composto por uma série de variáveis (suporte: área superficial, tamanho de poros, acidez; precursor metálico: inorgânico ou organometálico e condições experimentais: tratamentos térmicos, pH, etc.), responsáveis diretas pelas características físico-químicas (área metálica, dispersão, tamanho de partículas, estrutura) e propriedades catalíticas (atividade e seletividade) do futuro catalisador^{1,2}.

De acordo com as condições de preparação, a incorporação pode se dar por *impregnação (com ou sem interação), precipitação, coprecipitação ou por deposição em fase vapor*.

Entre os distintos métodos de incorporação, citados acima, abordaremos apenas o método de impregnação, por ser este o método empregado nesta tese na preparação dos catalisadores.

3.1.1-Impregnação

A impregnação é um dos métodos de preparação de catalisadores suportados mais utilizado.

Neste método, um suporte pré-ativado é posto em contato com uma solução contendo o complexo ou sal metálico a ser depositado. O precursor metálico é assim transferido do solvente à superfície do suporte. Segundo Ribeiro e Figueiredo³, esta transferência pode se dar de duas maneiras distintas: *i) impregnação sem interação* e *ii) impregnação com interação*.

i) Impregnação sem interação

Neste procedimento, o precursor não sofre interação com o suporte e sua deposição se produz, geralmente por precipitação. Após um período de contato (suporte - solução contendo a fase a ser depositada), suficiente para que todo o suporte esteja umedecido homogeneamente com a solução, o solvente é removido por evaporação e a deposição se dá através da precipitação do precursor sobre o suporte. Quando a quantidade de solução corresponde ao volume de poros do suporte, o método é denominado *impregnação por umidade incipiente*. Quando se emprega um excesso de solução o método se denomina *impregnação por imersão*. A solubilidade do precursor metálico é um dos inconvenientes e, pode limitar o máximo conteúdo metálico a ser depositado, o que pode ser superado com sucessivas impregnações. O teor metálico é determinado pela massa de precursor presente na solução. Este processo tem as vantagens de ser tecnicamente simples, de baixo custo e permitir obter conteúdos metálicos reprodutíveis

ii) Impregnação com Interação

O composto precursor se deposita através de interações com o suporte. Neste caso o suporte é impregnado utilizando uma solução diluída do precursor metálico. A mistura é mantida sob agitação mecânica durante um período de tempo pré-determinado. Posteriormente, o solvente é removido por filtração. O sólido, após sucessivas lavagens (eliminação de precursor adsorvido fisicamente), é submetido a uma etapa de secagem. O teor metálico é determinado pela concentração de sítios de adsorção presentes na superfície do suporte. Este processo tem a vantagem de permitir a preparação de catalisadores com elevada dispersão, mesmo empregando suportes com baixa área superficial.

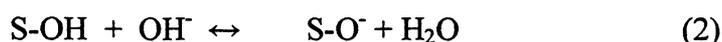
De acordo com o tipo de interação precursor-suporte a impregnação com interação pode classificar-se como *troca iônica* ou *formação de ligações químicas entre suporte e o precursor metálico*.

Impregnação via Troca Iônica

Na impregnação por troca iônica, o metal ativo é ionicamente incorporado ao suporte. Para que esta incorporação ocorra, é necessário que o suporte apresente íons intercambiáveis em sua estrutura, ou que sua superfície encontre-se eletronicamente

carregada. As zeólitas, consideradas trocadores naturais, devido à presença de cátions de compensação intercambiáveis (K^+ , Na^+ , Ca^{++} , etc...) em suas estruturas, são uns dos suportes mais comumente empregados. Independente das condições da solução, as zeólitas se comportam como trocadores catiônicos⁴.

Outros suportes freqüentemente utilizados, são os óxidos inorgânicos (Al_2O_3 , SiO_2). Em condições normais estes óxidos apresentam suas superfícies cobertas por grupos hidroxilas, proporcionando um caráter anfótero ao suporte. O comportamento desses suportes como trocadores iônicos (carga superficial) varia de acordo com o meio em que estão imersos, mais precisamente com o pH da solução, segundo os equilíbrios:

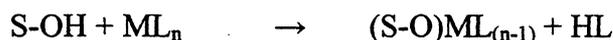


Onde S-OH representa um sítio de adsorção superficial. Em pH ácido, o sítio de adsorção apresenta carga positiva e o óxido se comporta como trocador de ânions. Ao contrário, em pH básico, a superfície está carregada negativamente e o óxido se comporta como um trocador de cátions.

Impregnação via Ligações Químicas

Está técnica, baseia-se na formação de ligações fortes (ligações covalentes) entre o precursor metálico e os grupos funcionais presentes na superfície do suporte.

A incorporação do precursor metálico pode se dar de forma direta, trocando ligantes de sua esfera de coordenação com grupos hidroxílicos da superfície do suporte. A incorporação direta é freqüentemente utilizada para a fixação de complexos de metais de transição e precursores organometálicos, como metais carbonilas sobre óxidos (ex. Al_2O_3 e SiO_2). A reação pode ser descrita resumidamente pelo seguinte mecanismo:



Outra forma de incorporação, denominada indireta, introduz primeiramente um grupo funcional de fixação e posteriormente o precursor metálico, mediante reação química.

3.1.2- Impregnação de Paládio

As diversas aplicações catalíticas do paládio, fazem deste metal um dos mais extensivamente investigados, tanto em escala industrial quanto em escala laboratorial. A bibliografia resultante destas investigações dá valiosas informações a respeito dos mais variados procedimentos de preparação, os quais empregam distintos suportes, precursores metálicos e pré-tratamentos.

Tratando-se do precursor acetilacetonato de paládio, o procedimento descrito por *Vasudevan e col.*⁵ é freqüentemente reportado na literatura como referência.^{4,5} Devido principalmente, as elevadas dispersões e excelente estabilidade térmica apresentadas por estes catalisadores Pd/Al₂O₃.

Os catalisadores obtidos por *Vasudevan e col.*⁵, foram preparados via impregnação por imersão com interação. De acordo com os autores, o Pd interage com os grupos hidroxilas do suporte, trocando um grupo acetilacetonato (*acac*):



O grupo *acac* remanescente é removido durante tratamento de calcinação a 350 °C, fixando o Pd ao suporte na forma de PdO. Após a calcinação, o sólido é reduzido em H₂ a 350 °C, dispersando o paládio sobre a superfície do suporte, na forma de pequenos cristais.

O emprego de precursores inorgânicos de paládio {Pd(NO₃)₂, PdCl₂}, também encontra aplicação rotineira na preparação de catalisadores, principalmente quando os suportes empregados são materiais zeolíticos. A forma iônica do paládio (Pd²⁺) favorece sua incorporação, via troca iônica, a esses materiais. Quando os suportes são óxidos (Al₂O₃, SiO₂, ...), a incorporação pode ser via atração eletrostática ou por impregnação sem interação, mediante evaporação da fase aquosa. Um dos inconvenientes do emprego de sais inorgânicos como precursores, é a elevada estabilidade de alguns ânions, que dificultam sua remoção. Íons cloreto (Cl⁻), mesmo em quantidades residuais, atuam como inibidores sobre uma série de reações catalíticas. Ogata e col⁶ estudaram o efeito do sal precursor na atividade do catalisador Pd/MgO, para a decomposição do NO, encontrando que Pd(NO₃)₂, [Pd(NH₃)₄(NO₃)₂] e Pd(*acac*) não afetam o comportamento do catalisador na reação. Quando o precursor foi o PdCl₂, a atividade foi menor, consequência de íons Cl⁻ superficiais. Esta desativação pelo efeito inibidor ou envenenamento com íons Cl⁻, foi reportada por outros autores para a oxidação de hidrocarbonetos⁷⁻⁹.

3.1.3- Catalisadores Bimetálicos

Genericamente, pode-se definir como bimetálico um catalisador composto por duas fases ativas (metais, óxidos ...) de características distintas, denominadas base (sistema monometálico-) e posterior (sistema bimetálico). O estudo destes catalisadores cresceu em importância a partir do momento em que se observou ser possível, melhorar significativamente as propriedades catalíticas (atividade e/ou seletividade, bem como a estabilidade) de *catalisadores bases* adicionando um segundo elemento, denominado *elemento promotor*^{1,2}.

Ao adicionar óxido de cério a um catalisador Cu/Al₂O₃, Cataluña e col.¹⁰ observaram uma significativa melhora na atividade catalítica para a reação de oxidação de CO. Segundo os autores, este aumento de atividade deve-se a dois fatores: *i*) o CeO₂ favorece a dispersão do Cu na superfície do suporte e *ii*) o CeO₂ participa no processo de formação de espécies de oxigênio superficial, ativas na oxidação da molécula de CO.

Volpe¹¹ observou que ao incorporar chumbo a um catalisador de Pd/Al₂O₃, o sistema bimetálico Pb-Pd apresentava uma notável melhora na seletividade para a reação de hidrogenação de C₂H₂ em presença de C₂H₄. O mesmo efeito foi observado por Bond e col.¹² para um sistema Ag-Pd e por Leviness e col.¹³ para Cu-Pd. De acordo com os autores, o segundo elemento (Pb, Ag e Cu) atua bloqueando os sítios múltiplos de paládio, responsáveis pela reação de hidrogenação do C₂H₄.

Também foi observado um aumento de atividade para redução de NO_x, com maior seletividade para N₂, processo importante na eliminação de gases contaminantes, quando se utilizam sistemas bimetálicos compostos por metais do grupo 8 e Mo ou W^{14,15}.

A natureza do efeito benéfico do elemento promotor, apesar de extensamente estudada, não está bem esclarecida. Duas hipóteses são consideradas: a do *efeito geométrico* e a do *efeito eletrônico*, os quais geralmente atuam em conjunto.

- *Efeito geométrico*: é gerado por um promotor estrutural e sua ação pode ser interpretada como uma alteração na superfície catalítica, tornando-a incapaz de catalisar reações indesejáveis e/ou modificando o tamanho e a concentração das partículas da fase ativa, afetando a velocidade das reações desejáveis.
- *Efeito eletrônico*: o promotor eletrônico atua modificando a disponibilidade eletrônica do elemento base, alterando as energias relativas de seus orbitais,

facilitando a troca de elétrons entre reagentes e catalisador e assim, favorecendo a ruptura de ligações desejáveis e/ou simplesmente a dessorção dos produtos da fase ativa. Também pode atuar promovendo alterações no estado de oxidação da fase base, posterior a uma reação, disponibilizando seus sítios ativos para uma nova reação^{1,11,16}.

A manifestação destes efeitos é atribuída a necessidade de um contato entre as fases que compõem a superfície ativa do catalisador bimetálico.

Tradicionalmente, um sistema bimetálico é gerado mediante impregnações sucessivas ou por coimpregnação das duas fases desejadas. Estas técnicas apresentam a desvantagem de não permitir um controle real da preparação (controlar o grau de interação entre os elementos), gerando partículas bi e monometálicas aleatoriamente, dificultando estabelecer a composição das partículas bimetálicas e o estado de oxidação dos elementos, bem como a reprodutibilidade do método de preparação empregado.

3.1.3.1- Sistemas Pd-Mo e Pd-W - Incorporação do Mo e do W

Empregando os catalisadores $Pt_{0,25\%}Mo_{2\%}$, $Pd_{0,25\%}Mo_{2\%}$, e $Pd_{0,15\%}W_{1,2-4,8\%}$, preparados mediante impregnações sucessivas, usando como precursores sais inorgânicos de Mo $[(NH_4)_2Mo_2O_7]$ e Pt (H_2PtCl_6) , W $(WO_3 \cdot H_2O - NH_4OH)$ e Pd $(PdCl_2)$, Gandhi e col^{14,15} foram os pioneiros em demonstrar o potencial oferecido por estes sistemas bimetálicos para eliminar NOx empregando diferentes agentes redutores. As principais observações relatadas pelos autores foram: *i)* que ambos sistemas, quando submetidos a condições experimentais extremas (700 °C), apresentavam perda dos metais (Mo e W) por volatilização, a qual pode ser minimizada empregando baixos teores destes elementos; *ii)* que a melhora na atividade e seletividade, apresentada pelos catalisadores bimetálicos Pd-Mo, Pt-Mo e Pd-W, está condicionada a necessidade de contato entre os metais.

Considerando as informações acima citadas, diferentes métodos de preparação foram estudados e propostos.

Usando precursores inorgânicos de Mo e W, mediante impregnações sucessivas ou coimpregnação, sistemas bimetálicos ($Pd-Mo^{17-21}$, $Pd-W^{22}$, $Pt-Mo^{23}$ e $Pt-W^{24,25}$), com um contato eficiente entre os metais, foram preparados. No entanto, requerem elevados teores dos elementos promotores, favorecendo suas perdas por volatilização.

A possibilidade de proporcionar a preparação de sistemas altamente dispersos (evitando perdas por volatilização), com metais em baixo estado de oxidação, sem a necessidade de aplicar tratamentos drásticos de redução, despertou a atenção de parte da comunidade científica sobre o emprego de precursores organometálicos, especialmente sobre complexos carbonílicos de metais de transição $[M(CO)_6]$, $M = Mo, W$ e Cr .

Almejando obter sistemas bimetálicos, com significativos graus de interação entre as fases, mesmo trabalhando com baixos teores metálicos, Aleexev e col.²⁶⁻²⁸ consideraram empregar como precursor um composto organometálico contendo ambos elementos em sua estrutura. Utilizando os precursores organometálicos $[Pd_2Mo_2(Cp)_2(CO)_6(PPh_3)_2]$ ²⁶ e $\{Pt[Mo(CO)_3(C_2H_5)]_2(PhCN_2)\}$ ^{27,28} os autores geraram os catalisadores Pd–Mo e Pt–Mo, respectivamente. A existência de interações, tipo M–Mo ($M = Pd$ e Pt), foram confirmadas por resultados de EXAFS.

Buscando eliminar possíveis interferências do solvente, Pakanenn e col.²⁹⁻³¹ propuseram a incorporação mediante adsorção em fase vapor, empregando como precursores complexos carbonílicos de metais de transição $M(CO)_6$ [$M = Mo, W$ e Cr]. A técnica baseia-se nas elevadas pressões de vapor destes compostos, permitindo sua sublimação em baixas temperaturas, inferiores as suas respectivas temperaturas de decomposição. O metalcarbonila, depois de ser sublimado é conduzido, empregando um fluxo de N_2 , através do reator contendo o suporte. A incorporação se processa em atmosfera inerte (N_2), sob temperatura constante (53 - 100 °C). Inicialmente, o máximo de metal incorporado (Mo) foi de 0,1% em peso. Em trabalhos posteriores, empregando uma técnica de pulsos (incorporação – descarbonilação) e temperaturas de sublimação distintas (50 - 90 °C), os autores conseguiram uma incorporação de 1,3 % Cr ²⁹ e 6 % de W ³⁰, ao término de 5 pulsos.

Baibich e col.^{32, 33}, explorando a fotosensibilidade dos complexos carbonílicos na região do UV, desenvolveram recentemente um novo procedimento para incorporar Mo, W e Cr sobre alumina. O método baseia-se na reação fotoquímica do $[M(CO)_6]$ ($M = Mo, W$ e Cr) com PPh_3 . A substituição de grupos CO no $[M(CO)_6]$, por ligantes PPh_3 , leva a formação de espécies mono e dissubstituídas $[M(CO)_{6-x}L_x]$ ($x = 1,2$) que interagem fortemente com o suporte. As espécies mono e dissubstituídas, detectáveis na região de estiramento CO do IR, permitem um monitoramento da evolução do teor de metal incorporado sobre o sólido (DRIFTS). Os autores atribuem a maior incorporação de Mo (3,5%), em relação ao W

(0,8%) e ao Cr (0,6%), a tendência da fotosensibilidade: Mo > Cr > W. Em trabalho posterior^{34, 35}, empregando um catalisador Pd_(0,78 %)/γ-Al₂O₃ como suporte e uma solução contendo 5% em peso de W, com uma relação molar [W(CO)₆] / PPh₃ = 0,5, os autores obtiveram via reação fotoquímica, um catalisador bimetálico Pd_(0,78 %)W_(1,8 %)/γ-Al₂O₃ com um grau de interação significativo entre os metais Pd-W.

3.2-PARTE EXPERIMENTAL

Ativação do Suporte

Previamente a reação, o suporte (γ-Al₂O₃ - 96 m²/g - Rhone-Poulenc) foi submetido a um tratamento de calcinação a 450 °C por um período de 3 horas em fluxo de ar sintético, seguido por 1 hora sob vácuo na mesma temperatura.

Incorporação de Paládio

O catalisador Pd/γ-Al₂O₃ foi preparado empregando uma solução de acetilacetonato de paládio em tolueno e γ-Al₂O₃. A solução contém uma massa de Pd 10% superior a desejada no catalisador final. O suporte e a solução foram deixados em contato, sob agitação mecânica, por 24 horas a temperatura ambiente. Após a impregnação, o líquido foi removido por filtração e o sólido, após sucessivas lavagens com tolueno, seco em fluxo de N₂. Posteriormente, o sólido foi calcinado em ar sintético a 300 °C por 2 horas, seguido de redução em fluxo de H₂ na mesma temperatura por um período de 2 horas. Ao alcançar a temperatura ambiente, ¼ do catalisador foi armazenado em um recipiente de vidro. Os ¾ restantes, dos quais ⅔ serão empregados posteriormente como suporte na preparação dos catalisadores bimetálicos, foram submetidos a uma etapa de sinterização. Nessa etapa, o catalisador foi submetido a uma redução em fluxo de H₂ a 500 °C, por um período de 10 horas. O catalisador monometálico de Pd resultante desta etapa chamou-se *Pd_{sint.}*

Incorporação de Mo e W

Previamente a reação de incorporação dos elementos Mo ou W (via reação fotoquímica), o catalisador monometálico de Pd, empregado como suporte, foi submetido a um tratamento térmico (300 °C) em atmosfera redutora (H₂) por um período de 1 hora.

Reação Fotoquímica

A reação foi conduzida em um balão de duas bocas. A saída lateral foi usada para a entrada de argônio, mantendo o sistema sob atmosfera inerte. Ao balão adiciona-se o solvente (hexano seco) e o metalcarbonila {[Mo(CO)₆] e [W(CO)₆]}, em quantidade equivalente a 2% de metal em relação à massa de suporte. Para 2g de suporte (catalisador Pd_{Sint}) foram utilizadas 77 mg de [W(CO)₆] e 83 mg de [Mo(CO)₆]. Após 20 minutos de agitação mecânica, quando o sistema apresenta uma fase homogênea, o suporte é posto em contato com a solução. A partir daí, o sistema é mantido sob irradiação na região do UV por um período de 6 horas. Como fonte de radiação foi empregada uma lâmpada UV marca Philips HPL-N (125 W) acondicionada em um dedo frio de vidro Pyrex, o que limita a transmissão mínima dos λ em 220 nm.

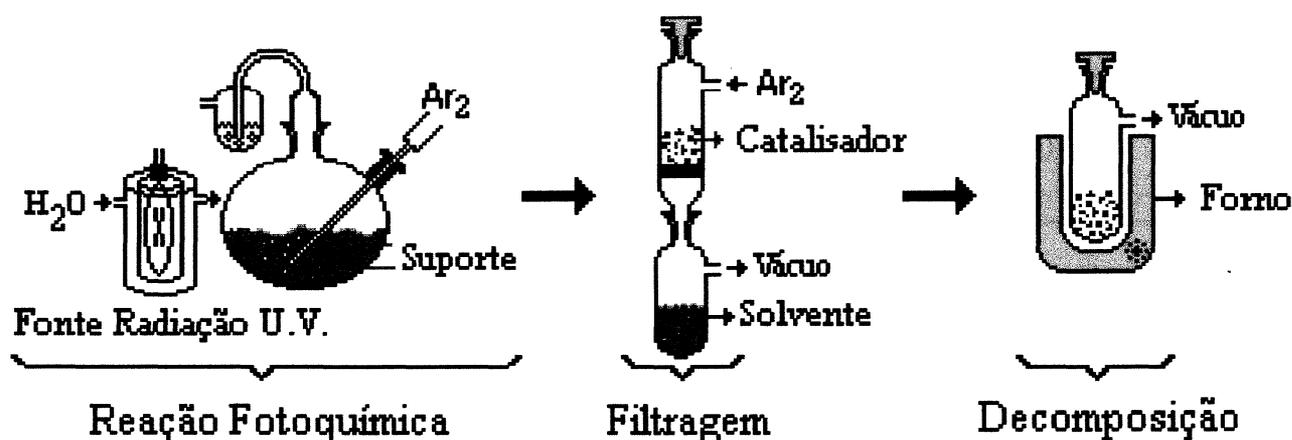


Figura 3- Fluxograma da metodologia empregada para a preparação dos catalisadores bimetálicos Pd_{Sint}W e Pd_{Sint}Mo.

Após as 6 horas de irradiação, o sólido é removido por filtração e no próprio filtro lavado com 5 porções de 5 mL de hexano. A seguir, o sólido (filtrado e lavado) é submetido a um tratamento de decomposição a 450 °C, em vácuo, por um período de 2 horas, obtendo desta forma os catalisadores bimetálicos livres de ligantes CO.

Depois de resfriado a temperatura ambiente, sob vácuo, o sólido foi armazenado em recipientes hermeticamente fechados, em atmosfera inerte.

Os catalisadores bimetálicos, produzidos nesta etapa, foram nomeados Pd_{Sint}Mo e Pd_{Sint}W.

3.3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

A incorporação dos elementos Mo e W ao catalisador monometálico de Pd, para gerar os sistemas bimetálicos Pd-Mo e Pd-W, baseou-se no procedimento descrito por Baibich e col^{34,35}. A principal diferença está na não utilização do ligante PPh₃. A presença de fósforo (P) residual observada na superfície do catalisador, após tratamento de decomposição³², poderia vir a interferir nos ensaios de caracterização, bem como nos ensaios catalíticos, induzindo a falsas conclusões a respeito de um possível efeito promotor dos elementos Mo e W.

A reação fotoquímica foi monitorada por espectros de infravermelho periódicos da solução de hexano. Sua evolução foi acompanhada em função da diminuição da intensidade do sinal em 1983 cm⁻¹, referente ao estiramento $t_{1u} \nu(\text{CO})$ da espécie [W(CO)₆], em relação ao sinal obtido previamente ao início da ativação fotoquímica (figuras 4 a 6).

Quando o suporte foi o Pd_{Sint}/γ-Al₂O₃, o espectro da solução, além da banda em 983 cm⁻¹, apresentou bandas em 2078 e 1948 cm⁻¹ para o tempo zero, ou seja, antes de iniciar a irradiação (figura 4), indicando a presença da espécie subcarbonila [W(CO)₅].

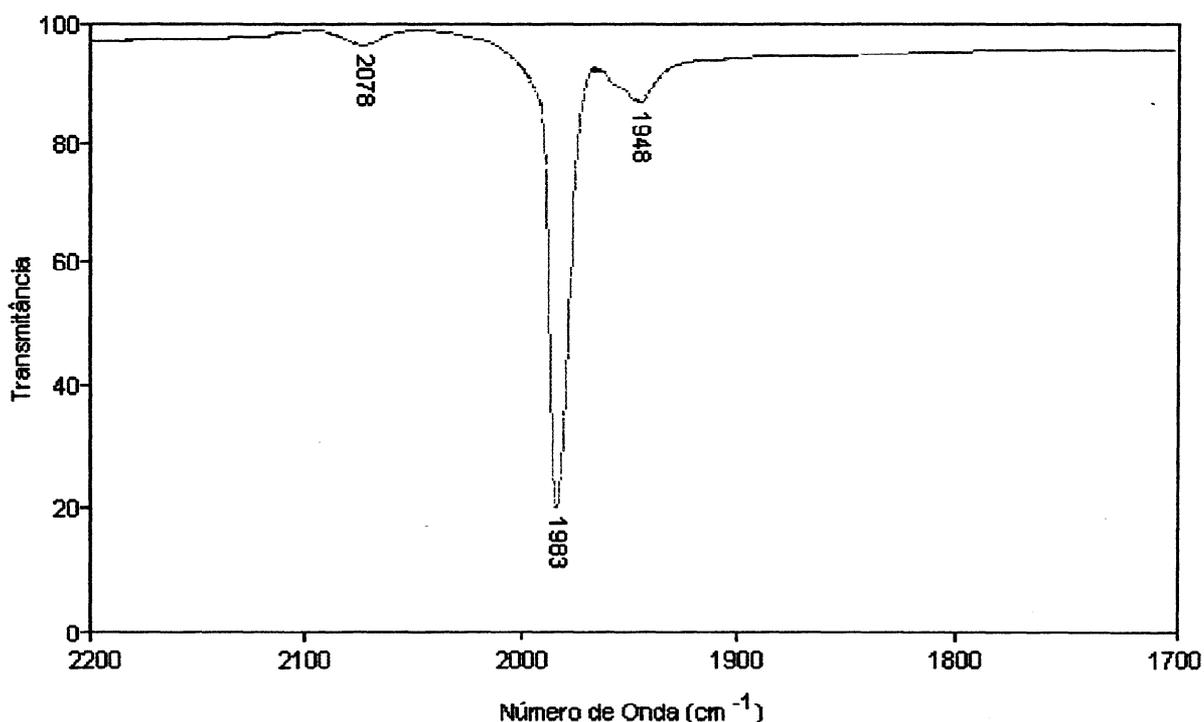


Figura 4- Espectro de Infravermelho da solução da reação Pd_{Sint}/γ-Al₂O₃ + W(CO)₆ antes do início da ativação fotoquímica.

Esse espectro é diferente do obtido quando o Pd/γ-Al₂O₃ (não submetido ao tratamento de sinterização – redução empregando elevadas temperaturas) foi utilizado como suporte,

onde mesmo após 6 horas de contato (sem irradiação), a banda referente ao metalcarbonila $[\text{W}(\text{CO})_6]$, em 1983 cm^{-1} , permanece inalterada (figura 5).

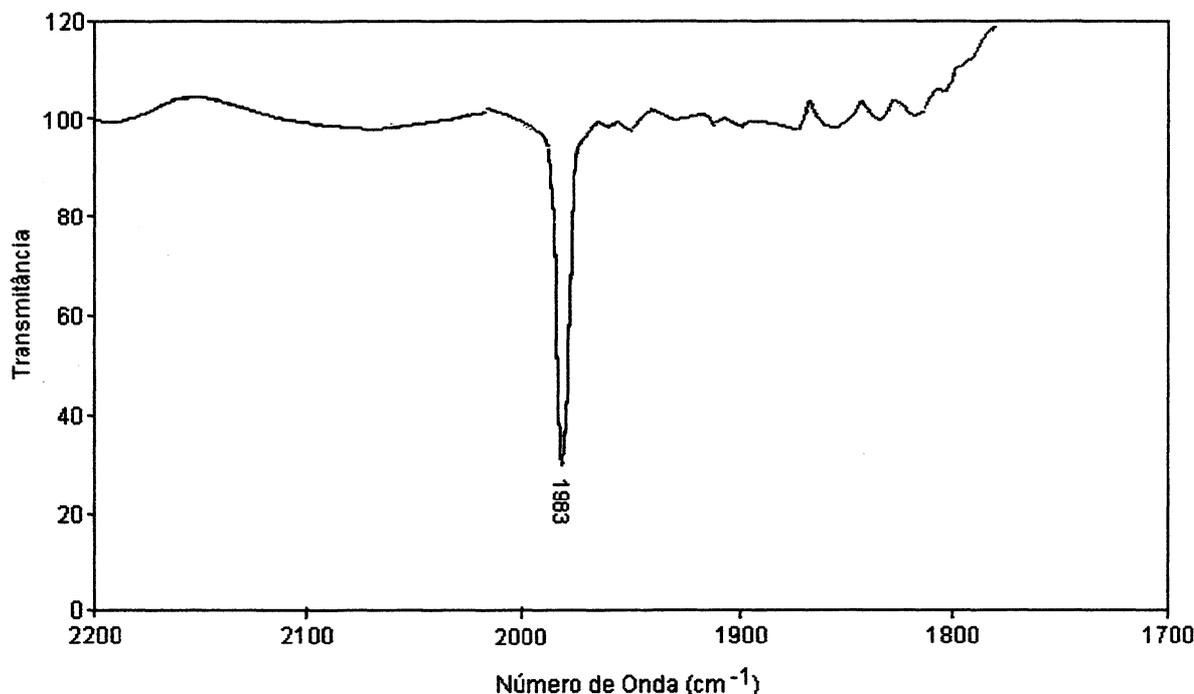


Figura 5- Espectro de Infravermelho da solução da reação $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{W}(\text{CO})_6$ após 6 horas de contato, sem ativação fotoquímica.

As bandas em 2078 e 1948 cm^{-1} , observadas na figura 4, são indicativas de espécies $[\text{M}(\text{CO})_5]$, em similaridade as bandas de estiramento $\nu(\text{CO})$ observadas para as espécies $[\text{M}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^{34}$, onde o ligante atua como uma base de Lewis, estabilizando a espécie em mais baixa energia que espécies $[\text{M}(\text{CO})_5]$ livres. As maiores partículas de paládio (catalisador Pd_{Sint}) são reativas em relação aos CO, a tal ponto que mesmo sem ativação fotoquímica o tungstênio hexacarbonil perde um CO, que provavelmente vai estar coordenado aos átomos de Pd superficiais.

Após 6 horas de reação com ativação fotoquímica, o espectro da solução (figura 6) apresenta um pequeno e único sinal referente ao precursor metalcarbonila $[\text{M}(\text{CO})_6]$, sugerindo sua deposição ao suporte.

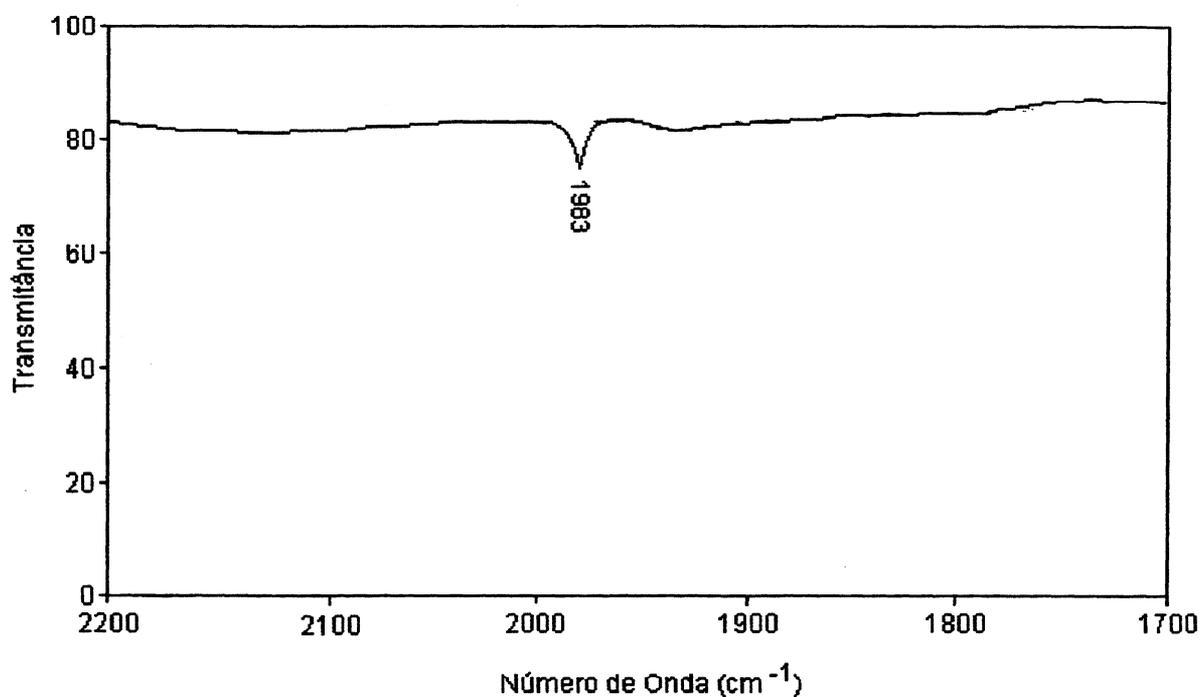


Figura 6- Espectro de Infravermelho da solução da reação $\text{Pd}_{\text{Sint}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{W}(\text{CO})_6$ após 6 horas de reação fotoquímica.

O espectro de infravermelho do sólido – DRIFTS (figura 7), obtido imediatamente após o término da reação fotoquímica

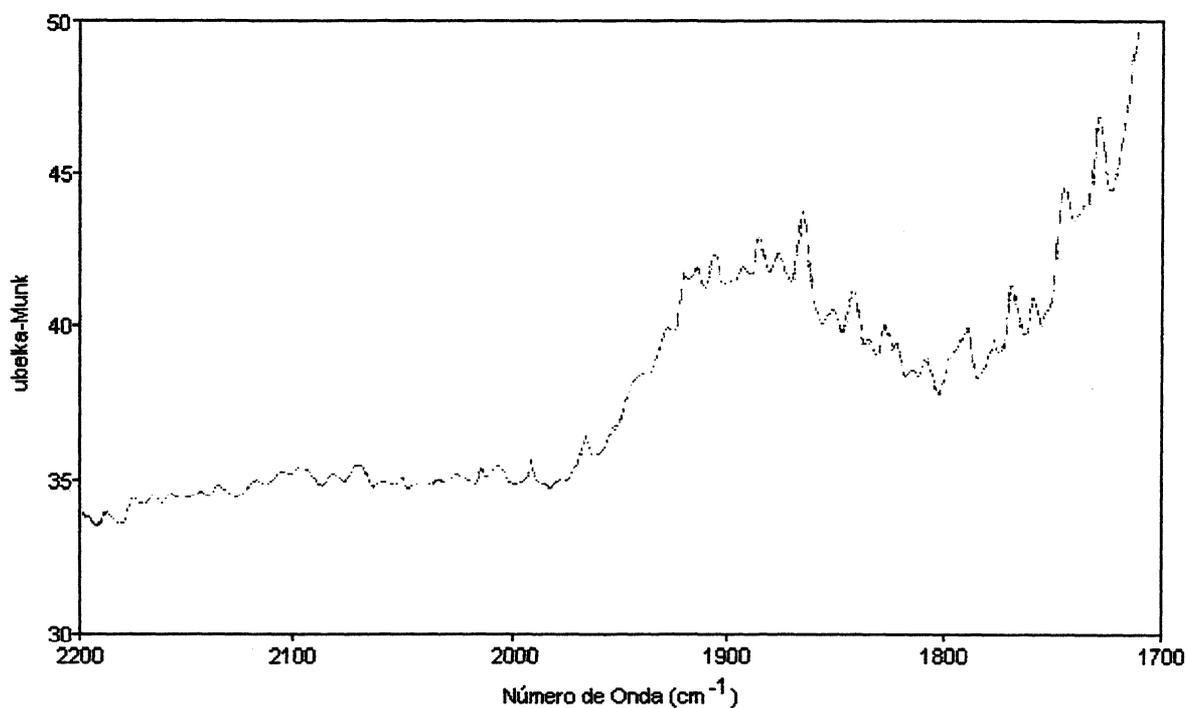


Figura 7- Espectro de Infravermelho do sólido (DRIFTS) da reação $\text{Pd}_{\text{Sint}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{W}(\text{CO})_6$ após 6 horas de reação fotoquímica.

O DRIFTS apresenta para a região de estiramento $\nu(\text{CO})$ uma série de sinais atribuídos a espécies $[\text{W}(\text{CO})_{6-n}]$, $n = 1-6$, adsorvidas fortemente sobre o suporte. O espectro foi feito em atmosfera inerte para poder detectar as bandas, uma vez que na inexistência do ligante PPh_3 para estabilizar as espécies metalcarbonila, elas se decompõem rapidamente, gerando sinais pouco definidos, não permitindo vinculá-los a espécies específicas, como nas observadas na existência do ligante PPh_3 , porém com um contorno característico na região da banda $\nu(\text{CO})$.

A deposição do metal foi posteriormente confirmada e quantificada por Espectroscopia de Absorção Atômica.

3.4- BIBLIOGRAFIA

1. Figueiredo, J. L. e Ribeiro, F. R., *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Ed. Lisboa, **1987**.
2. Gates, B. C., *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons Ed, New York, USA, **1992**.
3. Ribeiro, S. R e Figueiredo, J. L., *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste – Gulbenki Editora, Lisboa, Portugal, **1987**.
4. Pergher, S. B. C., *Materiales de Transición arcillas Pilareadas y Zeolitas: Zeolitas Expandidas*, Tesis Doutorado em Ciências Químicas, Instituto de Tecnologia Química, Universidad Politécnica de Valência – Valência – Espanha, **1997**.
5. Vasudevan, S.; Boitiaux, J. and Cosyns, J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **16**, 123, **1982**.
6. Ogata, A.; Obuchi, A.; Mizuno, K.; Ohi, A.; Aoyama, H. and Obuchi, H., *Appl. Catal.*, **69**, L11, **1990**.
7. Marecot, P.; Fakche, A.; Kellali, B.; Malibon, G.; Prigent, M. and Barbier, J., *Appl. Catal. B: Environ.* **3**, 283, **1994**.
8. Cant, N.; Angove, D. and Patterson, M., *Catal. Today*, **44**, 93, **1998**.
9. Cullis, C. and Willatt, B., *J. Catal.*, **86**, 187, **1984**.
10. Cataluña, R.; Baibich, I. M.; Dallago, R. M.; Picinini, C.; Martinez-Arias, A. e Soria, J., *Química Nova*, **24**, 55, **2001**
11. Volpe, M. A., *Preparación y Caracterización de Catalizadores Bimetalicos – Interacción de Pd Soportado con Compuestos Organometalicos*, *Tesis Doctoral*, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca – Argentina – **1991**.
12. Bond, G. C.; Dowden, D. A. and Mackenzie, N., *Trans. of Faraday Soc*, **54**, 1537, **1958**.
13. Leviness, S.; Nair, V.; Weiss, A. H., Schay, Z. and Guzzi, L., *J. Molec. Catal.*, **25**, 131, **1984**.
14. Gandhi, H.S.; Yao, H.C. and Stepien, H.K., *Catalysis Under Transient Conditions – ACS Symp. Series*, nº 178, **1982**.
15. Adams, K. M. and Gandhi, H.S.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**, 207, **1983**.
16. Sandoval, V. H., *Preparación y Caracterización de Catalizadores Pd-Zn/ α -Al₂O₃ para Hidrogenación Selectiva*, *Tesis Doctoral*, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca – Argentina – **1996**
17. Halasz, I.; Brenner, A. and Shelef, M., *Catalysis Letters*, **16**, 311, **1992**.

18. Halasz, I.; Brenner, A. and Shelef, M., *Catalysis Letters*, 18, 289, 1993.
19. Halasz, I.; Brenner, A. and Shelef, M., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2, 131, 1993.
20. Schmal, M.; Baldanza, M. A. S. And Vannice, M. A., *J. Catalysis*, 185, 138, 1999.
21. Damiani, D. E.; Juan, A. and Konopny, L. W., *Appl. Catal. B: Environ.*, 15, 115, 1998.
22. Maire, G.; Hilaire, L. and Bigey, C., *J. Catalysis*, 184, 406, 1999.
23. Leclercq, G.; El Gharbi, A.; Gengembre, L.; Romero, T. and Pietrzyk, S., *J. Catalysis*, 148, 550, 1994.
24. Wolf, E. E., Fleisch, T. H. and Regalbuto, J. R., *J. Catalysis*, 107, 114, 1987.
25. Wolf, E. E., Fleisch, T. H. and Regalbuto, J. R., *J. Catalysis*, 108, 304, 1987.
26. Alexev, O., Kawi, S., Shelef, M. and Gates, B. C., *J. Phys. Chem.* 99, 6926, 1995.
27. Gates, B. C.; Alexev, O., Kawi, S. and Shelef, M., *J. Phys. Chem.* 100, 6926, 1996.
28. Alexev, O., Shelef, M. and Gates, B. C., *J. Catalysis*, 164, 1, 1996.
29. Pakkanen, T. A.; Kurhinen, M. and Venäläinen, T., *J. Phys. Chem.* 98, 10237, 1994.
30. Pakkanen, T. A. and Myllyoja, S., *J. Molec. Catal. A: Chemical*, 136, 153, 1998.
31. Pakkanen, T. A. and Suvanto, M., *Appl. Catal. A: General*, 166, 105, 1998.
32. Baibich, I.M.; dos Santos, J. U. Z.; Stedile, F. C.; Baumvol, I. J. R. and Santarosa, V. E., *Phys. Stat. Sol. (b)*, 192, 519, 1995.
33. Baibich, I.M.; dos Santos, J. U. Z.; Stedile, F. C.; Baumvol, I. J. R. and Santarosa, V. E., *Polyhedron*, 16, 1937, 1997.
34. Baibich, I.M.; dos Santos, J. U. Z.; Gigola, C.; Sica, A. M. and da Silveira, V. C., *Canadian J. of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 43, 26, 1998.
35. Baibich, I.M.; dos Santos, J. U. Z.; Gigola, C.; Sica, A. M., *J. Molec. Catal. A: Chemical*, 137, 287, 1999.

Capítulo 4
Caracterização

4. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1- INTRODUÇÃO

Na catálise heterogênea, onde a superfície do catalisador é a que participa mais eficazmente da reação, a eficiência de um sistema catalítico encontra-se diretamente vinculada às possíveis interações entre o substrato e os sítios ativos do catalisador, ou seja, a fenômenos de adsorção e dessorção.

A possibilidade, a forma e a intensidade com que estas interações ocorrem dependerão exclusiva ou predominantemente das características físico-químicas dos sítios ativos presentes no catalisador. Entre as principais características destacam-se, a composição das fases presentes, seus estados de oxidação, tamanho de partícula, além de propriedades vinculadas à fenômenos de quimissorção.

A seguir, serão descritas as técnicas utilizadas, condições experimentais e os resultados obtidos na caracterização dos distintos catalisadores. Resultados estes, fundamentais para uma melhor compreensão das possíveis variações de atividade e seletividade, apresentadas por estes catalisadores, quando submetidos a diferentes ensaios catalíticos. Além de sustentar possíveis teorias a respeito de novos mecanismos que possam vir a ser sugeridos.

Os catalisadores preparados nesta tese foram caracterizados por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA), Quimissorção de H₂, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia Infravermelha de CO e NO adsorvidos (IVTF-CO/NO) e Redução a Temperatura Programada (RTP).

Capítulo 4.2

Quimissorção de Hidrogênio

4.2- QUIMISSORÇÃO DE H₂

4.2.1- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A quimissorção seletiva de gases é um dos métodos mais empregados para a determinação da superfície ativa de catalisadores metálicos suportados. Hidrogênio, CO e O₂ são os gases mais freqüentemente usados para este fim. Nesta técnica, o gás é quimissorvido em condições de temperatura e pressão tais, que permitam a formação de uma monocamada sobre o metal, sem adsorver-se de forma significativa sobre o suporte. Depois de definida a estequiometria de adsorção, a área superficial é determinada essencialmente em função do volume de gás consumido para a formação da monocamada.

Esta afinidade, ou não, ao gás, por determinados metais em diferentes condições experimentais (*tabela I*), também permite obter uma estimativa do grau de interação entre dois metais em um catalisador bimetálico suportado, preparado a partir de impregnações sucessivas dos diferentes metais (1°- metal que normalmente quimissorve H₂ e, 2°- metal que normalmente não quimissorve H₂).

Tabela I- Afinidade p/ adsorver H₂ a 25 °C, após tratamento de redução a 300 °C¹⁻¹².

Adsorve H ₂	Não Adsorve H ₂
Rh, Pd, Pt, Ru, ...	Mo, W, Pb, Vn, Sn, ...

O emprego do H₂ para a determinação da superfície ativa de catalisadores contendo Pd suportado, via quimissorção de H₂, implica algumas considerações importantes, normalmente não consideradas para outros elementos. Deve-se levar em conta que este metal, em relação aos demais de seu grupo, apresenta a particularidade de adsorver e também absorver H₂, formando a fase β-hidreto de paládio. Nesta fase, o H₂ encontra-se ocupando posições intersticiais da rede estrutural do paládio (alterando sua cristalografia), proporcionando um consumo de hidrogênio (variável com o tamanho das partículas de Pd) superior ao correspondente a monocamada de hidrogênio fortemente quimissorvido (H_{irrev.}) e assim, conduzindo a uma relação Hidrogênio/Paládio Superficial (H/Pd_s) irreal, ou seja, a um falso valor de dispersão.

