



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Karen Gonçalves Rachele

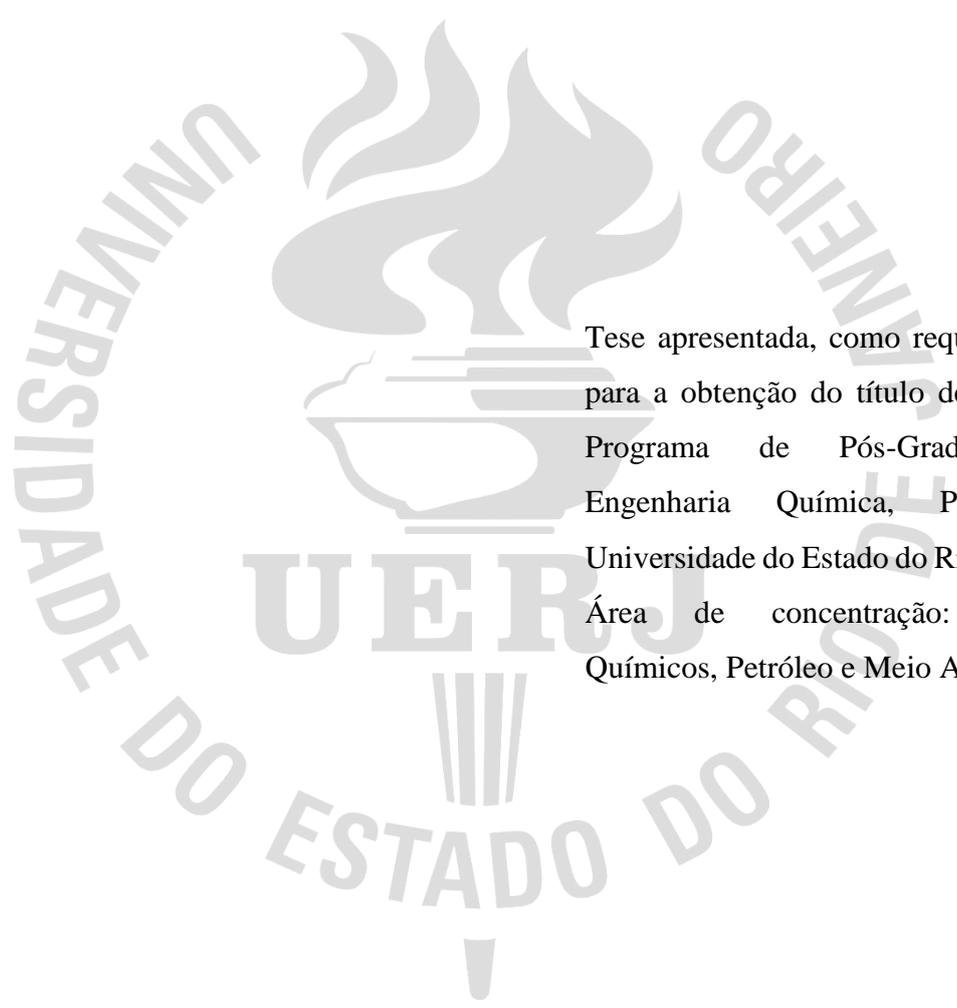
**Perovskitas à base de La e Cu como catalisadores para a reação de redução
do NO pelo CO**

Rio de Janeiro

2016

Karen Gonçalves Rachele

Perovskitas à base de La e Cu como catalisadores para a reação de redução do NO pelo CO



Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, PPGEQ, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadora(s): Prof^a. Dr^a. Fatima Maria Zanon Zotin
Prof^a. Dr^a. Luz Amparo Palacio Santos

Rio de Janeiro

2016

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

R119 Rachele, Karen Gonçalves
Perovskitas à base de La e Cu como catalisadores para a reação de redução. / Karen Gonçalves Rachele. – 2017.
169 f.

Orientador: Fatima Maria Zanon Zotin
Co-orientador: Luz Amparo Palacio Santos

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Catalisadores – Teses. 2. Perovskitas. 3. Lantânio - Teses I. Zotin, Fatima Maria Zanon. – Teses. II. Santos, Luz Amparo Palacio III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 66.09

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

Assinatura

Data

Karen Gonçalves Rachele

Perovskitas à base de La e Cu como catalisadores para a reação de redução do NO pelo CO

Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, PPGEQ, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 22 de dezembro de 2016.

Banca Examinadora:

Fatima Maria Zanon Zotin, D. Sc. (Orientadora)

Instituto de Química – UERJ

Luz Amparo Palacio Santos, D. Sc. (Orientadora)

Instituto de Química – UERJ

Alexandre Barros Gaspar, D. Sc.

Instituto Nacional de Tecnologia – INT

André Luís Alberton, D. Sc.

Instituto de Química – UERJ

Déborah Vargas César, D. Sc.

Instituto de Química – UERJ

Jean Guillaume Eon, D.Sc.

Instituto de Química – UFRJ

Yordy Enrique Licea Fonseca, D. Sc.

Instituto Nacional de Tecnologia – INT

Rio de Janeiro

2016

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese aos meus familiares e amigos, com todo o meu carinho e admiração, pela amizade, companheirismo e amor.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar sempre à Deus, pela minha vida.

À minha família que apesar de distante sempre me incentivou, acreditou em mim e me acolheu nos momentos difíceis. Obrigada aos meu pais, pelo amor verdadeiro, pela confiança, pela preocupação, pelo carinho e por me ensinarem que a persistência é o caminho do êxito.

Às professoras Fatima Zotin e Luz Amparo, pela disponibilidade em compartilhar seus conhecimentos, pela confiança e paciência, não só no desenvolvimento da tese, mas também nos caminhos da vida profissional e pessoal, exemplos de dedicação e amor ao que fazem.

À Samara, companheira de trabalho e amiga querida, por sua imensa prontidão em ajudar e sua grande generosidade em compartilhar seus conhecimentos facilitando o trabalho no laboratório, não só o meu, mas de todos os integrantes do LCPMA.

Aos companheiros de laboratório, Guilherme, Nathalli, Camila, Igor e Daniel, por tornarem esses quatro anos de trabalho alegres e tranquilos, proporcionando sempre um ambiente amigável e descontraído.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do IQ-UERJ pela oportunidade.

Aos funcionários do Departamento de Pós-graduação em Engenharia Química, principalmente o Sr. Marco Antonio, pela ajuda nos assuntos burocráticos.

Ao Centro de Tecnologia Mineral - CETEM e seus funcionários pelas análises de Difração de Raios X.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS e seus funcionários pela orientação e ajuda nas análises de Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção de raios X.

Ao doutor e antigo colega de trabalho Yordy, pela realização e orientação no tratamento dos dados de XANES.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Aos amigos Iara e Clovis, que me ajudaram nos momentos de dificuldade, e apesar da distância sempre me incentivaram e me proporcionaram boas risadas que me ajudaram a seguir em frente, sem vocês com certeza teria sido muito mais difícil.

Às amigas Bianca e Danielle, amigas para todas as horas, pelo companheirismo, pela paciência e por todos os momentos de alegria.

Ao amigo Hallan, que é como um irmão, que eu sei que sempre posso contar, pela amizade sincera e verdadeira.

Aos amigos Cris e Branco, que apesar de agora estarem distantes, continuam atenciosos e preocupados, dedicando suas poucas horas vagas a me ajudar, sempre com muito amor e carinho.

RESUMO

RACHELE, K. G. *Perovskitas à base de La e Cu como catalisadores para a reação de redução do NO pelo CO*. 2016. 169 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Esta tese teve como objetivo sintetizar e avaliar o desempenho de óxidos mistos do tipo perovskita $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Pd}_y\text{O}_{4-x/2}$, sendo $x = 0$ ou $0,4$ e $y = 0$ ou $0,05$, na reação de redução do NO pelo CO com foco na atividade, seletividade e estabilidade térmica dos mesmos. Os catalisadores foram preparados pelo método de coprecipitação. Foi avaliada a influência das substituições parciais por Ba e/ou Pd nas propriedades físico-químicas e no desempenho catalítico dos catalisadores. Além disso, foi estudado o impacto no desempenho catalítico do catalisador após envelhecimento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. Foram realizados testes de caracterização como ATG-ADT, fisissorção de N_2 , ICP-OES, DRX, DTP- O_2 , RTP- H_2 e XANES. Para a avaliação catalítica, foi utilizada uma mistura de 1% NO e 1% CO em He ao longo de uma rampa de temperatura desde a temperatura ambiente até $500\text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados de caracterização indicaram que as substituições parciais por Ba e/ou Pd provocaram mudanças estruturais e físico-químicas nos catalisadores, onde a adição de Ba levou à formação de vacâncias de oxigênio superficiais e a adição de Pd promoveu uma maior redutibilidade dos catalisadores. Todos os catalisadores foram ativos para a reação NO + CO, porém quando foram submetidos ao envelhecimento térmico, a substituição parcial de La por Ba aumentou a estabilidade térmica dos óxidos mistos do tipo perovskita. Estes resultados podem ser associados às espécies Cu^+ observadas por XANES no catalisador envelhecido termicamente contendo Ba. Os catalisadores foram ainda mais ativos em sua forma reduzida, onde o catalisador LaBaCuPd previamente reduzido obteve o melhor desempenho dentre todos os catalisadores, alcançando 100% de conversão de NO a $310\text{ }^\circ\text{C}$. Todos os catalisadores apresentaram baixo rendimento de N_2O ao longo da faixa de temperatura avaliada quando comparados aos catalisadores tradicionais suportados.

Palavras-chave: Catalisador automotivo. Perovskita. Lantânio. Cobre. XANES.

ABSTRACT

RACHELE, K. G. *Perovskites based on La and Cu as catalysts for the reduction reaction of NO by CO*. 2016. 169 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

The aim of this thesis was to synthesize and evaluate the performance of perovskite-like mixed oxides $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Pd}_y\text{O}_{4-x/2}$, where $x = 0$ or 0.4 and $y = 0$ or 0.05 , in the reduction reaction of NO by CO, focusing on their activity, selectivity and thermal stability. The catalysts were prepared by the coprecipitation method. The influence of the partial substitutions by Ba and/or Pd on the physical properties and the catalytic performance of the catalysts was evaluated. In addition, the impact on catalytic performance of the catalyst after thermal aging at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h was studied. Characterization tests such as ATG-ADT, N_2 physisorption, ICP-OES, XRD, TPD-O₂, TPR-H₂ and XANES were performed. For the catalytic evaluation, a mixture of 1% NO and 1% CO in He was used over a temperature ramp from room temperature to $500\text{ }^\circ\text{C}$. The characterization results indicated that the partial substitutions by Ba and/or Pd caused structural and physico-chemical changes in the catalysts, where the addition of Ba led to the formation of superficial oxygen vacancies and the addition of Pd promoted a greater reductibility of the catalysts. All the catalysts were active for the NO + CO reaction, but when subjected to thermal aging, the partial substitution of La by Ba increased the thermal stability of the perovskites. These results can be associated to the Cu^+ species observed by XANES in the thermally aged catalyst containing Ba. The catalysts were even more active in their reduced form, where the previously reduced LaBaCuPd catalyst obtained the best performance among all the catalysts, reaching 100% of NO conversion at $310\text{ }^\circ\text{C}$. All catalysts had low N_2O yield over the evaluated temperature range when compared to traditional supported catalysts.

Keywords: Automotive catalyst. Perovskite. Lanthanum. Copper. XANES.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Modos de deslocamento nas cidades brasileiras.....	20
Figura 2 -	Emissões relativas por tipo de fonte – RMSP.....	21
Figura 3 -	Contribuição relativa de cada combustível na estimativa bottom-up de emissão de poluentes na RMRJ em 2013.....	22
Figura 4 -	Modelo do primeiro conversor automotivo de 3 vias.....	25
Figura 5 -	Estrutura de um conversor catalítico e seus principais componentes.....	26
Figura 6 -	Esquema da estrutura ideal da perovskita ABO_3 com o cátion A no centro da célula unitária e o cátion B no centro de um octaedro, cujos vértices são ânions oxigênio.....	31
Figura 7 -	Estrutura K_2NiF_4 tetragonal.....	32
Figura 8 -	Classificação de compostos do tipo perovskitas com formulação $A^{2+}B^{4+}O^3$	33
Figura 9 -	Classificação de compostos do tipo perovskitas com formulação $A^{3+}B^{3+}O^3$	34
Figura 10 -	Modelos ideais de óxidos do tipo perovskita com estrutura ABO_3 e A_2BO_4 . O círculo vermelho representa um cátion do sítio A que foi substituído e o quadrado azul representa uma vacância de oxigênio.....	37
Figura 11 -	Migração do íon F^- através da estrutura do LaF_3 dopado com EuF^2 . Devido à diferença de cargas entre Eu^{2+} e La^{3+} , existe uma lacuna/vacância de ânion. Um íon F^- vizinho pode migrar para uma lacuna e formar uma nova.....	38
Figura 12 -	Reações químicas envolvidas na rota do complexo polimerizável, empregada para síntese de óxidos mistos do tipo perovskita.....	41
Figura 13 -	Espécies dinitrosil, nitrito e nitrato.....	45
Figura 14 -	(a) Dependência da valência média do íon Ni e de oxigênio não-estequiométrico (λ) com a quantidade de Sr (x) no óxido misto do tipo perovskita $La_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\lambda}$; (b) Rendimento de N_2 obtido na reação de decomposição de NO sob diferentes temperaturas, utilizando $La_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\lambda}$ como catalisador.....	50

Figura 15 - Dependência da atividade relativa da decomposição de NO com o número de oxidação médio (N) do cobre na perovskita $La_{1-x}A_xCu_{1-y}ByO_3$	52
Figura 16 - (a) Rendimento de N_2 obtido na decomposição de NO sobre $BaCO_3$, $La_{1.6}Ba_{0.4}NiO_4$ e $La_{1.6}Ba_{0.4}NiO_4/BaCO_3$ em diferentes temperaturas; (b) Perfis de DPT- NO_2 obtidos a partir de (I) $BaCO_3$ e (II) $La_{1.2}Ba_{0.8}NiO_4$	54
Figura 17 - Espectro XPS do Pd.....	55
Figura 18 - Espectro XANES na borda K do Pd para $LaFe_{0,57}Co_{0,38}Pd_{0,05}O_3$ após oxidação juntamente com PdO e lâmina metálica de Pd.....	56
Figura 19 - A magnitude da transformada de Fourier de kc^3 (K) na borda K do Pd para $LaFe_{0,57}Co_{0,38}Pd_{0,05}O_3$ após oxidação juntamente com PdO e lâmina metálica de Pd.....	57
Figura 20 - Estrutura do óxido misto do tipo perovskita La_2CuO_4	58
Figura 21 - Curva da conversão de NO em função da temperatura na reação com 2000 ppm de CO + 2.000 ppm de NO. La_2CuO_4 mostra uma ativação sob as condições de reação.....	59
Figura 22 - Unidade de teste catalítico.....	72
Figura 23 - Curvas de TG e DTG do precursor LaCu obtido por RCP.....	74
Figura 24 - Curvas de TG e DTG do precursor LaCu obtido por coprecipitação.....	75
Figura 25 - Curvas de TG e DTG do precursor LaBaCu obtido por coprecipitação..	76
Figura 26 - Difratomogramas dos catalisadores obtidos pelo método RCP e calcinados a 700 °C.....	81
Figura 27 - Difratomogramas dos catalisadores LaCu obtidos pelo método de coprecipitação e calcinados sob diferentes condições.....	83
Figura 28 - Difratomogramas dos catalisadores obtidos pelo método de coprecipitação e padrões.....	84
Figura 29 - Difratomogramas dos catalisadores obtidos pelo método de coprecipitação, envelhecidos termicamente a 900 °C e padrões.....	86
Figura 30 - Perfis de DTP- O_2 para os catalisadores.....	89
Figura 31 - Perfis de DTP- O_2 para os catalisadores na faixa de temperatura entre 150 e 550 °C.....	90

Figura 32 - Perfis de DTP-O ₂ para os catalisadores envelhecidos termicamente a 900 °C.....	92
Figura 33 - Perfis de RTP-H ₂ dos óxidos mistos do tipo perovskita para a primeira redução (RTP1) e do padrão CuO.....	95
Figura 34 - Espectros XANES na borda K do Cu obtidos para a amostra LaBaCu, durante tratamento redutor na faixa de temperatura entre 58 e 378 °C....	98
Figura 35 - Espectros XANES na borda K do Cu obtidos para a amostra LaBaCu, durante tratamento redutor na faixa de temperatura entre 378 e 500 °C..	99
Figura 36 - Espectros XANES na borda K do Cu obtidos para a amostra LaBaCu, após tratamento redutor a 500 °C e padrões de Cu.....	100
Figura 37 - Espectros XANES na borda K do Cu obtidos para a amostra LaBaCuPd, durante tratamento redutor da temperatura ambiente até 500 °C e padrões.....	101
Figura 38 - Perfis de RTP-H ₂ dos óxidos mistos do tipo perovskita para a segunda redução (RTP2) e do padrão de CuO.....	103
Figura 39 - Espectros XANES na borda K do Cu obtidos para a amostra LaBaCuPd, durante tratamento oxidante na faixa de temperatura entre 100 e 500 °C e padrão de CuO.....	105
Figura 40 - Espectros XANES na borda K do Cu obtidos para a amostra LaBaCuPd a temperatura ambiente antes do início do tratamento redutor e a 500 °C após tratamento oxidante.....	106
Figura 41 - Curvas de <i>lightoff</i> dos catalisadores obtidos por RCP e calcinados a 700 °C para a conversão de NO e CO.....	107
Figura 42 - Curvas de <i>lightoff</i> dos catalisadores obtidos por RCP, calcinados a 700 °C e envelhecidos termicamente a 900 °C para a conversão de NO e CO.....	108
Figura 43 - Curvas de <i>lightoff</i> do catalisador LaCu obtido por coprecipitação, sob diferentes temperaturas e tempos de calcinação, para a conversão de NO e CO.....	109
Figura 44 - Curvas de <i>lightoff</i> dos catalisadores obtidos por coprecipitação calcinados a 650°C por 8 horas para a conversão de NO.....	110

Figura 45 -	Curvas de <i>lightoff</i> dos catalisadores obtidos por coprecipitação calcinados a 650°C por 8 horas e envelhecidos termicamente a 900 °C para a conversão de NO.....	112
Figura 46 -	Curvas de <i>lightoff</i> dos catalisadores obtidos por coprecipitação substituídos com Ba e/ou Pd para a conversão de NO.....	113
Figura 47 -	Espectros XANES na borda K do Cu <i>in situ</i> obtidos para a amostra LaCu a temperatura ambiente e a 500 °C.....	115
Figura 48 -	Espectros XANES na borda K do Cu <i>in situ</i> obtidos para a amostra LaBaCu a temperatura ambiente e a 500 °C.....	116
Figura 49 -	Espectros XANES na borda K do Cu <i>in situ</i> obtidos para a amostra LaBaCuPd a temperatura ambiente e a 500 °C.....	117
Figura 50 -	Curvas de <i>lightoff</i> dos catalisadores obtidos por coprecipitação substituídos com Ba e/ou Pd e envelhecidos termicamente a 900 °C, para a conversão de NO.....	122
Figura 51 -	Espectros XANES na borda K do Cu <i>in situ</i> obtidos para a amostra LaCu900 a temperatura ambiente e a 500 °C.....	124
Figura 52 -	Espectros XANES na borda K do Cu <i>in situ</i> obtidos para a amostra LaBaCu900 a temperatura ambiente e a 500 °C.....	125
Figura 53 -	Curvas de <i>lightoff</i> dos catalisadores novos com pré tratamento redutor para a conversão de NO.....	128
Figura 54 -	Espectros XANES na borda K do Cu <i>in situ</i> obtidos para a amostra LaBaCu após pré tratamento redutor a temperatura ambiente e 500 °C..	130
Figura 55 -	Curvas de <i>lightoff</i> dos catalisadores envelhecidos termicamente a 900 °C, obtidas após pré tratamento redutor para a conversão de NO.....	132
Figura 56 -	Curvas de rendimento de N ₂ O obtidas para o catalisador LaCu obtido por coprecipitação e calcinado sob diferentes temperaturas e tempos de calcinação.....	135
Figura 57 -	Curvas de rendimento de N ₂ obtidas para o catalisador LaCu obtido por coprecipitação e calcinado sob diferentes temperaturas e tempos de calcinação.....	136
Figura 58 -	Curvas de rendimento de N ₂ O obtidas para os catalisadores.....	137
Figura 59 -	Curvas de rendimento de N ₂ obtidas para os catalisadores.....	137

Figura 60 -	Curvas de rendimento de N ₂ O obtidas para os catalisadores envelhecidos termicamente a 900 °C.....	139
Figura 61 -	Curvas de rendimento de N ₂ obtidas para os catalisadores envelhecidos termicamente a 900 °C.....	139
Figura 62 -	Curvas de rendimento de N ₂ O obtidas para os catalisadores com pré tratamento redutor.....	140
Figura 63 -	Curvas de rendimento de N ₂ obtidas para os catalisadores com pré tratamento redutor.....	141
Figura 64 -	Curvas de rendimento de N ₂ O obtidas para os catalisadores envelhecidos termicamente a 900 °C, obtidas após pré tratamento redutor.....	142
Figura 65 -	Curvas de rendimento de N ₂ obtidas para os catalisadores envelhecidos termicamente a 900 °C, obtidas após pré tratamento redutor.....	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Exemplos de cátions A e B dos óxidos mistos do tipo perovskita utilizados em catálise.....	44
Tabela 2 -	Reagentes utilizados no preparo pelo método RCP.....	65
Tabela 3 -	Reagentes utilizados no preparo pelo método de coprecipitação.....	66
Tabela 4 -	Catalisadores preparados.....	77
Tabela 5 -	Propriedades texturais dos catalisadores obtidos pelo método RCP e calcinados a 700 °C.....	78
Tabela 6 -	Propriedades texturais do catalisador LaCu obtido pelo método de coprecipitação e calcinado sob diferentes temperaturas e tempos de calcinação.....	79
Tabela 7 -	Propriedades texturais dos catalisadores obtidos pelo método de coprecipitação e calcinados a 650 °C por 8 horas.....	79
Tabela 8 -	Propriedades texturais dos catalisadores contendo Ba obtidos pelo método de coprecipitação e calcinados a 700 °C por 4 horas.....	80
Tabela 9 -	Composição química dos sólidos.....	87
Tabela 10 -	Quantidade de oxigênio desorvido dos catalisadores.....	93
Tabela 11 -	Consumo de H ₂ para os catalisadores nas RTP 1 e 2.....	97
Tabela 12 -	Resultados de percentuais dos espectros obtidos ao início e fim da reação nas amostras novas, em espectros obtidos em temperaturas intermediárias durante a reação, como determinado pelo método de análise por combinação linear.....	119
Tabela 13 -	Resultados de percentuais do espectro obtido ao início da reação e padrões de cobre nos espectros obtidos ao fim da reação com as amostras novas, como determinado pelo método de análise por combinação linear.....	120
Tabela 14 -	Resultados de percentuais dos espectros obtidos ao início da reação e padrões de cobre nas amostras novas, em espectros obtidos em temperaturas intermediárias durante a reação, como determinado pelo método de análise por combinação linear.....	121

Tabela 15 -	Resultados de percentuais dos espectros obtidos ao início e fim da reação nas amostras envelhecidas, em espectros obtidos em temperaturas intermediárias durante a reação, como determinado pelo método de análise por combinação linear.....	126
Tabela 16 -	Resultados de percentuais do espectro obtido ao início da reação e padrões de cobre nos espectros obtidos ao fim da reação com as amostras envelhecidas, como determinado pelo método de análise por combinação linear.....	127
Tabela 17 -	Resultados de percentuais dos espectros obtidos ao início da reação e padrões de cobre nas amostras envelhecidas, em espectros obtidos em temperaturas intermediárias durante a reação, como determinado pelo método de análise por combinação linear.....	127
Tabela 18 -	Resultados da avaliação catalítica segundo as temperaturas de <i>lightoff</i> ..	134
Tabela 19 -	Temperaturas de <i>lightoff</i> e rendimentos máximos de N ₂ O dos catalisadores.....	143

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	17
1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
1.1	Emissões veiculares	19
1.1.1	<u>Emissões de óxidos de nitrogênio</u>	22
1.2	O Catalisador automotivo	24
1.2.1	<u>Catalisadores tradicionais para a reação de redução do NO pelo CO</u>	27
1.2.2	<u>Catalisadores alternativos para a reação de redução do NO pelo CO</u>	28
1.3	Perovskitas	30
1.3.1	<u>Métodos de preparo de óxidos mistos do tipo perovskita</u>	39
1.3.1.1	Reações em estado sólido	39
1.3.1.2	Método Sol-Gel	40
1.3.1.3	Coprecipitação	42
1.3.2	<u>Óxido misto do tipo perovskita como catalisador</u>	43
1.3.3	<u>Óxido misto do tipo perovskita e a reação de redução do NO pelo CO</u>	48
1.3.4	<u>Óxidos mistos do tipo perovskita La-Cu na reação de redução do NO pelo CO</u>	57
2	CONTEXTUALIZAÇÃO E OBJETIVOS	62
3	MATERIAIS E MÉTODOS	64
3.1	Preparo dos catalisadores	64
3.1.1	<u>Rota do complexo polimerizável</u>	64
3.1.2	<u>Coprecipitação</u>	65
3.2	Caracterização dos catalisadores	67
3.2.1	<u>Análise termogravimétrica (ATG)</u>	67
3.2.2	<u>Fisissorção de N₂</u>	67
3.2.3	<u>Difração de raios X (DRX)</u>	68
3.2.4	<u>Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)</u>	68
3.2.5	<u>Dessorção à temperatura programada (DTP-O₂)</u>	69
3.2.6	<u>Redução à temperatura programada (RTP-H₂)</u>	70
3.2.7	<u>Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção de raios X (XANES)..</u>	70

3.3	Avaliação catalítica	71
4	RESULTADOS	74
4.1	Análise termogravimétrica (ATG)	74
4.2	Catalisadores preparados	76
4.3	Fisissorção de N₂	77
4.4	Difração de raios X (DRX)	80
4.5	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)	87
4.6	Dessorção à temperatura programada (DTP-O₂)	88
4.7	Comportamento redutor dos catalisadores (RTP-H₂ e XANES)	94
4.7.1	<u>Primeira redução à temperatura programada de H₂ (RTP1)</u>	94
4.7.2	<u>XANES</u>	97
4.7.3	<u>Segunda redução à temperatura programada de H₂ (RTP2)</u>	102
4.7.4	<u>XANES</u>	104
4.8	Avaliação catalítica e XANES in situ	106
	CONCLUSÕES	145
	REFERÊNCIAS	147
	Apêndice A - Descrição detalhada das quantidades de reagentes utilizadas nas sínteses	157
	Apêndice B - Introdução a espectroscopia de alta resolução da borda de absorção de raios X (XANES)	159
	Apêndice C - Curvas de <i>lightoff</i> para a conversão de CO	163
	Apêndice D [PL1] - Espectros XANES a 500 °C e comparação com padrões	166
	

INTRODUÇÃO [PL2]

A poluição do ar é um problema de saúde pública que afeta países do mundo inteiro, desenvolvidos ou em desenvolvimento. Até 2014, 92% da população mundial vivia em lugares onde os níveis de qualidade do ar estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde não eram atendidos (WHO, 2016).

Um dos fatores de maior contribuição para a poluição atmosférica é o aumento das emissões veiculares provocadas pela expansão da frota veicular. Este é um problema que demanda uma melhoria contínua da qualidade dos combustíveis e da tecnologia utilizada nos veículos. Os poluentes liberados pelo escapamento dos automóveis podem provocar direta ou indiretamente uma série de problemas de saúde pública, como doenças respiratórias e cardiovasculares (INEA, 2011).

A utilização do conversor catalítico como parte do Sistema de Controle de Emissão em exigência à fase III do PROCONVE em 1997 resultou em uma queda brusca das emissões veiculares. Os conversores foram desenvolvidos e aperfeiçoados ao longo dos anos até chegar a configuração atual que apresenta uma tecnologia complexa. É constituído de diversos componentes, com funções específicas que atuam sinergicamente para garantir um bom desempenho no controle das emissões de poluentes. Estes catalisadores, chamados de catalisadores de três vias, são compostos por metais nobres, geralmente Pd, Pt e Rh, como fase ativa, óxidos promotores e estabilizantes como óxidos mistos de cério e zircônio, alumina, óxidos de bário, lantânio, entre outros.

A presença de metais nobres como principais componentes do catalisador, apesar da alta atividade, acarreta desvantagens como o alto custo e, em alguns casos, baixa seletividade. Uma alternativa para a substituição dos metais nobres é a utilização de metais de transição como o cobre, já que este é considerado um sítio ativo para as reações de remoção de poluentes, principalmente para a redução de NO. No entanto, para que seja viável a utilização de catalisadores à base de metais de transição, são estudadas formas ativas diferenciadas que possam eliminar problemas como a desativação térmica, apresentada quando estes se encontram na forma suportada tradicional (ZHANG, 2006; RACHELE, 2012).

Nessa busca por catalisadores alternativos, surge o interesse em se utilizar materiais do tipo perovskita em catálise automotiva. As perovskitas são óxidos metálicos mistos de fórmula

geral ABO_3 ou A_2BO_4 , geralmente nos materiais utilizados em catálise heterogênea, A é geralmente um cátion grande de metal terra-rara ou um metal alcalino terroso coordenado por doze oxigênios, enquanto B geralmente é um cátion menor metálico de transição (3d, 4d ou 5d) rodeado por seis oxigênios em coordenação octaédrica (ZHU e THOMAS, 2009; HODJATI *et al.*, 2000). Trata-se de uma importante categoria dentro de materiais catalíticos que têm sido estudadas em reações de oxidação de hidrocarbonetos, decomposições diretas de NO, redução de NO por CO, reações de reforma, etc. Óxidos mistos do tipo perovskitas contendo lantânio têm apresentado boas propriedades catalíticas, além disso, o grande número de íons metálicos que podem ser incorporados à sua estrutura possibilita o estudo de várias espécies destes óxidos.

Trabalhos anteriores relatam que, em óxidos mistos do tipo perovskita, ao substituir o lantanídeo do sítio A por metais alcalinos terrosos ocorre um aumento do transporte de oxigênio e o óxido se torna do tipo acceptor de cargas. O bário é considerado um íon promissor para o sítio A de catalisadores do tipo perovskita para remoção de NO, devido não só ao seu baixo estado de oxidação (+2), mas também pela sua potencial capacidade de atuar como estocador de NO_x , o que garante o fornecimento de espécies NO_x para a reação (EPLING *et al.*, 2004; KUMAR *et al.*, 2011; DOI *et al.*, 2014).

Os cátions utilizados como sítios B são os cátions cataliticamente ativos e a substituição de pequena quantidade do metal de transição por um metal nobre pode aumentar a atividade catalítica na redução de NO_x . Estudos mostraram que partículas de Pd, conhecidas por serem ativas na reação de redução do NO pelo CO, podem estar dispersas na forma metálica ou como íon formando os cristais de perovskita, permitindo assim, que um catalisador automotivo possa se regenerar por si próprio sem qualquer tipo de tratamento auxiliar (TANAKA e MISONO, 2001; GUILHAUME *et al.*, 1996).

Diante desse contexto, esta tese visa contribuir para a melhoria da tecnologia de remoção de NO_x , desenvolvendo e estudando materiais do tipo perovskita à base de lantânio e cobre para a reação de redução do NO pelo CO. Além disso, será avaliado o efeito das substituições parciais dos metais dos sítios A e B pelos metais Ba e Pd, respectivamente, na atividade, estabilidade térmica e seletividade dos óxidos mistos do tipo perovskita na reação de redução do NO pelo CO.

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 Emissões veiculares

Os gases poluentes que são projetados na atmosfera pelos veículos, têm origem no processo de combustão incompleta do motor, quando o combustível que é injetado no cilindro não se depara com a quantidade suficiente de ar para sua queima. Estes gases poluentes emitidos diretamente pelo escapamento automotivo são chamados de primários, por exemplo, os óxidos de carbono (CO e CO₂), de nitrogênio (NO_x) e enxofre (SO_x), alcoóis, aldeídos, hidrocarbonetos (HC), ácidos orgânicos e material particulado. A quantidade com que cada um destes poluentes é emitido depende do combustível utilizado, do tipo de motor, da idade e do estado de manutenção do veículo, da sua regulagem e da velocidade aplicada. Estes poluentes primários podem reagir entre si ou sofrer fotólise e formar poluentes chamados secundários que também podem ser prejudiciais ao ser humano e ao meio ambiente (CETESB, 2004).

As emissões veiculares desempenham um papel de destaque nos níveis de poluição do ar dos grandes centros urbanos, ao passo que as emissões industriais afetam significativamente a qualidade do ar em regiões mais específicas (CETESB, 2016).

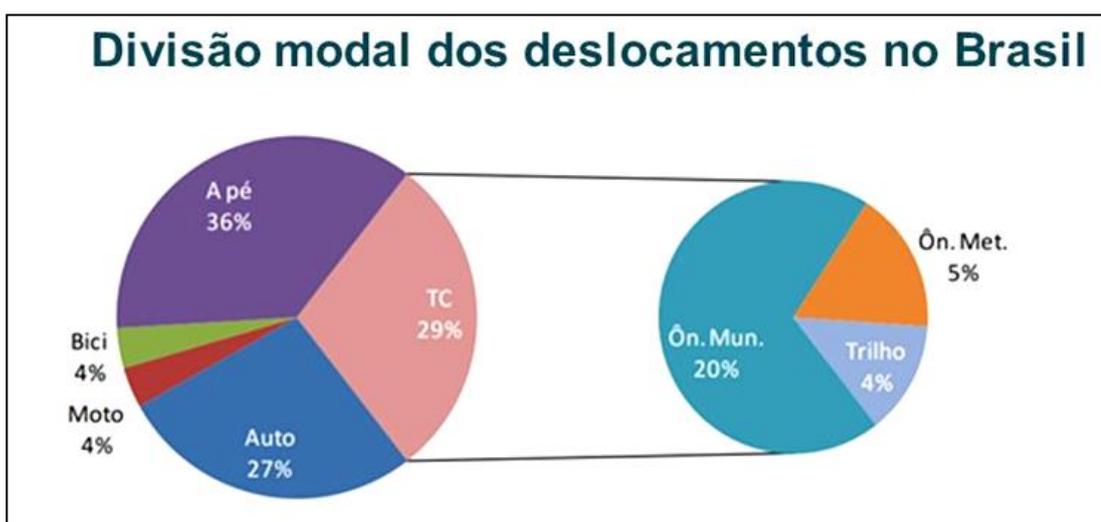
As emissões globais de gases de efeito estufa no setor dos transportes aumentaram 2,5 vezes entre 1970 e 2010 e foram responsáveis por cerca de 23% do total as emissões de CO₂ relacionadas com a produção de energia. Enquanto a maioria das emissões atualmente se origina nas nações de alta renda, espera-se que a demanda por transporte per capita no futuro aumente a um ritmo muito mais acelerado em economias emergentes como resultado do aumento da renda e de investimentos de infraestrutura. Sobre as próximas décadas, as emissões no setor dos transportes podem aumentar mais rapidamente do que em qualquer outro setor de utilização final de energia (SIMS *et al.*, 2014). Mais da metade das emissões de carbono negro (material particulado fino) na Europa e nas Américas resultam da combustão de combustíveis em motores de veículos. O transporte é também uma importante fonte de emissões de NO_x, o que leva à produção de ozônio troposférico (BOND *et al.*, 2013).

Em 2012, a frota mundial de veículos já superava 1 bilhão de veículos. O Brasil encerrou 2011 com uma frota de 70,5 milhões de veículos, entre automóveis, comerciais leves,

caminhões, ônibus, carretas e motocicletas. Este número é 121% maior na comparação com a frota que circulava pelo país em 2001: 32 milhões de veículos (ANFAVEA, 2012).

Segundo dados da Agência Nacional de Transportes Terrestres – ANTT do ano de 2013, o transporte rodoviário interestadual e internacional de passageiros no Brasil era responsável por uma movimentação superior a 130 milhões de usuários/ano, o que corresponde a, aproximadamente, 95% do total dos deslocamentos realizados no país. No que diz respeito ao transporte urbano e interurbano de passageiros, dados da Associação Nacional de Transportes Públicos – ANTP demonstraram que nas cidades brasileiras, em torno de 56% das viagens são realizadas por meio de veículos motorizados, sendo o transporte por ônibus (urbanos e metropolitanos) responsável por uma menor percentagem de 25%, enquanto que a motorização individual (carros e motos) é responsável por 31%, como ilustrado na Figura abaixo.

Figura 1 – Modos de deslocamento nas cidades brasileiras.

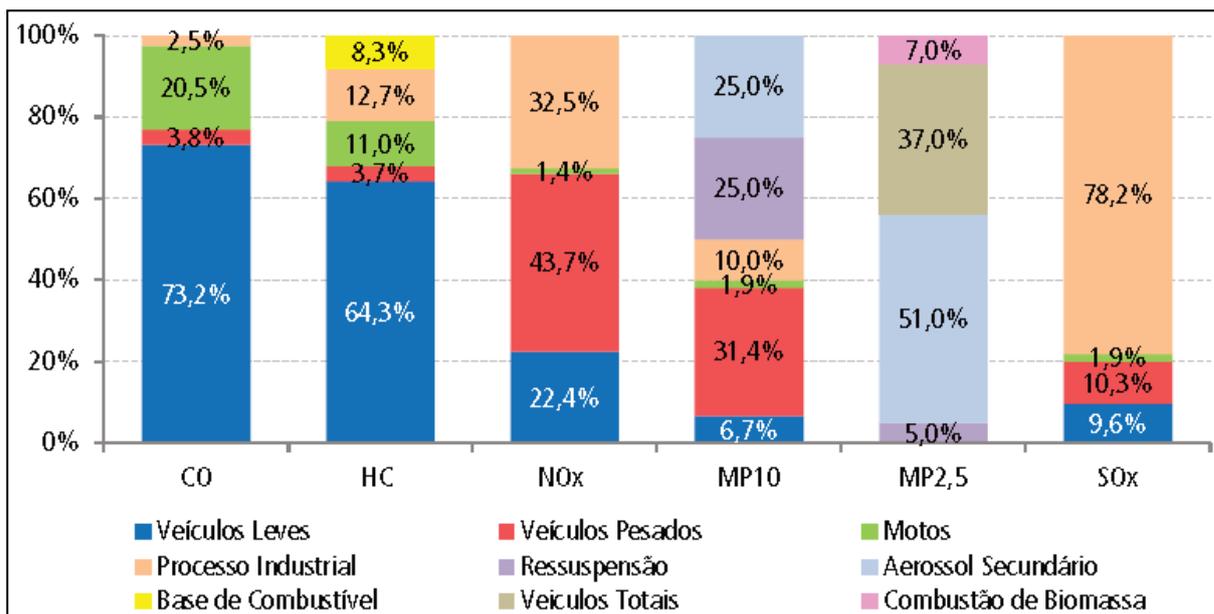


Legenda: TC = Transporte Coletivo, Mun. = Municipal e Met = Metropolitano.

Fonte: ANTP, 2014.

O relatório da CETESB que apresenta dados do ano de 2014 para Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) aponta que dentre o total de poluentes emitidos para a atmosfera, os veículos são responsáveis por 97% das emissões de CO, 79% de HC, 68% de NOx, 22% de SOx e 40% de MP. A Figura 2 apresenta as estimativas de emissões relativas dos diversos poluentes por tipo de fonte.

Figura 2 – Emissões relativas por tipo de fonte – RMSP.



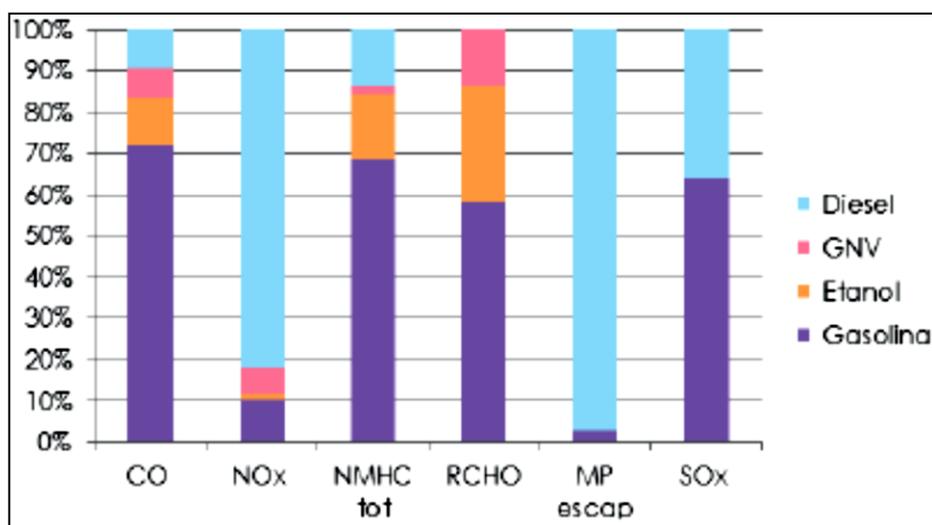
Fonte: CETESB, 2016.

Os veículos leves são as principais fontes de emissão de monóxido de carbono e hidrocarbonetos. Vale ressaltar que embora atualmente o tamanho da frota de veículos a gasolina seja menor do que o da frota de veículos flex, os veículos a gasolina têm uma maior idade média e por isso continuam sendo os maiores emissores de CO, responsáveis por 41% das emissões. A frota de motocicletas, apesar de menor, contribui de forma significativa, sendo responsável por 21% das emissões de CO e 11% das emissões de hidrocarbonetos. Em longo prazo, se espera que haja uma redução importante das emissões de NO_x por veículos pesados, uma vez que os veículos produzidos a partir de 2012 possuem nova tecnologia para atender à Fase P7 do PROCONVE. Atualmente, estes são os maiores responsáveis pelas emissões de NO_x, contribuindo com 44% do total (CETESB, 2016).

A região metropolitana do Rio de Janeiro possui a segunda maior concentração de veículos, nesta região 77% das emissões atmosféricas são oriundas de fontes veiculares (INEA/DIMFIS/GEAR, 2013). Os resultados do Inventário de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores do Estado do Rio de Janeiro ano base 2013 mostram que assim como na região metropolitana de São Paulo, a gasolina é o combustível que mais contribui para a emissão de CO no estado, sendo responsável por 72% das emissões. Já o diesel é o combustível com maior influência na emissão de NO_x chegando a 82%. A Figura 3 apresenta a contribuição relativa de cada combustível nas estimativas de emissões dos poluentes na região. As estimativas foram obtidas utilizando-se a metodologia *bottom-up*, onde calculam-se as emissões

levando em consideração todos os gases, de acordo com o tipo de equipamento empregado e seus respectivos rendimentos.

Figura 3 – Contribuição relativa de cada combustível na estimativa *bottom-up* de emissão de poluentes na RMRJ em 2013.



Fonte: INEA, 2016.

Ainda são necessários novos estudos no intuito de aperfeiçoar as medições dos limites de emissões a fim de reduzir a poluição atmosférica de origem veicular. Dentre tais medições que necessitam ser aprimoradas pode-se destacar os testes de emissão de amostras da frota nacional, testes estes realizados em bancadas, em túneis e em estações de ônibus. Também é necessário um maior conhecimento relacionado à contribuição dos veículos na queima de acordo com o combustível utilizado, uma vez que os mesmos operam com sistemas diferentes que podem ser gasolina/álcool ou diesel. Para estabelecer essa contribuição é preciso uma determinação prévia de traçadores que possam ser empregados como quantificadores de cada tipo de combustível. Os sistemas catalíticos também necessitam ser estudados e aprimorados visando uma maior redução das emissões veiculares de poluentes (GUARIEIRO *et al.*, 2011).

1.1.1 Emissões de óxidos de nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio considerados tóxicos são o NO e o NO₂. Apesar de o NO ser o componente majoritário (aproximadamente 95%) dos NO_x, este é menos tóxico do que o NO₂. Como a maioria dos NO_x, o NO é instável e reage prontamente com o oxigênio para formar

NO₂, que até em concentrações baixas na atmosfera, pode causar dano agudo aos pulmões como edema e pneumonia. Estudos mostraram que os altos níveis desse poluente encontrados em áreas residenciais foram a causa do aumento na incidência de várias doenças respiratórias que podem até levar à morte (SKALSKA *et al.*, 2010). Estes dois óxidos reagem em presença de oxigênio e se interconvertem continuamente (PÂRVULESCU *et al.*, 1998). Esta reação ocorrendo sob ação da radiação solar também pode levar à formação de ozônio troposférico, que também é muito tóxico (CALVERT, 1997). Este processo pode ser descrito pela reação a seguir:

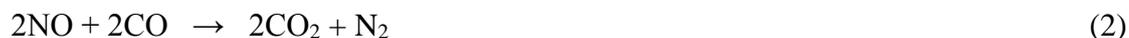


O dióxido de nitrogênio descrito acima é um forte agente oxidante, extremamente reativo, e se decompõe na presença de água gerando ácido nítrico (HNO₃) e ácido nitroso (HNO₂), ambos fortemente corrosivos. Esses ácidos contribuem para a formação da chuva ácida, que prejudica os ecossistemas e pode até causar a morte de espécies aquáticas em rios e lagos. Outro efeito preocupante é a destruição da camada de ozônio, que ocorre por meio de reações catalisadas pelos NO_x (ROY *et al.*, 2009).

Outro óxido de nitrogênio que merece atenção é o óxido nitroso (N₂O). Vale também ressaltar os impactos causados pelas emissões deste óxido. O N₂O é um gás incolor, suas emissões são quase totalmente originárias de fontes naturais (ação bacteriana no solo e reações na atmosfera superior). A maior fonte antropogênica de N₂O é a queima de combustíveis sólidos e a quantidade formada é pequena comparada aos outros óxidos de nitrogênio NO_x, sendo a relação entre eles de 0,01. Mesmo estando presente na atmosfera em baixas concentrações, este é responsável por aproximadamente 6% do efeito estufa e sua atividade na atmosfera corresponde a 130 vezes a atividade de uma molécula de CO₂. Estudos mostraram que o óxido nitroso superou os clorofluorcarbonetos (CFCs), que atualmente tem sua emissão controlada por conta de acordos internacionais. Segundo esses estudos, as emissões atuais de N₂O superam em duas vezes as de CFCs (RAVISHANKARA *et al.*, 2009).

Estudos de Becker *et al.* (2000) confirmaram que as emissões veiculares contêm N₂O. Lipman e Delucchi (2002) mostraram também em seus estudos que veículos novos, que possuem catalisadores de três vias, emitem mais N₂O do que veículos antigos desprovidos de catalisadores. Nos catalisadores, o NO é reduzido diretamente a N₂ sob altas temperaturas, mas N₂O é formado sob temperaturas mais baixas (abaixo de 350 °C), por esse motivo os maiores

níveis de emissão deste poluente ocorrem no momento da partida e quando o motor ainda não atingiu temperaturas mais elevadas. Possivelmente o N_2O é formado como um produto intermediário na reação de redução do NO pelo CO, conforme as reações a seguir (BEHRENTZ *et al.*, 2004):



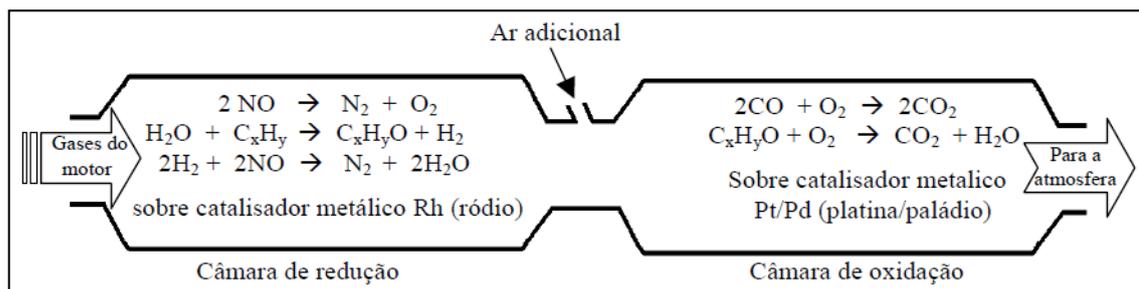
Apesar dos problemas causados pelas emissões de N_2O serem conhecidos, muitos países como, por exemplo o Brasil, não dispõem de dados para comprovar as estimativas de emissão e são desprovidos de medidas de controle eficientes para este poluente (GRAHAM *et al.*, 2009).

1.2 O Catalisador Automotivo

Os conversores automotivos produzidos inicialmente eram chamados de catalisadores de “duas vias”, uma vez que eram capazes somente de controlar as emissões de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC). Com o avanço das pesquisas foi possível desenvolver e inserir no mercado no início dos anos 80, conversores capazes de controlar as emissões de óxidos de nitrogênio (NOx), além das emissões de CO e HC (BOWKER *et al.*, 1998; RANGEL *et al.*, 2003). Atualmente todos os automóveis comercializados possuem este tipo de catalisador automotivo, conhecido como catalisador de “três vias”.

Quando os catalisadores de “três vias” começaram a ser produzidos, estes utilizavam um leito binário para executar duas etapas em sequência e permitir a conversão dos diferentes poluentes. O sistema possuía um suprimento de ar adicional para promover a segunda etapa de oxidação, como apresentado na Figura 4. No entanto, os conversores foram sendo aperfeiçoados e passaram a utilizar somente um leito, onde as reações ocorrem simultaneamente mantendo sempre a razão ar/combustível em valores próximos do valor estequiométrico nos gases de exaustão.

Figura 4 – Modelo do primeiro conversor automotivo de 3 vias.



Fonte: BOWKER *et al.*, 1998.

Se o motor operar em condições pobres em oxigênio, se afastando da quantidade estequiométrica, a oxidação dos compostos é dificultada e as emissões de CO e hidrocarbonetos são mais elevadas. Já os níveis de emissão de NO_x são mais baixos nessas condições, uma vez que a redução destes poluentes é facilitada quando a queima do combustível é incompleta. Em contrapartida, quando a combustão é completa e a temperatura de operação diminui, a redução dos NO_x é dificultada, aumentando os níveis de emissão e o contrário acontece com os hidrocarbonetos e CO que são mais facilmente oxidados (RIJKEBOER, 1991; HECK e FARRAUTO, 1995).

