

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais – PPGE3M

**Síntese e caracterização de catalisadores de céria e zircônia suportados em
alumina para aplicação na combustão de metano**

Taiane Rodrigues Elesbão Tabarelli

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Porto Alegre - RS

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais – PPGE3M

Síntese e caracterização de catalisadores de céria e zircônia suportados em alumina para aplicação na combustão de metano

Taiane Rodrigues Elesbão Tabarelli

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre - RS

2012

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, na área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais e, aprovada em sua forma final pelos orientadores e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientadora: Prof. Dra. Annelise Kopp Alves
Co-orientador: Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti

Banca Examinadora:

Dra. Jeaneth Teresa Corredor González
Dra. Vânia Caldas de Sousa
Dr. Nattan Roberto Caetano

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho a minha família e ao meu marido, pelos momentos de apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

A Prof. Dra. Annelise Kopp Alves pela oportunidade, excelente orientação, dedicação e amizade.

Ao Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti pela co-orientação e opiniões a cerca dos resultados.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann pelos ensinamentos e apoio.

Aos meus familiares, em especial, minha mãe Joana e minha irmã Taise, pelo carinho, compreensão e incentivo.

Ao meu marido André que sempre me ajudou e incentivou para vencer essa etapa.

A Patrícia Cavalcante Justino pela dedicação e contribuição na execução dos experimentos realizados neste trabalho.

Aos colegas do LACER que tenham colaborado de alguma forma para que este trabalho se tornasse realidade.

Aos funcionários e professores do PPGE3M.

Aos professores componentes da banca examinadora.

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT.....	XIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	5
2.1 Objetivos específicos	5
3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	6
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
4.1 Controle das emissões atmosféricas.....	7
4.2 Fundamentos de catálise	8
4.2.1 O papel do catalisador durante a reação.....	10
4.2.2 Desativação catalítica	11
4.2.3 Catalisadores de três vias	12
4.3 Óxido de Cério	14
4.3.1 Catalisadores de céria aplicados em combustão.....	15
4.4 Zircônia	16
4.5 Sistemas que contém $\text{CeZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	18
4.6 Óxido de alumínio	20
4.6.1 Métodos de síntese da alumina.....	23
4.7 Processo de impregnação.....	26
4.8 Propriedades e características dos suportes catalíticos	29
5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	31
5.1 Materiais.....	31
5.2 Metodologia	31
5.2.1 Síntese dos suportes catalíticos.....	31
5.2.2 Processo de impregnação.....	33
5.2.3 Métodos de caracterização	35
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
6.1 Síntese e caracterização do suporte	40
6.2 Caracterização dos suportes impregnados	48
7 CONCLUSÕES	62

8	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	64
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1. Catalisador automotivo ^[42]	12
Figura 4.2. Estrutura do tipo fluorita (CaF ₂) do óxido de cério ^[46]	14
Figura 4.3. Modificações da alumina após calcinação ^[66]	22
Figura 4.4. Distribuições da fase ativa ao longo da superfície de apoio ou suporte ^[66]	28
Figura 5.1. Fluxograma da síntese de alumina na forma esferoidal pelo processo sol-gel. ...	32
Figura 5.2. Fluxograma do processo de impregnação.	34
Figura 5.3. Equipamento para a combustão do metano e análise dos gases de exaustão. ...	38
Figura 6.1. Suportes sintetizados: (a) antes e (b) após o tratamento térmico.	40
Figura 6.2. Curvas termogravimétricas (ATG) dos suportes obtidos a partir de soluções de alimentação com diferentes concentrações de cloreto de alumínio.	41
Figura 6.3. Resultado das derivada das curvas termogravimétrica (DTG) dos suportes, obtidos a partir de soluções de alimentação com diferentes concentrações de cloreto de alumínio.	41
Figura 6.4. Difractogramas das amostras dos suportes após tratamento térmico a 600 °C, obtidos a partir de soluções de alimentação com diferentes concentrações de cloreto de alumínio (24, 16 e 10%). Os símbolos (+) correspondem aos picos de difração relativos à fase $\gamma - Al_2O_3$	42
Figura 6.5. Difractogramas das amostras dos suportes após tratamento térmico a 700 °C obtidos a partir de soluções de alimentação com diferentes concentrações de cloreto de alumínio (24, 16 e 10%). Os símbolos (+) correspondem aos picos de difração relativos à fase $\gamma - Al_2O_3$	43
Figura 6.6. Histereses de adsorção/dessorção dos suportes obtidos a partir de soluções de alimentação contendo 10% de cloreto de alumínio, tratados termicamente: (a) 600 °C e, (b) 700 °C.	45
Figura 6.7. Distribuição de tamanho de poros dos suportes obtidos a partir de soluções de alimentação contendo 10% de cloreto de alumínio, tratados termicamente: (a) 600 °C e (b) 700 °C.	46
Figura 6.8. Imagens (MEV) dos suportes de alumina obtidos a partir de soluções de alimentação contendo 10% de cloreto de alumínio. (a) 600 °C e (b) 700 °C.	46
Figura 6.9. Imagens (MEV) dos suportes obtidos a partir de soluções de alimentação contendo 16% de cloreto de alumínio. (a) 600 °C e (b) 700 °C.	47
Figura 6.10. Imagens (MEV) dos suportes obtidos a partir de soluções de alimentação contendo 24 % de cloreto de alumínio. (a) 600 °C e (b) 700 °C.	47
Figura 6.11. Imagem (MEV) da superfície dos suportes impregnados contendo 50 mol% Zr tratados termicamente a 600 °C (a) e o respectivo espectro EDS (b).	48

Figura 6.12. Imagem (MEV) da superfície dos suportes impregnados contendo 30 mol% Zr tratados termicamente a 600 °C (a) e o respectivo espectro EDS (b).....	49
Figura 6.13. Imagem (MEV) da superfície dos suportes impregnados contendo 10 mol% Zr tratados termicamente a 600 °C (a) e o respectivo espectro EDS (b).....	49
Figura 6.14. Imagem (MEV) da superfície dos suportes impregnados contendo 50 mol% Zr tratados termicamente a 700 °C (a) e o respectivo espectro EDS (b).....	50
Figura 6.15. Imagem (MEV) da superfície dos suportes impregnados contendo 30 mol% Zr tratados termicamente a 700 °C (a) e o respectivo espectro EDS (b).....	50
Figura 6.16. Imagem (MEV) da superfície dos suportes impregnados contendo 10 mol% Zr tratados termicamente a 700 °C (a) e o respectivo espectro EDS (b).....	51
Figura 6.17. Difratoograma dos suportes antes a após impregnação (Ce-10 mol% Zr).	52
Figura 6.18. Difratoograma dos suportes antes a após impregnação (Ce-30 mol% Zr).	52
Figura 6.19. Difratoograma dos suportes antes a após impregnação (Ce-50 mol% Zr).	53
Figura 6.20. Concentração dos gases reagentes produzidos durante a queima de metano sem o uso de catalisador.....	55
Figura 6.21. Concentração dos gases reagentes produzidos durante a queima catalítica de metano com catalisador contendo 10 mol% de Zr, tratado termicamente a 600 °C.	55
Figura 6.22. Concentração dos gases reagentes produzidos durante a queima catalítica de metano com catalisador contendo 30 mol% de Zr tratado termicamente a 600 °C.	56
Figura 6.23. Concentração dos gases reagentes produzidos durante a queima catalítica de metano com catalisador contendo 50 mol% de Zr tratado termicamente a 600 °C.	56
Figura 6.24. Concentração dos gases reagentes produzidos durante a queima catalítica de metano com catalisador contendo 10 mol% de Zr tratado termicamente a 700 °C.	58
Figura 6.25. Concentração dos gases reagentes produzidos durante a queima catalítica de metano com catalisador contendo 30 mol% de Zr tratado termicamente a 700 °C.	58
Figura 6.26. Concentração dos gases reagentes produzidos durante a queima catalítica de metano com catalisador contendo 50 mol% de Zr tratado termicamente a 700 °C.	59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1. Reagentes químicos e materiais utilizados.....	31
Tabela 6.1. Área superficial específica das aluminas sem dopantes, após o tratamento térmico a 600 e 700 °C.....	44
Tabela 6.2. Área superficial específica dos suportes impregnadas e tratados termicamente a 600 °C.....	54
Tabela 6.3. Área superficial específica dos suportes impregnadas e tratados termicamente a 700 °C.....	54
Tabela 6.4. Temperatura de ignição, conversão e máxima temperatura atingida durante o ensaio de combustão, para as amostras tratadas termicamente a 600 °C.....	60
Tabela 6.5. Temperatura de ignição, conversão e máxima temperatura atingida durante o ensaio de combustão, para as amostras tratadas termicamente a 700 °C.....	60
Tabela 6.6. Área superficial específica dos suportes impregnadas e tratados termicamente a 600 °C, antes e após o ensaio de combustão.....	61
Tabela 6.7. Área superficial específica dos suportes impregnadas e tratados termicamente a 700 °C, antes e após o ensaio de combustão.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

θ	Ângulo de incidência do feixe de raios X
\varnothing_i	Diâmetro interno
A/F	Relação ar/combustível
ASE	Área superficial específica
ATG	Análise termogravimétrica
BET	Análise de medida para área superficial
CFC	Cúbica de face centrada
CS	Cúbica simples
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CWO	Oxidação catalítica úmida
EDS	Espectroscopia de dispersão de elétrons
FCC	Craqueamento catalítico do petróleo
GNV	Gás Natural Veicular
HMTA	Hexametilenotetramina
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
POM	Oxidação Parcial do Metano
PVA	Álcool Polivinílico
SCR	Redução Catalítica Seletiva
SNCR	Redução Catalítica não Seletiva
TWC	Catalisador de três vias
OSC	Capacidade de armazenamento de oxigênio

RESUMO

Neste trabalho, objetivou-se investigar a síntese e a caracterização de catalisadores tendo como suporte esferas de alumina (Al_2O_3) impregnadas com céria e zircônia ($\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$) aplicados na combustão de metano, a fim de avaliar sua capacidade de reduzir a emissão de compostos nitrogenados e monóxido de carbono. No processo experimental, a preparação do suporte de alumina ocorreu pelo método sol-gel a partir de uma solução de alimentação rica em alumínio. Na etapa de impregnação do suporte, os catalisadores $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ foram impregnados utilizando-se uma solução aquosa contendo nitratos de cério e zircônio. As amostras resultantes foram tratadas termicamente a 600 e 700°C com taxa de aquecimento de 2 °C/min, por 2 horas. Antes e após a impregnação, os materiais sintetizados foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (ATG), determinação da área superficial utilizando o método Brunauer-Emmet-Teller (BET), sua área superficial específica (ASE) e microporosidade foram analisadas através de isotermas de adsorção/dessorção e, determinaram-se as fases cristalinas presentes por difração de raios X (DRX) e espectroscopia de dispersão de elétrons (EDS). Resultados indicam que houve impregnação da superfície das esferas de alumina pelos catalisadores. A área superficial específica das esferas variou entre 200 e 240 m^2g^{-1} . A atividade catalítica dos suportes impregnados foi significativa, principalmente para as amostras impregnadas com 10 e 30 mol% de Zr e tratadas termicamente a 700 °C.

ABSTRACT

In this context, this study aimed to investigate the synthesis and characterization of catalysts, using as support alumina (Al_2O_3) spheres and ceria impregnated with zirconia ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) applied in the combustion of methane, in order to evaluate its ability to reduce the emission of nitrogen compounds and carbon monoxide. In the experimental procedure, the preparation of the alumina support was made by sol-gel method from a feed solution rich in aluminum. In the impregnation stage, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ catalysts were impregnated using an aqueous solution containing cerium and zirconium nitrate and then heat treated. The resulting samples were heat treated at 600 to 700 °C with heating rate of 2 °C / min. for 2 hours. The synthesized materials was characterized, before and after the impregnation, by scanning electron microscopy (MEV), thermogravimetric analysis (TGA), specific surface area (ASE) and microporosity were analyzed by isothermal adsorption/desorption, the crystalline phases were determined by X-ray diffraction (DRX) and dispersion spectroscopy electrons (EDS). The results indicate that there was a good impregnation of the surface of alumina spheres by the catalysts. The surface area of the spheres ranged from 200 to 240 m^2g^{-1} . The catalytic activity of the impregnated supports was significant, especially for samples impregnated with 10 and 30 mol% Zr and annealed at 700 °C.

1 INTRODUÇÃO

A combustão catalítica do metano (CH_4) tem sido estudada nos últimos anos, principalmente, em vista de sua aplicação na área de controle ambiental, pois o processo de queima de combustíveis fósseis gera grande quantidade de gases e compostos orgânicos que poluem o meio ambiente. Os gases de exaustão são formados não somente por dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) como produtos da combustão completa, mas de acordo com a regulagem do motor ou da qualidade do combustível, também podem ser gerados monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) resultantes da queima incompleta, material particulado (MP) e óxidos nitrogenados gasosos (NO_x).

Entre as soluções para reduzir a poluição ambiental, o catalisador automotivo é uma das mais conhecidas aplicações tecnológicas para controlar as emissões dos veículos. Apesar de bem estabelecida, essa tecnologia está em contínuo desenvolvimento por pesquisadores, os quais objetivam desenvolver produtos e processos que atendam as rigorosas normas ambientais, a necessidade de reduzir as emissões dos veículos e o aumento da durabilidade do catalisador automotivo ^[1].

Para Maisuls ^[2] e Hongmei et al. ^[3], o catalisador TWC (*Three Way Catalyst*) é um dos principais métodos para controle das emissões de motores a combustão de veículos. Seu desenvolvimento surgiu da necessidade de converter simultaneamente HC, CO e NO_x presentes nos gases de exaustão de veículos para H_2O , CO_2 e N_2 , respectivamente ^[4].

O método TWC, geralmente é confeccionado sobre um suporte inerte podendo ser de óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de Titânio (TiO_2) ou óxido de Silício (SiO_2) no qual são depositados metais nobres como Platina (Pt), Ródio (Rh) ou Paládio (Pd) e promotores como Céria (Ce), Lantânio (La), Bário (Ba) e Zircônia (Zr) ^[3].

Na busca de alternativas economicamente viáveis para os metais nobres, estudos sobre atividade de metais de transição e seus óxidos têm sido relatados. O interesse ocorre não só pelo catalisador, mas também pela técnica de preparo, visando obter novos materiais, que apresentem propriedades típicas de alta área

superficial e baixa energia de ativação para utilizá-los como catalisadores ou suporte de catalisadores.

Neste contexto, esta pesquisa objetiva investigar a síntese de catalisadores tendo como suporte esferas de alumina (Al_2O_3) impregnadas com céria e zircônia ($\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$), a fim de avaliar seus efeitos durante a combustão de metano, bem como a sua capacidade de reduzir a emissão de NO_x e CO .

Para a obtenção de sólidos catalíticos, o óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3) foi pesquisado como suporte por ser extremamente seletiva e apresentar excelente atividade [5,6]. Além de ser considerado um componente padrão da catálise automotiva, outras aplicações lhe são destinadas, como: reforma de petróleo, conversão de NO_x para filtração de gases e reações catalíticas a altas temperaturas [5,6].

Como suporte para catalisadores, a alumina é pesquisada por ser um importante material cerâmico para aplicações estruturais, devido às suas propriedades físico-químicas de interesse tecnológico, como: propriedades mecânicas (como dureza e resistência à fratura); químicas (resistência à maioria dos reagentes químicos orgânicos e inorgânicos); elétricas (resistividade elétrica) e térmicas (alta temperatura de fusão e elevada estabilidade térmica) [7].

Como promotor, a céria foi selecionada por se destacar em dois dos mais importantes processos catalíticos, sendo eles: catalisadores TWC, como componente para tratamento de gases de exaustão (CO , NO , HC) de veículos e no processo de craqueamento catalítico do petróleo (FCC) para a remoção de SO_x . Além destas aplicações, o uso do cério apresenta grande potencial na oxidação parcial do metano (POM); na remoção de fuligem da exaustão de motores a diesel; na remoção de compostos orgânicos de águas residuais - oxidação catalítica úmida (CWO); como aditivo para catalisadores de combustão e; em tecnologia de células combustíveis [3,8,9,10].

Alguns autores [4,11] relatam que, sob tratamento térmico, o principal problema do cério é a perda da capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), devido a redução da área de superfície. A OSC é uma técnica de caracterização utilizada para avaliar o potencial de armazenamento de oxigênio de catalisadores à base de óxido de cério produzindo informações a respeito do potencial redox [4,11].

Desse modo, algumas formulações têm sido avaliadas para melhorar a estabilidade térmica do cério sem diminuir suas características especiais, tais como à capacidade redox e sua elevada mobilidade de oxigênio em catalisadores TWC, ou seja, capacidade de armazenar oxigênio e rapidamente transferi-lo para sua superfície [8,12,13].

Dentre as formulações avaliadas tem-se a introdução de alguns óxidos menos redutíveis, como Zr^{4+} na estrutura reticular de CeO_2 , pois a adição zircônia induz a formação de vacâncias na rede cristalina que facilitam a maior mobilidade de oxigênio e ajudam a evitar a aglomeração das partículas de CeO_2 a partir do aumento da temperatura de calcinação [14,15,16,17].

Embora relatos evidenciem o potencial dos óxidos mistos céria-zircônia na redução do NO_x quando se forma uma solução sólida dos mesmos [18,19], em particular, os métodos de mistura com alumina são pouco discutidos, assim como a área de superfície e estrutura. Estes são aspectos importantes tanto para o comportamento OSC como para a estabilidade de céria-zircônia-alumina [11,20,21,22].

A metodologia utilizada nesta pesquisa foi dividida em etapas, como: obtenção e caracterização físico-química do suporte de alumina (Al_2O_3), empregando a metodologia sol - gel, utilizando como precursor cloreto de alumínio hexahidratado ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$); processo de síntese dos catalisadores por impregnação de céria e zircônia e caracterização do material obtido para posterior análise dos efeitos na atividade catalítica.

Na obtenção dos suportes de alumina optou-se pelo método sol-gel, pois apresenta como vantagens uma maior homogeneidade, pureza química compatível com os suportes comerciais e menor temperatura de processamento [23, 24]. Além de proporcionar partículas de alumina que apresentam tamanho definido, forma regular e alta área superficial. A reação catalítica ocorre na superfície do catalisador, o que a torna muito dependente da área total disponível [25,26].

Na etapa de impregnação do suporte, os catalisadores CeO_2-ZrO_2 foram impregnados utilizando-se uma solução aquosa contendo nitratos de cério e zircônio, seguido de secagem em estufa para evaporar o solvente e posterior tratamento térmico a fim de formar a fase cerâmica desejada [5,26].

As principais caracterizações realizadas foram: microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise da microestrutura, análise termogravimétrica ATG/DTG, difração de raios X (DRX), espectroscopia de dispersão de elétrons (EDS), área superficial específica (ASE) por meio do método BET e isotermas de adsorção para determinação da porosidade.

A obtenção de sólidos catalíticos para a aplicação na catálise da combustão do gás metano leva a investigar a síntese de catalisadores de alumina (Al_2O_3) pelo método sol-gel e impregnação com céria e zircônia (CeO_2 - ZrO_2), a fim de avaliar e otimizar parâmetros tais como, tipo e porcentagem de dopantes, temperatura de tratamento térmico e seus efeitos durante a combustão de metano. É nesse contexto que se insere este trabalho.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral estudar a síntese e caracterização de aluminas pelo método sol-gel para suporte de catalisadores a base de cério e zircônia aplicados em reações de combustão de metano.

2.1 Objetivos específicos

Para o êxito desta investigação, os seguintes objetivos devem ser atingidos:

- Avaliar os parâmetros relevantes, referentes à síntese de alumina, utilizando a metodologia sol-gel e a sua influência nas características das soluções formadas;
- Obter e caracterizar os catalisadores de cério/zircônia, suportados em alumina;
- Avaliar a atividade catalítica dos materiais sintetizados aplicadas na combustão do metano em meio controlado.

3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

Para a correta avaliação dos resultados obtidos, as seguintes limitações experimentais devem ser consideradas:

- O processo sol gel apresenta limitações inerentes no que diz respeito ao controle da homogeneidade e de aglomerações dos produtos obtidos.
- Durante a síntese de alumina por sol-gel não foi levado em consideração variações no pH. Portanto, sua influência no processamento não foi considerada;
- Tendo em vista que os ensaios realizados para a caracterização possuem erros inerentes às próprias técnicas utilizadas, devem-se considerar os valores obtidos preferencialmente de forma comparativa, e não em termos absolutos.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Controle das emissões atmosféricas

De acordo com a Resolução CONAMA ^[27] – Conselho Nacional do Meio Ambiente (nº03/90), a poluição atmosférica é definida como “qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos e, que tornem ou possam tornar o ar: (I) impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; (II) inconveniente ao bem-estar público; (III) danoso aos materiais, à fauna e flora e; (IV) prejudicial à segurança e as atividades normais da comunidade.”

Os poluentes atmosféricos podem ser encontrados na forma de partículas sólidas, aerossóis ou gases, em diversas composições químicas e tamanhos ^[29]. Geralmente dividem-se em dois grupos distintos: (i) poluentes primários (CO, NO_x, HCs e MP), emitidos diretamente na atmosfera por meio de fontes identificáveis, como consequência das atividades humanas associadas à produção e utilização de energia; (ii) poluentes secundários (O₃, HNO₃, H₂O₂, etc), produzidos na atmosfera pela interação entre dois ou mais poluentes primários, ou ainda, por reações como constituintes atmosféricos normais, podendo sofrer foto-ativação ^[28,29].