No entanto Benson e col.¹² demonstraram que esta fase se decompõe rapidamente sob vácuo a temperatura ambiente, permitindo assim a separação do H₂ absorvido

reversivelmente (H_{rev.}), do H₂ adsorvido irreversivelmente (H_{irrev.}). Desta forma, a quantidade de hidrogênio (H_{irrev.}) associada aos átomos de paládio superficial pode ser estimada empregando o método da dupla isoterma proposto por esses autores. Na primeira isoterma, mede-se o consumo de hidrogênio total (H_{irrev.} + H_{rev.}) e, na segunda isoterma, obtida após submeter à amostra ao vácuo à temperatura ambiente, mede-se o hidrogênio absorvido (H_{rev.}).

A diferença entre as duas isotermas extrapoladas a pressão zero, representa a quantidade de hidrogênio adsorvido fortemente (H_{irrev.}). A extrapolação a pressão zero elimina possíveis adsorções sobre o suporte e sobre a monocamada. Para isto, considera-se que, em ambos os casos, este consumo varia linearmente com a pressão na região de saturação de adsorção sobre o metal.

Considerando uma estequiometria de quimissorção de 1, ou seja, um átomo de H adsorvido irreversivelmente por cada átomo de paládio superficial (H_{irrev}/Pd_s), pode-se estimar o número de átomos de Pd expostos e calcular a sua dispersão (átomos de paládio superficiais / átomos de paládio total - Pd_s / Pd_T).

Outra informação relevante à caracterização do catalisador, obtida a partir da quimissorção de H₂, mais precisamente a partir da dispersão, é uma estimativa do tamanho médio das partículas de Pd (dp). Este valor é obtido utilizando a equação 1, que considera forma semiesférica para as partículas de Pd e uma densidade superficial de 1,27 x 10¹⁹ átomos de Pd por metro quadrado¹³.

$$dp = 6 (V_M/a_M).(Pd_T/Pd_s) \quad V_M = M/(\rho No)$$

Onde:

M = massa atômica (Pd = 106.4 g/mol)

ρ = densidade metal (Pd = 12.02 g / cm³)

No = Número Avogrado (6.02 x 10²³ átomos/mol)

a_M = área ocupada por 1 átomo na superfície (Pd = 1/1.27 x 10¹⁹ = 7.87 x 10⁻²⁰ m²)

Simplificando:

$$d_{p(\text{páladio})} \text{ (nm)} = 1.12 / (Pd_s/Pd_T) \quad (\text{Eq. 1})$$

4.2.2- PARTE EXPERIMENTAL

Os ensaios de quimissorção de H_2 , foram realizados em um aparelho volumétrico convencional (figura 8), provido de manômetros eletrônicos (MKS Baratron) operáveis na faixa de 0 - 1000 torr. O sistema está equipado com uma bomba mecânica (Sarguit Welch) conectada em série com uma bomba difusora, protegida por um “trap” de nitrogênio líquido, que permite um vácuo final na ordem de 10^{-5} torr. Possui também um banho de água termostatizado (Neslab, Endoal RTE-9DD), para manter constante a temperatura da amostra durante a execução do ensaio e um forno elétrico, com programador eletrônico de temperatura (RKC Rex P90) para a realização dos pré-tratamentos *in situ*.

O H_2 utilizado foi fornecido por um gerador eletrolítico, com purificação através de uma membrana de Pd.

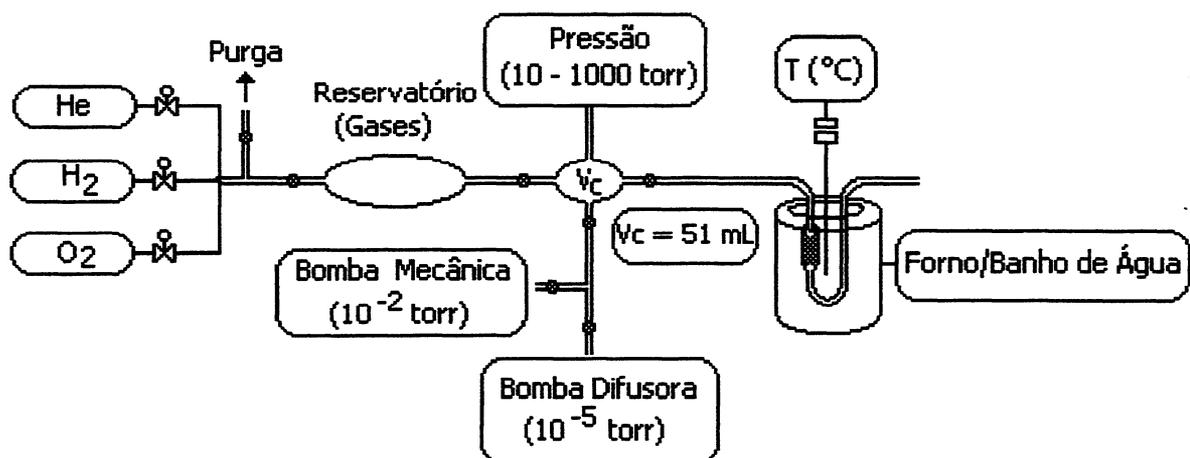


Figura 8 – Fluxograma do Sistema empregado para as medidas de Quimissorção de H_2

Após a célula contendo a amostra e estar conectada ao sistema, o ensaio foi conduzido na seguinte ordem:

- Secagem da amostra em fluxo de He a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora;
- redução em fluxo de H_2 a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora;
- vácuo a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 18 - 20 horas, obtendo uma pressão final na ordem dos 10^{-5} torr;

- resfriamento a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$), empregando o banho termostaticado;
- quimissorção de H_2 a temperatura ambiente, dosificando quantidade crescentes de H_2 (60 - 270 torr) - Isoterma I;
- vácuo a temperatura ambiente por 30 minutos (remoção $H_{rev.}$);
- quimissorção de H_2 a temperatura ambiente - Isoterma II.

A fração de paládio exposta é calculada, a partir da diferença entre as duas isotermas, extrapolando a pressão nula e considerando uma estequiometria de adsorção unitária ($H_{irrev.}/Pd_s = 1$).

4.2.3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 9 apresenta um resultado típico de um ensaio de quimissorção de H_2 , obtido na região de saturação de adsorção sobre o metal, onde a adsorção varia linearmente com a pressão.

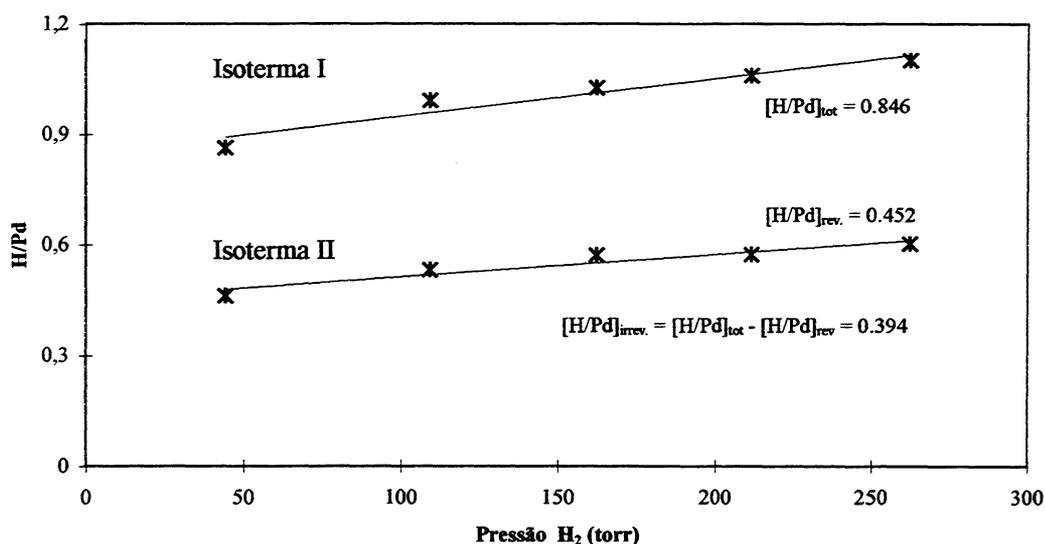


Figura 9- Isotermas de quimissorção de H_2 obtido para o catalisador Pd_{Sint} .

As isotermas I e II observadas na figura 9 representam o H_2 total quimissorvido ($H_{irrev.} + H_{rev.}$) e o H_2 fracamente quimissorvido ($H_{rev.}$), respectivamente. A diferença entre as duas isotermas extrapoladas a pressão zero, representa o H_2 quimissorvido irreversivelmente sobre o metal ($H_{irrev.}$). Na figura 9 a diferença entre as duas isotermas dá a dispersão (Pd_s/Pd_T).

A tabela II apresenta os valores de dispersão (fração de paládio exposto) e os diâmetros médios de partículas (dp), determinados a partir dos resultados de quimissorção de H₂; além das relações H/Pd a pressão zero, referente a ambas isotermas (I e II).

As isotermas, com suas respectivas pressões de H₂ inicial e no equilíbrio, correspondentes a cada catalisador, encontram-se descritas no Anexo VI (Cap. 7.6).

Tabela II- Resultados de Teor metálico e de Quimissorção de H₂

Catalisador	% Metal			H _T /Pd _T ^a	H _{abs} /Pd _T ^b	H _{abs} /Pd _I ^c	Pd _S /Pd _T ^d	dp(nm) ^e
	Pd	W	Mo					
Pd	0,87	-	-	1,058	0,411	1,2	0,66	1,7
Pd _{Sint}	0,87	-	-	0,847	0,450	0,75	0,40	2,8
Pd _{Sint} Mo	0,87	-	1,00	0,667	0,390	0,54	0,28	-
Pd _{Sint} W	0,87	0,66	-	0,604	0,363	0,47	0,24	-
Pd*	0,54	-	-	-	-	-	-	-
Pd*Mo	0,54	-	1,00	-	-	-	-	-

^a Hidrogênio total quimissorvido (H_{ads} + H_{abs}), por átomo de paládio total; valor da isoterma I extrapolada a zero.

^b Hidrogênio fracamente quimissorvido (H_{abs}) por átomo de Pd total; valor da isoterma II extrapolada a zero.

^c Hidrogênio fracamente quimissorvido (H_{abs}) por átomo de Pd Interno; H_{abs}/(1 - Pd_S/Pd_T).

^d Dispersão metálica, diferença entre as duas isotermas.

^e Diâmetro médio das partículas de paládio; dp (nm) = 1,12 / Pd_S/Pd_T

O catalisador de partida Pd apresenta uma dispersão de 0,66, ou seja, 66% do total dos átomos de paládio encontram-se expostos na superfície de suas partículas (dp = 1,7 nm).

O catalisador Pd_{Sint} apresenta uma significativa redução da dispersão (≅ 40%) em relação ao catalisador Pd, a partir do qual foi preparado mediante um tratamento em H₂ a 550 °C por um período de 10 horas (sinterização). As elevadas temperaturas, associada à atmosfera redutora, favorecem a migração das partículas de paládio na superfície do catalisador, as quais tendem a aglomerar-se, reduzindo a superfície metálica disponível. A sinterização é um processo físico vinculado a distintas propriedades do catalisador, tais como: o tamanho dos cristais de paládio, a temperatura de redução e, principalmente, as irregularidades da superfície do suporte, uma vez que estas afetam diretamente as interações entre este e o metal. Em alguns casos a localização da partícula, e não o seu tamanho, é o que afeta a mobilidade da mesma.

Levando em conta que a dispersão varia inversamente ao tamanho das partículas, a diminuição no valor de dispersão observada para o catalisador $Pd_{Sint.}(0.40)$ traduz-se como um aumento no tamanho médio das partículas de paládio ($d_p = 2.8$ nm).

Também se observa, uma diminuição na capacidade de adsorção de H_2 nos catalisadores bimetálicos $Pd_{Sint.}Mo$ e $Pd_{Sint.}W$, em relação ao catalisador precursor $Pd_{Sint.}$.

Considerando que ambos elementos agregados, Mo e W, não apresentam capacidade de quimissorver H_2 nas condições experimentais estudadas, o H_2 consumido pelos sistemas bimetálicos foi atribuído exclusivamente aos átomos de paládio. Coerente com esta diminuição na capacidade de adsorção de hidrogênio por ambos sistemas bimetálicos, duas interpretações foram postuladas:

- *Aumento do tamanho das partículas de Pd durante a etapa de preparação;*
- *Interações químicas entre o Mo/W e os átomos de Pd superficiais.*

Das quais a primeira foi descartada, baseando-se na ausência de exposição, de ambos sistemas bimetálicos, a tratamentos térmicos intensos e em atmosferas redutoras durante sua preparação, condição necessária para promover a sinterização das partículas de paládio com conseqüente aumento das mesmas.

Com relação à segunda interpretação, esta é condizente com a literatura para sistemas bimetálicos^{2, 4 - 11, 23}, onde um dos metais não apresenta capacidade de quimissorver H_2 . Os átomos de Mo e W, incapazes de quimissorver H_2 , ao interagirem com os átomos de Pd superficiais, formando partículas bimetálicas Mo-Pd e W-Pd, atuam impedindo estes átomos de Pd, sobrepostos por átomos de Mo/W, de adsorverem hidrogênio.

Outro fator que pode estar contribuindo para a redução nos valores de quimissorção, porém em menor proporção, é o isolamento de átomos de Pd por átomos de Mo ou W. Sendo a adsorção de H_2 um processo dissociativo, necessita de átomos de Pd livres e adjacentes para ocorrer. O isolamento impede a dissociação do H_2 e, conseqüentemente sua posterior adsorção.

As relações H_{abs}/Pd_I (coluna 7), calculadas a partir dos valores obtidos para a segunda isoterma, ou seja, de hidrogênio absorvido (H_2 fisissorvido sobre átomos de H-Adsorvido + H_2 consumido para a fase β -hidreto), apresentam uma tendência a estequiometria de formação da fase β -hidreto ($H_{abs}/Pd_I = 0,60$)¹² com a diminuição da dispersão.

A redução da superfície de paládio disponível (dispersão), proporciona uma significativa minimização na contribuição referente ao H₂ fisissorvido, tornando o valor medido para a segunda isoterma mais representativo à fase β-hidreto. O elevado valor para H_{abs}/Pd_t observado para o catalisador Pd, de maior dispersão, reflete uma significativa contribuição do hidrogênio fisissorvido.

Sendo a fase β-hidreto uma propriedade volumétrica, onde a quantidade de H₂ consumido para sua formação está diretamente relacionada ao tamanho das partículas de paládio, a variação de seus valores poderia ser empregada na estimativa, via comparação com o precursor (*por ex.* Pd_{Sint}), de possíveis variações no tamanho médio das partículas de Pd em sistema bimetálicos (*por ex.* $Pd_{Sint}Mo/W$), onde a dp não pode ser calculada matematicamente a partir dos valores de dispersão, como para os monometálicos. Para isto, é necessária a eliminação ou a máxima minimização possível do fenômeno de fisissorção das moléculas de hidrogênio.

Uma alternativa possível seria a realização dos ensaios empregando temperaturas medias (65 – 75 °C), onde a contribuição por fisissorção é menor, e o valor medido para a segunda isoterma é mais representativo da fase β-hidreto.

Outra alternativa seria o emprego de baixas pressões de H₂ (5 – 80 torr), inferiores a região de saturação (região que quando extrapolada a pressão zero fornece os valores de consumo de H₂, para as isotermas I e II, utilizados para o cálculo da dispersão) onde a influência das espécies fisissorvidas de H₂ é mínima e, a isoterma obtida representa basicamente o H₂ consumido para a formação das fases α e β-hidreto. Normalmente, a isoterma apresenta um formato de “S”, com uma nítida região de transição entre estas fases. Esta região de transição entre as fases α e β hidreto foi observada por Sandoval¹⁴, para o catalisador Pd/α-Al₂O₃, a pressões de H₂ entre 10 e 15 torr.

Capítulo 4.3

Microscopia Eletrônica de Transmissão-MET

4.3- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO – MET

4.3.1- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica amplamente usada em catálise, porque permite determinar, por observação direta, a distribuição do tamanho das partículas, bem como a morfologia das mesmas. Nesta técnica, uma amostra tridimensional é descrita na forma de uma imagem bidimensional, que pode ser de difícil interpretação.

A interpretação das imagens por MET requer muita experiência e cuidado, pois estas podem mudar sua aparência de acordo com o foco, espessura e a inclinação da mesma.

Para uma estimativa quantitativa do tamanho das partículas, deve-se assegurar que os resultados sejam representativos da amostra de catalisador. Considerando a massa empregada na análise, o material a ser examinado é geralmente moído em forma de pó, de tal maneira que qualquer fragmento empregado seja representativo do todo. Além disto, é importante observar um número significativo de imagens, para que o número de partículas contabilizadas seja significativo.

A partir dos tamanhos de partículas medidos nas micrografias, é possível calcular os diâmetros médios volume-área (Eq. 1) e volume-pesado (Eq. 2), os quais se relacionam diretamente aos valores medidos por quimissorção de hidrogênio e por difração de raios X, respectivamente¹⁵.

$$\text{Diâmetro volume-área} \quad dp = \sum_i (n_i d_i^3) / \sum_i (n_i d_i^2) \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\text{Diâmetro volume-pesado} \quad dp = \sum_i (n_i d_i^4) / \sum_i (n_i d_i^3) \quad \text{Eq. (2)}$$

$$(d_i = \text{diâmetro da partícula e } n_i = \text{freqüência})$$

4.3.2- PARTE EXPERIMENTAL

Equipamento

O diâmetro médio das partículas, e a distribuição de tamanho das mesmas, foram determinados empregando um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 100 CX, com resolução de 3 nm, operando há uma voltagem de aceleração de 100 kv e com uma amplificação útil do sinal de aproximadamente 73000x (CRIBABB).

Preparação das amostras

Os catalisadores foram preparados seguindo o método de suspensão. As amostras foram trituradas em um morteiro de ágata, até obter um fino pó homogêneo. Este pó foi suspenso em alguns mililitros de água bidestilada e colocado em banho ultra-sônico durante 5 minutos, para facilitar a desagregação de possíveis aglomerados que entorpecem a observação no microscópio. Algumas gotas desta suspensão foram depositadas sobre grades de Cu de 200 mesh, recoberta com um filme de nitrocelulose. Depois de secas a temperatura ambiente (30 minutos), as amostras foram analisadas por MET.

4.3.3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 10 apresenta uma fotografia típica feita por microscopia eletrônica de transmissão. Nela pode-se apreciar as morfologias das partículas de paládio (pontos pretos) e do suporte (material semitransparente), correspondente ao catalisador Pd*(0,54 %). As partículas de paládio apresentam-se em formas arredondadas bem definidas.

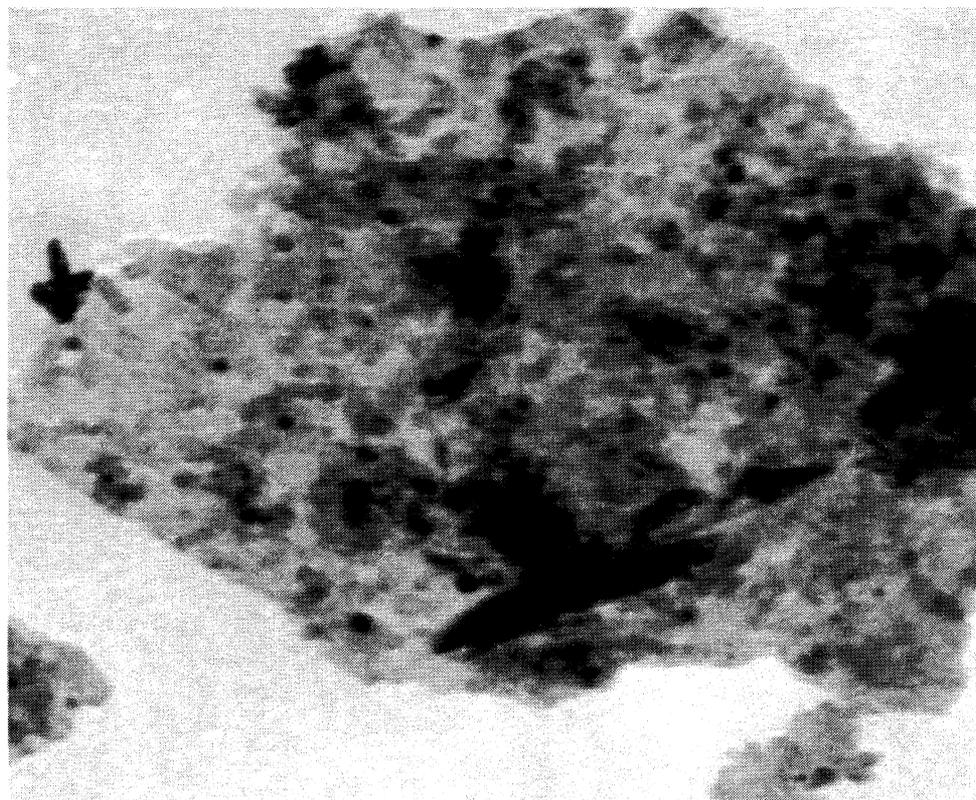


Figura 10- Imagem do catalisador Pd*(0,54%) obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Relação 1 mm = 1 nm.

Os catalisadores Pd e Pd* apresentam uma distribuição de tamanho de partículas similares (figura 11). Em relação aos catalisadores Pd e Pd_{Sint} (figura 12), observa-se um leve deslocamento da curva, correspondente ao catalisador Pd_{Sint}, a maiores valores de tamanho médio de partículas, além de apresentar uma distribuição mais heterogênea. A similaridade entre os catalisadores Pd e Pd*, bem como o deslocamento na distribuição do tamanho das partículas entre os catalisadores Pd e Pd_{Sint}, podem ser mais bem visualizado quando seus resultados são expressos em forma de diâmetro médio das partículas (tabela III).

Na tabela III, encontram-se apresentados os tamanhos médios das partículas de paládio para os catalisadores Pd*, Pd e Pd_{Sint}, obtidos por MET e os valores calculados a partir das medidas de quimissorção de H₂, com o objetivo de comparar ambas técnicas.

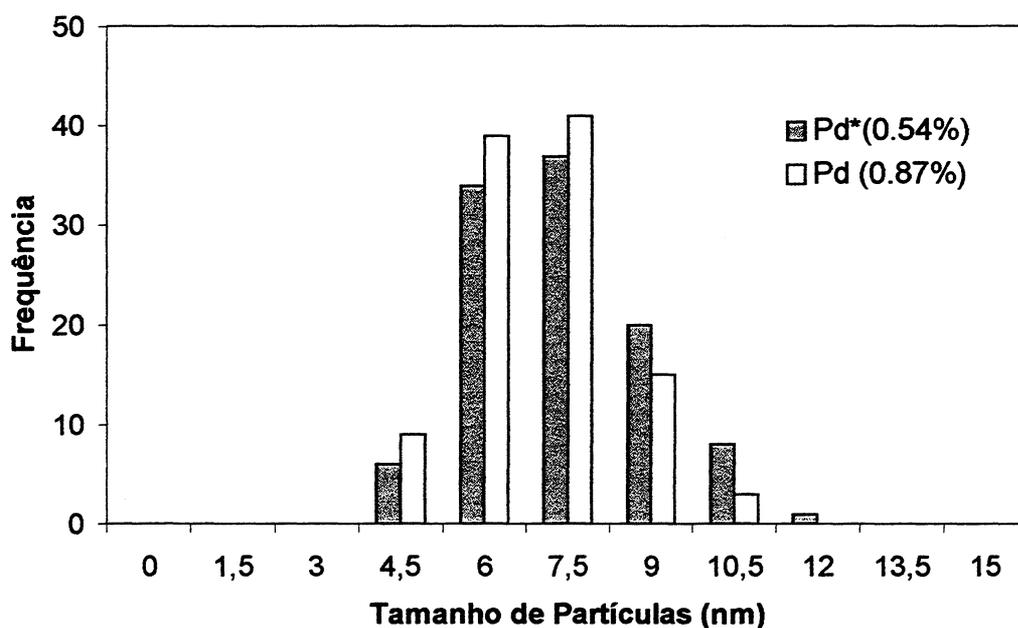


Figura 11-Distribuição de tamanho de partícula para os catalisadores Pd* (0,54 %) e Pd (0,87 %).

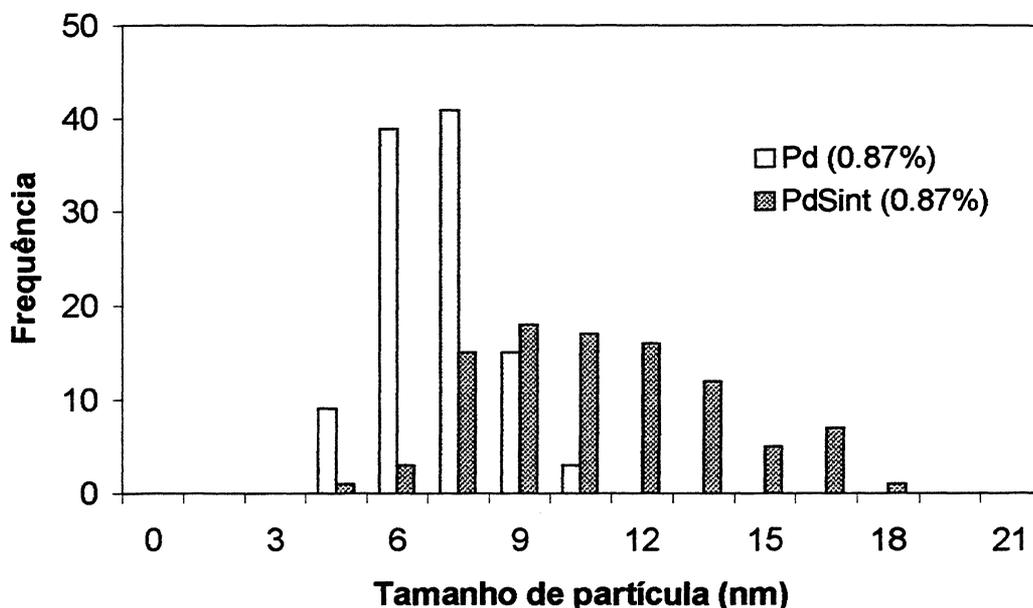


Figura 12-Distribuição de tamanho de partícula para os catalisadores Pd e Pd_{Sint}.

Tabela III- Tamanhos médios de partículas obtidos por MET e por quimissorção de H₂

Catalisador	% Pd	Pd _S /Pd _T	Diâmetro de partícula (nm)	
			Quimissorção H ₂ ^a	MET
Pd*	0,54	-	-	7,4
Pd	0,87	0,66	1,7	6,9
Pd _{Sint}	0,87	0,40	2,8	11,6

^a Assumindo partículas semiesféricas: $dp = 1,12 / (Pd_S/Pd_T)$

Os catalisadores Pd* e Pd apresentam tamanhos médios de partículas semelhantes, condizentes com o método de preparação empregado. Os catalisadores foram preparados pelo mesmo método, empregando as mesmas condições experimentais e precursor: [Pd(acac)₂].

Com relação ao catalisador Pd_{Sint}, este exibe um aumento significativo de tamanho médio de partícula ($\approx 60\%$) em relação ao catalisador Pd, a partir do qual foi preparado mediante um tratamento em H₂ a 550 °C por um período de 10 horas, que coincide com a menor dispersão obtida por quimissorção. Esta mesma diferença ($\approx 60\%$) também foi observada para os valores calculados por quimissorção de H₂.

A diferença entre os tamanhos médios de partícula, obtidos por MET e o calculado a partir dos valores de quimissorção de H₂ também foi observada, em mesma magnitude ($\approx 75\%$), por Pisanu¹⁶ e por Volpe⁹. Estes autores atribuíram esta diferença a presença de pequenas partículas de paládio, cujo tamanho, encontra-se abaixo do limite de resolução do microscópio (< 3 nm), não detectáveis por MET, porém ativas nas medidas de quimissorção.

Capítulo 4.4

Espectroscopia Infravermelha de CO adsorvido

4.4- ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA DE CO ADSORVIDOS - IVTF-CO

4.4.1- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A espectroscopia infravermelha é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de superfícies metálicas de catalisadores suportados.

O estudo dos espectros de vibração de moléculas sondas adsorvidas, principalmente o monóxido de carbono, tem despertado especial interesse a partir dos trabalhos pioneiros de Eischens e col.¹⁷, pois de uma maneira relativamente simples, permite obter importantes informações sobre a natureza dos sítios de adsorção, bem como, da estrutura das espécies adsorvidas, que possibilitam uma melhor compreensão dos fenômenos que possam estar ocorrendo na superfície ativa do catalisador, em condições de reação. O emprego de moléculas sonda, deve-se principalmente às frequências de vibração da ligação C≡O, de elevada sensibilidade na região do Infravermelho e as variações de densidade eletrônica dos sítios de adsorção.

O modelo mais comumente citado para explicar a adsorção do CO sobre metais de transição é o proposto por Blyholder and Allen¹⁸, que considera um mecanismo *doador-receptor*, onde a ligação ocorre através de uma transferência de elétrons do último orbital cheio do CO (5σ) a orbitais de simetria σ do metal, e de uma retrodoação dos orbitais d ocupados do metal, de simetria π , ao orbital antiligante vazio de menor energia da molécula de CO ($2\pi^*$).

Quando uma molécula de CO adsorve-se sobre a superfície de um metal de transição, esta interação produz um deslocamento de suas frequências de vibração em relação a que possuem em fase gás (2140 cm^{-1}), devido a alterações nas forças de ligação C≡O. Em geral, esses deslocamentos nas frequências de vibrações estão vinculados a configuração de sua ligação, ou seja, a coordenação do adsorvato com o sítio de adsorção e suas vizinhanças. Com o aumento da densidade eletrônica do sítio, ou de coordenação, tem-se um fortalecimento da ligação M-C, enfraquecendo a ligação C≡O, deslocando suas bandas para menores frequências de vibração. Deslocamentos a maiores frequências são observados para uma diminuição da densidade eletrônica, como por exemplo quando o metal encontra-se na forma iônica.

4.4.2- PARTE EXPERIMENTAL

Os ensaios foram conduzidos em um espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (Nicolet 20 DXB), com uma resolução de 4 cm^{-1} , equipado com uma câmara de aço inoxidável com janelas de CaF_2 , que permite a realização de tratamentos *in situ*. A câmara encontra-se acoplada a um sistema de alto vácuo, composto por uma bomba turbomolecular, conectada em série com uma bomba mecânica, permitindo uma pressão final da ordem de 10^{-6} torr.

Os gases utilizados (CO , H_2 e He) foram de alta pureza, com qualidade certificada (AGA).

Os catalisadores (25 – 35 mg), depois de moídos em morteiro, foram prensados (5 tons/cm^2) em pastilhas de 10 mm de diâmetro. As pastilhas, individualmente, foram acopladas a um suporte especial e introduzidas na câmara do espectrômetro, onde foram submetidas a distintos tratamentos: redução em fluxo de H_2 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos, resfriamento em fluxo de He até temperatura ambiente e vácuo por 30 minutos. Previamente à introdução de CO , registrou-se um espectro da superfície reduzida para ser empregado como referência. As amostras foram postas em contato com o CO , a temperatura ambiente e uma pressão de 0.7 torr, que garante o recobrimento total da superfície metálica¹⁹. Os espectros foram registrados depois de 5 minutos de contato. Posteriormente, as amostras foram submetidas a vácuo por 2 minutos e novos espectros foram registrados. As bandas correspondentes ao CO adsorvido foram obtidas subtraindo o espectro de referência dos espectros das amostras obtidos após 2 minutos de vácuo. As bandas foram integradas individualmente e conjuntas, com o objetivo de calcular a proporção das diferentes espécies e a concentração de CO na superfície, respectivamente. Para este último parâmetro, considerou-se um coeficiente de extinção global de $8 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-1} / \text{molécula CO adsorvida}$ ¹⁹.

A fração de paládio exposto (dispersão) foi calculada considerando-se uma estequiometria de adsorção unitária para a espécie linear ($\text{CO}_L / \text{Pd}_S = 1$) e de 0.5 para a espécie multiplamente coordenada ($\text{CO}_P / \text{Pd}_S = 0.5$).

4.4.3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

As figuras 13, 14 e 15 representam os espectros IVTF para o CO adsorvido. A exibição de mais de uma banda de adsorção a distintas frequências de vibração, indicam que a

superfície metálica do catalisador apresenta-se distribuída heterogeneamente²⁰. As duas bandas observadas nas figuras 13 e 14 são características do CO adsorvido sobre Pd: uma banda estreita a 2078 cm^{-1} , vinculada ao CO linearmente adsorvido sobre 1 átomo de Pd, e uma ampla banda a menores frequências, entre 1996 e 1750 cm^{-1} , atribuídas ao CO multiplamente coordenado, vinculado a dois átomos de Pd²¹⁻²⁵.

A evacuação por 2 minutos a temperatura ambiente, a que é submetido o sistema, conduz há uma diminuição na intensidade de ambas bandas (figura 13). A redução mais significativa observada para o CO adsorvido linearmente, está coerente com o trabalho de Pitchon e col²⁴. Segundo estes autores esta variação nas intensidades das bandas, é um indício de que as espécies lineares estão adsorvidas sobre sítios de paládio de baixa coordenação. Também se observa para a banda a menores frequências, dois máximos de adsorção bem definidos a 1958 e 1908 cm^{-1} , os quais foram vinculados ao CO a diferentes estados de coordenação.

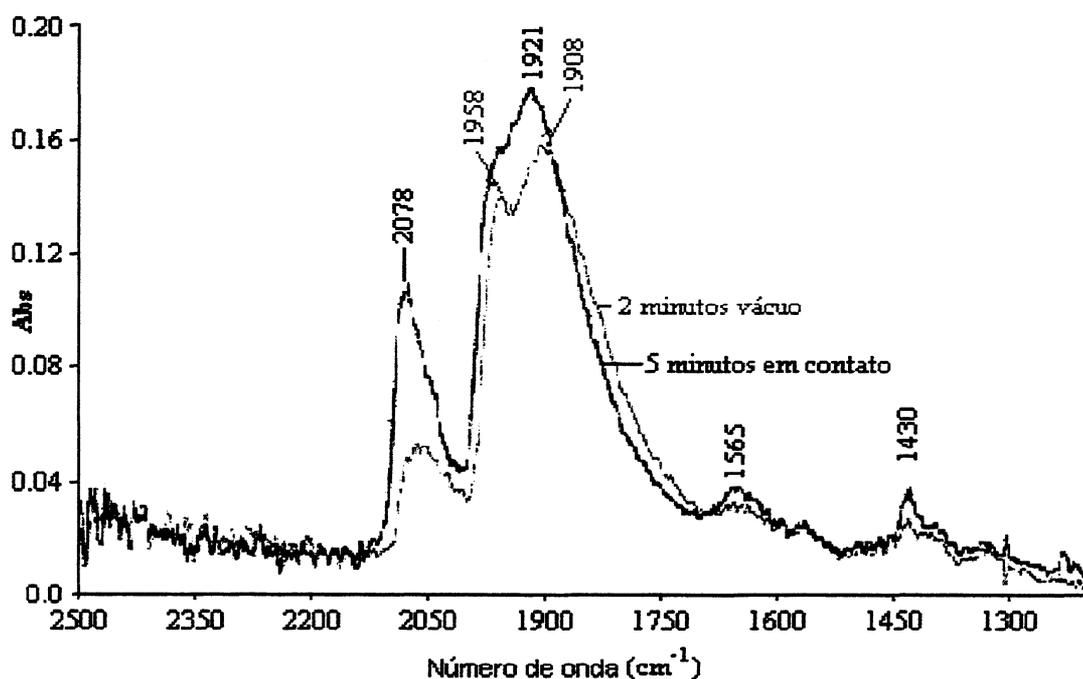


Figura 13- Espectros de CO adsorvido sobre o catalisador Pd_{Sint}, após 5 minutos de contato e 2 minutos de vácuo.

O catalisador Pd_{Sint} apresenta, em relação ao seu precursor (Pd), significativas variações nas intensidades de ambas bandas, a 2078 cm^{-1} e entre $1996 - 1750\text{ cm}^{-1}$ (figura 14).

Levando em conta que as maiores partículas favorecem a adsorção do CO em ponte, em desfavorecimento do CO linear, ambas variações: diminuição da banda referente ao CO linearmente adsorvido e aumento da banda referente ao multiplamente coordenado (tabela IV), estão coerentes com o aumento do tamanho das partículas de paládio observados por MET e Quimissorção de H₂, para o catalisador Pd_{Sint}.

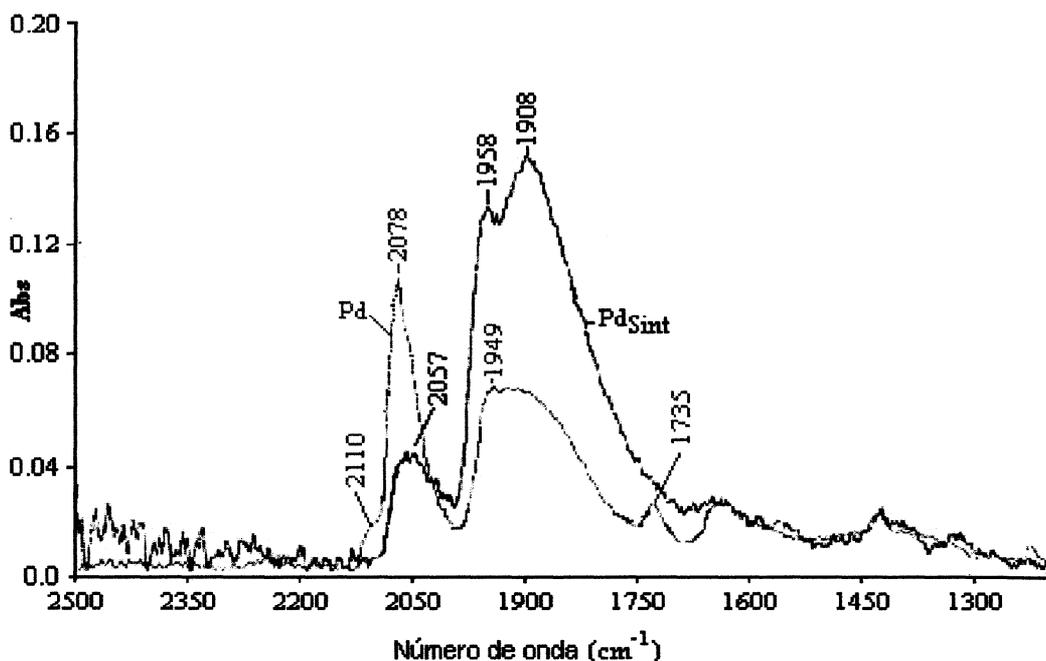


Figura 14- Espectros de CO adsorvido referente aos catalisadores Pd_{Sint} e Pd, obtidos logo após 5 minutos de contato e 2 minutos de vácuo.

Tabela IV- Dados obtidos por FTIR-CO: Relação entre o CO_L e CO_P e dispersão.

Catalisador	% Metal			Pd _s /Pd _T ^a	Pd _s /Pd _T ^b	Áreas das Bandas (cm ⁻¹)			
	Pd	W	Mo			CO _L	%	CO _P	%
Pd	0,87	-	-	0,66	0,68	4,24	0,33	8,63	0,67
Pd _{Sint}	0,87	-	-	0,40	0,43	3,16	0,1	26,16	0,90
Pd _{Sint} Mo	0,87	-	1,0	0,28	0,35	2,93	0,11	24,79	0,89
Pd _{Sint} W	0,87	0,66	-	0,24	0,28	2,54	0,12	19,4	0,88

a = valores obtidos por quimissorção de H₂

b = valores obtidos por IVTF-CO adsorvido, assumindo um coeficiente de extinção global de 8×10^{-17} cm²/mol. CO e uma estequiometria de adsorção : CO_L/Pd = 1 e CO_P/Pd = 0,5.

Para os sistemas bimetálicos, Pd_{Sint}Mo e Pd_{Sint}W, também se observa apenas as duas bandas características do CO adsorvido sobre paládio, porém em menor intensidade em relação ao catalisador Pd_{Sint} (figura 15), a partir do qual foram preparados.

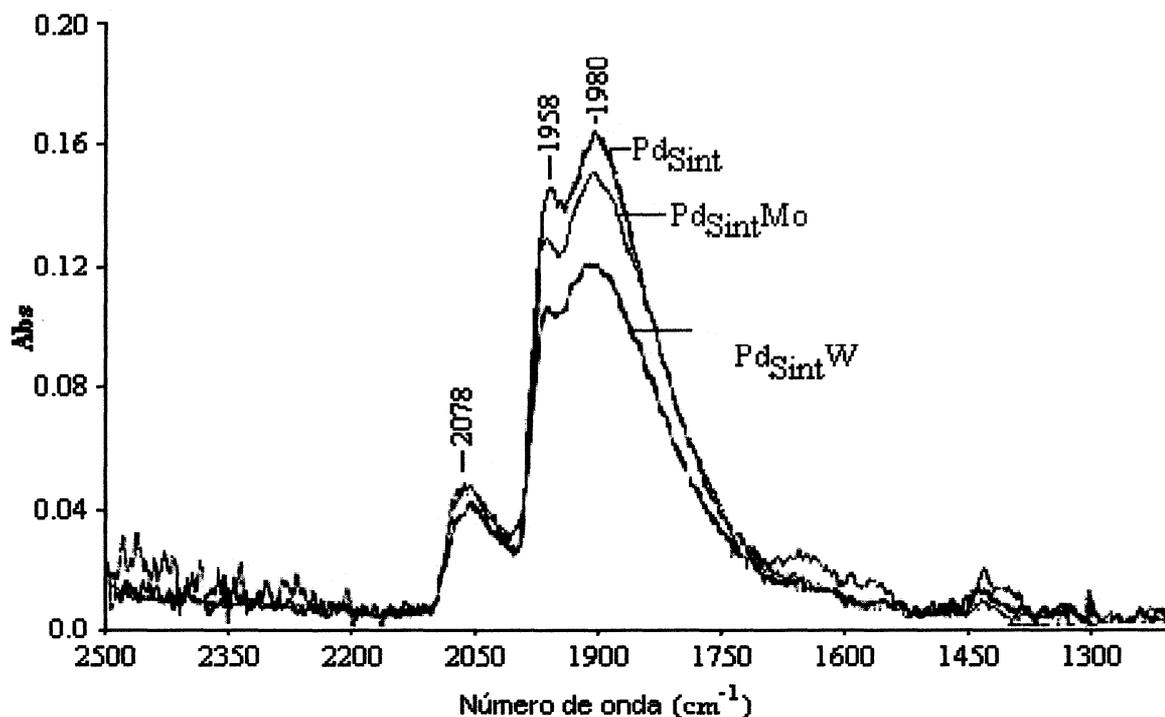


Figura 15- Espectros de CO adsorvido referentes aos catalisadores Pd_{Sint}, Pd_{Sint}Mo e Pd_{Sint}W, obtidos logo após 5 minutos de contato e 2 minutos de vácuo.

A inexistência de sinais de CO adsorvido a diferentes frequências de vibração, que as atribuídas ao CO adsorvido sobre o Pd, características de CO adsorvido sobre Mo ou W, foi atribuída às brandas condições experimentais (redução em fluxo de H₂ a 300 °C por um período de 30 minutos) a que foram submetidos ambos sistemas bimetálicos, antes de serem expostos à atmosfera de CO.

Com relação ao molibdênio (Mo) e ao tungstênio (W), a adsorção do CO é altamente dependente das condições experimentais do pré-tratamento (temperatura e atmosfera). Temperaturas superiores a 500 °C foram relatadas por Topsøe and Topsøe²⁶ como necessárias para obter, sobre Mo/Al₂O₃, bandas de CO absorvidas de significativa intensidade no infravermelho. Schmal e col.²⁷⁻²⁹ observaram, para um catalisador Mo/Al₂O₃, uma banda em 2191 cm⁻¹, que foi atribuída ao CO adsorvido sobre espécies de Mo parcialmente reduzidas.