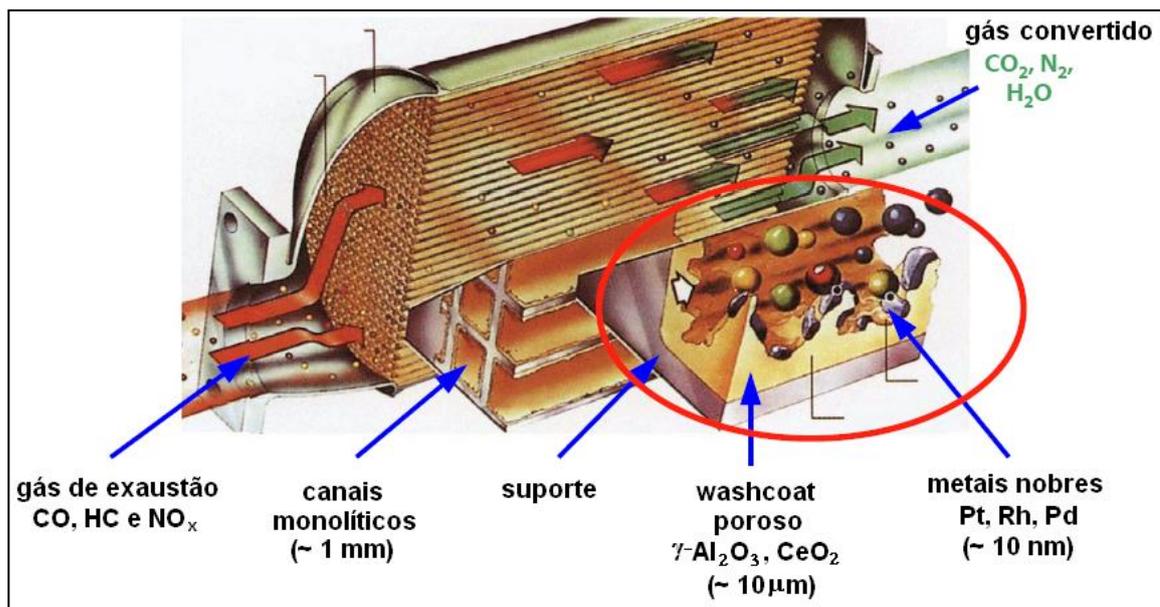
O funcionamento do catalisador de sistema único é um processo complexo, uma vez que é preciso atentar para o fato de que as reações de oxidação e de redução precisam ocorrer simultaneamente, assim como as reações secundárias envolvidas no processo. Para que isto seja possível é preciso avaliar a influência de cada componente nas reações em questão. Por esse motivo, trabalhos recentes buscam a utilização de misturas gasosas com composições capazes de representar os gases de exaustão e permitir que a influência dos diferentes componentes seja considerada e avaliada. Apesar dos esforços, um sistema que represente o gás de exaustão, onde ambas as reações ocorram simultaneamente, é difícil de ser reproduzido, e muitos pesquisadores ainda abordam as reações separadamente. As principais reações que ocorrem com os gases de exaustão no sistema catalítico são a oxidação do monóxido de carbono e hidrocarbonetos para formar dióxido de carbono e água e a redução dos óxidos de nitrogênio a nitrogênio. A formação dos produtos é favorecida termodinamicamente nas temperaturas em que a exaustão ocorre, porém, a atividade dos catalisadores não é o único fator determinante para que sejam atingidas altas conversões, estas dependem também da disponibilidade dos agentes oxidantes e redutores, uma vez que as reações precisam ocorrer simultaneamente (HECK e FARRAUTO, 1995; RACHELE, 2012).

O catalisador automotivo é um sistema composto de diferentes elementos, cada qual com sua função, atuando sinergicamente no controle das emissões de poluentes. No caso dos

hidrocarbonetos (HC) e do monóxido de carbono (CO), estes são convertidos por meio de reações de oxidação, que são catalisadas por metais nobres como platina (Pt) e/ou paládio (Pd), com a participação dos óxidos mistos de cério e zircônio (CZ), na presença de aditivos. Já a conversão dos óxidos de nitrogênio (NO_x) é um processo mais complexo, pois estes óxidos precisam ser reduzidos a N_2 em meio oxidante. Entretanto, é possível eliminar duas substâncias simultaneamente, como na reação de redução do NO pelo CO. (BOWKER, 1998).

A Figura 5 apresenta a estrutura geral do catalisador automotivo e seus principais componentes. No interior do invólucro metálico encontra-se uma estrutura monolítica de cerâmica (cordierita) ou de metal, constituída por minúsculos canais com cerca de 1 mm^2 de área (ROY *et al.*, 2009). A fase ativa, 1,5 gramas de metais nobres, é impregnada sobre as paredes dos canais do monolito (KOCI *et al.*, 2004).

Figura 5 – Estrutura de um conversor catalítico e seus principais componentes.



Fonte: KOCI *et al.*, 2004.

A questão das emissões em catalisadores automotivos está diretamente relacionada com a razão ar/combustível (A/C) utilizada. Sabe-se que, operando-se em condições estequiométricas, ou seja, quando se utiliza a quantidade exata de oxigênio do ar na queima do combustível, atinge-se a situação de menores níveis de emissão, considerando-se os principais contaminantes (CO, HC e NO_x). Entretanto, na prática, a razão A/C oscila próximo do valor estequiométrico, operando ora em condições oxidantes, ora em condições redutoras. Para minimizar o impacto dessas alterações nas emissões, utiliza-se o óxido de cério CeO_2 , ou o óxido misto de cério e zircônio ($\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$) que funciona como um tampão de O_2 , liberando

oxigênio para o meio quando o motor opera em condições redutoras e estocando O₂ quando em condições oxidantes. As propriedades oxirredutoras do CeO₂ resultam na sua capacidade de estocagem de oxigênio, conhecida como OSC. A OSC contribui para um melhor desempenho do catalisador, auxiliando nas reações de redução em condições oxidantes e vice-versa (MASUI *et al.*, 2000; NELSON *et al.*, 2001).

A eficiência do catalisador de “três vias” pode atingir mais de 95%. Dentre as reações que ocorrem no catalisador, a mais importante delas é a redução do NO pelo CO. Quando é favorecida, esta reação elimina dois poluentes simultaneamente, como apresentado a seguir:



No caso dos motores à gasolina, que operam em uma condição próxima a estequiométrica em temperaturas entre 400 e 800°C, a reação descrita acima é favorecida e este tipo de conversor é eficiente (BURCH *et al.*, 2002). No entanto, um catalisador que combine alta eficiência para remoção de NO com baixo custo de produção ainda é procurado. Além disso, a busca por um catalisador mais eficiente continua sendo atual, uma vez que a legislação está se tornando cada vez mais rígida com o passar dos anos (SKALSKA *et al.*, 2010).

A seletividade também é um parâmetro muito importante nesta reação. Geralmente, a redução do NO pelo CO é apresentada por uma reação de duas etapas que envolve a formação do intermediário indesejável N₂O de acordo com as equações (3), (4) e (5) já apresentadas anteriormente (GRANGER *et al.*, 2005).

1.2.1 Catalisadores tradicionais para a reação de redução do NO pelo CO

A seletividade para a formação de N₂ de catalisadores tradicionalmente utilizados foi investigada. Observou-se que ao utilizar catalisadores tradicionais contendo metais nobres como fase ativa para a reação de redução do NO pelo CO, uma produção significativa do intermediário N₂O foi obtida em temperaturas mais baixas, já uma maior seletividade para a formação de N₂ foi alcançada sob mais altas temperaturas. Di Monte *et al.* (2002), estudaram a utilização de catalisadores de Pd contendo óxido de cério e zircônio (Pd/CZ/Al₂O₃) na reação de redução do NO pelo CO. Os resultados mostraram que são obtidos preferencialmente dois picos de formação de N₂O a baixas temperaturas, um deles um pouco abaixo de 220°C e o outro

um pouco acima de 320°C, o que não ocorreu com o catalisador de Pd/Al₂O₃. Este fato sugere um efeito sinérgico entre as partículas de Pd e o CZ, promovendo a reação de conversão do NO a N₂O a baixas temperaturas.

Ribeiro (2013) estudou catalisadores comerciais à base de Pd e Rh para a redução do NO pelo CO e observou emissões relevantes de N₂O. Foi realizado um pré-tratamento redutor utilizando H₂, com o objetivo de verificar o seu efeito sobre a formação de N₂O, uma vez que a dissociação do NO com formação de N₂ seria promovida pela presença de vacâncias de oxigênio no óxido misto. Os resultados confirmaram um aumento na formação de óxido nitroso a baixas temperaturas, que aumentaram com o aumento do teor de metais nobres.

Apesar dos catalisadores Pd/Rh terem sido os únicos sistemas catalíticos à base de Pd a alcançar utilização comercial, diversas pesquisas sobre o desempenho do Pd como substituto ao Rh para redução de NO_x foram desenvolvidas ao longo dos anos (GANDHI *et al.*, 2003).

1.2.2 Catalisadores alternativos para a reação de redução do NO pelo CO

A fim de minimizar a produção de N₂O e por motivos econômicos como a oferta limitada e o alto custo, a substituição de metais nobres por fases ativas de mais baixo custo é altamente desejável. Óxidos de metais de transição já haviam sido candidatos iniciais para conversores catalíticos de automóveis, mas a sua baixa resistência ao envenenamento por enxofre impediu o seu uso em substituição aos metais nobres. No entanto, a partir da década de 90, o progresso na produção de combustível limpo via reações de dessulfurização possibilitou a produção de combustíveis contendo um teor muito mais baixo de enxofre e assim este problema tornou-se menos crítico (GUILHAUME *et al.*, 1996).

Estudos mostraram que dentre os metais de transição, o cobre é um dos metais que tem apresentado melhor atividade para a reação de redução de NO por CO. Acredita-se que na forma isolada, as espécies de cobre promovem sítios ativos efetivos para adsorção química e redução de NO, enquanto que agregados maiores de CuO são ativos na oxidação de hidrocarbonetos (MARTINS *et al.*, 2001). Rachele (2012) estudou catalisadores de óxido misto Ce-Zr dopados com cobre (CZCu) e observou que estes apresentaram resultados satisfatórios frente aos catalisadores similares com metais nobres (CZPd, CZPt, CZRh), perdendo em termos de conversão apenas para o catalisador de Pd, o mais ativo deles. Além disso, os catalisadores dopados com Rh e Pd apresentaram, em uma faixa relativamente ampla de temperaturas (100 a

400 °C), uma produção bem maior de N₂O do que os catalisadores dopados com cobre, resultando conseqüentemente em uma menor seletividade para o N₂, o que não é desejável. Foi observado também que nos catalisadores contendo metais nobres essas emissões de N₂O ocorrem em temperaturas bem superiores às observadas nos catalisadores à base de cobre, que se limitam à faixa de temperatura entre 100 e 300 °C.

Lui *et al.* (2010) investigaram a correlação das características estruturais com o desempenho catalítico de catalisadores CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂. Combinando resultados de DRX, Raman, UV-vis, EPR e XPS, foi demonstrado que a capacidade de dispersão do CuO no Ce_xZr_{1-x}O₂ foi influenciada pelas estruturas cristalinas dos suportes, a fase pseudocúbica rica em Ce pode ancorar e estabilizar as espécies de cobre mais efetivamente que a fase rica em Zr. Yao *et al.* (2013) correlacionaram o efeito da substituição de metais no suporte nos catalisadores CuO/Ce_{0,67}M_{0,33}O₂ onde M = Zr⁴⁺, Sn⁴⁺, Ti⁴⁺. Foi constatado que o Zr⁴⁺ facilita a redução do catalisador devido à diferença de eletronegatividade com os outros dopantes. Também foi observada a presença do Cu⁺ à temperatura ambiente no catalisador CuO/Ce_{0,67}Zr_{0,33}O₂ e os resultados da atividade catalítica mostraram que o par Cu⁺/Cu⁰ desempenha um papel importante na redução de NO pelo CO, uma vez que em temperaturas superiores aos 250 °C o N₂O tem a habilidade de oxidar o íon Cu⁰ até Cu⁺, indicando que o Cu⁰ pode promover a transformação do N₂O para N₂ eficientemente. Os autores constataram também que a atividade foi relacionada principalmente com a eletronegatividade do dopante (M = Zr⁴⁺, Sn⁴⁺, Ti⁴⁺) e com o comportamento do catalisador nos processos de redução e adsorção durante a reação.

Resultados de IV de adsorção de CO e/ou NO mostraram que a introdução de espécies de cobalto facilitou a produção de espécies Cu⁺ em atmosfera de CO e influenciaram o tipo de adsorção de CO e NO. Durante o processo de reação, parte das espécies ativas da superfície pode ser reduzida para mais baixo estado de valência acima de 300 °C, como evidenciado por RTP e resultados de IV *in situ*. Esta reação, possivelmente, ocorreu através de diferentes mecanismos a baixas e altas temperaturas sobre catalisadores xCu_yCo-CZ, onde x e y são as frações molares de Cu e Co respectivamente, devido à mudança das espécies ativas (Liu *et al.*, 2009).

Diante dos fatos apresentados é possível perceber que o fator determinante para que se alcance alta eficiência e seletividade nesta reação é a natureza do catalisador. Várias categorias já foram estudadas e testadas: metálicos, metais suportados, óxidos e misturas de óxidos, zeólitas, etc., sendo que para cada catalisador observa-se que a redução do NO pelo CO pode seguir rotas reacionais diferentes. No entanto, estudos mostraram que no caso das zeólitas, as ZSM-5 por exemplo, possuem baixa estabilidade hidrotérmica, enquanto os metais nobres,

como já foi dito, são dispendiosos e propensos a agregação. Dessa forma, óxidos mistos compostos principalmente pelo tipo com estrutura de perovskita (ABO_3 ou A_2BO_4), podem ser vistos como alternativas interessantes já que são materiais com mais baixo custo e estáveis mesmo em temperaturas acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Assim, do ponto de vista do tempo de vida (estabilidade estrutural) e de custo de fabricação do catalisador, que são dois critérios importantes para o catalisador industrial, os óxidos mistos do tipo perovskita poderiam ser candidatos potenciais para a remoção de NO_x dos gases de exaustão automotiva (ZHU e THOMAS, 2009).

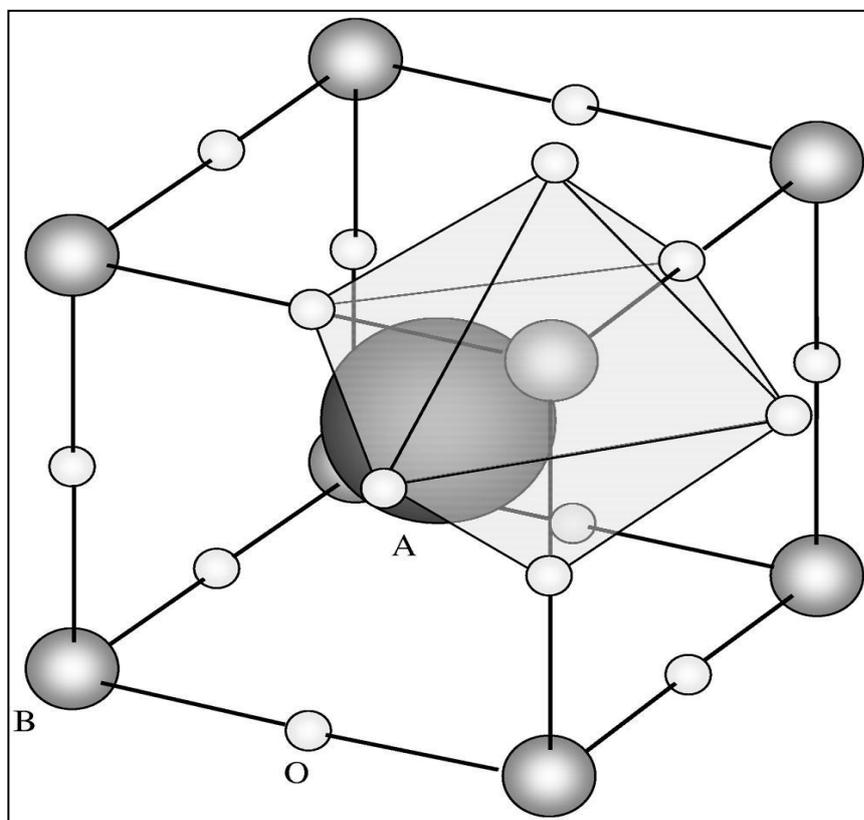
1.3 Perovskitas

A estrutura cristalina da perovskita CaTiO_3 foi publicada pela primeira vez em 1945 por Helen Dick McGaw. Atualmente, sabe-se que óxidos metálicos mistos que possuem fórmula geral ABO_3 , em sua maioria possuem a estrutura cristalina perovskita (HOUSECROFT e SHARPE, 2008; TEJUCA e FIERRO, 1993).

Se considerarmos os materiais utilizados em catálise heterogênea, nas perovskitas de fórmula geral ABO_3 , A é geralmente um cátion grande de metal terra-rara ou um metal alcalino terroso coordenado por doze oxigênios, enquanto B geralmente é um cátion menor metálico de transição (3d, 4d ou 5d) rodeado por seis oxigênios em coordenação octaédrica. (ZHU e THOMAS, 2009; HODJATI *et al.*, 2000)

A Figura 6 apresenta o esquema de uma célula unitária de estrutura ABO_3 . O centro do cubo é ocupado por um cátion A, os cátions B estão localizados nos vértices e no centro das arestas do cubo se centralizam os ânions oxigênio. Visualizado de outra forma, como um octaedro, seu centro é ocupado por um cátion B e os vértices por ânions oxigênio. Este octaedro estaria localizado dentro de um cubo, cujos vértices seriam ocupados pelos cátions A maiores (TANAKA e MISONO, 2001).

Figura 6 – Esquema da estrutura ideal da perovskita ABO_3 com o cátion A no centro da célula unitária e o cátion B no centro do octaedro, cujos vértices são ânions oxigênio.



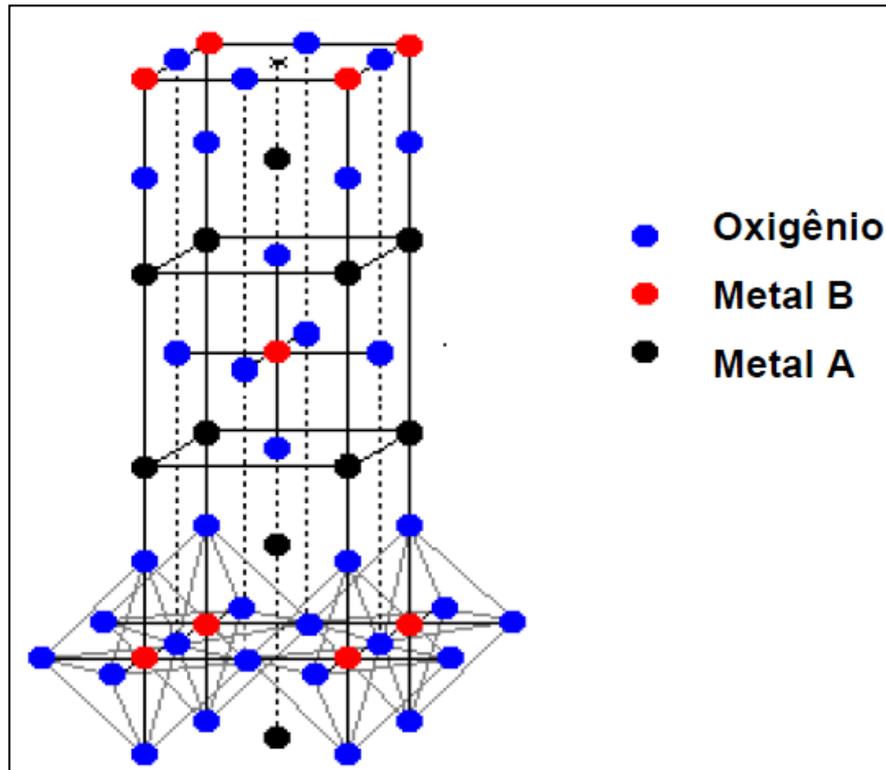
Fonte: TANAKA e MISONO, 2001.

Os óxidos de fórmula geral A_2BO_4 , assim como as estruturas ABO_3 apresentam semelhanças estruturais quando comparadas a $CaTiO_3$ e por esse motivo também são classificados como óxidos mistos do tipo perovskita (ZHU e THOMAS, 2009).

Os compostos com a fórmula geral A_2BO_4 têm geralmente a estrutura K_2NiF_4 tetragonal quando o raio do cátion A está entre 1,0 e 1,9 Å e o raio do cátion B entre 0,5 e 1,2 Å. O cátion A é coordenado por nove oxigênios e o cátion B, assim como na estrutura ABO_3 , é rodeado por seis oxigênios em coordenação octaédrica, a estrutura K_2NiF_4 está apresentada na Figura 7 (LONGO e RACCAH, 1973).

Contudo, não é permitido que quaisquer cátions metálicos sejam substituídos nos sítios A e B, existe uma relação que deve ser obedecida para que ocorra a formação da perovskita. Essa relação é definida como fator de tolerância de GOLDSCHMIDT t , esse fator é tido como uma medida do desvio da idealidade da estrutura cúbica ABO_3 , de acordo com a Equação 6.

Figura 7 – Estrutura K_2NiF_4 tetragonal.



Fonte: LONGO e RACCAH, 1973.

O fator de tolerância de GOLDSCHMIDT leva em consideração as distâncias interatômicas A-O e B-O, estabelecidas como $(r_A + r_O) = a/\sqrt{2}$ e $(r_B + r_O) = a/2$, no qual a corresponde ao parâmetro de célula unitária cúbica; r_A , r_B e r_O correspondem aos raios iônicos de A, B e do oxigênio, respectivamente, sendo que $r_A > 0,090$ nm e $r_B > 0,051$ nm. Na estrutura ideal, considera-se que os átomos se encontram tão próximos que se tocam. (ZHU e THOMAS, 2009; TANAKA e MISONO, 2001).

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (6)$$

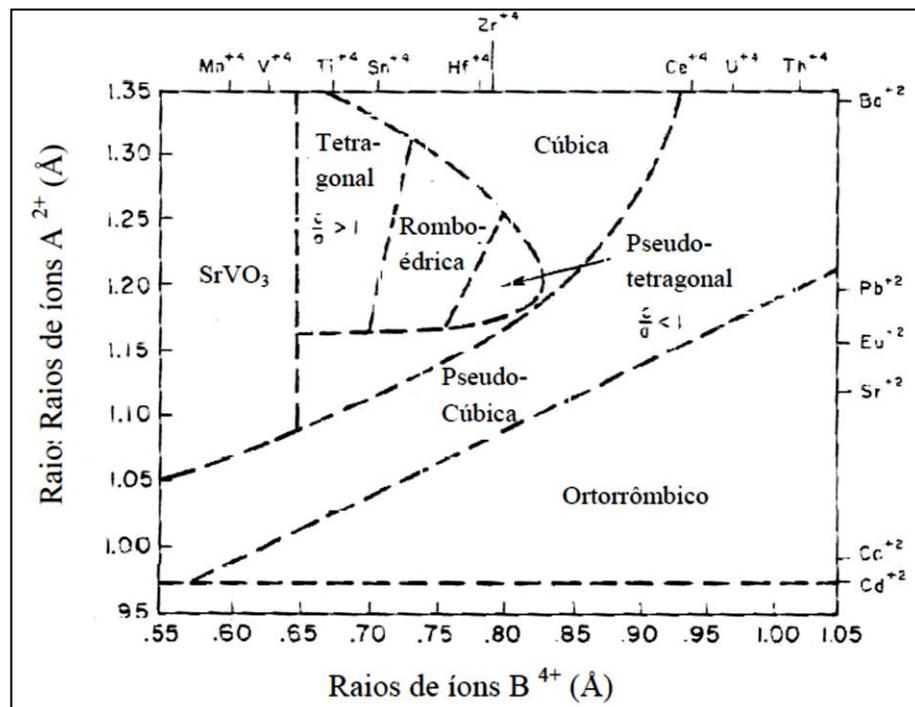
Quando a perovskita apresenta uma estrutura cúbica ideal, o fator t equivale a 1. No entanto, somente em alguns casos, sob elevadas temperaturas, certos materiais exibem valores bem próximos de 1. Geralmente, ocorrem distorções que conduzem a valores de t entre 0,75 e 1,0, mas a estrutura ainda é estável. Porém, não se considera mais como do tipo perovskita se o fator de tolerância não estiver contido nesse intervalo (TANAKA e MISONO, 2001).

Para que ocorra a formação da estrutura perovskita existe outra condição além da relação entre os raios iônicos de A e B já mencionada anteriormente, ou seja, a eletroneutralidade. A

soma das cargas dos cátions deve ser igual à soma das cargas dos ânions oxigênio (PEÑA e FIERRO, 2001). Sendo assim, na formulação $A^x B^y O_3$, x e y podem admitir valores inteiros variados, contanto que a soma $x + y$ seja igual a 6. Perovskitas do tipo $A^{1+} B^{5+} O_3$, $A^{2+} B^{4+} O_3$ e $A^{3+} B^{3+} O_3$ podem ser formadas desde que as relações geométricas sejam obedecidas.

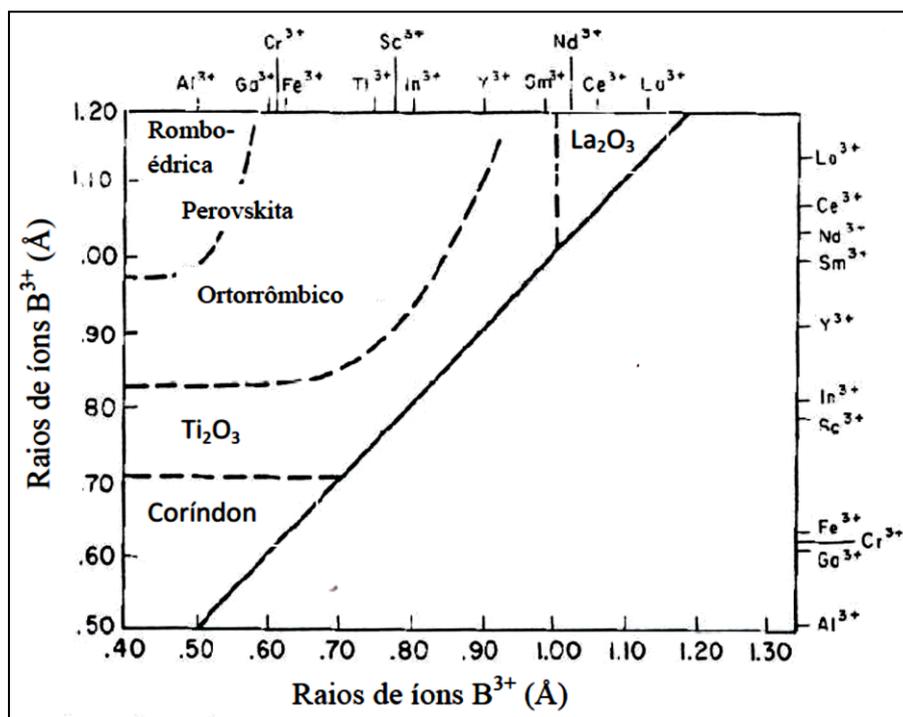
As Figuras 8 e 9 apresentam a classificação de estruturas perovskitas do tipo $A^{2+} B^{4+} O_3$ e $A^{3+} B^{3+} O_3$ em função dos raios iônicos (GALASSO, 1990). Regiões prováveis para a formação de estruturas do tipo perovskitas ideais e distorcidas podem ser identificadas ao analisar os diagramas apresentados nas figuras. Na Figura 8 é possível observar que à medida que o tamanho do raio iônico de A aumenta há um aumento da região de ocorrência da estrutura ortorrômbica. Na Figura 9, os materiais da região superior esquerda formam estruturas do tipo perovskita com fases romboédrica ou ortorrômbica e nas regiões onde os íons A e B são pequenos, estruturas do tipo coríndon ou ilmenita são formadas. Já quando os íons são grandes, os compostos têm estrutura semelhante à do óxido La_2O_3 .

Figura 8 – Classificação de compostos do tipo perovskitas com formulação $A^{2+} B^{4+} O_3$.



Fonte: GALASSO, 1990.

Figura 9 – Classificação de compostos do tipo perovskitas com formulação $A^{3+}B^{3+}O_3$.



Fonte: GALASSO, 1990.

A vasta diversidade de propriedades que as perovskitas exibem é derivada do fato de que cerca de 90% dos elementos metálicos naturais da tabela periódica são conhecidos por serem estáveis na estrutura do óxido do tipo perovskita e também pela possibilidade de se sintetizar óxidos mistos do tipo perovskita multicomponentes por meio de substituições parciais de cátions nos sítios A e B, dando origem a compostos com formulação $A'_{(1-x)}A_xB'_{(1-y)}B_yO_3$ ou $A'_{(2-x)}A_xB'_{(1-y)}B_yO_4$ (sendo A' e B' o elemento substituído) (PEÑA e FIERRO, 2001; PORTA *et al.*, 1999).

É possível que o metal substituído tenha um estado de oxidação diferente. Neste caso, a substituição pode provocar modificações nas propriedades catalíticas, como o aumento do estado de oxidação do cátion não substituído ou ainda pode levar à formação de defeitos estruturais, que podem ser vacâncias catiônicas ou aniônicas. As propriedades estruturais e físico-químicas do material são modificadas em menor ou maior escala em função da natureza e substituições de cátions nos sítios A e/ou B da rede cristalina das estruturas do tipo perovskitas (PENA e FIERRO, 2001; TANAKA e MISONO, 2001; PORTA *et al.*, 1999).

Dependendo da aplicação, os cátions A e B desempenham papéis diferentes na estrutura do óxido misto do tipo perovskita. Para aplicação em catálise, tem sido relatado que o cátion A é cataliticamente inativo, conferindo resistências térmica e mecânica ao material. A substituição

deste cátion, portanto, apenas afeta o estado de oxidação dos cátions do sítio B e/ou cria oxigênio não-estequiométrico (ZHU e THOMAS, 2009; ATTFIELD, 2002).

Já os cátions utilizados como sítios B são cataliticamente ativos. Esta atividade catalítica está relacionada ao estado eletrônico dos elétrons dos orbitais *d* destes cátions e pela energia da ligação B-O. Na estrutura da perovskita, a distância entre dois sítios B é grande e a sobreposição entre os orbitais dos íons é muito pequena, por este motivo a interação é gerada por meio do oxigênio intermediário. Os orbitais *d* dos cátions B estão situados entre os orbitais *2p* do oxigênio e *s* e *p* mais externo do próprio cátion, em uma região intermediária de alta energia. Nesse contexto, é formada uma lacuna de energia fazendo com que os orbitais *d* dos cátions B sejam responsáveis pelas propriedades de transporte eletrônico na estrutura (HOWARD e STOKES, 2004).

Assim, como comentado anteriormente, o cátion A está relacionado à resistência térmica e estrutural do catalisador, enquanto o cátion B é o responsável pela atividade catalítica. Entretanto, é preciso lembrar que a substituição parcial do cátion A também pode afetar fortemente a atividade catalítica de B uma vez que a substituição parcial pode provocar a estabilização de estados de oxidação não usuais do metal, alterando assim as propriedades redox gerais da fase perovskita, assim como originar defeitos na estrutura que podem influenciar na atividade do material (FERRI *et al.*, 1998, KUMAR *et al.*, 2011).

Um exemplo onde a substituição parcial do cátion no sítio A pode levar a estabilização de um estado de oxidação incomum do cátion B é a substituição parcial de lantânio por estrôncio em perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, que possibilita a estabilização do íon Co^{4+} . A formação do íon Co^{4+} promove a liberação de oxigênio da rede e a geração de vacâncias como apresentado na reação a seguir (TANAKA e MISONO, 2001).



Estudos envolvendo óxidos mistos do tipo perovskita $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ indicaram que a formação de vacâncias de oxigênio está associada com o mecanismo de compensação de carga devido a substituição heterovalente do La por Sr. A compensação de carga ou é realizada por um aumento do estado de oxidação do cobre ou pela formação de vacâncias de oxigênio. Foi demonstrado que a formação de vacâncias de oxigênio ocorre para valores de *x* entre 0,15 e 0,3 e sua concentração depende da quantidade de La substituída e das condições de preparo, tais como temperatura e pressão de oxigênio (ALYOSHIN *et al.*, 2010).

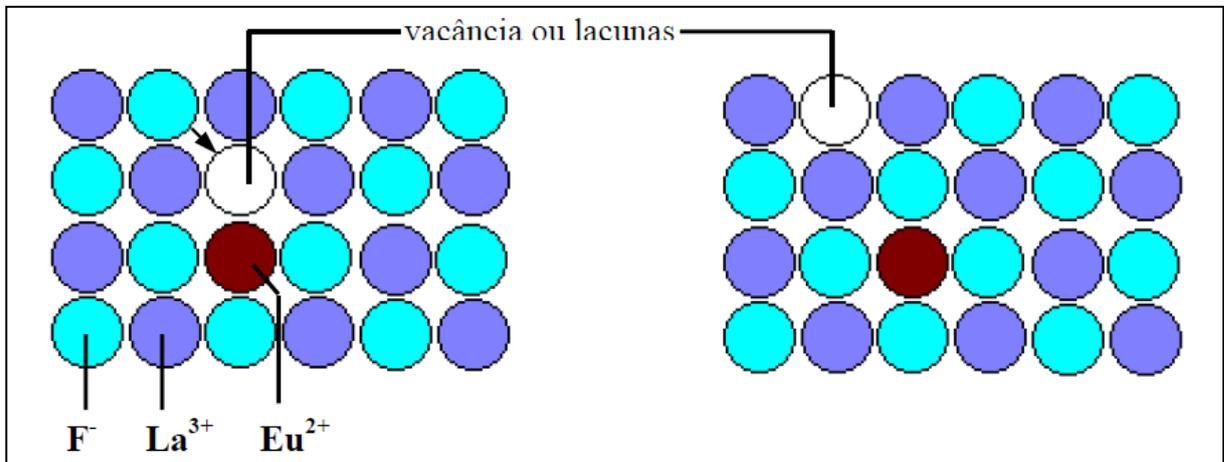
Quando a substituição ocorre entre cátions isovalentes, como estes apresentam estados de oxidação iguais, mas os raios iônicos são diferentes, as substituições produzem tensões mecânicas no interior da rede cristalina. Já a inserção de um cátion heterovalente na rede não produz apenas tensões mecânicas, mas também leva à formação de defeitos devido à diferença de carga. Além da substituição parcial com cátions heterovalentes, uma redução parcial do cátion de metal de transição também leva à formação de vacâncias de oxigênio (TEJUCA e FIERRO, 1993; KUZNETSOVA *et al.* 2005; GIRDAUSKAITE *et al.*, 2008).

O efeito da substituição de cátions do sítio B é mais complexo do que a de cátions do sítio A, uma vez que, o cátion do sítio B local não só exhibe um estado de oxidação variável, mas também é um componente do sítio ativo. Por exemplo, no caso da estrutura $AB_{1-x}B'_xO_3$, o par redox pode ser $B^{n+}/B^{(n-1)+}$ e/ou $B'^{n+}/B'^{(n-1)+}$, e é difícil saber, já que não há nenhuma evidência direta para diferenciar qual par desempenha a função de dominante. Atualmente, a especificação do par redox é feita apenas empiricamente, isto é, se uma alta atividade é obtida em uma quantidade elevada do cátion B' (ou seja, $x > 0,5$), conclui-se que o par $B'^{n+}/B'^{(n-1)+}$, desempenha o papel de dominante na reação catalítica. Caso contrário, o par $B^{n+}/B^{(n-1)+}$ predomina na reação (ZHU e THOMAS, 2009).

Naturalmente, o processo será muito simplificado se o cátion B' só existir em um estado de oxidação permanente (por exemplo, Mg^{2+} , Al^{3+}). Nesta situação, $B^{n+}/B^{(n-1)+}$ é o único par redox e o papel do cátion B' é apenas para ajustar o estado de oxidação do cátion B e/ou a quantidade de oxigênio não-estequiométrico. Apesar disso, o desempenho catalítico da amostra com substituição parcial no sítio B não tem relação com o estado de oxidação do cátion B' ser variável ou não. Às vezes, o cátion B' com um estado de oxidação permanente leva à alta atividade, outras vezes, pode não provocar mudanças significativas na atividade do catalisador (ZHU e THOMAS, 2009).

Os óxidos do tipo perovskita podem se tornar óxidos não estequiométricos. Esta característica muito frequente afasta a perovskita da estrutura ideal, porém não as torna menos importantes para a catálise. Os defeitos podem influenciar positivamente na atividade catalítica do material, dependendo da função em que será empregado, como por exemplo, as reações de oxirredução. As vacâncias de oxigênio ocorrem mais frequentemente (PEÑA e FIERRO, 2001). Uma representação de estruturas com uma vacância de oxigênio é ilustrada na Figura 10.

Figura 11 – Migração do íon F^- através da estrutura do LaF_3 dopado com EuF_2 . Devido à diferença de cargas entre Eu^{2+} e La^{3+} , existe uma lacuna/vacância de ânion. Um íon F^- vizinho pode migrar para uma lacuna e formar uma nova.



Fonte: Adaptado de HARRIS, 1999.

A substituição de cátions muda a estequiometria oxigênio/metal e/ou os sítios A/B. Além disso, a forma com que as vacâncias são distribuídas dentro da rede cristalina das perovskitas está relacionada com a concentração das mesmas, sendo essa distribuição aleatória e função da concentração (GIRDAUSKAITE *et al.*, 2008).

A mobilidade de oxigênio dentro da estrutura é afetada pela ocorrência de vacâncias ou defeitos na rede cristalina. Quanto maior a quantidade de vacâncias, maior a mobilidade de oxigênio. Esta propriedade influencia a atividade do catalisador, dependendo do caso, as vacâncias podem favorecer ou não a adsorção de reagentes em fase gasosa (FERRI *et al.*, 1998).

Assim, uma maior concentração de vacâncias leva a uma maior mobilidade de oxigênio, isto é, uma grande quantidade de defeitos possibilita uma elevação na taxa de transporte de íons oxigênio através das vacâncias aniônicas dentro da rede cristalina. Porém, se esta concentração for muito alta pode provocar uma diminuição da estabilidade química do óxido, podendo ocorrer a formação de aglomerados ou até mesmo a formação de novas fases, alterando a composição do sólido (ULLMANN e TROFIMENKO, 2001).

Trabalhos anteriores relatam que, em perovskitas, ao substituir o lantanídeo do sítio A por metais alcalinos terrosos ocorre um aumento do transporte de oxigênio e o óxido se torna do tipo acceptor de cargas. O aumento no raio iônico de A' ($Ba > Sr > Ca$) e diminuição na estabilidade termodinâmica dos óxidos de metal B ($Mn > Fe > Co$) levam a um aumento no transporte de íon oxigênio devido a uma diminuição no comprimento da ligação dos íons oxigênio, aumento nos parâmetros de rede e concentrações de vacância. Levando em

consideração este efeito, estudos têm reportado que quando os teores de Sr e Co na estrutura são aumentados ocorre uma elevação da velocidade de transporte eletrônico e iônico. Um dos mais altos níveis de transporte de oxigênio pertence ao óxido SrCoO_{3-x} , no entanto, esta estrutura não é simples de ser obtida, uma vez que é necessária temperatura superior a 1200 K para que a fase cúbica seja formada (CALLE *et al.*, 2008).

Dessa forma, as substituições parciais são ferramentas extremamente úteis para obtenção de diferentes materiais ativos, estáveis e seletivos para aplicações diversas, como o tratamento do gás de exaustão dos automóveis.

1.3.1 Métodos de preparo de óxidos mistos do tipo perovskita

As propriedades dos óxidos com estrutura do tipo perovskita são intimamente dependentes do método de preparo. Textura, estado de oxidação dos cátions e estequiometria da estrutura são algumas das propriedades que são afetadas pela metodologia de preparo. Os catalisadores mássicos do tipo perovskitas podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese, realizados por meio de reações em estado sólido ou por via úmida. Dentre os métodos de síntese por via úmida destacam-se o método sol-gel, que inclui o método Pechini e a coprecipitação (TONIOLO, 2010; TANABE, 2006).

1.3.1.1 Reações em estado sólido

O crescente interesse em desenvolver novos materiais com propriedades de interesse à catálise estimulou o desenvolvimento de várias técnicas de síntese em química do estado sólido. O desenvolvimento de uma nova rota sintética pode tornar o processo de síntese viável e/ou ajudar a manipular as propriedades de um material para uma aplicação específica. Um dos métodos mais básicos e mais utilizados em sínteses que utilizam a química do estado sólido é o método de reação em estado sólido. É amplamente empregado devido ao seu baixo custo (EL SHINAWI, 2010).

Neste método, precursores sólidos dos diferentes constituintes são misturados para se obter o produto desejado. São utilizados como reagentes de partida óxidos metálicos,

carbonatos ou ainda outros sais adequados. Os reagentes iniciais são misturados e moídos em um moinho para reduzir o tamanho de suas partículas, a fim de aumentar as áreas superficiais, e promover o contato entre eles. A mistura é então calcinada para permitir a interdifusão dos cátions. Uma temperatura alta, portanto, é necessária para superar as taxas de difusão lenta dos materiais sólidos. A técnica é simples, porém uma temperatura muito elevada pode ser necessária para se alcançar a reação completa, o que muitas vezes resulta em produtos policristalinos brutos de caráter multifásico com grande distribuição de tamanho de partículas e perda de estequiometria devido à volatilização dos reagentes em temperaturas elevadas. Por este motivo, a reprodutibilidade do método é dificultada (EL SHINAWI, 2010; TANABE, 2006).

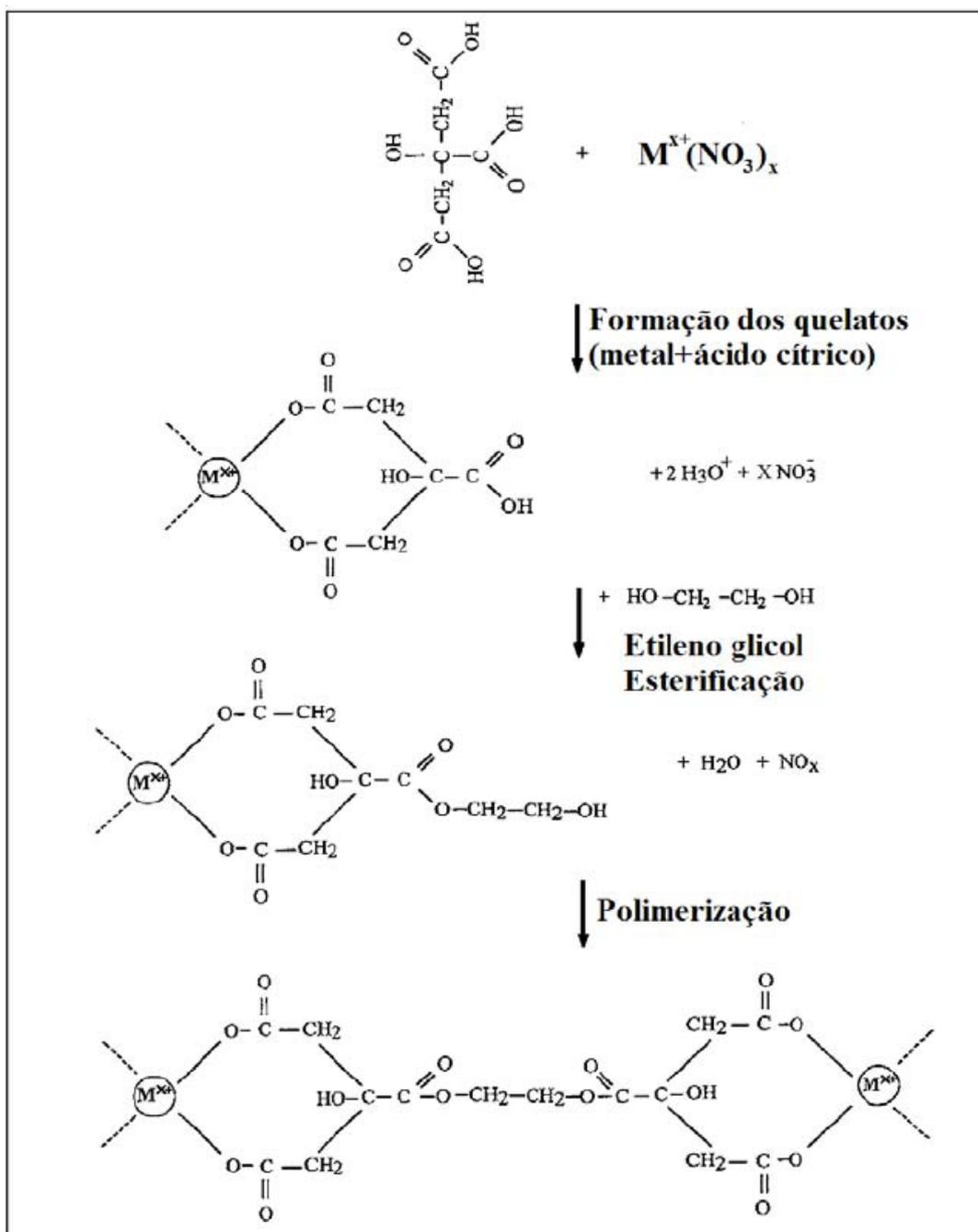
1.3.1.2 Método Sol-Gel

O método sol-gel é um dos processos mais conhecidos para síntese de pós, filmes, fibras, monolitos e outros materiais utilizados em engenharia. A mistura de precursores na fase líquida permite que os íons sejam colocados em contato em escala atômica, o que reduz os problemas de falta de homogeneidade e de taxas de difusão lentas associadas à mistura de precursores sólidos. Esta técnica envolve a formação de uma rede inorgânica e/ou orgânica por meio de uma reação química em solução, geralmente sob baixa temperatura, seguida pela transição da solução para um sol coloidal e para um gel multifásico, posteriormente secos e calcinados para se obter o produto final. Ao utilizar este método, se reduz a temperatura de sinterização, produzindo materiais formados por partículas de pequena dimensão. O método sol-gel tem sido amplamente utilizado na síntese de óxidos com características específicas (EL SHINAWI, 2010; TONIOLO, 2010).

A microestrutura dos óxidos afeta consideravelmente o seu desempenho em aplicações como dispositivos eletroquímicos e de catálise (por exemplo, baterias, sensores). A redução do tamanho de partículas (aumento da área superficial), geralmente resulta em melhores propriedades mecânicas, elétricas e catalíticas (ZHANG *et al.*, 2005; ZHANG e CHEN, 2005). Existem muitos métodos desenvolvidos para a produção de materiais constituídos por partículas de pequenas dimensões, e alguns deles são complicados e com composição seletiva ou sensível. A técnica sol-gel é classificada de acordo com o precursor utilizado. O método que se baseia no uso de sais metálicos como precursores, ácido cítrico como quelante e etileno glicol como

agente de poliesterificação é denominado “rota do complexo polimerizável” (RCP) (TONIOLO, 2010, LIN *et al.*, 2007). O processo está esquematicamente representado na Figura 12.

Figura 12 – Reações químicas envolvidas na rota do complexo polimerizável, empregada para síntese de óxidos mistos do tipo perovskita.



Fonte: Adaptado de QUINELATO *et al.*, 2001.

Esta metodologia é também conhecida como uma variação do método Pechini e tem sido muito utilizada para preparar óxidos metálicos multicomponentes com elevada homogeneidade (TONIOLO, 2010, LIN *et al.*, 2007).

Resumidamente, a RCP associa um processo de formação de complexos metálicos e uma polimerização de compostos orgânicos *in situ*. Frequentemente, um ácido α -hidróxi-carboxílico (por exemplo, ácido cítrico) é utilizado na formação de quelatos com os cátions metálicos provenientes do sal precursor. Esses quelatos, em presença de um poli-hidróxi-álcool, como o etileno glicol, reagem com o álcool formando como produtos ésteres e água. Ao aquecer a mistura, ocorre uma poliesterificação na solução líquida gerando uma solução coloidal homogênea (sol), na qual a matriz polimérica orgânica contém os íons uniformemente distribuídos. Ao longo do aquecimento, uma resina intermediária é formada com a remoção do solvente. Finalmente é realizada uma calcinação para a remoção das substâncias orgânicas e formação da estrutura óxido (TONIOLO, 2010; QUINELATO *et al.*, 2001).

1.3.1.3 Coprecipitação

Coprecipitação e precipitação de componentes individuais são os métodos mais utilizados na síntese de vários catalisadores presentes em processos industriais. A coprecipitação é baseada na preparação de soluções homogêneas contendo os cátions desejados e na precipitação simultânea e estequiométrica desses cátions em solução, na forma de hidróxidos, oxalatos, carbonatos, etc. Óxidos mistos são obtidos quando ocorre a precipitação de um sistema multicomponente. A principal diferença em relação ao método sol-gel é que na coprecipitação ocorre uma separação clara de fases (LIU *et al.*, 2002).

A coprecipitação requer um controle preciso das condições de síntese. A área superficial da partícula resultante é determinada durante o processo de precipitação por aglomeração das partículas primárias e secundárias. O tamanho de partículas, a forma, a estrutura porosa e outras características das partículas resultantes também são determinadas nesta etapa e é por isso que a realização do processo de coprecipitação deve ser precisa. As condições de processo como a temperatura, taxa de alimentação, o valor de pH, mistura e agitação afetam fortemente as propriedades do material (ERTL *et al.*, 1997).

A precipitação de um sólido cristalino divide-se em três passos: supersaturação, nucleação e crescimento. Quando sistemas de componentes múltiplos como óxidos mistos do

tipo perovskita são sintetizadas por coprecipitação, é muito importante trabalhar em níveis elevados de supersaturação para que todos os componentes possam precipitar e nuclear ao mesmo tempo, evitando que gradientes indesejáveis estejam presentes no material resultante. A supersaturação é alcançada através de transformações físicas (variação de temperatura ou evaporação do solvente) ou de processos químicos (adição de agentes precipitantes) (ERTL *et al.*, 1997).

Se a coprecipitação for realizada em presença de íons que podem ser ocluídos, repetidas etapas de lavagem são necessárias. Se esta etapa não for bem executada, os íons podem afetar o desempenho do catalisador final. O precipitado gerado deve ser filtrado, lavado e calcinado (ERTL *et al.*, 1997; TANABE, 2006).

1.3.2 Óxido misto do tipo perovskita como catalisador

Nas últimas três décadas, pesquisas têm mostrado que os óxidos do tipo perovskita são ativos para diversas reações. A catálise ambiental em especial é uma área onde os óxidos mistos do tipo perovskita têm apresentado bom desempenho, como por exemplo, em reações de combustão catalítica de hidrocarbonetos, tratamento dos gases de exaustão, redução seletiva de óxido nítrico com propeno, oxidação de CO e hidrocarboneto e na redução de NO com CO para produzir CO₂ e N₂ (LEE *et al.*, 2001; GUILHAUME *et al.*, 1996; CIMINO *et al.*, 2003; DAÍ *et al.*, 2004). No Brasil, o número de trabalhos que utilizam óxidos mistos do tipo perovskita em catálise ambiental vem crescendo ao longo dos anos.

Muitos catalisadores têm sido testados para o tratamento dos gases de exaustão automotivos, dentre eles os óxidos mistos do tipo perovskita que foram consideradas ativas para esta finalidade. Seu bom desempenho está relacionado à alta estabilidade térmica, podendo resistir até temperaturas superiores a 1000 °C e principalmente ao fato de que uma grande quantidade de íons metálicos pode ser incorporada à sua estrutura, permitindo que diversas espécies destes óxidos sejam estudadas como catalisadores (PETER, 1998). Exemplos de íons utilizados como sítios A e B de óxidos mistos do tipo perovskita estão listados na Tabela abaixo (TEJUCA *et al.*, 1989).

Tabela 1 – Exemplos de cátions A e B dos óxidos mistos do tipo perovskita utilizados em catálise.

Sítio A (Dodecaédrico)	Sítio B (Octaédrico)
Na ⁺	Li ²⁺
Nd ³⁺	Rh ³⁺
K ⁺	Cu ²⁺
Bi ³⁺	Ti ⁴⁺
Rb ⁺	Mg ²⁺
Ce ⁴⁺	Mn ⁴⁺
Ag ⁺	Ti ³⁺
Th ⁴⁺	Ru ⁴⁺
Ca ²⁺	Ni ³⁺
Sr ²⁺	Pt ⁴⁺
Ba ²⁺	Cr ³⁺
Pb ²⁺	Nb ⁵⁺
La ³⁺	Mn ³⁺
Pr ³⁺	Ta ⁵⁺
	Fe ³⁺
	W ⁶⁺
	Co ³⁺
	Mo ⁶⁺

Fonte: TEJUCA *et al.*, 1989.

Diante das diversas características dos óxidos do tipo perovskita, é importante destacar algumas propriedades relevantes na área de catálise e que ajudarão a compreender os processos desenvolvidos ao longo desta tese. Estas propriedades serão discutidas a seguir.