Um dos maiores desafios do estudo da química atmosférica é a identificação e previsão da concentração dos poluentes secundários, principalmente O₃, em função das condições meteorológicas, geográficas e das emissões de um determinado local ^[30]. A formação de O₃ e outros oxidantes na troposfera é uma consequência das reações entre o NO_x e as espécies orgânicas presentes na atmosfera. Entre os contaminantes ambientais, o NO_x destaca-se por contribuir para a formação da chuva ácida (atacando construções, aumentando a acidez dos solos e dos cursos d'água), destruir a camada de ozônio e, favorecer o efeito estufa ^[28,31].

Dentre as soluções propostas para reduzir a poluição ambiental, a decomposição de gases contaminantes tem sido pesquisada pelo uso de catalisadores. O catalisador acelera as reações químicas que transformam os poluentes CO, NO_x e HC em compostos menos prejudiciais ao meio ambiente como CO₂, H₂O e N₂ ^[28].

Tanto os catalisadores utilizados nos escapamentos automotivos quanto na indústria possuem a finalidade de diminuir a poluição causada pela emissão de gases nocivos ao meio ambiente. Cabe ressaltar que, a estratégia de concepção de um catalisador automotivo é muito diferente dos processos industriais, onde as condições de reação, temperatura e pressão são determinadas dentro de limites estreitos pelo funcionamento do motor e pelo desejo da economia de combustível [32].

O transporte automobilístico, entre as fontes de emissão, é uma das principais fontes de poluição do ar, devido ao elevado volume diário de gases de escape liberados, principalmente em grandes centros urbanos [28]. Os produtos tipicamente gerados durante os processos de combustão ideal são o CO₂ e o H₂O. Contudo, também podem se originar durante a combustão o CO como produto da oxidação incompleta dos HCs e o NO_x, formados durante a combustão em altas temperaturas pela oxidação do ar. Hidrocarbonetos não queimados, tais como eteno e propeno também são componentes importantes dos gases de escape [33].

Além do transporte, a queima de combustível para produção de vapor, eletricidade e atividades industriais em geral (combustão em caldeiras e fornos), também constituem as principais fontes de formação desses poluentes [28].

4.2 Fundamentos de catálise

Catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de reação e diminui a temperatura de início da reação, sem ser consumida durante o processo de combustão. Sua utilização ocorre na etapa inicial do mecanismo da reação química e regenera na etapa seguinte [34]. O uso de catalisadores torna possível a obtenção de um produto final com economia de energia, podendo afetar o rendimento e a seletividade da matéria-prima. Cabe ressaltar que, para cada reação química existe um tipo diferente de catalisador, os mais comuns são: principalmente os metais de transição; ácidos; óxidos metálicos; bases e enzimas [35].

A catálise é essencialmente um fenômeno químico e, conseqüentemente, a capacidade de uma substância atuar como um catalisador depende da sua natureza química [36]. Assim a ação de materiais na velocidade das reações pode ser tanto

positiva como negativa (inibidores), uma vez que diminuem a velocidade da reação quando adicionados ao meio ^[36]. Quanto à sua classificação em função de sua superfície, os catalisadores podem ser: sólidos com superfícies definidas ou constituídas de um gás ou um líquido geralmente viscoso, sem superfície definida [25,26].

Quanto ao uso, os catalisadores são encontrados nos mais diversos setores industriais como, por exemplo, na indústria química, petroquímica, de refino em reações de hidrotreatamento e craqueamento catalítico e, no combate à poluição ambiental, reduzindo a emissão de poluentes gerados pela indústria petrolífera e pelos motores à combustão ^[25].

Entre as soluções para reduzir a poluição ambiental, a utilização de catalisador automotivo é uma das mais conhecidas aplicações tecnológicas para controlar as emissões dos veículos. Apesar de bem estabelecida, essa tecnologia está em contínuo desenvolvimento por pesquisadores, os quais objetivam desenvolver produtos e processos que atendam as rigorosas normas ambientais, a necessidade de reduzir as emissões dos veículos e o aumento da durabilidade do catalisador automotivo ^[1].

De modo geral, os catalisadores podem ser classificados em dois tipos, de acordo com as diferentes reações químicas e diversos processos industriais: os homogêneos e os heterogêneos, dependendo das fases envolvidas no processo [34, 37].

Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão presentes na mesma fase. Como vantagens tem-se que quase todas as moléculas do catalisador são utilizadas durante a ação catalítica e o controle dos parâmetros de temperatura e pressão são mais fáceis. Quanto às desvantagens, está o custo elevado no procedimento de separação e recuperação do catalisador visto que há a possibilidade de contaminação do produto pelo catalisador ou pelos resíduos formados durante o processo ^[25].

Na catálise heterogênea, também conhecida por fenômeno de contato, o catalisador, os reagentes e os produtos da reação estão em fases diferentes. Normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa ^[33,37].

Em geral, a primeira etapa de uma reação catalítica heterogênea é a adsorção. Onde, a reação tem início com adsorção de uma molécula na superfície do catalisador. Essa adsorção pode ser relativamente fraca, fenômeno denominado de adsorção física ou de van der Waals, ou ainda, pode ser mais forte, denominada adsorção química ou simplesmente quimissorção ^[1,25,37].

Na catálise heterogênea, o fenômeno de adsorção tem extrema importância, pois pelo menos um dos reagentes deve estar preso, de alguma maneira, sobre a superfície do catalisador durante um período significativo. Cabe ressaltar que, pequenas partículas de metal são muitas vezes instáveis e propensas à sinterização, principalmente nas temperaturas típicas de reações catalíticas. Portanto, catalisadores heterogêneos utilizados na indústria consistem de partículas relativamente pequenas, estabilizada de certa forma, a fim de evitar a sinterização. Isto pode ser conseguido por meio da aplicação de partículas no interior dos poros de um suporte inerte. Assim, a sílica, alumina, titânia, magnésio, óxido de zinco, zircônio, bem como de carbono, podem ser usados como material de apoio ^[33].

Com relação aos aspectos morfológicos, os catalisadores heterogêneos podem ser de diferentes formas, tais como: pellets cilíndricos ou não, pastilhas, esferas, partículas irregulares, etc.

4.2.1 O papel do catalisador durante a reação

As propriedades essenciais de um catalisador em relação aos reagentes são a atividade, a seletividade e estabilidade ^[38]. Droguett ^[39] define atividade catalítica como uma propriedade que aumenta a velocidade de reação com relação à manifestação sem catalisador, sob as mesmas condições de temperatura, pressão, concentração, etc ^[1].

Droguett ^[39] define selectividade, como uma propriedade do catalisador que promove o maior rendimento de determinadas espécies entre um conjunto de produtos da reação. Desse modo, a seletividade ^[1,38] exprime a preferência na formação de um produto desejado, em comparação à todos os produtos obtidos.

A estabilidade é a propriedade do catalisador para manter as suas qualidades, em especial a atividade e seletividade durante um tempo suficiente para

uso industrial. Em geral, o catalisador perde a sua eficácia ao longo do tempo (processos de desativação) devido às mudanças físicas ou químicas que ocorrem durante a reação ^[39].

4.2.2 Desativação catalítica

A desativação catalítica pode ser definida como um fenômeno no qual a estrutura ou o estado do catalisador é alterado, levando à perda dos sítios ativos na superfície do catalisador e diminuindo o desempenho global. Porém, o fenômeno de desativação (diminuição progressiva do desempenho do sólido) ou envelhecimento de um catalisador não significa a sua destruição, pois muitas vezes pode ser regenerado ou reativado ^[1]. Portanto, trata-se de um fenômeno indesejável e, que no presente contexto, pode ter origens químicas, físicas e mecânicas.

Dentre as desativações químicas, o envenenamento é o mais conhecido. Isto ocorre quando um composto particular interage com os sítios ativos, adsorvendo – se sobre eles, impedindo assim, seu funcionamento normal. Este veneno pode ser uma impureza dos reagentes ou dos equipamentos ^[1].

Outro aspecto importante que afeta diretamente a durabilidade do catalisador automotivo refere-se à resistência térmica. A desativação de origem térmica muitas vezes não pode ser separada da desativação química, pois muitas transformações termicamente induzidas são sensíveis ao ambiente químico do catalisador ^[1].

Catalisadores com partículas pequenas de alta área específica são intrinsecamente instáveis, devido à alta energia de superfície. Durante o uso do catalisador pode ocorrer a sinterização, pois a aglomeração das pequenas partículas podem formar partículas maiores ^[1]. Esse evento promove a sinterização do material catalítico, levando à perda de área ativa e a desativação do catalisador ^[40]. Para prevenir este fenômeno, tanto alumina como o cério são utilizados quando o catalisador é submetido à temperaturas elevadas por períodos prolongados ^[41].

A desativação térmica é um processo natural de envelhecimento. Porém, problemas de motor como a combustão incompleta e manutenção irregular em veículos automotivos podem acelerar este processo. Como consequência, o

catalisador automotivo (Figura 4.1) opera a uma temperatura mais elevada e, em alguns casos, pode ocorrer à auto-ignição ou combustão espontânea no seu interior, danificando toda a estrutura do motor [40].

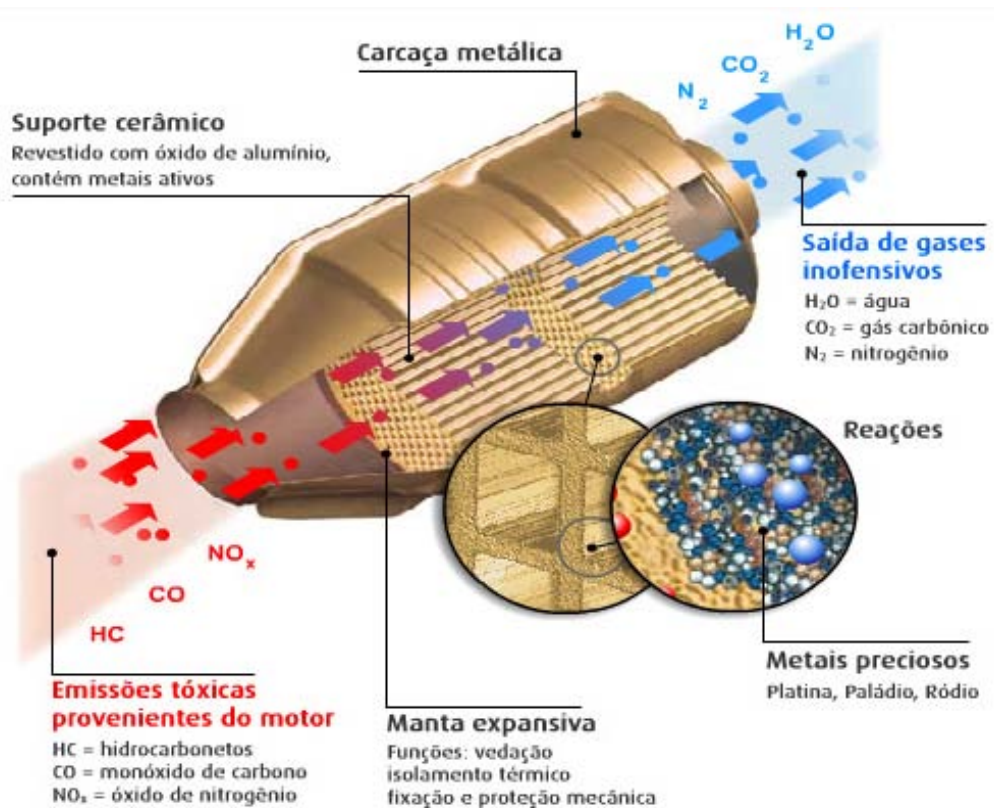


Figura 4.1. Catalisador automotivo [42].

Nos automóveis, o catalisador é instalado no sistema de escapamento, próximo ao motor e antes do silencioso, o qual é responsável pelas reações químicas que permitem converter as emissões CO, NO_x e HC em vapor d'água, N₂ e CO₂. Dentro do catalisador são processadas as reações químicas que transformam os gases poluentes em substâncias menos nocivas ao meio ambiente [43].

4.2.3 Catalisadores de três vias

Para Maisuls [2] e Hongmei Ding et al. [3], o catalisador TWC é um dos principais métodos para controle das emissões de motores a combustão de veículos. Seu desenvolvimento surgiu da necessidade de converter simultaneamente HC, CO

e NO_x presentes nos gases de exaustão de veículos para H₂O, CO₂ e N₂, respectivamente [4].

As primeiras normas referentes às emissões de HC, CO e NO não queimados foram estabelecidas nos Estados Unidos na década de 70. Inicialmente, conversores eram feitos com intuito de transformar o CO e HC em CO₂ e H₂O, porém, devido ao aumento das restrições de emissão de gases a partir de 1981 foi necessário o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos [44].

Como a ação mais importante dos catalisadores TWCs é a regulação do fluxo de oxigênio, seguindo as variações de composição estequiométrica da corrente de alimentação, no final de 1980, para moderar o efeito de tais oscilações sobre o desempenho catalítico o CeO₂ (componente de armazenamento de oxigênio) foi incluído na formulação, juntamente com metais nobres ativos, buscando também a redução catalítica do NO_x [4,11].

Em condições de trabalho, um dos principais problemas do sistema TWCs é que a mais elevada conversão dos gases poluentes ocorre sempre que a razão ar/combustível (A/F) esteja mantida perto da condição *estequiométrica* [45].

Quando a razão ar/combustível encontra-se próxima da condição estequiométrica, o catalisador tende a converter todos os poluentes em H₂O, CO₂ e N₂ com alta eficiência. Porém, desvios desta condição resultam na conversão incompleta dos poluentes.

Segundo Rao & Mishra [45], a conversão de NO é afetada em períodos de baixa concentração de combustível, enquanto que sob a condição de altas concentrações de combustível a oxidação de CO e HC permanecem incompletas. Desse modo, comprova-se que a razão A/F sobre a eficiência dos conversores TWCs apresenta estreita faixa de operação durante a operação do motor [28].

Geralmente, esse método de controle da emissão de gases contaminantes é confeccionado sobre um suporte (Al₂O₃, TiO₂, SiO₂) no qual são depositados metais nobres (Pt, Rh, Pd) e promotores (Ce, La, Ba, Zr) [3].

Desse modo, é comum que catalisadores TWCs, assim chamado porque remove os três co-produtos indesejáveis, são usados para purificar as emissões de automoveis. No entanto, esses catalisadores são facilmente desativados através da redução de área de superfície e sinterização de metais preciosos sob altas

temperaturas. Portanto, é necessário melhorar a sua estabilidade térmica em condições de alta temperatura [3].

4.3 Óxido de Cério

Atualmente, a utilização do cério e materiais a base de CeO_2 é encontrada em um grande número de processos industriais. Sendo que, uma de suas importantes aplicações é o tratamento das emissões de motores a combustão, onde o cério tem sido investigado como promotor estrutural e eletrônico para melhorar a atividade, seletividade e estabilidade térmica dos catalisadores [8].

O CeO_2 possui a estrutura do tipo fluorita (CaF_2), o qual consiste de uma disposição cúbica de face centrada (CFC), onde os íons de Ce^{4+} formam um empacotamento cúbico fechado, onde todos os sítios tetraédricos são ocupados pelos íons dos óxidos, enquanto que os sítios octaédricos permanecem vazios. A estrutura do cério pode ser considerada como cúbica simples (CS), em que todos os cantos e faces centrais são ocupados pelos íons Ce^{4+} e os espaços internos são ocupados pelos íons O^{2-} [45]. A célula unitária do cério é mostrada na Figura 4.2.

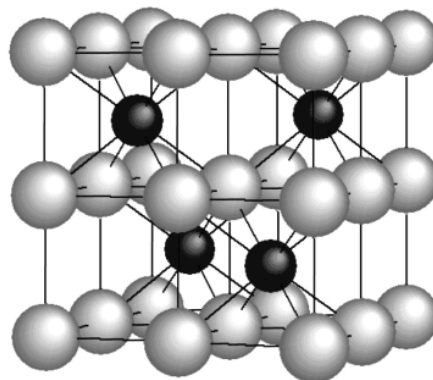


Figura 4.2. Estrutura do tipo fluorita (CaF_2) do óxido de cério [46].

O CeO_2 , também chamado de céria, sob atmosfera redutora e temperaturas elevadas, é conhecido por formar óxidos não estequiométricos de estrutura CeO_{2-x} (com x variando de 0 a 0,5), com vacâncias de oxigênio. As vacâncias de oxigênio são consideradas como sendo defeitos intrínsecos na estrutura do CeO_2 , que rapidamente podem ser formadas e desfeitas, conferindo alta capacidade de armazenar oxigênio [47,48].

Essa capacidade que o cério tem de armazenar e liberar oxigênio durante as condições alternadas do processo redox está relacionado com a capacidade de troca entre os estados de oxidação Ce^{4+} e Ce^{3+} (par redox), que faz com que no período de baixa concentração de combustível o oxigênio em excesso seja estocado. Por outro lado, o oxigênio é liberado em condição de altas concentrações [48].

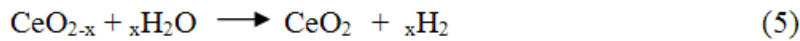
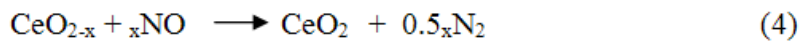
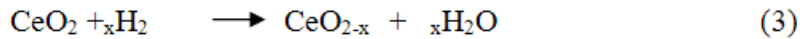
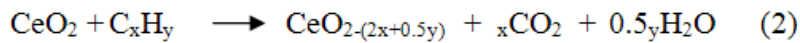
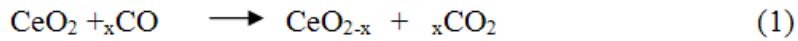
Alguns autores [4,11] relatam que, sob tratamento térmico, o principal problema do cério é a perda da capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), devido a redução da área de superfície. A OSC é uma técnica de caracterização que permite avaliar a quantidade de oxigênio armazenada ou fornecida pela amostra, produzindo informações a respeito do potencial redox [4,11].

Nos últimos anos, algumas formulações têm sido avaliadas para melhorar a estabilidade térmica do cério sem diminuir suas características especiais, tais como a capacidade redox e sua elevada mobilidade de oxigênio [8,12,13].

4.3.1 Catalisadores de céria aplicados em combustão

Como promotor de catalisadores, a céria ou o dióxido de cério se destaca em dois dos mais importantes processos catalíticos, sendo eles: catalisadores TWC, como componente para tratamento de gases de exaustão (CO,NO,HC) de veículos e no processo de craqueamento catalítico do petróleo (FCC) para a remoção de SOx [8].

Em catalisadores TWC, o cério é continuamente e rapidamente submetido a ciclos de redução e oxidação, onde sua composição de oxigênio alterna entre CeO_2 e CeO_{2-x} [8]. De acordo com as reações descritas abaixo, em condições redutoras, o cério tem capacidade de promover oxigênio para a oxidação de CO e HC (reações 1 -3), enquanto que em condições oxidantes, o armazenamento de oxigênio ocorre a partir de O_2 , NO e H_2O (reações 4 - 6). Durante o funcionamento normal de um catalisador TWC, estas reações afetam positivamente a conversão dos três principais poluentes (CO, HC e NO) [8].



Outros papéis resultantes da adição de CeO_2 em TWC também devem ser mencionados, como: promover a dispersão metálica dos metais Rh, Pt e Pd; aumentar a estabilidade térmica do suporte (Al_2O_3) e, favorecer a interação metal – suporte em função da temperatura de redução. Além dessas propriedades, o uso do cério apresenta, também, a capacidade de estocar oxigênio, de promover a reação de deslocamento gás – água (WGS) e reações de reforma a vapor, de promover a remoção de CO através da oxidação, entre outras ^[14,20,49,50].

Dentre as várias formulações avaliadas para melhorar a estabilidade térmica do cério sem diminuir suas características especiais, tais como a capacidade redox e a elevada mobilidade de oxigênio em catalisadores TWC, foi a introdução de alguns óxidos menos redutíveis, como Zr^{4+} na estrutura reticular de CeO_2 , pois a adição de zircônia induz a formação de vacâncias na rede cristalina que facilitam a maior mobilidade de oxigênio e ajudam a evitar a aglomeração das partículas de CeO_2 a partir do aumento da temperatura de calcinação ^[14,15,16,17].

Esse comportamento também é relatado na adição de íons lantânio, bário e silício à estrutura do CeO_2 , onde a dopagem tende a aumentar o desempenho dos catalisadores heterogêneos TWCs ^[51].

4.4 Zircônia

A zircônia é um material utilizado tanto em estruturas como para recobrimentos térmicos devido às características de elevadas propriedades mecânicas, baixa condutividade térmica, elevada resistência à corrosão e

estabilidade em altas temperaturas. Quanto às desvantagens, o óxido de zircônio possui baixa resistência ao choque térmico [52,53].

Os óxidos de Zircônio são encontrados principalmente como minerais, na forma de zircônia e badeleita (ZrO_2) ou como zircão ($ZrSiO_4$). A maioria dos materiais que contém zircônia utilizados em cerâmica são extraídos quimicamente do minério. Atualmente, cerca de 80% da produção mundial de zircônia é utilizada para aplicações convencionais como: materiais estruturais, refratários, pigmentos, pacificantes, vitrificadores, abrasivos, etc. [52].

A zircônia pode ser obtida a partir de cerca de vinte minerais sendo os mais importantes os relativos ao grupo dos ortossilicatos de zircônio (zirconita) e, dióxido de zircônio (badeleita) [54,55]. À pressão ambiente, a zircônia apresenta três formas polimórficas em função da temperatura: fase monoclinica, tetragonal e cúbica. A transformação da fase tetragonal (t) para a fase monoclinica (m), durante resfriamento, ocorre acompanhada de um aumento substancial do volume (~ 4,5 %), suficiente para fraturar o material. Essa transformação é reversível e tem início à aproximadamente 950 °C no processo de aquecimento [55].