Xin e col.³⁰ estudando um catalisador W/Al₂O₃, observaram bandas de CO adsorvidas sobre W somente quando o catalisador, com um teor metálico > 10% em peso de W, foi submetido a tratamentos de redução superiores a 600 °C. Acima desta temperatura, o catalisador apresentou 3 bandas de adsorção: 2198, 2176 e 2154 cm⁻¹. Baseando-se nos estudos de Zecchina e col.³¹ sobre Cr/SiO₂, os autores atribuíram estas bandas ao CO adsorvido sobre espécies de W parcialmente reduzidas. A banda em 2198 cm⁻¹ foi vinculada ao complexo W⁵⁺CO e as bandas em 2176 e 2154 cm⁻¹ a complexos W⁴⁺CO em diferentes estados de coordenação. Baseado neste estudo, os autores concluíram que os espectros de IR são fortemente dependentes da quantidade de tungstênio presente e da temperatura de redução.

A dificuldade de redução do tungstênio, principalmente quando suportado em alumina (W/Al₂O₃), em relação aos demais elementos de seu grupo (Mo e Cr), também foi observada por outros autores. Considerando os resultados obtidos por XPS, Biloen e Pott³² observaram que os catalisadores W/Al₂O₃ não puderam ser reduzidos empregando temperaturas 550 °C por um período de 2 horas.

As menores intensidades observadas para as bandas referentes aos sistemas bimetalícos, em relação ao catalisador precursor, indicam uma diminuição da capacidade de adsorção dos átomos de paládio superficiais, presentes em ambos sistemas bimetalícos. Diminuições estas, similares às obtidas por quimissorção de H₂. Atribuídas aos elementos Mo e W, mais precisamente a interações tipo Pd-Mo e Pd-W.

As variações mais significativas, observadas para as bandas referentes ao CO multiplamente coordenado (CO vinculado a mais de um átomo de Pd), sugerem que durante a incorporação dos segundos elementos (Mo e W), estes interagiram preferencialmente com as maiores partículas de Pd.

Capítulo 4.5

Espectroscopia Infravermelha de NO adsorvido

4.5- ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA DE NO ADSORVIDO – IVTF-NO

4.5.1- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O emprego do NO como molécula sonda deve-se principalmente as frequências de vibração da ligação $N\equiv O$, de elevada sensibilidade na região do IV e as variações de densidade eletrônica dos sítios de adsorção. Como o CO (Cap. 3.4), considera um mecanismo *doador-receptor* para explicar sua adsorção sobre os metais de transição, a qual produz um deslocamento das frequências de vibração, em relação a que possuem em fase gás (1875 cm^{-1}), devido a alterações nas forças de ligação $N\equiv O$.

Sobre paládio suportado, geralmente duas bandas de adsorção de NO, em 1760 e 1650 cm^{-1} , são observadas, atribuídas ao NO adsorvido linearmente e multiplamente coordenado, respectivamente.

Com relação ao molibdênio (Mo) e ao tungstênio (W), a adsorção do NO, como para o CO, também é altamente dependente das condições experimentais do pré-tratamento (temperatura, atmosfera e vácuo). Temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$ foram reportadas por Topsøe and Topsøe²⁶ como necessárias para obter por IV bandas de NO, absorvidas sobre Mo/ Al_2O_3 , de significativa intensidade. Schmal e col^{27,28} e Howe e Kazusaka³³ observaram duas bandas, em 1814 e 1711 cm^{-1} , que foram atribuídas ao NO adsorvido sobre espécies de Mo parcialmente reduzidas.

Xin e col³⁰, estudando um catalisador W/ Al_2O_3 , somente observaram bandas de NO adsorvidas sobre W quando o catalisador foi submetido a tratamentos de redução superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$. As duas bandas observadas, a 1777 e 1679 cm^{-1} , foram vinculadas a espécies nitrosil em complexos $W^{4+}(\text{NO}_2)$. Resultados similares foram reportados por Howe Kazusaka³³ para catalisadores tipo M/ Al_2O_3 (M = Cr, Mo e W).

4.5.2- PARTE EXPERIMENTAL

Os ensaios foram conduzidos no mesmo equipamento empregado para as medidas de IVTF-CO adsorvido (item 4.4). Após o ensaio de quimissorção de CO, a célula foi purgada com He e submetida à mesma seqüência, só que com o NO, ou seja:

- Redução em fluxo de H₂ a 300 °C por 30 minutos, resfriamento em fluxo de He até temperatura ambiente e vácuo por 30 minutos.
- Previamente à introdução NO se registra um espectro da superfície reduzida para ser empregado como referência.
- Contato das amostras com o NO a temperatura ambiente e uma pressão de 0.7 torr, que garante o recobrimento total da superfície metálica.
- Registro dos espectros depois de 5 minutos de contato.
- Vácuo por 2 minutos seguido de um novo registro de espectros.

As bandas correspondentes ao NO adsorvido foram obtidas subtraindo o espectro de referência dos espectros da amostras com NO.

Os gases utilizados (NO, H₂ e He) foram de alta pureza, com qualidade certificada (AGA).

4.5.3- RESULTADOS

As figuras 16 e 17 representam os espectros IVTF para o NO adsorvido. Em ambas figuras observam-se bandas características do NO adsorvido sobre Pd. Uma banda estreita a 1730 cm⁻¹, vinculada ao NO linearmente adsorvido e uma ampla banda a menores freqüências, entre 1650 e 1450 cm⁻¹, atribuídas ao NO multiplamente coordenado^{34,35}.

O catalisador Pd (figura 16), coerente com sua morfologia (elevada dispersão distribuída em pequenas partículas de Pd), apresenta dois sinais, para o NO adsorvido, bem definidos a 1732 e 1638 cm⁻¹. O catalisador Pd_{Sint} apresenta, em relação ao seu precursor, variações nas intensidades de ambos sinais (diminuição do sinal vinculado a forma linear e aumento do sinal vinculado a forma multiplamente coordenada) coerentes com seu maior tamanho médio de partículas de Pd, observado por Quimissorção de H₂ e MET. Quanto maior o tamanho das partículas de Pd, resultantes da aglomeração de diversos átomos isolados e pequenas partículas de Pd, mais favorável será sua superfície para a adsorção de NO na forma multiplamente coordenado.

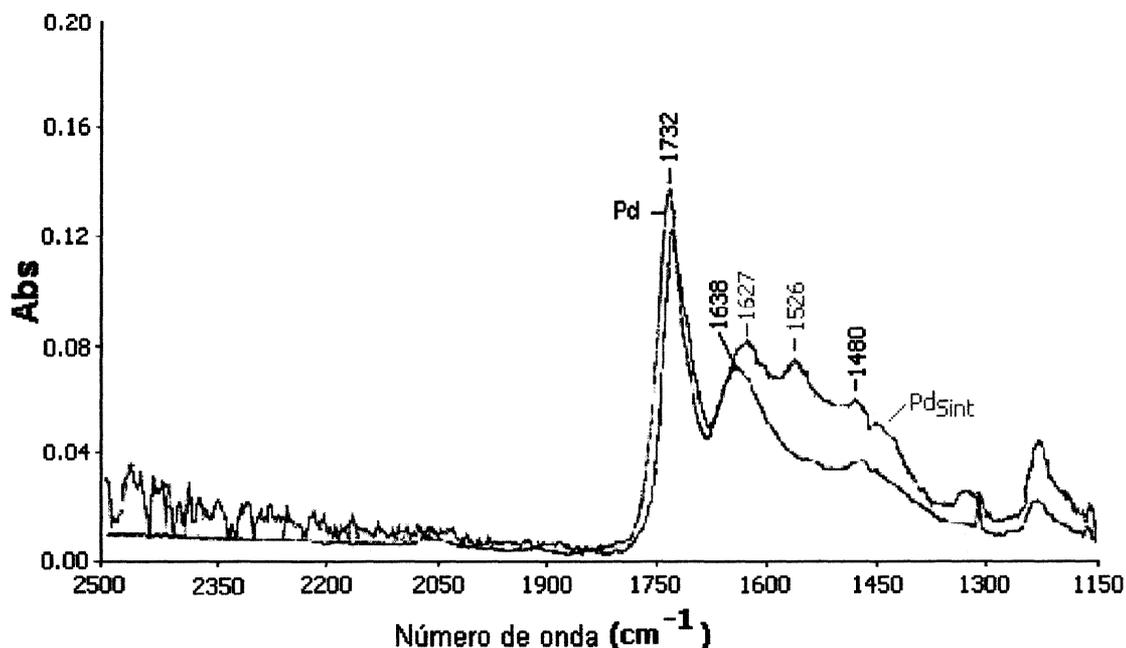


Figura 16- Espectros de NO adsorvido sobre os catalisadores Pd e Pd_{sint}, após 5 minutos de contato e 2 minutos de vácuo

O catalisador Pd_{sint} apresenta, para a banda vinculada ao NO multiplamente coordenado, dois máximos de adsorção bem definidos a 1627 e 1526 cm⁻¹. Este desdobramento do sinal também foi relatado por Hoost e col³⁶, os quais atribuíram as bandas observadas entre 1615 – 1600 cm⁻¹ e 1580 – 1572 cm⁻¹, ao NO coordenado a 2 e a 3 átomos de Pd, respectivamente.

Para os sistemas bimetalicos (figura 17), também observa-se apenas as bandas características do NO adsorvido sobre paládio, porém, em menor intensidade em relação ao precursor (catalisador Pd_{sint}).

A inexistência de sinais, à diferentes frequências de vibração do NO adsorvido sobre o Pd, mais precisamente a 1814 e 1711 cm⁻¹ (características de NO adsorvido sobre Mo)^{26-28,33} e, 1777 e 1679 cm⁻¹ (características de NO adsorvido sobre W)^{30,33}, foram atribuídas as brandas condições experimentais (redução em fluxo de H₂ a 300 °C por um período de 30 minutos), a que foram submetidos ambos sistemas bimetalicos antes de serem expostos à atmosfera de NO. Uma vez que, para ambos elementos a adsorção de moléculas sondas é altamente dependente das condições experimentais do pré-tratamento (temperatura e atmosfera) que antecede a adsorção.^{26-28, 30, 33} Temperaturas superiores a 500 e 600 °C

foram relatadas na literatura como necessárias para obter bandas de NO adsorvida sobre Mo^{28,35} e W^{29,33}, respectivamente, de significativa intensidade no infravermelho.

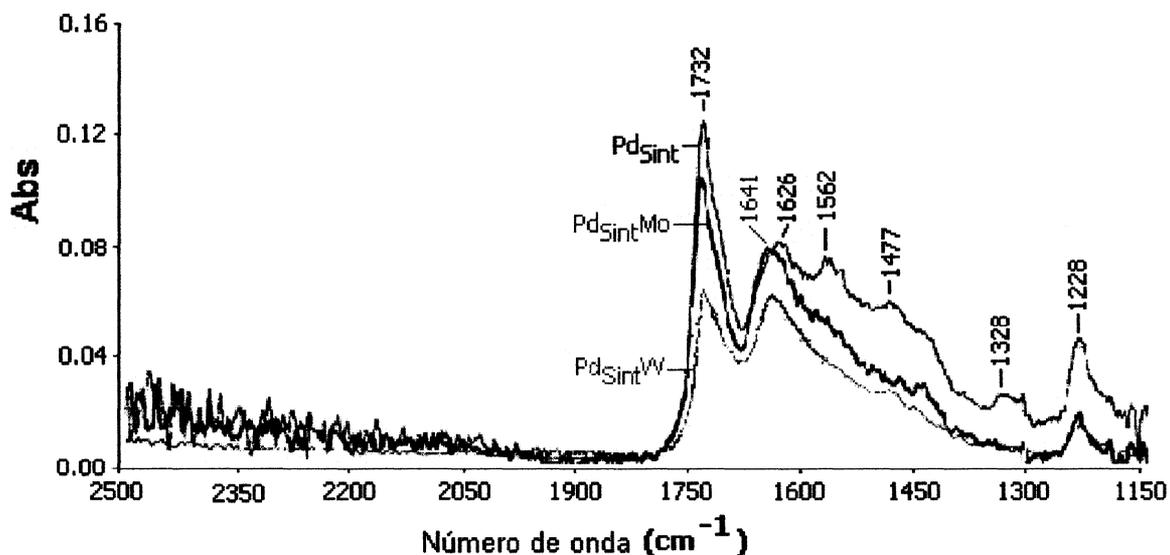


Figura 17- Espectros de NO adsorvido referentes aos catalisadores Pd_{Sint}, Pd_{Sint}Mo e Pd_{Sint}W, obtidos logo após 5 minutos de contato e 2 minutos de vácuo.

Dentro deste contexto, as bandas de NO adsorvido observado para os sistemas bimetálicos, foram vinculadas somente a átomos de Pd superficiais. O que nos permite afirmar, baseados na diminuição da intensidade dos espectros obtidos para os sistemas bimetálicos em relação ao precursor, a existência de contato Mo-Pd e W-Pd, onde os elementos Mo e W estão bloqueando parcialmente o acesso do NO aos átomos de Pd superficiais, impedindo a adsorção do NO nas formas linear e ponte, reforçando o resultado obtido para a adsorção do CO.

Capítulo 4.6

Redução a Temperatura Programada - RTP

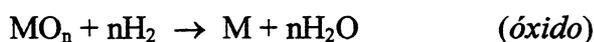
4.6- REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA - RTP

4.6.1- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A Redução a Temperatura Programada é uma técnica de elevada sensibilidade; amplamente utilizada na caracterização de óxidos metálicos e sais inorgânicos empregados em numerosos sistemas catalíticos, tanto suportados quanto não suportados. Como condição básica da técnica, é necessário que o catalisador esteja em condições de ser reduzido.

Basicamente, a técnica consiste em obter um perfil de redução (variação do consumo de hidrogênio em função da temperatura) das espécies presentes na superfície do catalisador, quando este é submetido a um aquecimento linear de temperatura ($\beta = k/\text{min}$), em presença de uma mistura redutora (H_2/He), que flui continuamente através do leito catalítico.

A reação química que ocorre durante o experimento de RTP pode ser representada por:



O perfil de RTP fornece informações qualitativas e quantitativas, a respeito das fases presentes na superfície do catalisador. As posições de cada sinal revelam informações sobre a natureza química e vizinhanças das espécies redutíveis presentes, enquanto que as áreas dos mesmos permitem quantificar, através da quantidade de H_2 consumido, a quantidade de metal que lhe deu origem³⁷.

Tradicionalmente, a técnica de RTP tem sido aplicada no estudo da influência dos materiais utilizados como suporte, dos diferentes pré-tratamentos e promotores, e da redutibilidade de um catalisador. Essa técnica é também utilizada para estudar processos de redução de fases dispersas de um metal nobre, decomposição de hidretos de metais, remoção de espécies superficiais e formação de óxidos mistos. Atualmente, uma das principais aplicações da técnica de RTP é a investigação de interações metal-suporte e interações entre metais, no caso de um sistema bimetálico. Considera-se que os picos de redução a altas temperaturas são indicativos de fortes interações metal – suporte.

Quanto aos sistemas bimetálicos, se o perfil de RTP resultante for similar à soma dos perfis correspondentes aos dos óxidos individuais, é um indicativo da inexistência ou um insignificante grau de interação entre as espécies. Ao contrário, se o perfil do RTP apresentar picos deslocados a maiores ou menores temperaturas, em relação ao apresentado pelos óxidos puros, evidenciando a influência de um componente na redutibilidade do outro, é um indicador da presença de interações (contato) entre ambos elementos.

Em resumo, a técnica de RTP tem sido empregada com o fim de:

- *Encontrar condições eficientes de redução;*
- *Identificar as fases precursoras suportadas e sua interação com o suporte;*
- *Caracterizar sistemas bimetálicos.*

4.6.2- PARTE EXPERIMENTAL

Os ensaios de RTP foram conduzidos em um reator de quartzo, localizado no interior de um forno vertical, operável até 550 °C, equipado com uma dupla camisa de resfriamento e conectado a um programador eletrônico de temperatura. A saída do reator encontra-se conectada em série a um detector de condutividade térmica (DCT).

O catalisador sob investigação, depois de acondicionado no reator e submetido a um tratamento de oxidação (1 hora a 450 °C em fluxo de ar sintético), é resfriado em fluxo de argônio a temperatura ambiente e, posteriormente, com N₂ líquido a temperaturas inferiores a cinquenta graus negativos (- 50 °C), evitando assim uma prévia redução da amostra (Pd), ao coloca-la em contato com a mistura redutora. Em seguida, o catalisador é exposto a uma mistura redutora (Ar+H₂ 5%), que difunde continuamente através do leito catalítico, enquanto a temperatura é aumentada constantemente mediante o emprego de um programa linear de temperatura {-50 a 550°C (Taxa de aquecimento $\beta = 1$ a 20 °C/min.)}. Um detector de condutividade térmica (DCT) mede o conteúdo de hidrogênio na corrente redutora, antes e depois da reação. A diferença na concentração de H₂ é registrada em função da temperatura - perfil de redução. Antes de passar no detector, a corrente que vem do reator passa por uma peneira molecular, onde é retirada da água formada durante a reação, evitando interferências no sistema de detecção (figura 18).

O gás redutor empregado foi uma mistura composta por 5% H₂ em Ar, purificada através de um filtro de MnO para eliminação de traços de O₂.

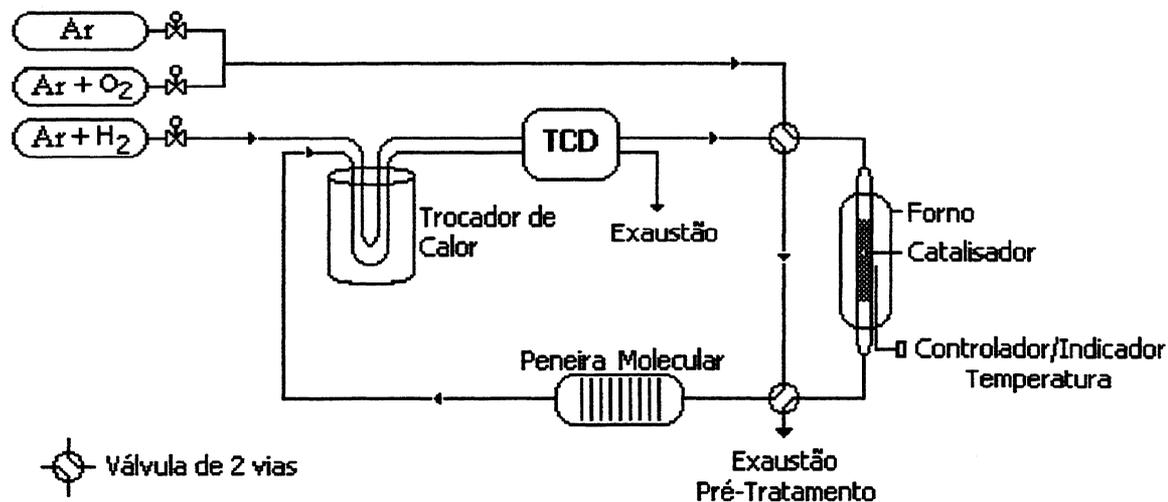


Figura 18- Fluxograma do Sistema empregado no ensaio de Redução a Temperatura Programada (RTP)

Condições Experimentais	}	• Massa de amostra:	75 mg
		• Vazão da mistura redutora:	20 mL / min
		• Faixa de temperatura:	-50 a 500 °C
		• Velocidade de aquecimento (β):	10 °C / min
		• Intensidade da corrente (DCT):	90 mA

4.6.3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todos os perfis de RTP obtidos, inclusive os referentes aos sistemas bimetálicos (figura 19), apresentam características semelhantes: um pico de consumo de H₂ entre -25 e 50 °C, correspondente a redução do óxido de paládio e a formação da fase β -hidreto (reações que ocorrem em conjunto nesta faixa de temperatura), seguido por sinais de dessorção de H₂, entre 50 e 100 °C, vinculados à decomposição da fase β -hidreto³⁷.

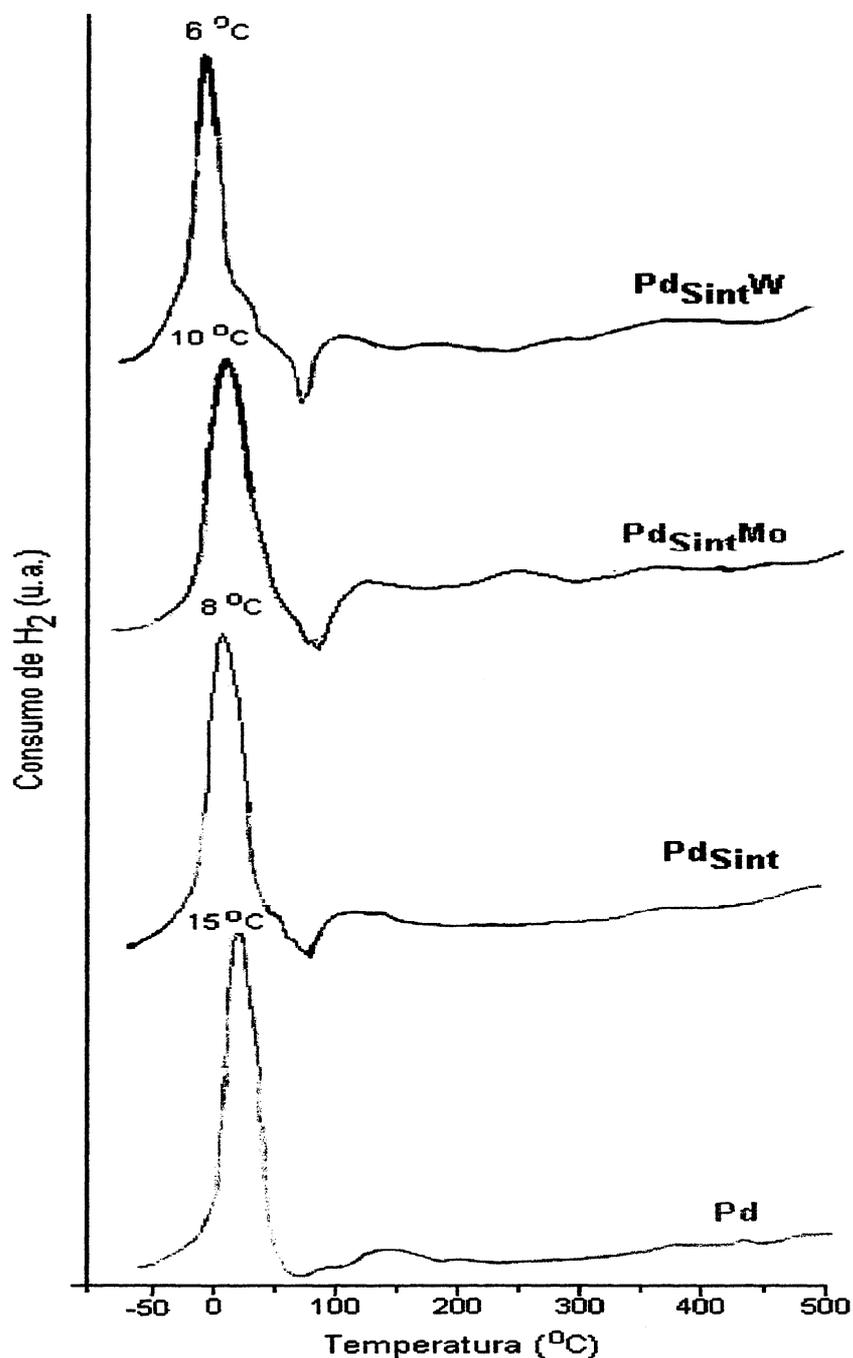


Figura 19- Perfis de RTP dos catalisadores Pd, Pd_{Sint}, Pd_{Sint}Mo e Pd_{Sint}W.

O catalisador Pd_{Sint} apresenta, para sinal de consumo de H₂, em relação ao seu precursor (Pd), uma tendência de deslocamento a menores temperaturas de seu máximo de redução (15 → 8 °C) e um alargamento do sinal; característicos de alterações na morfologia das partículas de paládio, mais precisamente no seu tamanho. O aumento no tamanho de

partícula para o catalisador Pd_{Sint}, em relação ao Pd, evidenciado nas outras técnicas (Cap. 4.2 a 4.5), é melhor visualizado na região do perfil do RTP atribuída a dessorção da fase β-hidreto (figura 20). Sendo a quantidade de H₂ quimissorvido para a formação da fase β-hidreto proporcional ao tamanho das partículas de Pd (Cap. 4.2), a maior depressão, ou seja, o maior sinal de dessorção de H₂, observado para o catalisador Pd_{Sint}, está vinculado a um aumento do tamanho médio de suas partículas de paládio.

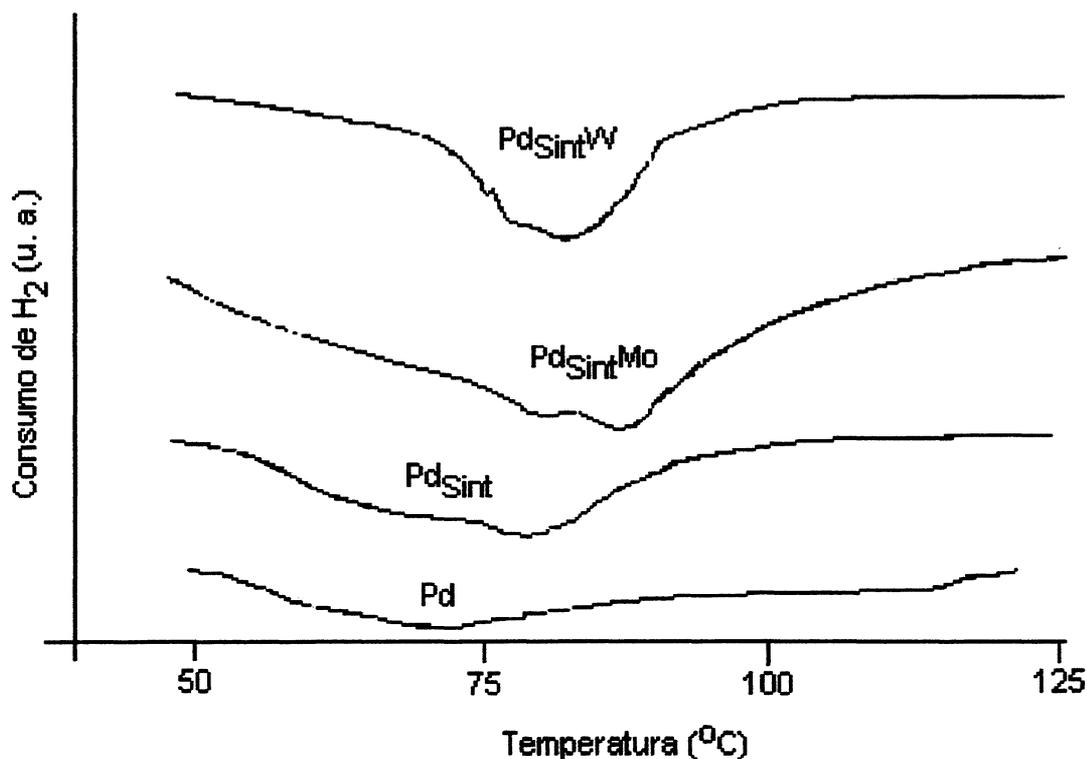


Figura 20- Perfis de RTP para a região de dessorção da fase β-hidreto

Para os sistemas bimetálicos, também se observa apenas o sinal de redução vinculado aos átomos de Pd (figura 19). De acordo com a literatura^{27-30, 38, 39, 42-47}, ambos elementos empregados como promotores (Mo e W) apresentam elevadas temperaturas de redução, especialmente quando encontram-se suportados. Temperaturas superiores a 550 °C foram reportados por Xin e col³⁰ como necessárias para a redução de tungstênio suportado em alumina (WO₃/Al₂O₃ – 11–23% de W). Thomas e col^{38,39}, estudando catalisadores WO₃/Al₂O₃ e MoO₃/Al₂O₃, observaram inicialmente, sinal de redução entre 627 e 927 °C. Com o aumento da concentração de Mo (> 4%), o perfil do TPR apresentou um novo sinal em ≈ 370 °C. Para o W, um novo sinal, na forma de ombro, só foi observado em ≈ 550 °C. O catalisador avaliado apresentava 29% de W.

Schmal e col²⁷⁻²⁹ observaram, para um catalisador $\text{Mo}_{(2-20\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$, dois sinais de redução para o Mo (450 e 927 °C), que tende a 3 com o aumento de sua concentração (8 → 20%). O sinal a menores temperaturas (≈ 450 °C) foi atribuído pelos autores à transição $\text{Mo}^{+6} \rightarrow \text{Mo}^{+4}$. Os autores também relataram que a adição de metais nobres (Pt^{29} e $\text{Pd}^{27,28}$) proporcionou alterações significativas no perfil dos TPRs obtidos. No catalisador $\text{Mo}_{(2\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$, o Pd proporcionou um deslocamento do primeiro sinal de redução do Mo, de ≈ 450 °C para ≈ 230 °C. Quando a Pt estava presente, no sistema bimetálico não foi observado consumo de hidrogênio para o primeiro sinal de redução do Mo; apenas um aumento significativo na intensidade do sinal de redução do metal nobre, vinculado a formação de espécies intermediárias de Mo parcialmente reduzidas, conhecidos como bronzes (H_xMoO_3). Os bronzes são formados mediante migração de hidrogênio radicalar (H), a partir dos átomos do metal nobre, até os átomos de Mo, por um processo denominado “*spillover*”^{40,41}. Ambas alterações foram atribuídas pelos autores a necessidade do contato entre átomos dos elementos Pd e Mo.

No caso do tungstênio, este tipo de alteração, principalmente em relação ao deslocamento do sinal de redução, só foi observado em presença de elevados teores de ambos elementos ($\text{Pd}_{(> 3,5\%)} \text{ e } \text{W}_{(> 12\%)}$)⁴², ou quando o suporte empregado foi o próprio WO_3 ⁴³. Mesmo assim, o grau de diminuição na temperatura, em que se manifestava este sinal, não foi tão significativo ($\approx 650 \rightarrow \approx 430$ °C), quanto o observado para os sistemas contendo Mo.

Dentro deste contexto, a inexistência de sinais de redução a temperaturas superiores a 350 °C, que estariam vinculados à redução $\text{M}^{+6} \rightarrow \text{M}^{+4}$ de átomos M em contato com o Pd (M = Mo e W), especialmente para o sistema contendo Mo (o Mo é o que apresenta, entre os dois elementos estudados, as menores temperaturas de redução, além de se encontrar em maior concentração - 1%), foi vinculada a uma série de fatores:

- baixos teores dos elementos Mo e W, 1,00 e 0,66%, respectivamente;
- alguma contribuição do agente precursor $[\text{M}(\text{CO})_6]$ empregado. O fato de partir de um precursor onde os elementos encontram-se no estado metálico, poderia estar interferindo no teor das espécies M^{+6} formadas durante o tratamento oxidativo a que

foram submetidos ambos catalisadores antes da redução, e desta forma no sinal referente à redução $M^{+6} \rightarrow M^{+4}$, única possível de ser visualizada empregando este equipamento, onde a temperatura máxima é na ordem dos 550 °C.

- a formação de bronzes de Mo (H_xMoO_3) e W (H_xWO_3).

4.7- CONCLUSÕES PARCIAIS

A utilização dos precursores acetilacetonato de paládio e dos organometálicos hexacarbonila de molibdênio $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ e de tungstênio $[\text{W}(\text{CO})_6]$, conduziu a formação de catalisadores monometálicos de Pd, contendo um teor metálico entre 0,54 e 0,87%, e catalisadores bimetálicos Pd-Mo e Pd-W, com teores de Mo e W de 1,00 e 0,66%, respectivamente.

Os resultados de caracterização indicam que um tratamento em fluxo de H_2 a altas temperaturas ($\cong 550\text{ }^\circ\text{C}$) conduz a uma diminuição significativa da fração de paládio exposto ($0,65 \rightarrow 0,40$), conseqüência do aumento de suas partículas ($1,7 \rightarrow 2,8$), mediante sobreposição de camadas de paládio.

A diminuição nas capacidades de adsorção de H_2 , CO e NO, observadas para os catalisadores bimetálicos $\text{Pd}_{\text{Sint}}\text{Mo}$ e $\text{Pd}_{\text{Sint}}\text{W}$, em relação ao seu precursor Pd_{Sint} , indicam a existência de interações (contato) entre os átomos de Mo ou W com os átomos de Pd superficiais.

4.8- BIBLIOGRAFIA

1. Wanke, S.E.; Dougharty, N.A., *J. Catal.*, 24, 367, 1972.
2. Takahashi, N.; Mori, T.; Miyamoto, A.; Hottori, T.; Murakami, Y.; *Appl. Catal.*, 38, 301, 1988.
3. Benson, J.; Boudart, M., *J. Catal.*, 4, 704, 1965.
4. Konopny, L.; Juan, A.; Damiani, D.; *Appl. Catal. B.*, 15, 115, 1998.
5. Gigola, C.E.; Sandoval, V.H., *Appl. Catal.*, 148, 81, 1996.
6. Da Silva, M.P.; Viera, R.M.; Schmal, M., *Appl. Catal.*, 190, 177, 2000.
7. Juan, A.; Damiani, D.; *Catal. Today.*, 15, 169, 1992.
8. Juan, A.; Damiani, D.; *J. Catal.*, 137, 77, 1992.
9. Volpe, M., Tesis Doctoral en Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur – UNS, Bahía Blanca, Argentina, 1991.
10. Neyerts, C., Tesis Doctoral en Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur – UNS, Bahía Blanca, Argentina, 2002.
11. Peclercq, G.; El Gharbi, A.; Gengembre, L.; Romero, T.; Leclercq, L.; Pietrzyk, S., *J. Catal.*, 148, 550, 1994.
12. Benson, J.; Hwang, H.; Boudart, M., *J. Catal.*, 39, 146, 1973.
13. Aben, P., *J. Catal.*, 10, 224, 1968.
14. Konopny, L., Tesis Doctoral en Química, Universidad Nacional del Sur - Bahía Blanca - Argentina, 1996
15. Anderson, J. and Pratt, K., *Introduction to characterization and testing of catalysts*, p. 55, 1985.
16. Pisanu, A., Tesis Doctoral en Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur – UNS, Bahía Blanca, Argentina, 1997.
17. Eischens, R.P.; Pliskin, W.A.; Francis, S.A., *J. Chem. Phys.*, 22, 1786, 1954.
18. Blyholder, G. and Allen, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 3158, 1969.
19. Sica, A. and Bodnariuk, P., VI Jornadas Argentinas de Catálisis, Córdoba, Argentina, 1987.
20. Hsiao, E.C. and Falconer, J.L., *J. Catal.*, 132, 145, 1991.
21. Gaspar, A.B. e Dieguez, L.C., *Anais Assoc. Brás. Quím.*, 46(2), 54, 1997.
22. Bonzon-Verduraz, F.; Tessier, D. and Rakai, A., *J. Catal.* 127, 457, 1991.
23. Hoffmann, F., *Surf. Scienc. Reports*, 3, 107, 1983.
24. Hoffmann, F.; Ortega, A. and Bradshaw, A., *Surf. Sci.* 119, 79, 1982.

25. Pitchon, V.; Primet, M. and Praliand, H., *Appl. Catal.* 62, 317, 1990.
26. Topsøe, N.Y. and Topsøe, H., *J. Catal.*, 75, 354, 1982.
27. Schmal, M.; Noronha, F.B.; Baldanza, M.A.S., *J. Catal.*, 188, 270, 1999.
28. Schmal, M.; Baldanza, M.A.S. and Nannice, M. A., *J. Catal.*, 185, 138, 1999.
29. Schmal, M.; da Silva, M.A.P. and Vieira, R. A M., *Appl. Catal.*, 190, 177, 2000.
30. Xin, Q.; Yan, Y.; Jiang, S.; Guo, X., *J. Catal.*, 131, 234, 1991.
31. Zecchina, A.; Garrone, E.; Ghiotti, G.; Coluccia, S., *J. Phys. Chem.*, 79, 972, 1975.
32. Violen, P. And Pott, G. T., *J. Catal.*, 30, 169, 1973.
33. Howe, R. F. and Kasusaka, A., *J. Catal.* 63, 447, 1980.
34. Alber, M. R., *J. Catal.*, 95, 62, 2000.
35. Almusaiter, K. and Chuang, S. C., *J. Catal.* 180, 161, 1998.
36. Hoost, T.E.; Otto, K. and Laframboise, K. A., *J. Catal.* 55, 303, 1995.
37. Hurst, N.W.; Gentry, S.J.; Jones, A.; McNicol, B.D., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 24(2), 233, 1982.
38. Thomas, R.; van Oers, E. M.; de Beer, V. H. J.; Medema, J. and Moulijn, J. A., *J. Catal.* 76, 241, 1982.
39. Thomas, R.; van Oers, E. M.; de Beer, V. H. J. and Moulijn, J. A., *J. Catal.* 84, 275, 1983.
40. Kim, J.G.; Shyu, J. Z. and Regalbuto, J. R., *J. Catalysis*, 139, 153, 1993.
41. Sermon, .A. and Bond, G.C., *Catalysis Rev.* 8, 211, 1973.
42. Zhang, R.; Schwarz, J. A.; Datye, A. and Baltrus, J. P., *J. Catal.*, 138, 55, 1992..
43. Maire, G.; Bigey, C. and Hilaire, L., *J. Cata.*, 184, 406, 1999.
44. Benson, J. E.; Kohn, H. W. and Boudart, M., *J. Catal.*, 5, 307, 1966.
45. Vaudagna, S. R.; Comelli, R. A. and Figoli, N. S., *Appl. Catal. A: General*, 164, 265, 1997.
46. de Vries, J. E.; Yao, H. C.; Baird, R. J. and Gandhi, H. S., *J. Catal.*, 84, 8, 1983.
47. López Agudo, A.; Cruz Reyes, J.; Avalos-Borja, M. and López Cordero, R., *Appl. Catal. A: General*, 120, 147, 1994.

Capítulo 5
Ensaaios Catalíticos

Capítulo 5.1
Decomposição do NO

5.1- DECOMPOSIÇÃO DE NO

5.1.1- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O óxido de nitrogênio é um gás incolor, termodinamicamente instável ($\Delta G_f^\circ = -20,72$ kcal/mol e $\Delta S^\circ = 50,35$ cal/mol), que se decompõe em N_2 e O_2 a altas temperaturas. Sua decomposição é desfavorecida por uma elevada energia de ativação (83,4 kcal/mol)¹. Portanto, o emprego de um catalisador é necessário para a redução desta energia de ativação e assim facilitar sua decomposição.

O NO é capaz de sofrer uma série de reações redox, incluindo sua oxidação a NO_2 e redução a N_2O ou mesmo a N_2 . As reações mais simples, são aquelas que envolvem a remoção (oxidação) ou adição (redução) de um elétron ao orbital π^* da molécula de NO ($d(N-O) = 1,15$ Å). Como resultado da remoção de um elétron do orbital π^* , o cátion NO^+ ($d(N-O) = 1,06$ Å) é gerado e a ligação N-O é fortalecida.

Ao contrário, a adição de um elétron no orbital π^* , leva a formação do ânion NO^- ($d(N-O) = 1,26$ Å), enfraquecendo a ligação N-O.² Este fenômeno favorece a ruptura da molécula de NO e justifica o porquê dos metais com disponibilidade eletrônica serem considerados pela literatura, como os sítios ativos para a decomposição de NO sobre óxidos metálicos e metais nobres.

Sob esta perspectiva, a atividade catalítica para decomposição do NO é proporcional a disponibilidade eletrônica, estando a perda de atividade, vinculada a oxidação dos sítios ativos da superfície do catalisador. No estado oxidado, os óxidos metálicos e metais nobres encontram-se totalmente desativados para tal reação.

O estado de oxidação de um metal é uma propriedade vinculada as condições experimentais empregadas (temperatura e atmosfera). Em condições ambientais (oxidante), os metais encontram-se oxidados (óxidos), em suas formas mais estáveis, e não no estado reduzido. Quando no estado reduzido (espécie instável), os metais apresentam uma tendência natural a oxidar-se, buscando alcançar uma forma mais estável.

Dentro deste contexto, o oxigênio (resultante da decomposição do NO e/ou presente como componente da corrente de exaustão), conhecido por seu elevado poder oxidante, apresenta-se como principal agente limitador na performance catalítica dos catalisadores metálicos, suportados ou não, para a reação de decomposição de NO. O oxigênio atua competindo com as moléculas de NO pelos sítios ativos do catalisador, transformando-os em espécies estáveis (óxidos), inativas para dita reação. Sua dessorção da superfície dos

catalisadores, é uma propriedade fortemente dependente da temperatura. Em geral, abaixo dos 600 °C a dessorção é dificultada.

Esta influência do O₂ sobre a decomposição de NO, foi evidenciada por Shelef e col.³ e Boudart e col.^{4,5} para catalisadores de Pt suportado. Em relação aos metais nobres, os cálculos teóricos conduzidos por Broden e col.⁶ revelaram que a dissociação de NO é mais fácil sobre superfícies de Rh, Ir ou Ru do que sobre Pt.

Shelef e col.⁷⁻¹¹, também avaliaram o emprego de diferentes óxidos (CrO₃, Fe₂O₃, NiO, CuO, MgO) como catalisadores para reação de decomposição de NO a N₂ e N₂O. Os resultados obtidos, revelaram um forte efeito inibidor do oxigênio em todos os casos, sugerindo, que a atividade catalítica dos óxidos é uma propriedade relacionada com a força das ligações metal-oxigênio em sua rede estrutural. Resultados similares foram reportados por Winter e col.¹² para mais de 40 óxidos diferentes não suportados.

O emprego de um elemento promotor foi sugerido como forma de minimizar o efeito inibidor do O₂. Hamada e col.¹³ observaram que adicionando prata ao óxido de cobalto, tanto a atividade quanto a resistência ao efeito inibidor do O₂ apresentavam melhoras significativas, as quais foram atribuídas pelos autores a menor afinidade ao oxigênio pela prata.

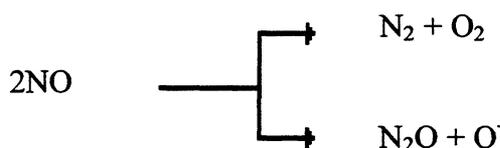
Em um estudo pioneiro, Iwamoto et al.^{14,15} demonstraram o potencial oferecido por diferentes materiais zeolíticos, empregados como suporte em um catalisador de Cu, para a reação de decomposição de NO. Seu catalisador Cu-zeólita Y, apresentou uma baixa, porém constante, atividade em função do tempo para a reação de decomposição de NO, não observada em outros óxidos básicos ou metais nobres suportados. As diferentes atividades, observadas entre os catalisadores CuY e CuO-SiO₂, foram atribuídas pelos autores as distintas estabilidades térmicas do oxigênio adsorvido sobre a superfície destes catalisadores. Sobre a superfície CuO-SiO₂, o oxigênio adsorvido pode existir, com uma significativa estabilidade, a altas temperaturas (> 600 °C). Temperatura esta, superior as observadas nos materiais zeolíticos. Valyon e col.¹⁶ observaram, por dessorção a temperatura programada, para um catalisador Cu-Y dois picos de dessorção de O₂, a 90 e 550 °C. Ao mudar o suporte para ZSM-5, os autores observaram 4 picos de dessorção de oxigênio (120, 220, 410 e 530 °C). Resultado este, coerente com a ordem de atividade

apresentada pelo Cu, suportado em diferentes materiais zeolíticos, para a reação de decomposição de NO: ZSM-5 >> NaY \approx Mordenita >> Faujasite (NaY natural)¹⁷.

Comparando as zeólitas com outros suportes, Iwamoto e col.¹⁸ concluíram que a quantidade de NO adsorvido sobre o Cu-zeólita é muito maior que sobre Cu/Al₂O₃ e Cu/SiO₂-Al₂O₃.

Mecanismo Reacional

Levando em conta os resultados experimentais obtidos para a decomposição de NO, sobre diferentes fases ativas (óxidos, metais nobres, suportados ou não), a literatura^{4, 19} apresenta um mecanismo geral para tal reação, que indica a existência de dois caminhos reacionais básicos:



os quais encontram-se divididos em etapas elementares diferentes. Como primeira etapa reacional, tem-se a adsorção de NO sobre os sítios ativos, com sua subsequente dissociação, *in situ*, a átomos de nitrogênio e oxigênio. Na etapa seguinte, ocorre a dessorção dos possíveis produtos da reação, N₂, O₂ e N₂O.

- $\text{NO} \rightleftharpoons \text{NO}_{\text{ads}}$
- $\text{NO}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}}$
- $2 \text{N}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_2$
- $2 \text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{O}_2$
- $\text{NO}_{\text{ads}} + \text{N}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$

Sendo a etapa limitante desta reação a dessorção do O₂, para metais de transição na forma reduzida.