Em catálise heterogênea, a etapa de adsorção é fundamental para que uma reação ocorra. Dessa forma, a capacidade de adsorção dos materiais é uma propriedade de grande importância nessa área da catálise. Esta propriedade vem sendo estudada em óxidos do tipo perovskitas, principalmente em termos de adsorção de oxigênio, uma vez que esses sólidos são utilizados como catalisadores de oxidação-redução. Estudos mostraram que em um primeiro momento a adsorção do oxigênio molecular ocorre por um processo rápido, seguido por uma cinética de adsorção ativada muito mais lenta, a qual está relacionada à formação de espécies O²⁻. Sendo assim, torna-se necessário entender os fenômenos que ocorrem durante o processo de adsorção,

já que o mesmo influencia diretamente a atividade catalítica dos óxidos mistos do tipo perovskita nas reações de oxidação-redução (AU *et al.*, 1998).

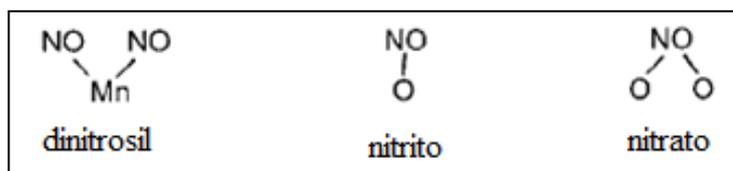
Como as reações catalíticas são fenômenos proeminentemente superficiais, características como a composição superficial e a capacidade de adsorção das espécies químicas na superfície do catalisador precisam ser estudadas. É necessário estudar as características de superfície, a natureza e a exposição dos cátions ativos e os cátions dos sítios B, considerados responsáveis pela atividade catalítica do material.

Zhang *et al.* (2013) estudaram a adsorção de $\text{NO} + \text{O}_2$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$ em óxidos mistos do tipo perovskita LaBO_3 ou La_2BO_4 , com diferentes cátions metálicos no sítio B, para reação de redução catalítica seletiva do NO com NH_3 . Os autores verificaram que as espécies de NO_x formadas sobre as perovskitas LaFeO_3 , LaCoO_3 e LaMnO_3 incluíam nitrosil e nitrito-nitrato depois da adsorção de NO . Estudos anteriores indicaram que a estabilidade térmica das espécies de NO_x seguiram a ordem: nitrosil (N^{2+}) < nitrito (N^{3+}) < nitrato (N^{5+}) (ISUPOVA *et al.*, 2000; ZHANG *et al.*, 2006).

Sendo assim, os picos de dessorção de NO a mais baixa temperatura ($< 200\text{ }^\circ\text{C}$) para todas os óxidos mistos do tipo perovskita foram atribuídos às espécies nitrosil e algumas espécies nitrito com menor estabilidade. Embora, a quantidade de espécies de NO_x adsorvidas no catalisador La_2CuO_4 fosse a maior, os sinais de NO_x somente foram observados acima de $250\text{ }^\circ\text{C}$, o que implicou que as espécies formadas sobre o óxido do tipo perovskita à base de Cu são espécies nitrato altamente estáveis. Os autores observaram uma mais alta conversão de NO sobre o catalisador LaMnO_3 do que sobre La_2CuO_4 a baixas temperaturas. Por conseguinte, concluíram que as espécies ativas nitrosil e nitritos são as principais espécies NO_x que participaram da reação na região de baixa temperatura (ZHANG *et al.*, 2013).

Segundo Peña e Fierro (2001), a molécula de NO pode interagir através dos íons Mn^{3+} (dinitrosil) ou através de íons O_2 (nitrito e nitrato), como ilustrado na Figura 13.

Figura 13 – Espécies dinitrosil, nitrito e nitrato.



Fonte: Adaptado de PEÑA e FIERRO, 2001.

Outra propriedade que merece destaque na catálise heterogênea é a capacidade *redox*. As etapas da reação heterogênea ocorrem na superfície, ou quando há uma colisão entre as

moléculas reagentes em fase gasosa com as espécies adsorvidas ou mesmo entre as espécies adsorvidas. Contudo, estudos têm mostrado que principalmente quando os catalisadores são óxidos, muitas vezes as espécies *bulk* do catalisador também participam da reação, fornecendo espécies oxigênio da rede (ZHU *et al.*, 2005; ZHU *et al.*, 2009).

A reação catalítica redox pode ser dividida em duas etapas: oxidação e redução. Isto significa que o catalisador deve ter a capacidade para realizar ambas as etapas, redução e oxidação, ou pelo menos outro reagente ou assistente (por exemplo, um agente redutor) tem de estar presente para que o catalisador complete o ciclo redox. Sendo assim, a capacidade redox do catalisador deve ser um parâmetro crucial para alcançar uma alta atividade em uma dada reação catalítica (ZHU *et al.*, 2005; ZHAN *et al.*, 2007).

Óxidos mistos do tipo perovskita podem ser reversivelmente reduzidos e oxidados. Este processo é viável sob temperaturas onde não há expressiva sinterização das fases, caso contrário, a sinterização provoca um aumento significativo no tamanho dos cristalitos que pode impedir que o ciclo redox ocorra (PEÑA e FIERRO, 2001).

Dois métodos podem ser utilizados para caracterizar as propriedades oxirredutoras de um catalisador. Um deles é a medição direta por voltametria cíclica (VC), que fornece a simetria de potenciais redox (que representa a capacidade redox) e a área do pico redox (que representa a quantidade de sítios ativos). Os parâmetros eletroquímicos de vários catalisadores foram medidos utilizando-se o método VC e comparados com a atividade para a decomposição de NO e redução do NO pelo CO. Os resultados mostraram que a atividade para a redução do NO pelo CO depende principalmente da área redox do catalisador, enquanto que para a decomposição do NO, a simetria dos potenciais redox é de maior importância (ZHU *et al.*, 2005).

Outro método para a medição das propriedades oxirredutoras de um catalisador é a redução à temperatura programada de hidrogênio (RTP-H₂). A técnica de RTP-H₂ é uma medida eficaz para caracterizar a capacidade redox dos catalisadores sólidos em catálise heterogênea (ZHU e THOMAS, 2009). Resultados de RTP-H₂ para o óxido misto do tipo perovskita La₂CuO₄ mostraram que a redução do cobre ocorre em duas etapas, com um pico característico da redução do Cu²⁺ a Cu¹⁺ a 380 °C, e um pico na região de 540 °C, relativo à redução do Cu¹⁺ a Cu⁰. Verificou-se também que o número de mols de H₂ para reduzir o catalisador La₂CuO₄, obtido experimentalmente, foi bem próximo ao número teórico. A pequena diferença observada foi atribuída à possível deficiência de oxigênio causada pela presença de cobre em mais de um estado de oxidação, onde uma pequena porcentagem encontra-se como Cu¹⁺. Por este motivo, muitos autores utilizam a formulação La₂CuO_{4-δ} para o catalisador La₂CuO₄ (MIZUNO *et al.*, 1989; TANABE, 2006).

Outro aspecto importante é a dispersão metálica. Foi relatado por meio de estudos comparativos da estabilidade de perovskitas ABO_3 em atmosfera redutora que após serem submetidas a tratamentos de redução ou ciclos redox, o metal do sítio B pode se tornar disperso sobre a matriz óxida AO_x . Como a obtenção de metais dispersos é desejável em catálise heterogênea, um método de síntese promissor, levando a catalisadores com elevada atividade pode ser obtido se forem utilizados processos de redução ou oxidação-redução sob condições controladas (ECHCHAHED *et al.*, 2006; TIEN-THAO *et al.*, 2006).

TIEN-THAO *et al.* (2006) estudaram perovskitas $LaCoO_3$ dopadas com Cu, $LaCo_{1-y}Cu_yO_3$. Foi verificado que para esta perovskita, a substituição parcial influencia a estabilidade e as propriedades redox, visto que a redutibilidade se torna maior que na perovskita original. Os estudos mostraram também que a substituição provoca uma melhoria na dispersão metálica do cobalto e evita a sinterização do cobre devido a uma forte interação Co-Cu.

Tendo em vista todas as propriedades apresentadas até agora, fica claro que os óxidos mistos do tipo perovskita apresentam vantagens quando comparados aos óxidos mais simples, uma vez que a capacidade de acomodar diversos íons com valências diferentes leva a uma alta mobilidade de oxigênio e alta condutividade eletrônica. Estes óxidos também apresentam melhor estabilidade térmica que os óxidos simples de metais de transição.

Além dos defeitos estruturais caracterizados por sítios vagos da rede, as vacâncias, podem ocorrer também defeitos onde um sítio que teoricamente seria desocupado, é ocupado por um íon, os chamados íons intersticiais. Esses íons podem ser impurezas ou dopantes, estes últimos podem apresentar cargas diferentes daquelas pertencentes aos íons da rede que balanceiam a estequiometria global. Seja pela presença de íons com cargas distintas ou em decorrência da transição de elétrons de níveis de energia normalmente preenchidos (frequentemente a banda de valência) para níveis vazios, estes defeitos são usualmente chamados de buracos eletrônicos quando o efeito eletrônico resulta na ausência de elétron (GELLINGS e BOUWMEESTER, 2000).

Toda importância da discussão acerca dos defeitos estruturais decorre do fato de que os mesmos estão diretamente relacionados à atividade catalítica, já que se espera que eles exerçam funções no mecanismo da reação. Vale ressaltar que os defeitos citados até o momento não estão presentes apenas no *bulk* do catalisador, mas também na superfície do material. Como as concentrações de elétrons e defeitos na superfície são diferentes do *bulk*, suas energias conseqüentemente também são diferentes (TONIOLO, 2010).

A existência de vacâncias aniônicas no interior e na superfície do sólido que resulta na alta mobilidade de oxigênio intra-estrutural e interfacial, justifica o bom desempenho dos

óxidos mistos do tipo perovskita em reações de oxidação-redução. Por esta razão, embora os métodos convencionais de síntese de óxidos mistos do tipo perovskita produzam sólidos com áreas específicas baixas quando comparadas aos materiais suportados geralmente utilizados, estas apresentam bom desempenho frente a estes materiais.

No intuito de corroborar o efeito causado pela substituição parcial de íons com cargas diferentes na geração de defeitos estruturais, ZUEV *et al.* (2007) realizaram um estudo de modelagem quantitativa dos defeitos, vacâncias catiônicas, aniônicas e buracos eletrônicos, de perovskitas $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$. Os resultados mostraram que a substituição parcial do Co^{3+} por Cu^{2+} provoca um aumento significativo de vacâncias de oxigênio na estrutura da perovskita. Segundo os autores, este efeito é explicado pelo fato de que o cobre é mais eletronegativo que o cobalto e se torna um aceptor de elétrons quando é inserido na estrutura. Como consequência são formadas vacâncias de oxigênio ou buracos eletrônicos que atuam como uma carga positiva para compensar a carga negativa criada na estrutura pela substituição parcial dos íons.

1.3.3 Óxido misto do tipo perovskita e a reação de redução do NO pelo CO

No início da década de 70, a utilização de óxidos mistos do tipo perovskita como catalisadores para reação de redução do NO pelo CO já era alvo de interesse da área científica. Meadowcraft (1970) investigou o desempenho de perovskitas do tipo LaCoO_3 e LaMnO_3 em catálise automotiva. Os resultados foram comparáveis aos materiais contendo metais nobres na conversão dos poluentes CO e NO_x . Os bons resultados despertaram o interesse dos pesquisadores da área que até cogitaram a possibilidade de substituir os materiais baseados em metais nobres por esse novo sistema catalítico. Porém, estudos posteriores mostraram que as perovskitas eram sensíveis às espécies de enxofre, como SO_2 , o que resultou no desinteresse em relação à continuidade das pesquisas envolvendo perovskitas para tal aplicação.

Estudos mais detalhados demonstraram que a atividade catalítica das perovskitas na reação de redução do NO pelo CO, está relacionada à reatividade de diferentes espécies de oxigênio, à estequiometria e às diferentes fases geradas nestes processos. Na reação de oxidação do CO ou redução do NO, por exemplo, é possível correlacionar a atividade catalítica com o estado de oxidação do metal de transição no sítio B ou defeitos na superfície (SHU e KALIAGUINE, 1998).

Informações da literatura indicam que o mecanismo da reação de redução de NO pelo CO ocorre da seguinte forma: o NO é adsorvido, se dissocia em uma vacância de oxigênio e finalmente os átomos de nitrogênio adsorvidos se recombinam e desorvem como N₂. O CO atua como agente redutor reagindo com o oxigênio retido nas vacâncias, regenerando a superfície ativa do catalisador e sendo eliminado na forma de CO₂. Em alguns casos, a superfície do catalisador apresenta uma taxa de redução maior do que a esperada, possivelmente devido a uma competição entre NO e CO pela adsorção nos sítios ativos da superfície (MIZUNO *et al.*, 1989; PETER *et al.*, 1998; PETER *et al.*, 2004).

Peter *et al.* (2004) estudaram óxidos mistos do tipo perovskita A₂CuO₄, onde se manteve o cobre como metal de transição do sítio B e se variou o cátion do sítio A, sendo A = Pr, Nd ou La. A síntese foi realizada via método de evaporação/decomposição e calcinação a 1000 °C durante 3h. Os catalisadores obtidos apresentaram alto grau de pureza, porém com baixa área específica, em torno de 0,5 m²g⁻¹. Os óxidos mistos do tipo perovskita foram avaliados antes e após as reações de redução de NO pelo CO. Os resultados da avaliação catalítica mostraram uma conversão de 50 a 80% no intervalo de temperatura entre 300 °C e 650 °C, e o catalisador contendo lantânio como cátion A foi o mais ativo. Para o catalisador La₂CuO₄, após a reação de redução, se verificou a formação de hidróxido de lantânio, resultante da hidratação do óxido após a exposição ao ar. O mesmo foi observado também para os outros catalisadores (Pr₂CuO₄ e Nd₂CuO₄), com formação dos hidróxidos Pr(OH)₃ e Nd(OH)₃. Foi verificada também a formação de cupratos e cobre metálico para todos os catalisadores, onde se acredita que o cobre metálico seja a espécie ativa.

Simonot *et al.*, (1997) realizaram estudos a fim de investigar o mecanismo da reação de redução do NO pelo CO utilizando a perovskita LaCoO₃ como catalisador. Os autores observaram que para temperaturas até 360 °C, a reação de redução do NO pelo CO parece não ocorrer diretamente. Nesta faixa de temperatura foi formado N₂O, que atingiu sua máxima produção em aproximadamente 320 °C, produção esta que correspondeu a 30% da quantidade de NO que foi convertido. As equações propostas foram:



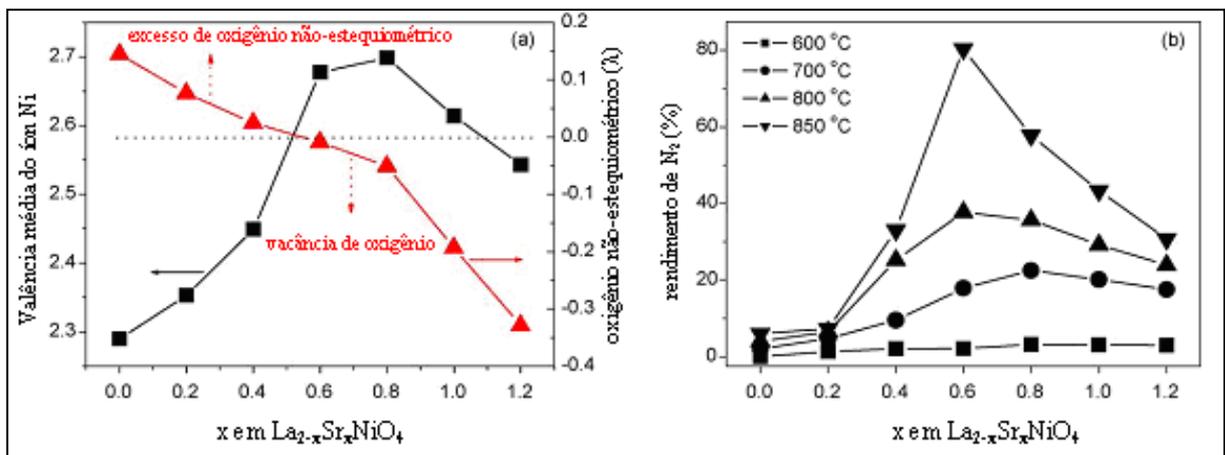
Sob baixa temperatura, acredita-se que a reação seja controlada pelo O_2 formado pela decomposição do NO. À medida que a temperatura aumenta, a redução do NO pelo CO passa a acontecer diretamente e com maior seletividade para formação de N_2 segundo a equação:



PÂRVULESCU *et al.* (1998) também estudaram a reação de redução do NO pelo CO utilizando $LaCoO_3$ como catalisador e sugeriram que o oxigênio oxida a superfície e compete com o NO pelo sítio ativo, impedindo que a reação ocorra diretamente.

No que diz respeito à substituição parcial de cátions do sítio A, o desempenho catalítico dos óxidos mistos do tipo perovskita $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ foi investigado para decomposição de NO. A Figura 14 ilustra o efeito da substituição parcial do La por Sr sobre o estado de oxidação do cátion do sítio B, a quantidade de oxigênio não estequiométrico e o desempenho catalítico do óxido misto do tipo perovskita $La_{2-x}Sr_xNiO_4$.

Figura 14 - (a) Dependência da valência média do íon Ni e de oxigênio não-estequiométrico (λ) com a quantidade de Sr (x) no óxido misto do tipo perovskita $La_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\lambda}$; (b) Rendimento de N_2 obtido na reação de decomposição de NO sob diferentes temperaturas, utilizando $La_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\lambda}$ como catalisador.



Fonte: Adaptado de ZHU *et al.*, 2007.

Observa-se que a atividade para decomposição de NO aumentou no início, mas depois diminuiu com o aumento do grau de substituição de La^{3+} por Sr^{2+} , e a melhor atividade foi encontrada em $x = 0,6$, onde, obviamente, o estado médio de oxidação do cátion do sítio B é alterado e a vacância de oxigênio é criada. Isto indica que, apesar de Sr^{2+} não ser ativo para decomposição de NO, este pode afetar a velocidade da reação através da alteração do estado de

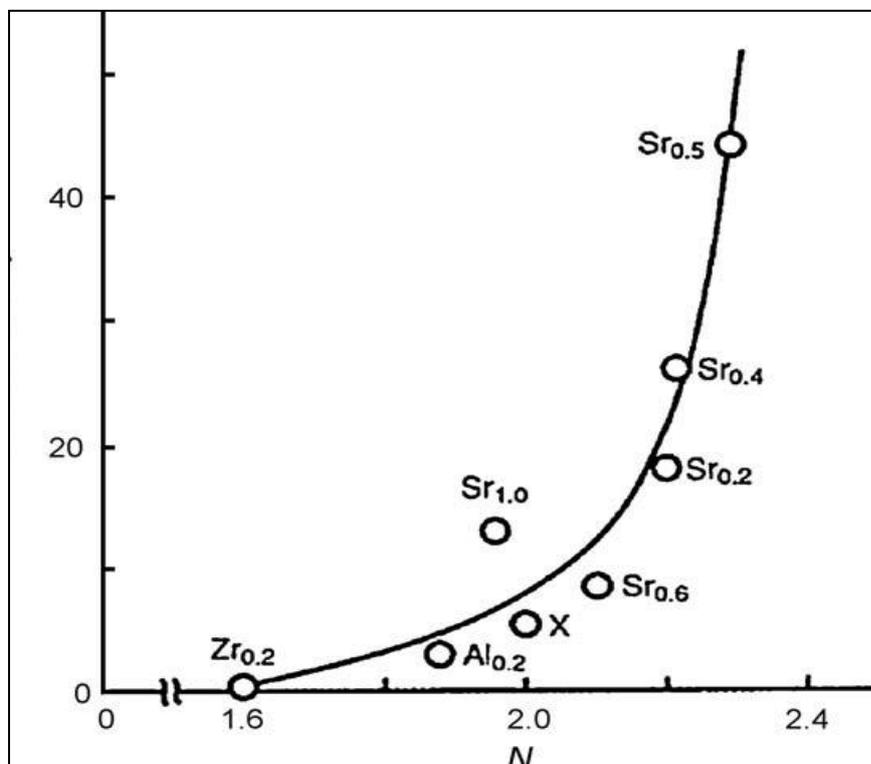
oxidação médio do cátion do sítio B e/ou pela criação de uma vacância de oxigênio. A maior atividade observada na amostra com $x = 0,6$ é devido à adequada transformação do par $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. Isto significa que, para a decomposição de NO, um estado de oxidação médio de aproximadamente +2,7 do cátion do sítio B é adequado e a existência de uma vacância de oxigênio é necessária (ZHU e THOMAS, 2009; ZHU *et al.*, 2007).

Na realidade, essa influência indireta da substituição do sítio A já foi observada e discutida em trabalhos anteriores. Yasuda *et al.* (1990) investigaram o efeito da substituição parcial por Sr sobre o desempenho do catalisador $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ para a decomposição de NO, e concluíram que o efeito de substituição é causado pela alteração do estado de oxidação média de cobre. O gráfico exibido na Figura 15 mostra que a atividade de fato tem uma estreita relação com o estado médio de oxidação do cobre, cujo valor depende diretamente da quantidade substituída de Sr^{2+} .

Ferri *et al.* (1998) estudaram perovskitas do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ e relataram que essa substituição parcial também pode influenciar o estado de oxidação do cátion B, que se altera de Co^{3+} para Co^{2+} , levando à formação de vacâncias catiônicas e aniônicas. O limite de solubilidade do íon dopante na estrutura da perovskita pode variar dependendo do método e condições de preparo. Segundo Forni *et al.* (1996) este limite aparenta corresponder a $x \leq 0,05$, acima deste teor as perovskitas apresentaram segregação de fases, já para Wen *et al.* (2007) este limite pode chegar a $x \leq 0,1$.

Forni *et al.* (1996) estudaram o mecanismo reação de redução do NO pelo CO utilizando perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$). Segundo os autores, neste sistema, o primeiro passo envolve a oxidação do CO pela superfície do catalisador, seguida da adsorção dissociativa do NO sobre a superfície do catalisador. O nitrogênio dissociado adsorvido produz N_2O , N_2 , e NCO_{ad} através de três caminhos de reação paralelos. Assim, a troca de oxigênio entre NO e CO parece ocorrer indiretamente e envolve uma vacância de oxigênio. Os estudos mostraram também que a atividade catalítica foi aumentada pela substituição de La^{3+} por Ce^{4+} , devido ao aumento da mobilidade de oxigênio na estrutura da perovskita.

Figura 15 - Dependência da atividade relativa da decomposição de NO com o número de oxidação médio (N) do cobre na perovskita $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Cu}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$.

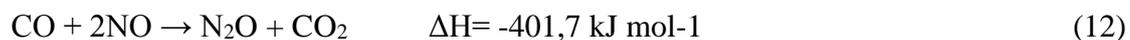


Nota: área específica em m^2g^{-1} foi considerada nos cálculos.
 Fonte: Adaptado de YASUDA *et al.*, 1990.

Ainda no que diz respeito à substituição parcial do cátion A nos óxidos do tipo perovskita, Belessi *et al.* (2000) investigaram o desempenho na reação de redução de NO pelo CO utilizando perovskitas onde lantânio é parcialmente substituído por estrôncio e cério, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$. Os testes catalíticos foram realizados na faixa de temperatura entre 250 °C e 550 °C. Independentemente do grau de substituição, todas as amostras apresentaram conversão similar, com aumento da conversão à medida que a temperatura aumentava, sendo que a máxima conversão do NO foi de 80% a 550 °C. No entanto, mesmo apresentando um aumento da seletividade para N_2 com o aumento de temperatura, se observou a formação de N_2O inclusive sob altas temperaturas, até 550 °C. Mizuno *et al.* (1989) também observaram a formação deste subproduto para tal reação.

A formação de N_2O é indesejável, pois como descrito anteriormente neste trabalho, este também é um poluente atmosférico que contribui para o efeito estufa. Ladavos *et al.* (1997) mostraram que a formação de N_2O além de ser influenciada pela temperatura da reação, pode

dependem também do grau de substituição parcial de lantânio por estrôncio. Dependendo destes fatores duas reações distintas podem ocorrer:



A primeira reação é a desejada, com formação de nitrogênio e dióxido de carbono, já a segunda é indesejável, havendo formação do subproduto N_2O . Temperaturas superiores a 500 °C e um maior grau de substituição de La por Sr favorecem a primeira reação, enquanto que em temperaturas inferiores a 350 °C e menor grau de substituição, a formação de N_2O é favorecida.

Recentemente, o bário foi considerado um íon promissor para o sítio A de catalisadores do tipo perovskita para remoção de NO, devido não só ao seu baixo estado de oxidação (+2), mas também pela sua potencial capacidade de atuar como estocador de NO_x , o que garante o fornecimento de espécies NO_x para a reação (ZHU e THOMAS, 2009).

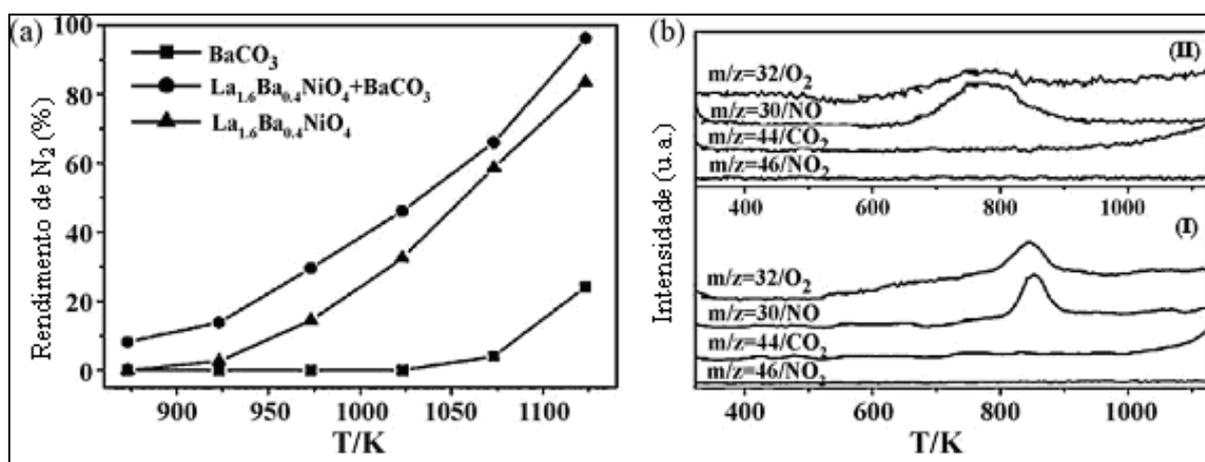
Um estudo sobre a decomposição direta de NO em perovskitas LaMnO_3 onde La é parcialmente substituído por Ba no sítio A e Mn por In no sítio B mostrou que a perovskita $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{Mn}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{O}_3$ exibe a alta atividade para a decomposição direta de NO também acima de 800 °C (ISHIHARA *et al.*, 2003).

Segundo a literatura, em certas perovskitas (LaMnO_3), NO interage diretamente com a superfície para formar espécies mono ou dinitrosilas ou várias formas de nitritos e nitratos. Se este tipo de perovskita é dopada com potássio ($\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{MnO}_3$), a adsorção molecular e dissociativa do NO é observada. Alternadamente, se bário é incorporado como cátion A na perovskita, então, devido à sua basicidade, se pode esperar a formação de carbonatos e nitratos, especialmente se na presença de oxigênio. Este é o mesmo princípio de formulações contendo metais nobres como Pt suportado em alumina e contendo BaO. Neste caso, NO é oxidado na Pt e reage com o óxido básico BaO para formar uma espécie de nitrato (HODJATI *et al.*, 2000).

Zhu *et al.* (2008) investigaram a substituição por Ba no sítio A e os resultados indicaram que em $x = 0,8$, o óxido misto do tipo perovskita $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_4$ apresentou a melhor atividade para a decomposição de NO (Figura 16a), principalmente devido à existência da fase BaCO_3 no catalisador. Estudos de DPT- NO_2 sobre o catalisador (Figura 16b) comprovaram que a presença de BaCO_3 é útil para a adsorção de NO, assegurando o fornecimento de NO_x para a reação, o que leva ao aumento da atividade. No entanto deve-se ressaltar que as temperaturas

nas quais os catalisadores têm melhor desempenho são consideravelmente elevadas (acima de 800 °C).

Figura 16 - (a) Rendimento de N₂ obtido na decomposição de NO sobre BaCO₃, La_{1.6}Ba_{0.4}NiO₄ e La_{1.6}Ba_{0.4}NiO₄/BaCO₃ em diferentes temperaturas; (b) Perfis de DTP-NO₂ obtidos a partir de (I) BaCO₃ e (II) La_{1.2}Ba_{0.8}NiO₄.



Fonte: Adaptado de ZHU *et al.*, 2008.

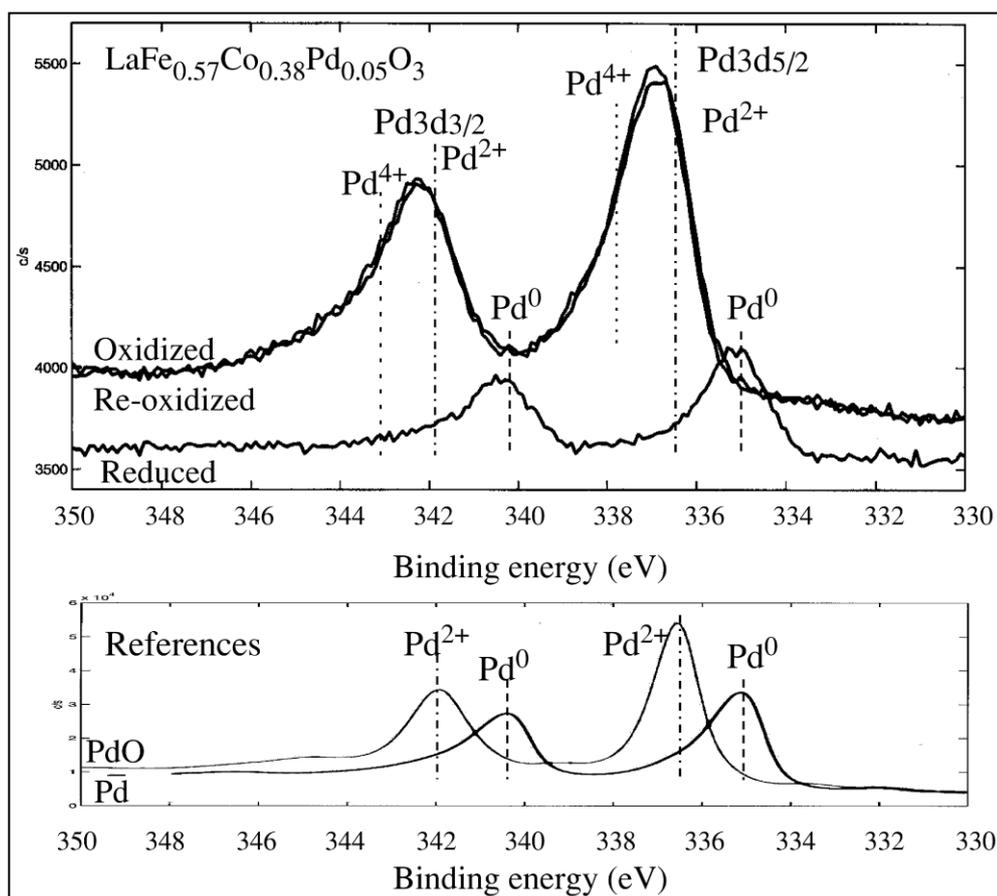
Estudos revelaram que se bário é incorporado numa estrutura bem definida apresentando nanocrystalinidade, como aluminatos de bário mássicos, então, o armazenamento de NO_x é possível com elevadas capacidades de adsorção/dessorção. Em perovskitas, foi proposto que o ambiente eletrônico do bário na estrutura determina tanto as quantidades de adsorção quanto a temperatura de dessorção (HODJATI *et al.*, 1998; HODJATI *et al.*, 2000).

No que diz respeito à substituição parcial do cátion do sítio B, estudos mostraram que a adição de pequena quantidade de metal nobre pode aumentar a atividade catalítica na redução de NO_x. Uma perovskita do tipo LaFe_{0.57}Co_{0.38}Pd_{0.05}O₃ foi tratada a 800 °C numa primeira oxidação em ar, seguida de redução em 10% de hidrogênio e reoxidação em ar. Esta série de tratamentos térmicos foi realizada a fim de simular as flutuações de oxirredução do gás de exaustão automotivo e elucidar as mudanças ocorridas no catalisador (TANAKA e MISONO, 2001).

O estado de oxidação do Pd na superfície do catalisador foi analisado por XPS (Figura 17). As energias de ligação foram corrigidas baseadas no C_{1s}. Pd⁰, Pd²⁺ e Pd⁴⁺ foram determinados com referência ao Pd metálico, PdO e PdO₂, respectivamente. A energia de ligação do Pd na superfície da perovskita após oxidação foi maior que a energia de ligação da bivalência (PdO). Isto indica que há presença de Pd nos cristais de perovskita como uma solução sólida. Por outro lado, a energia de ligação do Pd após redução está de acordo com o estado

metálico. Isto indica que o Pd é segregado e disperso como partículas de Pd metálico na superfície dos cristais de perovskita. Após a reoxidação, a energia de ligação do Pd se torna novamente maior do que a energia de ligação da bivalência (PdO).

Figura 17 - Espectro XPS do Pd.



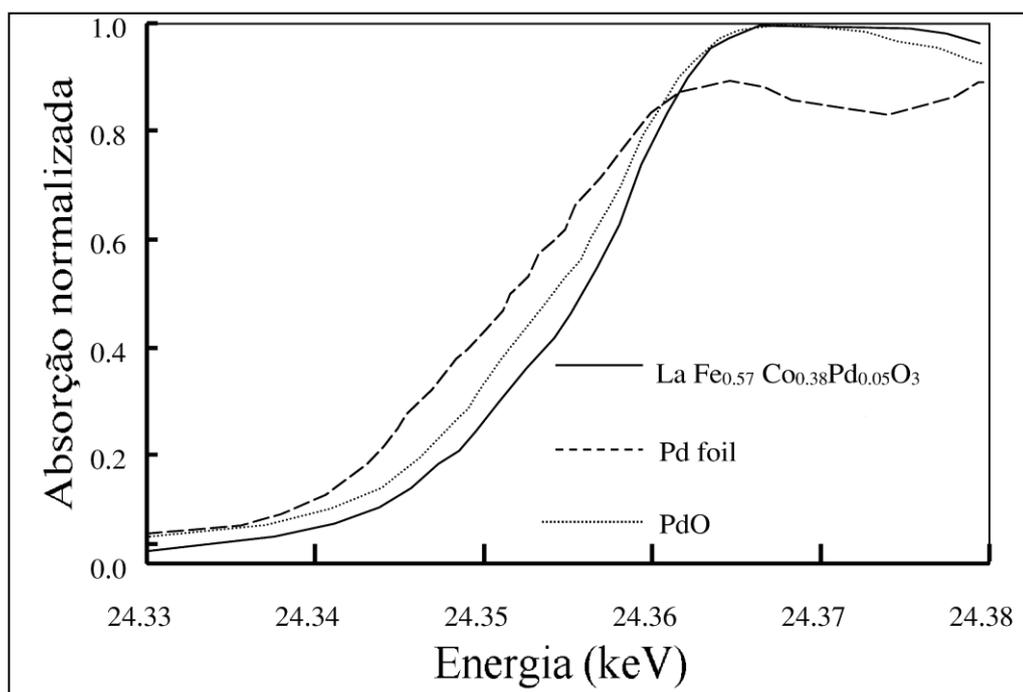
Fonte: TANAKA e MISONO, 2001.

Os resultados de XPS forneceram informações sobre o estado do Pd na superfície da perovskita. Também foi investigada a estrutura *bulk* do material por XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*) a fim de confirmar se houve substituição do cátion B por Pd na estrutura da perovskita $\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ após oxidação. O estado de valência do Pd foi estimado pela posição da borda de absorção K do Pd, apresentado na Figura 18, para o espectro XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) do $\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ juntamente com PdO e lâmina metálica de Pd utilizados como materiais de referência. O deslocamento químico é observado na posição de borda nos catalisadores oxidados em comparação com o PdO, indicando que a valência do Pd nos catalisadores oxidados é maior que a da bivalência normal. Isto significa que o estado do Pd na estrutura *bulk* está em concordância com o estado na superfície. A função de estrutura radial em torno do Pd foi calculada por transformada de

Fourier de oscilações EXAFS e apresentadas para o catalisador oxidado na Figura 19. Os parâmetros de estrutura locais referentes ao primeiro vizinho mais próximo do Pd foram avaliados por um ajuste de mínimos quadrados não lineares. Os resultados indicaram que o Pd ocupa sítios B da estrutura em atmosfera oxidante.

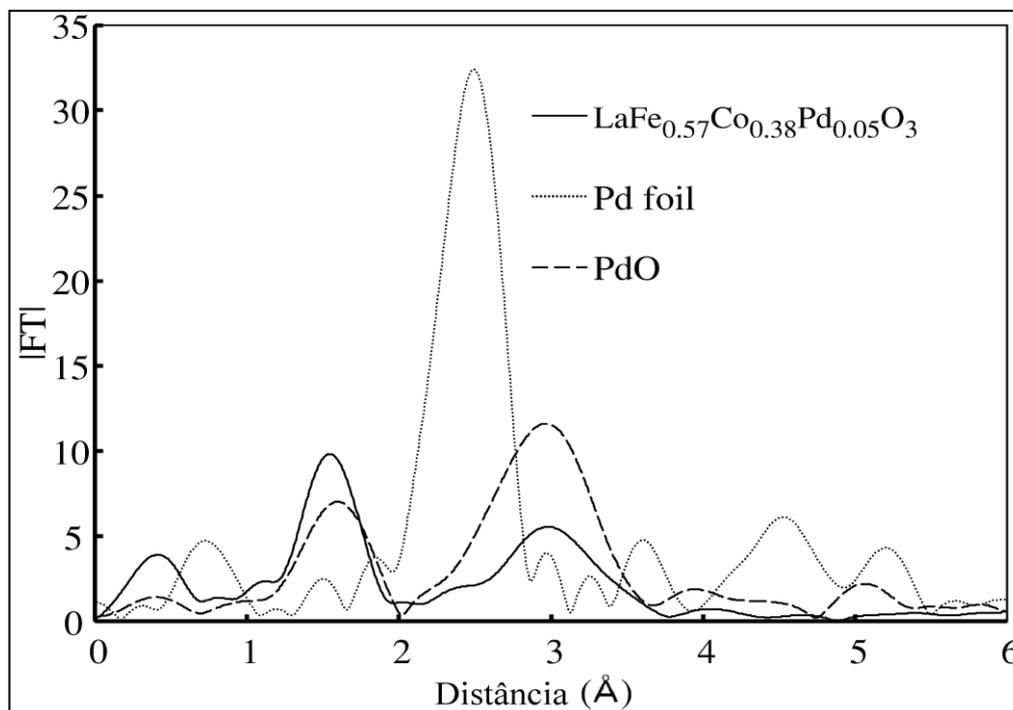
Diante das mudanças na atmosfera e nas temperaturas de exaustão veicular, as partículas de Pd podem estar dispersas na forma metálica ou como íon formando os cristais de perovskita, permitindo assim, que um catalisador automotivo possa se regenerar por si próprio sem qualquer tipo de tratamento auxiliar. Este catalisador com auto-regeneração foi chamado de “catalisador inteligente” (TANAKA e MISONO, 2001).

Figura 18 - Espectro XANES na borda K do Pd para $\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ após oxidação juntamente com PdO e lâmina metálica de Pd.



Fonte: Adaptado de TANAKA e MISONO, 2001.

Figura 19 - A magnitude da transformada de Fourier de k_c^3 (K) na borda K do Pd para $\text{LaFe}_{0,57}\text{Co}_{0,38}\text{Pd}_{0,05}\text{O}_3$ após oxidação juntamente com PdO e lâmina metálica de Pd.



Fonte: Adaptado de TANAKA e MISONO, 2001.

Garcia (2003) testou diferentes tipos de catalisadores contendo lantânio (LaBO_3), especificamente La_2CuO_4 , $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, LaMoO_3 , LaNiO_3 , $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ e LaCoO_3 , frente à reação de redução de NO pelo CO. Foi utilizado o método do citrato no preparo dos catalisadores que foram calcinados em duas temperaturas diferentes, 800 °C e 900 °C. Assim como os outros métodos citados até agora neste trabalho, este produziu catalisadores com baixa área específica e, além disto, se verificou a presença de impurezas no material. Foi constatado que os catalisadores calcinados a 800 °C apresentaram melhor atividade catalítica destacando-se dentre eles o La_2CuO_4 e o LaNiO_3 .

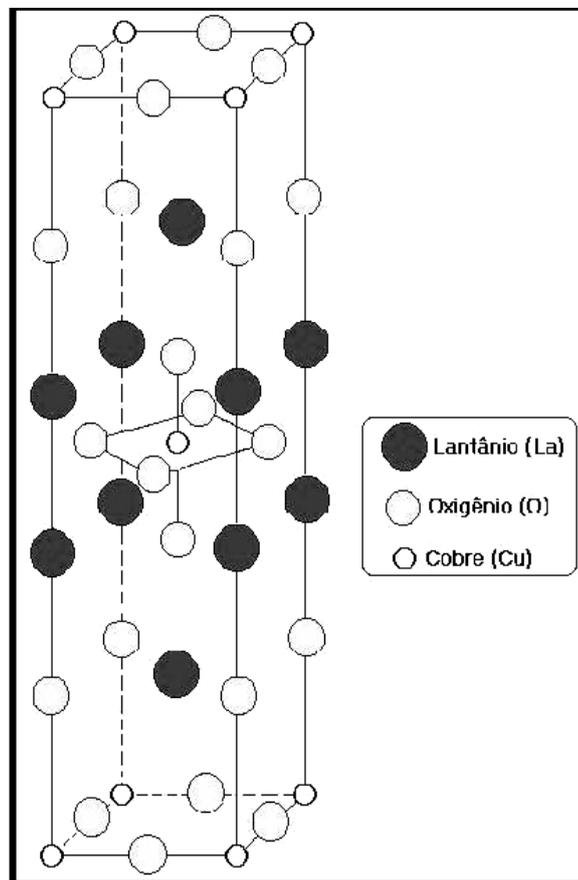
1.3.4 Óxidos mistos do tipo perovskita La-Cu na reação de redução do NO pelo CO

A utilização do óxido misto do tipo perovskita La_2CuO_4 como catalisador para a reação de redução de NO pelo CO tem sido estudada também em outros trabalhos. Foi observado que, diferentemente das perovskitas de fórmula geral ABO_3 , o óxido misto do tipo perovskita

La_2CuO_4 apresenta uma distorção da estrutura tipo K_2NiF_4 , sendo esta estrutura ortorrômbica e não tetragonal. (LONGO e RACCAH, 1973; YOKOYA *et al.*, 1996; ZHAO *et al.*, 1996). Este tipo de estrutura está apresentado na Figura 20.

Óxidos mistos do tipo perovskita com estrutura do tipo K_2NiF_4 foram estudadas para a remoção simultânea de NO_x e material particulado de gases presentes em emissões automotivas. Foi observado que estes tipos de óxidos mistos do tipo perovskita apresentaram maior seletividade para a redução de NO pelo CO que o sistema catalítico $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e os óxidos dos mesmos metais (TERAOKA *et al.*, 1996).

Figura 20 – Estrutura do óxido misto do tipo perovskita La_2CuO_4 .



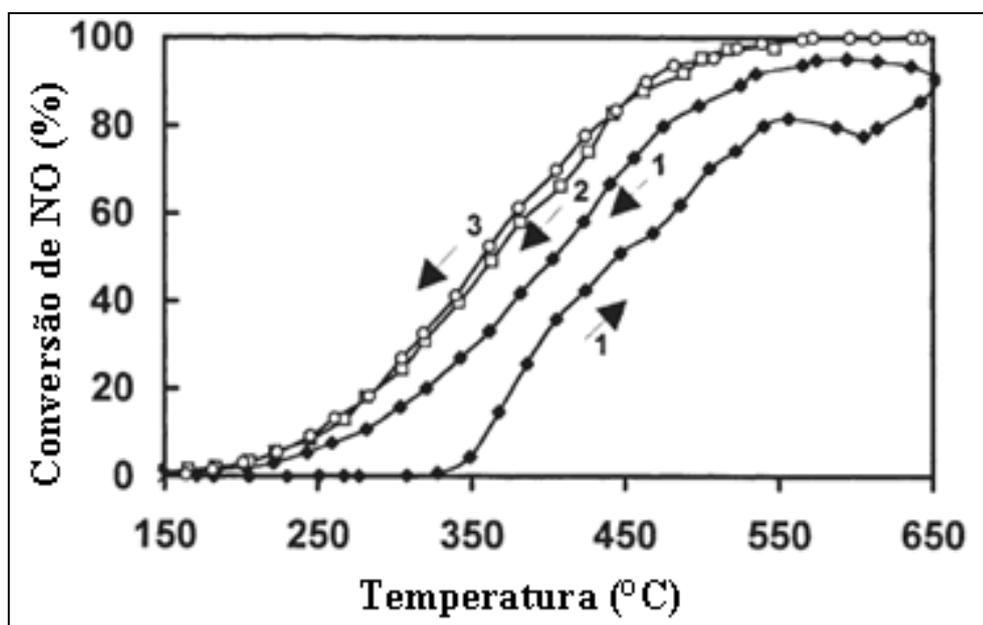
Fonte: Adaptado de TANABE, 2006.

Peter *et al.* (1998), investigaram a atividade do óxido misto do tipo perovskita La_2CuO_4 como catalisador na reação de redução do NO pelo CO . A reação foi realizada entre 150 e 650°C, e, em seguida, entre 650 e 150°C, com uma taxa de aquecimento ou resfriamento de 2°Cmin⁻¹. As mudanças de atividade foram monitoradas por ciclos sucessivos de aumento e

diminuição da temperatura, até à estabilização da atividade catalítica. Durante os primeiros ciclos, para uma dada temperatura, a conversão de CO e a formação paralela de CO₂ ocorreram com uma percentagem mais elevada do que a conversão de NO. Por exemplo, no primeiro ciclo, a conversão de CO foi total, enquanto a de NO não atingiu 100%. A curva de conversão de NO para o catalisador La₂CuO₄ em função da temperatura é apresentada na Figura 21.

Observa-se uma histerese positiva no primeiro e segundo ciclos, ou seja, o catalisador é ativado em presença dos reagentes. A temperatura de *lightoff* (T₅₀) diminuiu de 430 para 400 °C após o primeiro ciclo e ao final do segundo ciclo diminuiu para 340 °C. Após o terceiro ciclo a histerese não é mais observada, o que indica a estabilização da atividade. Depois da estabilização, o início da conversão do NO ocorre em temperaturas mais baixas, entre 150 e 200°C.

Figura 21 – Curva da conversão de NO em função da temperatura na reação com 2000 ppm de CO + 2.000 ppm de NO. La₂CuO₄ mostra uma ativação sob as condições de reação.



Legenda: (1) primeiro ciclo, aquecimento e resfriamento; (2) segundo ciclo, resfriamento; (3) terceiro ciclo, resfriamento.

Fonte: Adaptado de PETER *et al.*, 1998.

Peter *et al.* (1998) também investigaram o mecanismo da reação de redução do NO pelo CO utilizando o óxido misto do tipo perovskita La₂CuO₄ como catalisador. Verificou-se que a atividade aumenta durante a reação até alcançar um nível estabilizado, enquanto o sólido é reduzido com a formação de Cu⁰ e La₂O₃, sugerindo que os sítios de cobre reduzidos são ativos

na reação $\text{CO} + \text{NO}$. Esta redução e a ativação resultante não são determinadas pela condição da estequiometria da mistura reacional, uma vez que também podem ocorrer sob condições oxidantes quando o NO está presente em grande excesso em relação ao monóxido de carbono.

Um dos primeiros grupos de pesquisa a estudar o efeito das substituições parciais em óxidos mistos do tipo perovskita do tipo La_2CuO_4 para tratamento de gases de exaustão automotivos foram Guillaume *et al.* (1996). O cobre foi parcialmente substituído por paládio nas proporções 1, 5, 10 e 20%. A síntese dos catalisadores ocorreu via método do gel, um método intermediário entre o método do citrato amorfo e o do sol-gel. A temperatura de calcinação foi de $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas. Os catalisadores obtidos apresentaram área específica entre $13\text{-}17\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Os difratogramas dos catalisadores revelaram a presença de uma mistura das fases ortorrômbica e tetragonal de La_2CuO_4 e a presença da fase CuO. Não foram observadas fases características de óxido de paládio, o que não significa que este não esteja presente, uma vez que o Pd está em baixas concentrações.

Com relação à atividade catalítica, o catalisador La_2CuO_4 apresentou uma conversão lenta de NO na faixa de temperatura entre 255 e $400\text{ }^\circ\text{C}$, alcançando somente 35% de conversão a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Porém, entre 400 e $500\text{ }^\circ\text{C}$, a conversão aumenta rapidamente, mas ainda não alcança 100%. Com a substituição parcial do cobre por paládio, os níveis de conversão aumentaram significativamente, se obteve uma conversão de 100% antes da temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras com os mais altos teores de paládio, 10 e 20%, apresentaram os melhores resultados. Houve formação de N_2O para todas as amostras e a faixa de temperatura de produção variou de acordo com o teor de Pd presente, as amostras com maior teor de Pd (10 e 20%) apresentaram produção de N_2O na faixa de temperatura entre 200 e $400\text{ }^\circ\text{C}$, já as amostras de menor teor (1 e 5%) a faixa de temperatura foi entre 250 e $480\text{ }^\circ\text{C}$.

Guillaume *et al.* (1996) também realizaram análises de difração de raios X nas amostras após serem submetidas ao teste catalítico. Os difratogramas revelaram que a estrutura de todos os catalisadores contendo paládio foi consideravelmente alterada após as reações. Houve formação de oxicarbonato de lantânio (La_2CO_5) que segundo os autores, pode ter ocorrido pela carbonatação do La_2O_3 pelo CO_2 produzido durante a reação ou ainda pela reação do La_2O_3 com CO_2 atmosférico uma vez que os catalisadores não foram mantidos em atmosfera inerte após o teste catalítico. O La_2O_3 possui uma forte afinidade pelo CO_2 , se considerarmos que as camadas de óxido de lantânio possivelmente reagem com CO_2 provocando a quebra da estrutura da $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ e com isso as modificações apresentadas no DRX.

Dessa forma, diversos óxidos mistos do tipo perovskita têm sido estudados para o tratamento dos gases de exaustão automotiva. A grande maioria dos trabalhos presentes na

literatura utiliza óxidos mistos do tipo perovskita contendo lantânio como metal do sítio A. Apesar disto, ainda não foi desenvolvido um material que apresente ao mesmo tempo alta atividade e seletividade para a reação de redução do NO pelo CO. Também, não há estudos sobre estabilidade térmica dos catalisadores mais promissores. Esses dois aspectos, associados à possibilidade de desenvolvimento de um catalisador de menor custo, motivaram a realização deste trabalho.

2 CONTEXTUALIZAÇÃO E OBJETIVOS

Diante do contexto apresentado, fica clara a importância do controle dos poluentes presentes nas emissões veiculares e a necessidade de desenvolver materiais ativos, seletivos e estáveis para aplicação como catalisadores automotivos. Os dados da literatura apresentados até o presente momento mostram que a redução do NO pelo CO depende das propriedades dos catalisadores e os tradicionalmente utilizados podem estar contribuindo de forma significativa com as emissões de óxido nítrico, um poderoso gás do efeito estufa, para o meio ambiente. Diversos materiais já foram estudados para tal aplicação, buscando uma maior seletividade a N_2 , e estudos têm mostrado que catalisadores de óxidos mistos do tipo perovskita podem ser uma alternativa promissora.