Na zircônia pura, a expansão volumétrica de corrente da transformação de fase pode ser evitada pela estabilização da fase tetragonal e/ou cúbica à temperatura ambiente. Quando estabilizada com a adição de óxidos, a zircônia pode manter a estrutura tetragonal à temperatura ambiente. Pode também, apresentar alta tenacidade e um eficiente mecanismo que inibe a propagação de trincas [56]. Para a estabilização da zircônia os óxidos de cério e ítrio têm-se mostrado eficientes, pois além de promover estabilização de fases, apresenta ampla faixa de estabilização para as fases cúbica e tetragonal e, ainda, apresenta um baixo custo se comparado aos demais óxidos de terras raras [54].

Um fenômeno recentemente documentado é o sobre o envelhecimento a baixas temperaturas da zircônia [57,58]. Como consequências do envelhecimento têm-se a degradação superficial e a formação de micro-trincas, ambas podem comprometer a resistência do material. De acordo com Nettleship & Stevens [59] a temperatura ambiente e com a adição de estabilizadores, a zircônia é obtida na fase metaestável tetragonal. Sendo assim, o envelhecimento consiste na reversão da fase metaestável para uma fase monoclinica mais estável [54,59]. Resultados de

experimentos determinaram alguns parâmetros relevantes que retardam a transformação de cerâmicas de zircônia durante a degradação, como: aumento da velocidade de degradação com tratamento térmico entre 200 e 300 °C na presença de vapor d'água; formação de micro e macro-trincas devido à alteração de volume; menor tamanho de grão e maiores concentrações de dopantes [59].

4.5 Sistemas que contém $\text{CeZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$

Na busca por catalisadores mais eficientes, diversos pesquisadores têm investigado outros materiais além dos catalisadores a base de metais nobres. Desde o advento do uso de CeO_2 no controle das emissões no início de 1980, os óxidos mistos representam uma melhoria importante na tecnologia TWC e na combustão catalítica do metano [49,15].

Como relatado na literatura, os óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ apresentam as seguintes propriedades: estabilidade térmica, homogeneidade e adequadas propriedades redox [15]. O uso de sistemas mássicos ou suportados de CeZrO_2 tornaram-se bastante comuns, devido a aplicação em catalisadores para o controle de emissão de gases poluentes [60, 61].

Embora relatos evidenciem o potencial dos óxidos mistos céria-zircônia na redução do NO_x quando se forma uma solução sólida dos mesmos [18,19], em particular, os métodos de mistura com alumina são pouco discutidos, assim como a área de superfície e estrutura. Estes são aspectos importantes tanto para o comportamento OSC como para a estabilidade de céria-zircônia-alumina [11,20,21,22].

Segundo Silva et al. [21], quando céria-zircônia são suportados em alumina, a incorporação incompleta de Zr pode ocorrer dependendo da relação Ce/Zr e do método de preparação. A alta dispersão de ZrO_2 pode reagir mais facilmente com CeO_2 podendo cobrir a superfície da alumina, o que evita a formação de CeAlO_3 . Para Kozlov et al. [11] a interação do óxido misto céria-zircônia retarda a formação de CeAlO_3 durante a redução, onde o CeO_2 pode reagir e proporcionar perdas na OSC quando na presença de alumina.

Alguns relatos ilustram estratégias de combinações como objetivo de obter céria-zircônia-alumina com alta estabilidade térmica e superior propriedade redox [20]. Di Monte et al. [62,63], concluíram recentemente que a estrutura céria-zircônia

apresenta forte interação com a alumina e que céria-zircônia são excelentes para se obter a estabilidade hidrotérmica. Morikawa et al. [64], testemunharam que a introdução da alumina em partículas $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ pode melhorar a durabilidade a alta temperaturas e a velocidade da liberação de oxigênio na reação.

Para Qiang Yu et al. [22] investigações referentes a estrutura, textura, estabilidade e a capacidade de armazenamento de oxigênio por meio de diferentes métodos, devido à interação entre alumina e a solução sólida CeO_2-ZrO_2 , apresentaram resultados onde o sistema cério-zircônia-alumina tiveram o OSC melhorado, melhores propriedades texturais e melhor sinterização em relação à solução sólida de Ce-Zr ou alumina isolada.

No estudo de Silva et al. [22] foi avaliada a importância dos métodos de preparação dos catalisadores $Pt/CeZrO_2/Al_2O_3$ para o desempenho catalítico na oxidação parcial de metano. Para os autores, os materiais a base de cério-zircônia geralmente não proporcionam uma área de superfície muito elevada. Por esse motivo deposita-se céria e zircônia sobre a alumina. Os processos observados foram a precipitação e impregnação, onde as amostras preparadas por impregnação apresentaram maior atividade, estabilidade e seletividade para formar CO e H_2 do que as preparadas por precipitação. Desse modo, o método de impregnação favoreceu um grau elevado de cobertura à alumina pelos óxidos a base de céria, tornando a dispersão do material mais eficaz.

Kozlov et al. [11] estudaram o efeito do método de preparação por impregnação e sol-gel na propriedade redox de CeO_2-ZrO_2/Al_2O_3 , com o intuito de maximizar a interação entre céria e zircônia e promover a estabilidade térmica de alumina. A alumina utilizada foi sintetizada e sua área superficial foi de $267\text{ m}^2/\text{g}$. Após calcinação a $700\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$, os suportes a base de óxido de cério-zircônio preparados por impregnação apresentaram área superficial de $124\text{ m}^2/\text{g}$ e os suportes preparados pelo método sol-gel apresentaram área superficial de $169\text{ m}^2/\text{g}$. Os suportes CeO_2/Al_2O_3 e $CeZrO_2/Al_2O_3$ preparados por impregnação e sol-gel, apresentaram a formação de uma solução sólida. De posse dos resultados de DRX, os autores concluíram que os suportes preparados pelo método sol-gel pareceu ser os mais eficazes para interação entre estes elementos, pois a preparação por impregnação resultou na incorporação incompleta de Zr.

Para Yau et al. [20] também é possível formar uma solução sólida, utilizando impregnação de Ce/Zr com relação de até 1. Por outro lado, outros autores [11,65] não obtiveram o mesmo resultado para amostras suportadas em alumina com composição química $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$.

De acordo com os trabalhos apresentados, existem estudos sobre sistemas que contém $CeZrO_2/Al_2O_3$. Apesar disso, há um consenso geral sobre a necessidade de se desenvolver sistemas mais eficientes, onde o método de preparação pode ser de importância fundamental para as propriedades de transferência de oxigênio desses materiais.

4.6 Óxido de alumínio

A utilização de aluminas como suporte para catalisadores é pesquisada por ser um importante material cerâmico para aplicações estruturais, devido às suas propriedades mecânicas como dureza e resistência à fratura; propriedades químicas como resistência à maioria dos reagentes químicos orgânicos e inorgânicos; propriedades elétricas como resistividade elétrica e; propriedades térmicas como a alta temperatura de fusão e a elevada estabilidade térmica [7].

A principal matéria-prima para a produção da alumina é a bauxita [35]. Esse mineral foi descoberto em 1821, pelo geólogo francês Pierre Berthier, nas vizinhanças da Vila de Les Baux de Provence no Sul da França, de onde provém seu nome. A bauxita é uma matéria-prima heterogênea constituída principalmente peróxidos e hidróxidos de alumínio impuros pela presença predominante de sílica, óxidos de ferro e titânio e, também, de vários sílico-aluminatos de natureza predominantemente alcalina e alcalino-terrosa [35].

O processo de extração é comumente feito mediante o processo Bayer de refinamento do alumínio, onde após aquecimento em soda cáustica e dissolução do alumínio, ocorre separação de Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 e outros resíduos insolúveis. Na sequência, ocorre a precipitação do alumínio pela mudança de pH através da passagem de CO_2 pela solução e, em seguida, o hidróxido formado é aquecido a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ para formação de $\alpha\text{-}Al_2O_3$, que é a forma cristalina estável, denominada de coríndon ou *corundum*, a qual possui estrutura romboédrica. Este material possui alta dureza e é extremamente refratário [35,54].

Quando calcinada ou sinterizada, a alumina pode apresentar diversas fases cristalográficas, como por exemplo: α -alumina e aluminas de transição (γ , δ , θ , η , ρ , κ , χ) [54].

Quanto à classificação estrutural das aluminas de transição, é um assunto contraditório. Considera-se que essas aluminas possuem uma estrutura cristalina na forma de espinélio distorcida, na qual os íons de oxigênio formam um arranjo cúbico de faces centradas (CFC), onde os interstícios tetraédricos são ocupados pelos íons metálicos bivalentes e os interstícios octaédricos são ocupados pelos íons trivalentes [54].

Comercialmente, as formas mais utilizadas são γ e η com propriedades ácidas fracas (acidez de Lewis), alta área superficial específica e elevada estabilidade térmica. A α -alumina é considerada a mais estável a altas temperaturas, porém apresenta baixa área específica (dezenas m^2/g) [34].

A gama – alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) tem sido amplamente utilizada como suporte de catalisador em processos químicos, porém, sofre transição de fases com o aumento da temperatura. Neste caso, manter condições moderadas de trabalho tem por objetivo manter a área superficial do suporte livre de sinterização ou fase de transição, caso contrário os componentes do catalisador suportado sobre a alumina perdem a atividade catalítica [23]. Um exemplo desta perda ocorre na purificação dos gases liberados pelo escapamento dos automóveis, onde a área superficial do suporte diminui significativamente em altas temperaturas.

A alumina η possui maior acidez do que a alumina γ , sendo usada como suporte de catalisadores que promovem reações de caráter ácido, como isomerização de olefinas. A alumina α por apresentar baixa área específica o seu uso como suporte não é muito interessante, já que baixa área não favorece a dispersão da fase ativa [34].

A Figura 4.3 ilustra as sequências de decomposição que ocorrem sobre o aquecimento do hidróxido de alumínio.

Outro exemplo ocorre na superfície de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, onde o controle de sinterização é de extrema importância. Neste processo ^[67], a sinterização de partículas diminui a energia de superfície da alumina e a transformação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é um rearranjo da estrutura espinélio hexagonal distorcida. Esse efeito é visto com clareza na combustão catalítica, especialmente para catalisadores automotivos TWC, onde o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oferece uma grande área de superfície estável para a dispersão dos metais preciosos. Desse modo, a estabilização térmica da alumina é importante, pois a temperatura no leito catalítico pode subir para mais de 1000 °C durante o funcionamento de um motor, resultando na transformação de fase do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para o termodinamicamente mais estável $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Portanto, a estabilização em alta temperatura de suportes de alumina é de vital importância para aplicações de alta temperatura ^[67].

Xiaoyin Chen et al. ^[67] relataram que as transformações entre as fases de transição não dependem somente de condições de tratamento térmico e a atmosfera, mas também das estruturas de precursores (partículas, tamanho dos poros, condições de preparação, etc) relativo à adição de uma variedade de aditivos ou impurezas. Portanto, o segundo fator importante decorrente da estabilização das aluminas de transição diz respeito à contribuição de aditivos para retardar a sinterização e transformação de fase.

Como a alumina ativa ou de transição é amplamente utilizada como catalisador e suporte de catalisadores devido a alta área superficial específica, estrutura de poros favorável e estabilidade térmica, esse material foi o escolhido para o desenvolvimento dessa pesquisa. Para Rossignol & Kappenstein ^[5], as aluminas comerciais, geralmente, apresentam baixa área específica e menor estabilidade térmica, quando comparadas às sintetizadas em laboratório, pois dependendo do método de preparação e da utilização de um elemento dopante podem apresentar maiores áreas e maior resistência térmica.

4.6.1 Métodos de síntese da alumina

Para alcançar as características de um catalisador, sua elaboração deve apresentar os passos bem definidos, pois os métodos de preparação influenciam

suas propriedades finais. A primeira etapa da preparação consiste em selecionar as matérias-primas precursoras que após alguns tratamentos, irão gerar a fase ativa com todas as propriedades características da alumina ^[1].

Segundo Rocha ^[23] são descritos na literatura outros métodos por via úmida para a preparação de alumina a partir de diferentes sais e hidróxidos. Esses processos podem ser subdivididos nas seguintes categorias:

a) Reações coloidais – processo de gelificação, onde um sol se transforma em um gel ^[24].

b) Precipitação do gel – precipitação do material pela ação da amônia, formando óxidos coloidais ou hidróxidos.

c) Hidrólise homogênea – este método é uma variação do processo de geleificação interna e baseia-se na hidrólise sob aquecimento da hexametilenotetramina (HMTA) no interior da gotícula, também conhecido como processo hidrolítico.

Para o desenvolvimento deste trabalho optou-se pelo método sol-gel, pois apresenta as seguintes vantagens: maior homogeneidade, pureza química compatível com os suportes comerciais, menor temperatura de processamento ^[23, 24]. Além de proporcionar partículas de alumina que apresentam tamanho definido, forma regular e alta área superficial.

Para Alvarinho et al. ^[24] a etapa mais importante do processo sol-gel é a da gelificação, a qual pode ser induzida por diferentes processos físico-químicos. A gelificação é efetuada em um meio orgânico e na maioria dos processos provocada pela ação da amônia, podendo ser classificada como interna ou externa. A gelificação é interna quando a amônia é difundida da fase orgânica para a aquosa e, externa quando é difundida da aquosa para a orgânica ^[23,24]. Após a formação do gel na forma esferoidal, o material é submetido a um processo de lavagem, secagem e calcinação ^[69,70].

Quanto ao nome Sol-gel, é dado ao processo devido ao aumento característico na viscosidade que ocorre numa sequência de etapas, ocasionado pela matriz coloidal, que se modifica de sol para gel. Um aumento abrupto na viscosidade é uma característica comum no processo sol-gel, indicando o início da formação do gel ^[24]. De modo geral, o processo sol-gel é uma aplicação dos

princípios de química coloidal, que envolve primeiramente a preparação de um sol, geralmente em fase aquosa, a qual é transformada em um gel hidroxílico por meio de tratamentos químicos adequados, ou seja, um gel com tendência para fácil desidratação. Normalmente esse método goteja o sol em um meio orgânico onde se converte em um gel na forma de esferas regulares e propriedades mecânicas adequadas [24].

Alguns autores [24,68,69,70] relatam que a síntese de suportes de alumina utilizando a técnica sol-gel deve ocorrer em etapas.

O estágio inicial, de pré-geleificação, corresponde às reações coloidais, onde os reagentes (amônia e metais precursores) hidrolisam e condensam formando um gel. Após a formação dos esferóides, estas são submetidas ao processo de lavagem para remover as impurezas.

No estágio a seguir, de pós-geleificação, ocorrem mudanças durante a secagem e calcinação do gel, etapa que inclui a dessorção da água e dos resíduos orgânicos, a evaporação do solvente, a reação de desidroxilação e a mudança estrutural. Durante a secagem, a evaporação do solvente leva a formação de forças capilares intensas, devido à diferença entre a energia interfacial sólido-líquido e sólido-vapor. Este mecanismo tende a resultar em um gradiente de pressão dentro da estrutura do gel. Desse modo, a remoção do solvente na etapa de secagem é uma condição crítica no processo de síntese das esferóides [24,68,69,70].

Além do processo de secagem, a etapa de calcinação é outra condição crítica na preparação de esferóides, pois ocorre a mudança estrutural do suporte catalítico. Nos tratamentos térmicos, na faixa de 450 a 550 °C, os esferóides não têm a estrutura cristalina alterada, mostrando-se resistentes. Quando submetidas a altas temperaturas de sinterização ocorre uma perda na área superficial, alterando as propriedades catalíticas do suporte [23].

Outro processo para obter amostras esferóides é relatado por Enirisorse [71]. Neste caso, o material utilizado é a zircônia pura ou mistura de óxidos. O processo consiste em preparar uma solução de Zircônio em água, com concentração igual ou menor que 400 g/L em ZrO_2 , a partir de um precursor de carbonato básico de zircônio proveniente da dissolução com ácido nítrico concentrado para uma razão molar NO_2/Zr entre 0,8 e 1,1. A solução de zircônio, preparada para obter os esferóides, eventualmente pode ser misturada com suportes cerâmicos, com um agente espessante e também com um agente que possui atividade catalítica. O sol

obtido é assim lavado com solução alcalina para produzir os esferóides, com subsequente geleificação utilizando amônia. Na sequência, o gel obtido é envelhecido, lavado com água (pH entre 9 e 10), secados e calcinados, o qual irá apresentar um diâmetro na faixa de 0,1 a 0,5 mm.

Estudos da Universidade de Minnesota ^[71] relatam um método para preparação de esferas coloidais de óxido metálico com partículas na ordem de 0,1 a 10 μm de diâmetro. O método abrange a combinação de um metal em meio alcóxido, água e um ácido orgânico. Na reação desta mistura sob agitação mecânica formam-se os esferóides. Após a agitação, o produto resultante é filtrado e posteriormente lavado.

Conforme visto, os sistemas catalíticos podem ser preparados pelo método sol-gel por ser considerado um importante método, mesmo tendo limitações quanto ao tamanho das partículas obtidas.

4.7 Processo de impregnação

Para prevenir ou retardar as transformações na alumina, a adição de elementos de dopagem tem sido amplamente utilizada ^[67]. São vários os métodos utilizados para preparação dos catalisadores suportados, como: a precipitação, coprecipitação, impregnação, mistura mecânica, troca iônica e o processo sol-gel. No entanto, para Rossignol & Kappenstein ^[5], a melhor introdução de elementos dopantes pode ser realizada por meio de três etapas: (i) durante a mistura sólida do óxido de alumina como elemento de dopagem, (ii) na impregnação aquosa do suporte e, (iii) durante a síntese da alumina pelo método sol-gel.

Dos métodos citados, o método sol-gel apresenta a melhor interação entre o suporte e os aditivos, pois possibilita introduzir o elemento de dopagem em diferentes fases do processo de preparação, como antes da gelificação, após a secagem ou fases da calcinação ^[5]. No processo de impregnação ocorre a incorporação do catalisador ao suporte, onde a fase ativa é introduzida ou fixa da em um sólido. Nesse processo, o sal de nitrato é posto em contato com o suporte, o qual pode estar sob a forma de pó ou filme. Por fim, filtra-se a suspensão e, em seguida, ocorre a secagem e calcinação ^[5].

Geralmente, os catalisadores são classificados de acordo com o procedimento de preparação em: catalisadores mássicos e impregnados e/ou suportados ^[72].

Nos catalisadores mássicos, o próprio material já é a fase ativa (óxidos de metais de transição; óxidos mistos; sulfuretos) e as principais operações envolvidas na preparação são: dissolução dos compostos de partida, precipitação normalmente de um hidróxido por variação do pH; transformações hidrotérmicas; lavagem; secagem; calcinação e ativação (normalmente *in situ*) ^[73].

Nos catalisadores impregnados, a fase ativa é introduzida, ou fixada, em um sólido (suporte catalítico) já desenvolvido por um processo específico. Ou seja, a impregnação é uma das técnicas de incorporação do catalisador ao suporte, que consiste em impregnar o suporte com uma solução do componente ativo, evaporar o solvente e em seguida calcinar, a fim de decompor o sal, depositando o catalisador em toda a superfície do suporte (interna e externa) ^[26].

Como este estudo objetiva obter catalisadores a base de cério e zircônia pelo método de impregnação, apenas este procedimento de preparação será mais abordado.

Segundo Rossignol & Kappenstein ^[5], o elemento de dopagem pode ser introduzido através de dois métodos: durante a transformação sol-gel, a fim de obter a melhor interação entre o apoio e aditivos ou por impregnação obtida por calcinação, onde a introdução do elemento de dopagem pode ocorrer por mistura sólida entre o suporte e o elemento dopagem ou, ainda, por impregnação aquosa do apoio.

Para Perego & Villa ^[66], o método de impregnação envolve três etapas distintas que correspondem em: (i) deixar o suporte em contato com a solução de impregnação por certo período de tempo; (ii) proporcionar apoio de secagem para remover o líquido absorvido e (iii) ativar o catalisador por calcinação, redução ou outro tratamento adequado.

No entanto, dependendo da quantidade total de solução, dois métodos de contato podem ser distinguidos, sendo: (i) com excesso de solução, onde o apoio é mergulhado em uma quantidade em excesso de solução por um período de tempo necessário para a impregnação total, sendo em seguida drenado e seco; (ii) com a

aplicação repetida de solução, também conhecida como impregnação seca ou impregnação úmida de incipiente onde o material de apoio entra em contato com uma solução de concentração adequada em quantidade correspondente ao volume de poros total, sem excesso de solução. Esta operação pode ser realizada de forma contínua, porém, a desvantagem é uma piora distribuição dos precursores. Para esta técnica é necessário um controle mais preciso [34,66].

Para ambos os métodos de contato, a principal variável operacional é a temperatura, a qual afeta tanto a solubilidade do precursor como a viscosidade da solução e, como consequência, o tempo de imersão. Desse modo, um controle adequado das condições de funcionamento durante a impregnação e secagem determina o perfil de impregnação do catalisador final [66].

Um dos fenômenos causados pelo tratamento térmico é mencionado por Ciola [26] e corresponde à produção de materiais não uniformes devido, à migração do material que está dentro do poro para a superfície durante o processo de evaporação. A fim de se evitar parcialmente este fenômeno, a secagem deve ser feita abaixo temperatura (60-80 °C).

Um tem a importante quando se utiliza a impregnação é a distribuição do componente ativo ao longo da superfície de apoio ou suporte. A Figura 4.4, ilustra os quatro principais tipos de distribuições em que as áreas hachuradas indicam as regiões onde os componentes ativos são depositados.

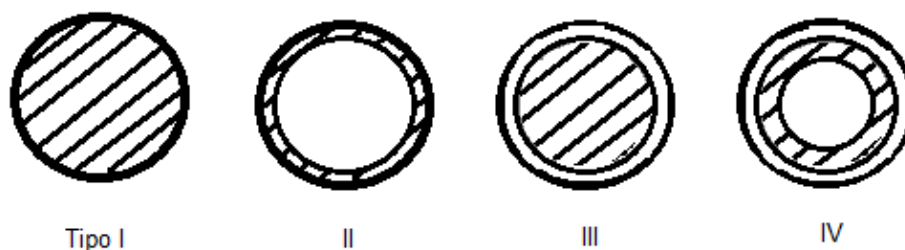


Figura 4.4. Distribuições da fase ativa ao longo da superfície de apoio ou suporte [66].