Com relação à eliminação do NO de correntes de exaustão, sua decomposição catalítica direta a N₂ e O₂ apresenta-se como a solução mais atrativa no controle de suas emissões, pois elimina a necessidade do uso de agentes redutores. A adição de agentes

redutores como CO, hidrocarbonetos, H₂ ou amônia, podem levar a produção de uma série de poluentes secundários, tais como: hidrocarbonetos oxigenados, CO, CO₂, NH₃, etc.... Estes possíveis poluentes secundários, exceto a formação de N₂O, são completamente eliminados no caso da decomposição catalítica direta do NO.

5.1.2- PARTE EXPERIMENTAL

Para o ensaio de decomposição do NO, dois sistemas diferentes de detecção foram utilizados: Cromatografia Gasosa-DCT e IVTF.

a) Para a detecção com CG-DCT, os ensaios catalíticos para a reação de decomposição de NO foram conduzidos em fluxo, em um reator tubular (d.i. 0,6 mm) de vidro pirex, acondicionado no interior de um forno elétrico com controle eletrônico da temperatura. A reação de decomposição de NO foi estudada em função do tempo, a 450, 480 e 500 °C, usando uma mistura contendo \approx 400 ppm de NO em He. A vazão da mistura reacional empregada foi de \approx 75 mL/min. Os três ensaios foram realizados em série sobre a mesma amostra (0.3 gramas). Previamente a reação, os catalisadores foram reduzidos *in situ* em H₂, por 50 minutos, nas mesmas temperaturas de reação.

Os efluentes do reator foram analisados por cromatografia gasosa, com detector de condutividade elétrica (DCT). Os produtos da reação foram separados, empregando duas colunas tipo Porapak Q. Uma (1/8 x 6 m) operando a -10 °C para a separação de NO, N₂ e O₂ e outra (1/8 x 2.4 m) operando a 60 °C para o N₂O.

Os catalisadores também foram avaliados, em primeiro instante, em função das temperaturas de redução e de reação, independentemente.

A influência da temperatura de redução foi avaliada, submetendo todos os catalisadores as mesmas condições experimentais de reação (480 °C). Previamente aos ensaios, os catalisadores foram submetidos a distintas temperaturas de redução (450, 480 e 500 °C), mantendo as demais condições constantes {atmosfera de H₂, tempo de contato (50 min) e de purga em He (2 min)}. Para o estudo da influência da temperatura de reação, utilizaram-se as temperaturas reacionais de 450, 480 e 500 °C. Previamente aos ensaios, todos os catalisadores foram submetidos às mesmas condições de redução (480 °C em fluxo de H₂ por 50 minutos).

b) Um equipamento de IVTF (marca Bomem), acoplada a uma célula de gás de multireflexões (7 metros de trajetória ótica e 2100 mL de volume interno) e conectado diretamente ao reator, permitiu a análise dos efluentes do reator através das bandas de estiramento ν (NO), entre 1955 – 1790 cm^{-1} e ν (N₂O), entre 2268 – 2162 cm^{-1} . A reação de decomposição de NO foi estudada, em função do tempo, somente a 450 °C, usando uma mistura contendo \approx 500 ppm de NO em He. A vazão da mistura empregada foi de 80 mL/min e uma massa de catalisador de 0,3 gramas. Previamente a reação, os catalisadores foram reduzidos em H₂, por 50 minutos, na mesma temperatura de reação.

Detalhes do modelamento matemático da célula de gás e da calibração do sistema encontram-se descritos nos anexos I e II, respectivamente.

5.1.3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Atividade catalítica da decomposição do NO detectada por GC-DCT

Influência das Temperaturas de Redução e Reação sobre a Decomposição do NO

Os catalisadores foram avaliados para a decomposição do NO, em função da temperatura de redução aplicada durante o pré-tratamento. Posteriormente, o catalisador foi avaliado em função da temperatura de reação. O catalisador empregado para estes dois ensaios iniciais foi o Pd_{Sint}Mo.

As evoluções das conversões de NO com tempo, para os ensaios da influência das temperaturas de redução e de reação para o catalisador Pd_{Sint}Mo, estão apresentadas nas figuras 21a e 21b, respectivamente.

Independentemente do ensaio realizado, todos apresentam a mesma tendência: uma decomposição de NO inicial total, seguida por acentuada perda de atividade. A desativação total só foi observada para o ensaio da influência da temperatura de redução (figura 21a), provavelmente, devido a baixa temperatura de reação empregada (400 °C). Os diferentes tempos em que esta foi alcançada, são coerentes com a evolução das temperaturas de redução (500 > 480 > 450 °C). No entanto, as diferenças mais significativas foram observadas para a atividade inicial, onde a conversão de NO é total.

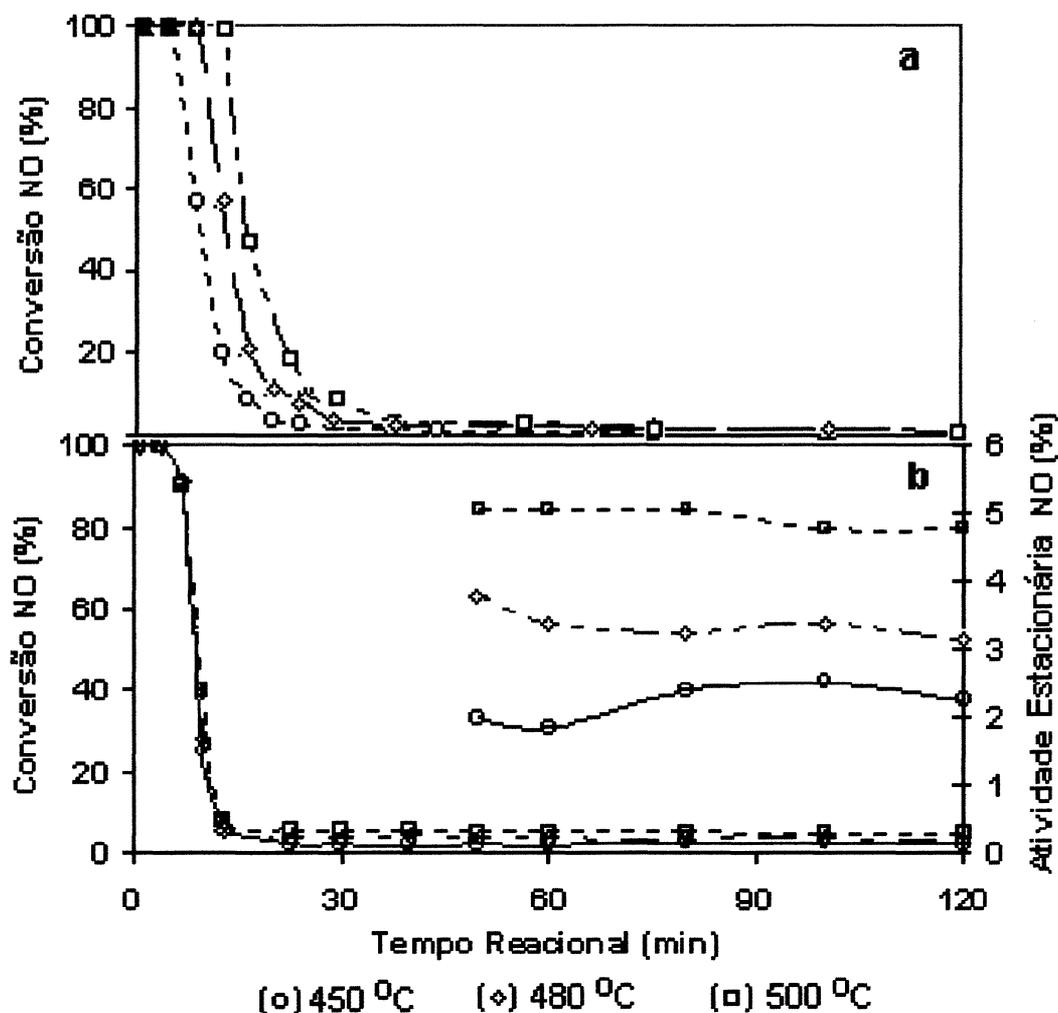


Figura 21- (a) Influência da temperatura de redução: redução a 450, 480 e 500 °C por 45 minutos, seguido de reação a 400 °C. (b) Influência da temperatura de reação: reação a 450, 480 e 500 °C, previamente a cada temperatura de reação o catalisador foi submetido a um tratamento de H₂ a 480 °C por 45 minutos. Catalisador Pd_{Sint}Mo; massa = 300 mg; mistura ≈ 400 ppm NO / He; vazão ≈ 75 mL/min.

Na etapa inicial, o tempo com conversão total varia proporcionalmente com as temperaturas de redução estudadas. Esse resultado é coerente com a literatura¹², que considera a disponibilidade eletrônica dos metais (estado reduzido), como fator determinante na decomposição de NO sobre óxidos metálicos. A faixa de temperatura de redução estudada, coincide com a primeira das três regiões de redução observadas para o Mo²⁰⁻²⁴, que se traduz em uma maior atividade para reação de decomposição do NO. Coerentes com esta justificativa, estão os mesmos valores de atividade inicial obtidos para

o ensaio da influência da temperatura de reação (figura 21b). Neste ensaio, emprega-se a mesma temperatura de redução para as três temperaturas de reação estudadas.

Provavelmente, se as regiões de redução (RTP) dos elementos ativos presentes fossem inferiores a faixa de temperatura empregada ($< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$), como por exemplo o Pd, que se encontra totalmente reduzido a temperaturas inferiores a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, não seriam observadas variações significativas nos valores de atividade inicial.

Ao contrário do primeiro ensaio, os valores obtidos para influência da temperatura de reação, apresentam atividade residual (região estacionária), a qual aumenta com as temperaturas de reação estudadas (figura 21b).

Dentro deste contexto, os resultados obtidos para as atividades total e residual sugerem que:

- *O tempo de atividade inicial com 100% de conversão é uma propriedade vinculada a temperatura de redução a que foi submetido o catalisador;*
- *A atividade no estado estacionário é uma propriedade vinculada a temperatura de reação.*

Baseando-se nos resultados obtidos a diferentes temperaturas de redução e de reação, os demais ensaios foram realizados empregando diferentes temperaturas de redução, seguidos de reação na mesma temperatura. As temperaturas estudadas ($450, 480$ e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) foram escolhidas por apresentarem valores de atividades residuais constantes e bem definidas.

Resultados de Atividade e Formação de N_2O e O_2 como produto da reação para os ensaios conduzidos em temperaturas de redução e reação iguais.

Os catalisadores foram avaliados cataliticamente para a reação de decomposição de NO, analisando a evolução da atividade e formação de N_2O e O_2 , como produtos da reação. A seletividade para N_2 e N_2O foi avaliada em função da formação de N_2O como produto da reação.

Catalisador Pd_{Sint}

O catalisador Pd_{Sint} , apresenta um comportamento para conversão de NO em função do tempo, semelhante para as três temperaturas estudadas (figura 22a).

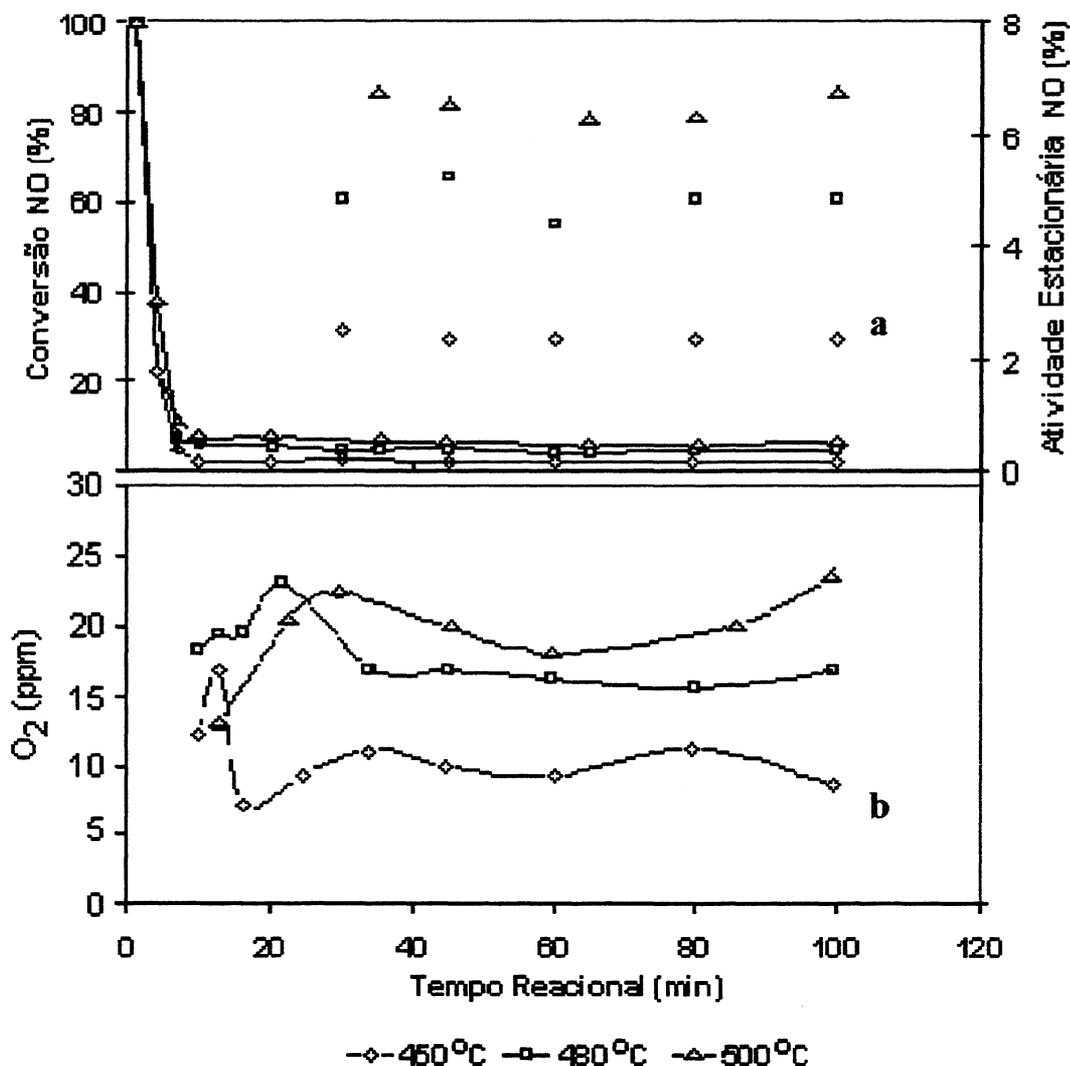


Figura 22- Evolução da atividade (a) e formação de O₂ (b) em função do tempo. Catalisador Pd_{Sint} submetido a três condições distintas de temperatura de redução e reação: 450, 480 e 500 °C.

As diferenças mais significativas são observadas nos valores de atividade na fase estacionária, as quais variam proporcionalmente com a temperatura de reação empregada (500 > 480 > 450 °C). Para os três ensaios observa-se formação de oxigênio como produto da reação (figura 22b). O aparecimento do O₂, coincide com o início da região com atividade estacionária. Após oscilar aleatoriamente nos primeiros pontos, a produção de O₂ apresenta uma região de produção estacionária, a partir dos 35 minutos reacionais. A evolução de seus teores em função da temperatura (500 > 480 > 450 °C), está em coincidência com a tendência apresentada para os valores de atividade residual. O catalisador não apresentou formação de N₂O como produto da reação.

Catalisador Pd_{Sint}W

O catalisador Pd_{Sint}W, apresenta um comportamento quantitativo, para os valores de decomposição de NO em função do tempo, similar aos valores obtidos para o catalisador Pd_{Sint} (figura 23a).

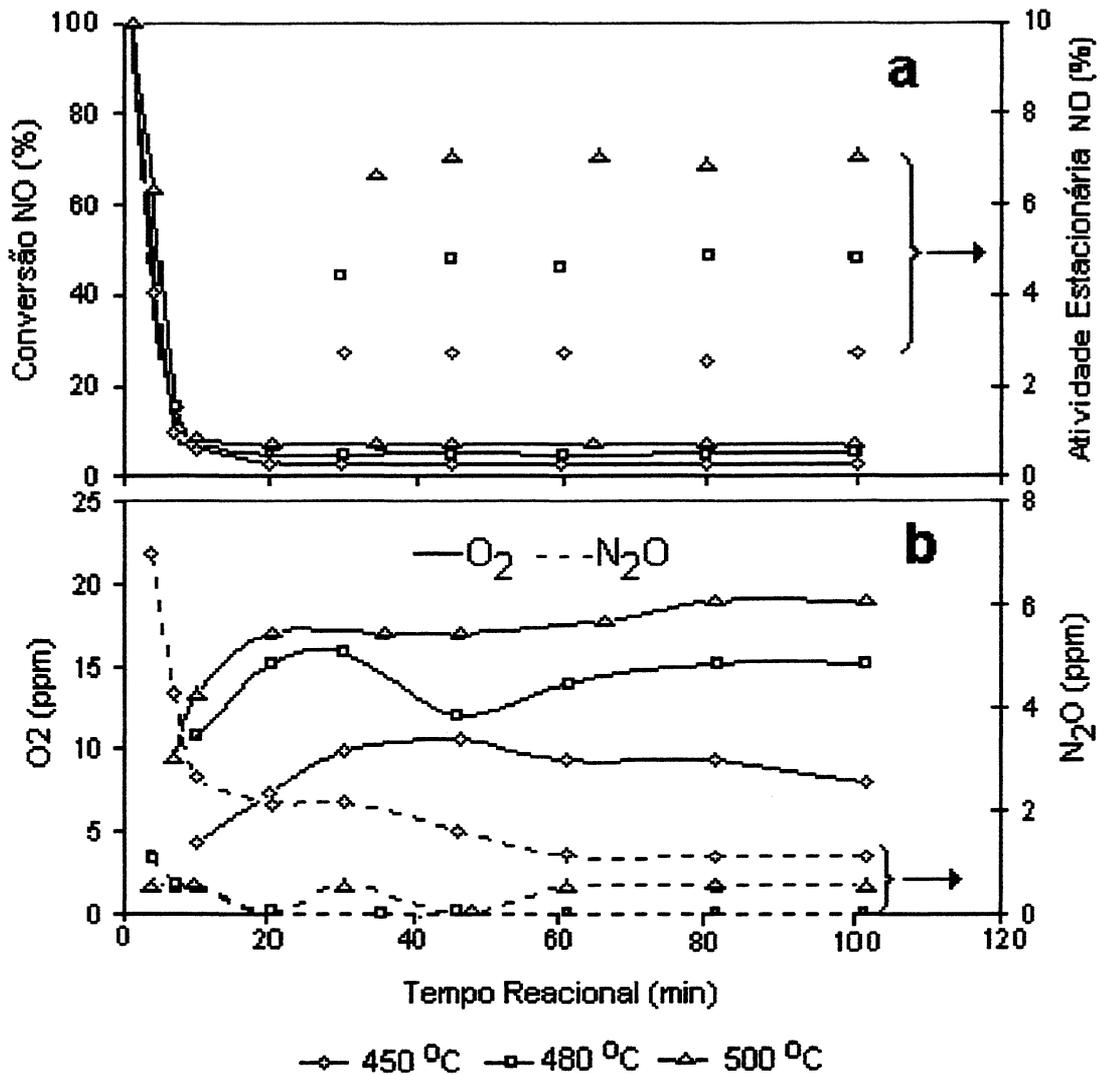


Figura 23- Evolução da atividade (a) e formação de O₂ e N₂O (b) em função do tempo. Catalisador Pd_{Sint}W submetido a distintas temperaturas de redução e reação: 450, 480 e 500 °C.

Do ponto de vista qualitativo, o catalisador Pd_{Sint}W difere do seu precursor. O catalisador bimetálico, além do O₂, apresenta a formação de N₂O como produto da reação de decomposição de NO. Em relação aos valores obtidos para O₂, estes apresentam um comportamento similar ao Pd_{Sint}. Em relação ao N₂O (figura 23b), sua formação coincide com a perda de atividade (4 minutos). Apresentando uma evolução inversamente

proporcional a temperatura de reação empregada. A 500 °C, observa-se formação de N₂O apenas nos 10 minutos iniciais.

Catalisador Pd_{Sint}Mo

O catalisador Pd_{Sint}Mo apresenta um comportamento catalítico para a decomposição de NO diferente dos demais catalisadores de sua família (figuras 22 e 23), tanto em termos de atividade quanto em seletividade. Na figura 21 estão representados os valores para a temperatura de redução de 480 °C, colocados novamente na figura 24 abaixo, para comparação com outras temperaturas de redução.

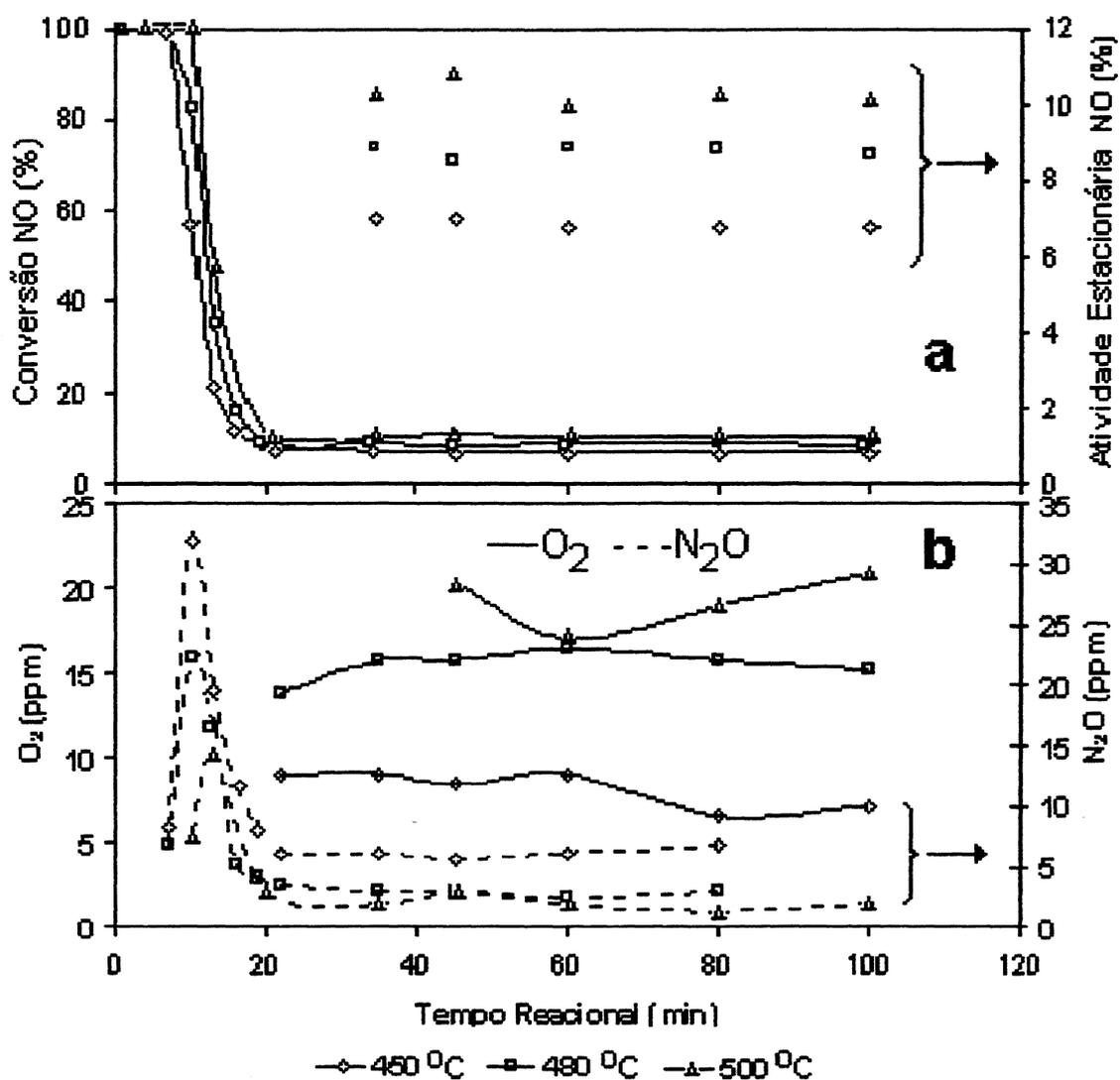


Figura 24- Evolução da atividade (a) e formação de O₂ e N₂O (b) em função do tempo. Catalisador Pd_{Sint}Mo submetido a três condições distintas de temperatura de redução e reação: 450, 480 e 500 °C.

Em relação à atividade, este catalisador apresenta um tempo de conversão total de NO, significativamente superior aos demais catalisadores, aumentando em função da temperatura de redução empregada. Também apresenta melhores valores de atividade para a região estacionária (figura 24a). Como nos ensaios anteriores (figuras 22b e 23b), a formação de O₂ está em concordância com a tendência apresentada para os valores de atividade estacionária (500 > 480 > 450 °C).

Em relação ao N₂O (figura 24b), o início de sua formação como produto da reação, coincide com o último ponto com conversão total de NO. Por exemplo, para o ensaio redução – reação 500 °C, o N₂O é detectado em 10 minutos reacionais (figura 24a). Após um máximo de produção, no ponto seguinte ao de sua detecção, a formação de N₂O varia proporcionalmente com a perda de atividade, até chegar a uma região de produção estacionária, a partir dos 20 minutos reacionais. Este ponto coincide com o início das regiões de atividade estacionária e formação de O₂, os quais também apresentam um comportamento estacionário. Nessa região a concentração máxima de N₂O encontrada é de aproximadamente 5 ppm.

Catalisador Pd*

Os resultados de atividade para decomposição de NO, e formação de N₂O e O₂ como produtos da reação obtidos para o catalisador Pd*, encontram-se apresentados na figura 25.

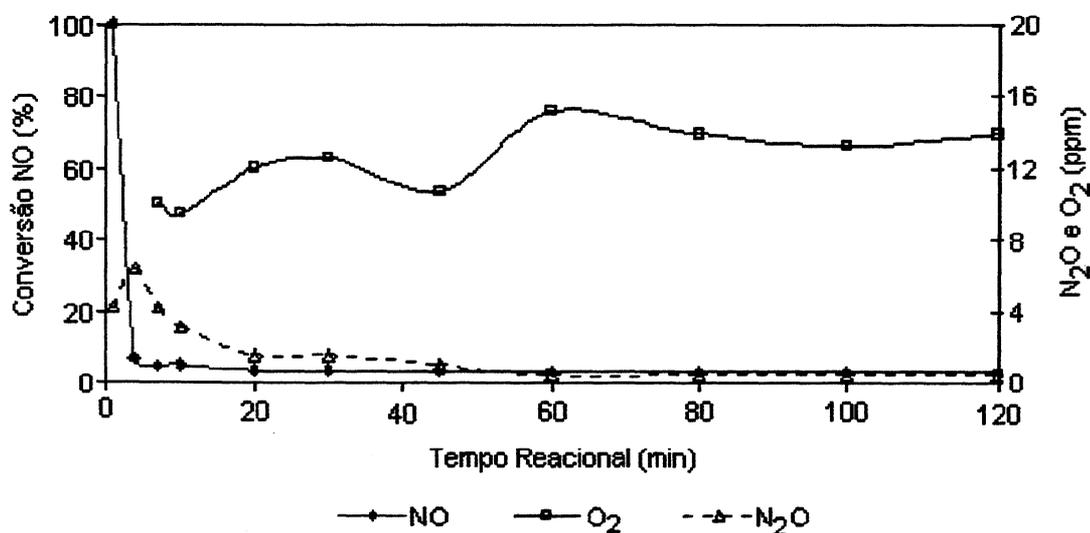


Figura 25- Evolução da atividade para decomposição de NO e formação de O₂ e N₂O em função do tempo para o catalisador Pd*_(0,54%). Temperaturas de redução e reação: 480 °C; Mistura ≈ 400 ppm NO/He a 75 mL/min..

O catalisador Pd* (figura 25), apresenta um comportamento de atividade similar ao catalisador Pd_{Sint}: um tempo de conversão total de 1 minuto, seguida por uma drástica perda de atividade. Apresentando uma atividade estacionária de $\approx 4\%$. Com relação à seletividade, este catalisador apresenta formação de N₂O, não observada para o catalisador Pd_{Sint} (figura 22).

Catalisador Pd*Mo

Os resultados de atividade para decomposição de NO, e formação de N₂O e O₂ como produtos da reação obtidos para o catalisador Pd*Mo, encontram-se apresentados na figura 26.

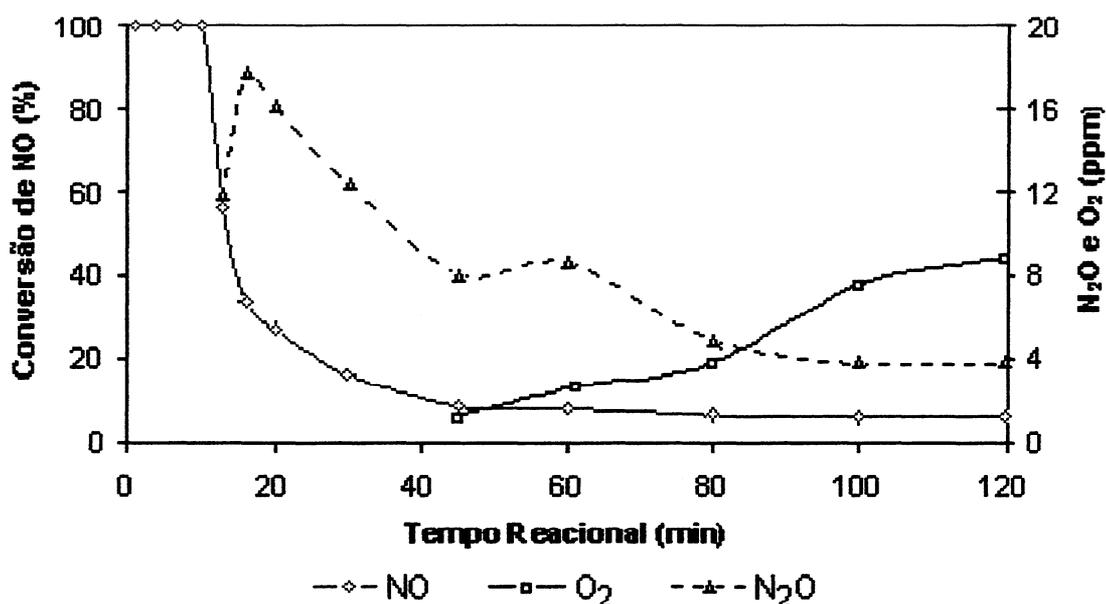


Figura 26- Evolução da atividade para decomposição de NO e formação de O₂ e N₂O em função do tempo para o catalisador Pd* Mo. Temperaturas de redução e reação: 480 °C; Mistura ≈ 400 ppm NO/He a 75 mL/min..

O catalisador bimetálico Pd*Mo, apresenta um comportamento catalítico distinto ao apresentado por seu precursor (Pd*), porém similar ao observado para o catalisador Pd_{Sint}Mo (figura 22). O catalisador Pd*Mo apresenta um tempo com conversão total, aproximadamente 10 vezes superior ao observado para o seu precursor. A partir dos 10 minutos reacionais, o catalisador apresenta uma perda suave de atividade, até atingir uma atividade estacionária com $\approx 6\%$ de conversão, acima dos 100 minutos reacionais. A formação de N₂O como produto da reação, ocorre de maneira semelhante aos ensaios

anteriores, sendo detectado uma leitura anterior ao início da desativação, porém em maior quantidade do que seu precursor (Pd*).

A formação de oxigênio ocorre acima dos 40 minutos reacionais, região onde o valor de conversão esta próxima ao correspondente à atividade residual. Sua concentração, aumenta gradativamente com o tempo, até alcançar para o final do experimento uma aparente estabilidade.

Catalisador Mo

O catalisador de Mo/ γ -Al₂O₃, com um teor de molibdênio de 0,71% foi fornecido por Tonetto³⁰, para ensaio comparativo de medida de atividade para a decomposição de NO.

Os resultados de atividade para decomposição de NO, formação de N₂O e O₂ como produtos da reação, obtidos para o catalisador Mo, encontram-se apresentados na figura 27.

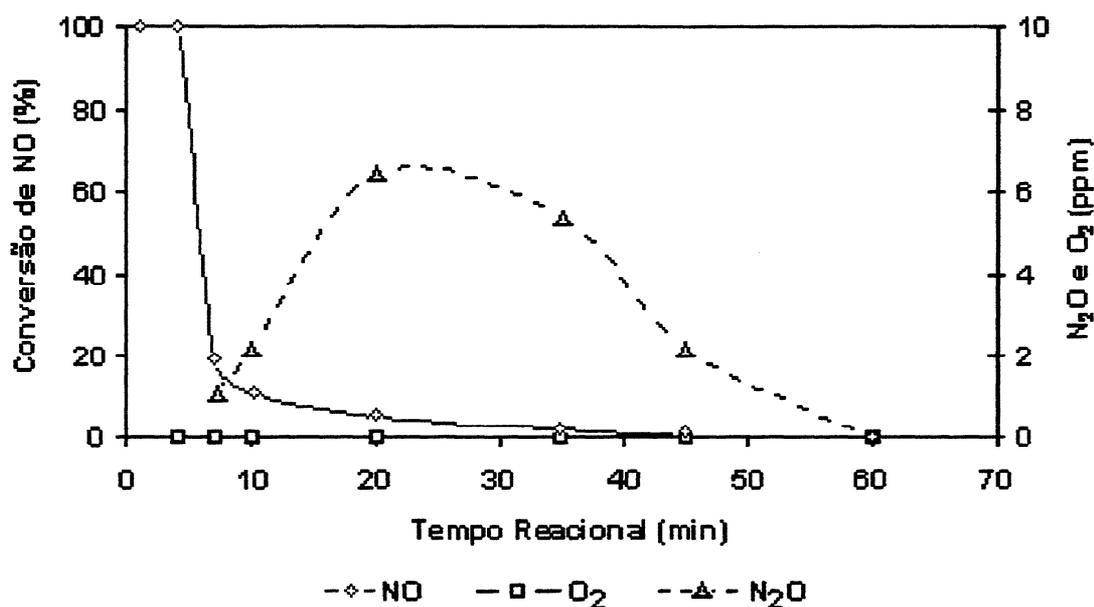


Figura 27- Evolução da atividade para decomposição de NO e formação de O₂ e N₂O em função do tempo para o catalisador Mo. Condições: massa =300 mg; Temperaturas de redução e reação: 480 °C; Mistura ≈ 400 ppm NO/He a 75 mL/min..

O catalisador Mo apresenta um elevado tempo de conversão total, 4 vezes maior em relação aos catalisadores monometálicos de paládio (figuras 22a e 25). No entanto, não apresenta uma região com atividade estacionária, nem formação de O₂ como produto da reação de decomposição de NO.

Em relação ao N_2O , este se comporta de maneira distinta aos demais ensaios. Sua formação se manifesta (7 minutos), quando o catalisador já se encontra em um estado de desativação bem avançado ($\approx 20\%$), e a partir deste ponto, evolui inversamente com a perda de atividade até os 20 minutos reacionais. Deste ponto em diante, começa a diminuir sua concentração, até encontrar-se totalmente desativado em 60 minutos reacionais.

Influência dos Agregados de Mo e W

Para uma melhor visualização dos possíveis efeitos promotores dos agregados de Mo e W, os resultados de atividade e formação de N_2O e O_2 como produtos da reação, para a o ensaio a $480\text{ }^\circ\text{C}$, foram agrupados por família de catalisadores (figuras 28 e 29). As famílias, se diferenciam em relação ao teor de paládio ($Pd = 0,87$ e $Pd^* = 0,54\%$).

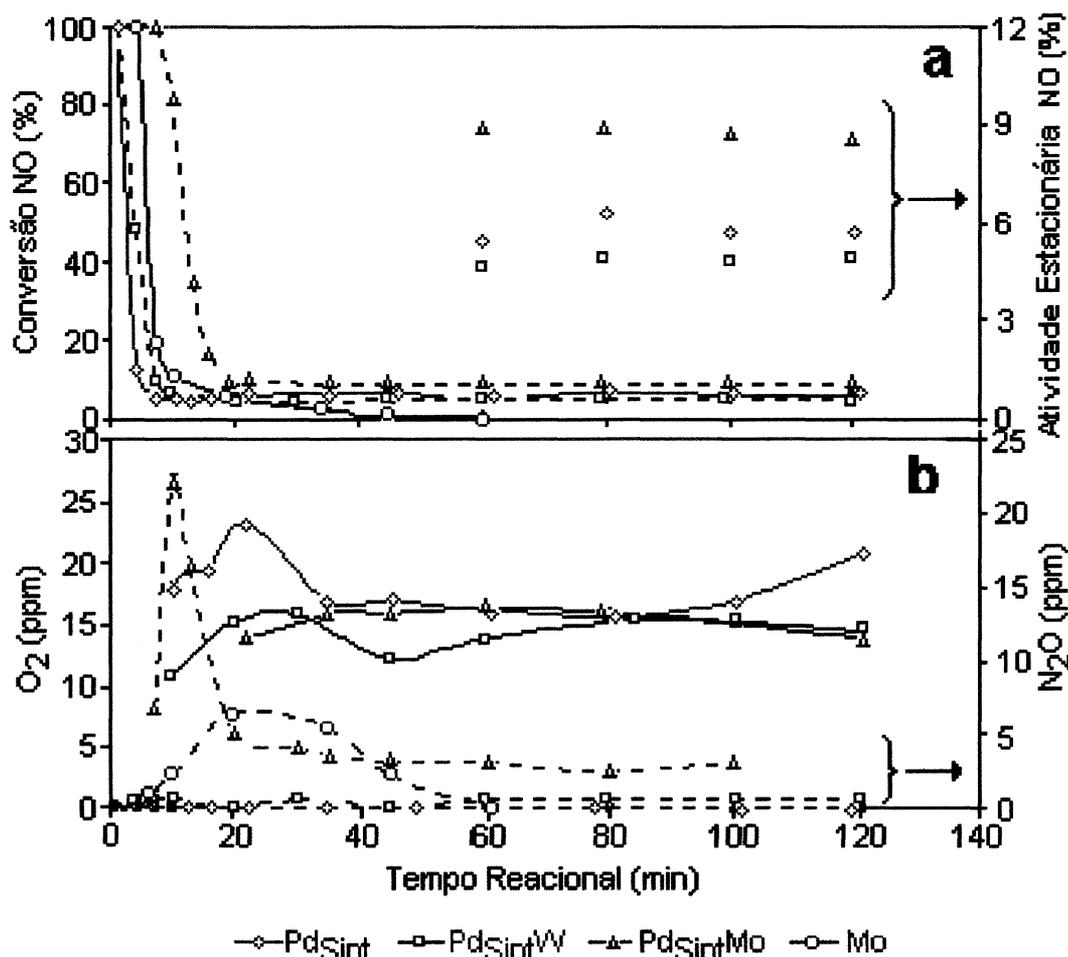


Figura 28- Evolução da atividade (a) e formação de N_2O e O_2 (b) para os catalisadores da Família Pd_{Sint} (0,87%) na reação de decomposição de NO a $480\text{ }^\circ\text{C}$.

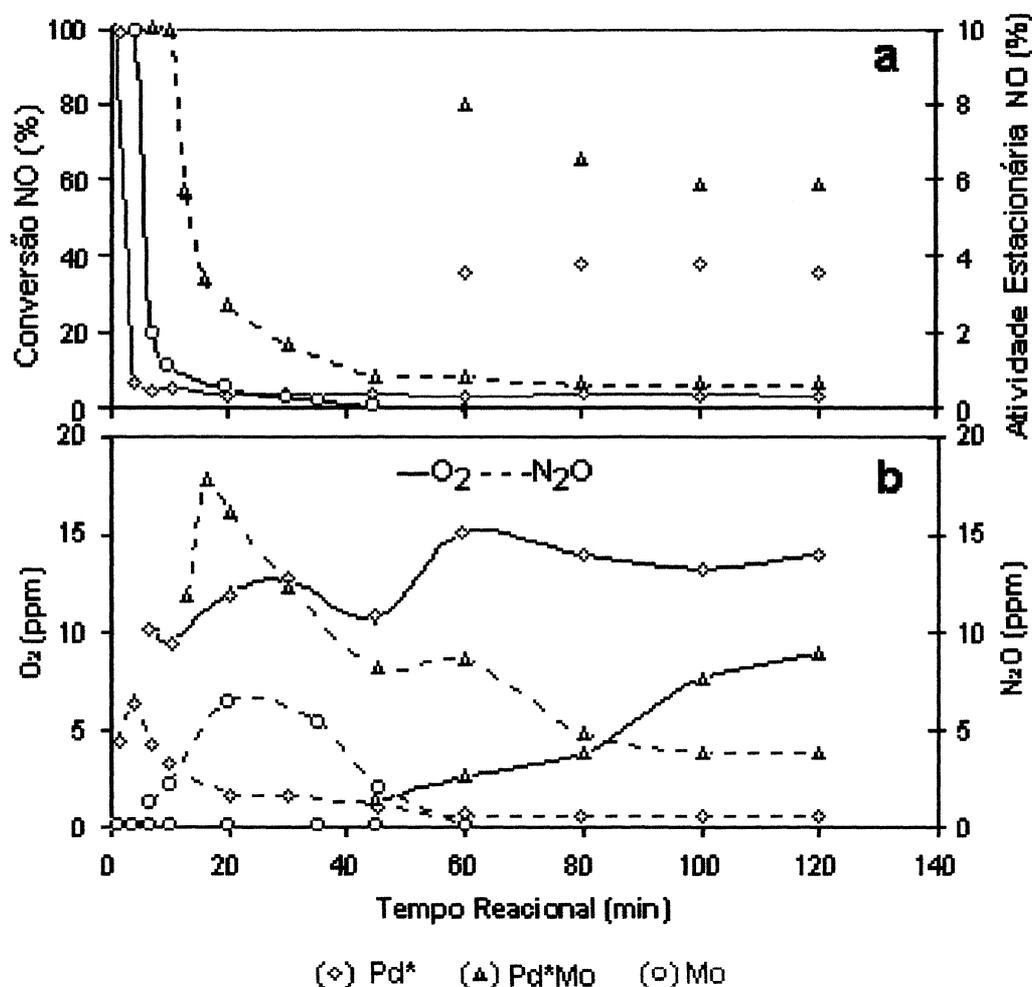


Figura 29- Evolução da atividade (a) e formação de N₂O e O₂ (b) para os catalisadores da Família Pd* (0,54%) na reação de decomposição de NO a red-rç 480 °C.

De acordo com as figura 28a e 29a, os catalisadores bimetálicos Pd_{Sint}-Mo/γ-Al₂O₃, apresentaram os melhores resultados de atividade. Entre os monometálicos, o catalisador Mo/γ-Al₂O₃ apresentou atividade inicial superior aos catalisadores Pd/γ-Al₂O₃. A ausência de O₂ como produto de reação, observada inicialmente para os catalisadores contendo paládio e principalmente para o catalisador Mo/γ-Al₂O₃, sugerem que a perda de atividade com o tempo, deve-se à retenção de oxigênio pela superfície ativa do catalisador. O oxigênio resultante da decomposição do NO, atua competindo com as moléculas de NO pelos sítios ativos do catalisador (Pd⁰ e Mo^(6-x) (x=6-1)), formando espécies estáveis (PdO e MoO₃), inativas para tal reação. Após os 40 minutos reacionais, o catalisador monometálico Mo/γ-Al₂O₃, encontra-se totalmente desativado. Ao contrário deste, os catalisadores Pd_{Sint}-Mo/γ-Al₂O₃ e Pd_{Sint}/γ-Al₂O₃ apresentam um valor de atividade residual (Pd_{Sint}-Mo > Pd_{Sint}-) significativo e constante.

Apesar da ausência de atividade residual e formação de O₂, observadas para o catalisador Mo/ γ -Al₂O₃, os catalisadores bimetálicos (Pd_{Sint}-Mo e Pd*-Mo/ γ -Al₂O₃) apresentam maiores valores de atividade residual que seus respectivos precursores, sugerindo que o Mo, quando em contato com o paládio, apresenta um efeito promotor sobre este elemento para tal reação. Em concordância com este efeito promotor, estão os maiores valores para o tempo com conversão total, apresentado por estes mesmos sistemas bimetálicos, superior ao tempo apresentado para os catalisadores monometálicos de Pd e Mo somados.