Propriedades dos óxidos mistos do tipo perovskita como a presença de vacâncias, que facilitam o armazenamento de oxigênio na rede e participam das reações de oxirredução, bem como sua elevada estabilidade térmica podem contribuir para o bom desempenho do catalisador nesta reação. A utilização de lantânio como metal do sítio A tem sido amplamente estudada, apresentando boas propriedades catalíticas. A fase ativa que é conferida pelo metal do sítio B também é fundamental para a redução do NO e oxidação do CO. A literatura apresenta também uma série de metais que atuam nessa função, sendo que o cobre tem se destacado por ser altamente ativo e sua utilização ser favorecida por apresentar baixo custo em relação aos metais nobres tradicionalmente utilizados. Dessa forma, escolheu-se utilizar o óxido misto do tipo perovskita La_2CuO_4 como ponto de partida deste trabalho.

A utilização do bário em óxidos mistos do tipo perovskita é bastante estudada principalmente para aplicação em materiais eletrocêramicos por promover melhorias nas propriedades eletro-eletrônicas. Porém sua utilização em catálise automotiva apesar de ampla nos catalisadores convencionais, ainda é pouco explorada como componente de óxidos mistos do tipo perovskita para esse fim. O bário é considerado um íon promissor para o sítio A de óxidos mistos do tipo perovskita para remoção de NO pela sua potencial capacidade de atuar como estocador de NO_x , no que justifica sua aplicação em catalisadores automotivos.

Quanto ao sítio ativo (sítio B), já foi relatado que a substituição do cobre por pequenas quantidades de paládio no óxido misto do tipo perovskita La_2CuO_4 leva a um aumento significativo da atividade na reação de redução do NO pelo CO, com a vantagem de minimizar a sinterização do metal nobre, pois este pode se alternar entre a rede cristalina (em condições oxidantes) e sua fase metálica (em condições redutoras), restringindo sua aglomeração.

Assim, no presente trabalho também pretendeu-se avaliar o desempenho de óxidos mistos do tipo perovskita $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Pd}_y\text{O}_4$ na reação de redução do NO pelo CO com foco na atividade, seletividade e estabilidade térmica dos mesmos.

Para tanto, os catalisadores foram caracterizados de forma a obter informações sobre suas propriedades texturais, estruturais e físico-químicas e verificar a influência destas propriedades no desempenho do catalisador. A atividade dos catalisadores foi avaliada na reação de redução do NO pelo CO ao longo de uma rampa de aquecimento, com foco na questão da formação de N_2O . Também foram realizados testes com pré tratamento redutor a fim de identificar uma possível ativação do catalisador pela redução. Um estudo *in situ* (XANES) também foi realizado, de forma a se ter subsídios para justificar o desempenho dos catalisadores. Considerando que a grande maioria dos trabalhos envolvendo a referida reação utiliza fases ativas suportadas, existe esse diferencial neste trabalho, pois nos óxidos mistos do tipo perovskita os metais fazem parte de sua estrutura. Outro aspecto importante que será analisado é a questão da estabilidade térmica dos catalisadores, parâmetro primordial tendo em conta sua aplicação no controle de emissões veiculares e de fontes móveis.

Como objetivos específicos deste trabalho citam-se:

- Realizar sínteses no sistema La-Cu a fim de determinar o método apropriado e as condições favoráveis para a obtenção de óxidos mistos do tipo perovskita.
- Efetuar substituições parciais dos metais utilizados La e Cu pelos metais Ba e Pd, nas proporções molares de 20 e 5% respectivamente.
- Avaliar a influência das substituições parciais na estrutura e nas propriedades físico-químicas dos catalisadores, e avaliar a influência do envelhecimento térmico nas características dos materiais como as fases cristalinas presentes, propriedades texturais, morfologia, redutibilidade, entre outras.
- Avaliar a atividade catalítica, rendimento e estabilidade térmica desses óxidos na reação de redução do NO pelo CO.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo dos catalisadores

Os catalisadores estudados possuem fórmula nominal La_2CuO_4 , $\text{La}_{1,6}\text{Pr}_{0,4}\text{CuO}_4$, $\text{La}_2\text{Cu}_{0,95}\text{Pd}_{0,05}\text{O}_4$, $\text{La}_{1,6}\text{Pr}_{0,4}\text{Cu}_{0,95}\text{Pd}_{0,05}\text{O}_4$, $\text{La}_{1,6}\text{Ba}_{0,4}\text{CuO}_{3,8}$, e $\text{La}_{1,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Cu}_{0,95}\text{Pd}_{0,05}\text{O}_{3,8}$ e serão chamados de LaCu, LaPrCu, LaCuPd, LaPrCuPd, LaBaCu e LaBaCuPd, respectivamente. Foram utilizados dois métodos de preparo diferentes: rota do complexo polimerizável (RCP) e coprecipitação.

3.1.1 Rota do complexo polimerizável (RCP)

O procedimento utilizado foi adaptado de Toniolo (2010). Neste método foram preparadas soluções dos nitratos metálicos correspondentes a cada elemento presente nos óxidos mistos do tipo perovskita, são eles La, Pr, Cu e Pd, todas com uma concentração de $0,4 \text{ molL}^{-1}$. As soluções dos nitratos metálicos foram adicionadas na quantidade pré-estabelecida a uma solução de ácido cítrico $1,0 \text{ molL}^{-1}$, de maneira que a relação entre o número de mols total de cátions metálicos e número de mols de ácido cítrico, razão M:AC, fosse 1:2. A mistura preparada foi mantida sob agitação em um béquer e aquecida a $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ por cerca de 30 minutos para homogeneização. Ainda sob agitação contínua, etileno glicol foi adicionado na proporção molar 2:3 em relação ao ácido cítrico, razão EG:AC = 2:3, mas aumentando a temperatura de aquecimento para $90 \text{ }^\circ\text{C}$, por cerca de 3 horas. A Tabela 2 especifica os reagentes utilizados no preparo. As quantidades utilizadas de cada reagente estão especificadas no Apêndice A.

À medida que o solvente evaporava foi se formando uma resina, o complexo polimerizado, que posteriormente foi seco em estufa à temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas. Depois de seco, o material foi triturado e submetido à análise termogravimétrica para determinação da temperatura de calcinação. Finalmente, calcinado em mufla, com temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$, por 4 horas, com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$.

Tabela 2 – Reagentes utilizados no preparo pelo método RCP.

Reagentes	Pureza (%)	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Marca
La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	99,0	433,01	Sigma-Aldrich
Pr(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	99,9	435,02	Sigma-Aldrich
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	99,0	241,60	Vetec
Pd(NO ₃) ₂	99,9	230,40	Sigma-Aldrich
C ₆ H ₈ O ₇ (AC)	99,5	192,13	Proquímios
C ₂ H ₆ O ₂ (EG)	99,5	62,07	Vetec

Fonte: O autor, 2016.

Finalmente, os catalisadores LaCu(R), LaPrCu(R), LaCuPd(R), e LaPrCuPd(R), obtidos por RCP nas condições descritas acima, foram submetidos ao envelhecimento térmico a 900 °C, por 4 horas, a fim de avaliar sua estabilidade térmica. As amostras envelhecidas terão o sufixo (R900) acrescentado ao fim da nomenclatura.

3.1.2 Coprecipitação

O procedimento utilizado foi adaptado do método descrito por Liu *et al.* (2002). A Tabela 3 apresenta os reagentes utilizados no preparo. As quantidades utilizadas de cada reagente estão especificadas no Apêndice A. Inicialmente foram preparadas duas soluções distintas, uma solução de Na₂CO₃/NaOH com concentração de Na⁺ igual a 3,0 molL⁻¹ e a outra solução dos nitratos metálicos de La, Pr, Cu e Pd com concentração de metais igual a 1,0 molL⁻¹. As duas soluções foram adicionadas gota a gota e simultaneamente em um béquer contendo 100 mL de água destilada. A adição foi realizada através de dosadoras, e com o auxílio de um controlador de pH a fim manter constante o pH, no valor de 10.

Nesse procedimento, obteve-se um precipitado gelatinoso que foi lavado duplamente, uma vez com água destilada até se alcançar pH neutro, e, em seguida, com 150 mL de etanol. A lavagem foi realizada para a eliminação dos íons sódio. O precipitado obtido foi seco em estufa a 75 °C durante 12 horas, e assim como no procedimento RCP foi submetido à análise termogravimétrica para determinação da temperatura de calcinação.

Tabela 3 – Reagentes utilizados no preparo pelo método de coprecipitação.

Reagentes	Pureza (%)	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Marca
La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	99,0	433,01	Sigma-Aldrich
Pr(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	99,9	435,02	Sigma-Aldrich
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	99,0	241,60	Vetec
Pd(NO ₃) ₃	99,9	230,40	Sigma-Aldrich
Ba(NO ₃) ₂	99,0	261,35	Sigma-Aldrich
Na ₂ CO ₃	99,5	105,99	Proquímios
NaOH	99,0	40,00	Vetec

Fonte: O autor, 2016.

A princípio, somente foi sintetizada a amostra não substituída LaCu. O material foi calcinado em mufla, com temperatura de 650 °C, por 4 horas, utilizando-se taxa de aquecimento de 4 °Cmin⁻¹. Neste preparo, a análise de DRX do óxido misto do tipo perovskita obtido ainda apresentou uma mistura de fases. Foram, então, feitas duas novas calcinações, a fim de se obter materiais mais puros. Em uma delas (calcinação 1) se manteve a temperatura de 650 °C, a taxa de aquecimento de 4 °Cmin⁻¹ e se utilizou o dobro do tempo, ou seja, 8 horas. Na outra (calcinação 2), a temperatura foi de 800 °C, mantendo o tempo de 4 horas, com a mesma taxa de aquecimento de 4 °Cmin⁻¹.

O óxido misto do tipo perovskita cujos resultados foram os mais satisfatórios foi aquela que seguiu a calcinação 1 (temperatura de 650 °C, por 8 horas, com taxa de aquecimento de 4 °Cmin⁻¹). Dessa forma, realizou-se o preparo dos óxidos mistos do tipo perovskita substituídas (LaPrCu, LaCuPd e LaPrCuPd) a partir dessa amostra.

A substituição parcial realizada no sítio A utilizando o metal Pr, não promoveu melhorias no desempenho catalítico das amostras e se optou por uma nova substituição com um metal com estado de oxidação diferente do La. Sendo assim, foi realizada uma nova substituição no sítio A do catalisador LaCu, onde La foi parcialmente substituído por Ba. As amostras contendo Ba foram sintetizadas pelo método de coprecipitação, seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente. Os catalisadores obtidos possuem fórmula nominal e serão chamados de LaBaCu, e LaBaCuPd, respectivamente.

Quando é realizada a substituição parcial do La por Ba no sítio A, a diferença no estado de oxidação dos cátions pode provocar modificações mais significativas na estrutura cristalina do material, por este motivo, foi realizada uma nova análise térmica do precursor contendo Ba para determinar sua temperatura de calcinação. De acordo com o resultado da análise

termogravimétrica do precursor, a amostra foi calcinada a 700 °C, por 4 horas, com taxa de aquecimento de 4 °Cmin⁻¹. As mesmas condições de calcinação foram utilizadas no preparo da amostra LaBaCuPd.

Finalmente, os catalisadores LaCu, LaPrCu, LaCuPd, LaPrCuPd, LaBaCu e LaBaCuPd, obtidos por coprecipitação nas condições descritas acima, foram submetidos ao envelhecimento térmico a 900 °C, por 4 horas, a fim de avaliar sua estabilidade térmica. As amostras envelhecidas terão o número 900 acrescentado ao fim da nomenclatura.

3.2 Caracterização dos catalisadores

3.2.1 Análise termogravimétrica e termodiferencial (ATG/ATD)

Análises ATG/ATD foram realizadas com o objetivo de se verificar o comportamento térmico dos precursores dos óxidos mistos do tipo perovskita LaCu e LaBaCu. Identificaram-se as temperaturas de decomposição das amostras para definir a temperatura de calcinação adequada a ser utilizada, bem como analisaram-se os eventos térmicos ao longo da rampa de temperatura. Os experimentos foram realizados em um analisador SDT Q600 (TA Instruments) e as condições de operação utilizadas foram: taxa de aquecimento de 10 °C/min, faixa de temperatura de ambiente (25 °C) até 1000 °Cmin⁻¹, sob corrente de ar.

3.2.2 Fisissorção de N₂

Os dados das isotermas foram tratados pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmet e Teller) para determinação da área específica, enquanto o método BJH foi utilizado para determinação da distribuição de diâmetro de poros dos catalisadores, do seu diâmetro médio e do volume de poros. O equipamento utilizado foi um analisador ASAP 2020 da Micromeritics. Os catalisadores foram analisados na forma de pó. O pré-tratamento das amostras consistiu em aquecer a amostra a 300°C sob vácuo de 50 mTorr por 2 h.

3.2.3 Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX foi utilizada para determinar as fases cristalinas presentes nos catalisadores. As amostras LaCu e LaCuPd e as amostras correspondentes envelhecidas tiveram seus difratogramas de raios X obtidos pelo método do pó, coletados em um equipamento Miniflex II da Rigaku, tendo sido utilizada radiação $\text{CuK}\alpha$ (30 kV/15 mA), velocidade do goniômetro de $0,05^\circ$ por passo, com tempo de contagem de 2,0 s por ponto, coletados em um intervalo de 2θ de 10 a 80° .

Devido a problemas operacionais, as amostras contendo Ba (que foram preparadas posteriormente) tiveram seus difratogramas obtidos em outro equipamento. A análise também foi realizada mediante o método do pó, sendo executada em um equipamento Bruker-AXS D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação $\text{Co K}\alpha$ (40 kV/40 mA), com passo de $0,02^\circ$, tempo de contagem acumulada de 184 segundos por passo, coletados de 5 a $105^\circ 2\theta$. É importante destacar que com o comprimento de onda do Co foi possível converter os dados de 2θ de Co para 2θ de Cu com o auxílio da lei de Bragg.

A interpretação qualitativa dos difratogramas foi efetuada com o auxílio do *software* MDI *Jade* e da coleção de padrões de difração de raios X por pó (*Powder Diffraction File - PDF*).

3.2.4 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A técnica de ICP-OES foi utilizada para determinar a composição química dos sólidos. O equipamento utilizado foi um espectrômetro óptico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos. Os resultados estão expressos em porcentagem em massa, $1\% = 10.000\text{ ppm}$ (%).

Nas amostras LaCu e LaBaCu, para determinação de Cu, a digestão das amostras foi realizada com uma mistura 2:1 de ácido clorídrico e ácido fluorídrico e aquecimento a 200°C em forno micro-ondas. Para determinação de Ba na amostra LaBaCu, a digestão da amostra foi realizada por fusão alcalina com mistura 1:1 de tetraborato de lítio e carbonato de sódio, seguida de dissolução com mistura 2:1 de ácido nítrico e ácido fluorídrico. Nas amostras LaCuPd e LaBaCuPd, para determinação de Cu, Ba e Pd, a digestão das amostras foi realizada por fusão

alcalina com tetraborato de lítio e/ou carbonato de sódio, seguida de dissolução com ácido nítrico e ácido fluorídrico. O La foi determinado por diferença em todas as amostras.

3.2.5 Dessorção de O₂ à temperatura programada (DTP- O₂)

As análises de DTP de O₂ foram conduzidas em uma unidade multipropósito Autochem 2920C da Micromeritics, acoplada a um espectrômetro de massas OmniStar Pfeiffer Vacuum, acompanhando-se os sinais relativos às razões m/e = 18, 28, 32 e 44 referentes às moléculas de água (H₂O), monóxido de carbono (CO) ou nitrogênio (N₂), oxigênio (O₂) e dióxido de carbono (CO₂) ou óxido nitroso (N₂O), respectivamente. A massa de amostra utilizada foi de 50 mg. Inicialmente foi realizado um pré-tratamento sob fluxo de hélio a 300 °C por 30 minutos utilizando taxa de 10 °C min⁻¹. Em seguida, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente e então realizada a adsorção do O₂ sob fluxo da mistura contendo 5% O₂/He, a uma taxa de 50 mL min⁻¹, da temperatura ambiente até 800 °C, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. Posteriormente, a amostra foi submetida a resfriamento sob fluxo da mesma mistura da etapa de aquecimento. Ao atingir a temperatura ambiente foi realizada uma purga com hélio por 30 minutos. Finalmente, iniciou-se a rampa de temperatura a partir da temperatura ambiente até 1000 °C, utilizando uma taxa de 10 °C min⁻¹ sob fluxo de hélio, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos.

A quantificação do O₂ dessorvido foi feita levando em consideração uma calibração prévia com a mistura contendo 5% O₂/He, utilizando um loop de volume conhecido igual a 0,5 cm³. A partir do volume, o número de mols de O₂ foi calculado considerando-se a mistura como gás ideal. Foram realizados vários pulsos da mistura 5% O₂/He utilizando o volume de um loop (0,5 cm³). A média das áreas obtidas através da integração dos picos correspondentes aos pulsos foram utilizadas para correlação com a quantidade de O₂ dessorvido. A razão mol/unidade de área obtida na calibração foi utilizada para o cálculo do número de mols de O₂ dessorvido de acordo com as áreas obtidas pela integração dos picos de dessorção de O₂ dos catalisadores.

3.2.6 Redução à temperatura programada (RTP-H₂)

A técnica de RTP consiste na redução dos catalisadores pela passagem de um gás, normalmente uma mistura de hidrogênio em argônio, através de um reator de vidro pirex aquecido a uma taxa linear de temperatura. Esta técnica pode fornecer informações úteis no estudo do comportamento oxirredutor dos catalisadores tipo perovskita novos e envelhecidos termicamente, podendo, assim, auxiliar na compreensão da interação entre os seus componentes inclusive na ocorrência de impactos térmicos.

Os experimentos foram realizados em uma unidade multipropósito Autochem 2920 da Micromeritics. O procedimento adotado consistiu em, primeiramente, realizar um pré-tratamento sob fluxo de argônio a 300 °C, por 60 minutos. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, foi realizada uma primeira redução do catalisador (RTP1) com uma mistura 10% H₂/Ar, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 500 °C e, em seguida, um resfriamento até temperatura ambiente. Foi, então, realizada uma oxidação em 5% O₂/He utilizando também uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 500 °C, seguida novamente de resfriamento até a temperatura ambiente. A segunda redução (RTP2) foi iniciada com a mesma mistura 10% H₂/Ar, utilizando a mesma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 800 °C. A vazão utilizada em todas as etapas foi de 30 mL min⁻¹. A massa de catalisador utilizada foi de 0,1 g.

3.2.7 Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção de raios X (XANES)

A espectrometria de absorção de raios X se tornou uma poderosa ferramenta analítica e de pesquisa, principalmente devido ao uso de fontes de radiação síncrotron. Uma breve introdução sobre a utilização de radiação síncrotron e a técnica de XANES é apresentada no Apêndice B.

Os espectros XANES foram obtidos na linha D06A-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), a fim de se extrair informações sobre os possíveis estados de oxidação do cobre (Cu²⁺, Cu¹⁺, e/ou Cu⁰) nos catalisadores em estudo, sob condições reacionais (temperatura, reagentes e produtos). Um monocromador de Si (1 1 1) foi utilizado para selecionar o feixe de raios X da luz síncrotron produzido pelo anel de armazenamento de elétrons.

de 1,37 GeV com uma corrente máxima de 200 mA. Os espectros de absorção na borda do Cu K foram registrados no modo de transmissão, em uma faixa de energia de fótons entre 8800-9200 eV, usando uma câmera CCD, e nas diferentes temperaturas. As medidas foram feitas durante o pré tratamento em atmosfera de He ou H₂ com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 150 °C para o He e 500 °C para o H₂. Durante a reação, as medidas foram feitas em atmosfera de 5% NO e 5% CO em He, vale ressaltar que a princípio, a reação foi reproduzida em atmosfera similar ao teste catalítico, no entanto, com a concentração de 1% não foi possível observar a reação. As amostras conformadas em pastilhas foram aquecidas *in situ* a partir da temperatura ambiente até 500 °C e com taxa de 5 °C min⁻¹.

Os espectros XANES foram utilizados na quantificação das espécies de cobre presentes nos catalisadores, a partir da combinação linear dos espectros obtidos ao início e fim da reação do NO + CO (a temperatura ambiente e a 500°C) e os espectros dos compostos padrões, isto é, CuO, Cu₂O e Cu metálico, utilizando-se o *software* Polymath 5.1. Inicialmente, os espectros XANES usados na quantificação foram normalizados por meio do *software* Athena versão 0.8 0.56. Em seguida foram escolhidos espectros obtidos durante temperaturas intermediárias da reação e realizada a combinação linear utilizando os espectros inicial e final como padrões a fim de verificar as mudanças ocorridas durante a reação. Finalmente, foi feita a quantificação do espectro XANES obtido ao final da reação, utilizando-se o espectro inicial e os compostos de cobre, CuO, Cu₂O e Cu metálico como padrões, com o objetivo de determinar as quantidades das espécies de cobre e do óxido inicial presentes nos catalisadores ao fim da reação.

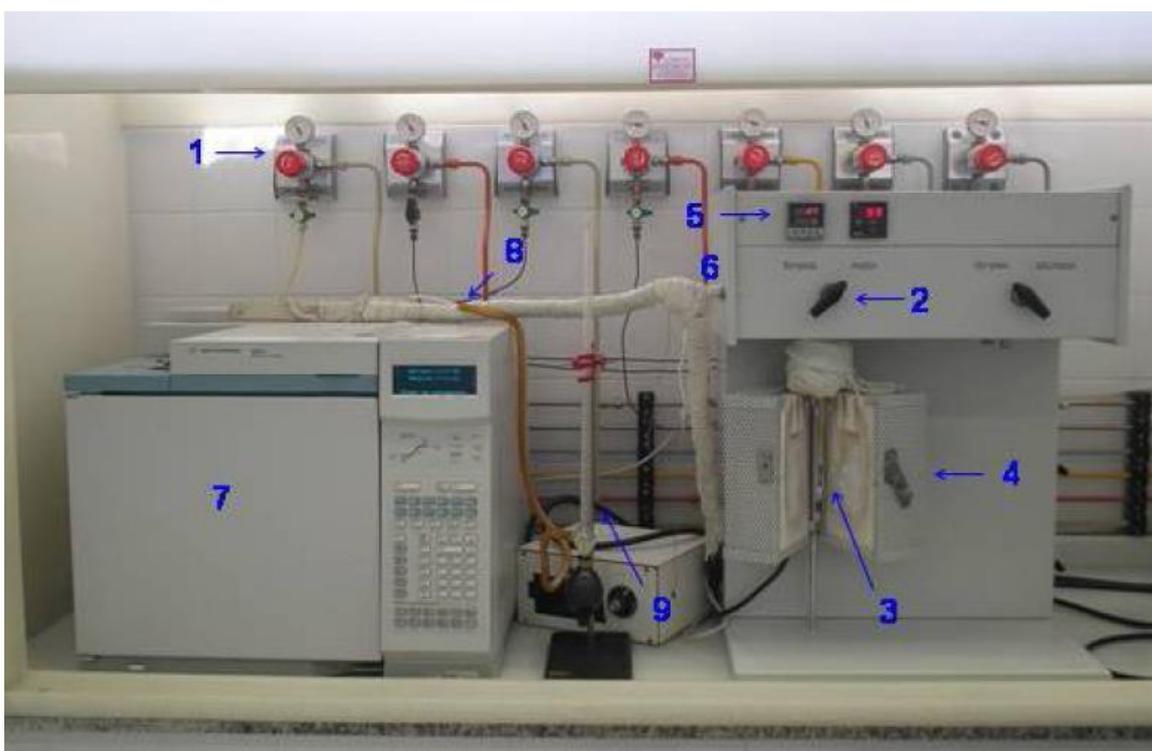
3.3 Avaliação catalítica

Para a realização dos testes catalíticos, foram utilizadas as amostras em pó homogeneizadas. De acordo com Fernandes *et al.* (2006), amostras de catalisador foram peneiradas em etapas, utilizando-se três peneiras em série, de modo a se obter três faixas de granulometria: 20-40 mesh, 40-60 mesh e 60-80 mesh. Efeitos difusionais foram avaliados testando-se cada faixa de tamanho de partícula, repetindo-se os experimentos várias vezes na mesma faixa granulométrica. Chegou-se a conclusão de que, a partir da faixa compreendida entre 40-60 mesh, as curvas de *light-off* coincidiam. Apesar de não garantir a inexistência de efeitos difusionais, esses resultados garantiram que, caso existam, eles são semelhantes, e permitem que os catalisadores sejam comparáveis.

Dessa forma, as amostras dos catalisadores em estudo nesta tese foram peneiradas em etapas a fim de se recolher a fração correspondente a granulometria de 40-60 mesh. O leito catalítico foi diluído com carvão de silício, na proporção mássica de 1:3, segundo procedimento adotado em Fernandes (2007), com o objetivo de se minimizar a formação de pontos quentes no interior do reator.

Antes do início da avaliação catalítica, foi realizado um pré-tratamento em fluxo de He, a 150 °C por 1 h, a fim de se retirar a água fisissorvida do catalisador. Também foram realizados testes catalíticos utilizando um pré-tratamento em fluxo de H₂ a 500 °C, por 1h, de forma a se verificar a influência da redução prévia na atividade do catalisador. A unidade de avaliação catalítica, apresentada na Figura 22, é constituída de um reator de vidro pirex tipo “tubo em U”, de diâmetro interno de 0,66 cm, um forno vertical com controle de temperatura PID, que possibilita a programação de oito taxas de aquecimento e oito patamares diferentes.

Figura 22 - Unidade de teste catalítico.



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

As análises dos reagentes e produtos foram realizadas em um cromatógrafo a gás Agilent 6890N equipado com detector de condutividade térmica, usando uma coluna de 3 m recheada com material PORAPAK N SUPELCO operando em condições ambiente. A temperatura do detector TCD foi de 250 °C, e a temperatura da linha igual a temperatura ambiente. A avaliação catalítica foi realizada ao longo de uma rampa de temperatura de 2°C/min desde a temperatura ambiente até 500 °C. A reação de redução do NO pelo CO foi avaliada empregando-se uma mistura contendo 1% CO e 1% de NO (balanço em He). A vazão em todos os testes foi mantida em 13,5 L/h.

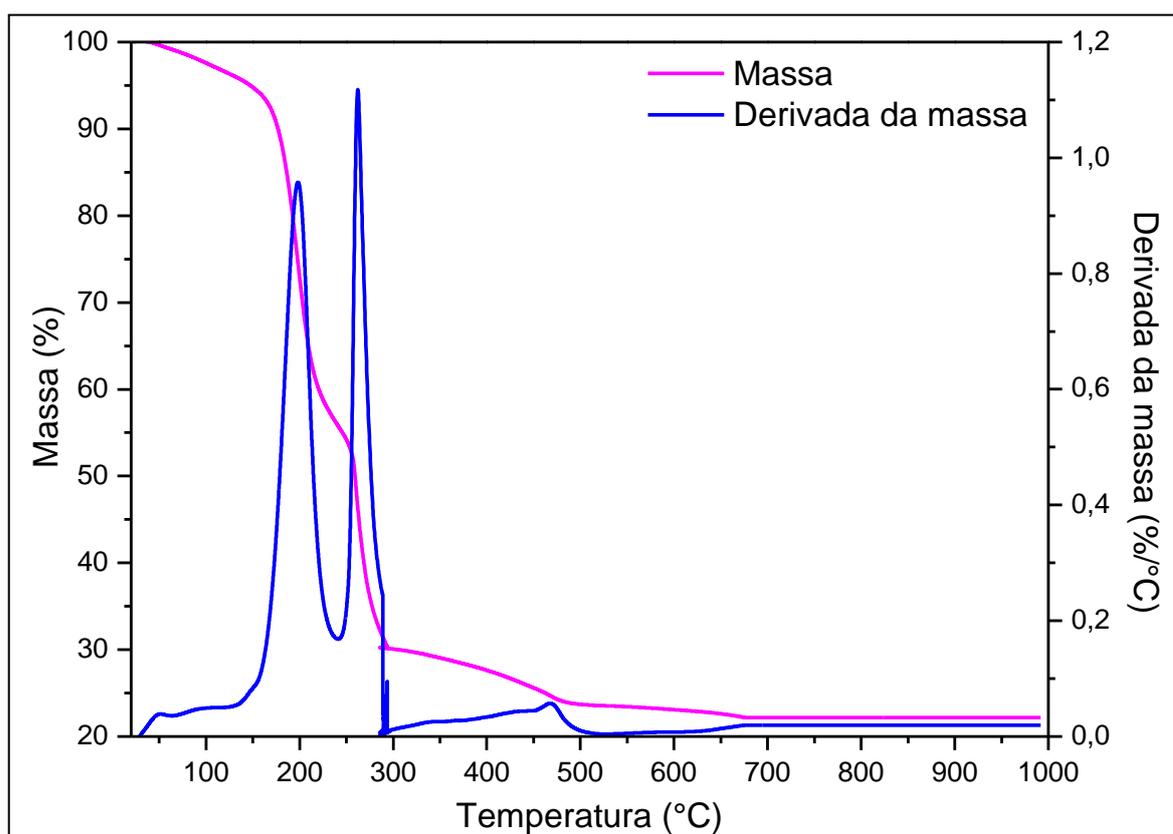
Foram construídos gráficos de porcentagem de conversão em função da temperatura gerando as curvas de *lightoff* de modo a comparar as atividades dos catalisadores com as diferentes substituições, métodos de preparo e temperaturas de calcinação, nas condições adotadas nesta tese. Além disso, foram construídos os gráficos de rendimento relativos à formação de N₂ e N₂O.

4 RESULTADOS

4.1 Análise termogravimétrica (ATG)

As resinas poliméricas produzidas pelo método RCP contêm grande quantidade de material orgânico, que deve ser completamente eliminado para obtenção dos óxidos mistos do tipo perovskita. Dessa forma, as análises termogravimétricas foram realizadas com objetivo de se identificar as temperaturas de decomposição do material orgânico e assim determinar adequadamente a sua temperatura de calcinação. As curvas de TG e DTG do precursor LaCu obtido por RCP estão apresentadas na Figura 23.

Figura 23 – Curvas de TG e DTG do precursor LaCu obtido por RCP.



Fonte: O autor, 2016.

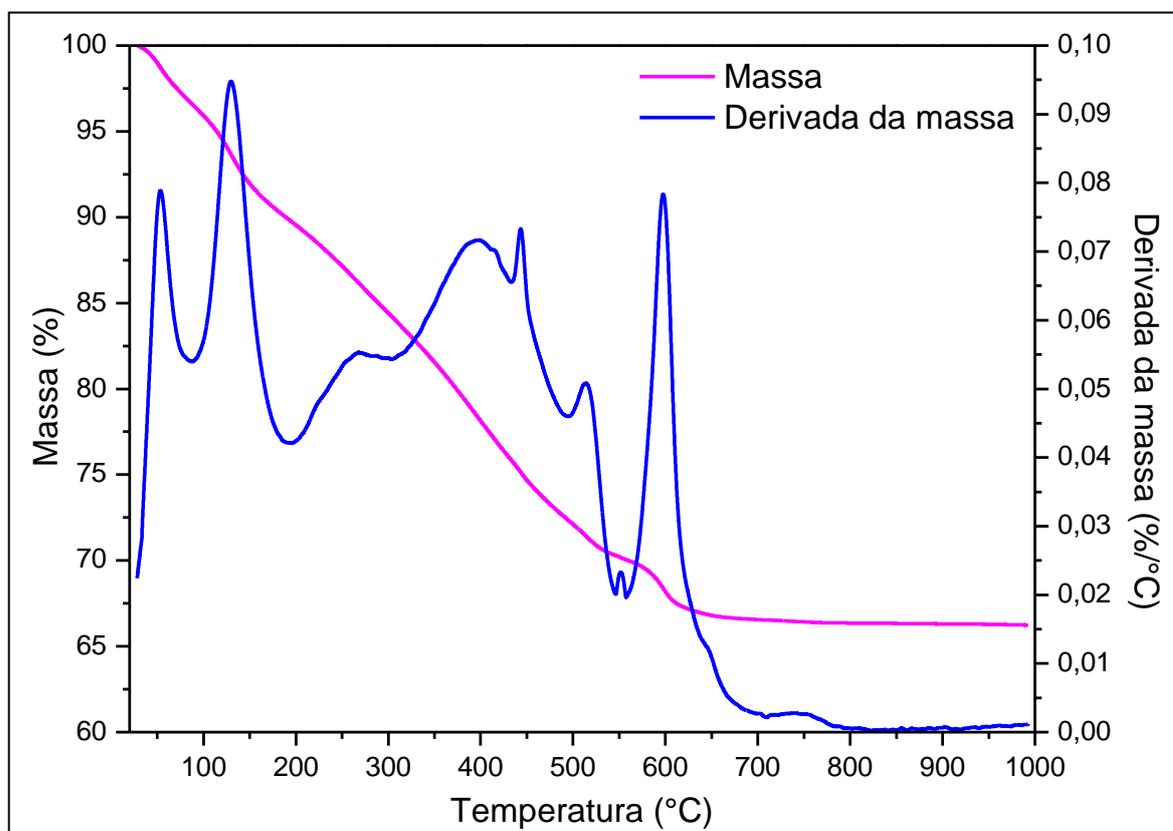
A análise das curvas mostra uma perda de massa total de 78% para a amostra, sendo que cerca de 70% da massa é eliminada em temperaturas inferiores a 300 °C. No intervalo de

temperatura de 300 a 675°C, ocorre também uma pequena perda de massa em torno de 8%. Diante dos resultados, escolheu-se a temperatura de calcinação de 700 °C, na qual espera-se que se obtenha um sólido livre de materiais voláteis. A essa temperatura espera-se também que ocorram as transformações de fase, por reação em estado sólido, que conduzam à formação do óxido misto do tipo perovskita.

As curvas de TG e DTG do precursor LaCu obtido pelo método de coprecipitação estão apresentadas na Figura 24. A análise das curvas mostra uma perda de massa total de 33% para a amostra, sendo que a perda significativa de massa ocorre no intervalo de temperatura de 30 a 630 °C. Diante dos resultados, escolheram-se duas temperaturas de calcinação, 650 °C e 800 °C, uma vez que se espera obter a dessorção ou decomposição de praticamente todo o material volátil.

A temperatura de calcinação, determinada através do resultado da análise térmica da amostra LaCu, foi a mesma utilizada no preparo das amostras onde foram realizadas as substituições parciais por Pr e/ou Pd.

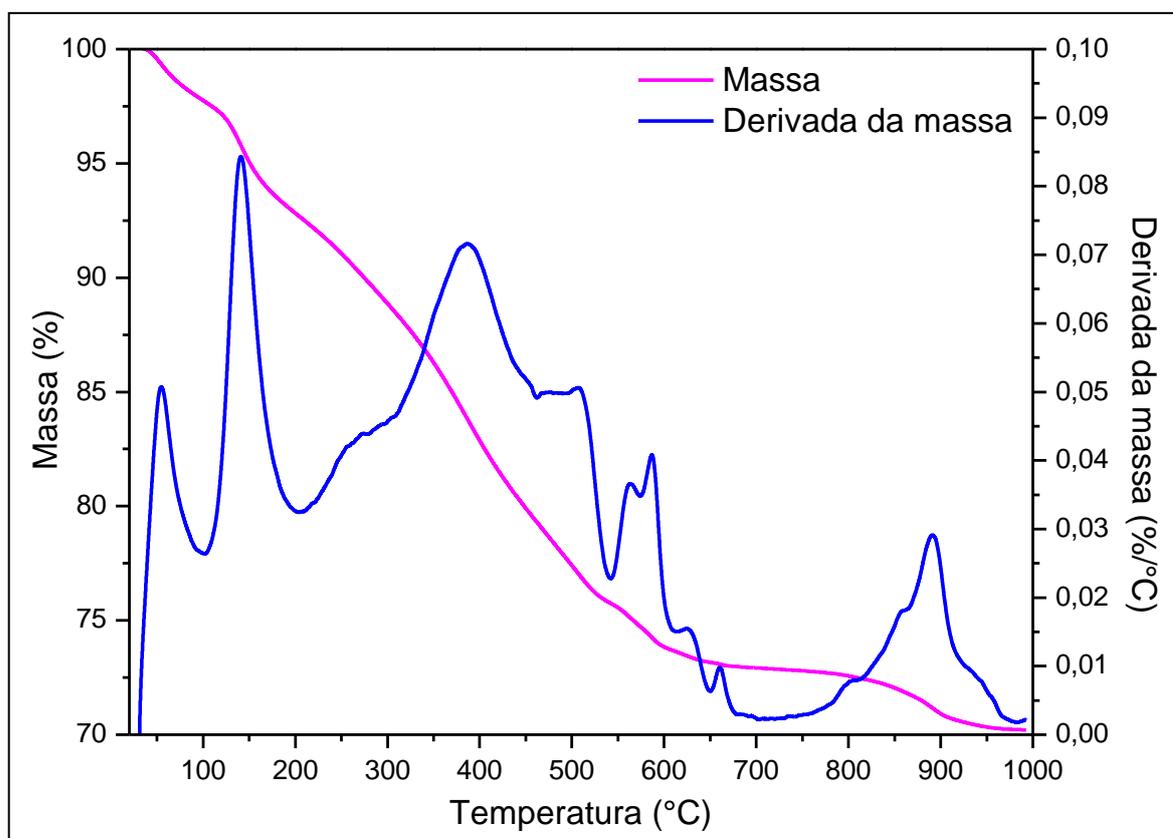
Figura 24 – Curvas de TG e DTG do precursor LaCu obtido por coprecipitação.



Fonte: O autor, 2016.

As curvas de TG e DTG do precursor LaBaCu obtido pelo método de coprecipitação estão apresentadas na Figura 25. A análise das curvas mostra uma perda de massa total de 30% para a amostra, sendo que cerca de 27% da massa é eliminada em temperaturas inferiores a 700 °C. Diante dos resultados, escolheu-se a temperatura de calcinação de 700 °C, visando à formação do óxido misto do tipo perovskita. As mesmas condições de calcinação também foram utilizadas no preparo da amostra LaBaCuPd.

Figura 25 – Curvas de TG e DTG do precursor LaBaCu obtido por coprecipitação.



Fonte: O autor, 2016.

4.2 Catalisadores preparados

Após a determinação das temperaturas de calcinação dos precursores através da análise termogravimétrica, os catalisadores foram calcinados e a etapa de preparo foi finalizada. Os catalisadores obtidos e suas especificações estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Catalisadores preparados.

Catalisador	Método de preparo	Razão molar teórica dos metais	Temperatura / tempo de calcinação (°C / h)	Temperatura / tempo de envelhecimento (°C / h)
LaCu (R)	RCP	2/1	700 / 4	--
LaPrCu (R)	RCP	1,6/0,4/1	700 / 4	--
LaCuPd (R)	RCP	2/0,95/0,05	700 / 4	--
LaPrCuPd (R)	RCP	1,6/0,4/0,95/0,05	700 / 4	--
LaCu (R900)	RCP	2/1	700 / 4	900 / 4
LaPrCu (R900)	RCP	1,6/0,4/1	700 / 4	900 / 4
LaCuPd (R900)	RCP	2/0,95/0,05	700 / 4	900 / 4
LaPrCuPd (R900)	RCP	1,6/0,4/0,95/0,05	700 / 4	900 / 4
LaCu	Coprecipitação	2/1	650 / 8	--
LaPrCu	Coprecipitação	1,6/0,4/1	650 / 8	--
LaCuPd	Coprecipitação	2/0,95/0,05	650 / 8	--
LaPrCuPd	Coprecipitação	1,6/0,4/0,95/0,05	650 / 8	--
LaBaCu	Coprecipitação	1,6/0,4/1	700 / 4	--
LaBaCuPd	Coprecipitação	1,6/0,4/0,95/0,05	700 / 4	--
LaCu900	Coprecipitação	2/1	650 / 8	900 / 4
LaPrCu900	Coprecipitação	1,6/0,4/1	650 / 8	900 / 4
LaCuPd900	Coprecipitação	2/0,95/0,05	650 / 8	900 / 4
LaPrCuPd900	Coprecipitação	1,6/0,4/0,95/0,05	650 / 8	900 / 4
LaBaCu900	Coprecipitação	1,6/0,4/1	700 / 4	900 / 4
LaBaCuPd900	Coprecipitação	1,6/0,4/0,95/0,05	700 / 4	900 / 4

Fonte: O autor, 2016.

4.3 Fisissorção de N₂

A Tabela 5 apresenta as áreas específicas, volume e diâmetro médio de poros dos catalisadores obtidas pelo método RCP. Os resultados obtidos mostram que os catalisadores

apresentaram baixas áreas específicas. Como esses valores foram baixos ou nulos, não foi possível verificar uma influência significativa das substituições parciais dos cátions A e B nas propriedades texturais dos catalisadores.

Toniolo (2010) preparou perovskitas LaCoO_3 , $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$, $\text{LaCo}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ pelo mesmo método e obteve valores de área específica inferiores a $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, confirmando o obtido.

Um estudo com óxidos mistos do tipo perovskita La_2CuO_4 preparadas por método similar e calcinadas a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ produziu materiais com áreas específicas menores que $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e a substituição do cátion A por Ce também não provocou alterações significativas nos valores de área específica das amostras (GARCIA, 2003).

Quando os catalisadores foram envelhecidos termicamente a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ o material produzido por RCP apresentou resultados ainda piores, com áreas específicas nulas.

Tabela 5 – Propriedades texturais dos catalisadores obtidos pelo método RCP e calcinados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Catalisador	Área específica (m^2g^{-1})	Diâmetro médio de poros (Å)
LaCu (R)	1,3	312
LaPrCu (R)	1,4	314
LaCuPd (R)	< 1,0	--
LaPrCuPd (R)	1,0	760

Fonte: O autor, 2016.

Os catalisadores obtidos por RCP além de apresentarem baixos valores de área específica, inferiores a $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, também apresentaram grande quantidade de óxidos segregados, relatados nos resultados de DRX apresentados posteriormente (Item 4.3). A amostra não substituída LaCu foi então preparada pelo método de coprecipitação utilizando-se diferentes temperaturas (650 e $800 \text{ }^\circ\text{C}$) e tempos de calcinação (4 e 8 horas) a fim de se obter um material mais puro e com maior valor de área específica. Mesmo em temperatura de calcinação mais baixa, o método de coprecipitação também produziu materiais com baixa área específica como apresentado na Tabela 6.

Segundo Peña e Fierro (2001), métodos de preparo de óxidos mistos do tipo perovskita que utilizam temperaturas de calcinação na faixa de 650 a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ produzem materiais com áreas específicas geralmente inferiores a $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Tabela 6 – Propriedades texturais do catalisador LaCu obtido pelo método de coprecipitação e calcinado sob diferentes temperaturas e tempos de calcinação.

Catalisador	Área específica (m ² g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)
LaCu 650-4	3,3	242
LaCu 650-8	2,4	170
LaCu 800-4	--	--

Fonte: O autor, 2016.

Assim, como observado, as propriedades texturais dos óxidos mistos do tipo perovskita parecem depender fortemente da temperatura de calcinação e menos do método de preparo. É importante salientar que a escolha da temperatura de calcinação foi definida com base nos resultados de análise térmica, o que limita a utilização de temperaturas menores, com o risco de se reter voláteis nos sólidos preparados.

Embora os valores de área específica obtidos tenham sido baixos ou desprezíveis, o método de coprecipitação produziu materiais mais puros que os materiais produzidos inicialmente pelo método RCP, conforme será discutido nos resultados de DRX a seguir (Item 4.4). Dentre as diferentes condições de calcinação testadas, foi verificado que a amostra calcinada a 650 °C por 8 horas produziu um material com pureza e resultados catalíticos satisfatórios, como poderá ser observado nas análises de DRX e na avaliação catalítica apresentados posteriormente. Por este motivo, os catalisadores parcialmente substituídos com Pr e Pd (LaPrCu, LaCuPd e LaPrCuPd) também foram preparados utilizando-se as mesmas condições do catalisador LaCu. Os resultados das propriedades texturais estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades texturais dos catalisadores obtidos pelo método de coprecipitação e calcinados a 650 °C por 8 horas.

Catalisador	Área específica (m ² g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)
LaCu	2,5	272
LaPrCu	2,2	313
LaCuPd	4,1	246
LaPrCuPd	2,5	170

Fonte: O autor, 2016.

Mais uma vez os valores de área específica obtidos foram baixos e próximos e não foi possível verificar uma influência significativa das substituições parciais dos cátions A e B nas propriedades texturais dos catalisadores.

As amostras onde foi realizada a nova substituição parcial do La do sítio A por Ba (LaBaCu e LaBaCuPd) foram calcinadas a 700 °C de acordo com a análise termogravimétrica (Figura 28), utilizando a mesma taxa de aquecimento de 4 °C min⁻¹ durante 4 horas. Os resultados das propriedades texturais dos catalisadores contendo Ba estão apresentados na Tabela 8. Assim como nas amostras onde foi realizada a substituição parcial do La do sítio A por Pr, não foi possível verificar uma influência significativa da substituição parcial por Ba nas propriedades texturais dos catalisadores.

Tabela 8 – Propriedades texturais dos catalisadores contendo Ba obtidos pelo método de coprecipitação e calcinados a 700 °C por 4 horas.

Catalisador	Área específica (m ² g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)
LaBaCu	2,2	313
LaBaCuPd	2,5	170

Fonte: O autor, 2016.

No que diz respeito às amostras envelhecidas termicamente a 900 °C (LaCu900, LaPrCu900, LaCuPd900, LaPrCuPd900, LaBaCu900 e LaBaCuPd900), os catalisadores apresentaram resultados com áreas específicas de valores desprezíveis.

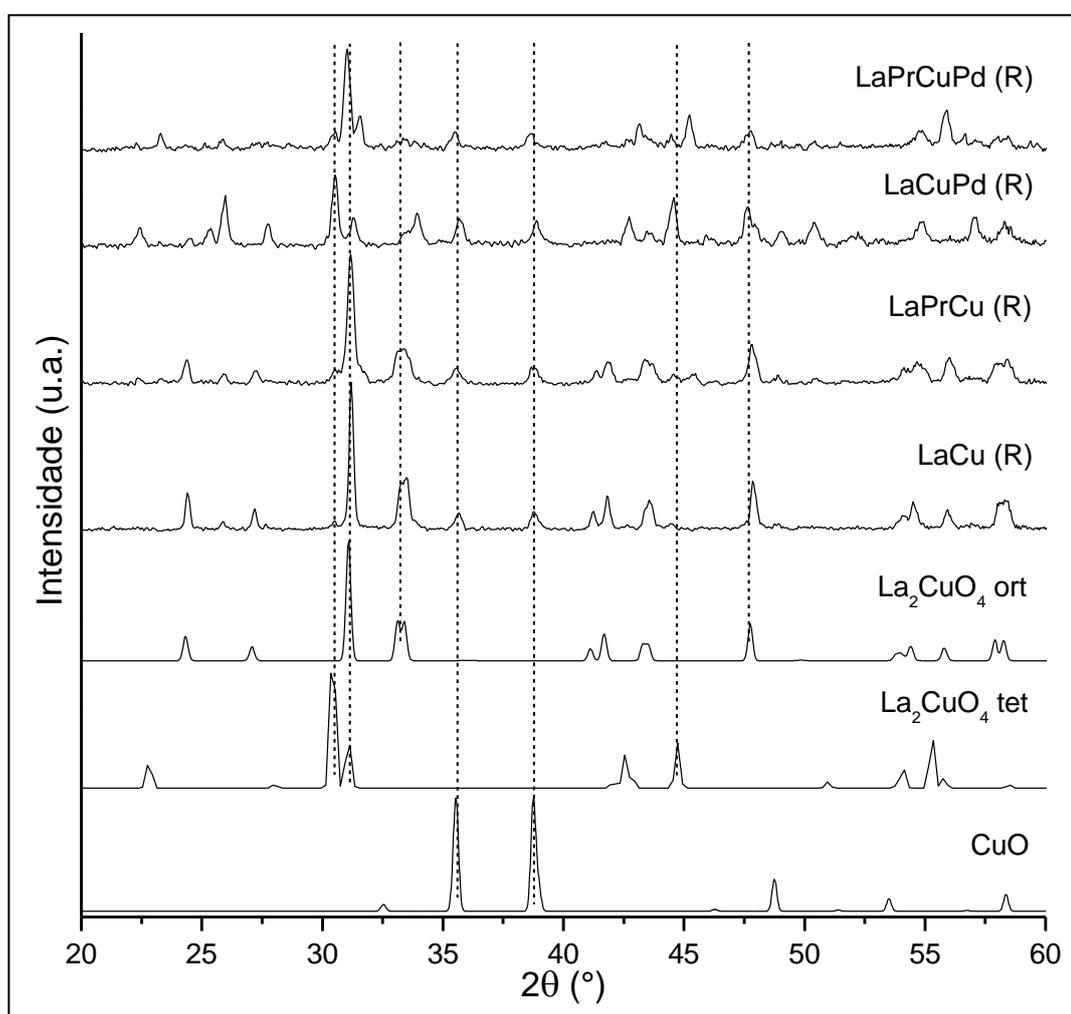
4.4 Difração de raios X (DRX)

Na Figura 26 estão apresentados os perfis de difração dos catalisadores obtidos pelo método RCP. Verifica-se que todos os catalisadores apresentaram picos referentes ao óxido de cobre em 2θ iguais a 35,5 e 38,8 (PDF 01-0736). Pode observar-se que na amostra não substituída LaCu foi formado o óxido misto do tipo perovskita de composição La₂CuO₄, com simetria ortorrômbica, segundo comparação com o padrão (PDF 38-0709) exibido também na Figura 29.

Com relação à substituição parcial dos cátions, verifica-se que a substituição por 20% de Pr no sítio A não provocou alterações significativas no difratograma do material. A

predominância e a alta cristalinidade da fase La_2CuO_4 ortorrômbica se manteve. Segundo Mizuno *et al.* (1989) quando a substituição parcial não provoca alterações no difratograma da amostra, ou seja, não provoca alterações na estrutura cristalina, não é possível afirmar por esta técnica se o cátion foi realmente inserido na estrutura do óxido misto do tipo perovskita. Porém não há na literatura informações sobre a fase $\text{La}_{1,6}\text{Pr}_{0,4}\text{CuO}_4$, não sendo possível identificá-la e além disso, esta deve apresentar picos muito próximos das fases contendo somente Pr ou La nos difratogramas. Dessa forma, não é possível afirmar que o Pr tenha sido inserido na estrutura.

Figura 26 – Difratogramas dos catalisadores obtidos pelo método RCP e calcinados a 700°C .



Fonte: O autor, 2016.

Já a substituição parcial por 5% de Pd no sítio B, apesar da menor quantidade, provocou modificações expressivas na estrutura do material, que apresentaram uma maior quantidade de óxidos segregados, sendo difícil a identificação das fases cristalinas presentes. Na amostra onde

ambas as substituições estão presentes, há a presença de fases encontradas tanto na amostra onde se introduziu somente Pr ou onde somente Pd foi adicionado, havendo uma predominância da fase La_2CuO_4 com simetria tetragonal, segundo comparação com o padrão (PDF 18-0586) exibido também na figura 29.

Apesar de óxidos mistos do tipo perovskita K_2NiF_4 apresentarem uma estrutura tetragonal, o óxido misto do tipo perovskita La_2CuO_4 apresenta uma distorção da estrutura, o que a transforma em ortorrômbica. Em muitos casos, os óxidos mistos do tipo perovskita La_2CuO_4 podem se cristalizar como uma mistura dessas duas fases (YOKOYA *et al.*, 1996; GUILHAUME *et al.*, 1996; ZHAO *et al.*, 1996; ZHU *et al.*, 2000).

A existência de mistura de fases ortorrômbica e tetragonal em óxidos mistos do tipo perovskita La_2CuO_4 já havia sido relatada por Longo e Raccah (1973). De acordo com os autores, dependendo das condições de preparo, parte do La_2CuO_4 pode cristalizar como estrutura tetragonal em temperaturas a partir de 260 °C, e em alguns casos, só em temperaturas acima de 900 °C se obtém uma estrutura puramente ortorrômbica. Com isso, na temperatura de calcinação de 700°C é possível obter uma mistura das duas fases.