Para Toebes et al. [74], cada uma destas distribuições apresentam vantagens e desvantagens. Se uma reação possui transferência limitada, um catalisador do Tipo II, do componente ativo na superfície externa do apoio será o mais eficiente.

Porém, quando não há limitações de transferência uma distribuição mais uniforme é desejada. Os Tipos III e IV são desejáveis se no meio da reação houver um inibidor de catalisador, pois o exterior do suporte pode absorver o inibidor e o catalisador permanece ativo por um longo período de tempo.

Cabe ressaltar que, a dispersão final das espécies ativas depende de muitos parâmetros, tais como textura, suporte, solubilidade do precursor, velocidade de secagem, entre outros. Desse modo, a interação do suporte com as espécies ativas não são apenas de natureza física, pois o processo de impregnação faz com que ocorra a interação química do suporte com a solução de impregnação de modo a obter uma melhor dispersão das espécies ativas [66,73].

O termo “espécies ativas” corresponde à substância catalítica que produz a aceleração da reação química. Para Figueiredo [34], os sais precursores das espécies ativas são normalmente usados em fase aquosa e, se possível, devem utilizar-se ânions que possam ser eliminados facilmente por meio de lavagem (para cloretos e sulfatos) ou se decomponham a temperaturas baixas (para nitratos e carbonatos).

O modo mais frequente de impregnação do suporte ocorre com interação da substância ativa. Esta interação pode ocorrer tanto por ligações de Van der Waals, ligações covalentes ou ligações iônicas, no entanto, o mais frequente é o das ligações iônicas, resultantes da operação de permuta iônica [34].

4.8 Propriedades e características dos suportes catalíticos

Os suportes catalíticos correspondem a materiais capazes de dispersar os agentes ativos de forma a aumentar a eficácia do processo ou a resistência mecânica de um catalisador suportado, sendo normalmente, pouco ativo na reação. Além disso, devem possuir: neutralidade química relativamente não só à reagentes e produtos da reação, mas similar aos compostos utilizados na preparação; boas propriedades mecânicas como resistência à abrasão e dureza; estabilidade nas condições de reação; elevada área específica; porosidade adequada e baixo custo [1,39,73].

Dentre as propriedades citadas, o valor da área específica superficial é um dos mais importantes parâmetros que deve ser avaliado, pois ter a área grande muitas vezes implica em maior quantidade de reagentes adsorvidos e maior atividade catalítica ^[17]. Desta forma, para obter áreas máximas as partículas sólidas precisam de menores diâmetros ou, em alguns casos, porosidade interna.

Para Droguett ^[39], os suportes apresentam uma tendência de melhorar com respeito a estabilidade do catalisador, evitando assim o processo de sinterização da fase ativa por efeito da temperatura. Devem facilitar a transferência de calor em reações fortemente exotérmicas, como nas oxidações, evitando a acumulação de calor e aumento de temperatura. Em alguns casos, a interação entre o suporte e o material ativo pode resultar na formação de compostos superficiais ou complexo que podem apresentar efeitos catalíticos mais eficientes que o próprio componente ativo ^[39].

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 Materiais

A Tabela 5.1 apresenta a lista de reagentes e materiais utilizados durante o desenvolvimento dos experimentos.

Tabela 5.1. Reagentes químicos e materiais utilizados.

Reagentes	Pureza (%)	Fabricante
Cloreto de alumínio hexahidratado	Puríssimo	Vetec Química
Álcool polivinílico	99%hidrolizado	Sigma - Aldrich
Hidróxido de amônia	P.A	Vetec Química
Nitrato de cério III hexahidratado	99%	Neon
Nitrato de zircônio hidratado	98%	Aldrich
Álcool etílico	Anidro 99°	Zepelim
Água deionizada	--	LACER

5.2 Metodologia

A metodologia utilizada para a síntese dos suportes de alumina e dos catalisadores, contendo Ce-Zr, envolveu as seguintes etapas:

- Síntese e caracterização físico-química do suporte (Al_2O_3);
- Impregnação dos suportes com Ce-Zr;
- Caracterização do material obtido;
- Avaliação da atividade catalítica.

5.2.1 Síntese dos suportes catalíticos

Os esferóides de alumina, destinados ao uso como suportes de catalisadores foram preparados pelo processo sol-gel. As principais etapas do processo ^[24,68,69,70] são: preparar os componentes da solução, preparar a solução de alimentação, gotejar a solução de alimentação, envelhecimento, lavagem, secagem

e calcinação dos esferóides gel. O fluxograma da Figura 5.1 apresenta o processo de obtenção dos esferóides de alumina.

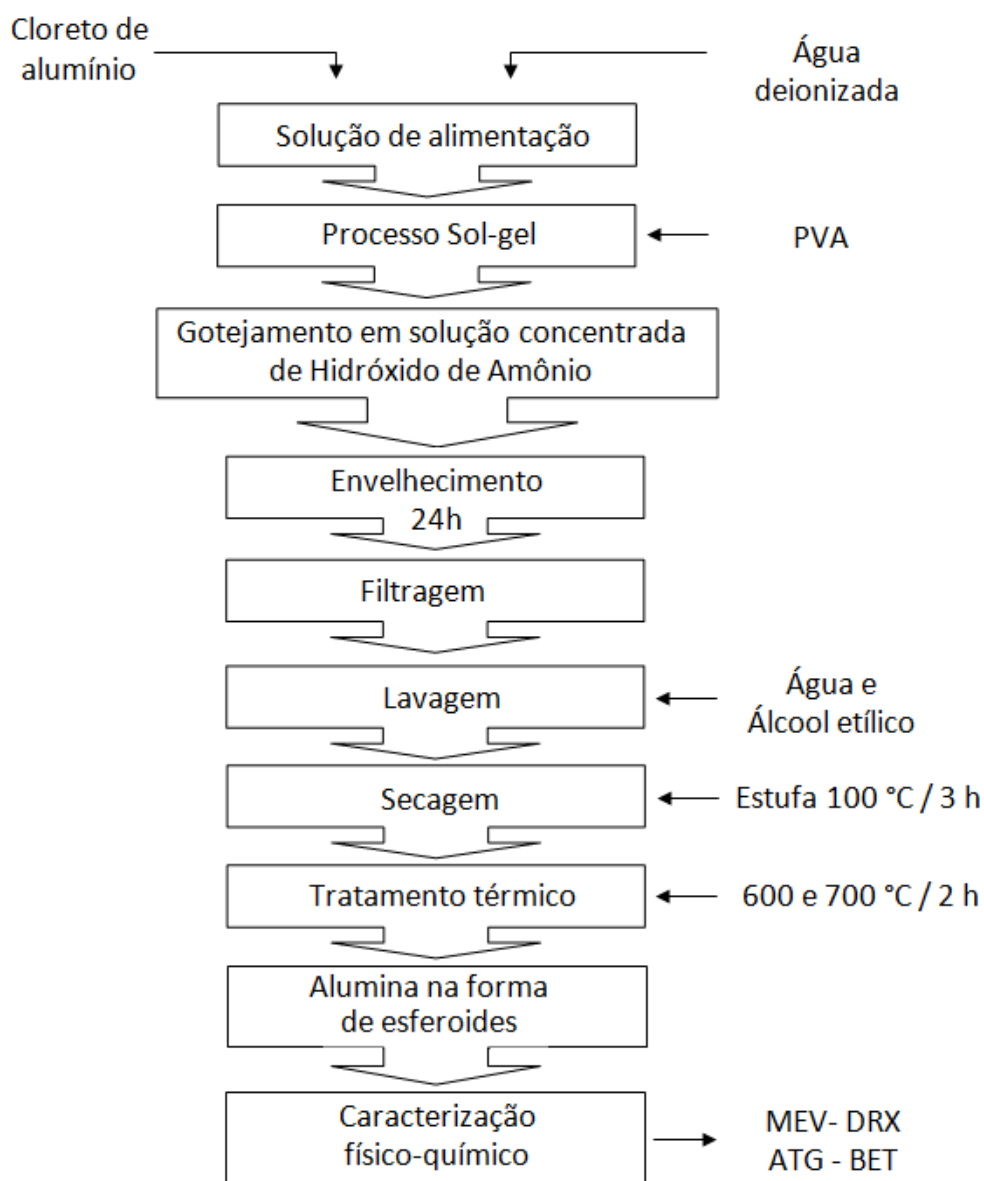


Figura 5.1. Fluxograma da síntese de alumina na forma esferoidal pelo processo sol-gel.

Para a obtenção do suporte do catalisador, primeiramente foram preparadas três soluções de alimentação contendo 10, 16 e 24 % em peso de cloreto de alumínio hexahidratado dissolvidos em água deionizada. A esta solução foi adicionado hidróxido de amônio até atingir o pH entre 2,5 e 3,0. Posteriormente, para formação do gel, foi adicionado álcool polivinílico (PVA), 8 % em peso, sob agitação e aquecimento (150 °C). O aumento da viscosidade indica o início da

formação do gel e, ocorre numa sequência de etapas, ocasionado pela matriz coloidal, que se modifica de sol para gel [24,68,69,70].

O gel resultante foi injetado sob a forma de gotas, utilizando uma pipeta de Pasteur, plástica, de 4 mL, em uma solução contendo 25 %, em volume de hidróxido de amônio em água deionizada. Um parâmetro importante nesta etapa é a temperatura do sistema quando ocorre o contato entre a gotícula da solução de alimentação e a solução concentrada de hidróxido de amônio, de maneira que a geleificação seja rápida para evitar deformações [26]. Quando este mecanismo não ocorre, existe a tendência de formação de esferóides achatados e quebradiços. Neste sentido, a solução concentrada de hidróxido de amônio permaneceu em temperatura entre 90 e 95 °C, pois se constatou que nesta faixa de temperatura a solidificação dos esferóides se completa em poucos segundos.

Os esferóides resultantes foram envelhecidos em meio amoniacal durante 24 horas e, a seguir, lavados com água deionizada e álcool etílico e filtrados a vácuo. Após a lavagem, os esferóides permaneceram por 1,5h em repouso a temperatura ambiente. Em seguida, a secagem em estufa foi a 100 °C durante 3 horas. Após a secagem, as amostras foram tratadas termicamente a 600 e 700 °C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 2 °C/min com patamar de 2 horas, com a finalidade de eliminar o PVA e formar a fase cerâmica desejada.

O tratamento térmico ocorreu a 600 e 700 °C com o intuito de alcançar a fase gama – alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [66]. Visto que, esta fase tem sido amplamente utilizada como catalisador e suporte de catalisadores devido a alta área superficial específica, estrutura de poros favorável e estabilidade térmica [34].

5.2.2 Processo de impregnação

Foram selecionados como catalisadores os compostos contendo 10, 30 e 50 mol% de Zr em CeO_2 , a fim de se obter as composições: $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_2$ e, $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$, respectivamente. Os compostos foram selecionados com o intuito de formar uma solução sólida [11,20,65] sobre a superfície do catalisador e inibir a sinterização da alumina em alta temperatura.

Na etapa de impregnação dos suportes utilizou-se o processo descrito por Rossignol & Kappenstein ^[5] e Perego & Villa ^[66] empregando uma solução aquosa de nitrato de cério III hexahidratado e nitrato de zircônio hidratado.

As principais etapas do processo são: preparar os componentes da solução do componente ativo; deixar o suporte em contato com a solução de impregnação por certo período de tempo; proporcionar apoio de secagem para remover o líquido absorvido e ativar o catalisador por calcinação, redução ou outro tratamento adequado ^[72,56]. O fluxograma do processo de impregnação está apresentado na Figura 5.2.

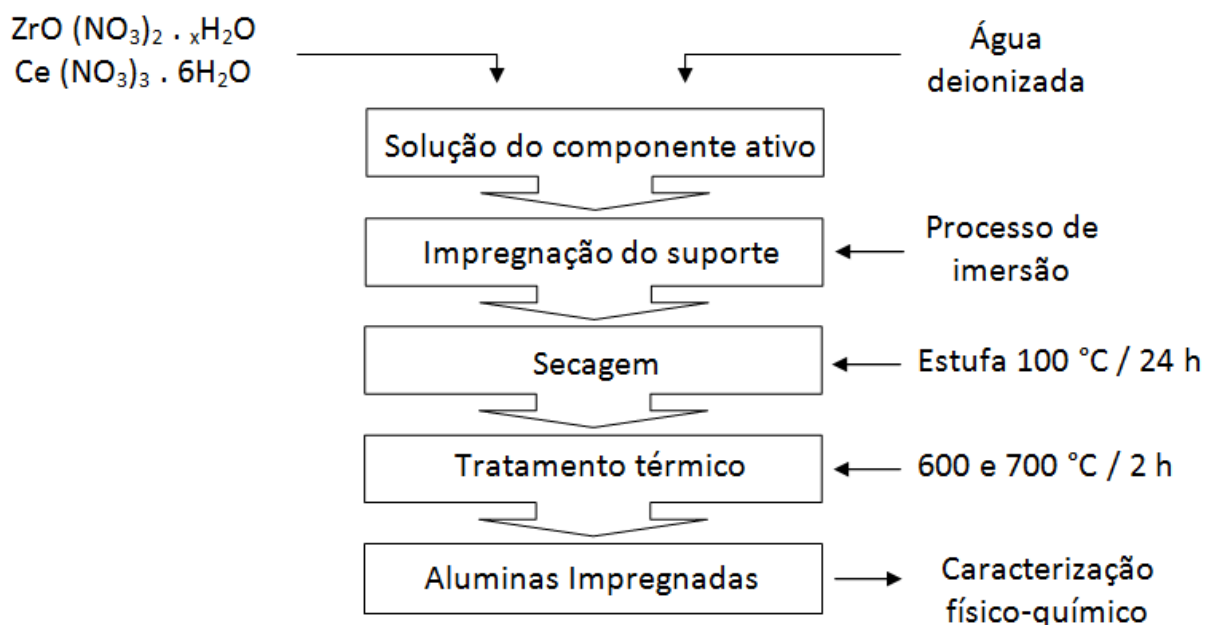


Figura 5.2. Fluxograma do processo de impregnação.

No processo de impregnação os sais precursores de Zr e Ce foram ponderados de acordo com a estequiometria desejada e, então, dissolvidos em 50 mL de água deionizada. Esta solução foi transferida a um recipiente contendo 10 g do suporte na forma de esferóides de Al_2O_3 , de maneira que todo o suporte ficasse imerso na solução. Os esferóides permaneceram em repouso por 30 minutos para a total impregnação. O suporte impregnado foi, então, filtrado e seco em estufa a 100 °C durante 24 horas. A seguir, foram submetidos a tratamento térmico entre

600 e 700 °C utilizando uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, com um patamar de 2 horas.

5.2.3 Métodos de caracterização

5.2.3.1 *Microscopia eletrônica de varredura*

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para análise da microestrutura dos produtos obtidos antes e após o processo de impregnação. O equipamento utilizado foi Hitachi® - modelo TM3000. Análises qualitativas também foram realizadas por Espectroscopia de dispersão de elétrons (EDS).

5.2.3.2 *Análise termogravimétrica*

O termo Análise Térmica abrange um grupo de técnicas que monitoram o comportamento físico e químico de uma substância em função do tempo ou temperatura [75]. Para a obtenção de análise termogravimétrica (ATG/DTG), utilizou-se o equipamento da marca Mettler Toledo TGA/SDT modelo A851e, no qual as amostras foram aquecidas na faixa de temperatura de 30 a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar sintético, com o objetivo de identificar a perda de massa em função da temperatura.

Na análise Termogravimétrica, um termograma TGA é sempre que possível acompanhado por uma curva termogravimétrica (DTG) que é constituída em relação à temperatura ou tempo. Tais curvas são, também, de interesse no estudo da cinética das reações, uma vez que apresenta a efetiva taxa da reação [75].

Neste trabalho, o termograma TGA foi acompanhado pela curva termogravimétrica (DTG) para monitor o comportamento físico e químico dos suportes de alumina produzidos.

5.2.3.3 *Difração de raios X*

As fases cristalinas presentes foram identificadas utilizando a análise por difração de raios X. As medidas foram realizadas por um equipamento marca Philips

modelo X'Pert MPD, com radiação Cu K α ($\lambda=1,5418\text{nm}$), tensão de 40kV, corrente de 40 mA e determinação na faixa de 20 a 75° (2 θ). Os difratogramas obtidos foram comparados e analisados através das fichas JCPDS (*Join Cards Pattern Difraction Stand*).

5.2.3.4 Área superficial específica

Para a determinação da área superficial específica (ASE) do suporte e dos catalisadores produzidos neste trabalho foi utilizada a técnica adsorção/dessorção de N₂ (isoterma). O modelo mais aceito para quantificar as isotermas de adsorção e determinar a formação da monocamada de gás foi proposto por Brunnauer, Emmete Teller (BET) [76,77].

Além do perfil das isotermas de adsorção convenientemente agrupadas em cinco classes, os ciclos de histerese também fornecem informações sobre a morfologia dos poros. Os tipos mais frequentes de histereses observados nos sólidos podem ser classificados, segundo IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*) [76].

Para construir as curvas de distribuição de tamanho de poros, o método descrito por Barrett, Joyner e Halenda (BJH) foi utilizado, pois considera as diferentes formas geométricas de poros, podendo ser aplicadas tanto às isotermas de adsorção quanto às de dessorção [76,78]. Em comparação com outros métodos, o método BJH dá uma estimativa da largura dos poros podendo, ainda, reproduzir o volume de poros [79].

O equipamento utilizado para esta análise foi o modelo NOVA 1000 da marca *Quantachrome Instruments* com auxílio do *software* NovaWin2 (versão 2.2). A análise da área superficial específica (ASE) foi realizada também depois dos ensaios catalíticos, com o objetivo de observar a dimensão da superfície de contato entre os catalisadores CeO₂-ZrO₂/Al₂O e os gases da reação, visto que, as reações de catálise ocorrem sobre a superfície do material.

5.2.3.5 Atividade catalítica

Após as etapas de síntese e caracterização do suporte e do catalisador, a atividade catalítica foi avaliada através de ensaios de combustão de metano em presença de ar.

A atividade catalítica do material obtido foi avaliada em um forno elétrico do tipo mufla, adaptado para receber um reator tubular de quartzo ($\varnothing_i = 10$ mm) de 650 mm de comprimento, com uma esfera central ($\varnothing_i = 19$ mm) onde é colocada a amostra.

A temperatura da reação foi acompanhada com o uso de um termopar do tipo K de diâmetro 1,5mm, localizado no interior do tubo de quartzo, diretamente em contato com o catalisador. O forno possui um termopar individual e, através de um controlador universal modelo N1100 marca NOVUS, foi programada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min a partir da temperatura ambiente até atingir 600 °C, mantendo esta temperatura durante 5 minutos.

Antes do ensaio foi colocado no interior do reator aproximadamente 200mg do catalisador sintetizado. Além disso, uma mistura gasosa, contendo 10% de metano e 90% de ar sintético (0,09 L/min de CH₄ e 0,9L/min ar sintético) também foi inserido no reator. O metano apresenta pureza de 99,995% e o ar sintético é super seco tendo como composição 20 ± 5% O₂ e 80% N₂.

Os gases resultantes da reação de combustão foram quantificados através da utilização analisador de gases da Eurotron, modelo Ecoline 4000. Um esquema descrevendo o sistema utilizado para avaliação da atividade catalítica está apresentado na Figura 5.3.

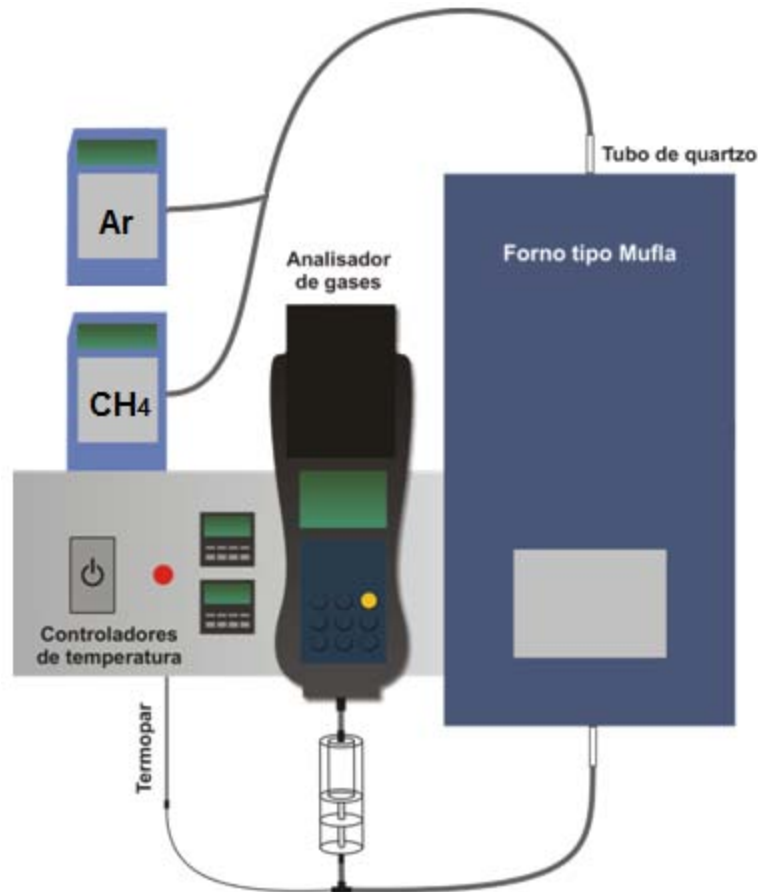


Figura 5.3. Equipamento para a combustão do metano e análise dos gases de exaustão.