Contrário ao observado para o molibdênio, o sistema bimetálico contendo tungstênio (Pd_{Sint}W), não apresenta nenhum tipo de efeito promotor sobre o Pd na faixa de temperatura estudada. O sistema Pd_{Sint}W apresentou N₂O como produto da reação (figura 29b).

A similaridade dos resultados do catalisador Pd_{Sint}-W, aos de seu precursor (figura 29a), sugerem que este elemento não está participando da reação. Provavelmente, isso deve-se às baixas temperaturas empregadas durante o pré-tratamento, pois para os metais de transição do grupo 6 da tabela periódica, a redutibilidade *versus* temperatura varia na seguinte ordem: Cr > Mo > W.²⁵ As temperaturas necessárias para reduzir o W, são superiores as recomendadas para o Mo, e encontram-se acima da faixa de temperatura estudada (ver resultados RTP – Cap. 4.6)²³⁻²⁹. Temperaturas superiores a 550 °C foram relatados por Xin e col.²⁶ como necessárias para a redução de tungstênio suportado em alumina.

Outra possibilidade que pode estar contribuindo para o melhor desempenho observado para o Mo, em relação ao W, nos sistemas bimetálicos, são as diferenças existentes entre as interações do molibdênio e do tungstênio com os átomos de Pd. O Mo com o Pd, por encontrarem-se no mesmo período da tabela periódica, podem apresentar uma melhor sobreposição dos ambos orbitais 4d, em relação aos orbitais 5d do W. Assim, esta melhor interação entre os dois metais, poderia estar promovendo transferência eletrônica do Mo → Pd, favorecendo a redução do Pd e conseqüentemente aumentando sua atividade catalítica.

Deve-se também salientar que todos catalisadores apresentaram reprodutibilidade dos resultados após novas reativações. Propriedade esta, não observada por Tonetto³⁰ para seus catalisadores preparados a partir de precursores inorgânicos de Mo.

Resultados Cinéticos

Afim de avaliar melhor o comportamento destes catalisadores, as energias de ativação aparente (E_{at}) para a reação de decomposição de NO, foram calculadas, a partir de gráficos de Arrhenius (figura 30); os pontos experimentais foram obtidos a partir dos valores de atividade residual.

Os valores de energia de ativação aparente (E_{at}), obtidos para os diferentes catalisadores, a partir de gráficos de Arrhenius, encontram-se descritos na tabela V.

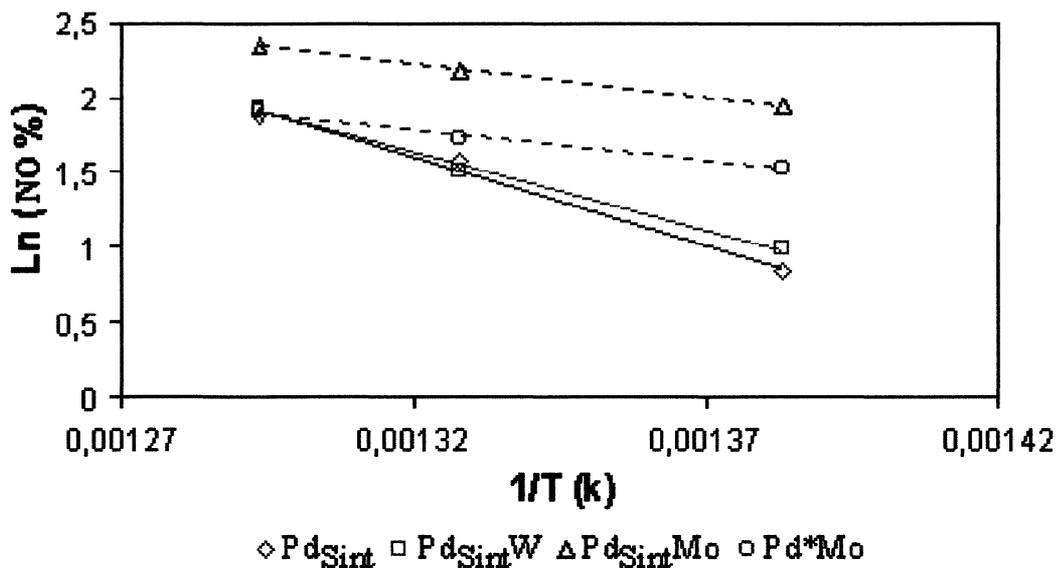


Figura 30- Gráfico de Arrhenius para as Energias de Ativação Aparente (E_a)

Tabela V- Valores de Energia de Ativação Aparente (E_a)

Catalisador	% Metal			E_a (kcal/mol)
	Pd	W	Mo	
Pd _{Sint}	0,87	-	-	22,3
Pd _{Sint} W	0,87	-	-	19,6
Pd _{Sint} Mo	0,87	0,66	1,0	8,4
Pd*Mo	0,54	-	1,0	8,0

A literatura se refere à energia de ativação, como a quantidade mínima de energia requerida para que uma reação ocorra, sendo esta uma propriedade independente da temperatura e da concentração³¹.

Os menores valores de energia de ativação aparente (tabela V), observadas para os catalisadores bimetalicos paládio-molibdênio, em relação ao monometálico de paládio ($E_{aPd} / E_{aMo-Pd} > 2$), sugerem a existência de um novo mecanismo cinético. A possibilidade de processos difusionais pode ser descartada, tendo em vista que os outros catalisadores referenciados na tabela V foram estudados sob as mesmas condições que o catalisador Pd-Mo, apresentaram valores maiores de E_a que este. Este mecanismo favorece a reação de decomposição de NO sobre os catalisadores bimetalicos ($Pd_{Sint}-Mo/\gamma-Al_2O_3$), possivelmente, devido à existência de um novo sítio ativo, produzido como detalhado acima, pela sobreposição dos metais, levando a a melhores valores de atividades, tanto inicial quanto para a região estacionária, observados para os catalisadores bimetalicos $Pd_{Sint}-Mo$ e Pd^*Mo , em relação aos seus precursores Pd e Pd^* , respectivamente.

Seletividade

A seletividade a N_2 e N_2O , foi calculada considerando seus teores formados em função do teor de NO consumido.

$$N_2 = 2[N_2]/[NO] \quad N_2O = 2[N_2O]/[NO]$$

O catalisador $Pd_{Sint}/\gamma-Al_2O_3$ não apresentou N_2O como produto da reação (Figura 22b), apresentando seletividade total a N_2 durante todo o ensaio (figura 31).

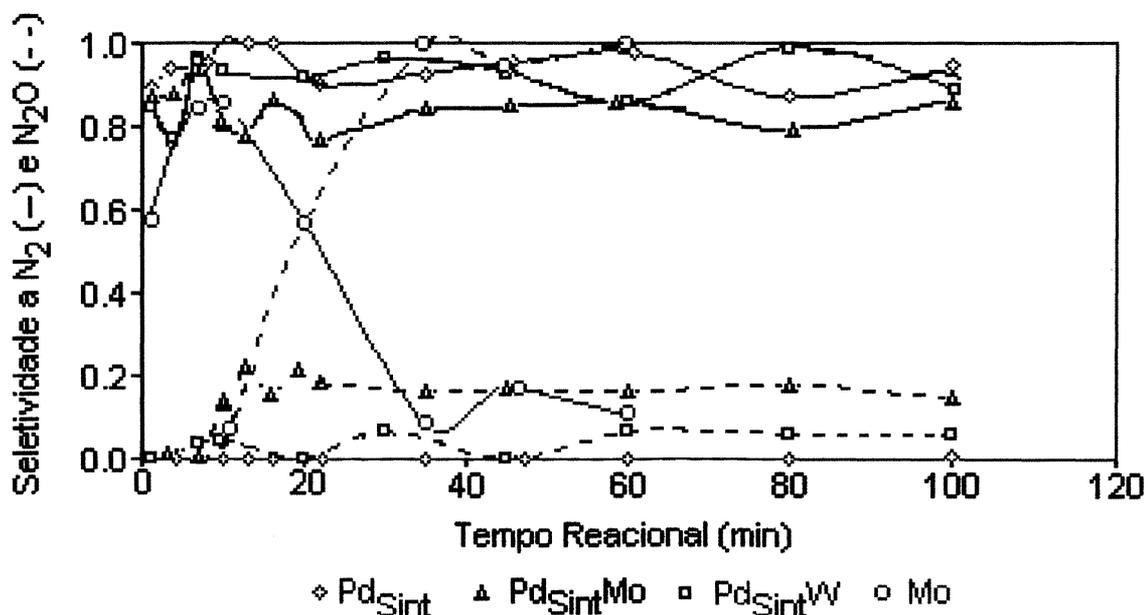


Figura 31- Seletividade a N_2 e N_2O para os catalisadores da família Pd_{Sint} (0,87%) durante a reação de decomposição de NO a 480 °C.

Ao contrário, o catalisador Pd*, de menor conteúdo metálico que o Pd_{Sint}, apresentou formação de N₂O como produto da reação, conduzindo a uma significativa perda de seletividade a N₂ (figura 32). Este mesmo efeito, só que em menor intensidade, foi observado para o catalisador Pd_{Sint}W.

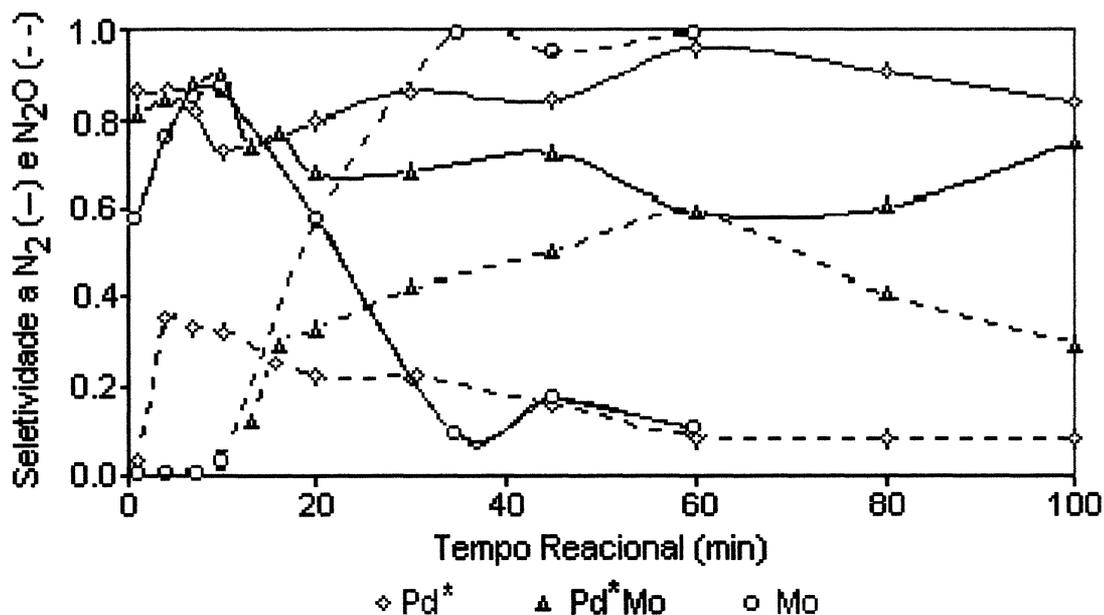


Figura 32- Seletividade a N₂ e N₂O para os catalisadores da família Pd_(0,54%) durante a reação de decomposição de NO a 480 °C.

Nos catalisadores Mo, Pd_{Sint}-Mo e Pd*-Mo/γ-Al₂O₃, a ausência de produção de N₂O (figuras 28b e 29b) é observada apenas durante os intervalos com conversão total de NO, período com seletividade total a N₂. O aparecimento de N₂O como produto da reação, marca o início da perda de seletividade a N₂, o qual, coincide com o início de suas respectivas desativações. Para os catalisadores bimetálicos (Pd-Mo e Pd*-Mo), o máximo de N₂O é observado logo após o início de sua formação (10 e 16 minutos, respectivamente). A partir deste ponto, suas produções variam linearmente com a perda de atividade, apresentando uma produção constante na região de atividade residual. Característica esta, que lhes proporciona uma seletividade a N₂O praticamente constante (Pd_{Sint}Mo = 0,2 e Pd*Mo = 0,4), do início de sua formação até o final do ensaio (figuras 31 e 32).

Em relação ao catalisador Mo/γ-Al₂O₃, este apresenta inicialmente (até os 13 minutos reacionais) uma produção de N₂O que varia inversamente a desativação, apresentando, mesmo com a formação de N₂O, uma elevada seletividade a N₂ (>0,7). A

partir deste ponto, a formação de N_2O varia linearmente com a desativação, e o catalisador apresenta uma brusca perda de seletividade a N_2 . A partir dos 30 minutos reacionais, sua seletividade é praticamente total a N_2O , mantendo-se assim até o final do ensaio (figura 31).

Os resultados de seletividade observados para o catalisador Mo (elevada seletividade a N_2O a partir dos 20 minutos reacionais), em conjunto com os observados para os catalisadores monometálicos de Pd (baixa ou ausente seletividade para o N_2O), sugerem que a perda de seletividade a N_2 , apresentada pelos catalisadores bimetálicos Pd-Mo, em relação aos seus precursores Pd, é uma propriedade vinculada aos átomos de molibdênio presentes nestes catalisadores. Provavelmente aos átomos de Mo em contato com o Pd, os quais estão compondo os novos sítios ativos (observado pelos valores de E_{at}), considerados os responsáveis pelos melhores valores de atividades (inicial e residual) apresentados por estes catalisadores.

Atividade Catalítica de decomposição do NO obtidos por IVTF – Célula de Gás

Os resultados obtidos por IVTF, são similares aos obtidos por GC-DCT: uma elevada atividade inicial ($Pd_{Sint}^{Mo} \gg Pd_{Sint} \geq Pd_{Sint}^{W}$), seguido por uma acentuada perda de atividade (figura 33).

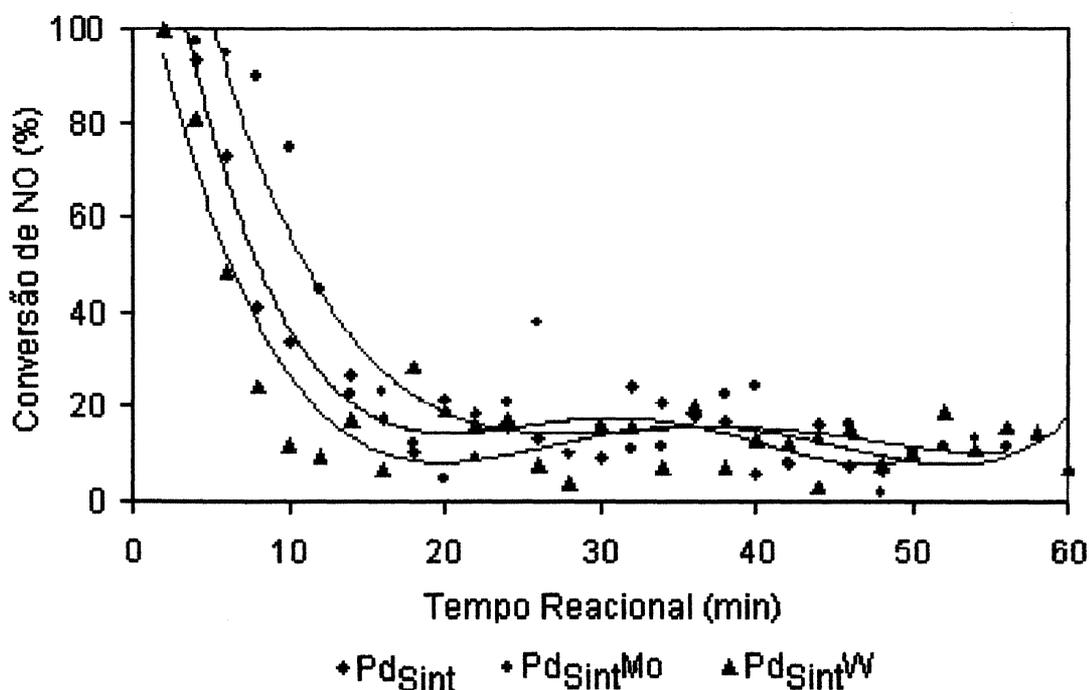


Figura 33- Evolução da atividade em função do tempo, dos catalisadores da Família Pd (0,87%) para a reação de decomposição de NO à 480 °C. Resultados obtidos por IVTF.

Esta similaridade dos resultados, confirma a aplicabilidade do modelamento matemático sugerido neste trabalho para a célula de gás (anexo 7.1), sem o qual, não seria possível seu emprego como sistema de detecção para a decomposição NO (atividade transiente no tempo), devido ao seu elevado volume interno.

Uma das vantagens da espectroscopia IVTF, é que permite a aquisição dos valores referentes ao NO e N₂O durante a mesma leitura. Além de permitir, a visualização de formação de NO₂ como produto da reação, o que não é possível pela CG-DCT, pois esse produto fica retido na coluna. No entanto, apresenta o inconveniente de não permitir a detecção de N₂ e O₂.

5.1.4- CONCLUSÕES PARCIAIS

As diferenças entre os valores de E_a, obtidas para os catalisadores Pd-Mo/ γ -Al₂O₃ e Pd/ γ -Al₂O₃, sugerem a existência de um efeito promotor do Mo no catalisador Mo-Pd/ γ -Al₂O₃, provavelmente através da existência de um novo sítio ativo ou mecanismo reacional, que favoreça cineticamente a reação de decomposição de NO, considerando uma modificação no mecanismo da reação.

A concordância entre perda de atividade e a produção de N₂O, apresentada pelos catalisadores Pd-Mo/ γ -Al₂O₃ e Mo/ γ -Al₂O₃, permite usar a formação de N₂O como parâmetro indicativo de desativação destes catalisadores, para a reação de decomposição de NO.

5.1.5- BIBLIOGRAFIA

- 1- Glick, H.; Klien, J.J. and Squire, W., *J. Chem. Phys.*, 27, 850, 1957.
- 2- Borges, S.S.S. e Gomes, M.G., *Anais Assoc. Brás. Quím.*, 46 (4), 242, 1997.
- 3- Shelef, J. and Otto, K., *J. Catal.*, 29, 138, 1973.
- 4- Boudart, M., Amirnazmi, A. and Benson, J. E., *J. Catal.*, 30, 55, 1973.
- 5- Boudart, M. and Amirnazmi, A., *J. Catal.*, 39, 383, 1975.
- 6- Broden, G., Rhodin, T., Brucker, C, Bembow, R. and Hurych, Z., *Surf. Sci.* 59, 593, 1976.
- 7- Shelef, J. and Otto, K., *J. Catal.*, 14, 226, 1969.
- 8- Shelef, J. and Otto, K., *J. Catal.*, 18, 104, 1970.
- 9- Shelef, J. and Gandhi, H.S., *J. Catal.*, 24, 241, 1972.
- 10- Shelef, J. and Gandhi, H.S., *J. Catal.*, 28, 1, 1973.
- 11- Shelef, J. and Yao, H.C., *J. Catal.*, 31, 377, 1973.
- 12- Winter, E.R.S., *J. Catal.*, 22, 158, 1971.
- 13- Hamada, H., Kintaichi, Y. and Sasaki, M., *Chem. Lett.* 1069, 1990.
- 14- Iwamoto, M., Maruyana, K., Yamazoe, N. and Seiyama, T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 615, 1972.
- 15- Iwamoto, M., Yokoon, S., Sakai, K. and Kagawa, S., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 77, 1629, 1981.
- 16- Valyon, J. and Hall, W.K., *J. Catal.*, 143, 52, 1993.
- 17- Iwamoto, M., Furukawa, H., Mina, Y. Uemura, F. Mikuriya, S. and Kagawa, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1272, 1986.
- 18- Iwamoto, M., Yahiro, H., Mizuno, N., Zhang, W.X., Mine, Y. Furukawa, H. and Kagawa, S., *J. Phys. Chem.*, 96, 9360, 1992.
- 19- Yamashita, T. and Vannice, M.A., *J. Catal.*, 163, 155, 1996.
- 20- Schmal, M.; Noronha, F.B.; Baldanza, M.A.S., *J. Catal.*, 188, 270, 1999.
- 21- Schmal, M.; Baldanza, M.A.S. and Nannice, M. A., *J. Catal.*, 185, 138, 1999.
- 22- Schmal, M.; da Silva, M.A.P. and Vieira, R. A M., *Appl. Catal.*, 190, 177, 2000.
- 23- Thomas, R.; van Oers, E. M.; de Beer, V. H. J.; Medema, J. and Moulijn, J. A., *J. Catal.* 76, 241, 1982.
- 24- Thomas, R.; van Oers, E. M.; de Beer, V. H. J. and Moulijn, J. A., *J. Catal.* 84, 275, 1983.

-
- 25- Kung, M. C. and Kung, H. H., *Catal. Rev.* 27, 425, **1985**.
- 26- Xin, Q.; Yan, Y.; Jiang, S.; Guo, X., *J. Catal.* 131, 234, **1991**.
- 27- Howe, R. F. and Kasusaka, A., *J. Catal.* 63, 447, **1980**.
- 28- Zhang, R.; Schwarz, J. A.; Datye, A. and Baltrus, J. P., *J. Catal.*, 138, 55, **1992**.
- 29- Maire, G.; Bigey, C. and Hilaire, L., *J. Cata.*, 184, 406, **1999**.
- 30- Tonetto, G. M., *Tesis Doctoral*, Universidad Nacional del Sur – UNS, Bahía Blanca, Argentina, **2001**.
- 31- Chang, R. *Química*, 5ª Edição, McGraw-Hill de Portugal (Edt), Portugal, Cap. 13, **1995**.

Capítulo 5.2

Combustão do Metano

5.2- COMBUSTÃO DE METANO (CH₄)

5.2.1- INTRODUÇÃO

Entre os combustíveis fósseis empregados em larga escala, o metano, principal constituinte do gás natural (80 - 90%), é o que apresenta o menor índice de produção de poluentes atmosférico (CO₂, NO_x, CH₄ residual, etc), durante sua combustão. Isto se deve principalmente a sua elevada relação H/C, maior entre os hidrocarbonetos, que lhe proporciona uma produção mínima de CO₂ e aos seus baixos níveis de compostos sulfurosos e nitrogenados, contidos como impurezas. No entanto, devido ao seu elevado potencial de aquecimento global (24,5 vezes maior CO₂), o metano é, depois do dióxido de carbono, o poluente atmosférico que mais contribui para o efeito estufa¹⁻³.

A utilização do Gás Natural (GN) no Brasil, começou modestamente na década de 40, com as descobertas de óleo e gás na Bahia. A descoberta e exploração da Bacia de Campos, no estado do Rio de Janeiro, na década de 80, impulsionaram o uso do GN, elevando em 2,7% sua participação na matriz energética nacional. O Governo Federal tem como meta elevar a participação do GN dos atuais 3% para 12% até 2010. Tendo como principais aplicações em plantas de geração de energia (centrais termoelétricas, caldeiras, etc...) e no transporte urbano; processos que proporcionam, como consequência de uma combustão incompleta, uma emissão de outros poluentes, como o CO e CH₄, além de CO₂ e NO_x. Uma minimização significativa nas emissões destes poluentes, poderia ser obtida mediante o emprego da *combustão catalítica do CH₄*, processo no qual todo o metano é consumido e apenas água e dióxido de carbono são gerados como produto da combustão⁴.

Em relação à geração de energia, o emprego de turbinas a gás via combustão catalítica do metano, já se encontra em fase de testes, com resultados animadores, principalmente a nível ambiental^{5,6}. Além disso, os conversores catalíticos pós-ignição, utilizados principalmente em correntes de exaustão de origem automotiva, já fazem parte do nosso cotidiano.

No tocante a combustão catalítica do metano, o paládio é um dos metais que demonstraram os melhores resultados de atividade. Sua elevada aplicação, tanto em escala industrial quanto em escala laboratorial, deve-se principalmente a: *i*) baixas temperaturas de combustão utilizadas, *ii*) baixa volatilidade das espécies de Pd, que podem estar presentes em condições de reação (metálica, óxidos, hidróxidos, etc...) e *iii*) elevada

disponibilidade ambiental, com relativo baixo custo em relação a outros metais de similar atividade, como por ex. a Pt.

Diferentes formas ativas de paládio têm sido propostas para a combustão de CH₄, tais como: partículas de óxido de paládio altamente dispersas, cristais de Pd encobertos por uma camada de óxido, oxigênio quimissorvido em Pd e reconstrução do óxido de Pd em condições de reação⁷⁻¹². Considerando sempre a transformação reversível PdO \leftrightarrow Pd⁰, como a etapa fundamental na performance do paládio na combustão catalítica de metano.

Os catalisadores preparados neste trabalho foram avaliados cataliticamente para a reação de combustão de CH₄+O₂, em condições estequiométricas, empregando diferentes temperaturas reacionais e diferentes pré-tratamentos.

5.2.2- PARTE EXPERIMENTAL

As reações de combustão de CH₄ foram realizadas entre 200 e 450 °C, à pressão atmosférica, em um reator tubular de vidro pirex de leito empacotado (d.i. 6 mm). Os ensaios foram realizados empregando uma mistura composta por 1% CH₄ e 2% de O₂ em hélio (condições estequiométricas - CH₄/O₂ = 0,5). Previamente aos ensaios, os catalisadores foram oxidados por 1 hora a 470°C sob atmosfera reacional.

Para a determinação dos dados cinéticos, a massa de catalisador (20- 120 mg), a vazão de alimentação (20-120 mL / min.) e a temperatura reacional (290-400 °C) foram ajustadas a fim de obter uma conversão de CH₄ entre 10 e 30 %, minimizando assim, possíveis efeitos de transporte de massa ou de transferência de calor sobre a velocidade de reação.

A influência do pré-tratamento sobre as propriedades catalíticas foi analisada a 335 °C. Os catalisadores foram tratados em atmosfera de ar sintético e de H₂, na mesma temperatura reacional por um período de 30 minutos, e em atmosfera reacional a 450 °C por 45 minutos. Após uma purga em He, os catalisadores foram submetidos à reação até obter um nível de conversão considerado estacionário.

Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa com detecção condutimétrica (110°C / 80 mA). Uma coluna tipo peneira molecular 5 Å (80/100 mesh), operando isotermicamente a 60°C, foi usada para a separação. Levando em conta que a peneira molecular 5Å retém os produtos da reação (H₂O e CO₂), a atividade catalítica foi calculada em função da diminuição da área do sinal de CH₄.

5.2.3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Influência do Pré-tratamento

Os catalisadores foram submetidos aos seguintes pré-tratamentos: (a) redução em H_2 a $335\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos, (b) oxidação em ar sintético a $335\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos e (c) em atmosfera reacional a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 45 minutos, que proporcionaram diferentes estados de oxidação para o Pd no início das reações. Posteriormente aos pré-tratamentos, os catalisadores foram avaliados cataliticamente para a reação de combustão de CH_4 a $335\text{ }^\circ\text{C}$.

A figura 34 representa a evolução dos valores de conversão de CH_4 , em função do tempo reacional para o catalisador Pd_{Sim} após ser submetido a diferentes pré-tratamentos, realizados *in situ*.

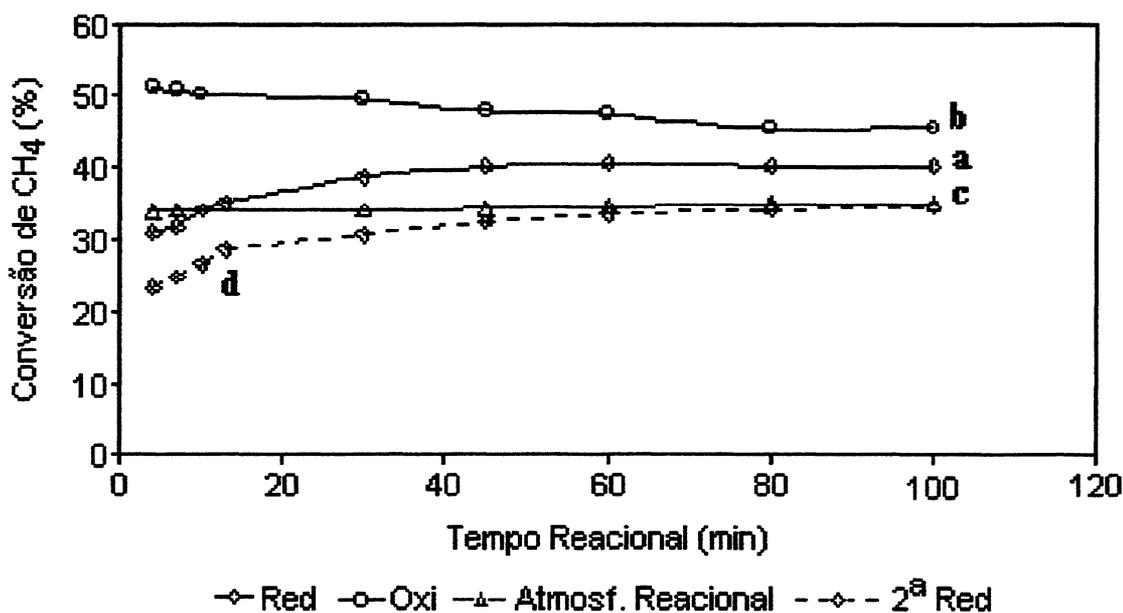


Figura 34- Conversão de CH_4 a $335\text{ }^\circ\text{C}$, após distintos pré-tratamentos: (a) redução em H_2 a $335\text{ }^\circ\text{C}$, (b) oxidação em ar sintético a $335\text{ }^\circ\text{C}$, ambos por 30 minutos, (c) atmosfera reacional a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 45 minutos e (d) redução em H_2 a $335\text{ }^\circ\text{C}$.

Após os tratamentos em atmosfera redutora de H_2 , etapas a e d, a conversão de CH_4 , inicialmente baixa, aumenta com o tempo até alcançar um estado de conversão estacionária (≈ 40 e 30% , respectivamente), em aproximadamente 50 minutos. O segundo ensaio apresentou um valor de conversão de metano para a fase estacionária significativamente

inferior ao primeiro, o qual, é similar ao valor obtido para o ensaio pré-tratado em atmosfera reacional.

O comportamento da amostra oxidada em ar sintético foi diferente. Neste caso, o catalisador apresenta uma atividade inicial levemente superior à obtida para o estado estacionário. O tratamento em atmosfera reacional a 450 °C, não conduziu a alterações na atividade inicial e o estado estacionário foi alcançado imediatamente.

De acordo com Solymosi e col.¹³ o mecanismo reacional ocorre em concordância com a teoria de Cabrera-Mott¹⁴, onde a etapa crítica do mecanismo é a adsorção dissociativa do metano em sítios com disponibilidade eletrônica, ou seja, em átomos de Pd reduzido. Os fragmentos {H e CH_x (x = 1–3)} produzidos neste processo, atuam como redutores de outros sítios PdO superficiais próximos.

No entanto, os resultados obtidos para as amostras reduzidas, sugerem que a combustão do CH₄ ocorre via o mecanismo de *Mars Van Krevelan*¹⁵, onde o O₂ atua como agente oxidante do paládio superficial, produzindo uma superfície ativa de sítios PdO que é posteriormente reduzida pelo CH₄.

Um maior consumo de O₂, em relação ao metano oxidado, observado para o ensaio previamente reduzido durante os minutos iniciais, anterior a fase estacionária, se encontra vinculado a reoxidação dos átomos de paládio, com uma reconstrução da superfície ativa (PdO). Propriedade esta, que vem acompanhada por um significativo aumento na atividade para a combustão do metano.

A reconstrução das partículas de Pd em condições reacionais, tem sido proposta por Garbowski e col.¹⁶, para explicar o aumento da atividade para combustão de metano sobre paládio oxidado.

Dependendo da intensidade do tratamento térmico empregado, esta reconstrução das partículas de Pd, pode levar a alterações na morfologia das mesmas (porosidade, área superficial) e conseqüentemente na atividade catalítica¹⁷

Alterações na morfologia das fases ativas do catalisador, geradas durante o tratamento em atmosfera reacional a 450 °C, irreversíveis em relação ao tratamento em H₂ a 300 °C, poderiam justificar a diferença de atividade na região estacionária, entre os ensaios tratados em atmosfera redutora, lembrando que o segundo ensaio, partindo com a amostra reduzida, foi conduzido após o ensaio tratado em atmosfera reacional.

As variações de atividade em função do tempo, observadas para ambos ensaios, tratados em H₂ e em ar sintético, indicam que em condições reacionais, mais precisamente

na região estacionária, as partículas de paládio encontram-se compostas por uma mistura de Pd⁰ e PdO.

Os resultados apresentados pelo catalisador Pd_{Sint} na figura 35, são similares aos obtidos para os demais catalisadores.

Estado de oxidação do paládio em condições de reação

O estado de oxidação do Pd em condições de reação, foi investigado empregando como reação teste a decomposição do NO. A decomposição de NO sobre Pd é diretamente dependente de seu estado de oxidação. Após a reação de combustão de CH₄ atingir o estado estacionário, o catalisador foi submetido à reação de decomposição de NO. O estado de oxidação foi estimado mediante comparação, entre as performances catalíticas obtidas nesta condição e a partir dos catalisadores no estado reduzido (figura 35).

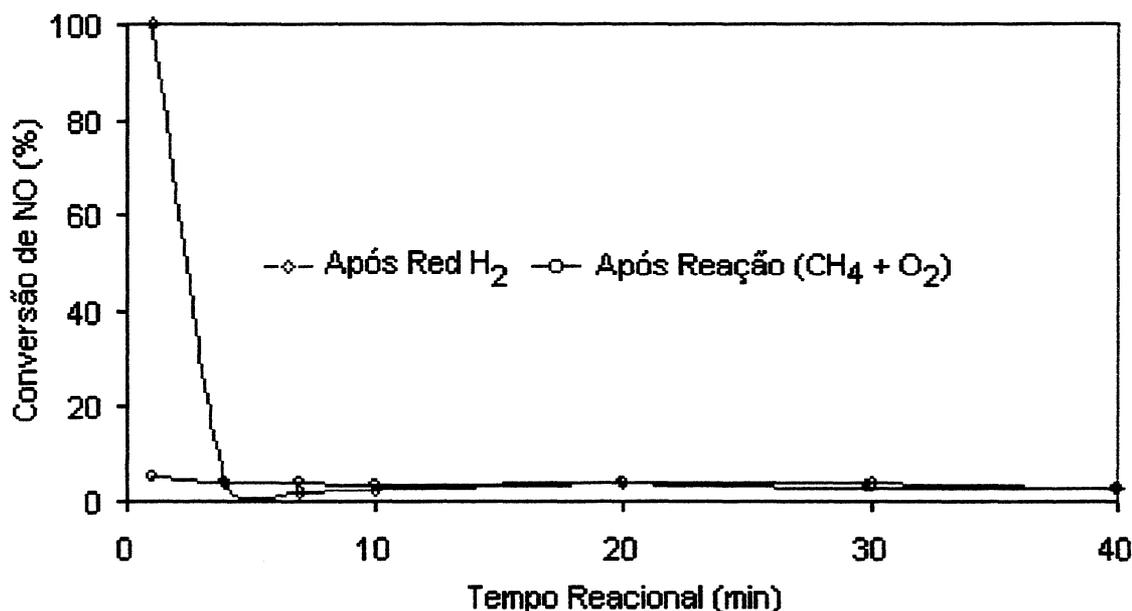


Figura 35- Reação de decomposição de NO a 480 °C para o catalisador Pd_{Sint} após (a) redução em H₂ a 480°C, por 50 minutos e (b) reação de combustão de CH₄.

O ensaio com o catalisador na forma reduzida (Pd⁰), apresenta uma atividade inicial (1 minuto) para decomposição de NO de 100%. Para este mesmo intervalo de tempo, o ensaio realizado posterior a reação de combustão de CH₄ apresenta uma conversão de NO de aproximadamente 7%. Levando em conta que o paládio, na forma oxidada é inativo para a decomposição direta de NO, a baixa atividade inicial apresentada pelo segundo ensaio

sugere que em condições reacionais, o paládio encontra-se praticamente em sua totalidade na forma oxidada, condizente com o mecanismo de Mars Van Krevelan.

Resultados Cinéticos

As energias de ativação para a reação de combustão de metano, foram calculadas a partir de gráficos de *Arrhenius* (figura 36). Os pontos experimentais foram obtidos variando a temperatura e o fluxo da mistura reacional, considerando sempre conversões entre 8 e 25 %.

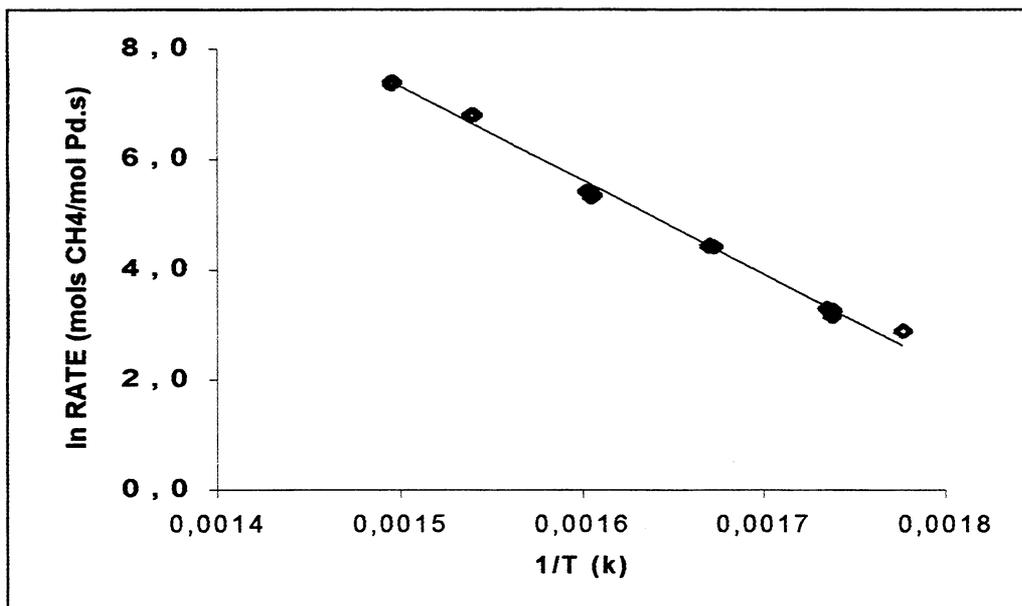


Figura 36- Gráfico de Arrhenius para o catalisador Pd_{Sint}.

Tabela VI- Valores de Energia de Ativação Aparente para a Combustão CH₄

Catalisador	% Metal			Ea(kcal/mol)	
	Pd	Mo	W	d.i.<0.3mm	d.i.>1.0mm
Pd	0,87	-	-	32,1	31,1
Pd _{Sint}	0,87	-	-	33,1	32,3
Pd _{Sint} Mo	0,87	1,0	-	30,9	30,3
Pd _{Sint} W	0,87	-	0,66	29,2	28,9
Pd*	0,54	-	-	31,3	31,1
Pd*Mo	0,54	1,0	-	31,8	31,0

Os valores de energia de ativação encontrados (tabela VI), coincidem com os apresentados na literatura. Hicks e col.¹⁸ utilizando um catalisador 0,5% Pd/Al₂O₃, com uma dispersão de 63 %, obtiveram uma energia de ativação para a reação de combustão de metano de 30,1 kcal/mol.

As similaridades dos valores de E_a aparente, apresentada pelo mesmo catalisador há diferentes granulometrias, e entre todos os catalisadores dentro da mesma granulometria, sugerem a inexistência de efeitos difusionais relacionados com transferência de massa e calor, bem como, a inexistência de alterações no mecanismo cinético, devido ao efeito de sinterização ou dos agregados de W e Mo.

Efeito da Temperatura de Reação

Neste ensaio os catalisadores foram avaliados cataliticamente para a reação de combustão CH₄+O₂ (1:2), em uma faixa de temperatura entre 250 e 500 °C. Previamente à reação, os catalisadores foram submetidos *in situ* a um tratamento a 470 °C por 1 hora, em atmosfera reacional (figura 37).

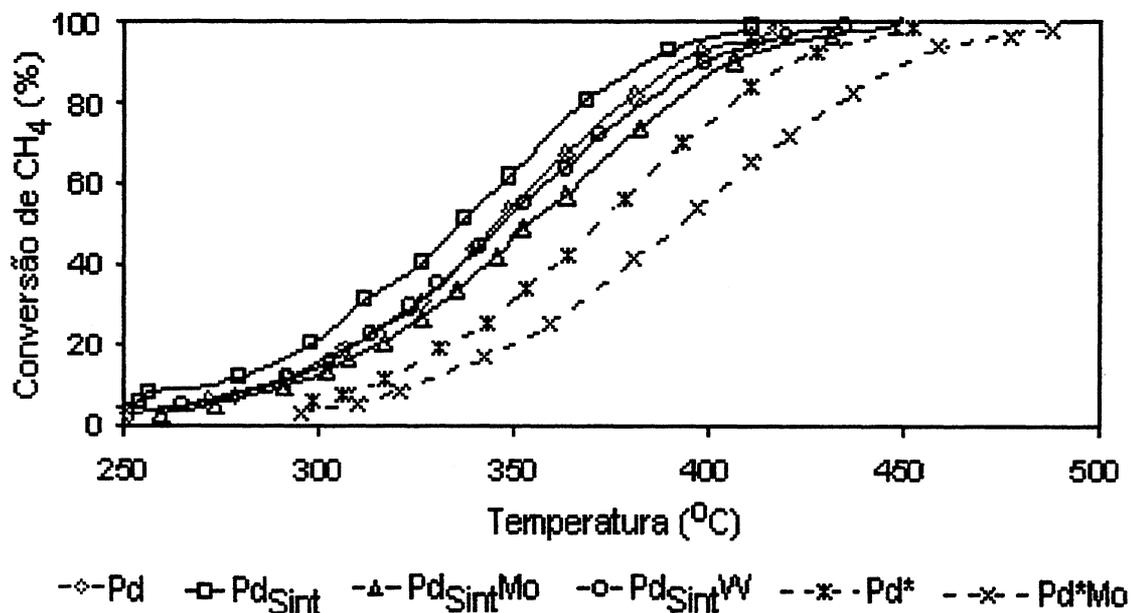


Figura 37- Conversão de CH₄ (CH₄ + O₂ – relação 1:2) em função da temperatura reacional. Previamente aos ensaios os catalisadores foram submetidos a um tratamento em atmosfera reacional a 470 °C, por um período de 1 hora.

De acordo com a figura 37, as principais diferenças de atividade ocorrem entre as duas famílias de catalisadores (Pd e Pd*), apresentando uma variação de temperatura (ΔT) para um mesmo valor de conversão da ordem de 30 a 40 °C. Sendo o paládio, um dos metais mais ativos para a reação de combustão de hidrocarbonetos, esta melhor performance catalítica apresentada pelos catalisadores da família Pd(0,87%), em relação aos catalisadores da família Pd*(0,54 %), foi atribuída aos seus maiores teores de paládio.

Os catalisadores bimetálicos Pd-Mo, independente do teor de paládio e tamanho de partícula, apresentam uma acentuada perda de atividade ($\approx 20\%$) em relação aos seus precursores.

Também se observa uma significativa diferença de atividade entre os catalisadores monometálicos de Pd_{0,87%} (Pd e Pd_{Sint}).

As velocidades de reação de combustão do CH₄ a 300 °C, para os diferentes catalisadores estudados encontram-se representadas na tabela VII.

Tabela VII- Velocidades de reação global (RATE) e específica (TOF) obtidas a 300 °C.

Catalisador	% Metal			Dispersão	Dp(nm)		300 °C	
	Pd	Mo	W		Q. H ₂	MET	RATE ^a	TOF ^b
Pd	0,87	-	-	0,66	1,7	6,9	8,6	13,0
Pd _{Sint}	0,87	-	-	0,40	2,8	11,6	12,0	30,1
Pd _{Sint} Mo	0,87	1,0	-	0,28	-	-	6,8	24,5
Pd _{Sint} W	0,87	-	0,66	0,24	-	-	7,6	31,2
Pd*	0,54	-	-	-	-	7,4	5,9	-
Pd*Mo	0,54	1,0	-	-	-	-	3,5	-

a = mols CH₄/h.mol Pd_{Total} b = mols CH₄/h.mol Pd_{Sup.}

A tabela VII apresenta dois valores distintos para a velocidade de reação: um que considera apenas os átomos de paládio superficiais (TOF), obtidos por quimissorção de H₂ e outro, que considera os átomos de Pd total (RATE) como ativos para a reação de combustão do CH₄.