Segundo a literatura, o método RCP é capaz de fornecer materiais com a composição desejada, alta cristalinidade e homogeneidade estrutural (TONIOLO, 2010), porém isto não ocorreu, os materiais obtidos apresentaram heterogeneidade quanto à estrutura mesmo quando submetidos à alta temperatura de calcinação.

A Figura 27 apresenta os difratogramas das amostras LaCu obtidas por coprecipitação usando diferentes temperaturas e tempos de calcinação. Verifica-se que o método de coprecipitação produziu amostras com maior homogeneidade estrutural que o método RCP. Pode observar-se que em todas as amostras foi formado o óxido misto do tipo perovskita de composição La_2CuO_4 , com simetria ortorrômbica, segundo comparação com o padrão (PDF 38-0709) exibido também na Figura 30. A amostra calcinada a 650 °C por 4 horas ainda apresentou picos relativos a óxidos segregados em 2θ iguais a 32,1°, 34,6°, 38,7° e 47° aproximadamente.

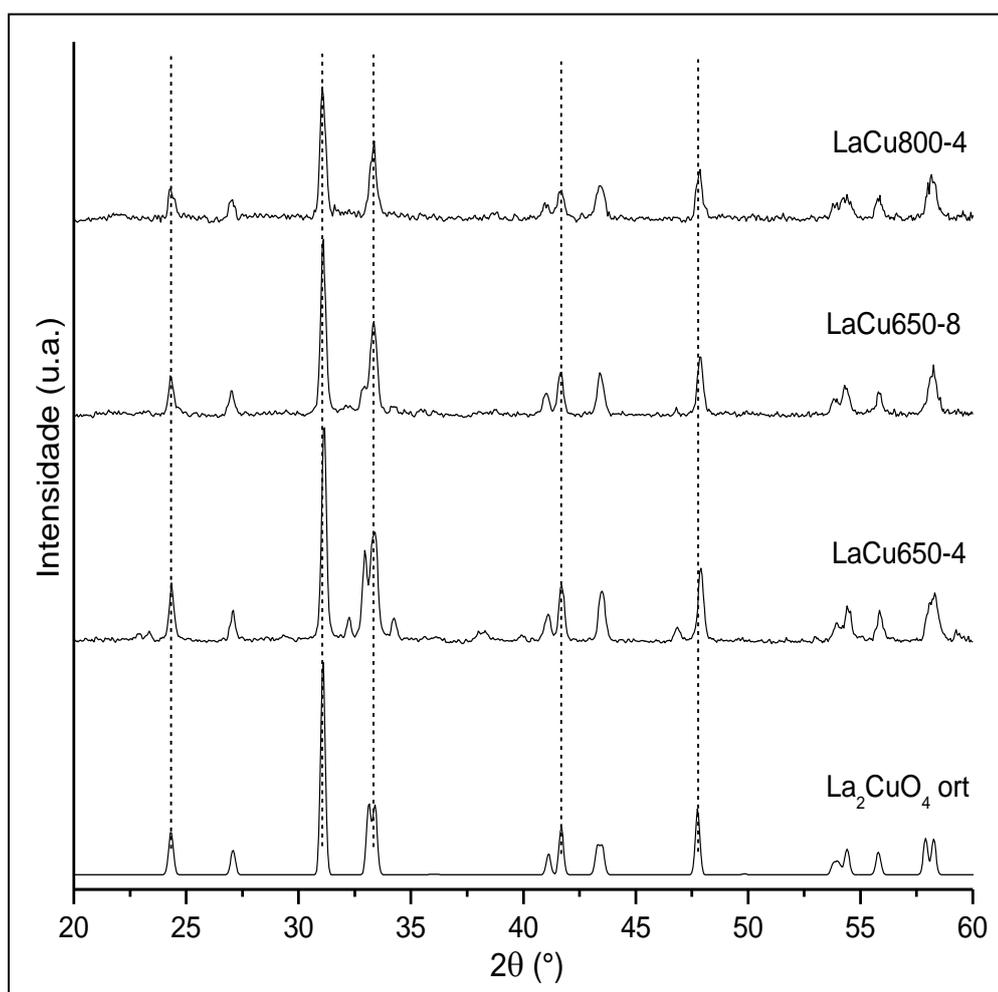
Com as novas calcinações foi possível obter materiais com mais elevada pureza como pode ser verificado nos difratogramas das amostras calcinadas a 650 °C por 8 h e a 800 °C por 4 h, onde se verifica a predominância fase La_2CuO_4 ortorrômbica. A amostra LaCu650-8 ainda apresentou os mesmos picos relativos aos óxidos segregados da amostra LaCu650-4, porém, em proporções bem menores.

Esses resultados estão de acordo com os de Tanabe (2006) que preparou La_2CuO_4 pela mesma metodologia, calcinando-a a 800 °C por 4 horas e observou somente a presença de picos

característicos da fase La_2CuO_4 ortorrômbica. Destaca-se que o material preparado aqui tem vantagens em relação à de Tanabe (2006), pois foi possível obter com sucesso o óxido misto do tipo perovskita La_2CuO_4 em temperaturas mais baixas (650 comparado com 800 °C de Tanabe (2006)), implicando em menor consumo energético.

De acordo com os difratogramas, verifica-se que o procedimento de calcinação mais adequado foi aquele que usou temperatura de 650 °C por 8 h, onde foi possível obter um material com maior pureza em relação à amostra LaCu650-4 e maior cristalinidade em relação à amostra LaCu800-4 .

Figura 27 - Difratogramas dos catalisadores LaCu obtidos pelo método de coprecipitação e calcinados sob diferentes condições.



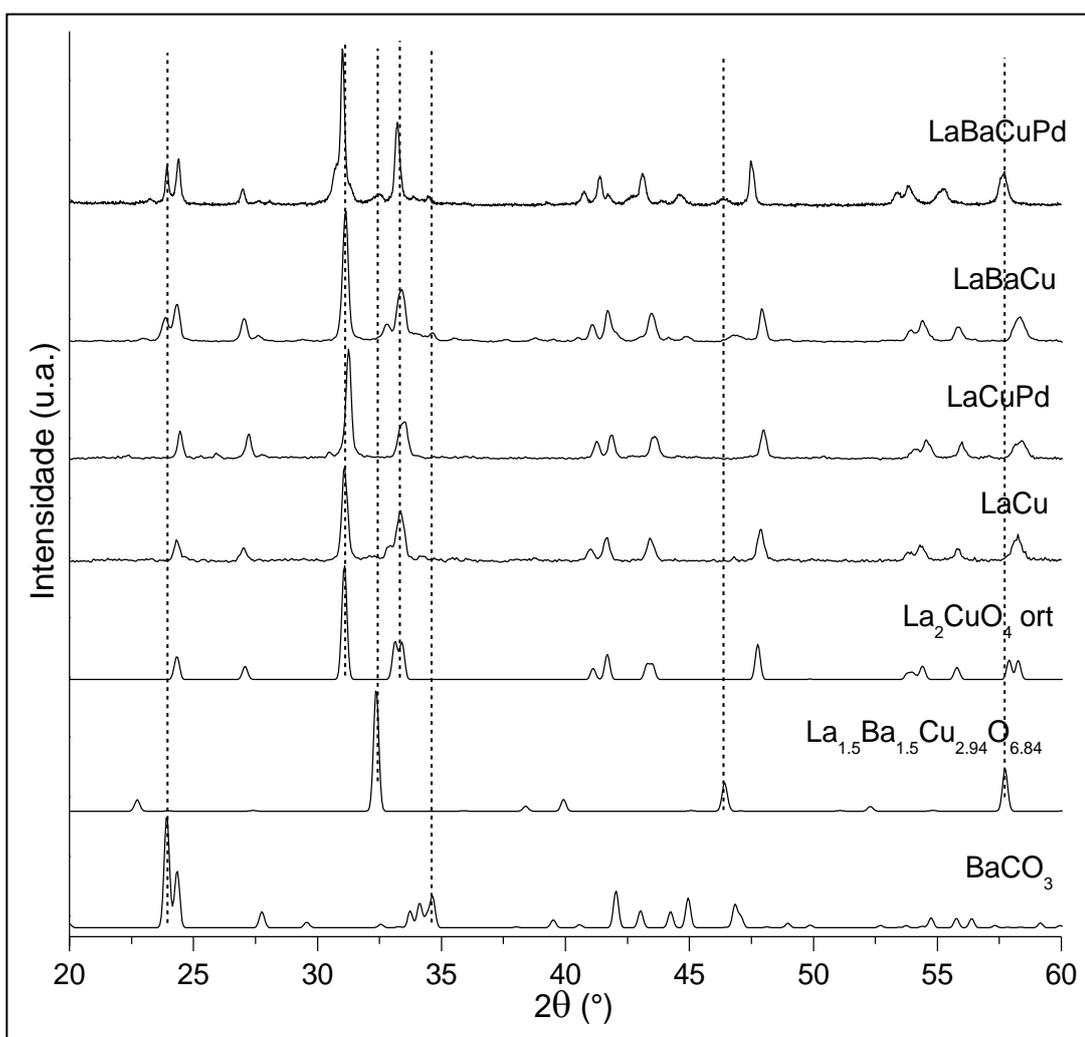
Fonte: O autor, 2016.

Diante dos resultados apresentados, decidiu-se sintetizar a amostra com a substituição parcial do Cu por Pd no sítio B (LaCuPd) utilizando também as condições de calcinação de 650

°C por 8 h. Como explicado anteriormente, as amostras onde o La do sítio A foi parcialmente substituído por Ba (LaBaCu) foram calcinadas a 700 °C por 4 h. Os difratogramas das amostras parcialmente substituídas e da amostra não substituída (LaCu), para fins de comparação, estão apresentados na Figura 28.

A amostra LaCuPd manteve o difratograma característico da fase La_2CuO_4 ortorrômbica. Pelo fato de se ter adicionado uma quantidade pequena de Pd, e este possuir o mesmo estado de oxidação do Cu, realmente não se esperaria uma mudança expressiva nas fases cristalinas presentes.

Figura 28 - Difratogramas dos catalisadores obtidos pelo método de coprecipitação e padrões.



Fonte: O autor, 2016.

No difratograma do catalisador LaBaCu se observa que a substituição parcial por Ba provocou pequenas mudanças na conformação cristalina da amostra. Apesar de a fase

predominante ser a do óxido misto do tipo perovskita La_2CuO_4 ortorrômbico, verifica-se o aparecimento de picos em 2θ a $23,8^\circ$; $27,6^\circ$; $34,6^\circ$; $44,8^\circ$ e $46,9^\circ$ característicos de BaCO_3 (PDF 45-1471). A presença da fase BaCO_3 também foi verificada por Zhu *et al.* (2008) em óxidos mistos do tipo perovskita $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_4$; seus estudos mostraram que para valores de x acima de 0,4 se observa a formação da fase BaCO_3 indicando que a partir desta composição o Ba não é mais totalmente incorporado na rede cristalina do óxido misto do tipo perovskita e o BaO em presença de ar reage com CO_2 formando o carbonato.

O catalisador LaBaCuPd, onde foram realizadas ambas as substituições parciais (sítios A e B), apresentou um difratograma similar ao difratograma da amostra LaBaCu com predominância da fase La_2CuO_4 ortorrômbica e picos característicos de BaCO_3 . Verifica-se ainda a ocorrência de um pico pouco intenso em 2θ igual a aproximadamente $32,4^\circ$ indicando a possível formação de uma fase rica em Ba do tipo $\text{La}_{1,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Cu}_{2,94}\text{O}_{6,84}$ tetragonal (PDF 78-1738).

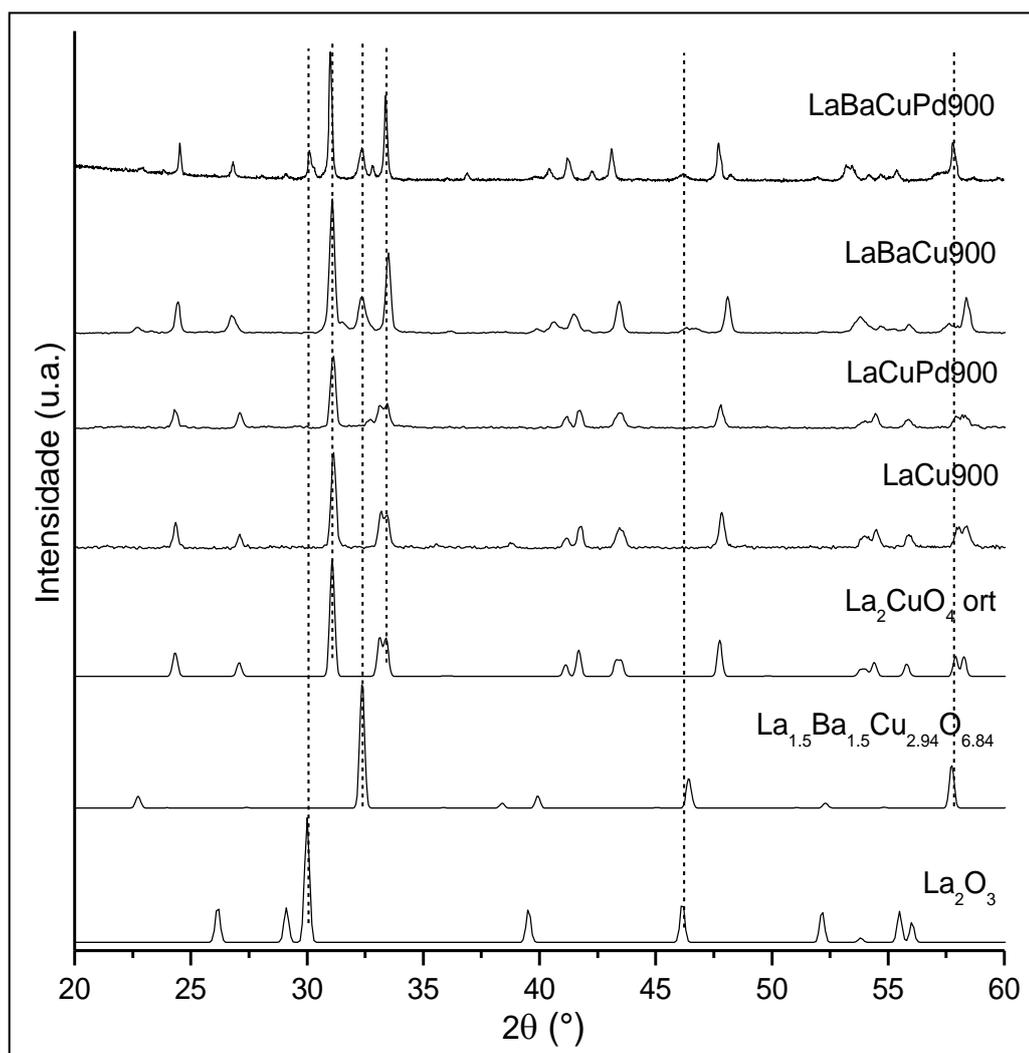
A Figura 29 apresenta os difratogramas das amostras envelhecidas a 900°C e os padrões para fins de comparação. Após o envelhecimento térmico, as amostras continuaram exibindo um difratograma característico do óxido misto do tipo perovskita La_2CuO_4 ortorrômbico.

Com o envelhecimento térmico da amostra LaBaCu, os picos característicos de BaCO_3 não foram observados, porém houve formação de um pico bastante intenso em 2θ igual a $32,4^\circ$ e outros menos intensos em 2θ iguais a $22,8^\circ$, $46,4^\circ$ e $57,7^\circ$, indicando que o envelhecimento térmico promoveu a formação de uma fase com simetria tetragonal rica em Ba, provavelmente $\text{La}_{1,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Cu}_{2,94}\text{O}_{6,84}$. Estes resultados sugerem que até a temperatura de 700°C parte do Ba não foi inserido na estrutura do óxido misto do tipo perovskita, porém com o envelhecimento térmico a 900°C , o Ba que estava na forma de BaCO_3 sofreu uma reação em estado sólido formando o óxido misto do tipo perovskita não estequiométrico $\text{La}_{1,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Cu}_{2,94}\text{O}_{6,84}$. Portanto, na amostra LaBaCu900 se obteve uma mistura das fases La_2CuO_4 ortorrômbica e $\text{La}_{1,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Cu}_{2,94}\text{O}_{6,84}$ tetragonal.

Com relação ao difratograma da amostra LaBaCuPd900 se observa que além do aparecimento dos picos característicos da fase $\text{La}_{1,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Cu}_{2,94}\text{O}_{6,84}$ tetragonal, também é possível verificar a formação de dois novos picos em 2θ aproximadamente iguais a $29,2^\circ$ e $30,1^\circ$ característicos de La_2O_3 (PDF 83-1344). A segregação de cátions é frequentemente discutida em óxidos mistos do tipo perovskita aplicadas às mais diversas áreas. A segregação induz à formação de fases secundárias superficiais (óxido ou carbonato do elemento) que, na catálise, pode afetar a atividade e a estabilidade. De acordo com Druce *et al.* (2014), após um tratamento a altas temperaturas, cátions do sítio A dominam a superfície mais externa da

perovskita, com nenhum cátion B sendo detectado nessa região. Sabe-se que a existência de vacâncias de oxigênio pode contribuir com a segregação de cátions, permitindo uma maior facilidade do deslocamento dos mesmos.

Figura 29 - Difratomogramas dos catalisadores obtidos pelo método de coprecipitação e envelhecidos termicamente a 900 °C e padrões.



Fonte: O autor, 2016.

Diante dos resultados apresentados até o presente momento, optou-se por prosseguir o estudo utilizando-se os catalisadores preparados pelo método de coprecipitação, que embora tenham apresentado baixas áreas específicas, apresentaram maior pureza nos resultados de DRX. Além disso, foram realizados testes catalíticos preliminares, onde a substituição parcial no sítio A por Pr não apresentou resultados satisfatórios, enquanto a substituição parcial por Ba

promoveu melhorias no desempenho dos catalisadores. Sendo assim, os catalisadores LaCu, LaCuPd, LaBaCu e LaBaCuPd foram escolhidos para dar continuidade ao presente estudo.

4.5 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A análise química dos sólidos foi realizada por ICP-OES e está apresentada na Tabela 9. A fórmula nominal proposta para os catalisadores é $La_{2-x}Ba_xCu_{1-y}Pd_yO_{4-x/2}$, onde $x = 0$ ou $0,4$ e $y = 0$ ou $0,05$. De acordo com a composição química obtida, foram calculadas as razões molares $2Ba/(La+Ba)$ e $Pd/(Cu+Pd)$, cujos valores teóricos são iguais a x de y , respectivamente. Também foi calculada a razão molar $(La+Ba)/(Cu+Pd)$ que relaciona as razões molares dos sítios A e B.

Como esperado as amostras apresentaram altos teores de La e Cu, porém a amostra LaCu apresentou um valor de razão molar $(La+Ba)/(Cu+Pd)$ igual a 1,40, bem menor que o teórico igual a 2, indicando um possível excesso de Cu. Já a amostra LaCuPd apresentou razões molares $(La+Ba)/(Cu+Pd)$ igual a 1,91 e $Pd/(Cu+Pd)$ igual a 0,04 coerentes com os valores teóricos iguais a 2 e 0,05.

Tabela 9 - Composição química dos sólidos.

Catalisador	Porcentagem (% m/m)				Razão molar (teórica/experimental)		
	La	Cu	Ba	Pd	$2Ba/(La+Ba)$	$Pd/(Cu+Pd)$	$(La+Ba)/(Cu+Pd)$
LaCu	63,55	20,75	--	--	--	--	2,00 / 1,40
LaBaCu	57,36	17,48	10,10	--	0,40 / 0,30	--	2,00 / 1,77
LaCuPd	67,67	15,67	--	0,95	--	0,05 / 0,04	2,00 / 1,91
LaBaCuPd	57,39	14,99	12,27	0,29	0,40 / 0,36	0,05 / 0,01	2,00 / 2,11

Fonte: O autor, 2016.

Na amostra LaBaCu é possível observar que a razão molar $(La+Ba)/(Cu+Pd)$ igual a 1,77, apresentou um desvio em relação ao valor teórico igual a 2, indicando também um possível excesso de Cu, já o catalisador LaBaCuPd exibiu um valor bem coerente com o esperado. As razões molares $2Ba/(La+Ba)$ foram menores que valor teórico igual a 0,40 para os dois catalisadores contendo Ba, principalmente para a amostra LaBaCu, onde o teor de Ba foi menor do que o esperado. Na amostra LaBaCuPd, no que diz respeito a substituição parcial

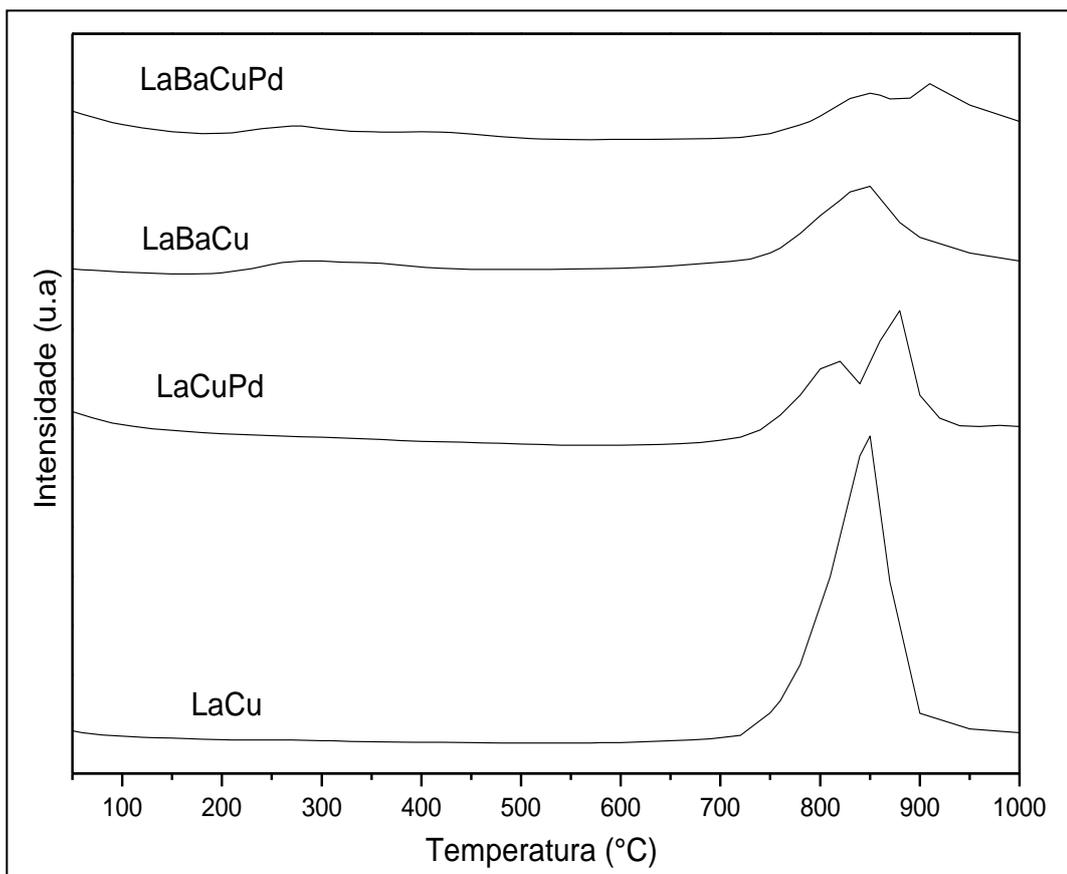
do Cu por Pd, o valor de razão molar Pd/(Cu+Pd) obtido foi igual a 0,01, significativamente menor que o esperado igual a 0,05, esse desvio é justificado pela concentração muito baixa de Pd.

4.6 Dessorção à temperatura programada de O₂ (DTP-O₂)

Como comentado anteriormente, para os óxidos mistos do tipo perovskita o transporte de íons oxigênio é de grande importância para seu desempenho catalítico e pode estar associado à presença de vacâncias de oxigênio. Dessa forma, estudos relacionados à adsorção e dessorção de oxigênio (dessorção à temperatura programada de O₂) foram realizados nesses catalisadores. Os resultados estão apresentados na Figura 30.

Quando ocorre adsorção de oxigênio na superfície ou no interior do sólido, a mesma está associada à presença de vacâncias que são favorecidas por substituições isoestruturais. A existência de vacâncias superficiais está associada à dessorção de oxigênio suprafacial, denominado α , em temperaturas inferiores a 600 °C. A dessorção de oxigênio acima desta temperatura está associada à presença de oxigênio intrafacial, denominado β , fortemente ligado no interior do sólido (bulk) (RUSSO *et al.*, 2005). Considerando-se que os resultados de DRX mostraram que a estrutura do óxido misto do tipo perovskita é mantida mesmo quando as amostras são envelhecidas termicamente até 900 °C, admite-se que o simples aumento da temperatura até 900 °C não promoverá a destruição total da sua estrutura, apesar de se observar certa segregação de fases do lantânio no caso específico do catalisador LaCuBaPd900. Além desta temperatura, pode ocorrer a dessorção de outras espécies de oxigênio denominadas γ , que são atribuídas às espécies de oxigênio que apresentam certa mobilidade na estrutura cristalina dos óxidos mistos do tipo perovskita, bem como uma possível desestruturação do material (KUZNETSOVA *et al.*, 2005).

Figura 30 – Perfis de DTP-O₂ para os catalisadores.



Fonte: O autor, 2016.

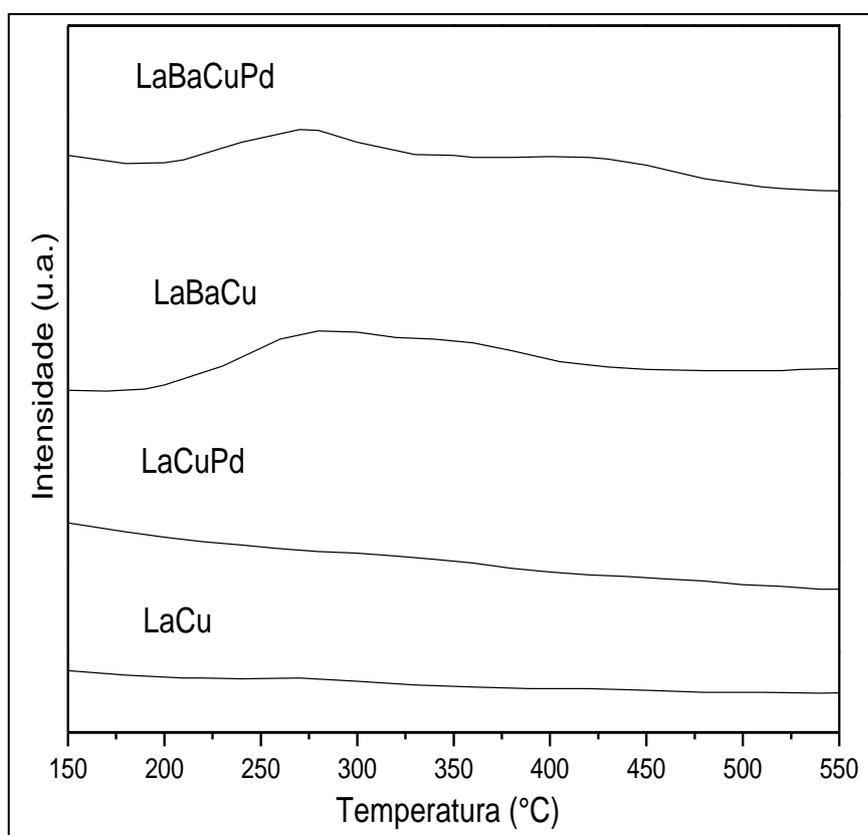
Os resultados mostraram que o catalisador LaCu apresentou somente um pico intenso a 850 °C atribuído à dessorção de oxigênio intrafacial β , adsorvido em vacâncias no interior do sólido. Este resultado está de acordo com os obtidos por Zhu *et al.* (2005) nos quais o óxido misto do tipo perovskita La₂CuO₄ não apresentou dessorção de oxigênio α . É possível observar que a substituição parcial por Ba nas amostras LaBaCu e LaBaCuPd provocou mudanças estruturais na rede dos catalisadores, no que se refere à criação de vacâncias de oxigênio na superfície e no interior do sólido sintetizado. Com a substituição parcial por Ba é possível observar um pico na faixa de 200 a 400 °C, característico da dessorção de oxigênio suprafacial α , indicando que a adição de Ba levou à formação de vacâncias na superfície do sólido. Isto pode ser mais facilmente observado através da Figura 31 que apresenta a região ampliada da faixa de temperatura entre 150 e 550 °C.

Seiyama *et al.* (1985) investigaram a influência de substituições isoestruturais de lantânio por estrôncio em perovskitas tipo La_{1-x}Sr_xCoO₃ e utilizaram a técnica de DTP-O₂ para caracterizar os defeitos na superfície e no interior do sólido, eles observaram um grande aumento na dessorção de oxigênio do tipo α para x igual a 0,4. Os autores sugeriram que a

substituição parcial de La^{3+} por um metal com estado de oxidação +2 leva à criação de vacâncias superficiais nas perovskitas por um efeito de compensação de cargas.

Por outro lado, a substituição parcial do La por Ba foi desfavorável à formação de vacâncias no interior do sólido como pode ser observado pela diminuição do pico de dessorção a 850 °C na amostra LaBaCu. No entanto, uma diminuição da área do pico de dessorção de oxigênio β também foi observada para a amostra LaCuPd onde não houve adição de Ba.

Figura 31 - Perfis de DTP-O₂ para os catalisadores na faixa de temperatura entre 150 e 550°C.



Fonte: O autor, 2016.

Estudos envolvendo DTP-O₂ em óxidos mistos do tipo perovskita indicaram que o pico de dessorção de oxigênio do tipo β pode ser mais especificamente associado ao cátion do sítio B, embora também possa ser afetado pela substituição do lantanídeo do sítio A, uma vez que a substituição do cátion A pode interferir na configuração eletrônica do sítio B (TSUKUDA *et al.*, 1980; YOKOI e UCHIDA, 1998; ZHAO, *et al.*, 1996). Com o objetivo de verificar a influência da natureza dos cátions B na dessorção de oxigênio β , Seiyama *et al.* (1985) realizaram experimentos de DTP-O₂ com perovskitas LaMO_3 (M = Ni, Cr, Fe, Mn e Co). As

perovskitas LaCoO_3 , LaMnO_3 e LaNiO_3 apresentaram picos largos atribuídos à dessorção de grandes quantidades de oxigênio β , enquanto as perovskitas LaCrO_3 e LaFeO_3 não apresentaram nenhum pico de dessorção. Os autores sugeriram que a dessorção de oxigênio β , associada à criação de vacâncias no interior do sólido, está relacionada à redução parcial de cátions B superficiais e no interior da rede cristalina da perovskita.

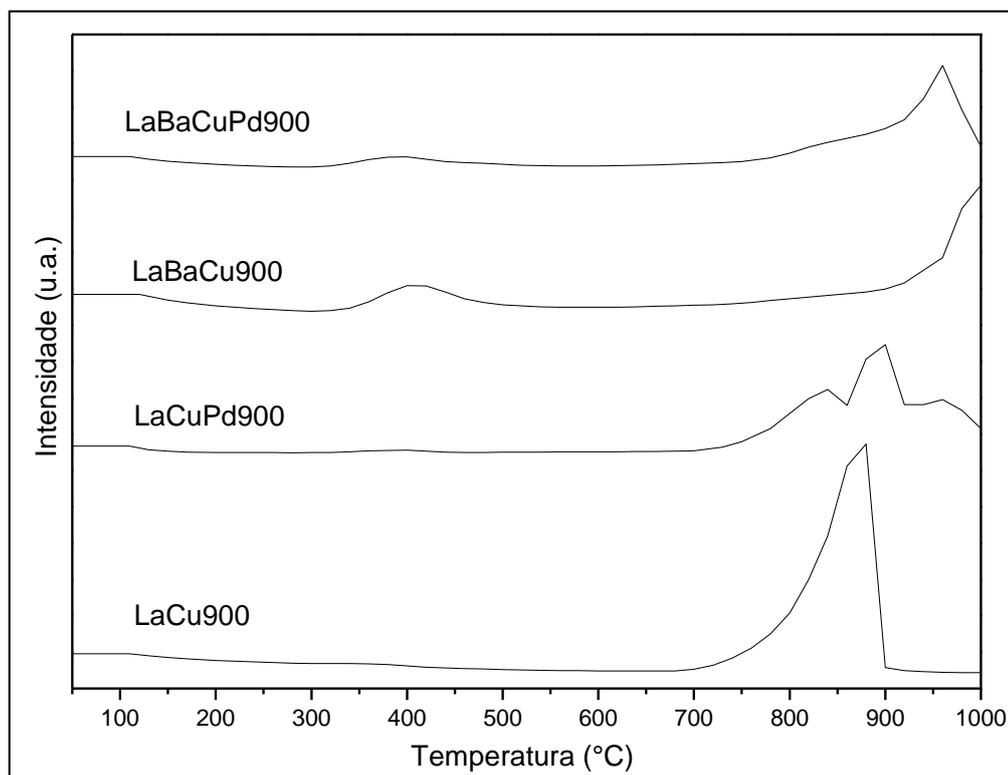
Assim, de acordo com Seiyama *et al.* (1985), a substituição parcial do sítio B não provocou a criação de vacâncias superficiais como a substituição parcial do sítio A. Porém, neste trabalho, a adição de Pd gerou não só uma diminuição na intensidade, mas também uma mudança no perfil de dessorção no que diz respeito às vacâncias no interior do sólido. Na amostra LaCuPd , o pico a $850\text{ }^\circ\text{C}$ passou a ter dois estágios diferentes de dessorção, sugerindo que podem existir espécies diferentes de oxigênio dessorvendo do interior do sólido, uma mais facilmente que a outra. Este comportamento pode ser justificado pela presença de dois metais diferentes no sítio B (Cu e Pd) indicando mais uma vez que a formação de vacâncias no interior do sólido está relacionada preferencialmente ao cátion metálico do sítio B.

Na amostra LaBaCuPd é possível verificar os efeitos causados por ambas as substituições parciais. Observa-se a presença do pico a baixas temperaturas, característico da dessorção de oxigênio suprafacial α , relacionado à formação de vacâncias superficiais pela adição de Ba. Também se verifica uma diminuição importante do pico característico de vacâncias no interior do sólido, que assim como na amostra LaCuPd sugere dois estágios de dessorção, só que agora essas dessorções encontram-se deslocadas para temperaturas mais elevadas. Neste caso, não se pode excluir a possibilidade de ocorrência simultânea de dessorção de oxigênio γ da rede cristalina, normalmente observada sob altas temperaturas, uma vez que para este catalisador, os resultados de DRX mostraram a formação de La_2O_3 após o tratamento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$, indicando que esta amostra possivelmente apresenta uma menor estabilidade estrutural, provocando uma maior mobilidade de oxigênio da rede, além da maior formação de vacâncias superficiais (maior dessorção de oxigênio abaixo de $600\text{ }^\circ\text{C}$).

Quando a amostra é submetida a altas temperaturas, pode estar ocorrendo a saída do oxigênio da rede cristalina, acompanhada da destruição da estrutura do óxido misto do tipo perovskita com a consequente formação de La_2O_3 . Esta dessorção de oxigênio γ de óxidos mistos do tipo perovskita pode depender de muitos fatores, além da estrutura cristalina e da deficiência de oxigênio, a redutibilidade do cátion do sítio B também pode ter grande efeito sobre a dessorção do oxigênio γ (ZHU *et al.*, 2005). Sendo assim, na amostra LaBaCuPd onde ambas as substituições parciais foram realizadas, se pode ter a contribuição de ambos os fatores que podem levar a maior mobilidade de oxigênio da rede cristalina.

No que diz respeito às amostras envelhecidas, os resultados estão apresentados na Figura 32. O envelhecimento térmico não provocou mudanças significativas na amostra não substituída LaCu, que manteve o mesmo perfil de dessorção apresentando um único pico em aproximadamente 850 °C, característico de oxigênio dessorvido de vacâncias no interior do sólido. A amostra LaCuPd continuou não apresentando picos característicos de dessorção de oxigênio α , no entanto é possível verificar um terceiro estágio de dessorção no pico a alta temperatura, ocasionado possivelmente por certa reestruturação da amostra não detectável por DRX, já que não se observaram alterações significativas no catalisador após o envelhecimento térmico.

Figura 32 - Perfis de DTP-O₂ para os catalisadores envelhecidos termicamente a 900 °C.



Fonte: O autor, 2016.

O envelhecimento térmico também provocou mudanças nos perfis de dessorção das amostras contendo Ba. Os picos de dessorção se apresentaram em temperaturas mais elevadas acompanhados de um aumento na formação de vacâncias tanto superficiais, no caso da amostra LaBaCu, como no interior do sólido nas amostras LaBaCu e LaBaCuPd. A presença do pico acima de 900 °C pode significar que juntamente com o oxigênio adsorvido no interior do sólido

esteja ocorrendo a saída de oxigênio γ da rede cristalina. O envelhecimento térmico das amostras LaBaCu e LaBaCuPd favoreceu a formação da fase $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_{2.94}\text{O}_{6.84}$ tetragonal, conforme observado por DRX. A presença desta nova fase cristalina pode ter contribuído para a maior mobilidade de oxigênio destes catalisadores.

A quantificação do oxigênio envolvido nestes processos de dessorção é apresentada na Tabela 10. Como observado através dos perfis dessorção, a amostra LaCu apresentou uma quantidade de oxigênio β dessorvido bastante superior aos outros catalisadores, confirmando que as substituições parciais dos cátions levaram a uma diminuição das vacâncias presentes no interior do sólido, principalmente para a amostra LaBaCu. As duas amostras contendo Pd apresentaram quantidades semelhantes de oxigênio β dessorvido, o que sugere mais uma vez que a substituição do cátion metálico do sítio B contribui para a formação de vacâncias no interior do sólido, enquanto a substituição do cátion metálico do sítio A por cátion com provoca uma diminuição da formação destas vacâncias.

Tabela 10 - Quantidade de oxigênio dessorvido dos catalisadores.

Catalisador	$\mu\text{mol O}_2 / \text{g}_{\text{cat}}$	
	α (T < 600 °C)	β (T > 600°C)
LaCu	--	870,09
LaBaCu	45,34	327,04
LaCuPd	--	443,72
LaBaCuPd	91,81	407,75
LaCu900	--	947,56
LaBaCu900	146,38	432,22
LaCuPd900	--	729,34
LaBaCuPd900	63,12	541,59

Fonte: O autor, 2016.

Nas amostras contendo Ba, a quantidade de oxigênio α dessorvido de vacâncias superficiais, foi maior para a amostra LaBaCuPd indicando que a realização de ambas as substituições favorece ainda mais a formação de vacâncias superficiais.

Com o envelhecimento térmico, todas as amostras apresentaram um aumento da quantidade de oxigênio β dessorvido, no entanto a dessorção de oxigênio α aumentou para o catalisador LaBaCu900 e diminuiu para o catalisador LaBaCuPd900. A presença da fase La_2O_3

observada nos resultados de DRX para a amostra LaBaCuPd900 pode ter provocado a diminuição da dessorção de oxigênio α , o La_2O_3 formado pode ter se depositado na superfície do catalisador e ocasionado um bloqueio das vacâncias superficiais não permitindo que o oxigênio fosse adsorvido.

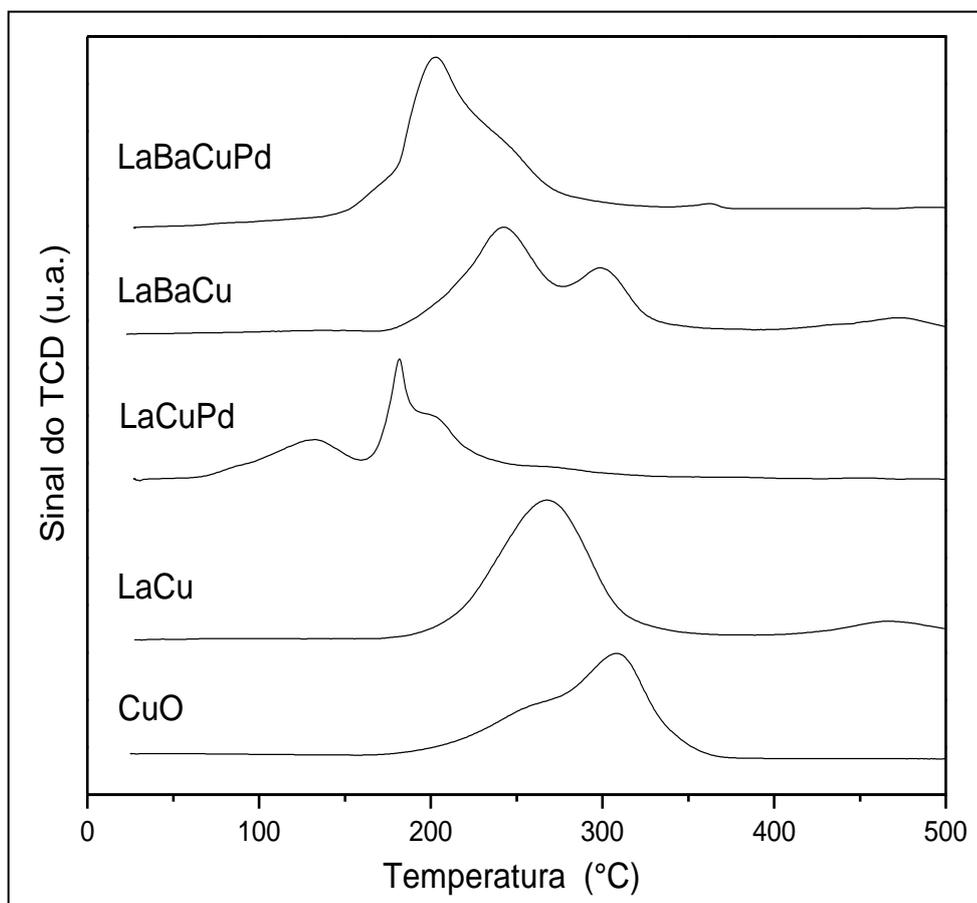
4.7 Comportamento redutor dos catalisadores (RTP-H₂ e XANES)

4.7.1 Primeira redução à temperatura programada de H₂ (RTP1)

Os resultados da redução à temperatura programada estão apresentados nas Figuras 33 e 38. Eles incluem os perfis da primeira e da segunda redução, RTP1 e RTP2, respectivamente, feitas em sequência, sem expor o catalisador ao ambiente, mas submetendo-o a um tratamento oxidante, após a RTP1, até a temperatura de 500 °C. Durante o processo de RTP-H₂ envolvendo óxidos mistos do tipo perovskita, tanto íons metálicos como íons oxigênio podem participar da reação de redução. Com isso, o H₂ pode ser consumido tanto pela redução dos cátions metálicos, como pela reação de formação de H₂O. Sendo assim, para as amostras de óxidos mistos do tipo perovskita, as seguintes informações podem ser obtidas simultaneamente pela RTP-H₂: redutibilidade, mobilidade de oxigênio e estabilidade do óxido frente a atmosfera redutora (ZHAO *et al.*, 2004; ZHU *et al.*, 2008; ZHU *et al.*, 2005; LIU *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2008).

Para as amostras LaCu e LaBaCu, os resultados da RTP1 mostraram picos de redução em faixas de temperaturas similares para as duas amostras, com consumos de H₂ entre 170 e 350 °C e novo consumo bem menos intenso que se inicia em aproximadamente 410 °C, permanecendo até 500 °C, temperatura final da RTP1. No caso da amostra LaCu o primeiro e mais intenso consumo de H₂ ocorreu numa única etapa, gerando um único pico. De acordo com Yang *et al.* (2008), em óxidos mistos do tipo perovskita La_2CuO_4 , o pico principal é atribuído à presença de espécies de Cu^{2+} que se reduzem em uma única etapa de Cu^{2+} para Cu^0 .

Figura 33 - Perfis de RTP-H₂ dos óxidos mistos do tipo perovskita para a primeira redução (RTP1) e do padrão CuO.



Fonte: O autor, 2016.

Quando ocorre a redução do cobre divalente da rede cristalina, há liberação de espécies oxigênio da estrutura que reagem com hidrogênio formando água. Este processo de redução é acompanhado da destruição da rede cristalina do óxido misto do tipo perovskita com a formação de Cu⁰ de acordo com a seguinte equação:



No entanto, não se pode descartar a possibilidade de, em óxidos mistos do tipo perovskita La₂CuO₄, o cobre divalente se reduzir para monovalente, permitindo assim mecanismos redox na superfície do catalisador (FINO *et al.*, 2003). Dessa forma, paralelamente à reação acima, o cobre divalente da estrutura também pode estar sendo reduzido a cobre monovalente, gerando vacâncias de oxigênio, sem que haja a destruição da estrutura do óxido misto do tipo perovskita. No caso dos óxidos mistos do tipo perovskita La₂CuO₄, espécies Cu⁺

podem ser muito estáveis mesmo que sob alta temperatura, em atmosfera de H₂ (ZHU *et al.*, 2005; LIU *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2008). O segundo pico a 467 °C possivelmente está relacionado à redução deste cobre monovalente mais estável presente na estrutura do óxido misto do tipo perovskita.

A substituição parcial do La por Ba provocou mudanças no perfil de redução do óxido misto do tipo perovskita. Ao analisar o perfil de redução do catalisador LaBaCu se observa uma divisão do pico principal do primeiro estágio de redução, que ocorre entre 170 e 350 °C, isto provavelmente se deve às diferentes espécies redutíveis que podem ter sido formadas no catalisador. Também se observa que houve uma diminuição da temperatura inicial da redução com a adição de Ba. Isso pode indicar que a presença de bário promoveu a formação de vacâncias de oxigênio, como verificado por DPT-O₂, melhorando a redutibilidade do catalisador.

A presença de BaCO₃ verificada por DRX indica que nem todo Ba foi incorporado na estrutura do óxido misto do tipo perovskita. Como os resultados de ICP mostraram uma razão molar (La+Ba)/Cu igual a 1,77, menor que a razão teórica igual a 2, juntamente com a menor quantidade de Ba participando da formação do óxido misto do tipo perovskita, isto indica que possivelmente espécies de Cu também ficaram fora da estrutura na forma de CuO. Essas espécies se reduzem em temperaturas mais elevadas, conforme observado na RTP do CuO, e aparentemente contribui com a formação do segundo pico de redução. Dessa forma, a mudança no perfil de redução possivelmente se deve às diferentes espécies de Cu, incluindo as dispersas e as inseridas na estrutura do óxido misto do tipo perovskita. O consumo de H₂ na faixa entre 390 e 500 °C, assim como na amostra LaCu, possivelmente está relacionado ao cobre monovalente mais estável na estrutura do óxido misto do tipo perovskita.

Os consumos de H₂ durante a primeira e segunda reduções dos catalisadores estão apresentados na Tabela 11. Ao comparar o consumo de H₂ do primeiro pico da amostra LaCu que foi de 2793,7 μmol.g⁻¹ com o da amostra LaBaCu se verifica uma diminuição do consumo para 2091,4 μmol.g⁻¹, o que está de acordo com a análise química que apresentou uma maior teor de Cu para a amostra LaCu.

É possível verificar que para as duas amostras, principalmente para a amostra LaBaCu, o consumo de hidrogênio da RTP1 é menor que o consumo teórico necessário para reduzir todo Cu presente (3265,4 μmol.g⁻¹ para LaCu e 2750,8 μmol.g⁻¹ para LaBaCu, calculados de acordo com os resultados de ICP-OES). Isto indica que possivelmente nem todo Cu presente nas duas amostras é reduzido a cobre metálico. Além disso, a coloração das amostras se tornou levemente vermelha após a primeira redução com H₂, o cobre metálico não é vermelho e sim preto em

condições de alta dispersão. Cu^{2+} na forma de CuO geralmente é reduzido ao estado metálico por H_2 abaixo de $500\text{ }^\circ\text{C}$, contudo no caso dos óxidos mistos do tipo perovskita, como mencionado anteriormente, Cu^+ pode ser estável mesmo sob altas temperaturas (ZHU *et al.*, 2005; LIU *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2008).

Tabela 11 - Consumo de H_2 para os catalisadores nas RTP 1 e 2.

	Consumo de H_2 ($\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$)			
	Pico 1	Pico 2	Total experimental	Teórico
LaCu				
RTP1	2793,7	283,1	3076,8	3265,4
RTP2	3179,9	77,8	3257,7	3265,4
LaBaCu				
RTP1	2091,4	276,7	2368,1	2750,8
RTP2	2646,7	--	2646,7	2750,8
LaCuPd				
RTP1	2117,3	--	2117,3	2555,5
RTP2	2358,9	333,6	2692,5	2555,5
LaBaCuPd				
RTP1	2282,7	--	2282,7	2386,3
RTP2	2513,7	--	2513,7	2386,3

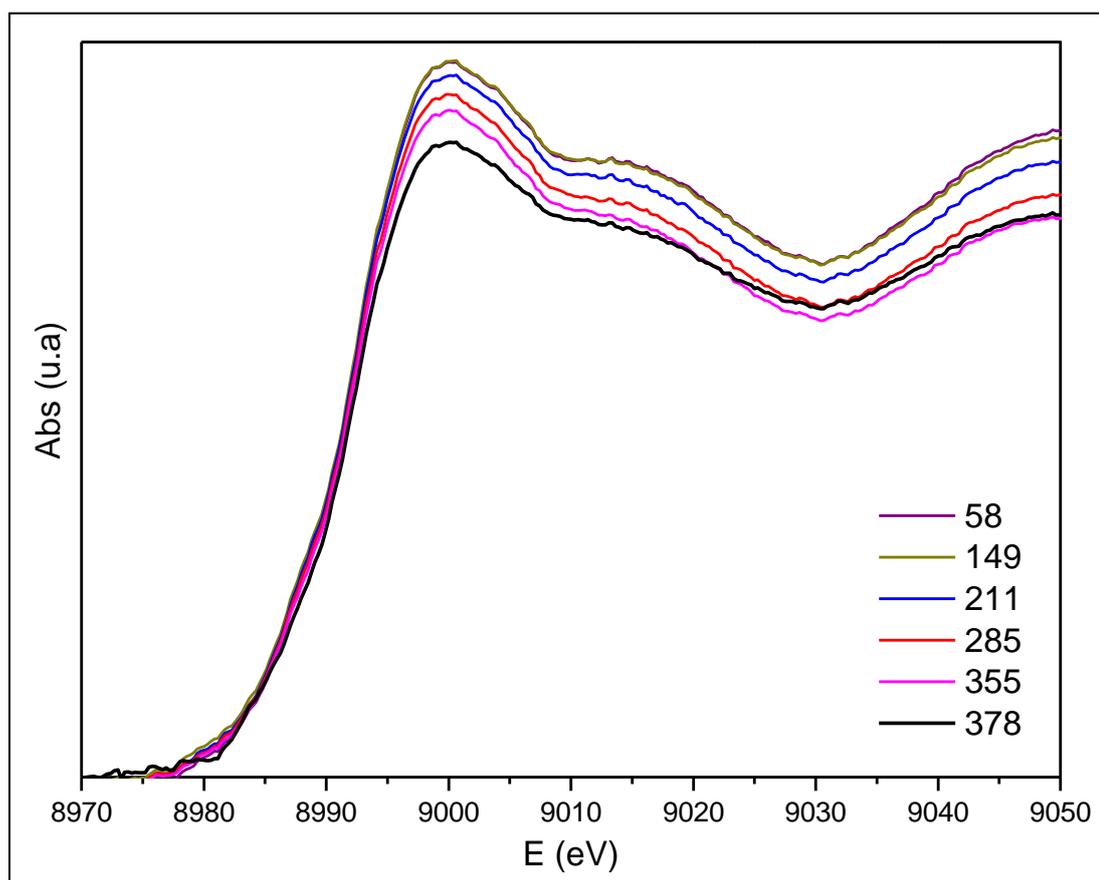
Fonte: O autor, 2016.