Na etapa inicial do processo de combustão, foi realizado um ensaio sem catalisador, apenas submetendo a mistura gasosa ao aquecimento programado. As quantidades dos gases C_xH_y , O_2 e CO_2 se mantiveram constantes, não sendo detectada a formação de CO , NO ou NO_x .

Nos ensaios contendo catalisador, a análise da atividade catalítica foi determinada pelo consumo de metano em função das variações de temperatura no interior do reator. A determinação da conversão de combustível segue de acordo com a Equação 1.

$$Conversão (\%) = \frac{[C_xH_y]_{inicial} - [C_xH_y]_{final}}{[C_xH_y]_{inicial}} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

A determinação da atividade catalítica seguiu os seguintes procedimentos

- i) Mistura gasosa contendo 10% de metano e 90% de ar sintético (0,1 L/min CH₄ e 0,9 L/min ar sintético);
- ii) Purga de 10 minutos com ar sintético antes de iniciar o aquecimento do forno;
- iii) 200 mg de catalisador inseridos no interior do tubo de quartzo;
- iv) Taxa de aquecimento do forno ajustada de maneira a se atingir, a partir da temperatura ambiente, a temperatura de 600 °C no período de 60 minutos. Aplicou-se um patamar de 5 minutos na temperatura de 600 °C para estabilização da reação.
- v) Análise contínua in-line do consumo de metano e dos gases formados (CO, CO₂, NO e NO_x) e da temperatura da reação.

Em todos os ensaios, analisou-se a taxa de consumo do metano, a porcentagem dos gases produzidos (CO, CO₂, NO, NO_x) e a temperatura de ignição da combustão.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Síntese e caracterização do suporte

A Figura 6.1 mostra a morfologia dos suportes obtidos antes e após o tratamento térmico. Os esferóides apresentam-se com aparência gelatinosa e com distribuição de diâmetro significativamente homogênea, em torno de 3,6 mm, antes do tratamento térmico (Figura 6.1a). Após o tratamento térmico, os esferóides apresentam uma distribuição ainda homogênea de tamanho, porém com diâmetro menor, em torno de 2,2 mm (Figura 6.1b).

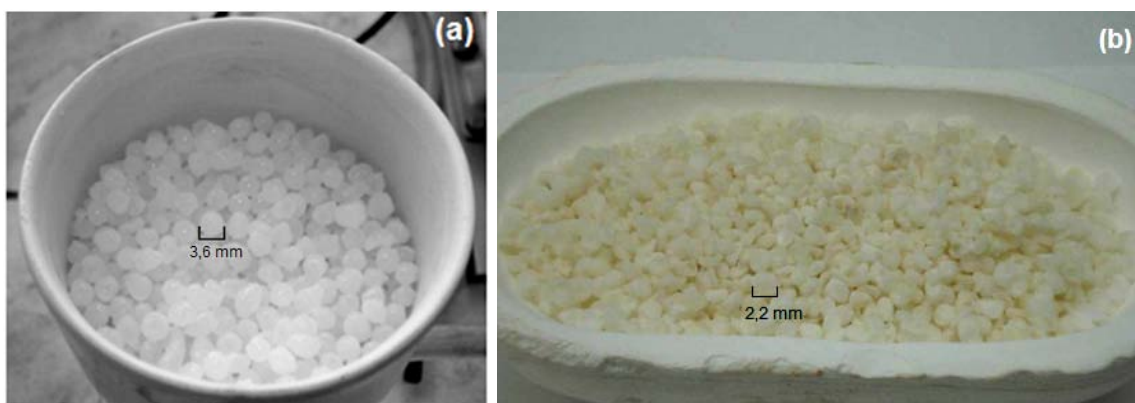


Figura 6.1. Suportes sintetizados: (a) antes e (b) após o tratamento térmico.

De fato, analisando as Figuras 6.2 e 6.3, as quais ilustram as curvas características de perda de massa relativa (ATG) e as derivadas (DTG) das amostras esferoidais obtidas é possível observar uma perda de massa total que corresponde a aproximadamente 80, 75 e 70 %, para as amostras obtidas a partir de concentrações de 10, 16 e 24 % de cloreto de alumínio, respectivamente. Esta perda de massa relativa pode explicar a redução do diâmetro das esferas após o tratamento térmico.

Analisando os resultados de ATG e DTG, foi possível observar etapas de decomposição térmica na faixa de temperatura entre 200 e 550 °C. Nas curvas de DTG, observa-se a presença de duas regiões de picos bastante significativos, localizados em aproximadamente 260 e 510 °C, na Figura 6.2, associadas às variações de massa nas curvas TGA. Estes picos podem estar relacionados, respectivamente, à perda de água da estrutura do gel e, à decomposição do material orgânico (PVA).

Alguns autores [24,68,69,70] suportam a ideia da decomposição do material com o aumento de temperatura ao relatar que, durante o processo de secagem e calcinação do gel ocorrem mudanças na estrutura do material, etapa que inclui a dessorção da água e dos resíduos orgânicos, a evaporação do solvente, a reação de desidroxilação e a mudança estrutural.

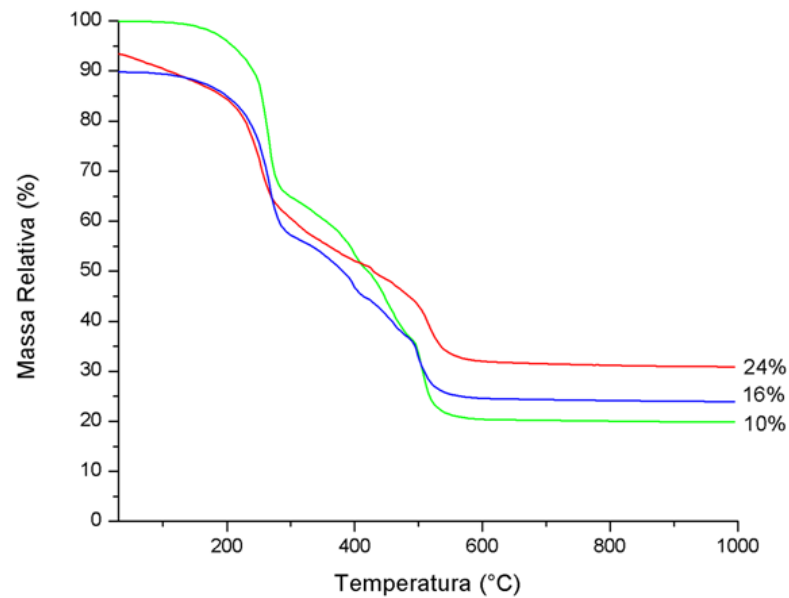


Figura 6.2. Curvas termogravimétricas (ATG) dos suportes obtidos a partir de soluções de alimentação com diferentes concentrações de cloreto de alumínio.

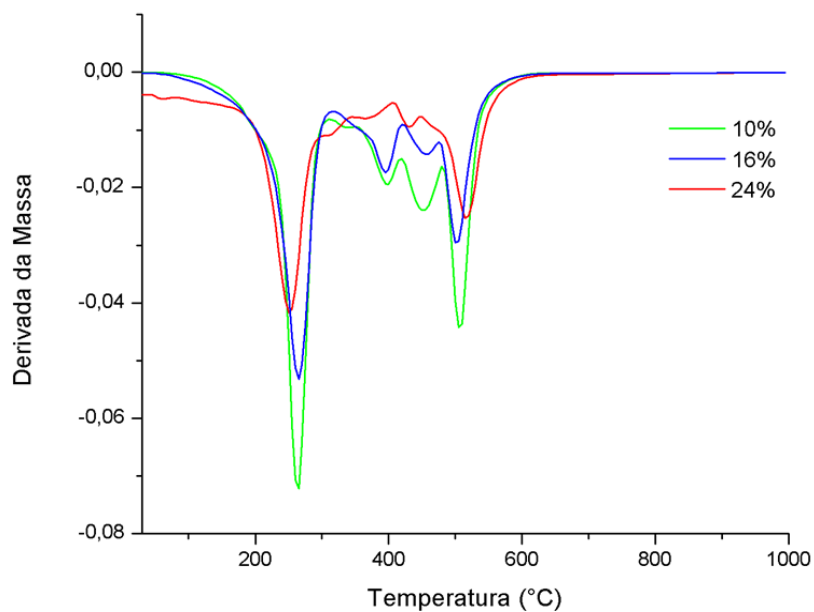


Figura 6.3. Resultado das derivadas das curvas termogravimétrica (DTG) dos suportes, obtidos a partir de soluções de alimentação com diferentes concentrações de cloreto de alumínio.

Com os resultados obtidos nas análises térmicas, estabeleceu-se a temperatura de calcinação em 600°C e 700 °C por 2 horas.

As Figuras 6.4 e 6.5 apresentam os difratogramas de raios X dos suportes sintetizados pelo método sol-gel após o tratamento térmico a 600 e 700 °C, respectivamente. Pelas imagens é possível perceber que as amostras obtidas nestas condições apresentaram uma estrutura na forma amorfa.

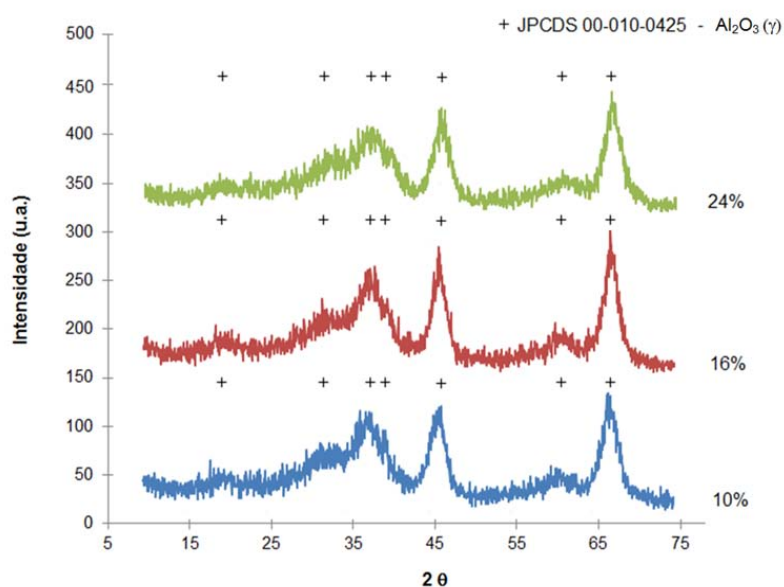


Figura 6.4. Difratogramas das amostras dos suportes após tratamento térmico a 600 °C, obtidos a partir de soluções de alimentação com diferentes concentrações de cloreto de alumínio (24, 16 e 10%). Os símbolos (+) correspondem aos picos de difração relativos à fase $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$.

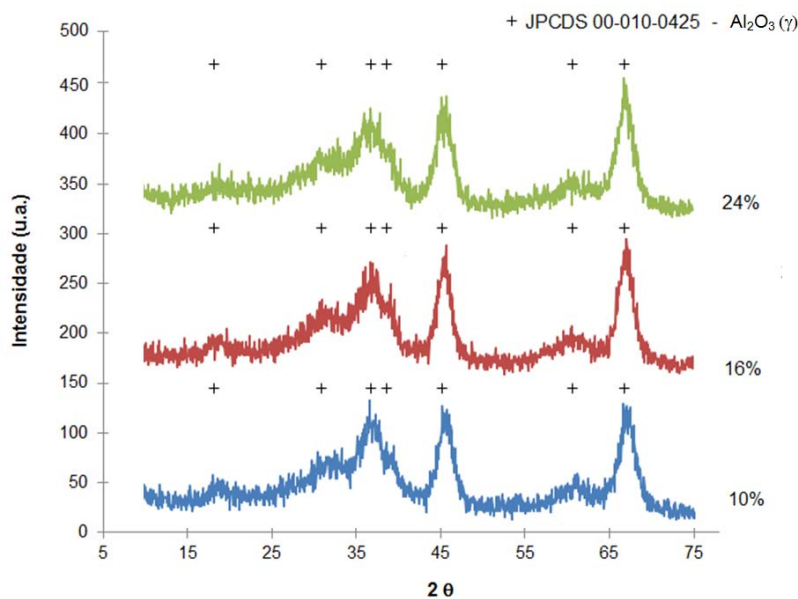


Figura 6.5. Difratogramas das amostras dos suportes após tratamento térmico a 700 °C obtidos a partir de soluções de alimentação com diferentes concentrações de cloreto de alumínio (24, 16 e 10%). Os símbolos (+) correspondem aos picos de difração relativos à fase $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Conforme visto na seção 4.6, após o tratamento térmico dos hidróxidos de alumínio hidratados a temperaturas acima de 300 °C ocorre uma série de mudanças de fase simultaneamente à perda de grupos hidroxila. O resultado deste processo é a formação de uma série de fases metaestáveis de alumina, tais como η , γ e δ [66,71].

Para os suportes tratados termicamente a 600 e 700 °C foi possível identificar picos de difração típicos da estrutura da alumina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ficha JCPDS nº 10-0425).

Outra característica desejável em estudos de catálise são os elevados valores de área superficial específica apresentada pelas aluminas de transição [26]. De fato, de acordo com as informações apresentadas na Tabela 6.1, as amostras dos suportes tratados termicamente a 600 e 700 °C apresentaram altas áreas superficiais, em torno de 257 e 225 m^2/g , respectivamente.

Tabela 6.1. Área superficial específica das aluminas sem dopantes, com diferentes concentrações de AlCl_3 (10, 16 e 24%), após o tratamento térmico a 600 e 700 °C.

Amostras (teor de AlCl_3)	Área Superficial Específica (m^2/g)	
	600 °C	700 °C
10 %	269,2	238,8
16 %	250,1	212,9
24 %	259,3	225,3

Ao avaliar a área superficial específica de aluminas para utilização como suporte de catalisadores obtido pelo método sol-gel, Rocha ^[23] observou que a temperatura de tratamento térmico tem grande influência na área superficial específica dos suportes. Onde, as amostras tratadas termicamente até 600 °C apresentaram área superficial específica em torno de 230 m^2/g e amostras tratadas termicamente até 1100 °C apresentaram área superficial específica em torno de 17 m^2/g . Esta acentuada diferença nos valores de ASE foi justificada por fenômenos de sinterização e transição da fase para α -alumina.

Isotermas de fisissorção foram utilizadas para avaliar a estrutura de poros dos suportes sintetizados. A Figura 6.6 apresenta os resultados desta análise em relação às curvas de histerese de adsorção e dessorção de N_2 .

De acordo com a classificação BDDT (Braunauer, Deming, Deming Teller) ^[61], foi possível identificar que as amostras tratadas termicamente a 600 e 700°C apresentam isotermas verticais tipo IV. Esta isoterma descreve o comportamento de adsorção de materiais mesoporosos, com diâmetro de poro entre 2 a 50 nm ^[77,80,81].

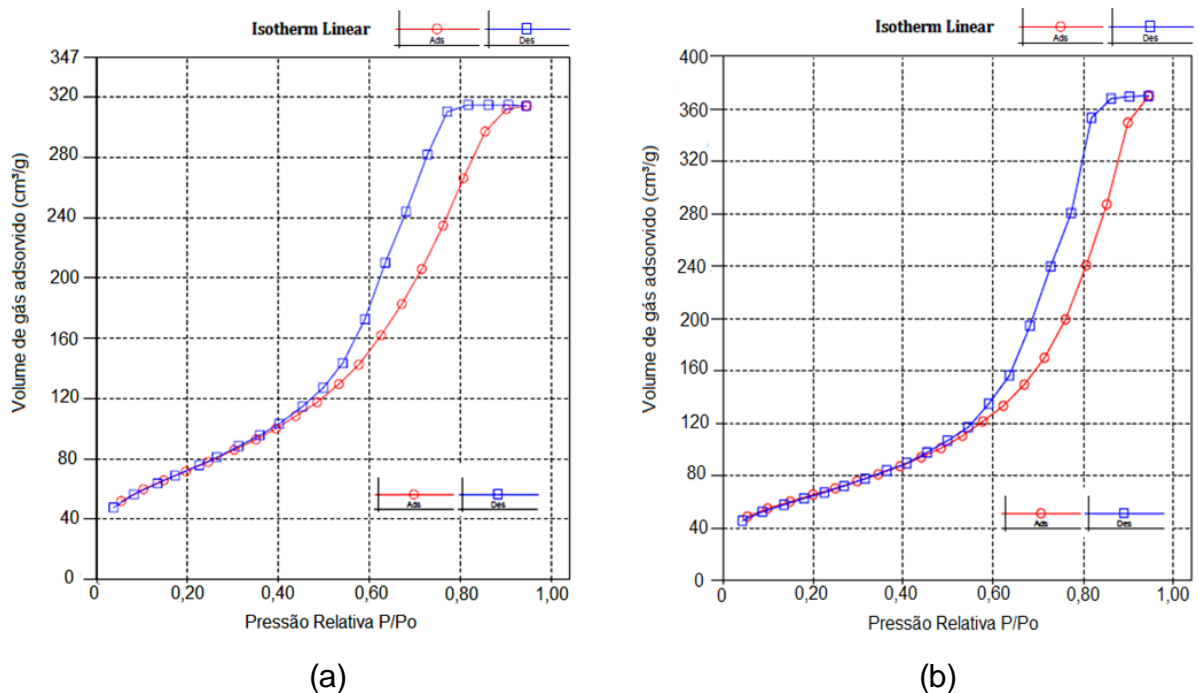


Figura 6.6. Histereses de adsorção/dessorção dos suportes obtidos a partir de soluções de alimentação contendo 10% de cloreto de alumínio, tratados termicamente: (a) 600 °C e, (b) 700 °C.

O volume de poros das amostras foi obtido a partir das pressões relativas correspondentes ao ciclo de histerese (curvas de adsorção/dessorção para os sólidos porosos). De acordo com a classificação IUPAC [76,80,82,83], estes suportes apresentaram histerese do tipo H1, característica de materiais com poros regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico, com distribuições estreitas e com as extremidades abertas.

Os suportes mesoporosos tratados termicamente a 600 e 700 °C apresentaram tamanho de poro semelhante, em torno de 1,30 nm, conforme ilustra a Figura 6.7, cujas curvas de distribuição do tamanho de poros, as quais que estão representadas a partir do volume e do raio do poro.

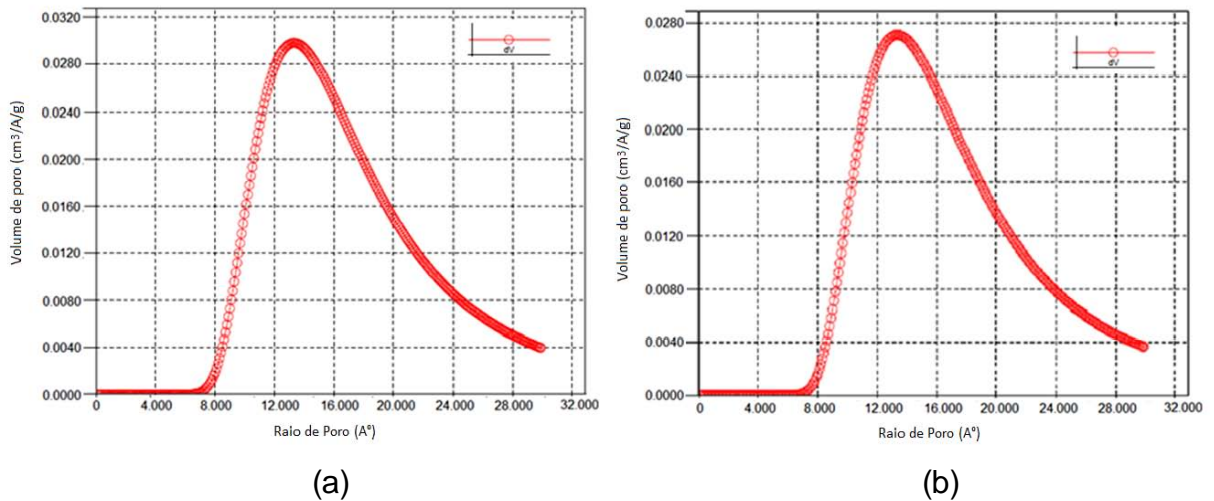


Figura 6.7. Distribuição de tamanho de poros dos suportes obtidos a partir de soluções de alimentação contendo 10% de cloreto de alumínio, tratados termicamente: (a) 600 °C e (b) 700 °C.

As Figuras 6.8, 6.9 e 6.10 apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos suportes de alumina tratadas termicamente a 600 e 700 °C, antes do processo de impregnação.

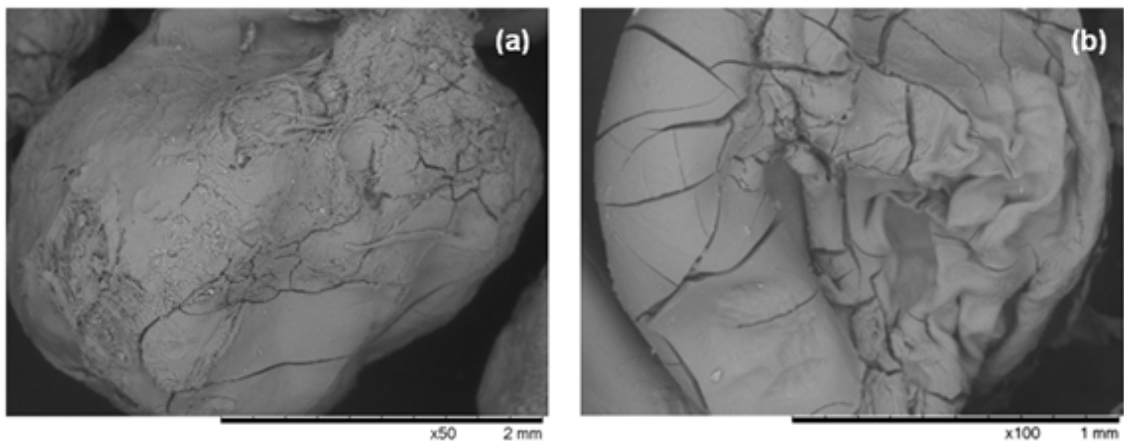


Figura 6.8. Imagens (MEV) dos suportes de alumina obtidos a partir de soluções de alimentação contendo 10% de cloreto de alumínio. (a) 600 °C e (b) 700 °C.