Destes, os valores de TOF não serão considerados, uma vez que a fração de paládio exposta (dispersão), é obtida com o catalisador no estado reduzido (Pd⁰), condição essa oposta ao estado oxidado (PdO) e em constante reconstrução das partículas de paládio, observados em condições reacionais.

Esta mesma situação, usar uma propriedade obtida com o catalisador reduzido, sabendo-se que em condições reacionais o Pd encontra-se na forma oxidada, foi considerada por Urbano e col.¹⁹. ao concluírem que não há uma conexão entre a velocidade de reação e a dispersão de um catalisador.

Levando em conta o paládio total, as principais diferenças de velocidade de reação (RATE), são observadas entre os catalisadores Pd e Pd_{Sint} e entre os catalisadores bimetálicos e seus precursores.

A diferença observada entre os catalisadores monometálicos (Pd e Pd_{Sint}), que apresentam distintos tamanhos de partículas de paládio (Pd_{Sint} / Pd \approx 2), está condizente com a literatura. Muller e col.¹⁰, estudando a reação de combustão catalítica de CH₄ com Pd, observaram que ao dobrar o tamanho de suas partículas, o catalisador apresentava um aumento significativo em sua velocidade de reação (3 a 7 vezes maior, conforme a temperatura de reação empregada). Ao aumentar o tamanho das partículas, devido a sobreposição das camadas de átomos de paládio, o catalisador proporciona uma minimização na influência do suporte sobre os átomos de Pd mais externos, alterando a força da ligação Pd-O. Esta mudança na intensidade da ligação Pd-O, favorece a transformação reversível PdO \leftrightarrow Pd⁰, etapa fundamental na performance do paládio na combustão catalítica de metano⁷⁻¹².

Em relação aos catalisadores bimetálicos (Pd_{Sint}Mo, Pd_{Sint}W e Pd*Mo), estes apresentam menores valores de RATE em relação aos seus precursores. Considerando a baixa atividade do Mo e do W para tal reação, os resultados de RATE sugerem que estes elementos ao interagirem com o paládio (observado por quimissorção de H₂ – Cap. 4.1 e Adsorção de CO e NO – Cap. 4.4 e 4.5), de conhecida elevada atividade, atuariam como inibidores estruturais, bloqueando alguns sítios ativos de Pd, reduzindo sua atividade para tal reação. Este efeito inibidor também foi observado por Konopny²⁰ para um catalisador Pd-Mo, preparado por impregnações sucessivas de (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O e Pd(NO)₃.

5.2.4- CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados de combustão de metano apresentados são consistentes com um modelo, no qual, os átomos superficiais e internos das amostras reduzidas, se transformam em ativos para a combustão de CH_4 em condições de reação, sugerindo que todo o paládio presente no catalisador participa da reação. Também ressalta a idéia de que o tamanho das partículas de paládio influenciam de maneira significativa na performance catalítica dos catalisadores monometálico de Pd, sobre a reação de combustão do metano.

Esses resultados, principalmente para as amostras reduzidas, sugerem que a combustão do CH_4 ocorre via o mecanismo de *Mars Van Krevelan*, onde o O_2 atua como agente oxidante do paládio superficial, produzindo uma superfície ativa de sítios Pd-O, que é posteriormente reduzida pelo CH_4 .

Para os sistemas bimetálicos, observa-se um efeito inibidor dos elementos Mo e W.

5.2.5- BIBLIOGRAFIA

- 1- Lunsford, J. H., in *Environmental Catalysis*, (Janssen, F. J. J. G. and van Santen, R. A., Eds.), Catalytic Science Series -Vol. 1, Cap. 5. Netherlands Institute for Catalysis Research, **1999**.
- 2- Lercher, J. A.; Bitter, J. H.; Steghuis, A. G.; van Ommen, J. G. and Seshan, K., in *Environmental Catalysis*, (Janssen, F. J. J. G. and van Santen, R. A., Eds.), Catalytic Science Series -Vol. 1, Cap. 6. Netherlands Institute for Catalysis Research, **1999**.
- 3- Oh, S. H.; Mitchell, P. J. and Siewert, R. M., in *Catalytic Control of Air Pollution Mobile and Stationary Sources*, (Silver, R. G.; Sawyer, J. E. and Summers, J. C., Eds.), ACS Symp. Series 495 Cap. 2. Am. Chem. Soc., **1992**.
- 4- Trimm, D. L., *Applied Catalysis*, **7**, 249, **1983**.
- 5- Forzatti, P. and Groppi, G., *Catalysis Today*, **54**, 165, **1999**.
- 6- Flin, D., *Modern Power Systems*, p. 27, April **1999**.
- 7- Carstens, J. N.; Su, S.C. and Bell, A.T. *J. of Catalysis*, **176**, 136, **1998**.
- 8- Briot, P.; Auroux A. and Primet M. *Applied Catalysis*, **59**, 141, **1990**.
- 9- Groppi, G.; Cristiani, C.; Lietti, L.; Forzatti, P. *Stud. Surf. Sc. Catal.*, **130**, 3801, **2000**.
- 10- Müller, C.A.; Maciejewski, M.; Koeppel R.A.; Baikar A., *Catalysis Today*, **47**, 245, **1999**.
- 11- Farrauto, R.J.; Hobson, M.C.; Kennelly, T.; Waterman, E. *Appl. Catal.* **227**, 81, **1992**.
- 12- Farrauto, R.J.; Lampert, J.; Hobson, M.C.; Waterman, E. *Appl. Catal. B*, **6**, 263, **1995**.
- 13- Solymosi, F, Erdöhelyi, A.; Cserényi, and Felvégi, *J. Catal.*, **147**, 272, **1994**.
- 14- Fromhold, A. T., *Theory of Metal Oxidation V. 1 – Fundamentals*, North-Holland, Amsterdam, p.7, **1976**.
- 15- Mars, P. and vanKrevelen, D. W., *Chem. Eng. Sci. Suppl.* **3**, 41, **1954**.
- 16- Garbowsky, E.; Feumi-Jantou, C.; Mouaddib, N. and Primet, M., *Appl. Catal. A: Gen.*, **109**, 277, **1994**.
- 17- J. Chen and E. Ruckenstein, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1981, **1115**.
- 18- Hicks, R.F.; Qi, H.; Young, M.L. and Lee, R.G., *J. Catalysis*, **122**, 280, **1990**.
- 19- Urbano, F. and Burch, R., *Appl. Catal. A: Gen.*, **124**, 121, **1995**.
- 20- Konopny, L., Tesis Doctoral en Química, Universidad Nacional del Sur - Bahía Blanca - Argentina, **1996**.

Capítulo 5.3

Redução Seletiva do NO com CH₄ + O₂

5.3- REDUÇÃO SELETIVA DE NO COM HIDROCARBONETOS (CH₄) EM PRESENÇA DE OXIGÊNIO

5.3.1- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O emprego de hidrocarbonetos (HCs) como agentes promotores na redução seletiva de NO, tem o marco histórico os trabalhos pioneiros desenvolvidos, independentemente, por Iwamoto¹ e por Held e col², no início da década de 90. Ambos autores demonstraram que a atividade do catalisador Cu-ZSM5, para a remoção de NO, podia ser melhorada significativamente pela adição de pequenas quantidades de hidrocarbonetos (alcanos e alcenos), mesmo em presença de excesso de oxigênio molecular (condição adversa à relação quase estequiométrica exigida pelos catalisadores tradicionais de três vias), e que esta atividade, varia em função da temperatura e das concentrações de hidrocarboneto e oxigênio^{3,4}. Segundo a literatura, as elevadas temperaturas (> 400 °C), por favorecerem a reação de combustão do hidrocarboneto com o oxigênio molecular (HC + O₂), minimizam a remoção de NO³⁻⁸.

Nesta última década, a atividade e seletividade desta reação, considerando diferentes hidrocarbonetos (HCs)⁹⁻¹², catalisadores (óxidos, metais de transição e metais nobres suportados ou não,...)⁹⁻¹⁸, efeitos do tamanho de partícula^{13,19} e suporte¹⁶, e principalmente do O₂,^{13,20} foi exaustivamente estudada na literatura.

Apesar de muitos estudos sobre este tema, ainda existem dúvidas a respeito do mecanismo ideal para esta reação, especialmente quando a reação se processa em presença de oxigênio molecular (O₂).

Em ausência de O₂, a reação ocorre através de um mecanismo redox, onde o NO se decompõe a N₂ sobre os sítios previamente reduzidos durante a oxidação do hidrocarboneto, a qual se processa removendo o oxigênio superficial (Pd-O → Pd⁰). Quando o oxigênio molecular está presente, este mecanismo redox atribuí como etapa chave/limitante, para a decomposição do NO, a competição do NO com o O₂ pelos sítios ativos^{13-17, 21-24}.

Outros autores mencionam a formação de diferentes intermediários no decorrer das reações de oxidação do HC e redução do NO, tais como hidrocarbonetos parcialmente oxidados^{17, 25, 26} e depósitos carbônicos^{27,28}, aos quais atribui-se a função de consumir oxigênio, independente da procedência (O₂ ou NO). O NO₂ também foi considerado, uma vez que, em presença de O₂, sua formação é praticamente inevitável, mesmo a temperatura ambiente.^{13, 16,17, 21, 29}

Quanto à seletividade ao NO, na presença de oxigênio, dois grupos de agentes redutores foram identificados: *os seletivos* (reagem preferencialmente com o NO) e *os não seletivo* (reagem preferencialmente com o O₂). Neste contexto, Matsumoto e col.⁸ relataram que, independente do número de carbono, as olefinas são muito mais seletivas que as parafinas. O efeito positivo dos chamados agentes redutores seletivos (alcenos e alcinos) também foi observado por Sato e col.³⁰

O metano (CH₄), mesmo sendo considerado, junto com o H₂ e CO, um agente redutor não seletivo (exceto em certas condições especiais onde é classificado como um agente redutor seletivo^{8,30}) é, entre os hidrocarbonetos, o que apresenta maior viabilidade de emprego em escala comercial. Principalmente, devido as grandes reservas mundiais de gás natural e ao seu emprego como fonte de energia (automóveis e centrais termoelétricas), onde aparece, junto ao NO, como um dos principais poluentes no sistema de exaustão³¹⁻³³.

O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência de ambos promotores (Mo e W) na redução seletiva do NO com CH₄ em presença de oxigênio molecular, em condições oxidantes, estequiométrica e redutoras.

5.3.2- PARTE EXPERIMENTAL

As reações catalíticas para a redução seletiva de NO com CH₄ em presença de oxigênio foram conduzidas empregando distintas relações *Metano:Oxigênio Molecular*:

- A concentração de oxigênio molecular presente na composição da mistura reacional (alimentação), é inferior a necessária para oxidar todo o metano presente, ou seja, $[O_2] < 2[CH_4]$. Esta relação permitiu, mediante o controle da concentração de NO agregado à composição da mistura final, estudar a reação em três diferentes condições reacionais: *oxidante* ($R < 1$), *estequiométrica* ($R = 1$) e *redutora* ($R > 1$), onde $R = 4 [CH_4] / [NO] + 2[O_2]$.
- A concentração do oxigênio molecular na composição da mistura reacional é superior a necessária para oxidação total do metano, ou seja, $[O_2] > 2[CH_4]$. Neste caso, independente da composição da mistura reacional, a única condição possível é a oxidante.

A reação foi estudada em função da temperatura (350 a 550 °C), utilizando uma mistura reacional NO + CH₄ + O₂ com diferentes estequiometrias: redutora ($R > 1$),

estequiométrica ($R = 1$) e oxidante ($R < 1$), trabalhando sem excesso de oxigênio $\{[O_2] < 2[CH_4]\}$ e oxidante ($R < 1$), trabalhando com excesso de oxigênio $\{[O_2] > 2[CH_4]\}$, onde $R = 4 [CH_4] / [NO] + 2[O_2]$. As distintas composições de alimentação do reator foram obtidas mediante mistura em fluxo, de duas correntes independentes: uma contendo CH₄ + O₂ a distintas composições (4640 + 6150 ppm para $2[O_2] < [CH_4]$ e 1996 + 5900 ppm para $2[O_2] > [CH_4]$) e outra contendo NO (1100 ppm), ambas com balanço em hélio. As vazões individuais foram ajustadas em função da estequiometria pré-estabelecida, respeitando a vazão total de 100 mL/min. A massa de catalisador empregada foi de 80 mg.

Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica (DCT). Anterior a análise, os produtos da reação foram separados empregando duas colunas tipo Porapak Q. Uma (1/8 x 6 m) operando a -10 °C para a separação de NO, N₂ e O₂ e outra (1/8 x 2.4 m) operando a 60 °C para o N₂O, CO₂ e CH₄.

Previamente a reação os catalisadores foram ativados em atmosfera reacional a 350 °C, por 50 minutos.

5.3.3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Estequiometria da Mistura Reacional

Na tabela VIII encontra-se de forma detalhada a composição das diferentes misturas reacionais estudadas.

Tabela VIII- Composição das Misturas Reacionais para a Reação NO + CH₄ + O₂

Estequiometria da Mistura	R*	CH ₄ (ppm)	O ₂ (ppm)	NO (ppm)
[O₂] < 2[CH₄]				
Redutora (R > 1)	1,48	1710	2180	260
Estequiométrica (R = 1)	1	450	600	600
Oxidante (R < 1)	0,74	250	280	790
[O₂] > 2[CH₄]				
Oxidante	0,69	1000	2800	200

* relação de componentes redutores e oxidantes: $R = 4 [CH_4] / [NO] + 2[O_2]$.

Os resultados foram analisados considerando a relação *metano:oxigênio* empregada na elaboração da composição da mistura reacional. Dentro deste contexto, os ensaios foram

subdivididos em: *ausência* ($[O_2] < 2[CH_4]$) e *presença* ($[O_2] > 2[CH_4]$) de excesso de oxigênio molecular (O₂).

Redução Seletiva de NO com CH₄ em ausência de excesso de oxigênio molecular $\{[O_2] < 2[CH_4]\}$

Ao analisar os resultados obtidos com esta relação *metano:oxigênio* $\{[O_2] < 2[CH_4]\}$, deve-se considerar que: *i*) independente da estequiometria (balanço de massa), haverá um excesso de CH₄, em relação ao O₂, presente na mistura reacional; *ii*) a este excesso de metano, considerando uma combustão total, restará o NO como fonte alternativa de oxigênio para sua oxidação.

Os valores de atividade para as conversões de NO e CH₄, apresentaram variações significativas em função da composição da mistura reacional estudada, sendo a combustão do metano a reação predominante em todos os casos (tabela IX).

Tabela IX- Valores de Atividade na remoção de NO, oxidação de CH₄ e Seletividade a N₂ e N₂O. Catalisador Pd_{Sint} a 450 °C.

Parâmetros	Condição da Composição da Mistura Reacional		
	Redutora (R > 1)*	Estequiométrica (R = 1)	Oxidante (R < 1)
Conversão NO	55% (143 ppm)	31% (186 ppm)	14% (114 ppm)
Conversão CH ₄	75% (1282 ppm)	85% (382 ppm)	89% (222 ppm)
%O ₂	85% (1853 ppm)	885 (528 ppm)	93% (260 ppm)
S [N ₂]	100	51	39
S [N ₂ O]	0	49	61

* Ensaio conduzido apenas com o catalisador Pd_{Sint}.

Redutora: [NO] = 260 ppm, [CH₄] = 1710 ppm e [O₂] = 2180 ppm

Estequiométrica: [NO] = 600 ppm, [CH₄] = 450 ppm e [O₂] = 600 ppm

Oxidante: [NO] = 790 ppm, [CH₄] = 250 ppm e [O₂] = 280 ppm

As distintas concentrações dos reagentes (NO, CH₄ e O₂), empregadas na composição das diferentes estequiometrias estudadas, inviabilizam uma análise mais criteriosa sobre a influência de um ou outro reagente sobre a atividade catalítica desta reação.

A ordem na conversão apresentada para a redução do NO (redutora > estequiométrica > oxidante), foi inversa à observada para a combustão do metano. Estando as conversões descritas em valores percentuais, as evoluções apresentadas para ambas reações (redução de NO e combustão CH₄) estão coerentes com suas respectivas concentrações. Quanto

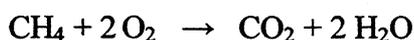
menor a concentração do analito (NO e CH₄), mais significativa, em relação ao total, será a quantidade convertida. A composição redutora, de maior concentração de CH₄, apresenta, em termos percentuais, a que apresenta menor conversão (75%). Por outro lado, o NO, de menor concentração entre as três composições, observa-se a maior conversão percentual (55%).

Ao contrário da composição redutora, tem-se a composição oxidante com o mais alto e o mais baixo valor de atividade percentual para a combustão do metano e decomposição do NO, respectivamente. A menor concentração de metano [CH₄] e, principalmente, a elevada quantidade de oxigênio total (NO + O₂) disponível, em relação à [CH₄] (maior entre as três composições estudadas) é uma condição experimental extremamente favorável a combustão do metano. No entanto, desfavorável à decomposição do NO.

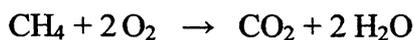
Os resultados apresentados são significativos, se considerarmos que mesmo tendo oxigênio molecular disponível (em nenhuma composição foi observado 100% de conversão de O₂), o catalisador apresentou para todas as composições ensaiadas atividade para a redução do NO (tabela VIII). A maior quantidade de NO convertido (186 ppm), foi observada para a composição estequiométrica (R = 1). Esse resultado está coerente com a literatura, que considera esta a condição experimental mais favorável para a eliminação de NO_x em correntes de exaustão de fontes móveis, pelos atuais catalisadores de três vias³⁴.

A composição redutora apresentou apenas N₂ e CO₂ como produtos da reação. Para as demais composições também se observou a presença de N₂O.

Os resultados observados para a composição redutora, sugerem que a combustão do CH₄ e a redução de NO a N₂ ocorrem simultaneamente, de acordo com as seguintes reações globais:



Enquanto que para as demais composições (estequiométrica e oxidante), as reações globais serão:



A composição redutora, por ser a mais adversa (das três estequiometrias possíveis) em relação a um sistema de exaustão real, foi ensaiada somente com o catalisador Pd_{Sint}, tendo como finalidade, enriquecer o estudo comparativo entre as diferentes estequiometrias avaliadas para a mistura reacional.

As demais composições, estequiométrica e oxidante, foram ensaiadas para todos os catalisadores. Os resultados obtidos apresentaram a mesma tendência de atividade, para o NO e CH₄, à observada para o catalisador Pd_{Sint} na tabela IX (estequiométrica > oxidante). Estes resultados serão descritos a seguir de forma comparativa.

Em todos os ensaios, independente da estequiometria da mistura reacional e do catalisador, o aumento da temperatura apresentou uma melhora significativa para todos os parâmetros avaliados: atividade para remoção do NO e oxidação do CH₄ e seletividade a nitrogênio (S[N₂]), similar aos valores apresentados na figura 38.

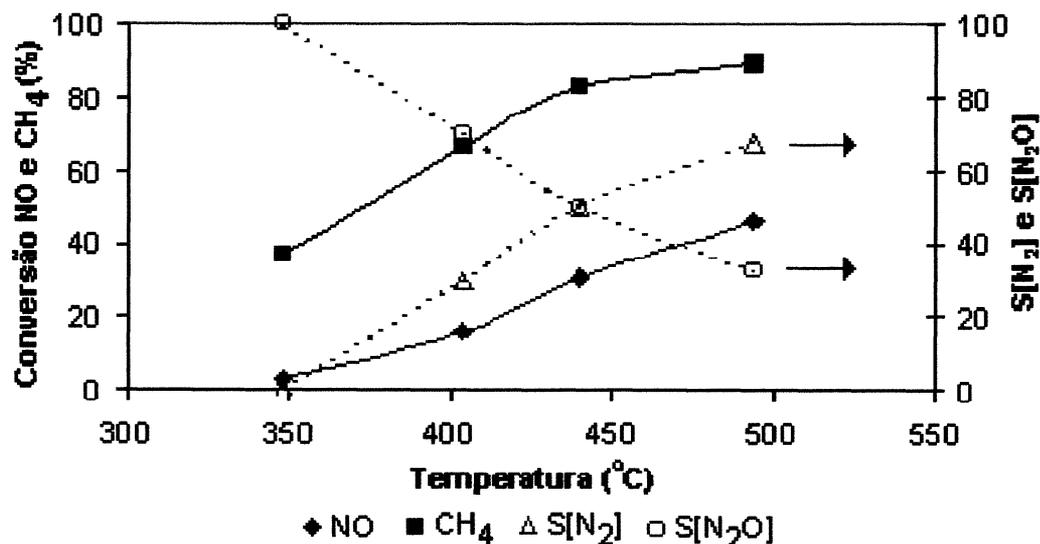


Figura 38- Evolução das Atividades para remoção do NO e oxidação do CH₄ e, seletividades a N₂ e N₂O. Catalisador Pd_{Sint} em condição estequiométrica (R = 1)

Efeito do tamanho das partículas de Pd e dos Promotores (Mo e W)

Os resultados referentes aos catalisadores Pd e Pd_{Sint} estão representados na figura 39. Para a mesma composição, observam-se distintas evoluções de atividade. Por exemplo, a composição oxidante, ao mesmo tempo em que apresenta os melhores resultados de atividade para a combustão do metano, também apresenta baixa atividade em relação à decomposição do NO. No entanto, a influência da composição da mistura reacional só é

significativa na atividade para decomposição do NO. Sendo a decomposição do NO, considerada uma reação competitiva entre o NO e o O₂ pelos sítios ativos, a evolução da quantidade de oxigênio total, em relação à concentração de metano (composição oxidante) é uma propriedade desfavorável ao NO, ao mesmo tempo em que favorece a combustão do CH₄, única reação de oxidação presente neste sistema reacional.

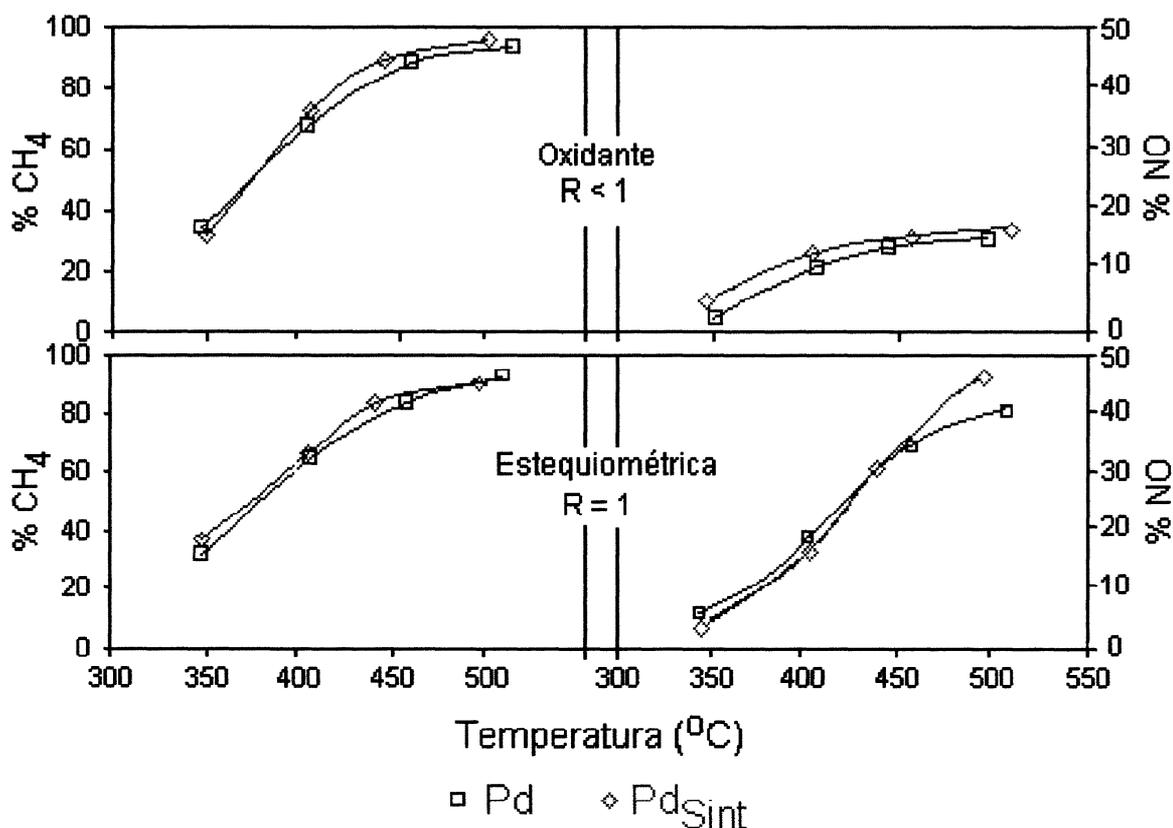


Figura 39- Evolução das atividades para decomposição do NO e oxidação do CH₄ em função da temperatura reacional. Catalisadores Pd e Pd_{Sint} em condições estequiométrica (R = 1) e oxidante (R < 1).

O catalisador Pd, com menor diâmetro médio para as partículas de paládio, apresentou para a composição estequiométrica, melhores resultados de atividade para a redução do NO a baixas temperaturas (< 420 °C). Nas demais condições experimentais, os melhores resultados de atividade para ambas reações, foram observados para o catalisador Pd_{Sint}. Esta tendência nos valores de atividade Pd_{Sint} > Pd, também foi observada para os resultados obtidos no ensaio de combustão do CH₄ (Cap. 5.2), que foi atribuída aos distintos tamanhos das partículas de paládio (Pd_{Sint} > Pd). Este mesmo efeito, do tamanho

das partículas de Pd sobre a redução seletiva do NO com hidrocarbonetos, foi observado por Burch e Millington^{13,19}.

Os sistemas bimetálicos (Pd_{Sint}W e Pd_{Sint}Mo), apresentam uma tendência de atividade similar à observada para os sistemas monometálicos, ou seja, maiores atividades na combustão do metano e decomposição do NO para as composições oxidante e estequiométrica, respectivamente. Sendo as principais diferenças, entre as duas estequiometrias, observadas para a atividade de decomposição do NO (figura 40).

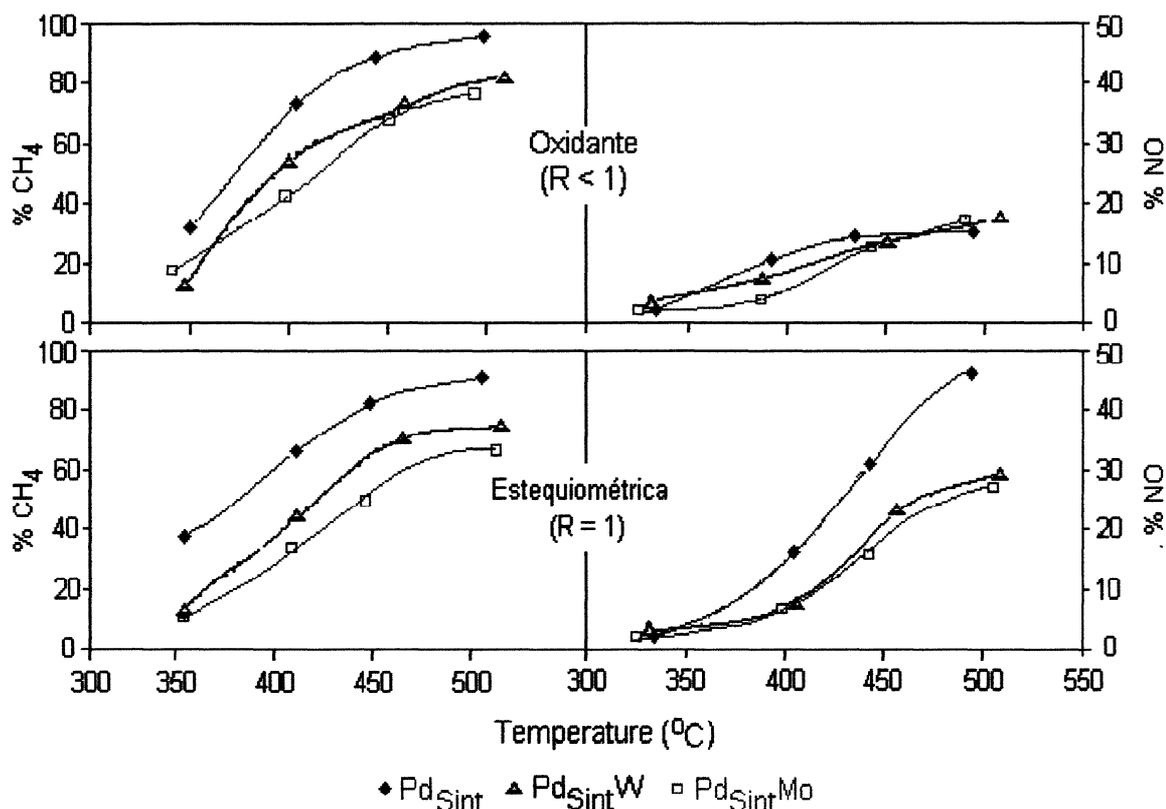


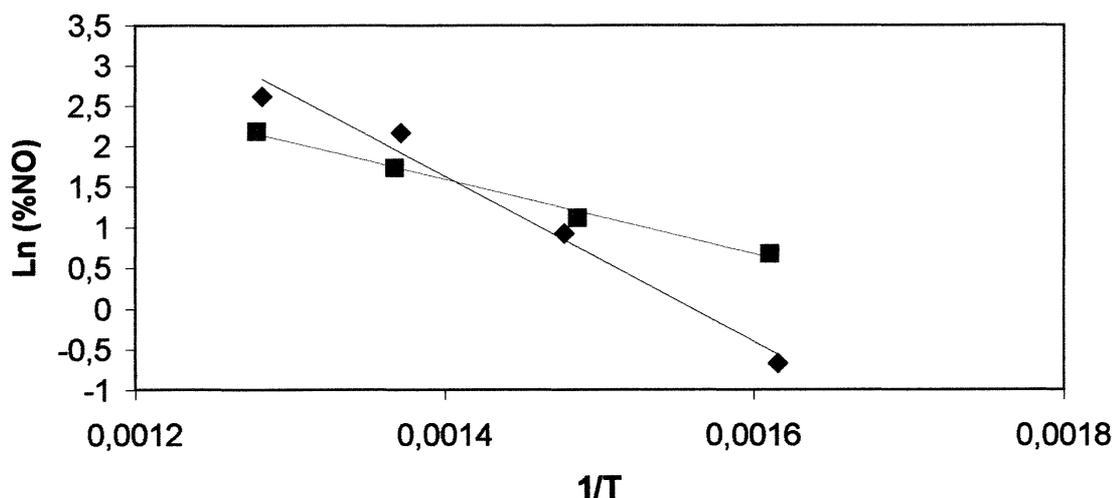
Figura 40- Evolução das atividades para decomposição do NO e oxidação do CH₄ em função da temperatura reacional. Catalisadores Pd_{Sint}, Pd_{Sint}W e Pd_{Sint}Mo em condições estequiométrica (R = 1) e oxidante (R < 1).

Entre os sistemas bimetálicos, o catalisador Pd_{Sint}W apresentou os melhores resultados de atividade para ambas reações. No entanto, sua atividade, bem como a do catalisador Pd_{Sint}Mo, foi significativamente inferior a do catalisador monometálico de paládio (Pd_{Sint}), a partir do qual ambos sistemas bimetálicos foram preparados. Independente do precursor (Pd_{Sint}0,87% ou Pd*_{0,54%}), os sistemas bimetálicos apresentaram menor atividade para ambas reações. E mais uma vez, como para os catalisadores monometálicos, a tendência observada para a atividade do metano, além de ser a mesma da reação de decomposição do

NO, foi similar a apresentada para o ensaio de combustão do CH₄ (Cap. 5.2), onde a atividade foi vinculada apenas aos átomos de Pd.

Resultados Cinéticos

As energias de ativação aparente (E_{at}) foram calculadas a partir de gráficos de Arrhenius (figura 41).



◆ Estequiométrica (R = 1) ■ Oxidante (R < 1)

Figura 41- Gráfico de Arrhenius para as Energias de Ativação Aparente (E_{at}), para a reação de decomposição de NO, em diferentes estequiometrias reacionais. Catalisador Pd_{Sint}W.

Os valores de energia de ativação aparente (E_{at}), obtidos para os diferentes catalisadores a partir de gráficos de Arrhenius, encontram-se descritos na tabela X.

Tabela X –Energias de Ativação Aparente (E_a) para o NO na redução seletiva do NO+CH₄+O₂

R	Catalisador – E_a (Kcal/mol)			
	Pd	Pd _{Sint}	Pd _{Sint} W	Pd _{Sint} Mo
R = 1	24,5	24,6	23,4	25,6
R < 1	10,6	9,8	10,6	12,4

Valores distintos de E_a são observados para um mesmo catalisador em relação à composição estequiométrica estudada ($E_{a(R < 1)} < E_{a(R = 1)}$). No entanto, valores similares de E_a são observados para a mesma estequiometria.

Esta similaridade nas E_a , é um forte indicativo da existência de um mesmo mecanismo reacional para todos os catalisadores, na mesma composição. Ou seja, que esta reação se processa igualmente sobre todos os catalisadores, independente de suas composições (Pd ou Pd-W/Mo).

Por outro lado, os diferentes valores de E_a observados entre as distintas composições estequiométricas, sugerem a existência de mecanismos reacionais diferentes. Os menores valores de E_a (tabela X) observados para a composição oxidante, indicam a existência de um efeito promotor que favorece a decomposição do NO, provavelmente mediante a formação do intermediário NO_2 .^{13,21,29} No entanto, a menor conversão de NO ressalta o efeito inibidor do O_2 sobre o NO, o qual será melhor explorado mais adiante, no decorrer deste capítulo.

Em resumo, a evolução nos valores de atividade para as reações de combustão do metano e decomposição do NO (mesma tendência observada para ambas reações e, principalmente, com a obtida para o ensaio da combustão do metano (Cap. 5.2)), em conjunto com os valores de E_a sugerem que:

- as reações de decomposição do NO e combustão do CH_4 são dependentes entre si. Principalmente a reação do NO, uma vez que o metano pode se oxidar com o oxigênio molecular presente;
- a atividade para o NO esta diretamente vinculada a reação do metano, ou seja, aos átomos de paládio superficiais ($\text{Pd}_{\text{Sint}} > \text{Pd}_{\text{Sint}}\text{W} > \text{Pd}_{\text{Sint}}\text{Mo}$);
- a combustão do metano é a reação governante na redução seletiva do NO com metano em presença de O_2 ;
- o mecanismo mais adequado para esta reação ($\text{NO} + \text{CH}_4 + \text{O}_2$) é uma mistura de outros dois mecanismos propostos, independentemente, por Hamada e col.^{16,21} e por Burch e col.^{19,21-23}.

Burch e col.^{19,21-23} consideram um mecanismo redox, dividido em duas etapas (reações) básicas:

- I) oxidação do CH_4 sobre a superfície Pd-O (considerada a fase ativa para esta reação). Durante a reação de oxidação, o oxigênio superficial é consumido e átomos de paládio metálico (Pd^0) são gerados.
- II) adsorção/dissociação do NO sobre os átomos de Pd^0 .

Hamada e col.^{17,29} consideram que a primeira etapa desta reação é a oxidação do NO a NO₂. Eles mencionam três importantes parâmetros para que a reação ocorra: *i*) ativação do hidrocarboneto (HC), *ii*) ativação do oxigênio e *iii*) reação seletiva dos intermediários de HC com NO_x em presença de O₂.

Em ambos mecanismos, a competição entre as moléculas de monóxido de nitrogênio e oxigênio molecular (O₂) pelos sítios ativos (superfície metálica do catalisador - Pd⁰), é considerada como a etapa chave (limitante) da reação de decomposição do NO. A tal ponto que, em presença de uma alta concentração de O₂ observa-se a inibição total da reação de decomposição do NO (figura 43).

Redução Seletiva de NO com CH₄ em presença de excesso de O₂ {[O₂] > 2[CH₄]}

Neste ensaio, onde a concentração de oxigênio molecular [O₂] empregada, é superior a necessária para oxidar todo o metano, a única condição possível é a oxidante (R < 1).

Nesta condição experimental, independente do catalisador avaliado, somente observou-se atividade para a reação de combustão do metano (figura 42).

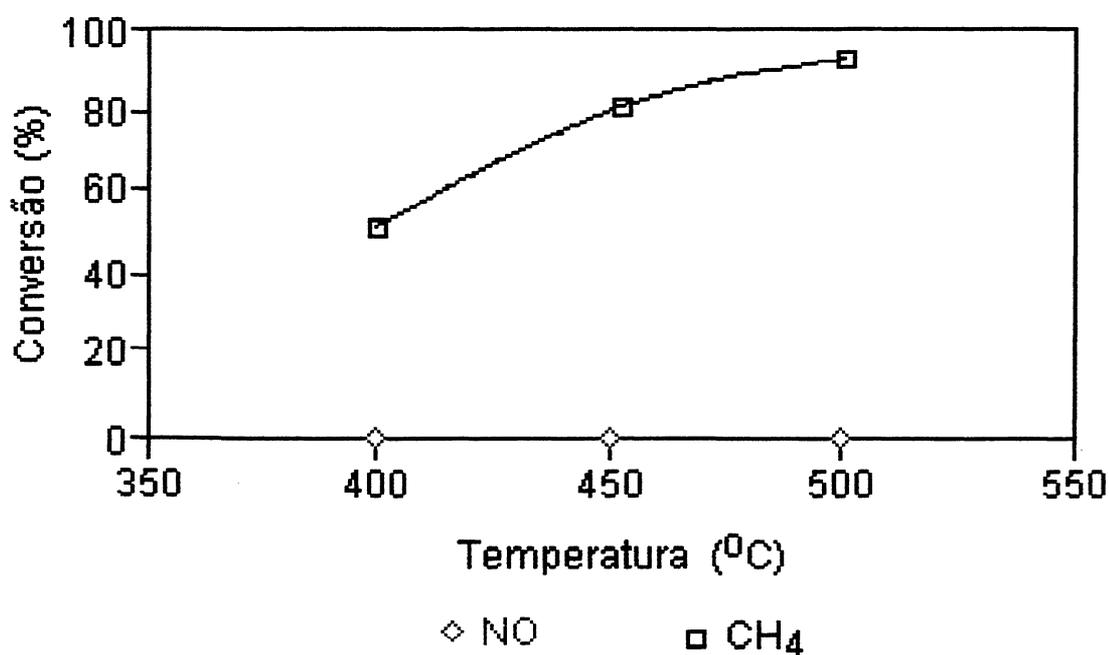


Figura 42- Reação NO + CH₄ + O₂ em presença de excesso de oxigênio molecular {[O₂] > 2[CH₄]}. Catalisador Pd_{Sint}, [NO] = 200 ppm, [CH₄] = 1000 ppm e [O₂] = 2800 ppm.

Seletividade

De acordo com Burch e col.^{19,21-23}, a baixas temperaturas, apesar do NO encontrar-se adsorvido molecularmente, somente uma fração dele é dissociada, favorecendo sua combinação com átomos de nitrogênio adsorvidos em sítios de Pd vizinhos, e conseqüentemente, a formação de N₂O como um dos produtos da reação.

O aumento da temperatura favorece a dissociação direta do NO a N₂ e O₂, diminuindo a formação de N₂O, principalmente na composição estequiométrica (figura 43).

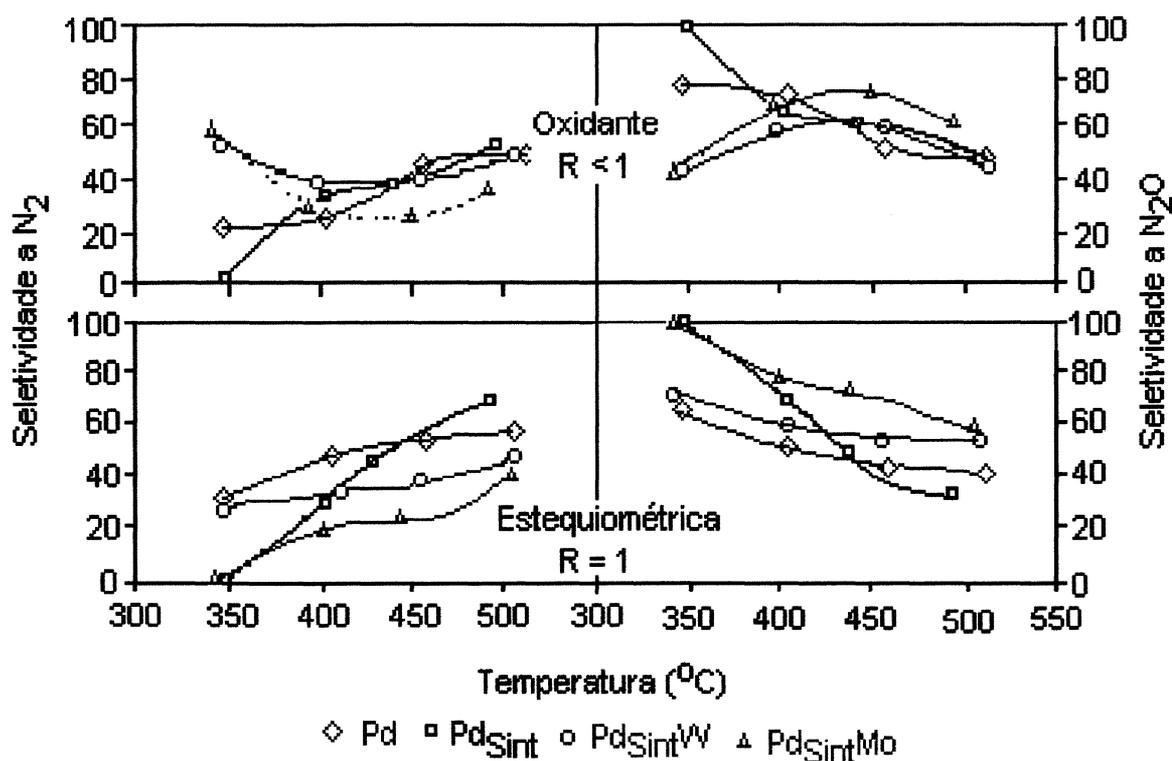


Figura 43- Evolução da seletividade a N₂ e N₂O, com a temperatura, durante o ensaio de redução seletiva de NO com CH₄ em presença de O₂. Catalisadores Pd, Pd_{Sint}, Pd_{Sint}W e Pd_{Sint}Mo em condições estequiométrica (R = 1) e oxidante (R < 1).

Em termos de seletividade, os sistemas bimetálicos apresentam, em relação a seus precursores, uma melhora significativa na seletividade a N₂, a baixas temperaturas reacionais (< 400 °C).

5.3.4- CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados mostraram que a reação predominante para todos os catalisadores, independente da estequiometria avaliada, foi a combustão do metano. A atividade para ambas reações se vê significativamente afetada pela presença de molibdênio e tungstênio ($Pd_{Sint} > Pd_{Sint}W > Pd_{Sint}Mo$), principalmente em condições estequiométricas, sugerindo, que ambas reações se processam predominantemente sobre átomos de Pd superficiais.

A maior atividade observada para o catalisador Pd_{Sint} , evidência um efeito do tamanho das partículas de Pd sobre esta reação, similar ao observado para o ensaio de combustão do metano (Cap. 5.2).

A similaridade da tendência apresentada, pelos valores de atividade com os observados para o ensaio de combustão do metano, além de reafirmar o que foi dito acima, sugere que a combustão do metano é a reação governante na redução seletiva do NO + CH₄ + O₂, estando a atividade para o NO, diretamente vinculada a reação do metano. Além disso, que esta reação se processa mediante um mecanismo redox, tendo, de acordo com as E_a , como reação intermediária à oxidação do NO a NO₂, a qual atua favoravelmente na cinética deste mecanismo e apresentando como etapa limitante na atividade para o NO, sua competitividade com o oxigênio molecular. Em presença de elevadas concentrações de O₂ ($[O_2] > 2[CH_4]$), o ensaio não apresentou atividade para o NO.

Também se observa que, a temperatura da reação e a estequiometria da mistura reacional desempenham um papel importante na seletividade, principalmente, na atividade destes catalisadores para a redução seletiva do NO com CH₄ em presença de oxigênio.