4.7.2 XANES

A fim de corroborar os resultados obtidos na RTP1, o tratamento redutor foi realizado e acompanhado através da análise de XANES. Como as amostras LaCu e LaBaCu apresentaram perfis de redução semelhantes, com dois estágios de redução em faixas de temperaturas próximas, optou-se por realizar a análise somente com a amostra LaBaCu. Os espectros são apresentados nas Figuras 34 e 35. É possível observar através da Figura 34 que até a temperatura de $378\text{ }^\circ\text{C}$ não ocorre mudança significativa nos espectros, indicando que não há alteração no estado de oxidação do Cu presente na estrutura dos óxidos mistos do tipo perovskita.

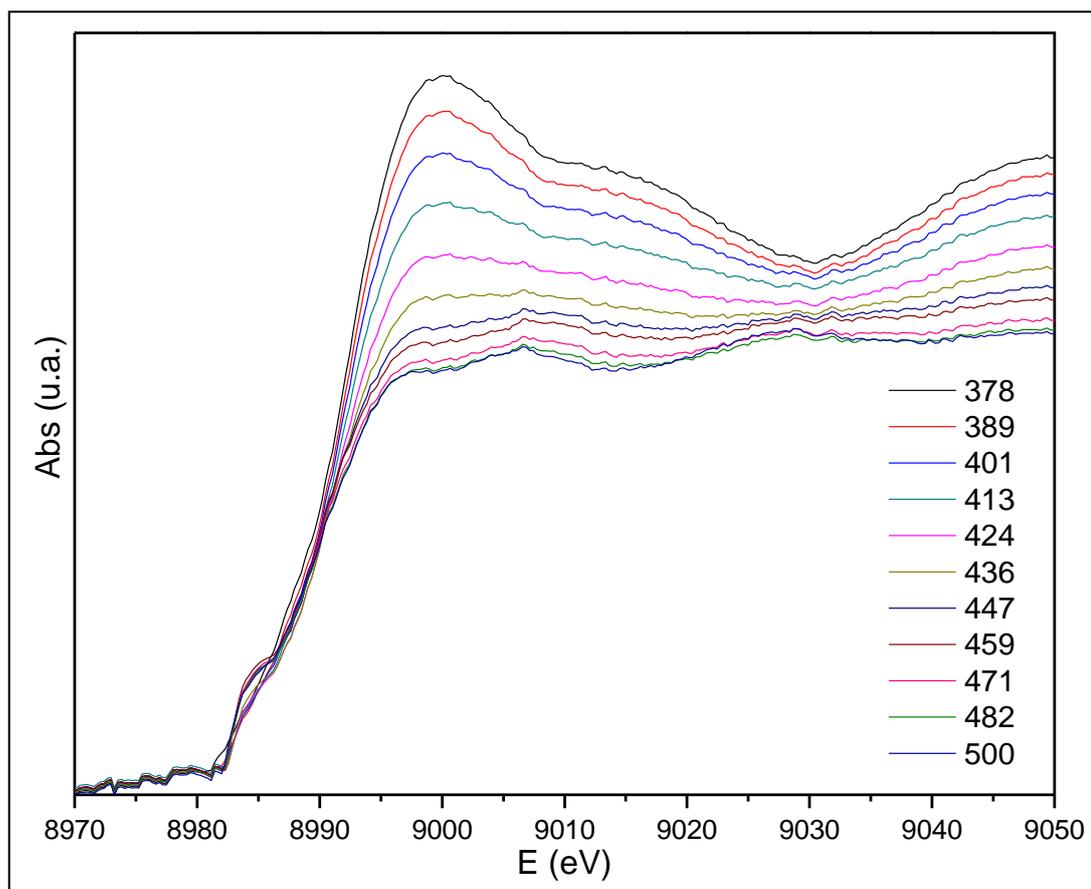
O cobre só começa a ser reduzido de forma significativa a partir de 378 °C e a redução permanece sendo observada até 500 °C, como apresentado na Figura 35, de forma diferente do observado na RTP1 para essa amostra (Figura 33). Essa discrepância em relação aos resultados de RTP tradicional provavelmente se deve à dinâmica de escoamento: no reator da RTP o fluxo de reagentes permeia um leito do catalisador puro, enquanto nos ensaios acompanhados por XANES, o fluxo permeia uma pastilha na qual o catalisador é diluído em um ligante (nitreto de boro). Dessa forma, é razoável esperar alterações na cinética de redução. De qualquer modo, observa-se nitidamente a evolução do estado de oxidação do cobre, desde 2+ até zero (parcialmente), como visualizado na Figura 35.

Figura 34 – Espectros XANES na borda K do Cu obtidos para a amostra LaBaCu, durante tratamento redutor na faixa de temperatura entre 58 e 378 °C.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 35 - Espectros XANES na borda K do Cu obtidos para a amostra LaBaCu, durante tratamento redutor na faixa de temperatura entre 378 e 500 °C.



Fonte: O autor, 2016.

Uma análise detalhada dos espectros durante o processo de redução mostra que ocorre uma diminuição do pico mais intenso em 8999 eV, acompanhada da diminuição do vale em 9031 eV, ambos relacionados ao estado de valência Cu^{2+} (CABALLERO *et al.*, 2005; AMANO *et al.*, 2006; MALUF *et al.*, 2012). Com o aumento da temperatura de redução há o aparecimento de um pico em, aproximadamente, 8985 cm^{-1} , associado a espécies Cu^+ e Cu^0 . Em 500 °C, no entanto, não se observa a redução de todo o Cu presente na amostra, pois para isso, o espectro obtido a 500 °C seria similar ao espectro do padrão de Cu metálico, o que não ocorre, indicando mais uma vez que nem todo Cu presente na estrutura encontra-se reduzido. O espectro da amostra LaBaCu obtido a 500 °C juntamente com os padrões de Cu são apresentados na Figura 36.

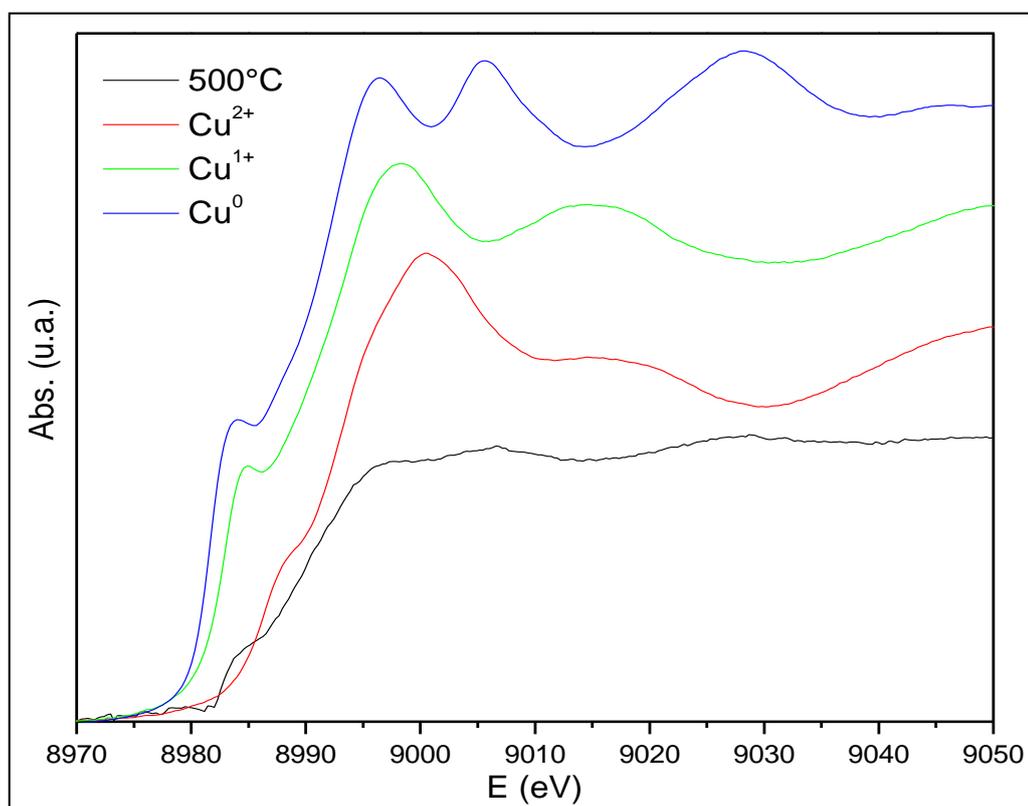
No que diz respeito à substituição parcial no sítio B, como esperado, a adição de Pd levou a uma antecipação do início da redução, uma vez que o Pd se reduz a temperaturas bem mais baixas que o Cu. Geralmente o Pd^{2+} já se reduz a temperatura ambiente, no entanto estudos

anteriores mostraram que diferentemente de quando Pd é suportado em óxidos, nos óxidos mistos do tipo perovskita ocorre uma interação entre os íons Pd e a estrutura do óxido, provocando um aumento da sua temperatura de redução (ZHU *et al.*, 2004; RODRIGUEZ *et al.*, 2010; RODRIGUEZ *et al.*, 2012).

A amostra LaCuPd passou a apresentar dois estágios de redução na faixa de temperatura entre aproximadamente 70 e 260 °C. O primeiro na faixa de 70 a 160 °C e o segundo entre 160 e 260 °C. Estes estágios de redução foram computados conjuntamente e atribuídos à redução do paládio e do cobre. Vale ressaltar que a redução do cobre foi nitidamente antecipada quando em presença de Pd.

Rodríguez *et al.* (2012) realizaram estudos de RTP-H₂ com perovskitas LaFe_{0.65}Co_{0.3}Pd_{0.05}O₃ e os resultados indicaram que com a adição do Pd, os outros metais presentes no sítio B da estrutura da perovskita (Fe e/ou Co) puderam ser reduzidos também sob temperaturas mais baixas. Neste caso, o mesmo é observado com o Cu que passou a ser reduzido sob temperaturas mais baixas, não se observando mais o pico de redução na faixa de 390 a 500 °C para as amostras LaCuPd e LaBaCuPd.

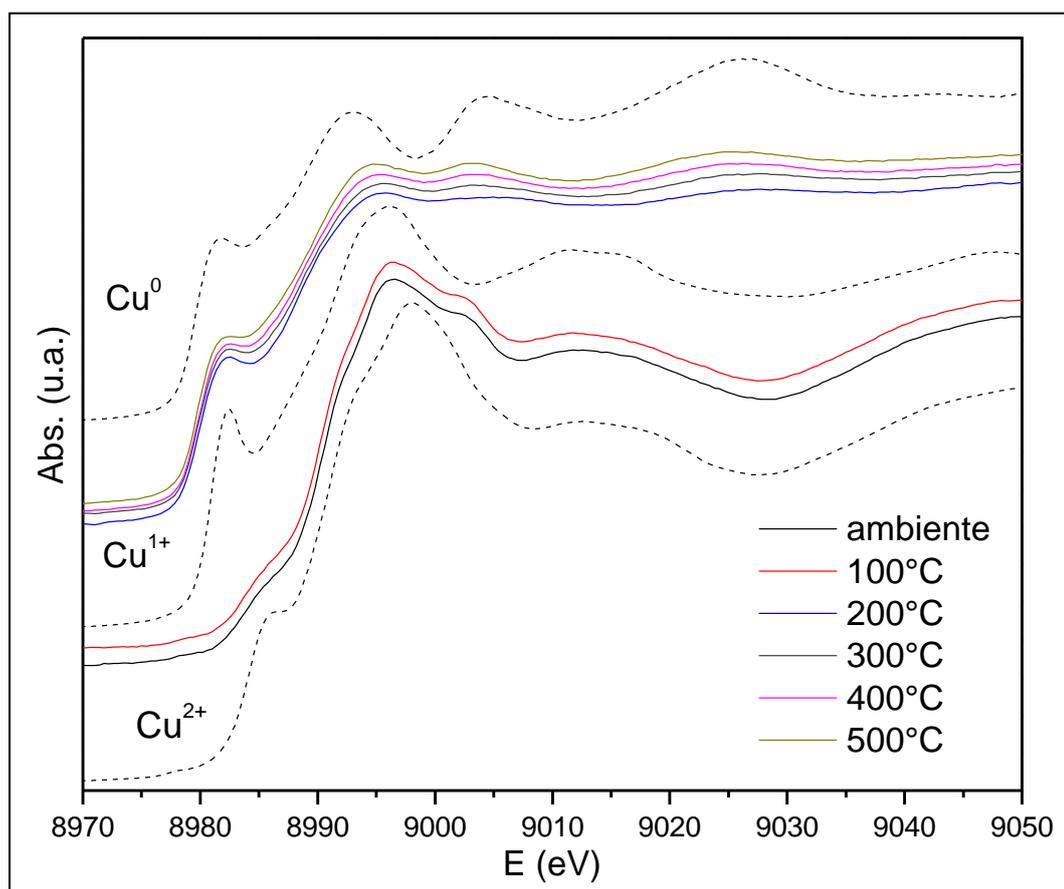
Figura 36 - Espectros XANES na borda K do Cu obtidos para a amostra LaBaCu, após tratamento redutor a 500 °C e padrões de Cu.



Fonte: O autor, 2016.

No entanto, para a amostra LaBaCuPd só se observa um único estágio de redução, com um pico intenso e largo na faixa de temperatura entre, aproximadamente, 130 e 300 °C, ou seja, em temperaturas de redução mais elevadas que as observadas para a amostra LaCuPd. A fim de entender o processo de redução na amostra LaBaCuPd o tratamento redutor foi realizado e acompanhado através da técnica de XANES. Os resultados estão apresentados na Figura 37. Os espectros mostram que o Cu presente na estrutura do óxido misto do tipo perovskita LaBaCuPd começa a se reduzir já em temperaturas acima de 100 °C. Estes resultados confirmam que a adição de Pd promove também uma antecipação da temperatura de redução do Cu.

Figura 37 - Espectros XANES na borda K do Cu obtidos para a amostra LaBaCuPd, durante tratamento redutor da temperatura ambiente até 500 °C e padrões.



Fonte: O autor, 2016.

Ao analisar o espectro obtido a 200 °C para a amostra LaBaCuPd, verifica-se que este se assemelha ao espectro obtido para o catalisador LaBaCu a 500 °C após tratamento redutor (Figura 36), indicando que nesta temperatura, o Cu²⁺ presente na estrutura não foi totalmente

reduzido a Cu metálico e se trata de uma mistura de Cu^+ e Cu^0 . Este resultado confirma o que foi proposto para a amostra LaBaCu, que ao final da RTP1 a 500 °C nem todo o Cu presente na amostra foi reduzido a Cu metálico. Já para a amostra LaBaCuPd, é possível observar que o espectro obtido a 500 °C é característico de Cu metálico, indicando que todo Cu, ou praticamente todo ele, é reduzido a Cu metálico até esta temperatura. Estes resultados estão de acordo com o consumo de H_2 obtido na RTP1 para o catalisador LaBaCuPd, igual a 2282,7 $\mu\text{mol g}^{-1}$, que se aproximou da quantidade teórica necessária para reduzir todo o Cu e o Pd presente na amostra igual a 2386,3 $\mu\text{mol g}^{-1}$, indicando uma maior redutibilidade deste catalisador.

Com relação à amostra LaCuPd, não foi possível afirmar se o mesmo acontece, uma vez que o processo de redução não pode ser acompanhado através da análise de XANES. Porém, nesse catalisador o Pd promoveu a redução do Cu sob temperaturas mais baixas e que parte do Cu^{2+} é reduzido a Cu^0 , os resultados mostram que o consumo experimental obtido para a amostra LaCuPd igual 2117,3 $\mu\text{mol g}^{-1}$ é bem menor que o consumo teórico calculado de acordo com os resultados da análise química que é igual a 2555,5 $\mu\text{mol g}^{-1}$, sugerindo que uma parte significativa do cobre não foi reduzido a Cu^0 . A diferença entre o consumo teórico e experimental é muito maior para a amostra LaCuPd do que a para a amostra LaBaCuPd, indicando que a adição de Ba atrasou a redução, mas aumentou a redutibilidade do Cu na presença de Pd.

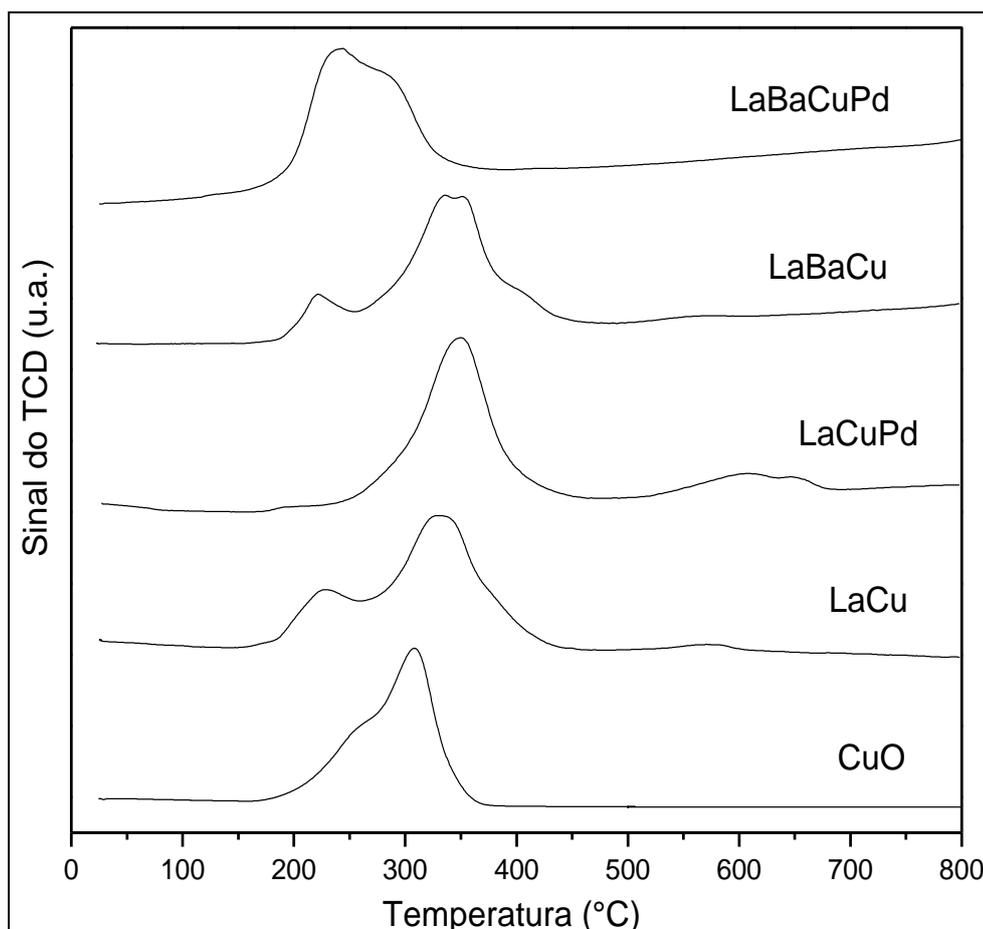
4.7.3 Segunda redução à temperatura programada de H_2 (RTP2)

Após a oxidação, os catalisadores, com exceção da amostra LaBaCuPd que manteve o mesmo perfil de redução da RTP1, apresentaram mudanças observadas no perfil da RTP2, indicando uma maior dificuldade de redução, ocorrendo agora em sua maior parte na faixa de temperatura entre 270 e 450 °C. As RTP2 das amostras LaCu e LaBaCu apresentaram perfis de redução relativamente similares, com dois principais picos de consumo de H_2 na mesma faixa de temperatura, diferente do observado na RTP1 onde a amostra LaCu apresentava apenas um pico de redução. Pode-se dizer que isso era esperado, uma vez que após a primeira redução nas duas amostras, as espécies de cobre reduzidas eram diferentes por conta da presença de bário ou pela presença de CuO segregado que se reduzia. Estas espécies de Cu reduzidas na RTP1

foram oxidadas a CuO com o tratamento oxidante, e posteriormente, durante a RTP2, foram reduzidas na mesma faixa de temperatura para as duas amostras.

No intuito de corroborar a presença de CuO nos catalisadores, foi realizada a redução à temperatura programada de um padrão de CuO cujo perfil de redução é apresentado na Figura 38, juntamente com os perfis dos catalisadores para fins de comparação. É possível verificar que as amostras LaCu e LaBaCu apresentam um perfil de redução aproximadamente, na mesma faixa de temperatura em que o CuO se reduz, indicando que houve a formação do mesmo após a oxidação. Provavelmente, após a RTP1 o cobre reduzido saiu da estrutura do óxido misto do tipo perovskita em ambos os catalisadores, LaCu e LaBaCu. Na RTP2 praticamente só há CuO, o que justifica a similaridade entre eles e a amostra de óxido de cobre reduzida.

Figura 38 - Perfis de RTP-H₂ dos óxidos mistos do tipo perovskita para a segunda redução (RTP2) e do padrão de CuO.



Fonte: O autor, 2016.

Ao analisar os consumos de H₂ apresentados na Tabela 11 se verifica que o consumo de H₂ foi maior para as duas amostras na segunda redução, o que pode ser justificado pelo fato de

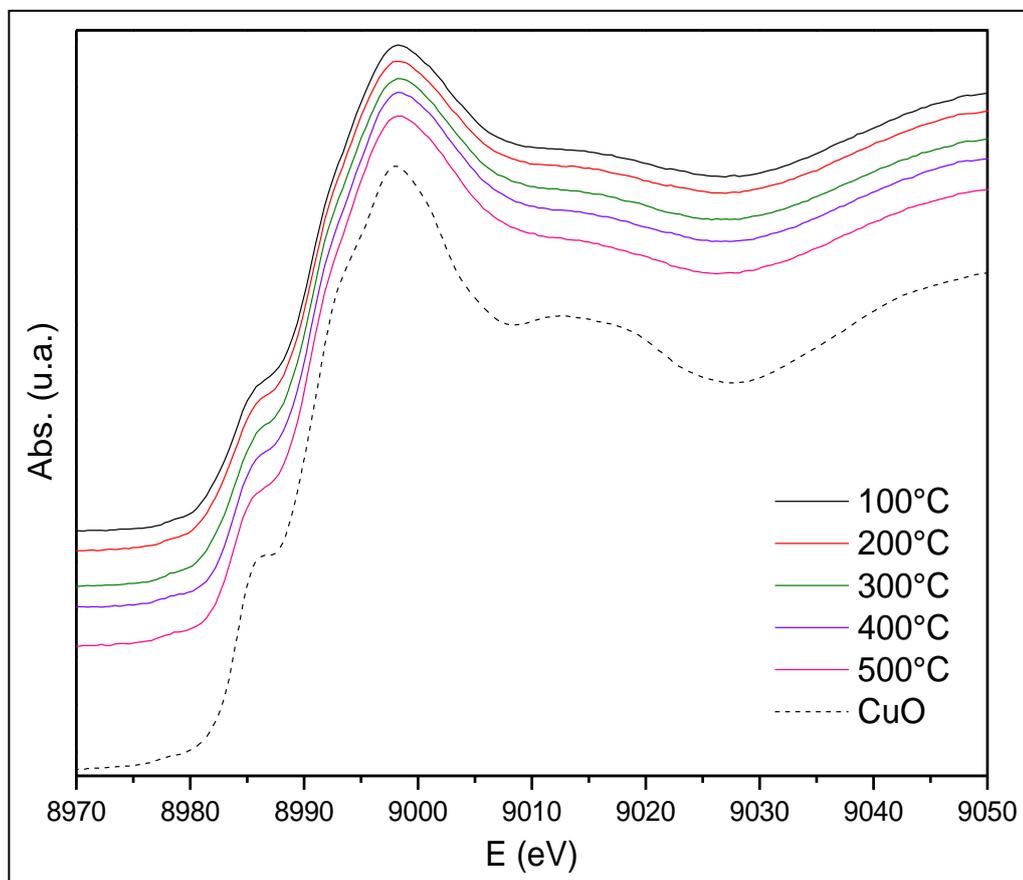
que com a oxidação, o Cu^+ remanescente nas amostras foi oxidado a Cu^{2+} e então reduzido à Cu^0 na RTP2.

Observa-se que assim como nas amostras sem adição de Pd, as amostras LaCuPd e LaBaCuPd apresentam alguma redução na faixa de temperatura de redução de CuO, provavelmente devido à formação do mesmo após a oxidação. LaCuPd foi o que apresentou perfil de RTP2 com diferenças mais significativas em relação à RTP1. Por exemplo, não se identificaram picos a baixas temperaturas atribuídos à redução do Pd. É possível que ao menos parte dele tenha se reduzido em temperaturas subambientais ou que efetivamente entraram na estrutura. Verifica-se ainda um pico pouco intenso na faixa de temperatura entre 500 e 700 °C para a amostra LaCuPd que não foi observado na RTP1 e que pode estar associado à redução de Cu^+ a Cu^0 (ZHANG *et al.*, 2006). Vale ressaltar que enquanto na RTP1 a amostra LaCuPd foi a que apresentou redução à mais baixa temperatura acompanhada pelo LaBaCuPd, a princípio, isso não ocorreu na RTP2, porém, como discutido anteriormente, não se pode excluir a possibilidade de redução de paládio em temperaturas subambientais.

4.7.4 XANES

Na RTP2, a amostra LaBaCuPd apresentou a maior redutibilidade, com uma maior redução a mais baixas temperaturas. Como no processo de redução, a etapa de oxidação após a primeira redução na amostra LaBaCuPd foi também acompanhada por XANES. Os espectros estão apresentados na Figura 42. Após a redução até 500 °C, a amostra LaBaCuPd foi resfriada em atmosfera inerte (He) até a temperatura ambiente e então foi iniciada a oxidação. Observa-se que o catalisador não está na forma totalmente reduzida já no primeiro espectro obtido a 100 °C, ou seja, não se observa mais a presença de cobre metálico no material. Os espectros obtidos são similares ao espectro característico do padrão CuO apresentado na Figura 39.

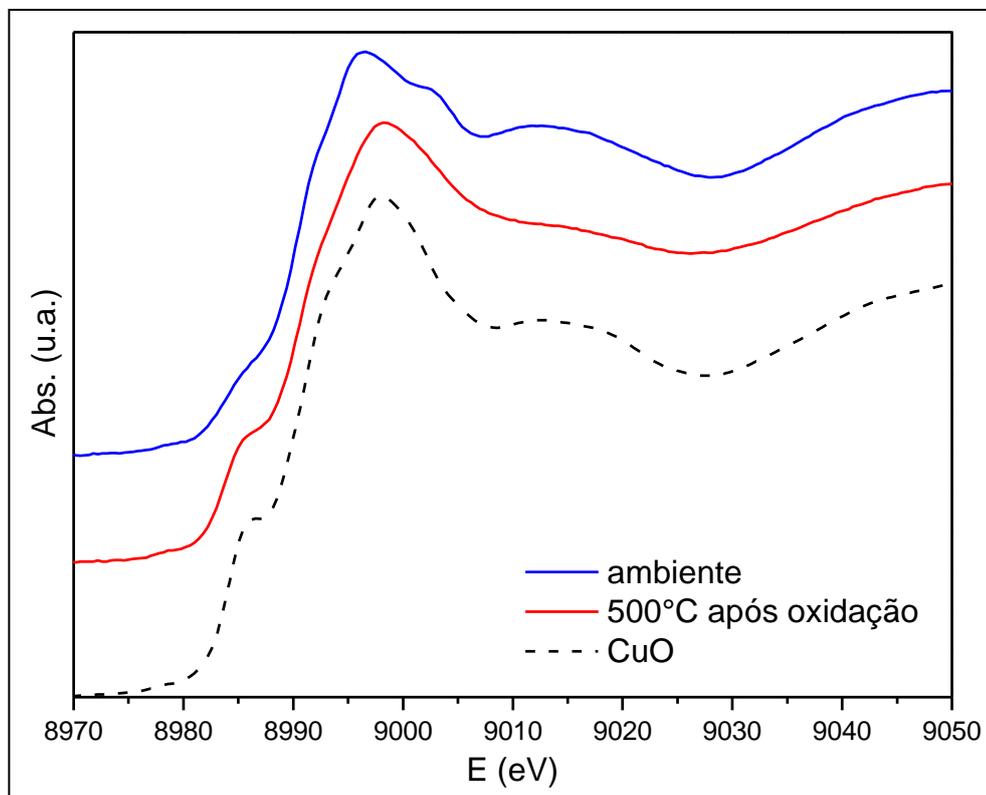
Figura 39 - Espectros XANES na borda K do Cu obtidos para a amostra LaBaCuPd, durante tratamento oxidante na faixa de temperatura entre 100 e 500 °C e padrão de CuO.



Fonte: O autor, 2016.

A fim de verificar se o óxido misto do tipo perovskita LaBaCuPd possui efeito memória, isto é, se possui a capacidade de voltar a apresentar sua estrutura inicial após um ciclo de redução e oxidação, o espectro de XANES obtido após oxidação a 500 °C foi comparado com o espectro obtido a temperatura ambiente antes do catalisador ser submetido ao tratamento redutor, como apresentado na Figura 40. Verifica-se que os espectros não são totalmente semelhantes; antes de ser reduzida e oxidada, a amostra apresentou um espectro característico da estrutura do óxido misto do tipo perovskita com o cobre em coordenação octaédrica e com a maior parte das espécies no estado de oxidação 2+ (CABALLERO *et al.*, 2005; AMANO *et al.*, 2006; MALUF *et al.*, 2012), após o ciclo de redução e oxidação, o espectro obtido é característico do CuO, como esperado e observado pelos resultados de consumo de H₂ da Tabela 11.

Figura 40 - Espectros XANES na borda K do Cu obtidos para a amostra LaBaCuPd a temperatura ambiente antes do início do tratamento redutor e a 500 °C após tratamento oxidante.



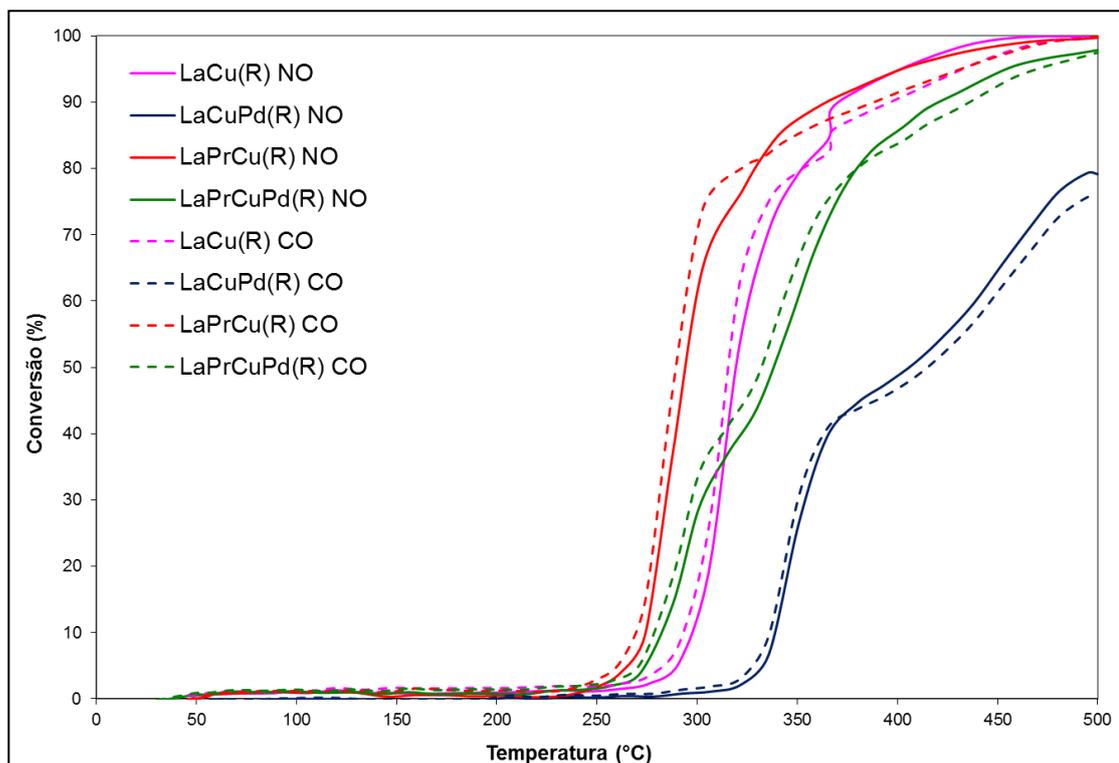
Fonte: O autor, 2016.

4.8 Avaliação catalítica e XANES *in situ*

Os resultados da avaliação da atividade catalítica dos catalisadores na reação de redução do NO pelo CO estão apresentados nas Figuras a seguir. Na Figura 41 estão apresentadas as curvas de *lightoff* de conversão de NO e CO para os catalisadores obtidos por RCP e calcinados a 700 °C. Verifica-se que todos os catalisadores só são ativos em altas temperaturas, com o início da conversão de NO somente em temperaturas acima de 250°C. Desempenho ainda pior foi verificado para o catalisador com substituição de Cu por Pd que só foi ativado em temperatura acima de 300 °C. O desempenho inferior deste catalisador pode ser justificado ao analisarmos os resultados de difração de raios X, onde o difratograma mostrou uma menor

crystalinidade e predominância da fase tetragonal que podem ser responsáveis pelo mau desempenho do material que alcançou somente 79% de conversão de NO a 500 °C.

Figura 41 - Curvas de *lightoff* dos catalisadores obtidos por RCP e calcinados a 700 °C para a conversão de NO e CO.



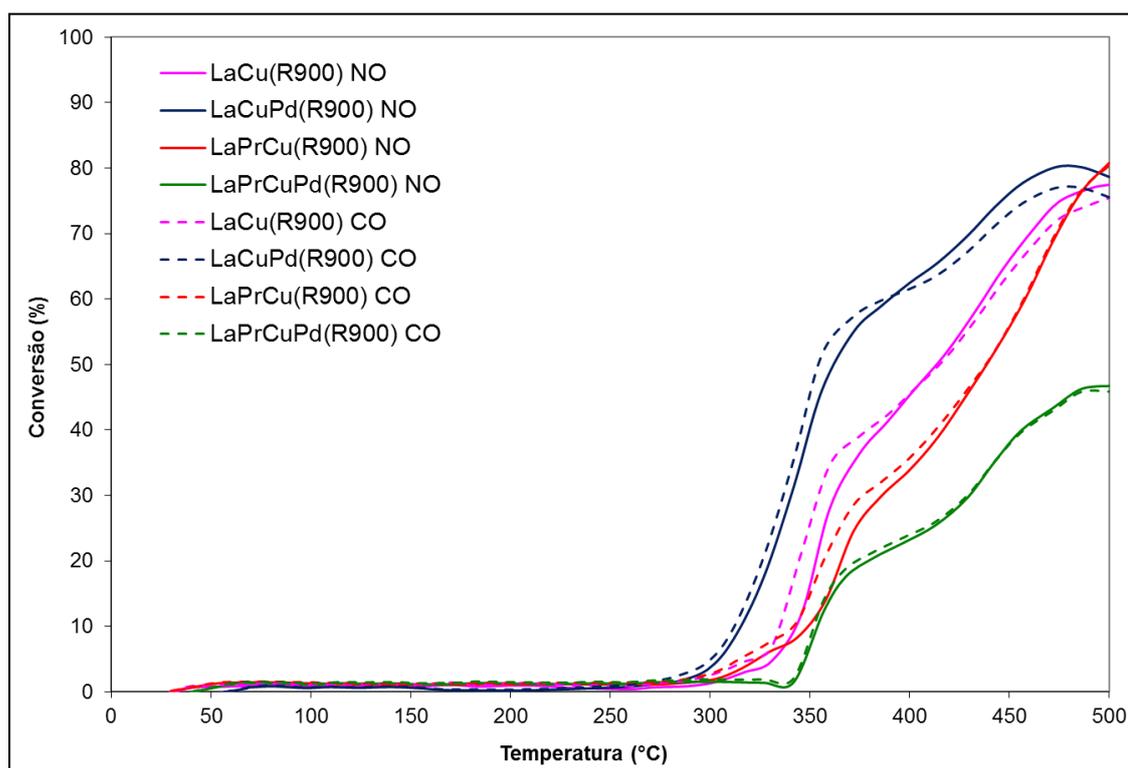
Fonte: O autor, 2016.

Observa-se que os melhores desempenhos foram obtidos pelos catalisadores que apresentaram predominância da fase característica de La_2CuO_4 ortorrômbica, atingindo 100% de conversão de NO em aproximadamente 450 °C. A substituição por Pr no sítio A provocou uma pequena melhora do desempenho do catalisador em temperaturas mais baixas, até 370 °C. Essa melhora pode estar relacionada à criação de defeitos, como vacâncias de oxigênio na estrutura do catalisador.

A Figura 42 apresenta as curvas de *lightoff* para conversão de NO e CO dos catalisadores obtidos pelo método RCP e envelhecidos termicamente a 900 °C. Verifica-se que o envelhecimento térmico diminuiu a atividade dos catalisadores, com exceção do catalisador LaCuPd(R900) com substituição parcial apenas do Cu por Pd. Uma possível explicação para este comportamento é que a fase tetragonal seja mais estável frente ao tratamento térmico do que a fase ortorrômbica. A presença de lantânio em sua totalidade (sem substituição pelo

praseodímio) poderia indicar parte de sua ação nesse sistema. Porém, no catalisador sem Pd e com La integral, LaCu(R900), não houve manutenção de sua condição inicial, ao contrário, sofreu forte desativação o que, aparentemente, indica que o efeito do La em termos de conferir estabilidade térmica nesses óxidos mistos do tipo perovskita parece ser pequeno.

Figura 42 - Curvas de *lightoff* dos catalisadores obtidos por RCP, calcinados a 700 °C e envelhecidos termicamente a 900 °C para a conversão de NO e CO.



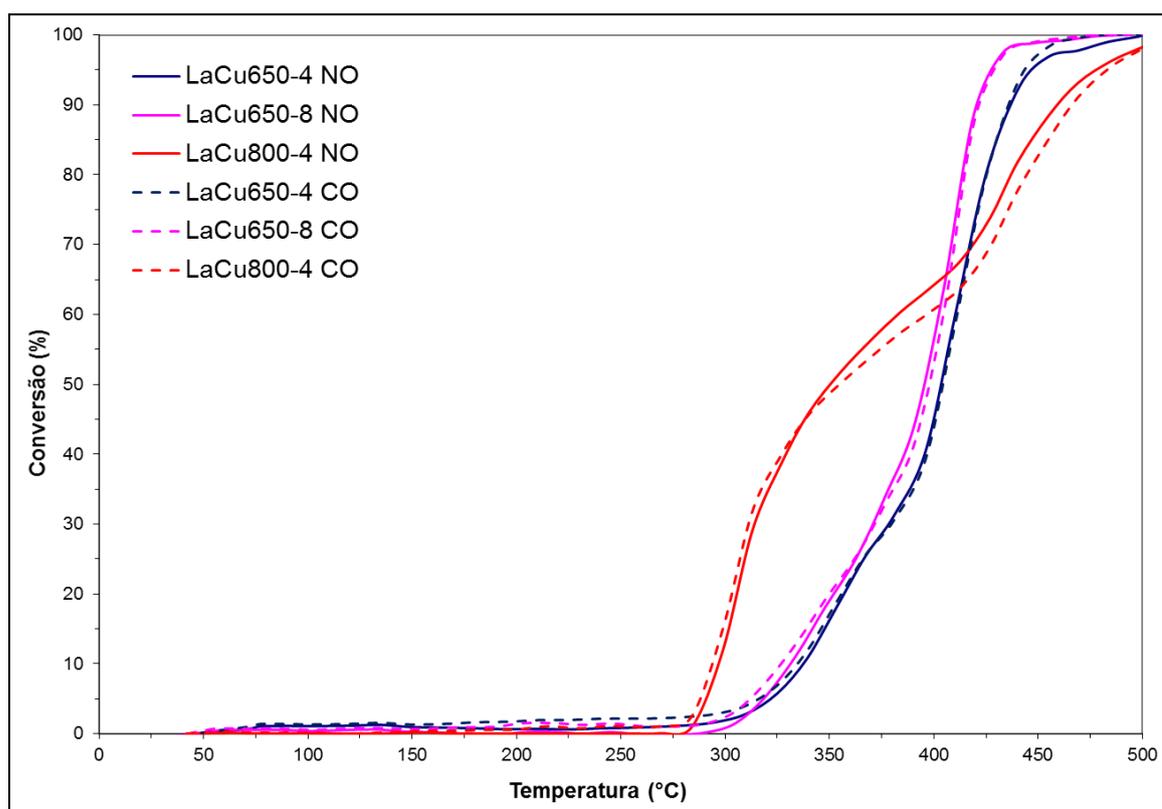
Fonte: O autor, 2016.

Assim, nenhum dos catalisadores atingiu 100% de conversão nem para o NO, nem para o CO, mesmo em altas temperaturas. Peter *et al.* (1998) estudaram o desempenho catalítico do óxido misto do tipo perovskita La_2CuO_4 calcinada a 1000 °C para a reação de redução de NO pelo CO e obtiveram resultado similar, com o óxido misto do tipo perovskita se mostrando ativo apenas acima de 300 °C e atingindo aproximadamente 78% de conversão de NO a 500 °C. O pior desempenho foi observado para o catalisador LaPrCuPd(R900) que não alcançou 50% de conversão mesmo a 500 °C. Dessa forma, é possível verificar que as duas amostras contendo Pr foram aquelas que apresentaram maior perda da atividade com o envelhecimento térmico, sugerindo que a substituição parcial por Pr no sítio A não é favorável ao catalisador, que precisa possuir estabilidade térmica para utilização em catálise automotiva.

Diante dos resultados das propriedades físico químicas e da atividade catalítica dos catalisadores apresentados até o presente momento, se verifica que o método RCP e a substituição parcial por Pr no sítio A não foram favoráveis à produção de catalisadores para a reação de redução do NO pelo CO. Sendo assim, como mencionado anteriormente na discussão dos resultados de DRX (item 4.4), primeiramente optou-se por utilizar um novo método de preparo, a coprecipitação.

A Figura 43 apresenta as curvas de *lightoff* para conversão de NO e CO, respectivamente, dos catalisadores LaCu obtidos pelo método de coprecipitação utilizando diferentes condições de calcinação. O comportamento das curvas de conversão de CO foi semelhante às curvas de conversão de NO para todos os catalisadores, indicando que CO e NO se convertem mutuamente, com baixa formação de N₂O.

Figura 43 – Curvas de *lightoff* do catalisador LaCu obtido por coprecipitação, sob diferentes temperaturas e tempos de calcinação, para a conversão de NO e CO.



Fonte: O autor, 2016.

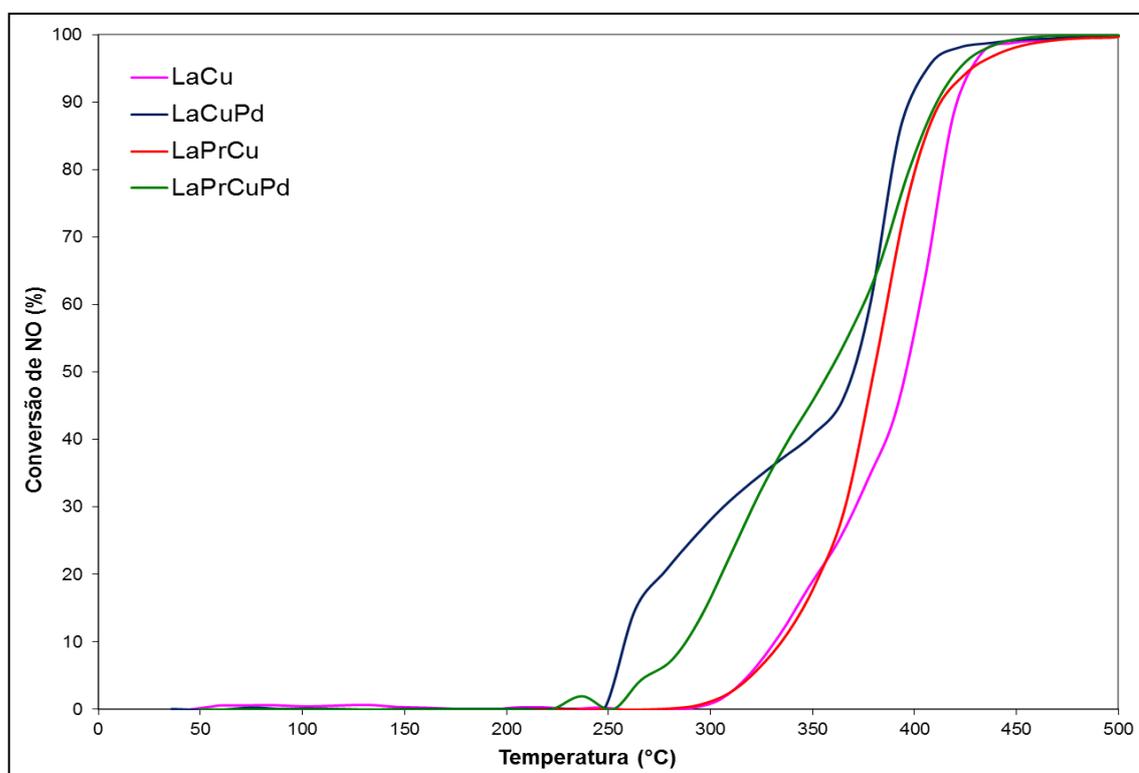
Observa-se que as amostras LaCu produzidas por coprecipitação só são ativas em temperaturas acima de 250 °C. O catalisador calcinado a 650 °C por 8 h aparentemente apresentou o melhor desempenho, atingindo 100% de conversão em temperatura mais baixa,

mas se for considerada uma temperatura de *lightoff* para 50% de conversão, verifica-se que o catalisador calcinado a 800 °C por 4 h apresenta o melhor desempenho, porém este catalisador não mantém a alta atividade em temperaturas acima de 350 °C não alcançando 100% de conversão, enquanto o catalisador LaCu650-8 apresenta conversão praticamente total já a partir de 400 °C.

Assim, os resultados sugerem que a amostra LaCu650-8 com a presença da fase La₂CuO₄ ortorrômbica com mais alta cristalinidade apresentou também a maior atividade e seletividade, já que a conversão de NO e CO são bem próximas.

A Figura 44 apresenta as curvas de *lightoff* para conversão de NO para o catalisador não substituído (LaCu650-8, renomeada como LaCu) e para os catalisadores substituídos obtidos pelo método de coprecipitação e calcinados a 650 °C por 8 horas. Como as curvas de *lightoff* para conversão de CO foram semelhantes às curvas de conversão de NO em todos os testes com os catalisadores coprecipitados, daqui em diante as mesmas estão apresentadas no material suplementar, Apêndice C.

Figura 44 – Curvas de *lightoff* dos catalisadores obtidos por coprecipitação calcinados a 650°C por 8 horas para a conversão de NO.



Fonte: O autor, 2016.

As amostras coprecipitadas apresentaram comportamento similar para a atividade na reação de redução do NO pelo CO, principalmente sob temperaturas mais altas. Uma possível justificativa para tal comportamento é a maior homogeneidade dos catalisadores, uma vez que os difratogramas mostraram para todos os catalisadores uma predominância da estrutura La_2CuO_4 ortorrômbica e uma menor presença dos óxidos de partida do que os catalisadores obtidos pelo método RCP.

A substituição por Pd no sítio B promoveu uma melhora na atividade em temperaturas mais baixas para os catalisadores LaCuPd e LaPrCuPd, principalmente para o primeiro, diferentemente do comportamento observado para o catalisador obtido por RCP, onde o mesmo apresentou o pior desempenho entre os catalisadores estudados. O resultado da análise de DRX desta amostra indicou a predominância da estrutura ortorrômbica e não tetragonal como havia sido observado para a mesma amostra produzida pelo método RCP, o que pode ser responsável pelo comportamento diferente da amostra coprecipitada.

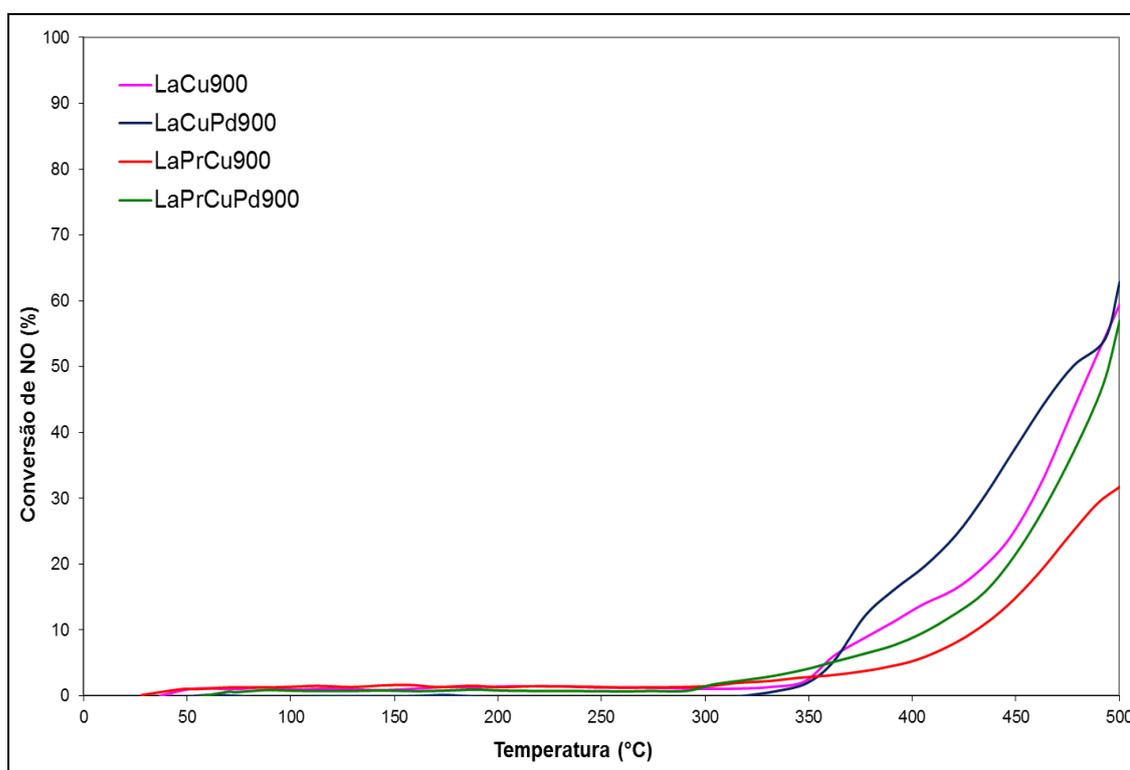
A adição de Pd também promoveu a melhoria da atividade em temperaturas mais altas, atingindo conversão praticamente total de NO e CO já a partir de 420 °C. A melhora da atividade na conversão de NO pela substituição por Pd no sítio B já havia sido relatada por Guillaume *et al.* (1996), os autores estudaram a atividade na conversão simultânea de CO, NO e C_3H_6 para catalisadores $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ e observaram que a substituição por Pd também promoveu uma melhora na atividade, onde as temperaturas de *lightoff* para 50 e 80% de conversão diminuíram respectivamente de 415 °C e 445 °C para 340 °C e 400 °C em relação a La_2CuO_4 sem substituição. É possível verificar também, que assim como no presente trabalho, os resultados de Guillaume *et al.* (1996) mostraram que a melhora da atividade com a adição de Pd foi ainda mais expressiva em temperaturas mais baixas.

O catalisador LaPrCu apresentou comportamento similar ao catalisador LaCu, tendo a conversão de NO iniciada a mesma temperatura e atingindo 100% de conversão de NO em temperatura muito próxima ao catalisador LaCu.