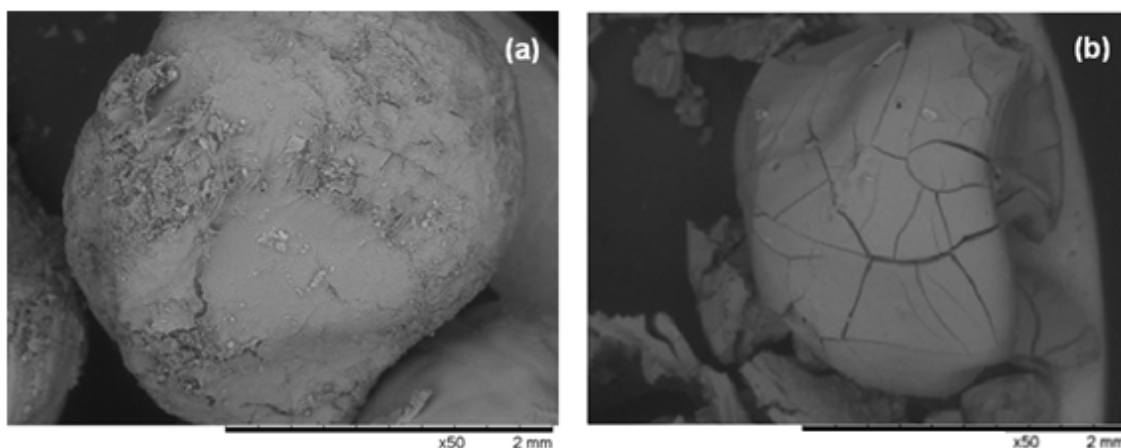


Figura 6.9. Imagens (MEV) dos suportes obtidos a partir de soluções de alimentação contendo 16% de cloreto de alumínio. (a) 600 °C e (b) 700 °C.

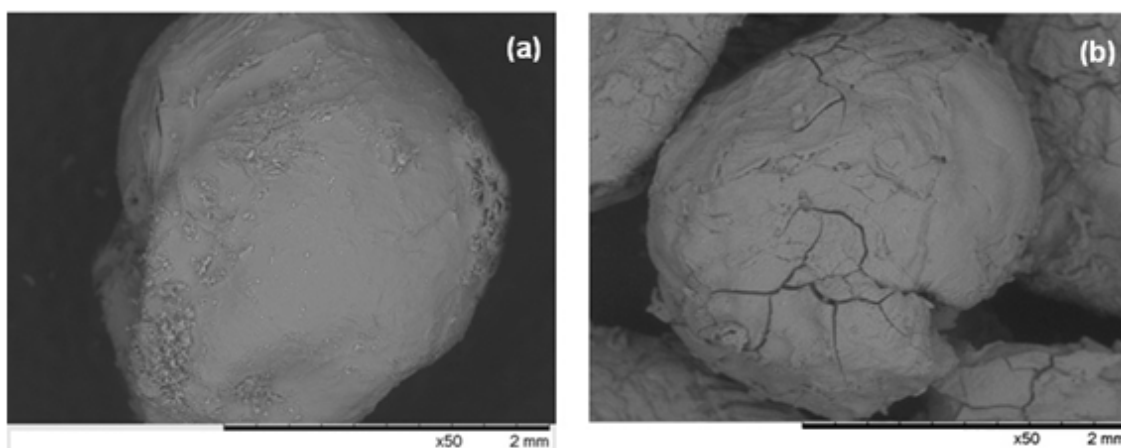


Figura 6.10. Imagens (MEV) dos suportes obtidos a partir de soluções de alimentação contendo 24 % de cloreto de alumínio. (a) 600 °C e (b) 700 °C.

A análise destas imagens sugere que o tratamento térmico e a concentração da solução influenciam na microestrutura formada. De maneira geral, as amostras tratadas termicamente a 600 °C apresentam uma superfície homogênea e regular, com destaque para a amostra obtida a partir da solução de alimentação contendo 24 % de cloreto de alumínio (Figura 6.10a).

Nas amostras tratadas termicamente a 700 °C observa-se o aparecimento de trincas e fissuras superficiais para as três concentrações de cloreto de alumínio da solução de alimentação utilizadas neste estudo. A aparência não uniforme dos suportes ocorre devido a evaporação do material que estava dentro do poro para a superfície durante o tratamento térmico [26]. Esse efeito ocorre principalmente na etapa de secagem do gel, onde uma retração não uniforme durante esta etapa

produzirá tensões residuais que muitas vezes causam trincas e deformações nas peças [84].

Em vista disso, por apresentar uma maior homogeneidade superficial e ausência de trincas e fissuras e, uma resistência mecânica maior a manipulação, a amostra tratada termicamente a 600 °C, que contém 24% de cloreto de alumínio, foi selecionada para ser utilizada nas etapas de impregnação.

6.2 Caracterização dos suportes impregnados

As Figuras 6.11, 6.12 e 6.13 apresentam imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e suas respectivas análises químicas qualitativas realizadas por meio de Espectroscopia de dispersão de elétrons (EDS) da superfície das amostras após processo de impregnação. As amostras contêm, respectivamente, 50, 30 e 10 mol% Zr, tratadas termicamente a 600 °C.

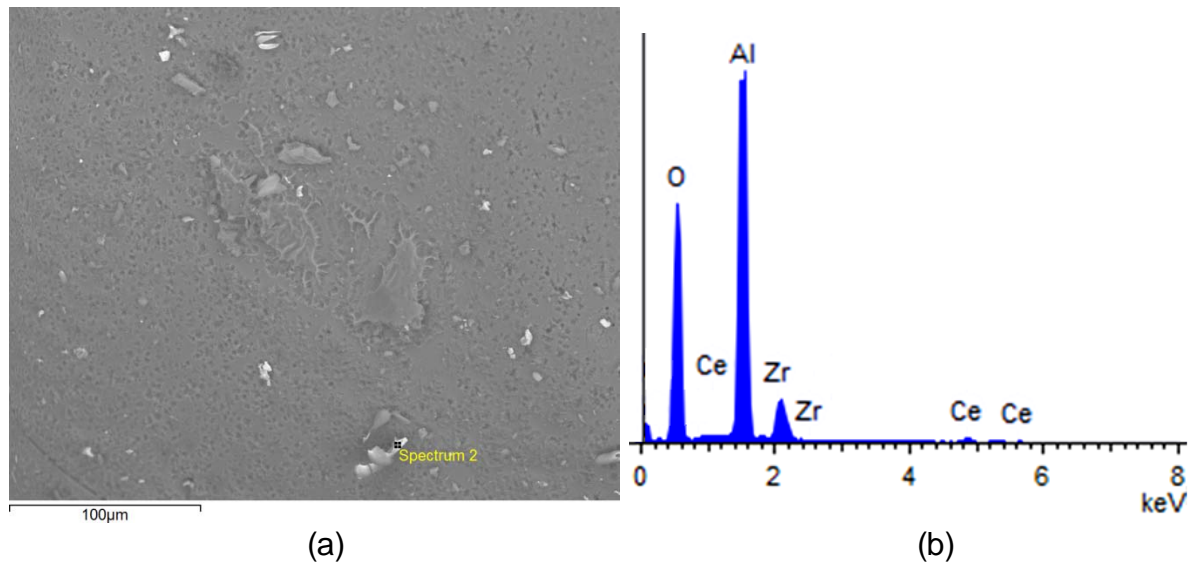


Figura 6.11. Imagem (MEV) da superfície dos suportes impregnados contendo 50 mol% Zr tratados termicamente a 600 °C (a) e o respectivo espectro EDS (b).

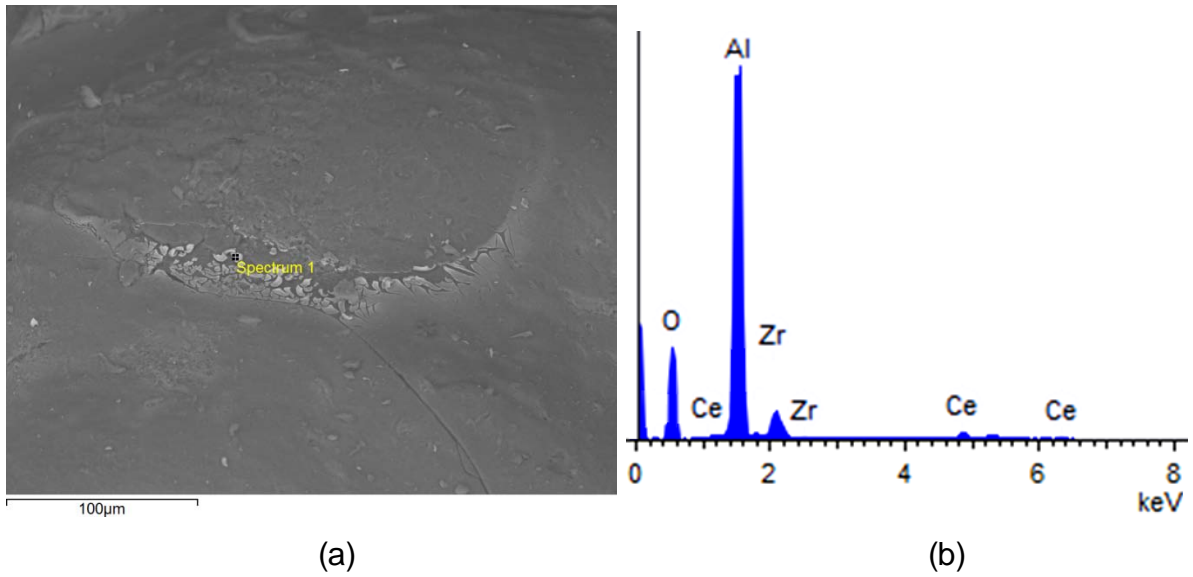


Figura 6.12. Imagem (MEV) da superfície dos suportes impregnados contendo 30 mol% Zr tratados termicamente a 600 °C (a) e o respectivo espectro EDS (b).

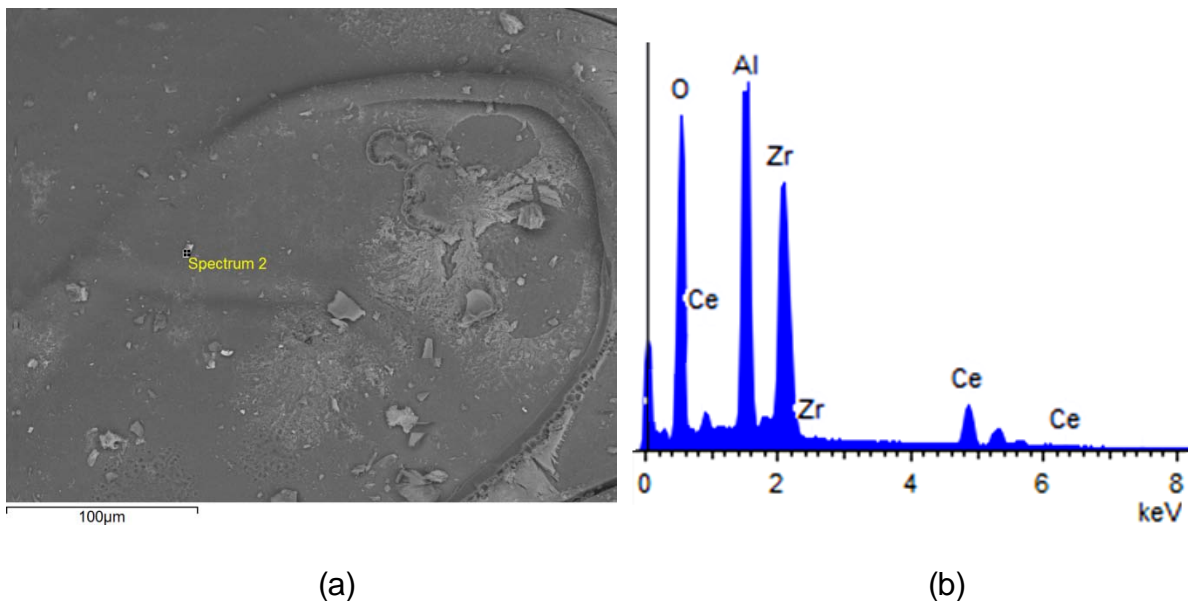


Figura 6.13. Imagem (MEV) da superfície dos suportes impregnados contendo 10 mol% Zr tratados termicamente a 600 °C (a) e o respectivo espectro EDS (b).

A análise destas imagens permite observar a presença de pequenas partículas, possivelmente dos elementos dopantes, como observado nos espectros de EDS, sobre a superfície do suporte. No entanto, nas Figuras 6.11 e 6.12 não se pode afirmar, totalmente, a presença de Ce sobre a superfície do suporte, pois o respectivo EDS não apresenta regiões significativas com alta aglomeração deste material.

De maneira semelhante, observa-se a formação de particulados sob a superfície das amostras impregnadas e tratadas termicamente a 700 °C, Figuras 6.14, 6.15 e 6.16, também possivelmente oriundos dos componentes da etapa de impregnação, como indicam os espectros EDS destas amostras.

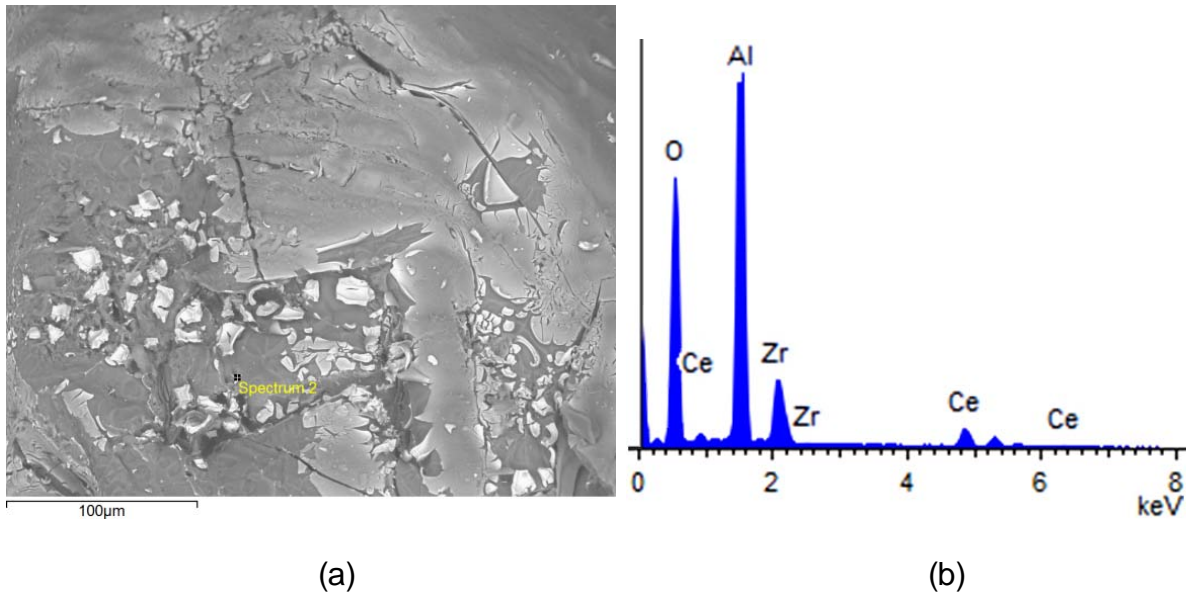


Figura 6.14. Imagem (MEV) da superfície dos suportes impregnados contendo 50 mol% Zr tratados termicamente a 700 °C (a) e o respectivo espectro EDS (b).

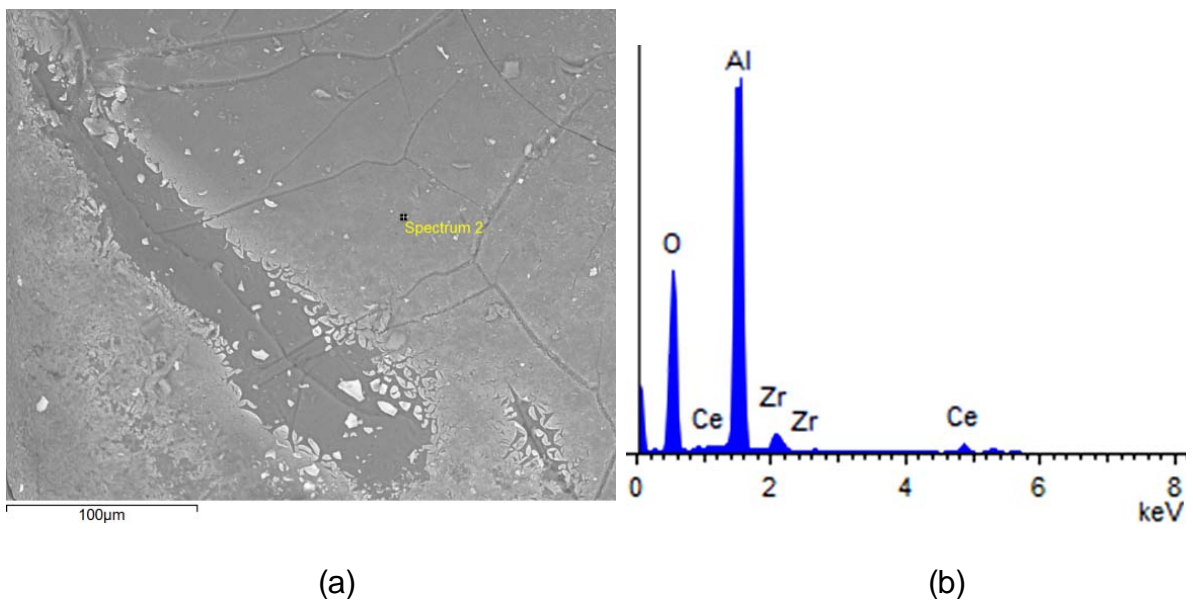


Figura 6.15. Imagem (MEV) da superfície dos suportes impregnados contendo 30 mol% Zr tratados termicamente a 700 °C (a) e o respectivo espectro EDS (b).

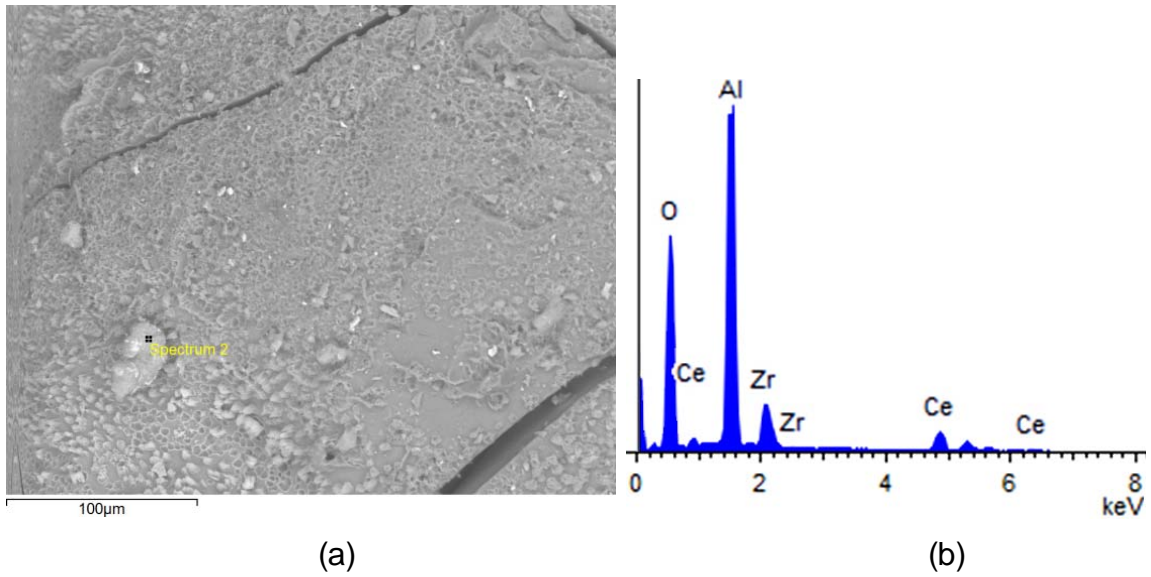


Figura 6.16. Imagem (MEV) da superfície dos suportes impregnados contendo 10 mol% Zr tratados termicamente a 700 °C (a) e o respectivo espectro EDS (b).

A interação entre os elementos dopantes e a alumina de transição dos suportes impregnados contendo 10, 30 e 50 mol% de Zr, tratados termicamente não apresenta regiões visualmente distintas com alta aglomeração de Ce ou Zr, embora seja possível verificar que ambos materiais estão presentes nas amostras como indicam resultados qualitativos de EDS.

As Figuras 6.17, 6.18 e 6.19 apresentam os difratogramas dos suportes sem impregnação e, impregnados contendo 10, 30 e 50 mol% de Zr, respectivamente.