5.3.5- BIBLIOGRAFIA

- 1- Iwamoto, M.; Proceedings of Meeting of Catalytic Technology for Removal of Nitrogen Monoxide, Tokyo, Japan, 1990, p.17.
- 2- Held, W.; König, A.; Richter, T. and Puppe, L., SAE paper No. 900496, 1990.
- 3- Iwamoto, M.; Mizuno, N. and Yahiro, H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1992**, *75*, 1285.(62)
- 4- Sato, S.; Yuu, H.; Yahiro, H.; Mizuno, N. and Iwamoto, M., *Appl. Catal.*, **1991**, *79*, L1.(63)
- 5- Iwamoto, M.; Weitkamp, J.; Karger, H.G.; Pfeifer, H.; Holderich, W., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 1395
- 6- Armor, J. N., *Catal. Today*, *26*, 47, **1995**.
- 7- Amirmazmi, A.; Benson, J. E. and Bodart, M., *J. Catal.* *30*, 55, **1973**.
- 8- Matsumoto, S.; Yokota, K.; Doi, H.; Kimura, M.; Sekizawa, K.; Sasahura, S., *Catal. Today*, *22*,127, **1994**.
- 9- Bethke, K. A.; Alt, D. and Kung, M. C., *Catal. Lett.* *25*, 37, **1994**.
- 10- Gervasini, A.; Carniti, P. and Ragaini, V., *Appl. Catal. B: Environ.*, *22*, 201, **1999**.
- 11- Schay, Z.; James, V. S.; Pál-Borbély, G.; Beck, A.; Ramaswamy, A. V. and Guzzi, L., *J. Molec. Catal. A: Chem.*, *162*, 191, **2000**.
- 12- Obuchi, A.; Ogata, A.; Takahashi, J.; Oi, J.; Branwenda, G. R. and Mizuno. K., *Catal. Today*, *29*, 103, **1996**
- 13- Burch, R. and Millington, P. J., *Catal. Today*, *26*, 185, **1995**.
- 14- Burch, R., and Ramli, A., *Appl. Catal. B: Environ.*, *15*, 63, **1998**
- 15- Burch, R. and Watling, *Catal. Lett.* *37*, 51, **1996**.
- 16- Hamada, H.; Kintaichi, Y.; Tabata, M.; Sasaki, M. and Ito, T. and, *Chem. Lett.* *6*, 239, **1991**.
- 17- Hamada, H.; Kintaichi, Y. Sasaki, M.; Ito, T. and Tabata, M., *Appl. Catal.* *75*, L1, **1991**.
- 18- Miyadera, T., *Appl. Catal. B: Environ.*, *2*, 199, **1993**.
- 19- Burch, R. and Millington, P. J., *Catal. Today*, *29*, 37, **1996**.
- 20- Kumthekar, M. W, and Ozkan, U. S., *J. Catal.* *171*, 45, **1997**.
- 21- Burch, R., Millington, P. J. and Walker, A. P., *Appl. Catal. B: Environ.*, *4*, 65, **1994**.

- 22- Burch, R. and Watling, J. *Catal.* 169, 45, 1997.
- 23- Burch, R. and Scire, S., *Appl. Catal. B: Environ.*, 3, 295, 1994.
- 24- Cho, B., *J. Catal.* 142, 418, 1993.
- 25- Montreuil, C. and Shelef, M., *Appl. Catal. B: Environ.*, 1, L1, 1992.
- 26- Masuda, K., Tsujimura, T., Shinoda, K. And Kato, T. *Appl. Catal. B*, 8, 33, 1996.
- 27- Petunchi, J. and May, W., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2, L17, 1993.
- 28- Obuchi, A.; Nakamura, M.; Ogata, A.; Mizuno, K.; Ohi, A. and Obuchi, A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 16, 1150, 1992.
- 29- Hamada, H., *Catal. Today*, 22, 21, 1994.
- 30- Sato, S.; Ukisu, Y.; Abe, A.; Yoshida, K., *Appl. Catal.* 1993, 2, 147.
- 31- Lunsford, J. H., in *Environmental Catalysis*, (Janssen, F. J. J. G. and van Santen, R. A., Eds.), Catalytic Science Series -Vol. 1, Cap. 5. Netherlands Institute for Catalysis Research, 1999.
- 32- Lercher, J. A.; Bitter, J. H.; Steghuis, A. G.; van Ommen, J. G. and Seshan, K., in *Environmental Catalysis*, (Janssen, F. J. J. G. and van Santen, R. A., Eds.), Catalytic Science Series -Vol. 1, Cap. 6. Netherlands Institute for Catalysis Research, 1999.
- 33- Oh, S. H.; Mitchell, P. J. and Siewert, R. M., in *Catalytic Control of Air Pollution Mobile and Stationary Sources*, (Silver, R. G.; Sawyer, J. E. and Summers, J. C., Eds.), ACS Symp. Series 495 Cap. 2. Am. Chem. Soc., 1992.
- 34- Taylor, K. C., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 35(4), 457, 1993.

Capítulo 5.4

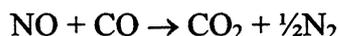
Redução Seletiva do NO com CO

5.4- REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA DE NO COM CO

5.4.1- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O emprego do CO como agente redutor na redução catalítica seletiva de NO, foi uma das primeiras possibilidades investigadas com o objetivo de eliminar as emissões de NO procedentes das correntes de exaustão dos automóveis.

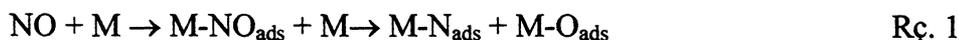
A reação de NO com CO é uma das mais importantes reações que ocorrem sobre os conversores catalíticos automotivos, onde ambos reagentes apresentam-se como poluentes.



Devido ao CO e NO serem freqüentemente usados como moléculas sondas, na investigação, principalmente por infravermelho, das propriedades quimissortivas das superfícies dos catalisadores, o mecanismo e cinética desta reação encontram-se bem esclarecidos.

Basicamente o mecanismo encontra-se dividido em duas reações: *dissociação de NO* e *oxidação de CO*, as quais se processam através de um mecanismo redox, onde:

i) o NO, após adsorver-se sobre os sítios metálicos, se dissocia gerando átomos de nitrogênio e oxigênio adsorvidos (Rç 1)



A formação de nitrogênio molecular (N_2) pode se proceder mediante a recombinação de átomos de nitrogênio adsorvidos (Rç. 2),



ou pela reação do NO adsorvido com átomos de nitrogênio dissociados (Rç. 3),



Segundo Novákova e Kubelková¹, a reação 3 é favorecida a baixas temperaturas, onde ela compete com a formação de N_2O mediante a reação 4.



ii) o oxigênio adsorvido, é removido pela reação de oxidação do CO a CO_2 (Rç. 5), disponibilizando os sítios ativos para a decomposição do NO.



De acordo com este mecanismo, nas baixas temperaturas a formação a N_2O (Rç. 4) é favorecida em relação à formação a N_2 , que se manifesta principalmente via a reação 3. Com o aumento da temperatura, a remoção do oxigênio adsorvido pelo CO adsorvido (Rç 5) é acelerada e a formação a N_2 , principalmente via reação 2, é favorecida em relação à formação a N_2O .

Outra via possível para a formação do N_2 é através da reação entre o CO adsorvido com o N_2O adsorvido (Rç 6).



A dissociação do NO requer a presença de sítios com disponibilidade eletrônica (aceptores de oxigênio), qualificando a redução de NO com CO, semelhante à reação de decomposição do NO, como uma reação sensível ao estado de oxidação dos sítios ativos.

Em relação aos metais nobres, outros fatores importantes que controlam a eficiência da redução de NO com CO são: a natureza do metal, suporte, tamanho das partículas do metal suportado e a temperatura de reação.

Kobilynski e Taylor² avaliaram a performance catalítica, para a redução de NO com CO, de diferentes metais nobres suportados em alumina (0,5 % em peso). A ordem de atividade apresentada foi $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt}$. Apesar da maior atividade, o Ru apresenta a desvantagem de uma elevada perda por volatilização em presença de oxigênio, mesmo em pequenas quantidades. O Rh, por sua vez, apresenta uma elevada seletividade a N_2 , maior entre os demais elementos estudados. No entanto, apresenta uma baixa atividade para a reação de oxidação do CO, que pode ser melhorada mediante a adição de Pd e/ou Pt.

Ward e col.³ estudaram a influência do suporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) sobre o Rh, Pd e Pt, baseando-se em suas interações com o NO. Considerando as interfaces metal-suporte e metal-oxigênio, os autores concluíram que o suporte pode ser mais que um simples componente inerte e que a força com que o metal está ancorado sobre o suporte, pode ser um importante fator na performance da atividade destes catalisadores. A estabilidade observada para a interface oxigênio-metal ($\text{Pt} \approx \text{Pd} > \text{Rh}$) é coerente com a seqüência, em termos de atividade, observada por Kobilynski e Taylor². A menor força observada para o Rh, favorece a formação de espécies acessíveis para a adsorção e posterior dissociação das moléculas de NO.

Em relação ao tamanho das partículas, Rainer e col.^{4,5} observaram uma melhora na performance catalítica do Pd suportado em alumina, à medida que a dispersão metálica diminuía. Partículas grandes (120 nm) foram mais ativas que as pequenas (3nm). No entanto, para baixas temperaturas, as partículas menores produziram mais N₂ e menos N₂O. O efeito do tamanho de partícula também foi estudado por Xu e col.⁶ para catalisadores de paládio suportados em sílica. A partir dos resultados obtidos, principalmente em relação ao N₂O, os autores concluíram que o caminho reacional para a formação de N₂O não é favorecido sobre pequenas partículas de Pd (< 50 Å) e que, sua formação requer a presença simultânea de NO e nitrogênio atômico adsorvidos.

Como possibilidade de melhorar a performance catalítica do paládio, foi considerado sua promoção mediante a adição de outro metal. Dessa forma Halasz e col.⁷⁻⁹ prepararam catalisadores PdO-MoO₃/γ-Al₂O₃ usando diferentes métodos. A atividade catalítica e seletividade obtida para estes catalisadores, em condições altamente oxidantes, foram superiores em relação ao seu precursor (PdO/γ-Al₂O₃) para a faixa de temperatura estudada (300 e 500 °C). No entanto, a seletividade para N₂ e N₂O foi levemente superior à obtida sobre catalisadores comerciais Pt-Rh. Uma concentração de Mo dez (10) vezes superior a do Pd, foi requerida para atividade comparada à obtida para os catalisadores de Rh. Resultados similares foram obtidos por Schmal e col.²²⁻²⁴ para sistemas tipo Mo-Pd e Mo-Pt. Ambos autores atribuem a melhora na atividade obtidas pelos sistemas bimetálicos, em relação aos monometálicos, a prováveis interações ente os elementos (Pd ou Pt)-Mo nos sistemas bimetálicos.

Dentro deste contexto, Hoost e col.¹⁰ propuseram o emprego de um precursor organometálico composto por ambos elementos (Pd e Mo). Este catalisador, mesmo apresentando um baixo conteúdo de Mo, exibiu uma elevada seletividade para N₂. No entanto, falta estabilidade para as condições de reação geralmente empregadas.

Um possível efeito da adição de um elemento do grupo 8 também foi relatado por Regalbuto e col.¹¹⁻¹³. Os resultados cinéticos obtidos pelo catalisador de Pt promovido com WO₃, indicam que o WO₃ serve para diminuir a superfície recoberta por CO, a qual inibe o acesso do NO. No entanto, a dissociação de NO sobre Pt nos catalisadores promovidos com tungstênio é baixa. Os autores atribuem este fato a redução do número de sítios adjacentes, requeridos para a dissociação do NO, causado pelo efeito do WO₃ na superfície da Pt; sugerindo também, que novos sítios para a dissociação de NO podem ser criados na interface Pt-WO₃, mas estes não são suficientemente ativos para melhorar a performance da reação.

5.4.2- PARTE EXPERIMENTAL

Os ensaios para redução de NO com CO foram conduzidos no mesmo equipamento descrito para os ensaios de decomposição de NO e redução seletiva de NO + CH₄ + O₂.

As medidas de atividade foram realizadas empregando uma mistura reacional composta por \approx 550 ppm NO e 550 ppm CO, em He (condições estequiométricas). Esta composição foi obtida a partir de duas misturas bases (1300 ppm NO/He e 1000 ppm CO/He), mediante diluição em fluxo. A vazão empregada foi de \approx 140 mL/min.. A faixa de temperatura estudada ficou compreendida entre 150 e 500 °C. A massa de catalisador empregada variou entre 22 mg (Pd_{0,87%}) e 35 mg (Pd_{0,54%}), considerando sempre a mesma massa de paládio final. Previamente aos ensaios, os catalisadores foram submetidos a um tratamento *in situ* em atmosfera reacional a 400 °C, por um período de 35 minutos.

5.4.3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

A reação de redução seletiva do NO com CO, foi estudada em função da temperatura reacional. A figura 44 descreve o efeito da temperatura na conversão de NO e CO, produção de N₂O e seletividade a N₂ e N₂O, para o catalisador Pd. Tendências similares foram observadas para os demais catalisadores.

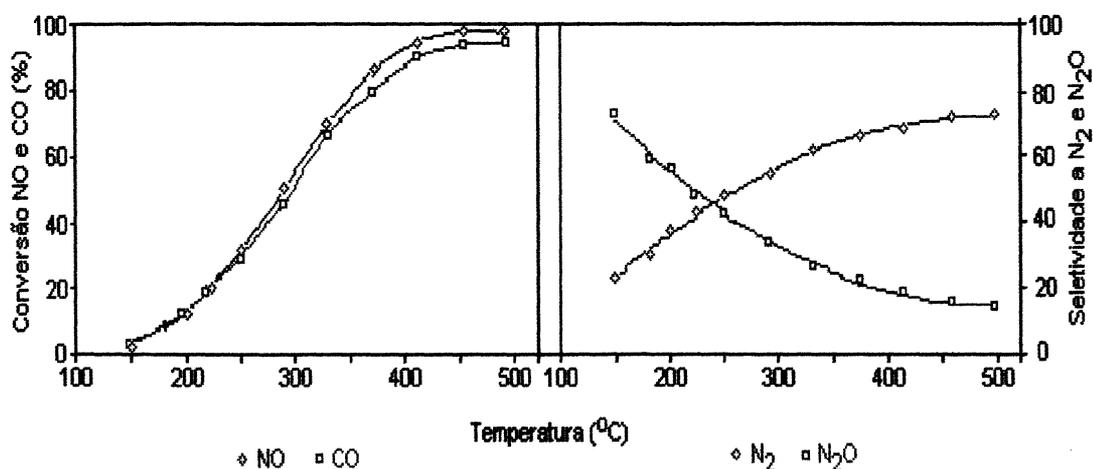


Figura 44- Efeito da temperatura sobre a conversão de NO e CO (a), produção de N₂O e seletividade a N₂ e N₂O (b). Catalisador Pd_(0,87%).

O NO apresenta maior conversão que o CO, principalmente a temperaturas superiores a 250 °C. Segundo Pisanu²⁴, esta maior conversão do NO estaria relacionada à formação de N₂O como um dos produtos da reação de decomposição do NO.

O aumento da temperatura proporcionou um aumento na produção de N_2 e N_2O . A formação à N_2 é favorecida em relação à N_2O , principalmente acima dos 250 °C, onde a seletividade a N_2 torna-se superior à N_2O . Em 250 °C a concentração de N_2 é de 44 ppm, enquanto a de N_2O é de 38 ppm. Abaixo de 250 °C, observa-se um comportamento inverso de seletividade ($N_2O > N_2$), reflexo do favorecimento na produção a N_2O . Esta dependência dos produtos da reação de decomposição do NO com a temperatura, está coerente com a literatura¹⁵⁻¹⁶. Muraki e col.¹⁶ observaram o ponto de inversão nos valores de seletividade acima dos 400 °C.

Influência do Tamanho das Partículas de Paládio

Com o aumento do tamanho médio das partículas de paládio (figura 45) observa-se uma melhora significativa em todos os parâmetros avaliados: aumento nas conversões de NO e CO e seletividade a N_2 , diminuição na produção de N_2O e seletividade a N_2O , principalmente a altas temperaturas.

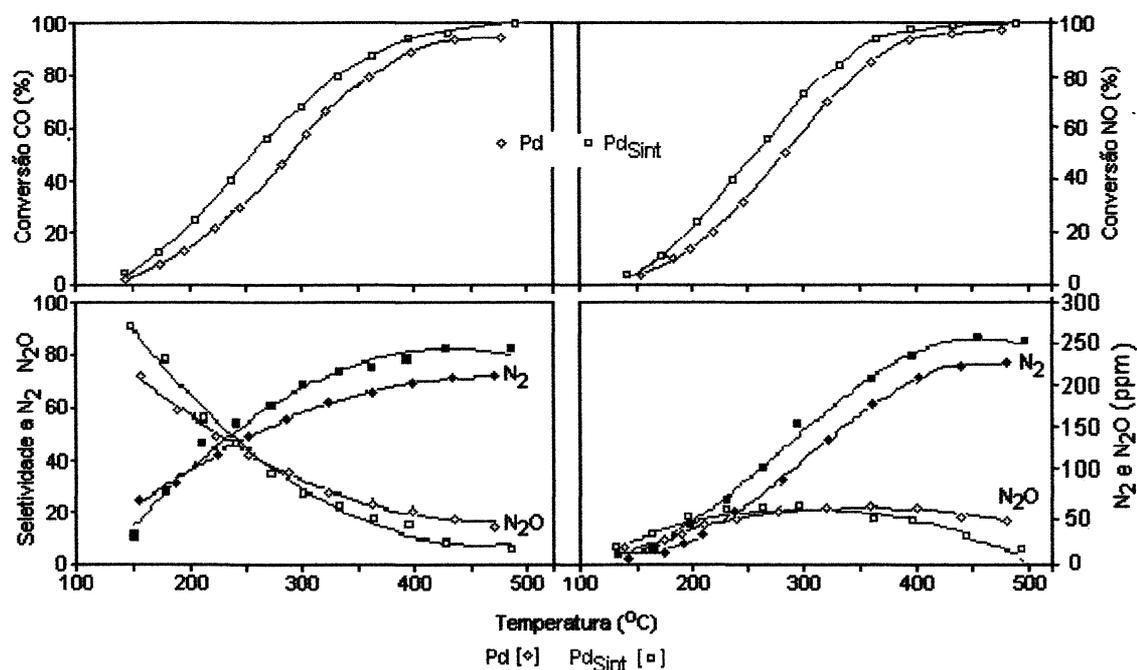


Figura 45- Efeito da temperatura sobre a conversão de NO e CO, produção de N_2 e N_2O e seletividade a N_2 e N_2O . Catalisadores Pd($d_p = 1,7$ nm) e PdSint ($d_p = 2,8$ nm).

Na formação do N₂O, o aumento do tamanho médio das partículas de Pd apresenta comportamentos distintos com a temperatura, tendo como ponto de referência os 300 °C. Abaixo desta temperatura, o catalisador Pd_{Sint} apresenta maior formação de N₂O que o catalisador Pd. No entanto, acima dos 300 °C observa-se uma inversão de valores (Pd_{Sint} < Pd). Para o final do experimento (500 °C), a produção de N₂O para o catalisador Pd_{Sint} é aproximadamente 4 vezes menor que a observada para o catalisador Pd.

De acordo com a literatura^{4-6, 15-18}, o tamanho das partículas influencia nesta reação, agindo sobre as sensibilidades do CO e do NO a estrutura das mesmas. Mais precisamente, no tipo de adsorção de ambas as moléculas sobre as partículas metálicas. Altman e Gorte¹⁷ observaram, por dessorção a temperatura programada, que sobre Pt a posição dos sinais do CO e NO nas curvas de dessorção, bem como o grau de dissociação do NO, eram fortemente dependentes da geometria da superfície. O aumento no tamanho das partículas de Pt, proporcionou uma diminuição significativa na temperatura de dessorção do CO e NO não dissociado, mas principalmente o aparecimento de um novo sinal de nitrogênio a baixas temperaturas. Sobre pequenas partículas de Pt (< 2nm) o sinal referente ao N₂ só se manifesta a altas temperaturas. Dentro deste contexto, os autores sugeriram que ambas reações de CO e NO se processam, a baixas temperaturas, preferencialmente sobre as grandes partículas de Pt. O efeito do tamanho das partículas de metais nobres, sobre a dissociação do NO ou sobre a redução de NO por CO, encontram-se reportados em muitos outros artigos^{18,19}. Encontrando, na necessidade da presença de dois sítios ativos vizinhos, mais freqüente sobre grandes partículas do metal nobre, a justificativa para explicar o efeito do tamanho da partícula sobre a dissociação do NO.

Efeito do Molibdênio (Mo) e Tungstênio (W)

Ao contrário do observado para ao efeito do tamanho das partículas de paládio, os elementos Mo e W influenciaram desfavoravelmente em todos os parâmetros avaliados: menores conversões de NO e CO e seletividade a N₂ e, aumento na produção de N₂O e seletividade a N₂O (figura 46).

Os sistemas bimetálicos apresentaram menores valores de atividade, para ambos analitos avaliados (CO e NO), em relação ao catalisador precursor. Os valores de atividade

apresentaram a mesma tendência ($Pd_{Sint} > Pd_{Sint}Mo \geq Pd_{Sint}W$) observada para os ensaios de combustão do metano (5.2) e para a redução seletiva de NO com $CH_4 + O_2$ (5.3)

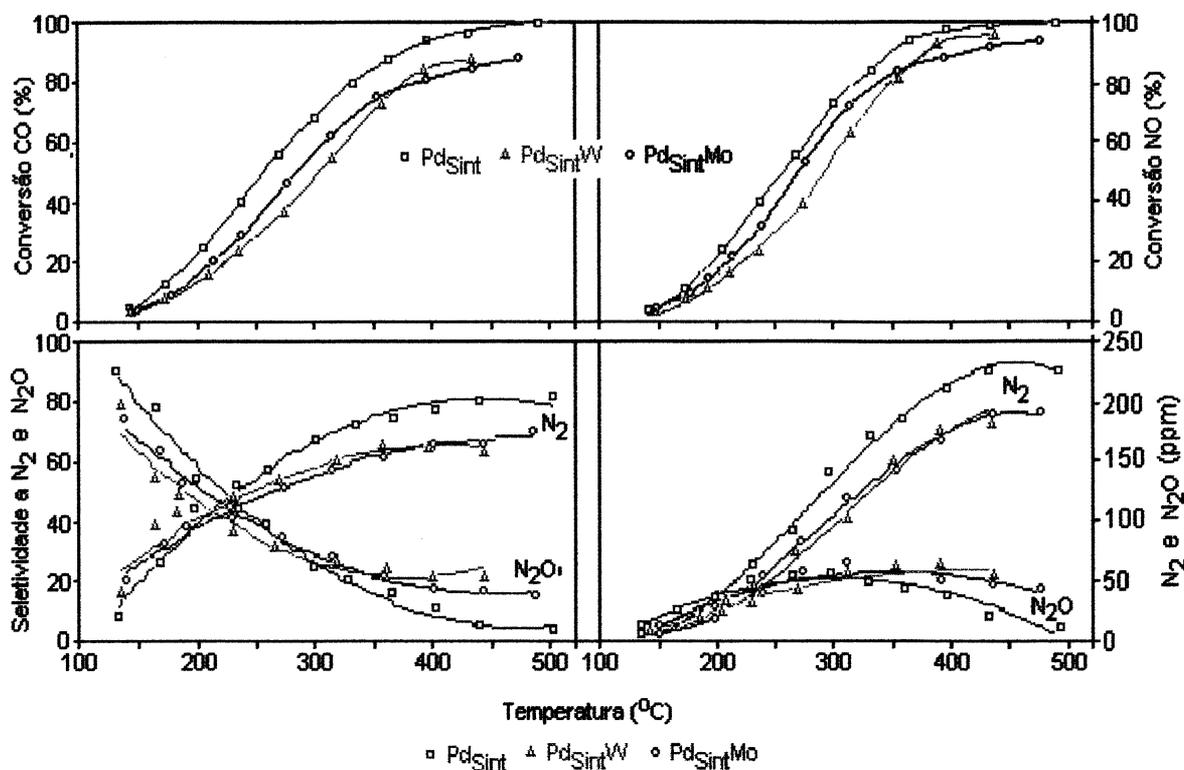


Figura 46- Efeito da temperatura sobre a conversão de NO e CO, produção de N₂O e seletividade a N₂ e N₂O. Catalisadores Pd_{Sint}, Pd_{Sint}W e Pd_{Sint}Mo

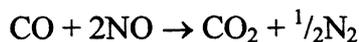
Entre os elementos Mo e W, observa-se uma maior inibição, em ambas reações, para o tungstênio. Para os sistemas bimetálicos, o catalisador Pd_{Sint}W foi o que apresentou maior grau de interação entre o paládio e o segundo elemento. Por quimissorção de H₂ as dispersões obtidas foram: Pd_{Sint}W = 0,24 e Pd_{Sint}Mo = 0,28.

Pisanu¹⁴ observou que em condições reacionais (NO + CO), que o paládio superficial encontra-se oxidado. Se o Pd está oxidado, provavelmente os elementos Mo e W, diretamente dependentes do Pd⁰ para se reduzir, também encontram-se oxidados em condições reacionais. Condição esta que, inviabiliza a adsorção de ambas moléculas (NO e CO) sobre estes elementos. Como descrito nos capítulos 4.4 e 4.5, a adsorção do CO e do NO sobre os elementos Mo e W, está vinculada a seus estados reduzidos (parcial ou total).

Dentro deste contexto, os resultados apresentados sugerem que em ambos sistemas bimetálicos, a participação dos segundos elementos (Mo e W) sobre o mecanismo

reacional é pouco significativa, ou seja, a atividade observada está vinculada exclusivamente aos átomos de paládio superficiais. Da mesma forma que a redução seletiva do NO por CH₄ em presença de O₂, o mecanismo reacional seria governado pela reação de oxidação (oxidação do CO). A qual teria a função de disponibilizar os sítios a forma ativa (Pd⁰), onde ocorre a adsorção e posterior dissociação do NO.

A composição dos produtos formados durante a reação (CO₂, N₂ e N₂O), sugere a existência de duas reações globais:



5.4.4- CONCLUSÕES PARCIAIS

Com base nos resultados experimentais concluí-se:

O tamanho das partículas de paládio, influenciam significativamente na performance catalítica sobre a reação de redução do NO com CO. Sobre partículas grandes de Pd (2,8 nm) a formação de N₂O é favorecida para baixas temperaturas (< 300 °C).

Nos sistemas bimetálicos, a participação dos elementos Mo e W sobre a reação NO + CO é pouco significativa. Praticamente a reação se processa sobre os átomos de paládio superficiais.

A reação se desenvolve mediante um mecanismo redox, composto por duas reações básicas: *i) oxidação do CO sobre os sítios Pd-O_{ads}; ii) decomposição do NO sobre os sítios Pd⁰.*

A reação governante deste mecanismo, como na redução seletiva do NO por CH₄ + O₂, é a reação de oxidação.

5.4.5- BIBLIOGRAFIA

1. Nováková, J. and Kubelková, L., *Appl. Catal. B*, 14, 273, **1997**.
2. Kobylinski, T. P. And Taylor, B. W., *J. Catal.* 33, 376, **1974**.
3. Ward, T. R.; Alemany, P. and Hoffman, R., *J. Phys. Chem.* 97, 7691, **1983**.
4. Rainer, D. R.; Vesecky, S. M.; Koranne, M.; Oh, W. S. and Goodman, D. W., *J. Catal.* 167, 234, **1997**.
5. Rainer, D. R.; Koranne, M.; Vesecky, S. M. and Goodman, D. W., *J. Phys. Chem. B*. 101, 10769, **1997**.
6. Xu, X. and Goodman, D. W., *Catal. Lett.* 24, 31, **1994**.
7. Halasz, I.; Brenner, A. and Shelef, M. *Catal. Letters* 16, 311, **1992**.
8. Halasz, I.; Brenner, A. and Shelef, M. *Catal. Letters* 18, 289, **1993**.
9. Halasz, I.; Brenner, A. and Shelef, M. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2,,131, **1993**.
10. Hoost, T. E.; Graham, G. W.; Shelef, M.; Alexeev, O. and Gates, B. C., *Catal. Lett.* 38, 57, **1996**.
11. Regalbuto, J. R.; Fleisch, T. H. and Wolf, E. E., *J. Catal.* 107, 114, **1987**.
12. Regalbuto, J. R.; Allen, C. W. and Wolf, E. E., *J. Catal.* 108, 304, **1987**.
13. Regalbuto, J. R. and Wolf, E. E., *J. Catal.* 109, 12, **1988**.
14. Pisanu, A., Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, Bahia Blanca, Argentina, **1997**
15. Cotés, J. and Valencia, E., *Chem. Phys.*, 229, 265, **1998**.
16. Muraki, H.; Shinjoh, H. and Fujitani, Y., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25, 419, **1985**.
17. Altman, E. I. and Gorte, R. J., *J. Phys. Chem.* 93, 93, **1989**.
18. Taylor, K. C., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 35, 185, **1995**.
19. Burch, R.; Millington, P. J. and Walker, A. P., *Appl. Catal. B* 4, 65, **1994**.
20. Adams, K. M. and Gandhi, H. S., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22, 207, **1983**.
21. Gandhi, H. S.; Yao, H. C. and Stepien, H. K., *Catalysis under Transient Conditions*, ACS Symp. Ser. N° 178, Bell and Hegedus Eds, Am. Chem. Soc. P.143, **1982**.
22. Schmal, M.; Baldanza, M. A. S. and Noronha, F. B., *J. Catal.* 188, 270, **1999**.
23. Schmal, M.; Baldanza, M. A. S. and Vannice, M. A., *J. Catal.* 185, 138, **1999**.
24. Schmal, M.; da Silva, M. A. P. and Vieira, R. A. M., *Applied Catalysis A: General* 190, 177, **2000**.

Capítulo 6
Conclusões Gerais

6- CONCLUSÕES GERAIS

A utilização dos precursores organometálicos {[Mo(CO)₆] e [W(CO)₆]}, conduziu a formação de sistemas bimetálicos Pd-Mo e Pd-W, com teores de Mo e W de 1,0 e 0,67%, respectivamente, e com um acentuado grau de contato entre ambos metais (Mo-Pd e W-Pd), conforme demonstram os resultados obtidos por quimissorção de H₂ e FTIR de CO e NO adsorvido.

O sistema bimetálico Pd_{Sint}Mo apresentou, em relação ao precursor, melhores resultados de atividade para o ensaio de decomposição direta do NO.

As diferenças nos valores de E_a, para os catalisadores Pd-Mo/γ-Al₂O₃ e Pd/γ-Al₂O₃, sugerem a existência de um efeito promotor do Mo, provavelmente através da existência de um novo sítio ativo, que favoreça cineticamente a reação de decomposição de NO a N₂O.

A ausência de O₂, observada para o catalisador monometálico de Mo, indica que a formação de O₂, principalmente a altas temperaturas, se processa sobre sítios contendo átomos de Pd, que são responsáveis pela atividade estacionária encontrada nos catalisadores contendo este metal.

Em relação a combustão do metano, os resultados apresentados são consistentes com um modelo, no qual, os átomos superficiais e internos das amostras reduzidas, se transformam em ativos para a combustão de CH₄ em condições reacionais, sugerindo que todo o paládio presente no catalisador participa da reação. Também ressalta a idéia de que, o tamanho das partículas de paládio, influencia de maneira significativa a performance catalítica dos catalisadores monometálico de Pd, sobre a reação de combustão do metano.

Os resultados obtidos, principalmente para as amostras reduzidas, sugerem que a combustão do CH₄ ocorre via o mecanismo de *Mars Van Krevelan*, onde o O₂ atua como agente oxidante do paládio superficial, produzindo uma superfície ativa de sítios Pd-O, que é posteriormente reduzida pelo CH₄.

Para a reação de redução seletiva do NO com CH₄ + O₂, os resultados demonstram que, a reação predominante para todos os catalisadores, independente da estequiometria avaliada, foi à combustão do metano e que a atividade para ambas reações é afetada, desfavoravelmente, pela presença de molibdênio e tungstênio (Pd_{Sint} > Pd_{Sint}W > Pd_{Sint}Mo), principalmente em condição estequiométrica. Isso sugere que, ambas reações se processam

predominantemente sobre átomos de Pd superficiais e que, a combustão do metano é a reação governante na redução seletiva do $\text{NO} + \text{CH}_4 + \text{O}_2$, estando a atividade para o NO, diretamente vinculada a reação do metano. Além disso, os resultados mostram que esta reação se processa mediante um mecanismo redox, o qual apresenta, de acordo com as E_a , como reação intermediária a oxidação do NO a NO_2 , atuando favoravelmente na cinética deste mecanismo, que apresenta como etapa limitante na atividade para o NO, sua competitividade com o oxigênio molecular. Em presença de elevadas concentrações de O_2 ($[\text{O}_2] > 2[\text{CH}_4]$), o ensaio não apresentou atividade para o NO.

A maior atividade observada para o catalisador Pd_{Sint} , em relação ao catalisador Pd, evidencia um efeito do tamanho das partículas de paládio, similar ao observado para o ensaio de combustão do metano (Cap. 5.2).

Os resultados obtidos para a reação de redução seletiva do NO com CO confirmam o que foi evidenciado nos ensaios de redução seletiva do NO com $\text{CH}_4 + \text{O}_2$: o efeito do tamanho das partículas de paládio e a influência desfavorável dos elementos Mo e W sobre a performance catalítica do paládio para estas reações, bem como, o mecanismo redox, sobre o qual se processa esta reação, composto por duas reações básicas: *i) oxidação do HC ou CO sobre os sítios Pd-O_{ads}; ii) decomposição do NO sobre os sítios Pd⁰*, das quais, a reação de oxidação é atribuída a governabilidade da redução seletiva do NO.

Na redução seletiva do NO com $\text{CH}_4 + \text{O}_2$, única desenvolvida em presença de O_2 , fica evidenciada, a ação competitiva do NO com o O_2 , pelos sítios ativos.

Neste trabalho, pela primeira vez foram avaliados cataliticamente catalisadores bimetálicos Pd-Mo/ γ - Al_2O_3 e Pd-W/ γ - Al_2O_3 , obtidos fotoquimicamente, a partir de metais carbonílicos do grupo 6, sem a presença de ligantes.

Finalmente, o emprego de IVTF acoplado a célula de gás (empregando o modelamento matemático desenvolvido neste trabalho), como sistema de detecção nas medidas de atividade provou ser tão eficientes quanto à cromatografia gasosa – DCT.

Capítulo 7
Anexos

7.1- MODELAMENTO MATEMÁTICO DA CÉLULA DE MULTIREFLEXÕES

INTRODUÇÃO

O infravermelho é uma forma de radiação eletromagnética que corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas, ou seja, entre 12.800 e 10 cm^{-1} . Tendo suas aplicações analíticas concentradas na região espectral do infravermelho médio, entre 4000 e 400 cm^{-1} , região onde a maioria das vibrações moleculares ocorrem. Seu emprego baseia-se no fato de que toda molécula, com momento dipolar permanente ou induzido, possui um espectro de infravermelho característico, como se fosse sua impressão digital.

Atualmente, a espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (IVTF), também caracterizada por sua alta resolução ($>0,1 \text{ cm}^{-1}$) e elevada precisão das frequências determinadas, é uma das técnicas mais versáteis, rápidas e conclusivas para a identificação e quantificação molecular, aplicada em análise química.

Apesar destas qualidades, a *IVTF acoplada a uma célula de multireflexões* é uma ferramenta de detecção ainda pouco explorada, em relação à GC-DCT/DIC e GC-EM, na análise de efluentes gasosos procedentes de sistemas catalíticos investigativos. Tal como a remoção de contaminantes atmosféricos, visando medir valores de atividade e seletividade.

Até o presente momento, o emprego da célula de multireflexões condicionava o tempo de análise a uma situação de equilíbrio no interior da célula, ou seja, concentração de entrada da célula igual à de saída, onde o valor medido é representativo a saída do reator. Possibilitando assim, o calculo da atividade [conversão = (conc.entrada reator - conc saída)/conc. entrada]. Porém, limitando sua utilização apenas a sistemas onde a atividade catalítico não varie no decorrer do ensaio, ou seja, onde a concentração de entrada da célula de multireflexões é sempre constante (*Sistema não-transiente*). Esta condição, inviabiliza seu emprego como ferramenta de detecção para sistemas catalíticos gasosos onde:

- *a atividade varia durante o ensaio, ou seja, a concentração na entrada da célula varia com o tempo (Sistema Transiente);*
- *as condições experimentais (baixas vazões do efluente gasoso associado a células de elevada capacidade volumétrica) desfavorecem a condição de equilíbrio em um sistema não-transiente, tornando a análise onerosa devido ao elevado tempo necessário para atingir o equilíbrio.*

Buscando minimizar as limitações anteriormente descritas, e desta forma, colaborar para a ampliação do campo de emprego da IVTF, desenvolveu-se este trabalho. Tendo como único objetivo obter a concentração referente à entrada da célula de multireflexões (saída do reator,) em condições reacionais, em qualquer intervalo do ensaio, a partir do valor medido, ou seja, a partir do valor referente à concentração no interior da mesma.

Neste sentido, desenvolveu-se um modelamento matemático adequado da célula de multireflexões. Modelamento este baseado no balanço de massa da célula, o qual possibilitará a otimização do equipamento a ensaios transientes e não-transientes, independente das condições experimentais empregadas, como veremos a seguir.

MATÉRIAS E MÉTODOS

PARTE EXPERIMENTAL

As leituras espectrais foram obtidas empregando como sistema de detecção um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier (Bomem), acoplada a uma célula de gás de multireflexões (7 metros de trajetória ótica e 2100 ml de volume interno). A vazão da mistura gasosa foi controlada mediante controladores eletrônicos de vazão de alta precisão (capacidade entre 10 e 500 mL/min) (Bronkhorst). Antes de chegar à célula de multireflexões, a mistura gasosa passava através de um leito catalítico no interior de um reator, acondicionado dentro de um forno com controle eletrônico de temperatura. Os gases empregados no procedimento, eram todos grau analítico [NO 500 ppm (99,9999%), Ar (99,9999%), CO (99,999%) – AGA].

MODELAMENTO MATEMÁTICO

O modelamento matemático desenvolvido para a célula de multireflexões (figura 48), baseou-se no balanço material da mesma, ou seja, para um intervalo de tempo, a *concentração que entra na célula, menos a concentração que sai, é igual a concentração que se acumulou*. Como valor referente à concentração de saída da célula, utiliza-se o valor medido para aquele instante, uma vez que a célula comporta-se com um reator de mistura ideal. O comportamento da célula com um reator de mistura ideal foi confirmado mediante o teste *f* (figura 49a), empregando como gás traçador a mistura gasosa de NO 500 ppm.

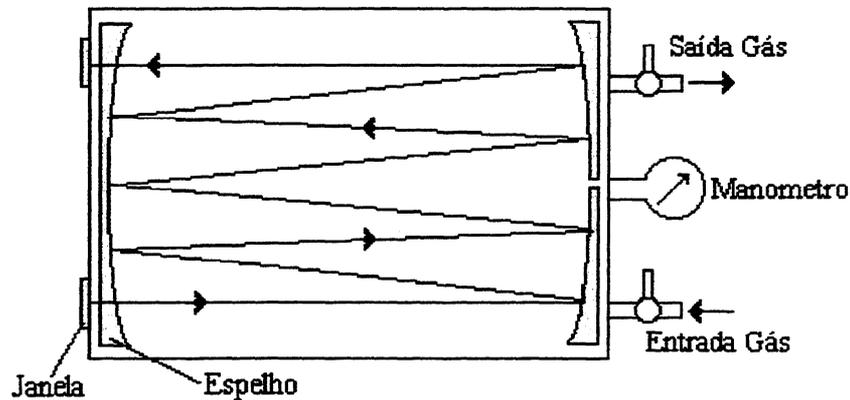


Figura 47- Célula de gás de Multireflexões

Entra – Saí = Acumula

$$Abs_{(E)}Fdt - Abs_{(S)}Fdt = V_E dAbs$$

$$Fdt(Abs_{(E)} - Abs_{(S)}) = V_E dAbs$$

$$(Abs_{(E)} - Abs_{(S)}) = (V_E/F)(dAbs/dt)$$

$$Abs_{(E)} = Abs_{(S)} + (V_E/F)(dAbs/dt) \quad (Eq. 1)$$

Aplicando na Eq. 1 as condições de contorno:

$$\begin{array}{lll} \text{Quando} & t \rightarrow \infty; & Abs_{(S)} \rightarrow Abs_{(E)} \\ & t = 0; & Abs_{(S)} = 0 \end{array}$$

temos:

$$Abs_{(S)} = Abs_{(E)} (1 - e^{-(F/V_E)t}) \quad (Eq. 2)$$

$Abs_{(S)}$ = Abs na saída da célula, é a própria Abs medida,

$Abs_{(E)}$ = Abs na entrada da Célula (ou saída do reator);

$dAbs/dt$ = Taxa de variação da Abs no interior da célula de multireflexões em função do tempo, empregando os valores anteriores e posterior ao da medida em questão;

F = Vazão empregada no ensaio (cte) – controle regulável.

V_E = Volume efetivo da célula (diferente do volume interno da célula)

O emprego do *volume efetivo* (V_E), e não do volume interno da célula, está relacionado ao fato da mesma se comportar como um reator de mistura ideal, porém com um *escoamento não ideal*. Possui caminhos preferenciais, gerando regiões estagnantes no interior da mesma, similar a *figura 48*. Em outras palavras, o volume ocupado pelo gás que circula no interior da célula é diferente (menor) que o volume interno da mesma.

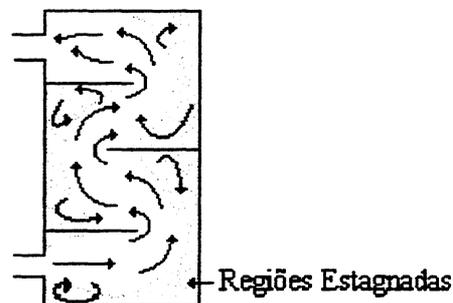


Figura 48

O Volume efetivo é calculado mediante a técnica do estímulo e resposta, utilizando como gás traçador a própria mistura reacional a ser testada, sem passar pelo reator (ensaio em branco). A evolução da mistura no interior da célula, representada matematicamente pela equação 2, foi acompanhada por leituras espectrais com intervalos cíclicos de tempo ($2'$ em $2''$), até obter uma leitura aproximadamente constante (*figura 49a*), correspondente ao valor de entrada da célula ($Abs_{(E)}$). A equação representante da evolução da mistura no interior da célula (Eq. 2), é uma expressão exponencial pertinente de linearização, via regressão linear, como demonstrado pela equação 3.

$$Abs_{(S)} = Abs_{(E)} - Abs_{(E)} e^{-(F/V_E)t}$$

$$Abs_{(E)} - Abs_{(S)} = Abs_{(E)} e^{-(F/V_E)t}$$

$$\ln (Abs_{(E)} - Abs_{(S)}) = \ln (Abs_{(E)} e^{-(F/V_E)t})$$

$$\ln (Abs_{(E)} - Abs_{(S)}) = \ln (Abs_{(E)}) - (F/V_E) t \quad \text{Eq. 3}$$

A relação gráfica $\ln (Abs_{(E)} - Abs_{(S)}) \times tempo$, onde $Abs_{(S)}$ representa o valor medido no tempo t , apresenta como resultado uma reta (*figura 49b*), representada matematicamente pela expressão $Y = aX + b$, onde: coeficiente angular $a = F/V_E$ e $b = \ln Abs_{(E)}$.

$$V_E = F/a \quad (\text{Eq. 4})$$

$$Abs_{(E)} = e^b \quad (\text{Eq. 5})$$

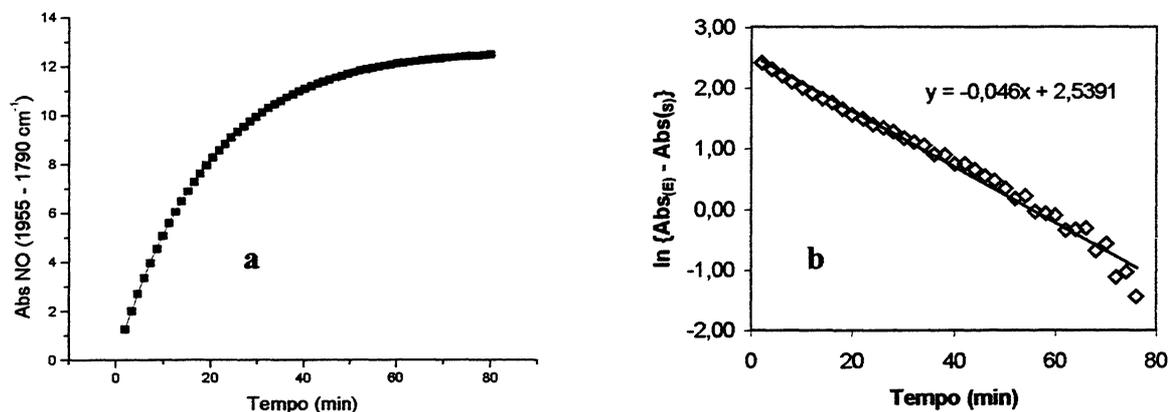


Figura 49-(a) Evolução do acúmulo da mistura no interior da célula de multireflexões e **(b)** regressão linear da equação que representa este acúmulo. Condições experimentais: NO 500 ppm, \cong 80 mL/min..