A Figura 45 apresenta as curvas de *lightoff* para conversão de NO dos catalisadores obtidos pelo método de coprecipitação, calcinados a 650 °C por 8 h e envelhecidas a 900 °C por 4 h. O envelhecimento térmico provocou uma grande perda de atividade para todos os catalisadores, assim como nos catalisadores produzidos por RCP. Todos os catalisadores coprecipitados, que antes alcançavam 100% de conversão de NO, depois do envelhecimento, sofreram uma queda muito intensa na atividade, e alcançaram, no máximo, 60% de conversão de NO. O catalisador menos afetado pela alta temperatura, mais uma vez foi o catalisador LaCuPd900, mas ainda assim, apresentou uma grande perda de atividade.

O catalisador LaPrCu900 apresentou o pior desempenho, com um máximo de conversão de NO de apenas 32%. Assim como os catalisadores obtidos por RCP, os catalisadores coprecipitados contendo Pr apresentaram a maior perda da atividade com o envelhecimento térmico, confirmando que a adição de Pr em óxidos mistos do tipo perovskita não é favorável para sua utilização como catalisadores automotivos.

Figura 45 – Curvas de *lightoff* dos catalisadores obtidos por coprecipitação calcinados a 650°C por 8 horas e envelhecidos termicamente a 900 °C para a conversão de NO.



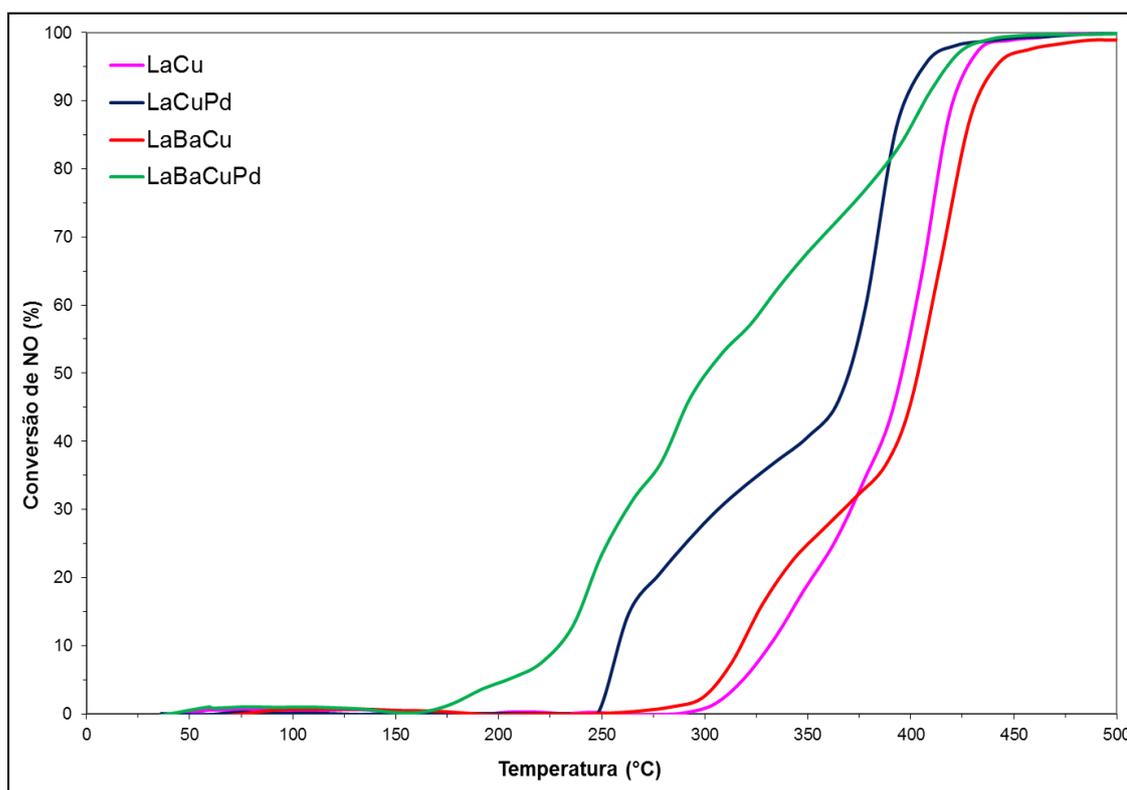
Fonte: O autor, 2016.

Sendo assim, de modo geral, os resultados sugerem que os catalisadores produzidos até então não apresentam estabilidade térmica satisfatória, perdendo sua atividade quando submetidas a altas temperaturas. Como o cátion metálico do sítio A é considerado o principal responsável pela estabilidade térmica em óxidos mistos do tipo perovskita, foi realizada a nova substituição parcial no sítio A utilizando bário.

Na Figura 46 apresentam-se as curvas de *lightoff* para conversão de NO para os catalisadores LaCu e LaCuPd (apresentados novamente para fins de comparação) e para os catalisadores onde foi realizada a nova substituição parcial no sítio A com bário, LaBaCu e

LaBaCuPd. Verifica-se que o catalisador LaBaCu, assim como o LaCu, também só é ativo em alta temperatura, com o início significativo da conversão de NO somente em temperaturas acima de 290 °C. A amostra LaBaCu se mostrou um pouco mais ativa em temperaturas mais baixas, o que pode indicar que a presença de vacâncias de oxigênio superficiais, observadas na DTP-O₂, sejam sítios de adsorção de fácil acesso para que a reação seja iniciada (ZHU *et al.*, 2005), justificando o início da conversão em mais baixa temperatura. A partir de aproximadamente 375 °C, as curvas de *lightoff* mostram que os catalisadores LaCu, LaCuPd e LaBaCuPd apresentam desempenho semelhante, atingindo praticamente 100% de conversão de NO em, aproximadamente, 450 °C.

Figura 46 – Curvas de *lightoff* dos catalisadores obtidos por coprecipitação substituídos com Ba e/ou Pd para a conversão de NO.



Fonte: O autor, 2016.

Como já mencionado anteriormente, a substituição parcial por Pd no sítio B do catalisador LaCuPd promoveu uma melhoria na atividade principalmente em temperaturas mais baixas, com a conversão de NO e CO iniciando-se antes de 250 °C, diferente das não dopadas com Pd que iniciam a conversão próximo de 300 °C. Apesar da amostra LaCuPd não apresentar vacâncias de oxigênio superficiais, os resultados de RTP-H₂ mostraram que a adição de Pd

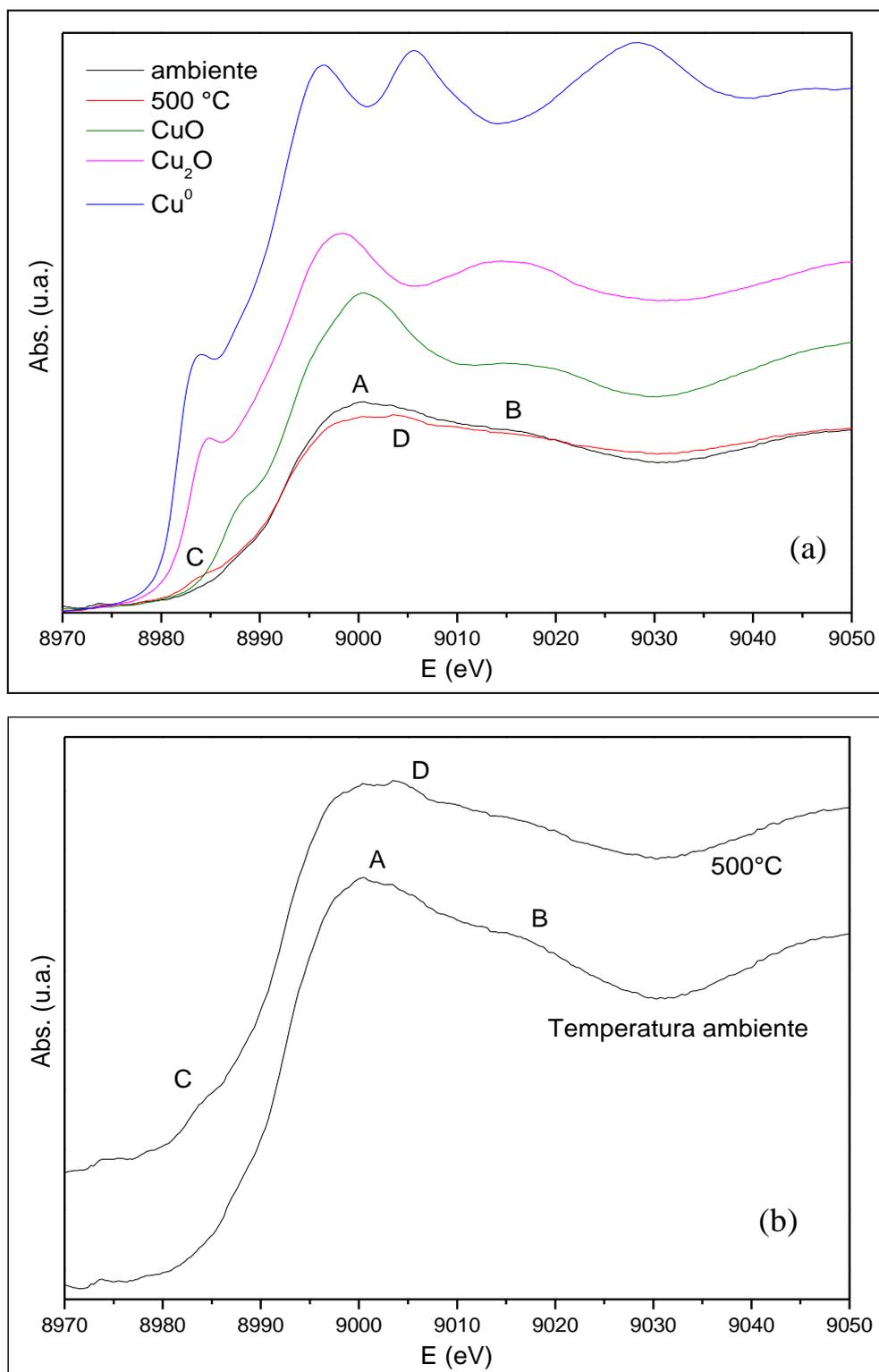
levou à uma antecipação da temperatura inicial de redução e permitiu que o Cu presente na estrutura do óxido misto do tipo perovskita pudesse ser reduzido também sob mais baixa temperatura. Estes resultados indicam que nas amostras contendo Pd, onde os metais do sítio B se reduzem mais facilmente, a redutibilidade dos metais também é um fator que influencia na atividade sob mais baixas temperaturas.

Com relação a amostra LaBaCuPd, onde foram realizadas ambas as substituições parciais, foi possível verificar uma melhora mais expressiva da atividade sob mais baixas temperaturas, com a conversão de NO iniciando-se a 170 °C. Este comportamento está de acordo com o que foi proposto anteriormente, ou seja, quando Ba é adicionado, tanto a formação de vacâncias de oxigênio superficiais (observadas pela DTP-O₂), como a melhoria da redutibilidade do catalisador com a adição de Pd, são fatores que influenciam na atividade dos óxidos mistos do tipo perovskita.

No entanto, sob temperaturas mais altas, acima de 390 °C, o catalisador LaCuPd é um pouco mais ativo que o LaBaCuPd. Ao analisar as temperaturas de *lightoff* para 50 e 80% de conversão de NO, observa-se que a temperatura para 50% de conversão de NO do catalisador LaBaCuPd diminuiu de 370 para 300 °C em relação à mostra LaCuPd. Já, a temperatura de 80% de conversão de NO (390 °C), manteve-se praticamente a mesma para os dois catalisadores. Esse comportamento indica mais uma vez que, sob mais altas temperaturas, a redutibilidade do cátion metálico do sítio B é quem influencia predominantemente na atividade dos catalisadores. Vale ressaltar, no entanto, que o catalisador LaCuPd apresentou um teor de paládio superior ao catalisador LaBaCuPd (conforme Tabela 9), o que também contribuiu para a maior atividade do catalisador.

De forma a investigar a variação no estado de oxidação do Cu e sua relação com os desempenhos obtidos pelos catalisadores na reação de redução do NO pelo CO, estudos de XANES na borda K do Cu foram realizados para as amostras LaCu, LaBaCu e LaBaCuPd. Os espectros de XANES obtidos ao início (temperatura ambiente) e ao fim da reação (500 °C), para as três amostras, juntamente com os padrões de cobre, são apresentados nas Figuras 47 a e b, 48 a e b e 49 a e b. Os gráficos da primeira derivada dos espectros XANES dos catalisadores novos, obtidos ao fim da reação, juntamente com a primeira derivada dos padrões de cobre, estão apresentados no Apêndice D. Os resultados da quantificação obtidos por combinação linear estão apresentados nas Tabelas 12, 13 e 14.

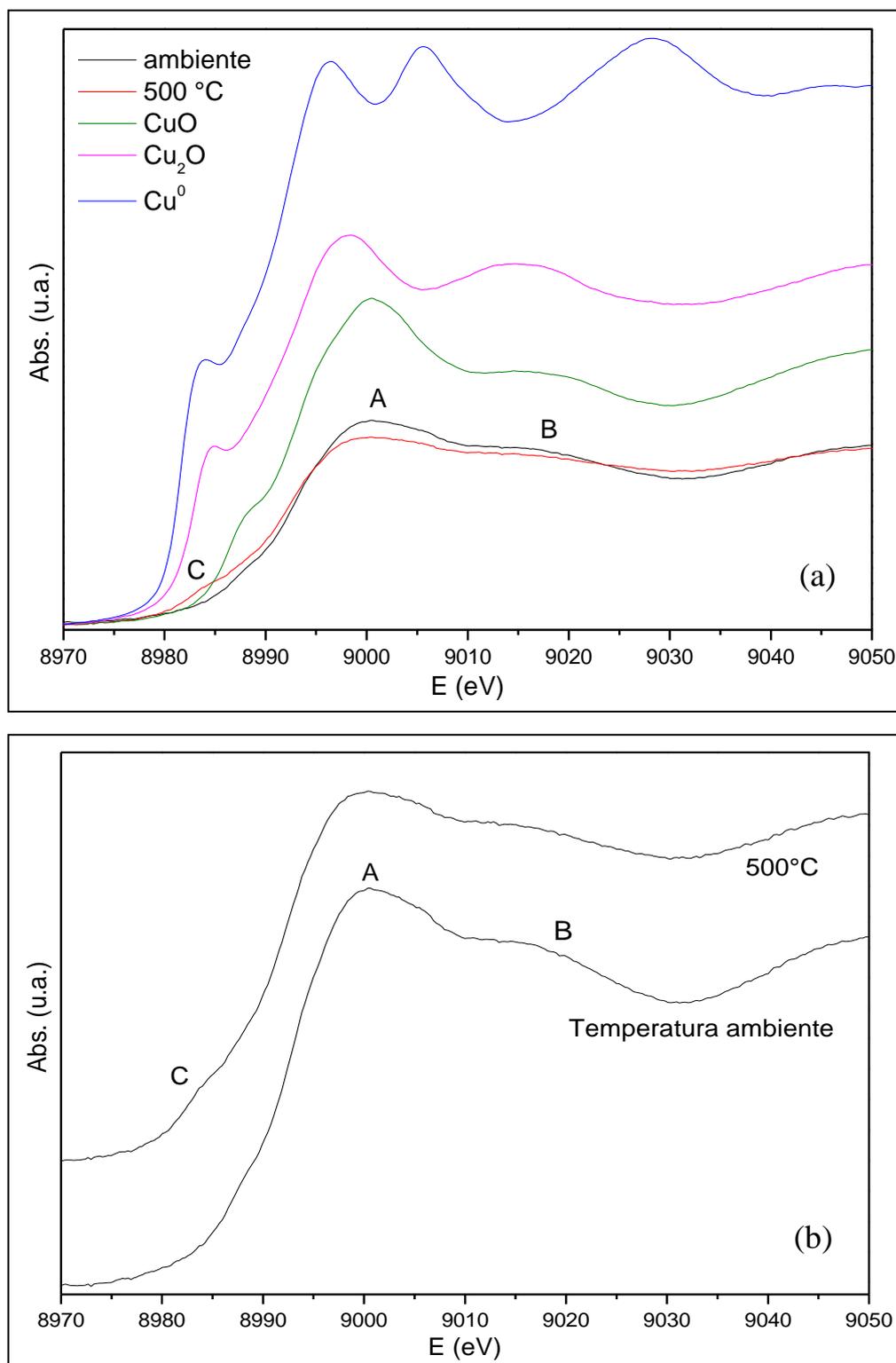
Figura 47 - Espectros XANES na borda K do Cu *in situ* obtidos para a amostra LaCu a temperatura ambiente e a 500 °C.



Legenda: (a) comparação com padrões e (b) comparação entre os espectros.

Fonte: O autor, 2016.

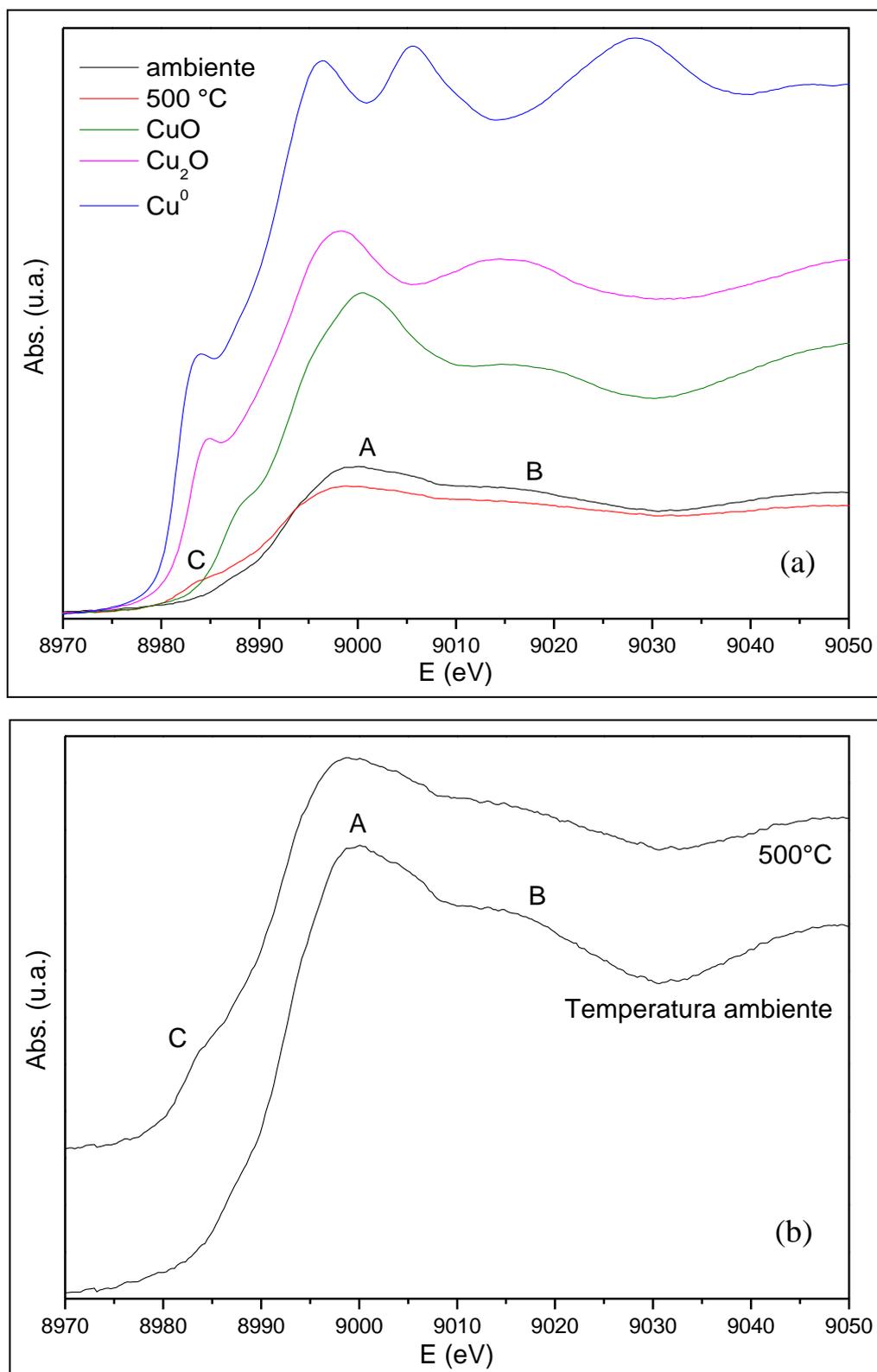
Figura 48 – Espectros XANES na borda K do Cu *in situ* obtidos para a amostra LaBaCu a temperatura ambiente e a 500 °C.



Legenda: (a) comparação com padrões e (b) comparação entre os espectros.

Fonte: O autor, 2016.

Figura 49 - Espectros XANES na borda K do Cu *in situ* obtidos para a amostra LaBaCuPd a temperatura ambiente e a 500 °C.



Legenda: (a) comparação com padrões e (b) comparação entre os espectros.

Fonte: O autor, 2016.

Observa-se que todos os espectros XANES dos catalisadores apresentaram perfis similares a temperatura ambiente, com um aumento acentuado de absorção, originando um pico intenso e estreito em 8999 eV denominado pico A e um pico mais largo e menos intenso em 9013 eV seguido por um vale, denominado pico B. Segundo a literatura, estes dois picos estão relacionados ao estado de valência Cu^{2+} (CABALLERO *et al.*, 2005; AMANO *et al.*, 2006; MALUF, *et al.*, 2012).

Espectros com características similares aos espectros obtidos a temperatura ambiente no presente trabalho foram descritos anteriormente na literatura para diferentes estruturas de óxidos onde os íons Cu^{2+} estavam presentes em um ambiente de coordenação octaédrica (GRÜNERT *et al.*, 1994; PRESTIPINO *et al.*, 2002; KURODA *et al.*, 1995; HAGEN, 2011). Os espectros obtidos para as amostras LaCu, LaBaCu e LaBaCuPd sugerem uma geometria de coordenação octaédrica próxima da perfeita para o cobre, o que é coerente com os resultados de DRX, uma vez que os cátions metálicos do sítio B em estruturas A_2BO_4 (ou K_2NiF_4) ideais são coordenados octaedricamente.

Ao fim da reação, a 500 °C, observa-se que as amostras tiveram seu perfil alterado. A intensidade do pico A diminuiu e um ombro começou a aparecer na região de 8992-8985 eV, denominado pico C (YANG *et al.*, 2008; BATIS *et al.*, 2005; MALUF *et al.*, 2012). A diminuição do pico A indica uma mudança nos estados de densidade eletrônica do cobre, mantendo o mesmo arranjo estrutural. Este comportamento, acompanhado do aparecimento do pico C, é característico da redução das espécies de cobre a Cu^+ e/ou Cu^0 (AMANO *et al.*, 2006; BI *et al.*, 2008; OGUCHI *et al.*, 2005; HAGEN, 2011). Estes resultados estão de acordo com os resultados apresentados pela RTP- H_2 que indicaram, no caso dos óxidos mistos do tipo perovskita, que Cu^+ pode ser estável mesmo sob altas temperaturas em presença de agente redutor.

O desempenho catalítico semelhante das amostras LaCu e LaBaCu em temperaturas mais altas, pode estar relacionado ao comportamento exibido pelas amostras nos resultados de XANES. É possível observar na Tabela 12 que a amostra LaBaCu começa a apresentar mudanças significativas no espectro inicial a temperatura mais baixa, a partir de 249 °C, enquanto na amostra LaCu somente a partir de de 347 °C, em temperaturas mais altas, acima de 400 °C o grau de transformação dos espectros se torna próximo. Apesar de somente para a amostra LaCu ser possível observar no espectro a 500 °C o *doublet* característico de cobre metálico, chamado de D, que começa a aparecer na região pós-borda entre 8995 e 9005 eV (OGUCHI *et al.*, 2005; MALUF *et al.*, 2012), os resultados da quantificação apresentados nas Tabelas 13 e 14 mostram que cobre metálico também é formado no catalisador LaBaCu durante

a reação. Possivelmente o *doublet* característico de Cu^0 não é observado no catalisador LaBaCu porque são formadas quantidades próximas de Cu^+ e Cu^0 , 18,0 e 15,2% respectivamente, havendo uma mistura das espécies no espectro final diferentemente do catalisador LaCu onde só é verificada a presença de Cu^0 . Este comportamento indica que a atividade catalítica das amostras, em temperaturas mais altas, está relacionada com a formação do cobre metálico e não depende da quantidade de espécies Cu^+ formadas durante a reação.

Tabela 12 - Percentuais de transformação do estado inicial ao final da reação nas amostras novas, em espectros obtidos em temperaturas intermediárias durante a reação, como determinado pelo método de análise por combinação linear.

Espectro Intermediário (°C)	Espectro inicial T = ambiente (%)	Espectro final T = 500 °C (%)
LaCu		
248	100	--
347	98,5	1,5
395	54,2	45,8
447	20,0	80,0
475	12,6	87,4
LaBaCu		
102	100	--
148	93,3	6,7
249	89,3	10,7
352	53,1	46,9
427	18,1	81,9
LaBaCuPd		
202	100	--
252	95,4	4,6
303	75,0	25,0
353	42,4	57,6
453	14,2	85,8

Fonte: O autor, 2016.

Tabela 13 - Resultados de percentuais do espectro obtido ao início da reação e padrões de cobre nos espectros obtidos ao fim da reação com as amostras novas, como determinado pelo método de análise por combinação linear.

Espectro final T = 500 °C	Espectro inicial T = ambiente (%)	CuO (%)	Cu ₂ O (%)	Cu ⁰ (%)
LaCu	83,3	--	--	16,7
LaBaCu	66,8	--	18,0	15,2
LaBaCuPd	39,6	--	29,9	30,5

Fonte: O autor, 2016.

Vale ressaltar que por limitações de disponibilidade de linha, a amostra LaCuPd não foi analisada. Os resultados da avaliação catalítica e XANES *in situ* indicaram que as vacâncias superficiais formadas com a adição de Ba possivelmente influenciem na atividade dos catalisadores em mais baixas temperaturas, enquanto a redutibilidade das espécies de cobre a Cu⁰ influencia na atividade sob temperaturas mais elevadas. Zhu *et al.* (2005) avaliaram o desempenho de óxidos mistos do tipo perovskita La_{2-x}Sr_xCuO₄ na reação NO + CO e observaram que quanto maior o teor de Sr adicionado, maior era a atividade dos catalisadores em temperaturas mais baixas. Segundo os autores, a adição de Sr induziu a formação de vacâncias de oxigênio, que atuam como um importante sítio ativo da reação em temperaturas mais baixas.

Esta tendência pode ser verificada ao analisar os resultados de XANES da amostra LaBaCuPd. Além da diminuição da intensidade do pico A e o surgimento do pico C, característicos da redução da espécies de cobre presentes no catalisador ao fim da reação, os resultados da quantificação apresentados na Tabela 14 mostram que as espécies de cobre presentes no catalisador LaBaCuPd só começam a se reduzir significativamente a partir de 252 °C, comportamento similar ao catalisador LaBaCu que só apresenta atividade em temperaturas mais altas acima de 250 °C, enquanto o catalisador LaBaCuPd já se mostra ativo em aproximadamente 170 °C. Estes resultados sugerem que, nesse caso, a maior atividade do catalisador sob temperaturas mais baixas não está relacionado à redução do cobre presente no material, mas possivelmente se deve à presença das vacâncias de oxigênio superficiais presentes em maior quantidade para este catalisador em relação ao catalisador LaBaCu, como demonstrado nos resultados da quantificação da DTP-O₂ (Tabela 10) e à presença do Pd que atua como sítio metálico mais ativo que o Cu em temperaturas mais baixas devido à sua maior redutibilidade.

Tabela 14 - Resultados de percentuais dos espectros obtidos ao início da reação e padrões de cobre nas amostras novas, em espectros obtidos em temperaturas intermediárias durante a reação, como determinado pelo método de análise por combinação linear.

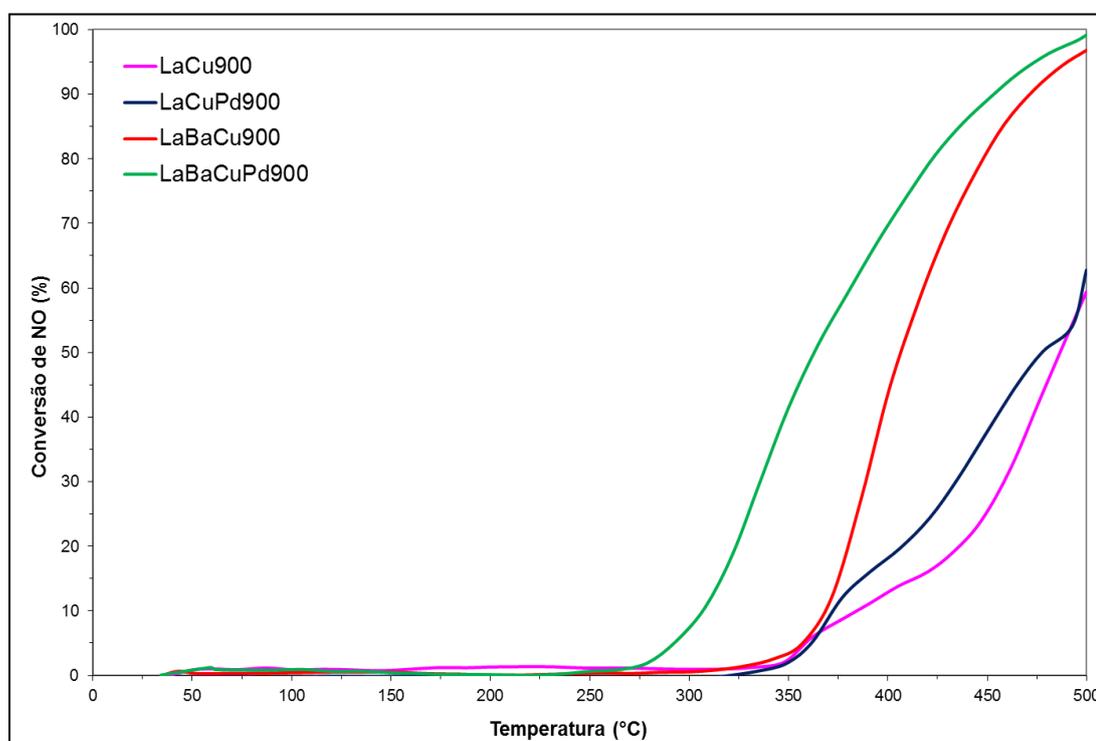
Espectro Intermediário (°C)	Espectro inicial T = ambiente (%)	Cu ₂ O (%)	Cu ⁰ (%)
LaCu			
248	100	--	--
347	99,7	--	0,3
395	92,3	--	7,7
447	86,6	--	13,4
475	85,4	--	14,6
500	83,3	--	16,7
LaBaCu			
102	100	--	--
148	97,8	1,2	1,0
249	96,5	1,9	1,6
352	84,4	8,5	7,1
427	72,8	14,7	12,5
500	66,8	18,0	15,2
LaBaCuPd			
202	100	--	--
252	97,2	1,4	1,4
303	84,9	7,5	7,6
353	65,2	17,2	17,6
453	48,2	25,6	26,2
500	39,6	29,9	30,5

Fonte: O autor

Os resultados da Tabela 14 ratificam que a redutibilidade do cobre presente nos catalisadores influencia a atividade catalítica em temperaturas mais altas, acima de 250°C, onde o catalisador LaBaCuPd começa a apresentar uma maior quantidade de cobre metálico formado, 7,6% a 303 °C enquanto a amostra LaBaCu apresenta 7,1% a 352 °C e LaCu 7,7% somente a 395 °C, justificando seu melhor desempenho catalítico.

A Figura 50 apresenta as curvas de *lightoff* para conversão de NO, dos catalisadores envelhecidos termicamente a 900 °C. Como já mencionado anteriormente, as amostras LaCu e LaCuPd perdem grande parte da atividade catalítica com o envelhecimento térmico, alcançando, aproximadamente, apenas 60% de conversão de NO a 500 °C. Verifica-se que após o envelhecimento térmico, a adição de Pd não promove mais uma melhoria significativa na atividade catalítica do catalisador, onde a amostra LaCuPd900 apresentou praticamente o mesmo desempenho catalítico que a amostra LaCu ao fim da reação.

Figura 50 – Curvas de *lightoff* dos catalisadores obtidos por coprecipitação substituídos com Ba e/ou Pd e envelhecidos termicamente a 900 °C, para a conversão de NO.



Fonte: O autor, 2016.

Em altas temperaturas, a influência do bário para os catalisadores novos não foi observada devido à atividade considerável de todos catalisadores, que alcançaram 100% de conversão de NO a 500 °C. No entanto, para as amostras envelhecidas a 900 °C por 4 h, a adição de Ba manteve a atividade dos catalisadores, com LaBaCu900 e LaBaCuPd900, alcançando 97 e 99% de conversão de NO a 500 °C, respectivamente.

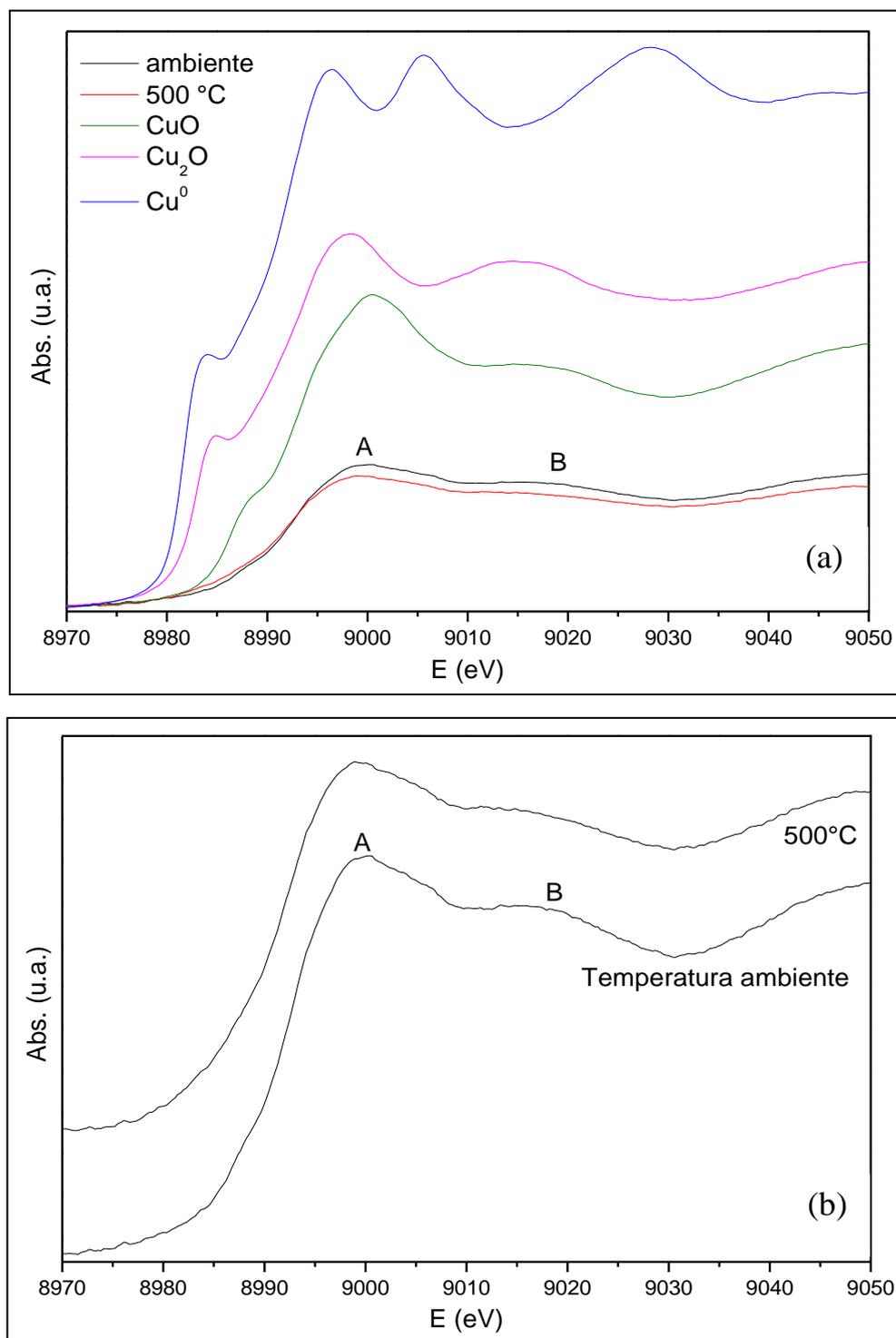
A melhoria da estabilidade térmica das amostras com a adição de Ba pode estar relacionada com o fato de que o envelhecimento térmico provocou mudanças estruturais nos

catalisadores. Houve um aumento na formação de vacâncias superficiais no catalisador LaBaCu900 e no interior do sólido em ambos os catalisadores contendo Ba, observadas pela quantificação da DTP-O₂ (Tabela 10). Além disso, o envelhecimento térmico das amostras LaBaCu e LaBaCuPd favoreceu a formação da fase La_{1.5}Ba_{1.5}Cu_{2.94}O_{6.84} tetragonal, enquanto as amostras LaCu e LaCuPd se mantiveram predominantemente ortorrômbicas, conforme observado por DRX. Este rearranjo na estrutura pode ter contribuído para a maior mobilidade de oxigênio e redutibilidade dos catalisadores. É possível ainda, que somente nesses casos, o bário tenha sido efetivamente incorporado à estrutura do óxido misto do tipo perovskita, o que pode justificar o melhor desempenho.

Sendo assim, de modo geral, os resultados sugerem que os catalisadores LaCu e LaCuPd não apresentaram estabilidade térmica satisfatória, perdendo sua atividade quando submetidas a altas temperaturas. O desempenho verificado para as duas amostras está aquém do observado para catalisadores modelo envolvendo óxidos mistos de cério e zircônio (CZ) contendo metais nobres (ALVES, 2013; SILVA, 2011; FERNANDES, 2010) bem como no observado em catalisadores de cobre suportado em CZ (RACHELE, 2012) e no de hidrotalcitas à base de cobre e alumínio (LONDOÑO, 2014).

De forma a investigar a variação no estado de oxidação do Cu e sua relação com a estabilidade térmica apresentada pelos catalisadores com e sem a adição de Ba na reação de redução do NO pelo CO, estudos de XANES na borda K do Cu foram realizados nas amostras LaCu900 e LaBaCu900. Os espectros de XANES obtidos ao início (temperatura ambiente) e ao fim da reação (500 °C) para as duas amostras, são apresentados nas Figuras 51 a e b, e 52 a e b. Os gráficos da primeira derivada dos espectros XANES dos catalisadores envelhecidos, obtidos ao fim da reação, juntamente com a primeira derivada dos padrões de cobre, estão apresentados no Apêndice D. Os resultados da quantificação obtidos por combinação linear estão apresentados nas Tabelas 15, 16 e 17.

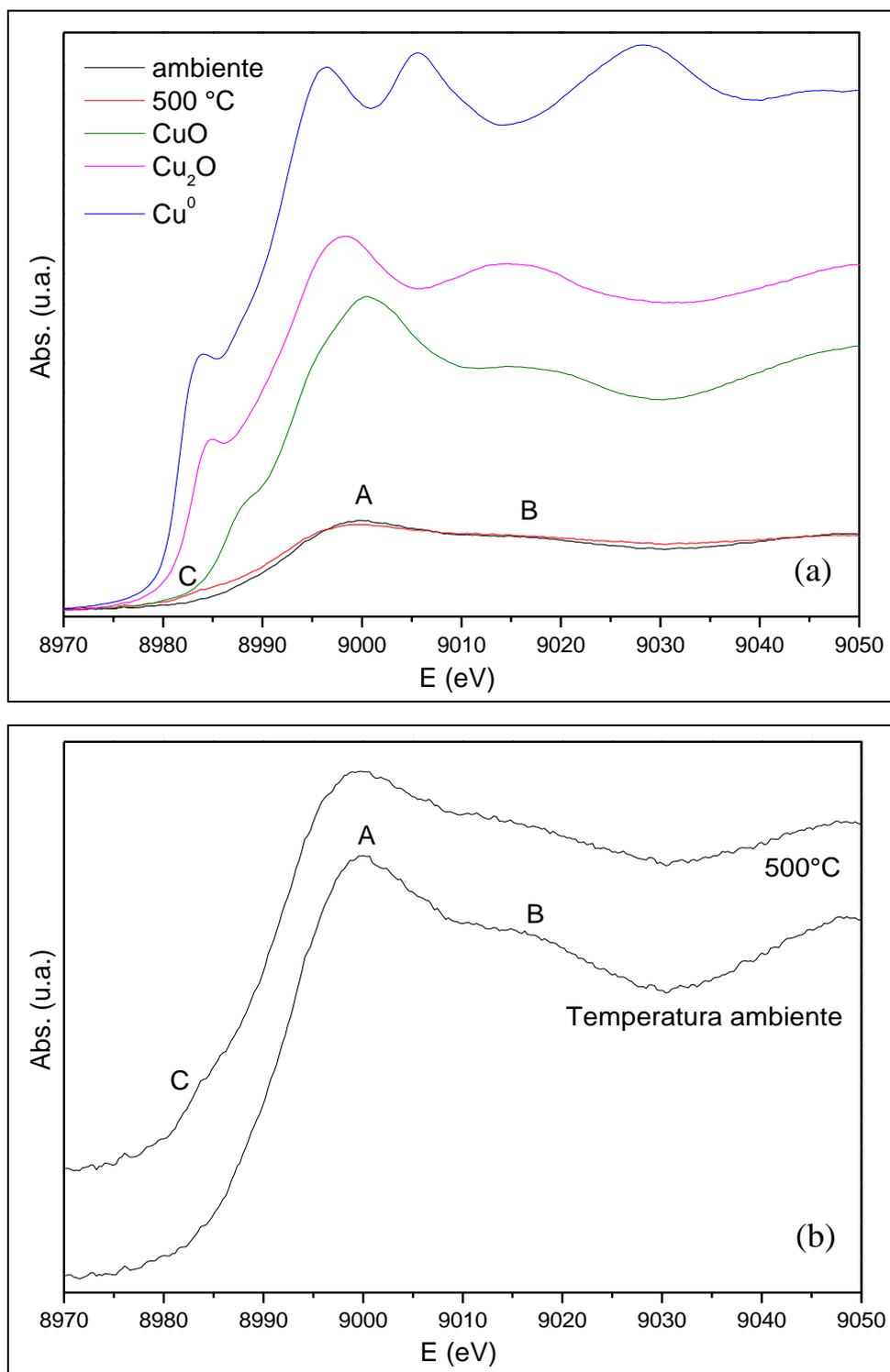
Figura 51 – Espectros XANES na borda K do Cu *in situ* obtidos para a amostra LaCu900 a temperatura ambiente e a 500 °C.



Legenda: (a) comparação com padrões e (b) comparação entre os espectros.

Fonte: O autor, 2016.

Figura 52 – Espectros XANES na borda K do Cu *in situ* obtidos para a amostra LaBaCu900 a temperatura ambiente e a 500 °C.



Legenda: (a) comparação com padrões e (b) comparação entre os espectros.

Fonte: O autor, 2016.

Nas Figuras 51 a e b observa-se que após o envelhecimento térmico, a amostra LaCu900 apresentou perfil a 500 °C similar ao perfil a temperatura ambiente, onde se verificam somente os picos característicos de Cu^{2+} , este resultado pode estar relacionado à baixa estabilidade térmica da amostra. Os resultados da quantificação apresentados na Tabela 15 mostram que o espectro XANES inicial do catalisador LaCu900 começa a sofrer modificações já a partir de 206 °C, no entanto a quantificação do espectro obtido ao fim da reação (500 °C), apresentada na Tabela 16, mostra que apesar de Cu^0 ser formado (15,7%), ocorre segregação de CuO da estrutura do óxido misto em maior quantidade (32,2%). Sendo assim, os resultados indicam que espécies de cobre na forma de CuO não são ativas na reação de redução do NO pelo CO e possivelmente os agregados de CuO formados durante a reação bloquearam sítios ativos de cobre metálico, fazendo com que o catalisador perdesse sua atividade durante a reação.

Tabela 15 - Resultados de percentuais dos espectros obtidos ao início e fim da reação nas amostras envelhecidas, em espectros obtidos em temperaturas intermediárias durante a reação, como determinado pelo método de análise por combinação linear.

Espectro Intermediário (°C)	Espectro inicial T = ambiente (%)	Espectro final T = 500 °C (%)
LaCu900		
152	100	--
206	80,2	19,8
300	63,6	36,4
403	47,0	53,0
450	29,2	70,8
LaBaCu900		
153	100	--
302	85,0	15,0
402	84,9	15,1
453	36,0	64,0
478	18,0	82,0

Fonte: O autor, 2016.

Tabela 16 - Resultados de percentuais do espectro obtido ao início da reação e padrões de cobre nos espectros obtidos ao fim da reação com as amostras envelhecidas, como determinado pelo método de análise por combinação linear.

Espectro final T = 500 °C	Espectro inicial T = ambiente (%)	CuO (%)	Cu ₂ O (%)	Cu ⁰ (%)
LaCu900	52,1	32,2	--	15,7
LaBaCu900	51,4	--	27,7	20,9

Fonte: O autor, 2016.

Tabela 17 - Resultados de percentuais dos espectros obtidos ao início da reação e padrões de cobre nas amostras envelhecidas, em espectros obtidos em temperaturas intermediárias durante a reação, como determinado pelo método de análise por combinação linear.

Espectro Intermediário (°C)	Espectro inicial T = ambiente (%)	CuO (%)	Cu ₂ O (%)	Cu ⁰ (%)
LaCu900				
152	100	--	--	--
206	90,5	6,4	--	3,1
300	82,6	11,7	--	5,7
403	74,6	17,1	--	8,3
450	66,1	22,8	--	11,1
500	52,1	32,2	--	15,7
LaBaCu900				
153	100	--	--	--
302	92,7	--	4,2	3,1
402	92,6	--	4,2	3,2
453	68,9	--	17,7	13,4
478	60,2	--	22,7	17,1
500	51,4	--	27,7	20,9

Fonte: O autor, 2016.

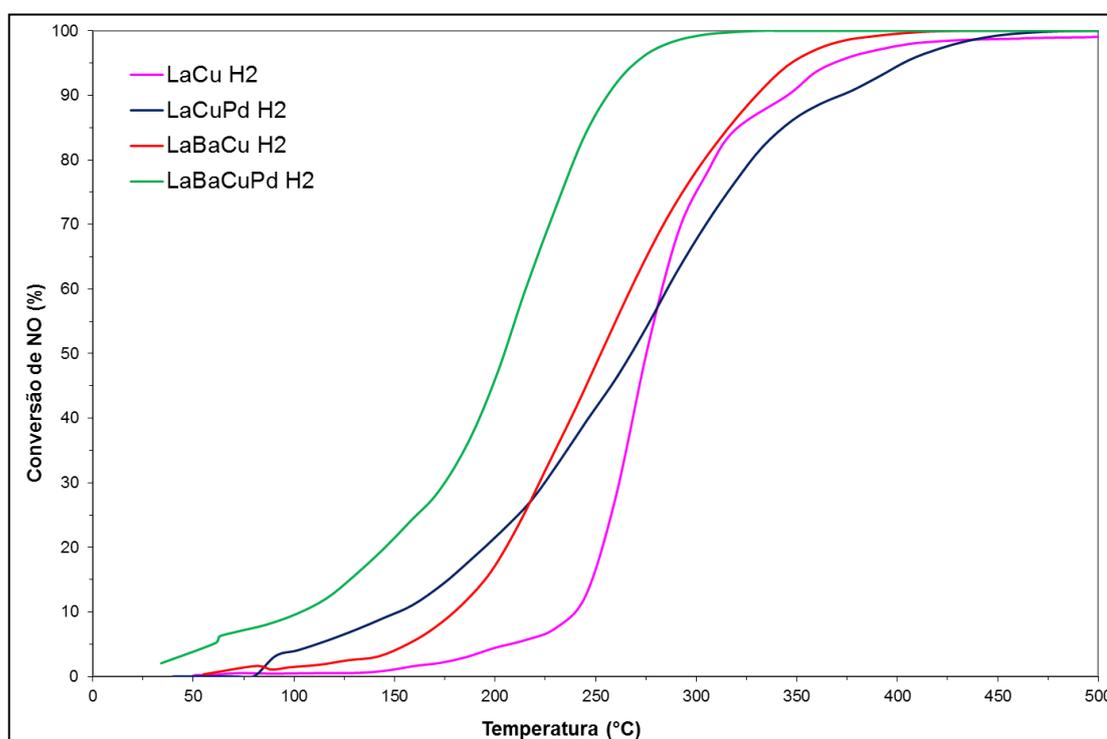
Com a adição de Ba, a amostra LaBaCu900 apresentou as mesmas mudanças no espectro XANES obtido ao fim da reação (500 °C) que as amostras novas, diminuição do pico A e surgimento do pico C, característicos da redução das espécies de cobre a Cu⁺ e Cu⁰,

mantendo sua redutibilidade mesmo após o envelhecimento. O resultado da quantificação do espectro XANES obtido ao fim da reação confirma o comportamento apresentado pelo espectro, onde na Tabela 16 é possível verificar a formação de 27,7% de Cu_2O e 20,9% de Cu^0 .

Este comportamento sugere mais uma vez que a redutibilidade do catalisador é um fator que influencia na atividade catalítica, uma vez que a amostra LaBaCu900 alcançou 97% de conversão de NO, exibindo alta atividade catalítica mesmo após o envelhecimento e mesmo sem metal nobre. A maior redutibilidade da amostra LaBaCu900 pode estar associada à presença do óxido misto do tipo triperovskita não estequiométrico $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_{2.94}\text{O}_{6.84}$, onde a maior quantidade de Ba, comparada ao óxido misto do tipo perovskita estequiométrico $\text{La}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{CuO}_4$, influenciou na redutibilidade do Cu que atua como sítio ativo para a reação.

A Figura 53 apresenta os resultados da conversão de NO para os catalisadores novos após o pré tratamento redutor. Todas as amostras previamente reduzidas se mostraram mais ativas, principalmente em temperaturas mais baixas.

Figura 53 – Curvas de *lightoff* dos catalisadores novos com pré tratamento redutor para a conversão de NO.



Fonte: O autor, 2016.