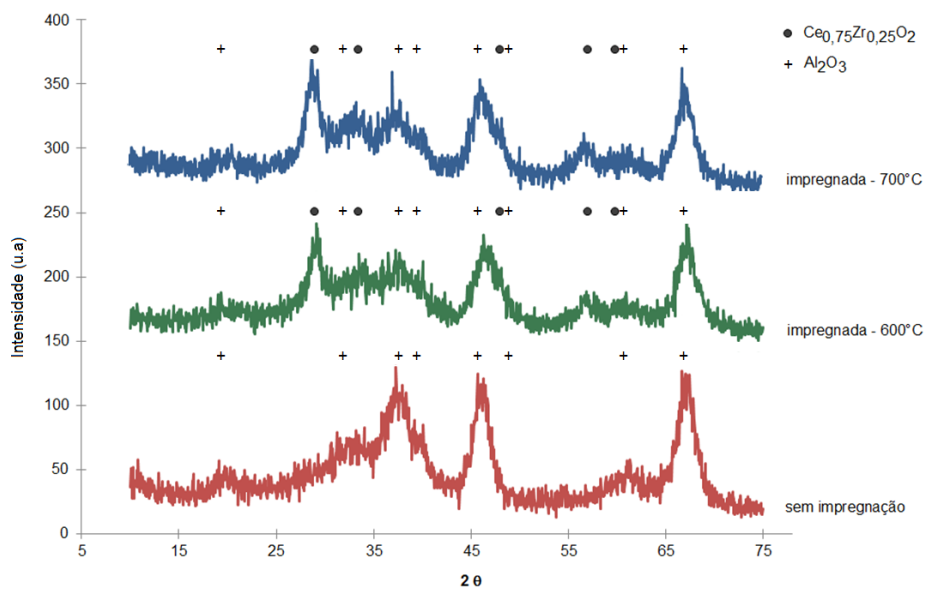


Figura 6.17. Difratoograma dos suportes antes a após impregnação (Ce-10 mol% Zr).

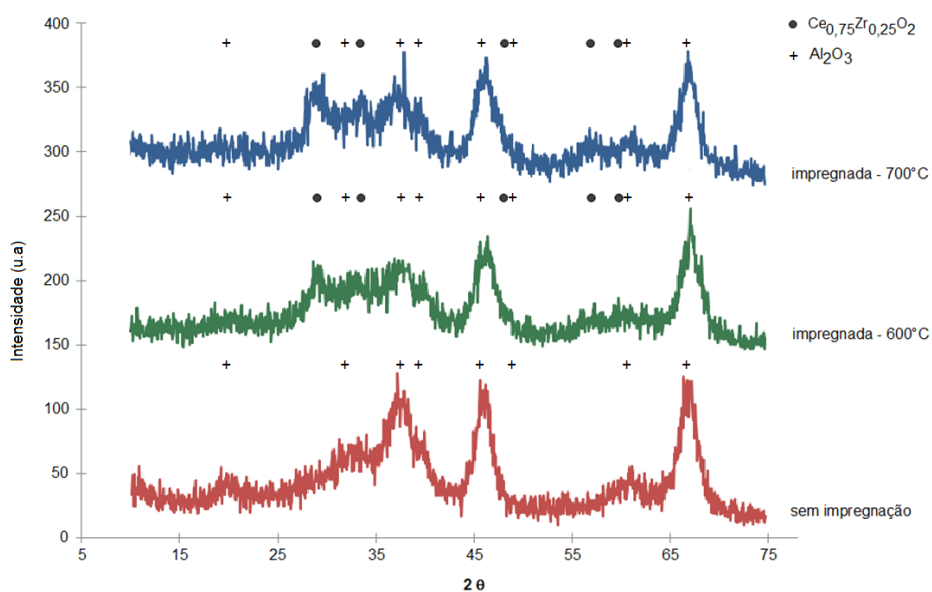


Figura 6.18. Difratoograma dos suportes antes a após impregnação (Ce-30 mol% Zr).

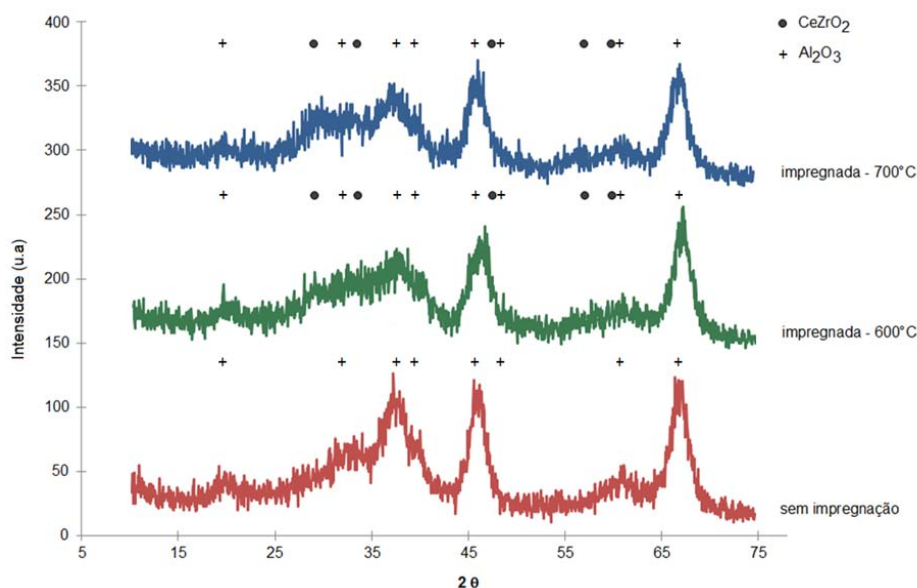


Figura 6.19. Difratograma dos suportes antes a após impregnação (Ce-50 mol% Zr).

Na amostra contendo 50 mol% de Zr foi possível identificar fases contendo céria e zircônia. Porém, observa-se uma baixa cristalinidade destas amostras. Os picos identificados como o suporte de alumina apresentaram uma redução de sua cristalinidade após a impregnação, possivelmente pela formação de novas fases cristalinas e sucessivo tratamento térmico.

As amostras impregnadas com 10 e 30 mol% de Zr apresentaram, além da fase alumina do suporte, picos relacionados com a fase $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$, atribuído a solução sólida, formada após o tratamento térmico. Esses dados estão em concordância com a literatura pesquisada ^[20,85,86] na qual sugere que mesmo quando adiciona-se até 30 mol% de Zr, a fase mais comumente formada durante o tratamento térmico é a $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$.

De acordo com as Tabelas 6.2 e 6.3, observa-se uma diminuição na área superficial específica após o processo de impregnação do suporte. Este fato é devido, possivelmente, ao sucessivo tratamento térmico aplicado a 600 e 700 °C e pela impregnação de novas fases nos poros abertos.

Tabela 6.2. Área superficial específica dos suportes impregnados e tratados termicamente a 600 °C.

Amostras	Área superficial específica (m ² /g)	
	Suporte	Impregnada
50 mol% Zr	259,3	211,7
30 mol% Zr	259,3	217,3
10 mol% Zr	259,3	209,2

Tabela 6.3. Área superficial específica dos suportes impregnados e tratados termicamente a 700 °C.

Amostras	Área superficial específica (m ² /g)	
	Suporte	Impregnada
50 mol% Zr	225,3	184,5
30 mol% Zr	225,3	168,1
10 mol% Zr	225,3	190,9

Observando, os valores das Tabelas 6.2 e 6.3 pode-se concluir que a quantidade adicionada de Zr (50, 30, 10 mol%) não apresenta significativa mudança na área superficial específica, uma vez que a concentração da solução de impregnação foi mantida constante. Desse modo, sugere-se que os aditivos são eficientes para manter altas áreas superficiais, prevenindo a difusão atômica que influencia a transformação da fase α -alumina em alta temperatura.

De maneira semelhante, Kozlov et al. ^[11], ao estudar o efeito do método de preparação por impregnação e sol-gel na propriedade redox de CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃, utilizando como suporte de catalisador alumina tratada termicamente a 700 °C com área específica de 267 m²/g, observou após o processo de impregnação e tratamento térmico, uma área superficial específica menor, em torno de 150 m²/g.

A Figura 6.20 apresenta as concentrações dos gases reagentes (O₂ e CH₄) e do CO₂ formado durante o processo de combustão na ausência de catalisador. As concentrações de oxigênio e metano foram mantidas constantes durante toda a duração do ensaio. Observa-se que, nas condições do ensaio e reator utilizado, sem o catalisador, a reação de combustão do metano não ocorre até 600 °C.

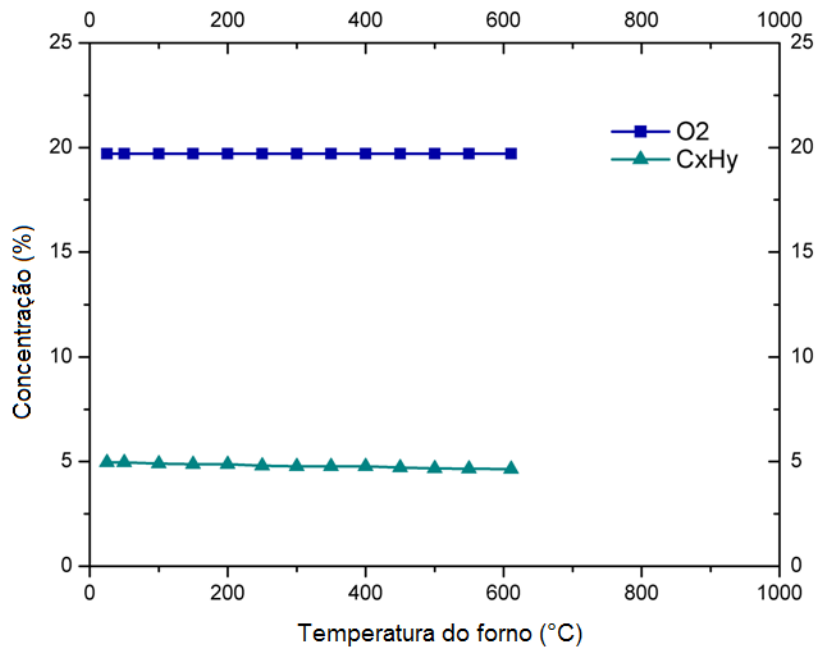


Figura 6.20. Concentração dos gases reagentes produzidos durante a queima de metano sem o uso de catalisador.

As Figuras 6.21, 6.22 e 6.23 apresentam as concentrações (em %) dos reagentes e produtos envolvidos no processo de combustão catalítica de metano, utilizando os catalisadores à base de cério suportados em alumina, contendo 10, 30 e 50 mol% de Zr, respectivamente, tratados termicamente a 600 °C.

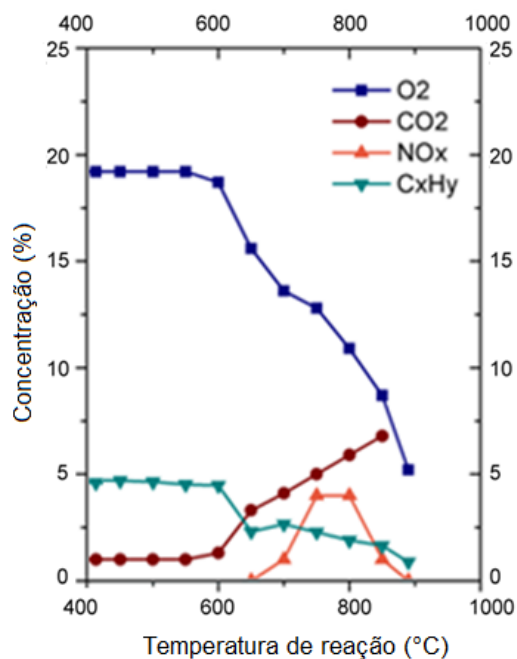


Figura 6.21. Concentração dos gases reagentes produzidos durante a queima catalítica de metano com catalisador contendo 10 mol% de Zr, tratado termicamente a 600 °C.

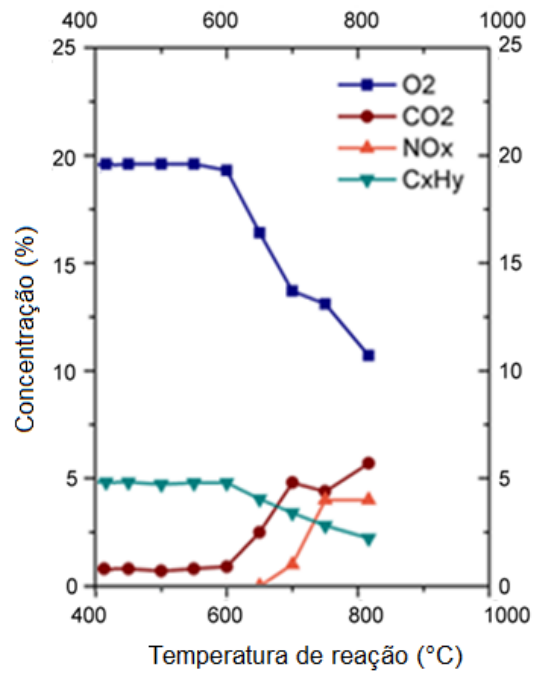


Figura 6.22. Concentração dos gases reagentes produzidos durante a queima catalítica de metano com catalisador contendo 30 mol% de Zr tratado termicamente a 600 °C.

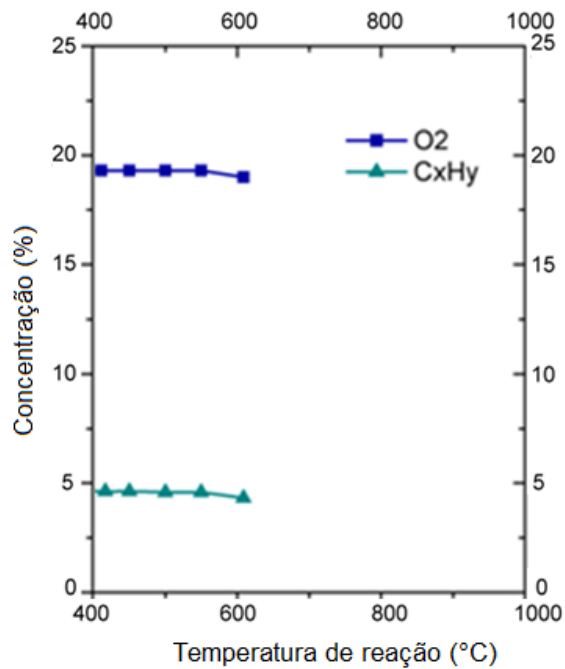


Figura 6.23. Concentração dos gases reagentes produzidos durante a queima catalítica de metano com catalisador contendo 50 mol% de Zr tratado termicamente a 600 °C.

Observa-se a partir da análise da Figura 6.23 que o catalisador contendo 50 mol% de Zr não apresentou atividade catalítica. Na Figura 6.21 esta amostra apresentou a fase CeZrO_2 . Pesquisas indicam que a alta dispersão de ZrO_2 pode reagir mais facilmente com CeO_2 podendo cobrir a superfície da alumina, evitando a formação de CeAlO_3 .

Para Kozlov et al. ^[11] a interação do óxido misto céria-zircônia pode retardar a formação de CeAlO_3 , durante a reação. Onde o CeO_2 na presença de alumina pode reagir e proporcionar perdas na oxidação seletiva do catalisador. Sendo assim, quando céria-zircônia são suportadas em alumina, a incorporação incompleta de Zr pode ocorrer dependendo da relação Ce/Zr e do método de preparação ^[21], prejudicando a atividade catalítica do material.

Por outro lado, os catalisadores contendo 10 e 30 mol% de Zr, apresentaram consumo dos gases reagentes e formação de CO_2 e NO_x , indicando que estes catalisadores, nas condições de ensaio utilizadas, promovem a combustão do metano. É interessante notar que, estes dois materiais apresentaram, segundo análise de difração de raios X, a formação de uma solução sólida, composta por $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$.

As Figuras 6.24, 6.25 e 6.26 apresentam as concentrações (em %) dos reagentes e produtos envolvidos no processo de combustão catalítica utilizando-se os catalisadores sintetizados, contendo 10, 30 e 50 mol% de Zr, respectivamente, os quais foram tratados termicamente a 700°C .

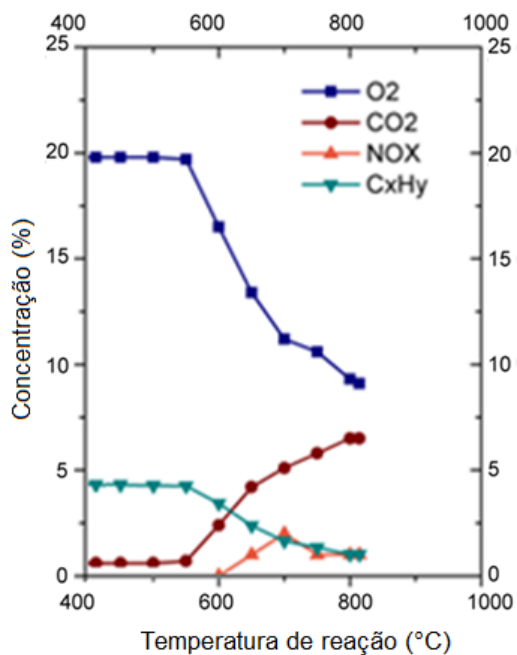


Figura 6.24. Concentração dos gases reagentes produzidos durante a queima catalítica de metano com catalisador contendo 10 mol% de Zr tratado termicamente a 700 °C.

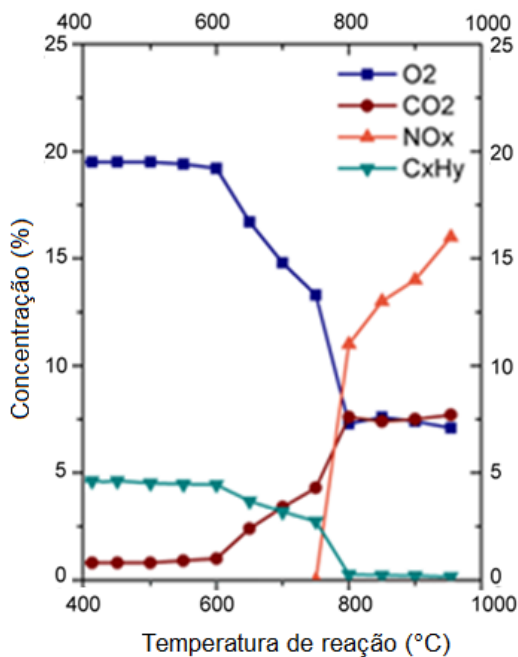


Figura 6.25. Concentração dos gases reagentes produzidos durante a queima catalítica de metano com catalisador contendo 30 mol% de Zr tratado termicamente a 700 °C.

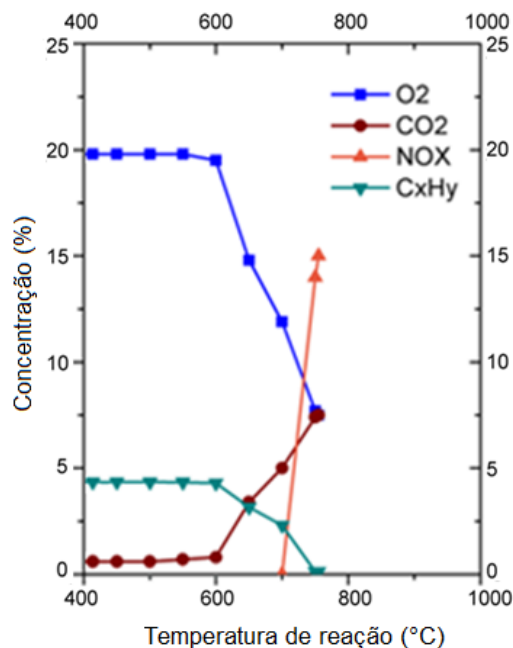


Figura 6.26. Concentração dos gases reagentes produzidos durante a queima catalítica de metano com catalisador contendo 50 mol% de Zr tratado termicamente a 700 °C.

Conforme observado, todas as amostras tratadas termicamente a 700 °C, Figuras 6.24, 6.25 e 6.26, apresentaram consumo dos gases reagentes e formação de CO₂ e NO_x indicando que estes catalisadores, nas condições de ensaio utilizadas, promovem a queima do metano.

Os catalisadores contendo 30 e 50 mol% de Zr apresentaram na faixa de temperatura entre 800-954 °C e 650-755 °C, respectivamente, a formação de aproximadamente 15 ppm de compostos nitrogenados (NO_x). A formação destes produtos ocorre logo após a combustão atingir sua conversão máxima, condição em que existe excesso de ar (oxigênio e nitrogênio) e pouco combustível para reagir (mistura pobre). Nestas condições, se o catalisador iniciar processos de sinterização, por se encontrar acima de sua temperatura limite para o início da sinterização, pode desencadear o início de sua desativação e, a formação de compostos nitrogenados.

De fato, as Tabelas 6.4 e 6.5 apresentam os dados de temperatura de ignição, conversão e máxima temperatura atingida durante a reação de combustão de metano em presença dos catalisadores com diferentes teores de Zr suportados em alumina, para as amostras tratadas termicamente a 600 e 700 °C, respectivamente.

Pela análise destes resultados, observa-se que as máximas temperaturas atingidas pelas amostras durante a combustão superam a temperatura de início do processo de sinterização do óxido de cério (aproximadamente 700 °C).

Tabela 6.4. Temperatura de ignição, conversão e máxima temperatura atingida durante o ensaio de combustão, para as amostras tratadas termicamente a 600 °C.

Amostras 600°C	T. ignição (°C)	Máx. T. atingida (°C)	Conversão CxHy (%)
10 mol% Zr	606	890	83,3
30 mol% Zr	626	816	77,8
50 mol% Zr	Não ocorreu	609	11,1

Tabela 6.5. Temperatura de ignição, conversão e máxima temperatura atingida durante o ensaio de combustão, para as amostras tratadas termicamente a 700 °C.

Amostras700°C	T. ignição (°C)	Máx. T. atingida (°C)	Conversão CxHy (%)
10 mol% Zr	597	814	78,0
30 mol% Zr	618	953	97,5
50 mol% Zr	623	755	97,6

Também de acordo com estas informações, nota-se que, com o aumento do teor de Zr para as amostras tratadas termicamente a 600 °C há uma redução significativa da conversão do metano, causado possivelmente pela baixa cristalinidade e diferenças de fases presentes nas amostras.