O sucesso deste procedimento está condicionado a necessidade de se conduzir o ensaio, para o cálculo do volume efetivo (ensaio em branco), nas mesmas condições de vazão (F) posteriormente empregadas no ensaio catalítico. Pois o V_E é uma propriedade vinculado à vazão empregada, como demonstrado nos dois ensaios avaliados para este procedimento.

Além do valor do volume efetivo (Eq. 4), empregado na equação 1, para o cálculo do valor correspondente a entrada da célula, o ensaio em branco vai fornecer o valor da concentração da mistura a ser avaliada no ensaio (Eq. 5), equivalente a composição da entrada no reator. Valor este fundamental para o cálculo da atividade $\{[\text{Conc.}_{(E)} - \text{Conc.}_{(S)}/\text{Conc.}_{(E)}] \cdot 100\}$.

De acordo com as equações 4 e 5, nas condições experimentais citadas para a figura 49, a célula apresenta um volume efetivo (V_E) = (80 / 0,046) de aproximadamente **1.739,1 mL**. A Abs referente à concentração da mistura de estudo, que será constante e independente da vazão, igual a **12,67 u. a. = $e^{3,5391}$** .

ESTUDOS DE DIFERENTES SISTEMAS

Sistema Não-Transiente – Oxidação do CO

Consideram-se como não-transientes, sistemas catalíticos onde a atividade não varia com o tempo, ou seja, a concentração na entrada da célula de multireflexões, que representa a saída do reator, apresenta sempre o mesmo valor.

Como sistema não-transiente, estudamos a reação de oxidação catalítica do CO sobre catalisadores de cobre suportados em alumina. O ensaio foi conduzido empregando as condições experimentais a seguir:

Mistura de estudo: 1% CO + 0,5% O₂ – 400 mL/min.

Catalisador: Cu/Ce/Al₂O₃ – 1%Cu/10%Ce – 180 mg de catalisador.

Condições reacionais: 190 °C.

Previamente ao ensaio de oxidação do CO, fez-se o ensaio em branco (figura 50), passando por fora do reator, empregando as mesmas condições experimentais reacionais. Este ensaio proporcionou os dados necessários para o cálculo do volume efetivo da célula nestas condições, Bem como, a concentração referente à mistura gasosa em estudo (entrada do reator).

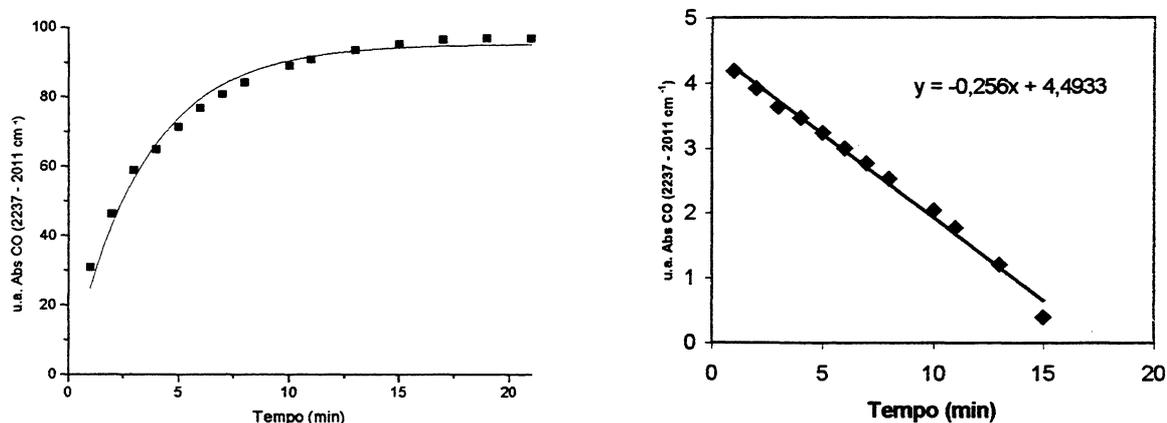


Figura 50-(a) Evolução do acúmulo da mistura (1%CO + 0,5%O₂) no interior da célula de multireflexões e **(b)** regressão linear da equação que representa este acúmulo. Condições experimentais: 1%CO + 0,5%O₂, ≅ 400 mL/min..

A tabela XI apresenta os resultados obtidos para o ensaio de oxidação do CO nas condições experimentais acima descritas.

Tabela XI- Oxidação do 1%CO + 0,5%O₂ (400 mL/min) sobre 1%Cu/10%Ce/Al₂O₃ a 190 °C. Cálculo da concentração de entrada na célula de multireflexões (Abs_(E)) a partir do valor medido (Abs_(S)) e o cálculo da atividade catalítica.

Tempo Reacional (min)	Abs medida Abs _(S) (u. a.)	Abs _(E) – calculada (u.a.) $Abs_{(E)} = Abs_{(S)} + (V_E/F)(dAbs/dt)$	Concentração (% CO)*	Atividade (%)**
1	27,239	-	-	-
2	38,648	78,178	0,703	19,29
3	47,479	78,012	0,701	19,45
4	54,281	77,662	0,696	20,00
5	63,679	77,8060	0,698	19,78
6	66,778	77,991	0,700	19,48
7	69,878	78,887	0,713	18,08
8	71,115	78,368	0,706	18,90
.
.

Volume efetivo (V_E) = 400/0,256 = 1562,5 mL

Abs da Mistura = $e^{4,4933} = 89,41$ u.a. \Rightarrow 0,87% CO

* Curva de calibração Abs (u.a.) x %CO \Rightarrow %CO = $\ln[(-Abs/a) + 1]/\ln b$; ($r^2 = 0,9986$), $a = 144,1087$ e $b = 0,3288$.

** % = $[(0,87 - *)/0,87].100$

O ensaio de oxidação do CO apresentou valores similares de atividade (\cong constantes), em função do tempo reacional. A atividade é uma propriedade catalítica medida em função da diferença entre os valores de entrada (cte) e saída de um reator. O valor de entrada, é constante e conhecido (ensaio em branco), enquanto que o valor de saída do reator deve ser medido. O valor de saída do reator, representado pelo valor para a entrada da célula de multireflexões, é calculado matematicamente, a partir dos valores medidos no decorrer do ensaio, empregando a expressão resultante do balanço de massa da célula (Eq. 1).

A similaridade nos valores de atividade com o tempo, indica que os valores para a entrada da célula também são similares, uma vez que uma é diretamente dependente da outra. Esta similaridade obtida para os valores na entrada da célula, a partir dos valores medidos (Eq. 1), os quais variam durante o ensaio reacional, está coerente com a reação de

oxidação do CO (não transiente = atividade constante), e sustenta o modelamento matemático, baseado no balanço de massa da célula, sugerido neste trabalho como instrumento para correlacionar o valor medido para o interior da célula com seu valor de entrada.

Este modelamento, adequadamente otimizado, permite:

- (a) uma redução significativa no tempo de análise. Neste caso, o valor referente a atividade da oxidação do CO, somente obtido anteriormente em $\cong 20$ minutos reacionais (figura 51a), tempo necessário para alcançar a condição de equilíbrio no interior da célula (Conc. entrada = conc. de saída), é obtido em $\cong 5$ minutos, como uma exatidão superior a 95% (valor obtido via regressão linear das medidas efetuadas até $\cong 21$ minutos de ensaio = 78,273 u.a.). A diferença entre ambos procedimentos permite uma economia de $\cong 75\%$.
- (b) o emprego da espectroscopia infravermelha como sistema de detecção em sistemas transientes, como será visto a seguir.

Sistema Transiente – Decomposição de NO

Considera-se um sistema transiente, um sistema catalítico onde a atividade varia com o tempo, ou seja, a concentração na entrada da célula de multireflexões, que representa a saída do reator, apresenta variações no decorrer do ensaio. Como sistema transiente, estudo-se a reação decomposição catalítica direta do NO sobre catalisadores de paládio suportados em alumina. O ensaio foi conduzido empregando as condições experimentais a seguir:

Mistura de estudo: NO 500 ppm em argônio – 80 mL/min.

Catalisador: Pd/Al₂O₃ – 0,87% de Pd – 300 mg de catalisador.

Condições reacionais: Pré-ativação a 450 °C em fluxo H₂ por 45 minutos, purga com Ar por 7 minutos, reação de decomposição NO a 450 °C.

Previamente ao ensaio de decomposição do NO, fez-se o ensaio em branco (figura 49), passando por fora do reator, empregando as mesmas condições experimentais reacionais. Ensaio este necessário à obtenção do volume efetivo da célula e a concentração referente à mistura de estudo (entrada do reator).

Os resultados obtidos para a reação de decomposição do NO (500 ppm) sobre o catalisador de paládio estão descritos na tabela XII.

Tabela XII- Decomposição do NO 500 ppm (80 mL/min) sobre Pd/Al₂O₃ a 450 °C. Cálculo da concentração de entrada na célula de multireflexões (Abs_(E)) a partir do valor medido (Abs_(S)) e o cálculo da atividade catalítica.

Tempo Reacional (min)	Abs medida Abs _(S) (u. a.)	Abs _(E) – calculada (u.a.) $Abs_{(E)} = Abs_{(S)} + (V_E/F)(dAbs/dt)$	Concentração (ppm)*	Atividade (%)**
2	0,3056	-	-	-
4	0,318	1,814	38,6	92,3
6	0,6008	6,139	155,1	69,1
8	1,337	10,678	352,1	29,7
10	2,3195	11,341	394,4	21,3
12	2,9997	10,877	364,2	27,3
14	3,7694	11,779	425,8	15,0
16	4,4708	12,475	482,95	3,6
18	5,2422	-	-	-

Volume efetivo (V_E) = 80/0,046 = 1.739,1 mL

Abs da Mistura = 12,67 u.a. ⇒ 501 ppm

* Curva de calibração Abs (u.a.) x ppm NO ⇒ ppm NO = ln[(-Abs/a) + 1]/ln b; (r² = 0,9988), a = 16,0605 e b = 0,9969.

** % = [(501 - *)/501].100

Os valores na tabela XII apresentam uma significativa diferença entre os valores de absorvância (concentração) medidos Abs_(S) e os calculados Abs_(E), evidenciando uma diluição da mistura ao entrar na célula de multireflexões. As diferenças entre os valores calculados para a entrada da célula, em condições reacionais, estão diretamente associados à atividade do catalisador de paládio para esta reação. Os valores para a atividade (coluna 5), apresentam uma variação decrescente, indicando uma desativação do catalisador com o tempo reacional. Resultado este coerente com valores obtidos para este mesmo ensaio empregando como sistema de detecção GC-DCT.

COMENTÁRIOS FINAIS

O modelamento matemático da célula de multireflexões baseou-se em seu balanço material, ou seja, concentração de entrada – concentração de saída = concentração acumulada.

Com relação à oxidação do CO (sistema não-transiente), a similaridade nos valores obtidos matematicamente (Eq 1) para a entrada da célula, a partir dos valores medidos, os quais variam no decorrer do ensaio, sustenta a veracidade deste modelamento matemático, sugerido nesse trabalho como instrumento para correlacionar o valor medido para o interior da célula, com seu valor de entrada. O qual, além de permitir uma redução significativa no tempo de análise da atividade para um sistema transiente, neste caso 75%, pois desvincula o mesmo à condição de equilíbrio, permite o emprego da IVTF - acoplada a célula de multireflexões, como ferramenta de detecção para sistemas transientes, como a decomposição do NO, onde a concentração de entrada varia em função do tempo reacional.

O objetivo foi alcançado e com isso, espera-se estar contribuindo para ampliar o emprego da IVTF como sistema de detecção.

7.2- CURVAS DE CALIBRAÇÃO

A quantificação de ambos analitos (CO e NO) foi efetuada pelo procedimento dos padrões externos, empregando a calibração com múltiplos pontos (tabela XIII).

Tabela XIII- Faixa de Concentração empregada para as Curvas Analíticas

Concentração	
CO (Fração Molar)	NO (ppm)
0,1 a 1,0 %	50 a 500 ppm

Os valores de Abs referentes às concentrações empregados para a construção das curvas analíticas foram obtidos aplicando a regressão não linear – exponencial de Lucas (*Programa Origin*), sobre as curvas que representam a evolução do acúmulo de CO (*fig. 51a*) e NO (*fig. 51b*), em um intervalo de tempo que represente um volume de gás equivalente a duas vezes ou mais ao volume interno da célula.

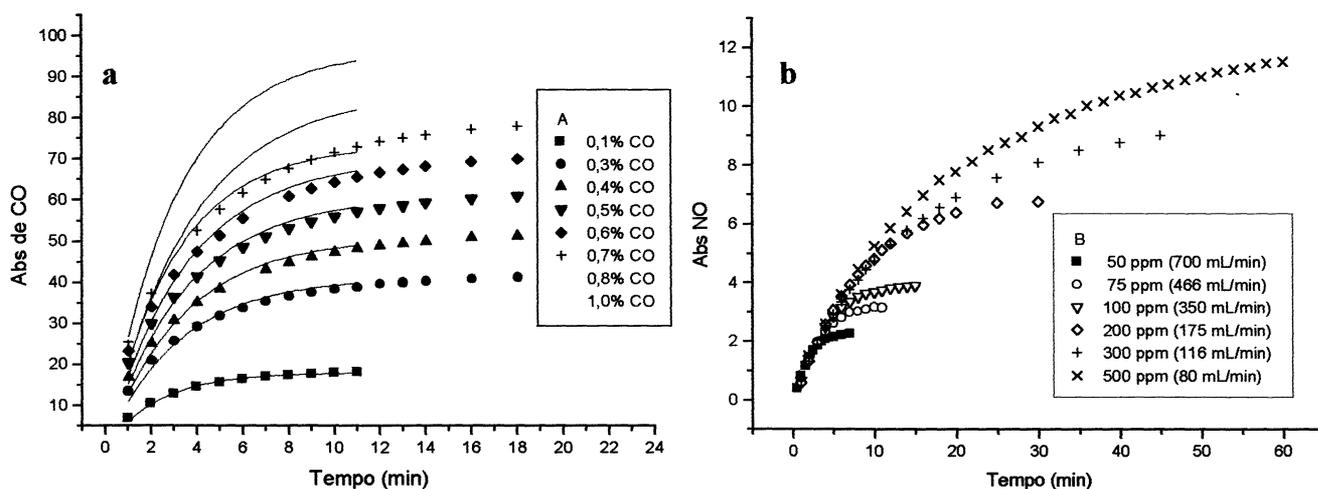


Figura 51- Evolução do acúmulo de (a) CO (0,1 – 1,0 %) e (b) NO (50 – 500 ppm) em função do tempo.

A partir dos valores de Abs referentes a tempo infinito ($t \rightarrow \infty$) foram gráficas as curvas analíticas para os dois analitos, CO e NO, as quais encontram-se representadas pelas *figuras 52a e b*, respectivamente.

Ao analisarmos as *figuras 52a e b*, observa-se que ambas as curvas analíticas não seguem a aplicação direta da lei de *Lambert - Beer*. Isto deve-se a uma série de fatores, tais

como: espalhamento da radiação, fonte excitadora, faixa de concentração de trabalho, etc. Neste caso, a literatura recomenda que métodos empíricos sejam usualmente empregados, desde que mantidas constantes as condições experimentais.

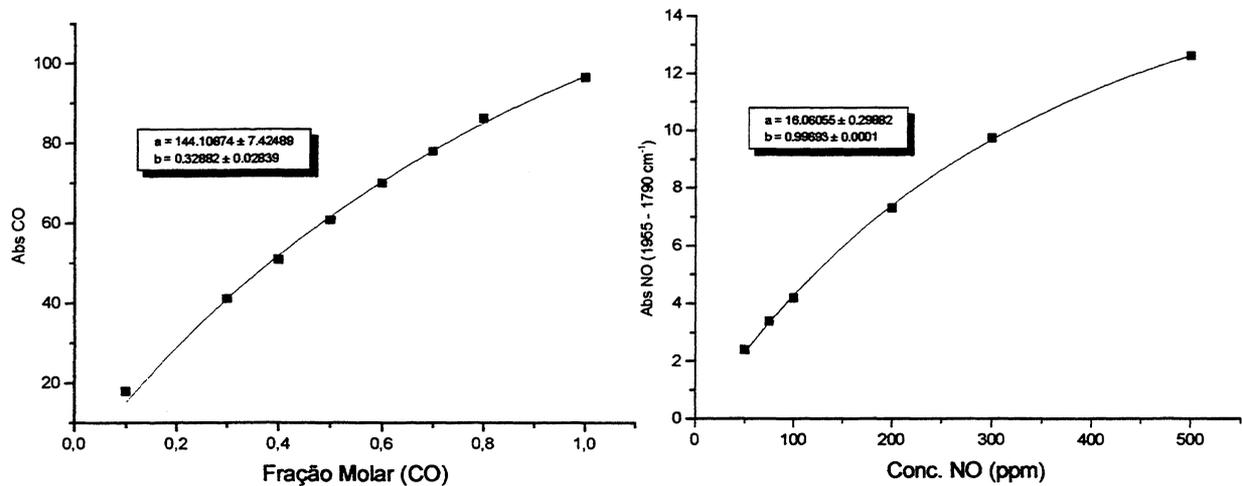


Figura 52- Curvas Analíticas para o (a) CO e para o (b) NO

Através de um tratamento matemático, via regressão não linear (programa origin), obtivemos como a equação que melhor representa as curvas analíticas à equação exponencial de Lucas (Eq. 1). Neste sentido, constatamos que a absorvância varia exponencialmente com a concentração.

$$Y = A(1 - b^X) \rightarrow x = \ln [(-Y/A) + 1] / \ln b \quad (\text{Eq. 1})$$

Os valores das constantes A e b, para as respectivas curvas analíticas encontram-se descritos na *tabela XIV*.

Tabela XIV- Parâmetros referentes a *Equação 1*

Parâmetros	Analito	
	NO	CO
A	16,0605	144,1087
b	0,9969	0,3288
R ²	0,9988	0,9986
X	Abs (1955 a 1790 cm ⁻¹)	Abs (2237 a 2011 cm ⁻¹)
Y	Concentração de NO (ppm)	Fração Molar

7.3- REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO PROPENO (C_3H_6)

INTRODUÇÃO

A reação de oxidação do propeno (C_3H_6), realizada no mesmo período de preparação dos catalisadores, teve como objetivos:

- i) introduzir o aluno à *Catálise Heterogênea* (sistema gás-sólido) e suas expressões: atividade catalítica, seletividade, velocidade espacial, efeitos difusionais e de transporte de massa, etc...;
- ii) familiarizar o mesmo a alguns equipamentos que seriam utilizados durante o período de elaboração de sua tese, tais como: reator, forno e sua programação de aquecimento, controladores eletrônicos de vazão, montagem de linhas e sistemas reacionais, etc....

Neste trabalho, estudou-se a oxidação de propeno (C_3H_8) sobre catalisadores com cobre suportado em γ -alumina, modificada com óxido de cério. O objetivo específico do estudo foi, determinar a velocidade média de oxidação sobre catalisadores preparados em diferentes tamanhos de partículas, verificando a etapa limitante da reação.

PARTE EXPERIMENTAL

Os catalisadores $Cu/CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ foram preparados pelo método de impregnação em umidade incipiente (impregnação em seco), mediante impregnações sucessivas, utilizando esferas de $\gamma-Al_2O_3$ (fornecidas por Condea; $Área_{BET}=200\text{ m}^2$). De modo a verificar a limitação da velocidade de reação, por fenômenos de difusão, os catalisadores, na forma de esferas (d.i.=1,8 mm), foram partidas, selecionando-se um diâmetro médio entre 0,42-0,50 mm.

O suporte misto $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ (10 % em peso de CeO_2 - denominados 10CA) foi preparado por impregnação, partindo de uma solução de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. O material obtido, após seco em ar atmosférico por 24 horas a 100 °C, foi calcinado a 550 °C durante 4 horas.

Na preparação do catalisador com cobre, empregou-se uma solução aquosa de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Merck), de modo a obter 1% em peso de Cu sobre o substrato 10CA. O procedimento de secagem e calcinação empregado foi o mesmo que o acima mencionado. O catalisador resultante deste processo foi denominado 1Cu10CA

As medidas de atividade catalítica, para oxidação de C_3H_6 , foram realizadas em fluxo, em um reator de quartzo mantido à temperatura desejada através de um forno elétrico, com controle eletrônico de temperatura. Os ensaios foram realizados empregando uma mistura composta por 1000 ppm de C_3H_6 + 4.500 ppm de O_2 , em argônio (condições estequiométricas, $C_3H_6/O_2 = 1/4,5$). A velocidade espacial (fluxo mistura/volume de catalisador) utilizada foi de 100.000 h^{-1} . Os gases efluentes do reator foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando uma coluna porapak Q (3 m de comprimento) a temperatura ambiente. Previamente aos ensaios, os catalisadores foram oxidados por 1 hora a 350°C sob atmosfera reacional.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Medidas de velocidades específicas de oxidação

A evolução da atividade, para a conversão do propeno (C_3H_6), em função da temperatura, obtidas para os catalisadores 1Cu10CA em partículas (d.i. = 0,42 - 0,50 mm) e esferas (d.i. = 1,8 mm), estão apresentados na figura 53.

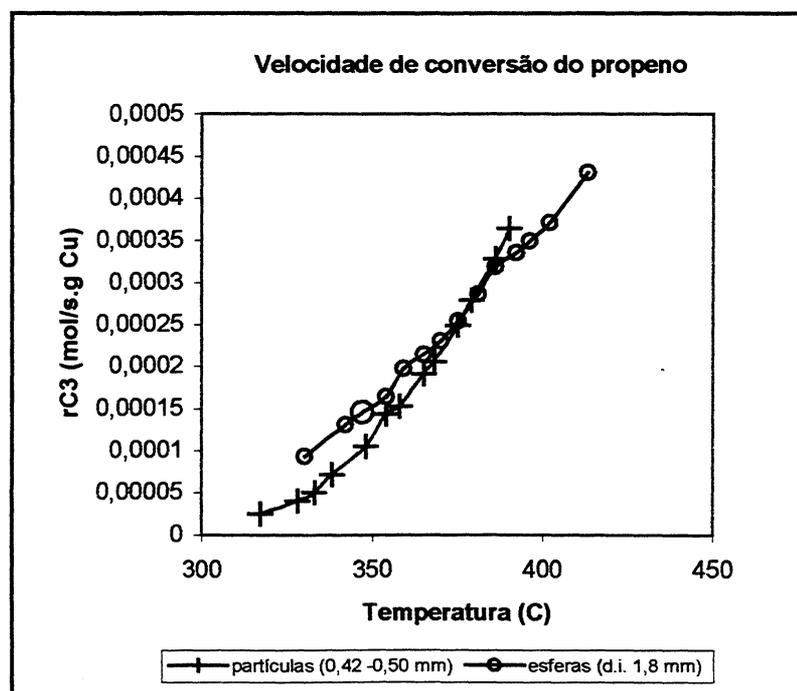


Figura 53– Atividade para a Oxidação do propeno sobre o catalisador 1Cu10CA com diferentes granulometrias: (+) $0,42\text{ mm} < \text{d.i.} < 0,50\text{ mm}$, (o) $\text{d.i.} \cong 1,0\text{ mm}$

As energias de ativação aparente foram calculadas, a partir de gráficos de *Arrhenius*, utilizando os valores situados na região entre 5 e 15% conversão. Os valores obtidos estão apresentados na tabela XV.

Tabela XV- Energias de Ativação Aparente para o catalisador 1Cu10CA a diferentes granulometrias.

Catalisador 1Cu10CA (d.i. mm)		
	0,42 <d.i.> 0,50	$\cong 1,0$
$E_{ap.}$ (kJ/mol)	120	63

A ordem de reação $\{(r_{C_3})_{obs.} = k.[reagentes\ na\ fase\ gás]^n ; n = \text{ordem da reação}\}$ para oxidação de hidrocarbonetos sobre metais de transição é de 1ª ordem. Desta forma, podemos dizer que quando o parâmetro cinético “k” apresenta limitações difusionais, $E_{obs.} = (E + E_D)/2 \approx E/2$ (E_D = energia de ativação para um sistema no qual a velocidade de reação de oxidação está controlada pelo transporte de matéria; E = energia de ativação para formação do complexo intermediário do processo de oxidação).

A análise das curvas obtidas para a conversão do propeno, utilizando o catalisador 1Cu10CA, em diferentes granulometrias (esferas – 1,8 mm e partículas – 0,42 a 0,50 mm), demonstra que o sistema apresenta limitações difusionais.

O efeito de difusão neste ensaio é claramente evidenciado para as altas temperaturas (>375 °C), onde as velocidades de reação (r) são elevadas, ou seja, temos baixos tempos de residência das moléculas de propeno sobre os sítios ativos do catalisador, proporcionando um maior consumo de reagentes. Em contra partida, a quantidade de propeno que chega até os sítios ativos no interior dos poros, principalmente nas esferas (etapa limitante da reação), permanece constante (oferta < consumo), potencializando o efeito causado pela limitação da transferência de massa – *efeito de difusão*.

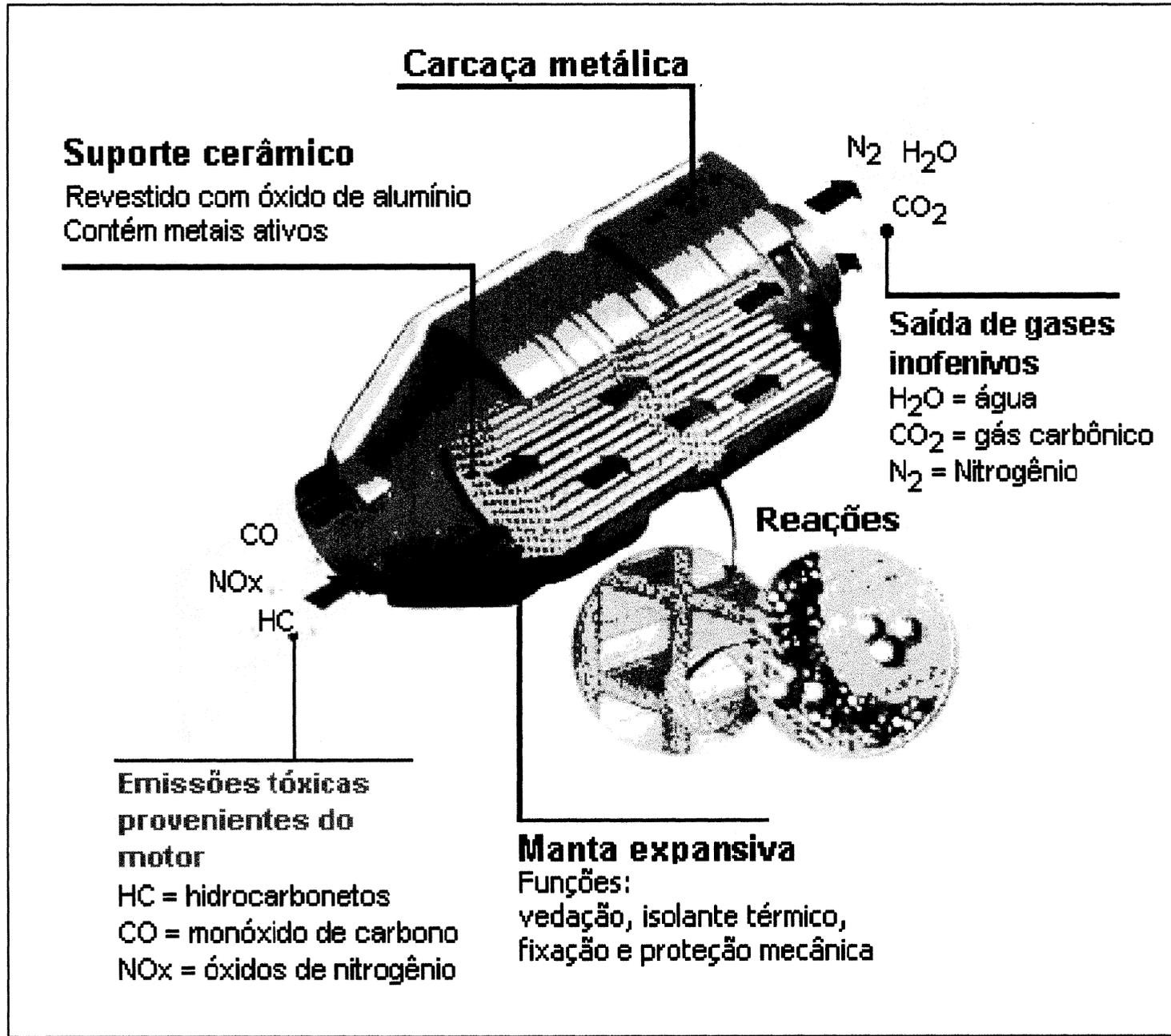
Este efeito, é o principal responsável pela menor atividade para a conversão do propeno (r) sobre o catalisador de granulometria 1,8 mm (esferas), em relação ao de 0,42 – 0,50 mm (partículas), para temperaturas acima de 375 °C.

Abaixo desta temperatura, o consumo de propeno (r) é menor que a quantidade disponível, ou seja, oferta > consumo. Neste caso, o efeito difusional tem seu efeito

minimizado. Como consequência, deveríamos ter uma mesma velocidade de reação para ambas granulometrias (1,8 mm e 0,42 – 0,50 mm). A maior velocidade de reação evidenciada para as esferas, se deve ao fato destas, por serem as precursoras das partículas, possuírem uma maior quantidade de cobre (Cu) superficial, um dos os sítios, junto com os Cu internos, catalíticos responsáveis pela conversão.

Com o objetivo de comparação, podemos afirmar que a velocidade de oxidação do hidrocarboneto, para uma grande parcela dos centros ativos localizados no interior do catalisador em esferas, esta limitada pelo transporte de matéria no interior dos poros. O valor de E_{obs} , obtida para o catalisador em partículas, esta na mesma ordem de magnitude do valor da entalpia de adsorção de hidrocarbonetos insaturados sobre metais de transição. Estes valores, sugerem que a etapa limitante da velocidade de oxidação de hidrocarbonetos insaturados, em catalisadores com cobre suportado em óxido cério/alumina, é a adsorção dissociativa dos reagentes, e que para este nível de velocidade de transporte de matéria a maioria dos centros ativos do catalisador $1Cu10CA_{part}$ participa do processo de oxidação com a mesma velocidade de reação.

7.4- FIGURA DE UM CATALISADOR AUTOMOTIVO



7.5- LIMITES IMPOSTOS PELA LEGISLAÇÃO AMBIENTAL DO PROCONVE

LEI Nº 8.72, de 28 de outubro de 1993.

Dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores:

Tabela XVI – Limites Impostos pela Legislação Ambiental do PROCONVE

ANO	Emissão do Escapamento Motor Ciclo Otto – Veículos Leves				
	CO g/Km	HC g/Km	NOx g/Km	Aldeídos g/Km	CO (%) marcha lenta
1988	24	2,1	2,1	-	3
1992	12	1,2	1,4	0,2	2,5
1997	2	0,3	0,6	0,03	0,5

ANO	Emissão do Escapamento de Motores Ciclo Diesel – Veículos Pesados				
	CO g/kWh	HC g/kWh	NOx g/kWh	Fumaça K	Particulado g/kWh
1998	-	-	-	2,5	-
1993	11,2	2,8	18	2,5	-
1995	4,9	1,2	9	2,5	0,7/0,4
2000	4,0	1,1	7	-	0,15

PROCONVE – Programa Nacional para Controle de Poluição Causada por Veículos

7.6- VALORES E GRÁFICOS OBTIDOS POR QUIMISSORÇÃO DE H₂

A seguir encontram-se descritas as equações empregadas para calcular a dispersão a partir dos valores de pressão de hidrogênio, bem como as tabelas com as quantidades de H₂ consumido pelo catalisador para distintas pressões de equilíbrio.

Primeiramente calcula-se o número de mols de gás quimissorvido (η_{ads})

$$\eta_{ads} = \left(\frac{V_R P}{RT_A} \right) + \left(\frac{V_M P_{Eq}^*}{RT_C^*} \right) - \left(\frac{V_R P_{Eq}}{RT_{AEq}} \right) - \left(\frac{V_M P_{Eq}}{RT_C} \right)$$

Onde :

V_R = Volume do reservatório que encontra-se conectado a célula (51 mL)

P = Pressão do gás neste reservatório

R = 62396 torr, cm³ / mol. k

T_A = Temperatura Ambiente

V_M = Volume da célula com o catalisador (calculado empregando a Equação 3)

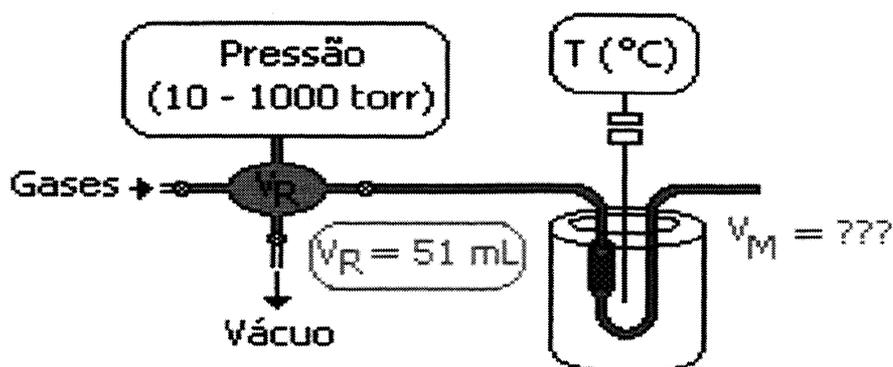
P_{Eq} = Pressão de Equilíbrio do sistema reservatório + célula

P_{Eq}^* = Pressão de Equilíbrio do ponto anterior

T_{AEq} = Temperatura Ambiente no Equilíbrio

T_C = Temperatura da célula

T_C^* = Temperatura da célula do ponto anterior



Descrição do Equipamento Volumétrico Utilizado

A partir do número de mols de H₂ quimissorvido calcula-se a relação H/Pd:

$$H/Pd = \frac{2\eta_{ads} PM_{metal}}{m.FM_{metal}}$$

Onde:

PM_{metal} = *Peso Molecular do metal*

M = *massa do catalisador*

FM_{metal} = *Fração metálica (em peso)*

Cálculo do Volume Morto (V_M)

O Volume Morto (V_M), também conhecido como volume disponível na célula após esta estar carregada com o catalisador, é empregado na equação do cálculo do número de mols de H₂ adsorvidos (Eq. 1).

Para o seu cálculo, emprega-se as variações de pressão obtidas por diferentes cargas (pressões iniciais) de um gás inerte (He). Antes de uma nova carga a célula deve ser submetida ao vácuo por um período de \cong 5 minutos.

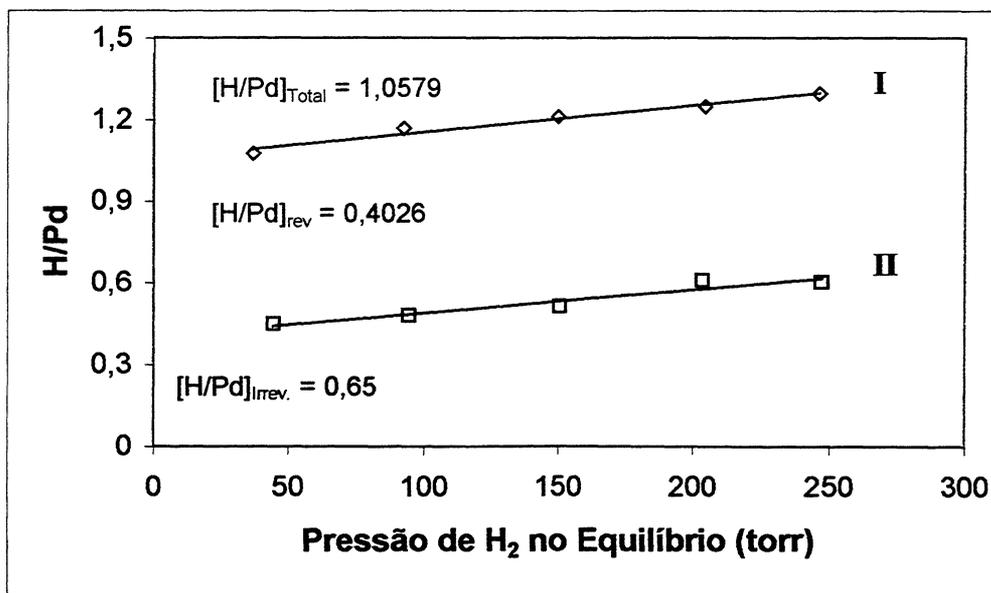
$$V_M = V_R \left[\left(\frac{P}{P_F} \right) \left(\frac{T_C}{T_A} \right) - \left(\frac{T_C}{T_A} \right) \right]$$

Catalisador Pd_(0,87%)/γ-Al₂O₃

Massa: 300 mg

Temperatura: 298 °C

Isotérma I			Isotérma II		
Pressão (torr)		(H/Pd)	Pressão (torr)		(H/Pd)
inicial	Equilíbrio		inicial	Equilíbrio	
58,8	37,0	1,077	58,2	44,8	0,448
102,1	92,6	1,170	102,5	94,5	0,479
159,1	150,1	1,212	160,1	150,7	0,512
213,2	204,6	1,249	212,3	203,7	0,610
254,1	246,4	1,297	258,4	247,4	0,603

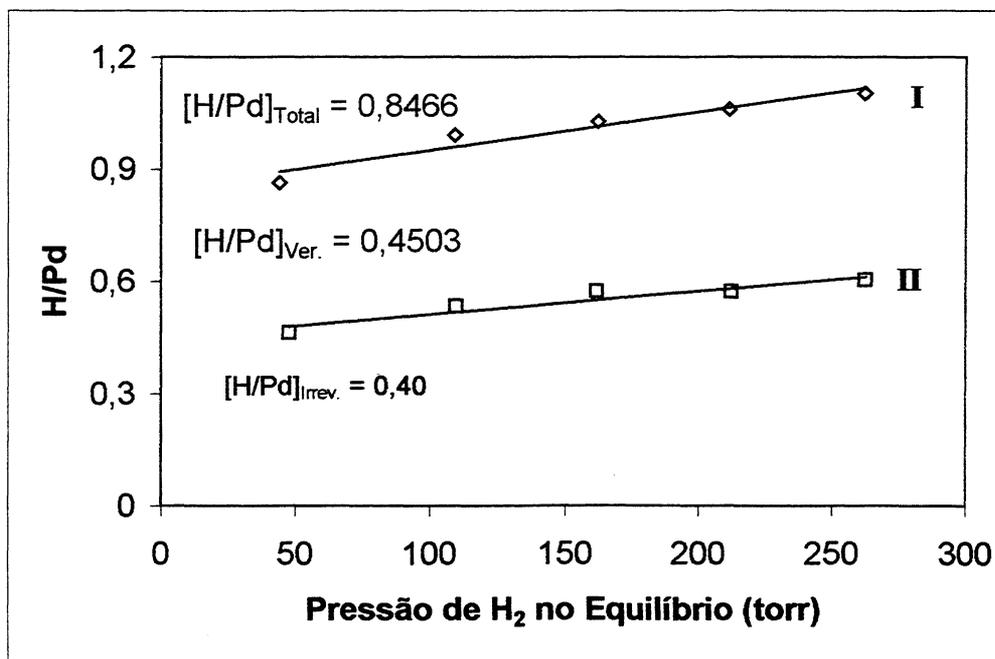


Catalisador $Pd_{\text{Sint}}(0,87\%)/\gamma-Al_2O_3$

Massa: 0,89120

Temperatura: 298 °C

Isoterma I			Isoterma II		
Pressão (torr)		(H/Pd)	Pressão (torr)		(H/Pd)
inicial	Equilíbrio		inicial	Equilíbrio	
62,6	44,3	0,864	61,5	47,9	0,462
120,9	109,1	0,992	120,1	109,6	0,532
170,7	162,1	1,027	170,4	161,7	0,572
219,6	211,6	1,061	220,4	212,4	0,573
270,4	262,1	1,103	270,4	262,2	0,604

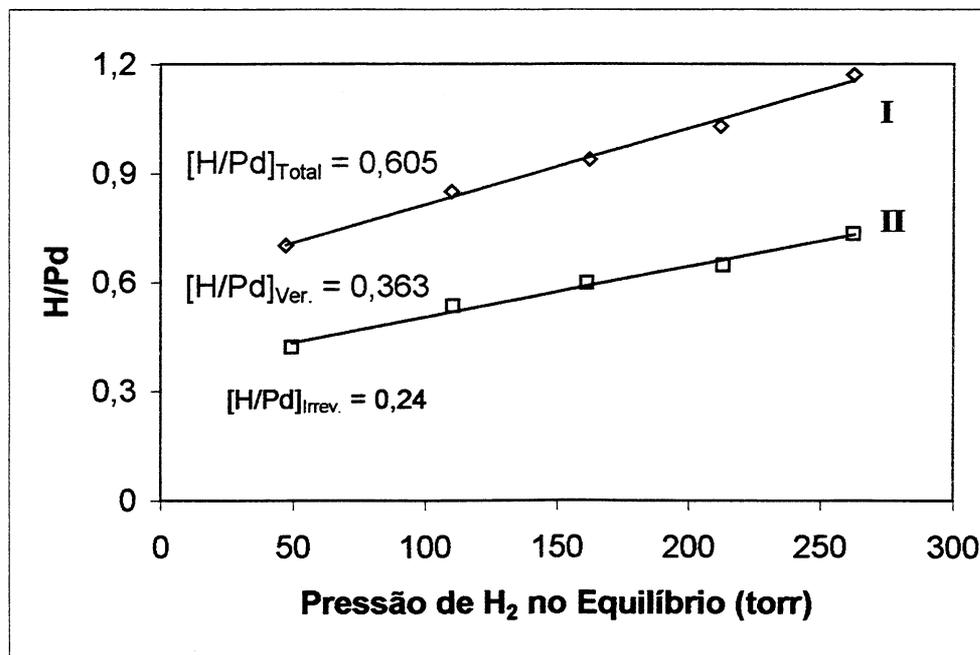


Catalisador Pd_{Sint(0,87%)}W_(0,66%)/γ-Al₂O₃

Massa: 0,5605

Temperatura: 298 °C

Isoterma I			Isoterma II		
Pressão (torr)		(H/Pd)	Pressão (torr)		(H/Pd)
inicial	Equilíbrio		inicial	Equilíbrio	
60,2	47,3	0,702	60,5	49,5	0,420
120,5	110,0	0,850	120,7	110,6	0,534
170,9	162,3	0,939	169,6	161,4	0,598
220,3	212,0	1,030	221,2	213,0	0,647
270,4	262,3	1,171	270,4	262,4	0,733



Catalisador Pd_{Sint(0,87%)}Mo_(1,0%)/γ-Al₂O₃

Massa: 0,5548

Temperatura: 298 °C

Isoterma I			Isoterma II		
Pressão (torr)		(H/Pd)	Pressão (torr)		(H/Pd)
inicial	Equilíbrio		inicial	Equilíbrio	
62,7	49,2	0,764	61,3	50,3	0,444
121,7	111,9	0,868	121,4	111,7	0,572
171,2	163,3	0,928	171,0	163,1	0,625
220,7	213,0	1,012	219,3	211,8	0,693
268,7	260,6	1,151	270,8	262,9	0,758