Esse efeito, contudo, não é observado nas amostras tratadas termicamente a 700 °C que se mostraram mais reativas, apresentando maiores conversões e atingindo temperaturas de reação mais elevadas. O tratamento térmico a 700 °C promove uma melhor cristalização e difusão das fases do catalisador sobre o suporte, o que poderia explicar a maior atividade catalítica do material assim sintetizado.

As Tabelas 6.6 e 6.7 indicam que as amostras tratadas termicamente a 600 e 700 °C apresentam alta área superficial mesmo após ensaio de combustão.

Tabela 6.6. Área superficial específica dos suportes impregnadas e tratados termicamente a 600 °C, antes e após o ensaio de combustão.

Área superficial específica (m ² /g)		
Amostras	Antes	Após
10 mol% Zr	209,2	101,8
30 mol% Zr	217,3	153,9
50 mol% Zr	211,7	215,9

Tabela 6.7. Área superficial específica dos suportes impregnadas e tratados termicamente a 700 °C, antes e após o ensaio de combustão.

Área superficial específica (m ² /g)		
Amostras	Antes	Após
10 mol% Zr	190,9	190,8
30 mol% Zr	168,1	136,2
50 mol% Zr	184,5	161,3

Sendo assim, sugere-se que os catalisadores impregnados no suporte auxiliam a preservar as altas áreas superficiais, prevenindo a difusão atômica que influencia a transformação da fase para α -alumina, fenômeno relacionado à perda de área superficial específica em virtude da sinterização [23].

De acordo com estudos [73] sobre catalisadores com óxido de cério para oxidação do metano, foi constatado que os efeitos das altas temperaturas apenas modificam a área do catalisador através da sinterização, entretanto a redução da área não afeta a natureza nem a densidade dos sítios ativos, não impossibilitando a sua reutilização.

7 CONCLUSÕES

A partir da realização do trabalho experimental é possível inferir as seguintes conclusões:

Quanto à síntese dos suportes:

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível inferir que o processo sol-gel foi capaz de produzir suportes de alumina, utilizando como precursor cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e o tratamento térmico investigados.

Os suportes tratados termicamente a 600 e 700 °C apresentaram altas áreas superficiais, em torno de 257 e 225 m^2/g , respectivamente. Em virtude dos altos valores apresentados pelas aluminas de transição essas são preferidas em estudos de catálise.

De maneira geral, as amostras tratadas termicamente a 600 °C apresentam uma superfície homogênea e regular. A aparência não uniforme com fissuras superficiais das amostras tratadas termicamente a 700 °C, apesar de proporcionar uma fragilidade inerente à condição de pré-fratura existente, não impossibilitou o uso destas nas etapas seguintes como impregnação e ensaios da atividade catalítica.

A partir do tratamento térmico das amostras esferoidais, resultados indicam que as condições do processo de preparação, concentração da solução e temperatura influenciam significativamente na área superficial específica, volume poroso e na microestrutura formada.

Quanto à impregnação:

Foi possível impregnar os suportes de alumina sintetizados com compostos contendo cério e zircônio. Constatou-se que o processo de impregnação é satisfatório para a síntese dos catalisadores de alumina suportados contendo céria e zircônia ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). No entanto, resultados indicam que as condições do processo de preparação, como concentração dos elementos de dopagem e a temperatura influenciam significativamente nas propriedades finais dos catalisadores.

O material impregnado formou fases tais como o CeZrO_2 e o $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, sendo esta última a mais ativa do ponto de vista catalítico.

As imagens obtidas por MEV, juntamente com o resultado de EDS, evidenciam a presença dos elementos dopantes sobre a superfície do suporte. Após processo de impregnação, os catalisadores sintetizados permaneceram com altas áreas superficiais específicas entre 217 e 180 m^2g^{-1} , sendo de grande interesse para o processo de combustão, pois a reação catalítica ocorre na superfície do catalisador, o que a torna muito dependente da área total disponível.

Desse modo, sugere-se que os aditivos são eficientes para manter altas áreas superficiais, prevenindo a difusão atômica que influencia a transformação da fase α -alumina em alta temperatura.

Quanto à atividade catalítica:

As esferas de alumina impregnadas com CeO_2 e diferentes teores de Zr tratadas termicamente a 700 °C mostraram-se mais reativas que as obtidas após tratamento térmico a 600 °C, uma vez que apresentaram maiores conversões e atingiram temperaturas mais altas, liberando pequenas quantidades de compostos nitrogenados.

Visto que as amostras mantiveram os valores de alta área superficial, mesmo após a reação de combustão, a presença de zircônio mostrou ser uma alternativa para melhorar o desempenho do óxido de cério na combustão do metano. Desse modo, sugere-se que os aditivos são eficientes para manter altas áreas superficiais, prevenindo a difusão atômica que influencia a transformação da fase α -alumina em alta temperatura.

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar a funcionalidade do catalisador em função do tempo de exposição ao calor de reação;
- Avaliação da vida útil e a recuperação/reaproveitamento do catalisador.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IBP. Manual de catálise. Rio de Janeiro: IBP/ Comissão de Catálise, 1984. 90p.
- [2] Maisuls, S. E. Multiphase catalysts for selective reduction of NO_x with hydrocarbons. Enschede: The Netherlands 2000.
- [3] Hongmei, D.; Duan, W.; Xiaodong, W. Effect of rare earth on the thermostability and the surface area of auto-catalyst washcoats. *Journal of Alloys and Compounds*, 311, p. 26-29, 2000.
- [4] Kaspar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M. Use of CeO₂ - based oxides in the three-way catalysis. *Catalysis Today*, 50, p. 285-298, 1999.
- [5] Rossignol, S.; Kappenstein, C. Effect of doping elements on the thermal stability of transition alumina. *International Journal of Inorganic Materials*, 3, p. 51-58, 2001.
- [6] Pinheiro, T. B. Processamento e caracterização da microestrutura e de algumas propriedades mecânicas da zircônia parcialmente estabilizada com Itría e da parcialmente estabilizada com Magnésia. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia, Metalurgia e Materiais) - UFRJ, Rio de Janeiro.
- [7] Fonseca, S. T. Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e sensores. IPEN – São Paulo.
- [8] Trovarelli, A.; Leitenburg, C.; Boaro, M.; Dolcetti, G. The utilization of ceria in industrial catalysis. *Catalysis Today*, 50, p. 353-367, 1999.
- [9] Ozawa, M.; Kimura, M.; Isogai, A. Thermal stability and characterization of Al₂O₃ modified with rare earths. *Journal of the Less-Common Metals*, 162, p. 297- 308, 1990.

- [10] Ozawa, M.; Nishio, Y. Thermal stabilization of gamma-alumina with modification of lanthanum through homogeneous precipitation. *Journal of Alloys and Compounds*, 374, p.397-400, 2004.
- [11] Kozlov, A. I.; Kim, D. H.; Yezerets, A.; Andersen, P.; Kung, H. H.; Kung, M. C. Effect of Preparation Method and Redox Treatment on the Reducibility and Structure of Supported Ceria–Zirconia Mixed Oxide. *Journal of Catalysis*, 209, p. 417- 426, 2002.
- [12] Neiva, L. S., Andrade, H. M. C.; Gama, L. CuO-CeO₂ catalytic systems destined for CO removal synthesized by means of the Pechini method: an evaluation of the structures obtained. *Journal of Chemical Engineering and Materials Science*, 2, p. 69-75, 2011.
- [13] Domingues, S.; Pereira, T. J.; Florentino, A. O. Cavaleiro, A. A.; Saeki, M. J. Caracterização estrutural da cerâmica $Tix (Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{1-x}O_{2-\delta}$ pelo método de Rietveld. *Cerâmica*, 53, p. 205-211, 2007.
- [14] Aneggi, E.; Boaro, M.; Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, p.1096–1102, 2006.
- [15] Wu, X.; Fan, J.; Ran, R.; Yang, J.; Weng, D. Effect of preparation method on the surface and redox properties of Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂ mixed oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 395, p. 135–140, 2005.
- [16] Campbell; C. T.; Peden, C. H. F.; Oxygen Vacancies and Catalysis on Ceria Surfaces. *Science*, 309, p. 713-714, 2005.
- [17] Jun, W.; Jing, W.; Meiqing, S. Effect of Interaction between Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ and Al₂O₃ on Structural Characteristics, Thermal Stability, and Oxygen Storage Capacity *J. Phys. Chem. C*, 112, p. 5113 - 5122, 2008.

- [18] Mello, L. F.; Baldanza, M. A. S.; Noronha F. B.; Schmal, M. NO reduction with ethanol on $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ -supported Pd catalysts. *Catalysis Today*, 85, p. 3-12, 2003.
- [19] Hori, C. E.; Permana, H.; Simon, N. G., Brener, A.; More, K.; Rahmoeller, K. M.; Belton, D. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed oxide $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ system. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, p. 105-117, 1998.
- [20] Yao, M. H.; Baird, R. J.; Kunz, F. W.; Hoosty, T. E. An XRD and TEM Investigation of the Structure of Alumina-Supported Ceria–Zirconia. *Journal of Catalysis*, 166, p. 67–74, 1997.
- [21] Silva, P. P.; Silva, F. A.; Souza, H.P.; Lobo, A. G.; Mattos, L. V.; Noronha, F. B.; Hori, C. E. Partial oxidation of methane using $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts – effect of preparation methods. *Catalysis Today*, 101, p. 31–37, 2005.
- [22] Qiang, Y.; Xiaoxia, W.; Xiaojiang, Y.; Bin, L.; Fei, G.; Jiaming, W.; Lin, D. Mesoporous ceria-zirconia-alumina nanocomposite-supported copper as a superior catalyst for simultaneous catalytic elimination of NO-CO. *Catalysis Communications*, 12, p. 1311-1317, 2011.
- [23] Rocha, S. M. R. Síntese e Caracterização de precursores para Catalisadores termicamente estáveis à base de Lantanídeos pelo método Sol – Gel. 2005. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais). IPEN, São Paulo.
- [24] Alvarinho, S. B.; Martinelli, J. R. Utilização de alumina para a remoção de fluoretos em águas e efluentes. *Cerâmica*, 46, n.298, 2000.
- [25] Silva, J. B.; Rodrigues, J. A. J.; Nono, M. C. A. Caracterização de Materiais Catalíticos. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores). IPEN – São Paulo.
- [26] Ciola, R. Fundamentos da Catálise. São Paulo: Ed. Moderna, 1981.

- [27] CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. RESOLUÇÃO/conama/N.º 003 de 28 de junho de 1990. Publicada no D.O.U, de 22/08/90, Seção I, pp.15.937 a 15.939.
- [28] Cónsul, J. M. D.; Thiele, D.; Veses, R. C.; Baibich, I. M.; Dallago, R. M. Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio. *Quím. Nova*, 27, p. 432-440, (2004).
- [29] Harrison, R. M. *Pollution: Causes, effects, and control*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2001.
- [30] Arbilla, G.; Oliveira, K. M. P. G.; Otimização de um mecanismo fotoquímico para a simulação da atmosfera urbana brasileira. *Quim. Nova*, 22, p. 790-800, 1999.
- [31] Gervasini, A. Desorption study of NO and O₂ on Cu-ZSM-5. *Applied Catalysis B: Environmental*, 14, p. 147-159, 1997.
- [32] Kolasinski, K. W. *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*. England: John Wiley & Sons Ltd, 2008.
- [33] Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2003.
- [34] Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- [35] Hanusková, M. Matérias primas para uso cerâmico (Coríndon – Alumina). Departamento de Engenharia dos Materiais e do Meio Ambiente. *Cerâmica Informação*, 64, p -24-27 (s.d).
- [36] Gomes, J. R. B. *Processos Químicos em Interfaces*. 1999. Tese (Doutorado em Química). Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

- [37] Russel, J. B. Química geral. São Paulo: Makron Books, 1994.
- [38] Gates, B. C.; Katzer, J. R.; Schuit, G. C. A. Chemistry of Catalytic Processes. New York: McGraw-Hill Book Company, 1970.
- [39] Droguett, S. E. Elementos de Catalisis Heterogenea. Washington: D.C., 1983.
- [40] Fernandes, D. M.; Neto, A. A.; Cardoso, M. J. B.; Zotin, F. M. Z. Commercial automotive catalysts: Chemical, structural and catalytic evaluation, before and after aging. *Catalysis Today*, 133–135, p. 574–581, 2008.
- [41] Ozawa, M. Role of cerium–zirconium mixed oxides as catalysts for car pollution: A short review. *Journal of Alloys and Compounds*, 275–277, p. 886–890, 1998.
- [42] Xama Escapamentos e catalisadores. 2011. Catalisador automotivo. Disponível em: <http://xamadistribuidora.wordpress.com/2011/05/20/como-eu-sei-que-o-catalisador-do-carro-esta-com-problema>. Acesso em Ago, 2012.
- [43] Del Pino, J. C.; Krüger, V.; Ferreira, M. Poluição do Ar. Instituto de Química. Área de Educação química (material didático). UFRGS, p. 82, (s.d).
- [44] Fritz, A., Pitchon, V. The Current State of Research on Automotive Lean NO_x Catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 13, p. 1-25, 1997.
- [45] Rao, G. R.; Mishra, B. G. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials. *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 2, p. 122-134, 2003.
- [46] Domingues, S.; Pereira, T. J.; Florentino, A. O.; Cavalheiro, A. A.; Saeki, M. J. Caracterização estrutural da cerâmica T_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{1-x}O₂ δ pelo método de Rietveld. *Cerâmica*, 53, p. 205-211, 2007.
- [47] Perrichon, V.; Laachir, A.; Abouarnadasse, S.; Touret, O.; Blanchard, G. Thermal stability of a high surface area ceria under reducing atmosphere. *Applied Catalysis A: General*, 129, p. 69-82, 1995.

[48] Campbell, C. T.; Peden, C. H. F. Oxygen Vacancies and Catalysis on Ceria Surfaces. *Science*, 309, p.713-714, 2005.

[49] Käspar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. *Catalysis Today*, 50, p. 285–298, 1999.

[50] Cataluña, R.; Baibich, I. M.; Dallago, R. M.; Picini, C.; Martinez-Arias, A.; Soria, J. Caracterização de catalisadores Cu/CeO₂/Al₂O₃ por redução a temperatura programada e atividade para oxidação de CO. *Quím. Nova*, 24, p. 55-59, 2001.

[51] Aneggi, E.; Boaro, M.; Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, p. 1096-1102, 2006.

[52] Pinheiro, T. B. Processamento e caracterização da microestrutura e de algumas propriedades mecânicas da zircônia parcialmente estabilizada com Itría e da parcialmente estabilizada com Magnésia. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia, Metalurgia e materiais) - UFRJ, Rio de Janeiro.

[53] Wei, W. C.; Lin, Y. P. Processing character of MgO partially stabilized zirconia (PSZ) in size grading prepared by injection molding. *Journal of the European Ceramic Society*, 18, pp. 2107-2116, 1998.

[54] Duarte, D. G. Síntese e processamento de compósitos à base de alumina e zircônia com infiltração de fase vítrea para aplicações odontológicas. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear). IPEN - São Paulo.

[55] Farnworth, F.; Jones, S.L.; McAlpine, I. The production, properties and use of zircônia chemical. London: Royal Soc. of Chemistry, p. 249-284, 1980.

[56] Heuer, A. H.; Lange, F.F.; S, M. V.; Evans, A. G. Transformation toughening: an overview. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, p. i-iv, 1986.

- [57] Deville, S.; Chevalier, J.; Fantozzi, G.; Bartolome, J.; Requena, J.; Moya J. Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, p.2975-2982, 2003.
- [58] Kosmac, T.; Oblak, C.; Marion, L. The effects of dental grinding and sandblasting on ageing and fatigue behavior of dental zirconia (Y-TZP) ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28, p.1085-1090, 2008.
- [59] Nettleship, I.; Stevens, R. Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP) – A Review. *Int J High Tech Ceram*, 3, p.1-32, 1987.
- [60] Fernandez-García, M.; Martínez-arias, A.; Iglesias-Juez, A.; Belver, C.; Hungria, A. B.; Conesa, J. C.; Soria, J. New Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ Three-way Catalysts. Part 1: Catalyst Characterization and CO Oxidation. *Appl. Catal. B: Environ.*, 31, p.39, 2001.
- [61] Di Monte, R.; Fornasiero, P.; Kaspar, J.; Rumori, P.; Gubitosa, G.; Graziani, M. Pd/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂/Al₂O₃ as advanced materials for three-way catalysts: Part 1. Catalyst characterisation, thermal stability and catalytic activity in the reduction of NO by CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 24, p. 157–167, 2000.
- [62] Di Monte, R.; Fornasiero, P.; Kaspar, J.; Graziani, M.; Gatica, J. M.; Bernal, S.; Gómez-Herrero, A. Stabilisation of nanostructured Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ solid solution by impregnation on Al₂O₃: a suitable method for the production of thermally stable oxygen storage/release promoters for three-way catalysts. *Chem. Commun.*, p. 2167–2168, 2000.
- [63] Di Monte, R.; Fornasiero, P.; Desinan, S.; Kaspar, J. Thermal Stabilization of Ce_xZr_{1-x}O₂ Oxygen Storage Promoters by Addition of Al₂O₃: Effect of Thermal Aging on Textural, Structural, and Morphological Properties. *Chem. Mater.*, 16, p. 4273-4285, 2004.
- [64] Morikawa A.; Suzuki T.; Kanazawa, T.; Kikuta, K.; Suda, A.; Shinjo, H. A new concept in high performance ceria–zirconia oxygen storage capacity material with Al₂O₃ as a diffusion barrier. *Applied Catalysis B: Environmental*, 78, p. 210–22, 2008.

[65] Di Monte, R.; Kašpar, J. Heterogeneous environmental catalysis – a gentle art: CeO₂–ZrO₂ mixed oxides as a case history. *Catalysis Today*, 100, p. 27–35, 2005.

[66] Perego, C.; Villa, P. Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, 34, p. 281-305, 1997.

[67] Xiaoyin, C.; Yong, L.; Guoxing, N.; Zhuxian, Y.; Maiying, B.; Adi, H. High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species. *Applied Catalysis A: General*, 205, p. 159–172, 2001.

[68] Bergamaschi, V. S. Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em zircônia. 2005. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - IPEN, São Paulo.

[69] Rodrigues, J. A. J.; Zacharias, M. A.; Aquino, A. R.; Rocha, S. M. R. Preparação de microesferas de alumina pelo processo sol-gel. Relação entre o teor dos reagentes e suas propriedades, *Eletica Quím.*, 15, p. 41-50, 1990.

[70] Santos, W. R.; Abrão, A. 1981. Preparação de Microesferas de Alumina. Aplicação como trocador inorgânico. Publicação IPEN, São Paulo.

[71] Marella, M.; Meregalli, L.; Tomaselli, M. Sol-Gel process for obtaining pure and mixed oxide zirconia spheres, microspheres and washcoats, useful as catalysts or catalyst supports. *Enirisorce*, 12, 1998.

[72] Silva, J. B.; Rodrigues, J. A. J.; Nono, M. C. A. Caracterização de Materiais Catalíticos. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores). IPEN, São Paulo.

[73] LabCat. Princípios sobre a preparação de catalisadores sólidos. *Catalysis Laboratory Federal University of Sao Carlos Brazil*. Research at Federal University of Sao Carlos. Disponível em: <http://www.slideshare.net/labcat>. Acesso em: ago/2011.

[74] Toebes, M. L.; Van Dillen, J. A.; Jong, K. P. Synthesis of supported palladium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173, p. 75-98, 2001.

[75] Wendhausen, P. A. P. *Caracterização de Materiais III. (material didático)* Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, Santa Catarina (s.d)

[76] Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface and Porosity*. London: Academic Press, 1982.

[77] Keller, J.; Staudt, R. *Gas adsorption equilibria. Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*. Universität Siegen Germany: Springer Science + Business Media, Inc., 2005.

[78] Storck, S.; Bretinger, H.; Maier, W. F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Applied Catalysis A: General*, 174, p. 137-146, 1998.

[79] Choma, J.; Jaroniec, M.; Burakiewicz-Mortka, W.; Kloske, M. Critical appraisal of classical methods for determination of mesopore size distributions of MCM-41 materials. *Applied Surface Science*, 196, p. 216–223, 2002.

[80] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; et al. Reporting Physisorption data for Gas/Solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. Great Britain: IUPAC. *Pure & Appl. Chem.*, 57, p. 603-619, 1985.

[81] Sing, K. S. W. Reporting Physisorption Data for gas/solid systems – with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl.Chem.*, 54, , p. 2201-2218, 1982.

[82] Rodella, C. B. *Preparação e caracterização de Catalisadores de V2O5 suportado em TiO2*. 2001. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - USP, São Paulo.

[83] Condon, J. B. Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption. Measurements and Theory. Amsterdam: Elsevier, 2006.

[84] Guang, J.; Sun, X. Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline alumina powder. *Acta Materialia*, 48, p. 3103-3112, 2000.

[85] Qiang, Y.; Xiaoxia, W.; Xiaojiang, Y.; Bin, L.; Fei, G.; Jiaming Wang, L. G. Mesoporous ceria–zirconia–alumina composite-supported copper as a superior catalyst for simultaneous catalytic elimination of NO–CO. *Catalysis Communications*, 12, p. 1311–1317, 2011.

[86] Simakov, A. V.; Kriventsov, V. V.; Simakova, I. L.; et al. The effect of supports (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeZrO}_2$) on the Nature of Gold-Species in Supported Gold Catalysts. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 4, p. 630-635, 2010.

[87] Bozo, C. PhD Thesis N°43-00, Université Claude Bernard LYON1, 2000.