Com a redução, a amostra nova parcialmente substituída com Ba passou a apresentar um desempenho ainda melhor, sendo ativa a mais baixa temperatura. Com o pré tratamento

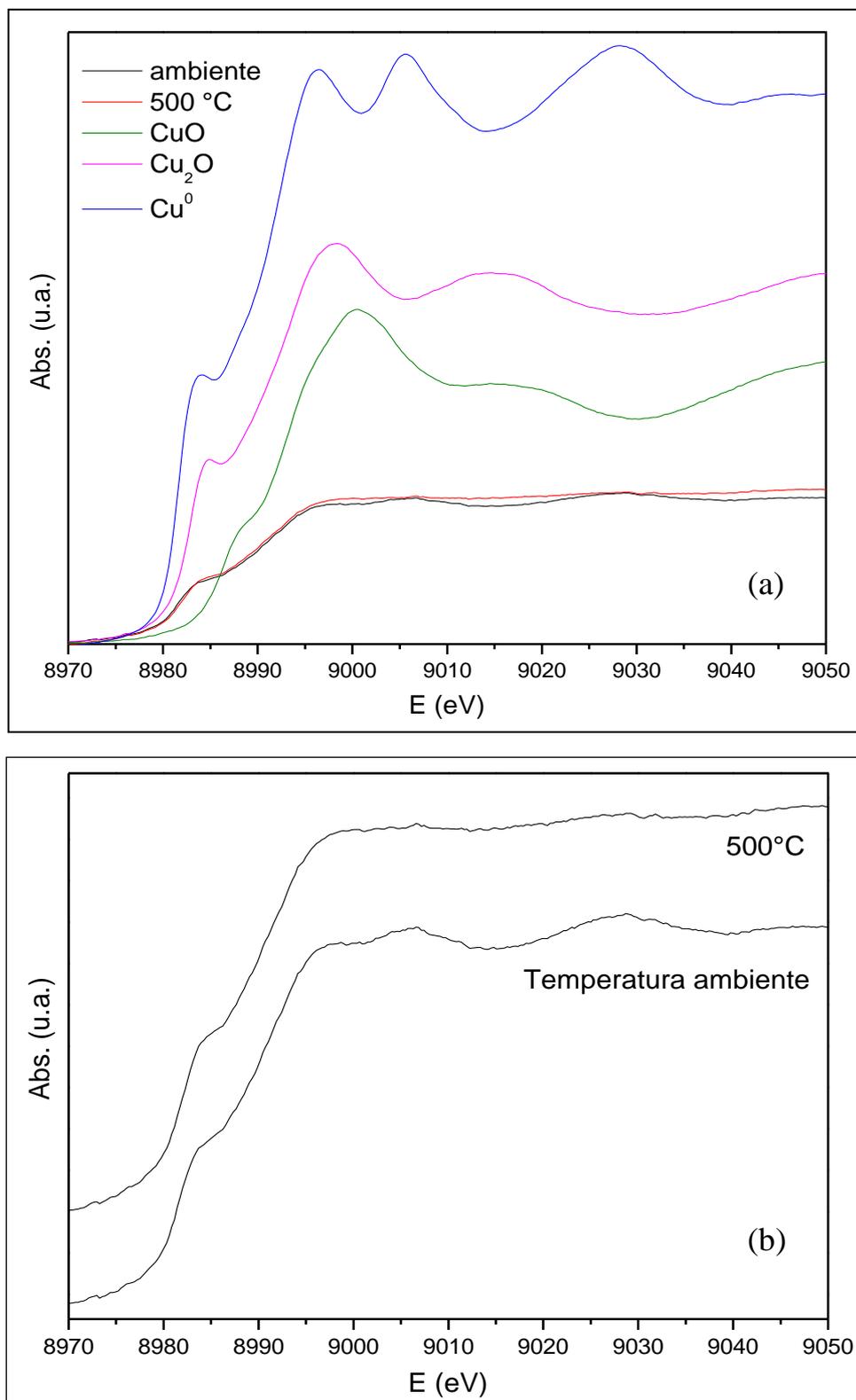
reductor, a maior parte do Cu foi reduzido a cobre metálico, conduzindo ao rompimento da estrutura do óxido misto do tipo perovskita e consequente eliminação das vacâncias de oxigênio superficiais, que deixaram de ser um fator que influencia significativamente na atividade dos catalisadores sob mais baixas temperaturas. Sendo assim, a maior atividade do catalisador LaBaCu previamente reduzido, mesmo em temperaturas mais baixas, está relacionada as espécies de Cu presentes no material. Em temperaturas mais altas, acima de 250 °C, as amostras apresentam comportamento similar, possivelmente porque no decorrer da reação as mesmas espécies de Cu foram formadas em ambas as amostras.

Os resultados anteriores de XANES *in situ* já haviam mostrado que espécies Cu^+ são formadas durante a reação de redução do NO pelo CO e permanecem presentes mesmo sob altas temperaturas atuando como sítio ativo para a reação. Sendo assim, a presença de Cu^+ e/ou Cu^0 podem estar contribuindo para o melhor desempenho catalítico das amostras, principalmente em temperaturas mais baixas.

Peter *et al.* (1998) estudaram a utilização de óxidos mistos do tipo perovskita La_2CuO_4 como catalisadores para a reação de redução do NO pelo CO e também observaram que a redução prévia do catalisador levou a uma melhoria da atividade catalítica. Assim como sugerido no presente trabalho, os autores concluíram que espécies de cobre reduzidas participam da reação de redução do NO pelo CO. Os autores não obtiveram nenhuma evidência experimental de que os átomos de cobre metálicos são os sítios ativos. De acordo com os autores, espécies de cobre no estado oxidado também podem estar participando da reação. No entanto, no presente trabalho os resultados de XANES com os catalisadores sem prévia redução mostraram que isto não ocorre, sendo o cobre metálico o principal sítio ativo para a reação.

Sendo assim, a fim de investigar a influência do pré-tratamento reductor no estado de oxidação do Cu durante na reação de redução do NO pelo CO, análises de XANES na borda K do Cu foram feitas para a amostra LaBaCu previamente reduzida. Os espectros de XANES obtidos no início (temperatura ambiente) e ao fim da reação (500 °C), são apresentados na Figura 54 a e b.

Figura 54 – Espectros XANES na borda K do Cu *in situ* obtidos para a amostra LaBaCu após pré tratamento redutor a temperatura ambiente e a 500 °C.



Legenda: (a) comparação com padrões e (b) comparação entre os espectros.

Fonte: O autor, 2016.

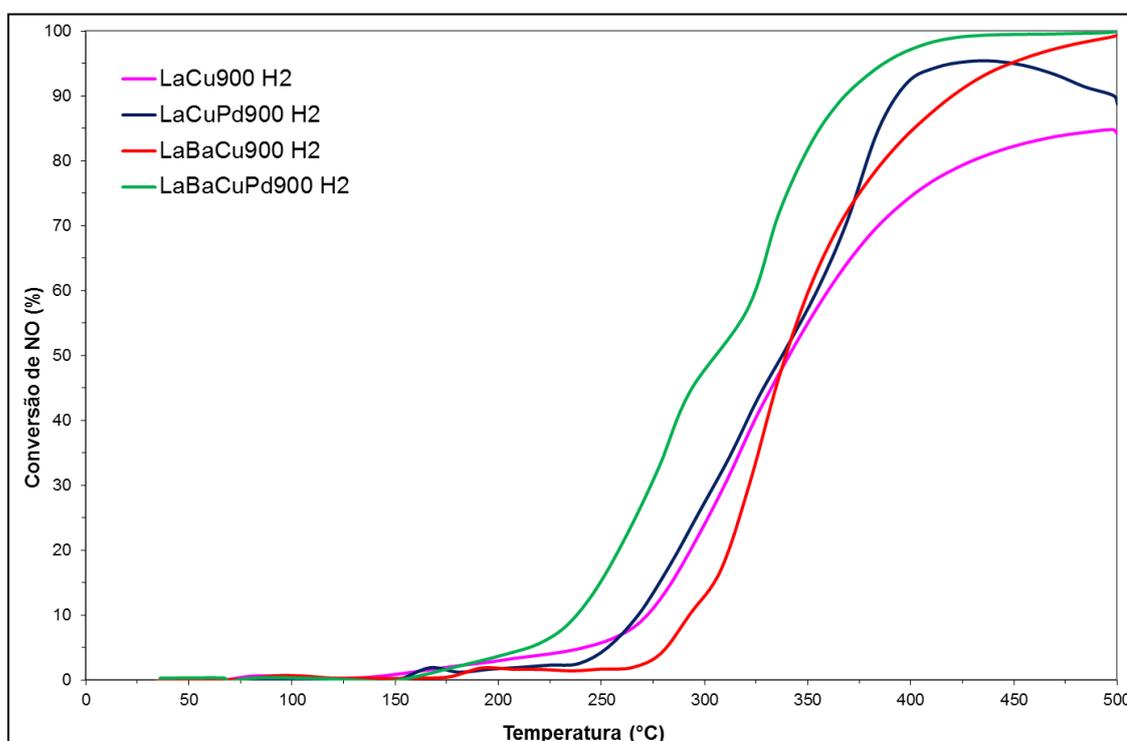
Como discutido anteriormente nos resultados de RTP-H₂, o espectro obtido a 500 °C após o tratamento redutor é característico de uma mistura de Cu⁺ e Cu⁰. Antes de ser analisado na reação de redução do NO pelo CO, o catalisador foi resfriado até a temperatura ambiente em atmosfera inerte, sendo assim, não se espera que tenha ocorrido nenhuma mudança no perfil do catalisador durante o resfriamento. Observa-se que o espectro obtido ao final da reação (500 °C) apresentou uma diminuição do doublet característico de Cu⁰, indicando que o catalisador foi oxidado durante a reação com a formação de espécies Cu⁺. Sendo assim, os resultados mostraram que independente do estado inicial da amostra, espécies Cu⁺ são formadas e permanecem estáveis durante a reação.

No que diz respeito à substituição parcial por Pd, observa-se que o catalisador LaCuPd em sua forma reduzida, quando comparado às amostras sem adição de Pd, só apresenta alta atividade catalítica no início da reação. A partir de aproximadamente 200 °C, o catalisador não mantém seu bom desempenho e sob temperaturas mais altas é menos ativo que as amostras LaCu e LaBaCu. Se considerarmos a temperatura de *lightoff* para 80% de conversão, o catalisador na forma não reduzida alcançou 80% de conversão a 390 °C, temperatura significativamente menor que para as amostras sem adição de Pd, 415 e 423°C para LaCu e LaBaCu respectivamente. Já na forma reduzida, os catalisadores LaCu e LaBaCu alcançaram 80% de conversão a 305 e 301 °C respectivamente, enquanto o catalisador LaCuPd só alcançou 80% de conversão de NO a 329 °C. Estes resultados indicam que possivelmente na forma reduzida, Pd⁰ não é um sítio muito mais ativo que o íon Cu⁰ como era o Pd²⁺. Além disso, os resultados obtidos até o momento sugerem que as espécies Cu⁰ são as espécies de cobre mais ativas para a reação, como mostrado anteriormente nos resultados de RTP-H₂ e XANES.

No entanto, esta perda de atividade catalítica, em comparação aos catalisadores LaCu e LaBaCu sem adição de Pd, não foi verificada para a amostra LaBaCuPd. O catalisador permaneceu apresentando o melhor desempenho catalítico não só em temperaturas mais baixas, mas durante toda reação até 500 °C, apresentando as menores temperaturas de *lightoff* para 50% e principalmente para 80% de conversão de NO, iguais a 204 e 241 °C, respectivamente. Uma possível explicação para este comportamento é que a adição de Ba favorece também a maior formação de espécies Cu⁰. Como apresentado nos perfis de RTP-H₂ (Figura 36) e nos espectros XANES do catalisador LaBaCu durante o tratamento redutor (Figura 39), a maior parte do Cu é reduzido a cobre metálico e conseqüentemente há o rompimento de parte da estrutura do óxido misto do tipo perovskita, mas parte do Cu permanece na forma de Cu⁺ na estrutura do material, com a adição de Pd, uma maior quantidade de espécies de Cu⁰ é formada, promovendo um aumento da atividade catalítica.

A Figura 55 apresenta as curvas de *lightoff* para conversão de NO dos catalisadores envelhecidos termicamente a 900 °C submetidos ao pré tratamento redutor. As amostras envelhecidas apresentaram melhoria na conversão, uma vez que, assim como com as amostras novas, espécies Cu^+ e Cu^0 foram formadas após o tratamento redutor, atuando como sítios ativos para a reação. Uma melhoria mais acentuada na atividade foi observada para a amostra LaCu900 que teve sua conversão de NO iniciada a temperatura mais baixa dentre todos os catalisadores e um aumento expressivo na atividade catalítica, aumentando de 59% para 85% sua conversão de NO a 500 °C.

Figura 55 – Curvas de *lightoff* dos catalisadores envelhecidos termicamente a 900 °C, obtidas após pré tratamento redutor para a conversão de NO.



Fonte: O autor, 2016.

A diferença do comportamento a baixa temperatura das amostras envelhecidas e previamente reduzidas sugere mais uma vez que, o melhor desempenho das amostras contendo Ba, sem tratamento redutor, em temperaturas mais baixas estava associado à formação de vacâncias superficiais. Como mencionado anteriormente, com o pré tratamento redutor, parte do Cu foi reduzido a cobre metálico, acompanhado do rompimento da estrutura do óxido misto do tipo perovskita e consequente eliminação das vacâncias de oxigênio, que deixaram de ser um fator que influencia na atividade dos catalisadores. Sendo assim, a amostra LaBaCu900 que

apresentava a maior quantidade de vacâncias superficiais, relatadas pela DPT-O₂ deixou de ser a mais ativa em baixas temperaturas.

De acordo com os espectros XANES (Figura 50 a e b), a amostra LaCu900 perdeu sua capacidade de redução sob as condições reacionais, mas com o pré tratamento redutor, íons Cu²⁺ que antes não se reduziam agora foram reduzidos gerando sítios metálicos ativos para a reação, justificando a melhoria significativa da atividade da amostra LaCu900 com o pré tratamento redutor.

Todos os catalisadores foram ativos para a reação de redução do NO pelo CO, mas perderam atividade quando foram submetidos ao envelhecimento térmico. No entanto, a substituição parcial de La por Ba aumentou a estabilidade térmica dos catalisadores. Os catalisadores foram ainda mais ativos em sua forma reduzida, onde o catalisador LaBaCuPd previamente reduzido obteve o melhor desempenho dentre todos os catalisadores, alcançando 100% de conversão de NO a 310 °C.

A Tabela 18 apresenta uma visão geral do desempenho catalítico dos catalisadores de acordo com o método de preparo utilizado na síntese dos materiais e o tipo de pré tratamento utilizado no teste de avaliação catalítica. T₅₀ e T₈₀ representam as temperaturas de *lightoff* para 50 e 80% de conversão de NO.

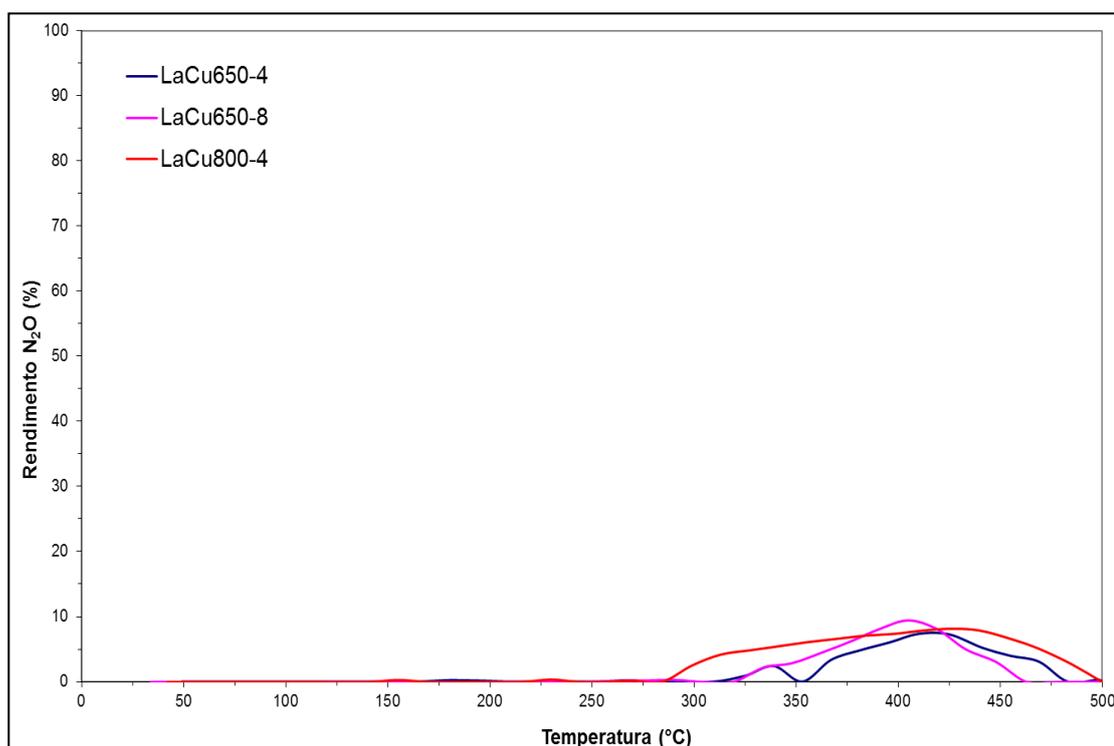
Tabela 18 - Resultados da avaliação catalítica segundo as temperaturas de *lightoff*.

Catalisador	Método de preparo	Pré tratamento gás/temperatura	T ₅₀ (°C)	T ₈₀ (°C)
LaCu (R)	RCP	He/150 °C	319	353
LaPrCu (R)	RCP	He/150 °C	295	329
LaCuPd (R)	RCP	He/150 °C	405	--
LaPrCuPd (R)	RCP	He/150 °C	338	380
LaCu (R900)	RCP	He/150 °C	413	--
LaPrCu (R900)	RCP	He/150 °C	440	498
LaCuPd (R900)	RCP	He/150 °C	363	473
LaPrCuPd (R900)	RCP	He/150 °C	--	--
LaCu	Coprecipitação	He/150 °C	390	414
LaPrCu	Coprecipitação	He/150 °C	380	401
LaCuPd	Coprecipitação	He/150 °C	370	388
LaPrCuPd	Coprecipitação	He/150 °C	358	397
LaBaCu	Coprecipitação	He/150 °C	403	423
LaBaCuPd	Coprecipitação	He/150 °C	301	386
LaCu900	Coprecipitação	He/150 °C	487	--
LaPrCu900	Coprecipitação	He/150 °C	--	--
LaCuPd900	Coprecipitação	He/150 °C	478	--
LaPrCuPd900	Coprecipitação	He/150 °C	495	--
LaBaCu900	Coprecipitação	He/150 °C	407	449
LaBaCuPd900	Coprecipitação	He/150 °C	363	422
LaCu H2	Coprecipitação	H ₂ /500 °C	275	309
LaCuPd H2	Coprecipitação	H ₂ /500 °C	268	329
LaBaCu H2	Coprecipitação	H ₂ /500 °C	253	304
LaBaCuPd H2	Coprecipitação	H ₂ /500 °C	205	240
LaCu900 H2	Coprecipitação	H ₂ /500 °C	342	430
LaCuPd900 H2	Coprecipitação	H ₂ /500 °C	337	379
LaBaCu900 H2	Coprecipitação	H ₂ /500 °C	338	386
LaBaCuPd900 H2	Coprecipitação	H ₂ /500 °C	306	347

Fonte: O autor, 2016.

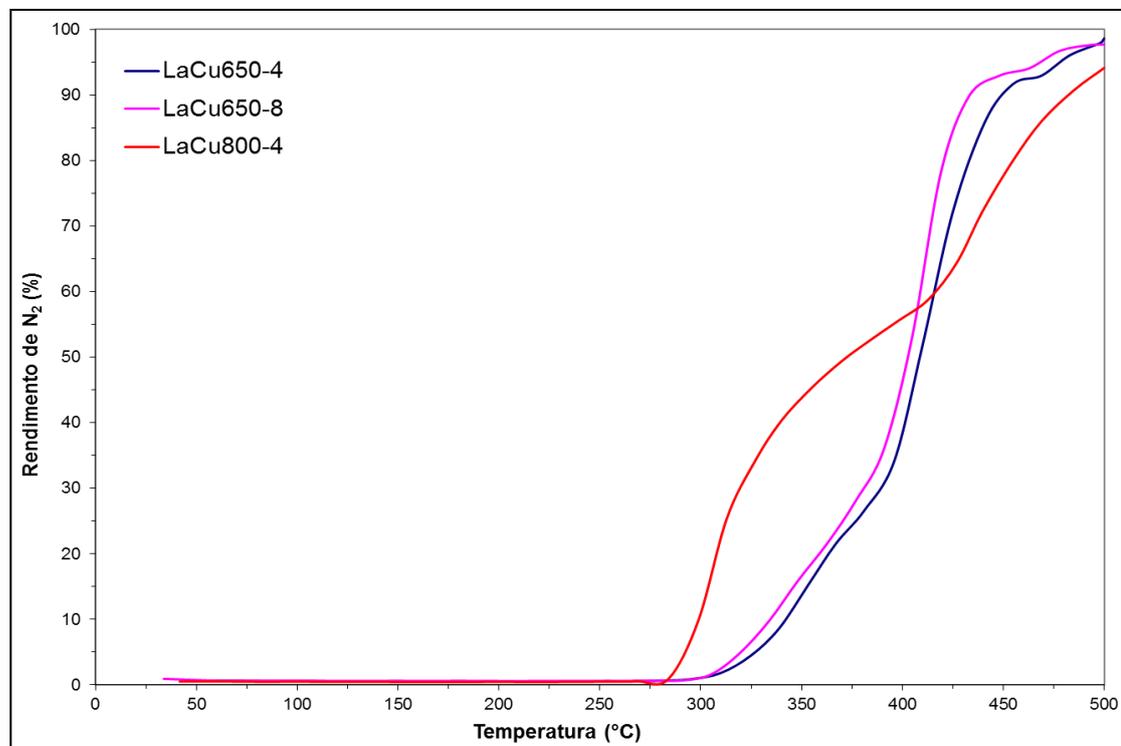
As Figuras 56 e 57 apresentam os valores de rendimento de N_2O e N_2 para o catalisador LaCu obtido por coprecipitação com diferentes temperaturas e tempos de calcinação. Assim como a amostra calcinada a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h apresentou desempenho ligeiramente melhor na conversão de NO, também apresentou o mesmo comportamento no desempenho com relação aos rendimentos de N_2 e N_2O . Apesar das amostras terem atingido valores próximos de rendimento de N_2O , elas diferem um pouco na faixa de temperatura em que ele está presente. Para a amostra LaCu650-8, esta atinge o máximo em N_2O na temperatura de $385\text{ }^\circ\text{C}$ e começa a diminuir, não se observando mais N_2O a partir de $465\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura inferior aos outros catalisadores, onde o rendimento de N_2 alcança seu valor máximo e só N_2 é formado a partir desta temperatura.

Figura 56 – Curvas de rendimento de N_2O obtidas para o catalisador LaCu obtido por coprecipitação e calcinado sob diferentes temperaturas e tempos de calcinação.



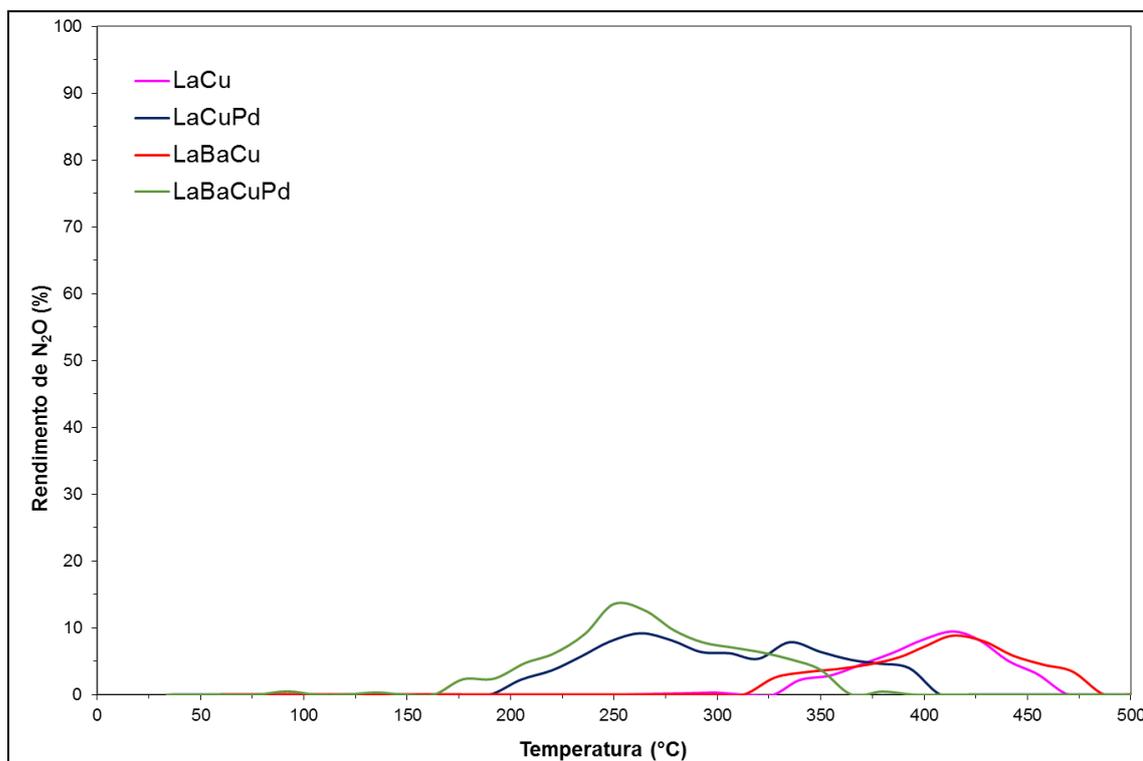
Fonte: O autor, 2016.

Figura 57 – Curvas de rendimento de N_2 obtidas para o catalisador LaCu obtido por coprecipitação e calcinado sob diferentes temperaturas e tempos de calcinação.

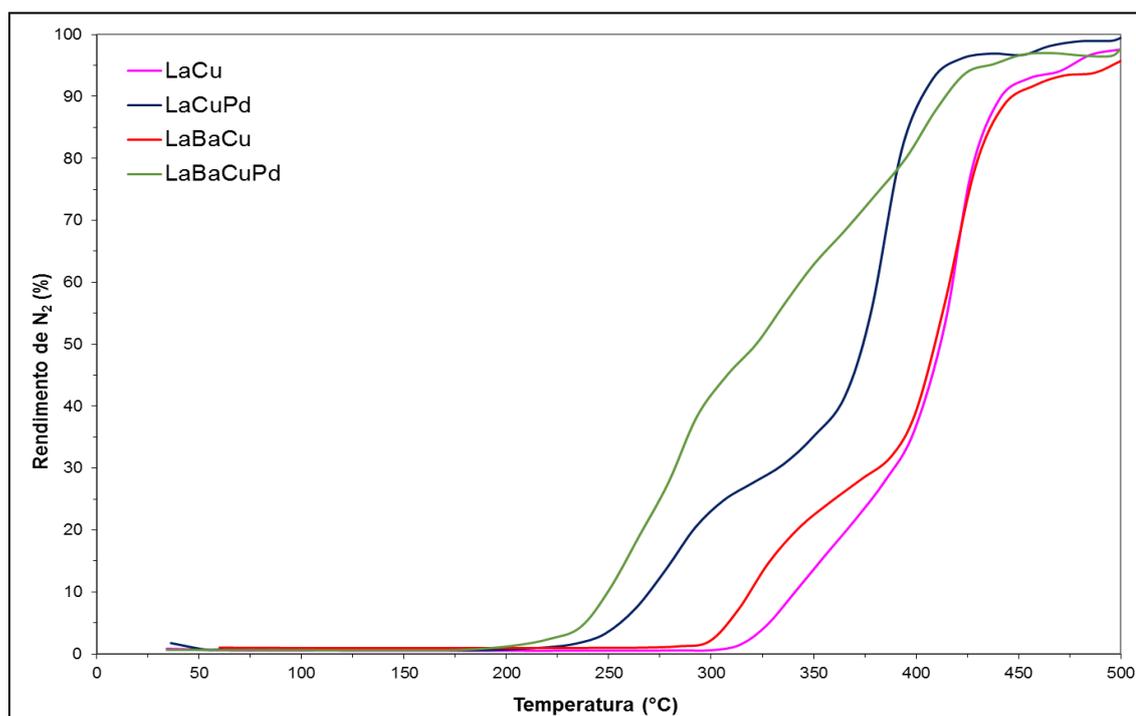


Fonte: O autor, 2016.

As Figuras 58 e 59 apresentam os valores de rendimento de N_2O e N_2 , respectivamente, para os catalisadores novos. Todos os catalisadores apresentaram um baixo rendimento de N_2O com um máximo de 14% a 255 °C para o catalisador LaBaCuPd que apresentou o melhor desempenho catalítico entre os catalisadores. Apesar do catalisador LaBaCuPd ter apresentado o maior rendimento de N_2O , foi o catalisador que teve a formação do mesmo encerrada a mais baixa temperatura, acima de 370 °C o N_2O praticamente não é mais formado. Os catalisadores contendo Pd mostram um comportamento diferente pois são mais ativos. Como a conversão de NO é iniciada em temperaturas mais baixas, a formação de N_2O também acontece a partir de temperaturas mais baixas até atingir um valor máximo, e o rendimento de N_2O começa a diminuir, aumentando a seletividade a N_2 .

Figura 58 – Curvas de rendimento de N_2O obtidas para os catalisadores.

Fonte: O autor, 2016.

Figura 59 – Curvas de rendimento de N_2 obtidas para os catalisadores.

Fonte: O autor, 2016.

Como a amostra LaBaCuPd, os outros catalisadores também deixaram de formar N₂O antes do fim da reação, a 500 °C. Verifica-se que a formação de N₂O inicia-se concomitantemente ao início da conversão de NO, atingindo um rendimento máximo que decresce até que N₂O não seja mais produzido, o que é favorável, uma vez que o N₂O não se forma a altas temperaturas. Os catalisadores contendo Pd foram os que iniciaram e encerraram a formação de N₂O em menores temperaturas, o que pode ser justificado pelo fato de que foram os catalisadores que iniciaram a conversão de NO também em temperaturas mais baixas.

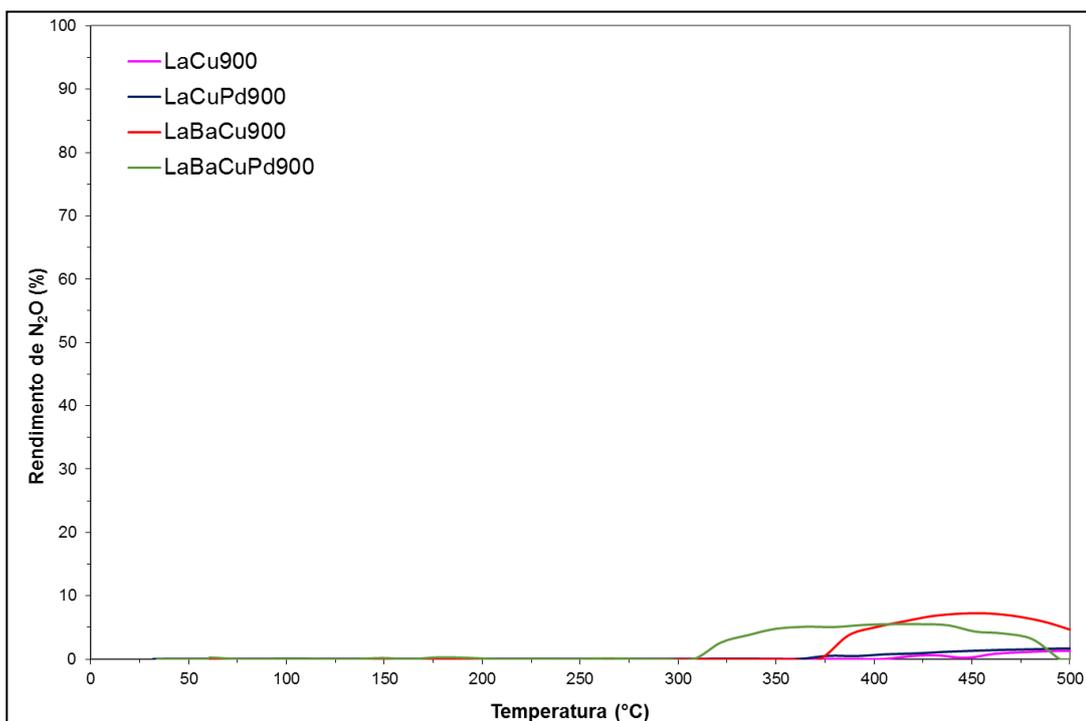
Guilhaume *et al.* (1996) estudou catalisadores La₂Cu_{1-x}Pd_xO₄ para tratamento de gases de exaustão automotivos e observaram que os óxidos mistos do tipo perovskita contendo Cu e Pd como metais ativos produzem muito menos N₂O do que os catalisadores à base de metais nobres de referência. Os catalisadores apresentaram uma seletividade máxima a N₂O de 7%, bem abaixo dos valores apresentados pelos catalisadores convencionais.

Os resultados de XANES *in situ* mostram que durante a reação, as amostras apresentam predominantemente a redução do Cu²⁺ a Cu⁺ e Cu⁰ na faixa de temperatura entre aproximadamente 320 e 420 °C para LaCu e LaBaCu, que corresponde a faixa de temperatura onde N₂O começa a ser produzido até atingir um valor máximo de rendimento. Acima desta faixa, onde o cobre está presente predominantemente na forma reduzida o mesmo começa a ter seu rendimento decrescente até não ser mais produzido na reação. Isto indica que quando Cu²⁺ é o principal sítio metálico ativo, a reação é favorável à formação de N₂O. Como as análises XANES foram realizadas somente na borda K do Cu, não foi possível avaliar a relação entre o estado de oxidação do Pd e a formação de N₂O nas amostras LaCuPd e LaBaCuPd.

As Figuras 60 e 61 apresentam os valores de rendimento de N₂O e N₂ para os catalisadores envelhecidos termicamente a 900 °C. Para as amostras LaCu900 e LaCuPd900, N₂O continua sendo produzido mesmo a 500 °C, porém os valores de rendimento são muito inferiores às amostras novas, assim como as conversões de NO obtidas pelos catalisadores.

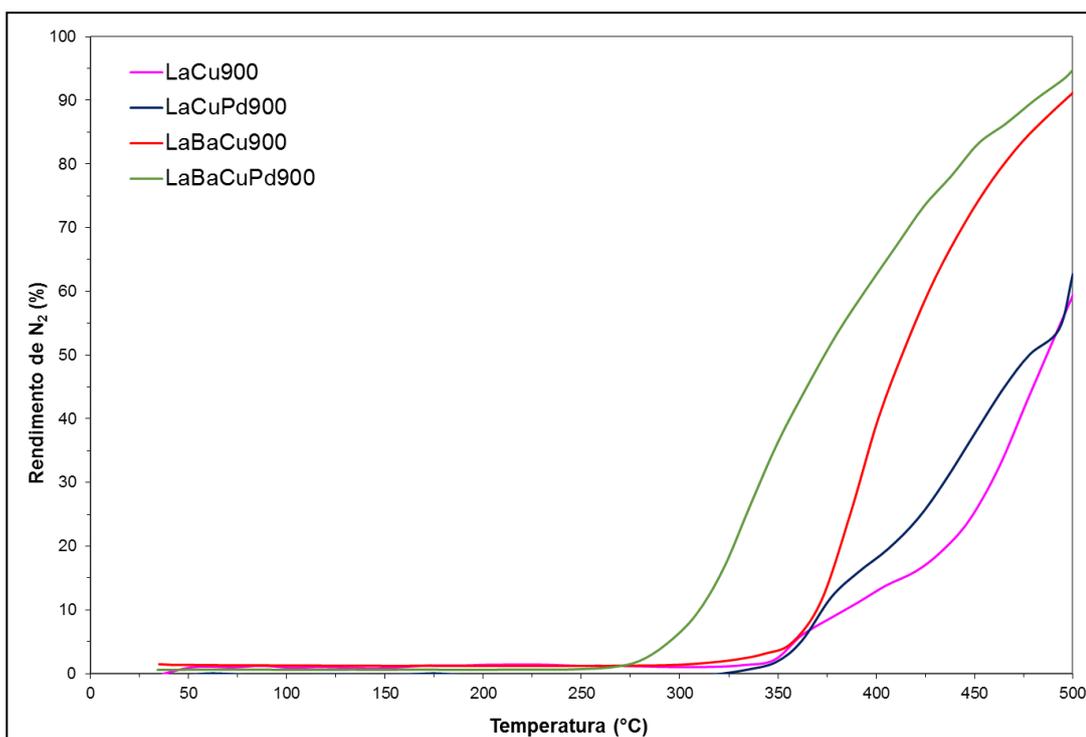
O comportamento da amostra LaCu900 sugere mais uma vez que sítios ativos Cu²⁺ favorecem a formação de N₂O. De acordo com o resultado de XANES *in situ*, a amostra LaCu900 não apresentou redução significativa do Cu²⁺, o que justifica a formação de N₂O mesmo que em pequena quantidade (1% de rendimento) durante toda a faixa de temperatura em que o catalisador é ativo, permanecendo até 500 °C.

Figura 60 – Curvas de rendimento de N_2O obtidas para os catalisadores envelhecidos termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 61 – Curvas de rendimento de N_2 obtidas para os catalisadores envelhecidos termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

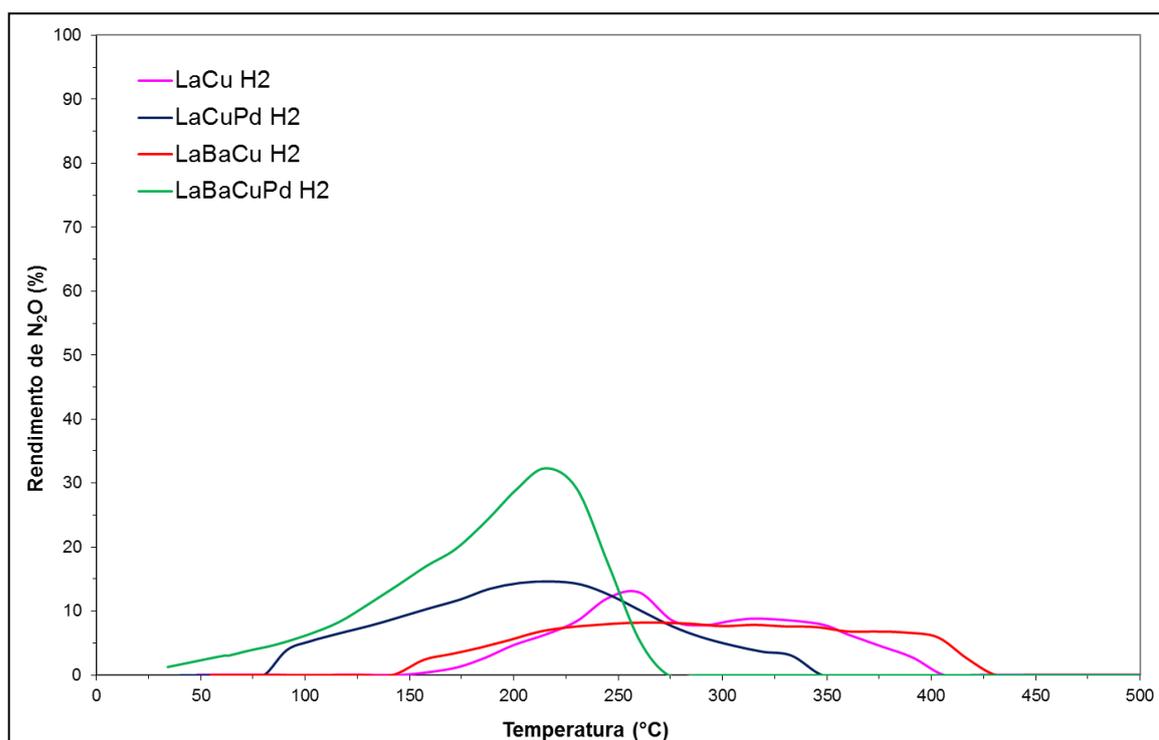


Fonte: O autor, 2016.

Quando os catalisadores são submetidos ao pré-tratamento redutor, os valores de rendimento de N_2O e N_2 obtidos são apresentados nas Figuras 62 e 63. O N_2O começa a ser gerado em temperaturas mais baixas, uma vez que a conversão de NO também é antecipada, no entanto todos deixam de formar N_2O antes de $500\text{ }^\circ\text{C}$, em temperaturas mais baixas, o que é favorável.

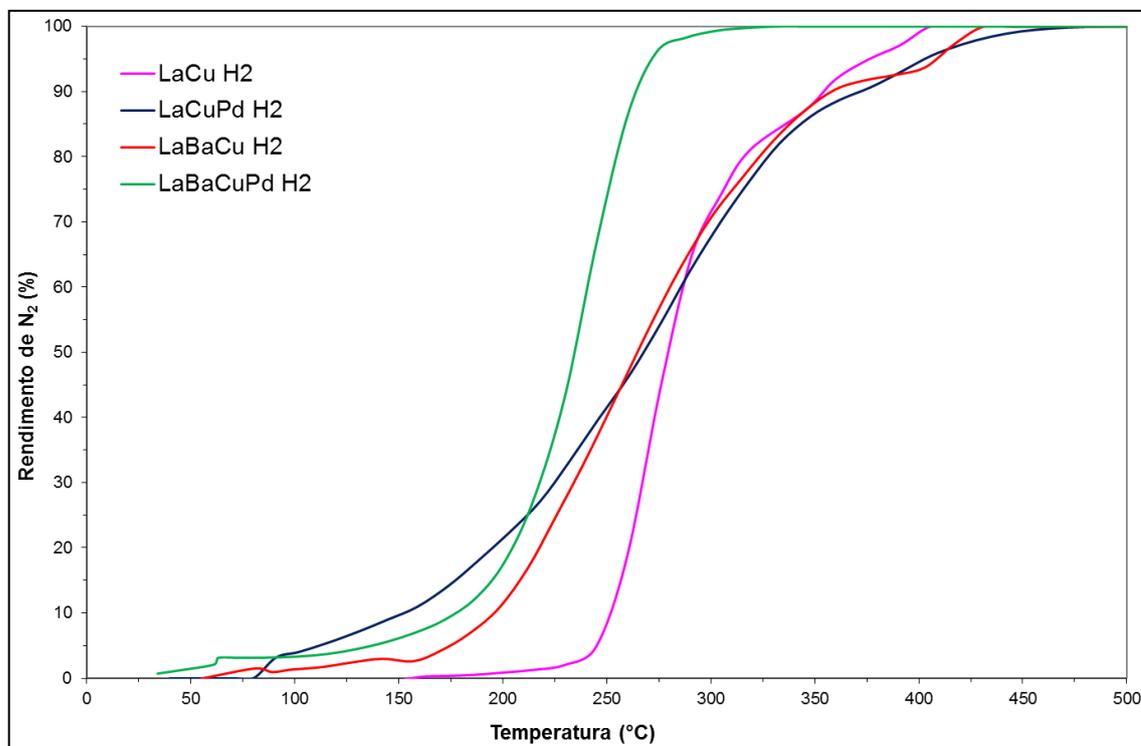
Quando os catalisadores contendo Pd são previamente reduzidos, se observa que há um aumento no rendimento de N_2O com relação às amostras contendo somente Cu como metal ativo. Como o Pd é reduzido muito facilmente, espera-se que após o tratamento redutor todo o paládio esteja na forma de Pd^0 e boa parte do cobre também. Quando isso acontece a estrutura do óxido misto do tipo perovskita é quebrada. Sendo assim, o Pd metálico se comporta como um metal suportado levando a um maior rendimento de N_2O , assim como verificado nos catalisadores convencionais suportados (ALVES, 2013; SILVA, 2011; FERNANDES, 2010).

Figura 62 – Curvas de rendimento de N_2O obtidas para os catalisadores com pré tratamento redutor.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 63 – Curvas de rendimento de N₂ obtidas para os catalisadores com pré tratamento redutor.



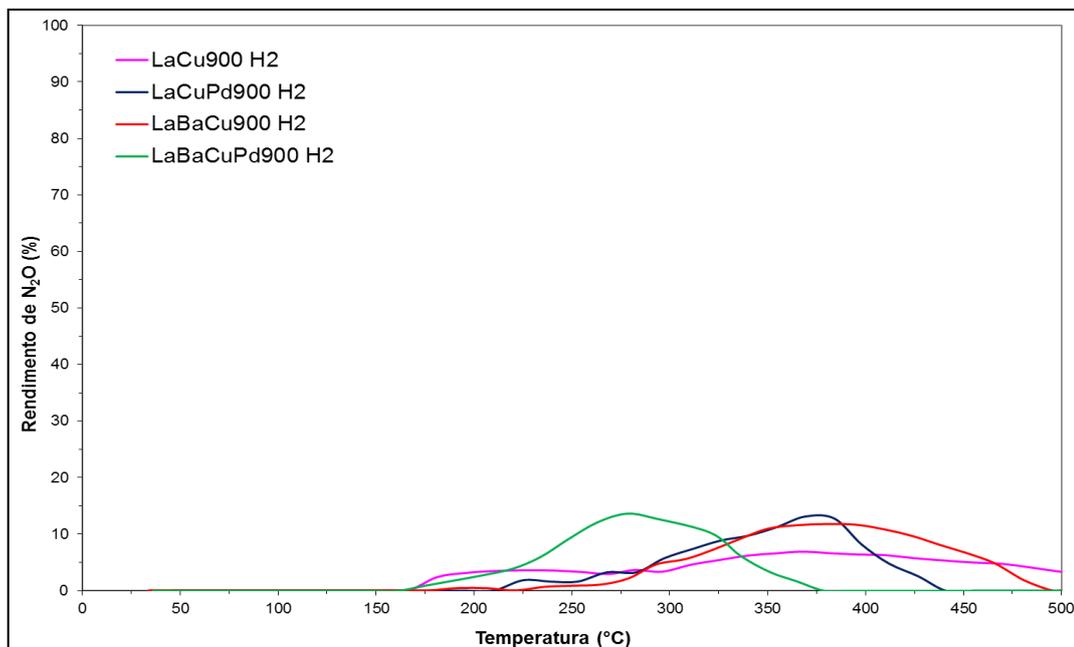
Fonte: O autor, 2016.

Para as amostras LaCu e LaBaCu, apesar da melhoria na atividade, os valores de rendimento de N₂O continuaram baixos atingindo um máximo de 13% para o catalisador LaCu. Os espectros XANES obtidos durante a reação para a amostra LaBaCu previamente reduzida mostraram que ao final da reação (500 °C) houve uma diminuição do doublet característico de Cu⁰, indicando que o catalisador foi oxidado durante a reação com a formação de maior quantidade de Cu⁺ em relação ao cobre metálico. Estes resultados sugerem que assim como o Cu²⁺, o cobre metálico também favorece a formação de N₂O, que deixa de ser produzido à medida que Cu⁺ é formado.

As curvas de rendimento de N₂O e N₂ obtidas para os catalisadores envelhecidos termicamente a 900 °C após tratamento redutor estão apresentadas nas Figuras 64 e 65. O pré tratamento com H₂ favorece a formação de N₂O a temperaturas mais baixas, comparadas com os catalisadores sem redução prévia, uma vez que a conversão de NO também é antecipada. O aumento do rendimento de N₂O para as amostras contendo Pd, assim como nas amostras novas previamente reduzidas, é justificado pelo fato de que, o Pd metálico se comporta como um

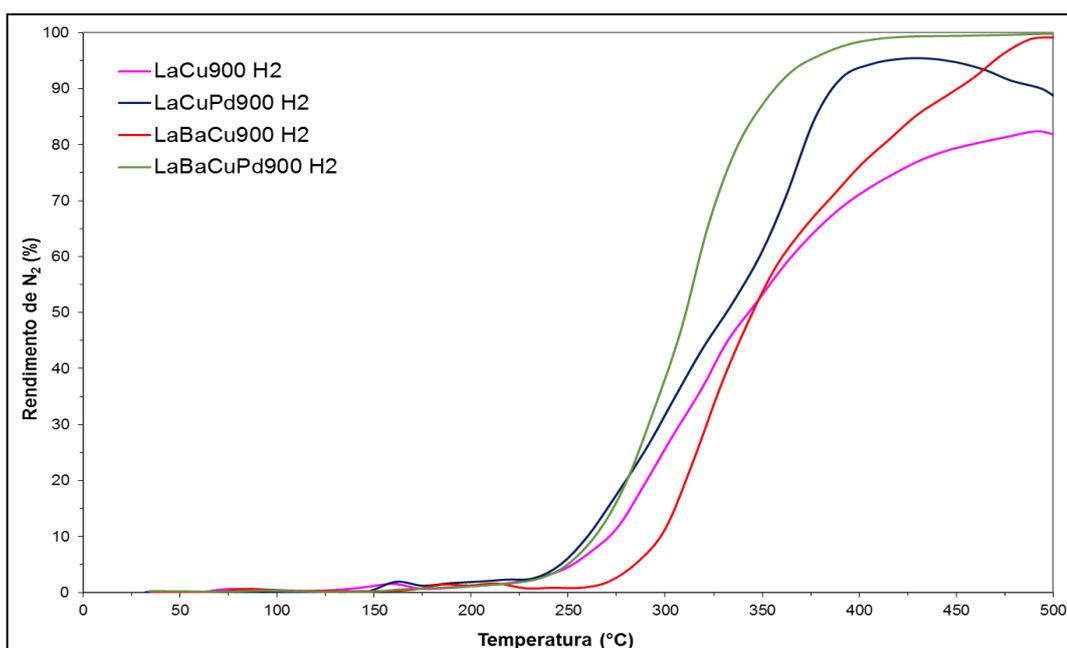
metal suportado levando a um maior rendimento de N_2O , assim como verificado nos catalisadores convencionais suportados.

Figura 64 – Curvas de rendimento de N_2O obtidas para os catalisadores envelhecidos termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$, obtidas após pré tratamento redutor.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 65 – Curvas de rendimento de N_2 obtidas para os catalisadores envelhecidos termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$, obtidas após pré tratamento redutor.



Fonte: O autor, 2016.

No intuito de comparar os catalisadores mássicos obtidos no presente trabalho com os catalisadores suportados em óxido misto de cério e zircônio (CZ) estudados convencionalmente, foram apresentadas as temperaturas de *lightoff* para 50 e 80% de conversão de NO e os valores máximos de rendimentos de N₂O para os catalisadores obtidos neste trabalho, com as temperaturas e os rendimentos obtidos anteriormente (pelo mesmo grupo de pesquisa) para catalisadores suportados impregnados com cobre com concentração (m/m) igual a 8,0% e metais nobres com concentrações (m/m) usualmente utilizadas, ou seja 0,5% para Pt e Pd e 0,15% para o Rh, todos obtidos pelo método de impregnação a seco. Os resultados estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Temperaturas de *lightoff* e rendimentos máximos de N₂O dos catalisadores.

Catalisador	Pré - tratamento	T ₅₀ (°C)	T ₈₀ (°C)	Rendimento de N ₂ O (%)	Referência Bibliográfica
PdCZ	He/150 °C	125	175	75 (190 °C)	SILVA (2011)
RhCZ	He/150 °C	296	308	68 (320 °C)	ALVES (2013)
PtCZ	He/150 °C	421	456	35 (430 °C)	ALVES (2013)
CuCZ	He/150 °C	163	298	41 (172 °C)	RACHELE (2012)
LaCu	H ₂ /500 °C	252	300	13 (405 °C)	Atual
LaBaCu	H ₂ /500 °C	273	300	8 (415 °C)	Atual
LaCuPd	H ₂ /500 °C	271	329	14 (218 °C)	Atual
LaBaCuPd	H ₂ /500 °C	204	241	32 (224 °C)	Atual

Fonte: O autor, 2016.

Observa-se que os catalisadores mássicos apresentaram resultados satisfatórios frente aos catalisadores suportados. Os catalisadores mássicos alcançaram 50% de conversão de NO em temperaturas abaixo dos catalisadores dopados com Pt e Rh, indicando o bom desempenho desses catalisadores em relação aos dopados com metais nobres, com exceção do catalisador dopado com Pd que apresentou a maior atividade dentre os catalisadores. O catalisador CuCZ alcançou 50% de conversão em mais baixa temperatura, porém não manteve sua alta atividade em temperaturas mais altas, alcançando 80% de conversão de NO praticamente na mesma temperatura que os catalisadores LaCu e LaBaCu, e mais alta que o catalisador LaBaCuPd. No que diz respeito ao rendimento de N₂O, os catalisadores mássicos apresentaram os melhores resultados dentre todos os catalisadores, um máximo de 32% para a amostra LaBaCuPd e um

valor mínimo de 8% para o catalisador LaBaCu enquanto o catalisador suportado mais ativo, PdCZ, chegou a alcançar 75% de rendimento de N_2O .

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível obter óxidos à base de lantânio e cobre, dopados ou não com bário e paládio para aplicação na reação de redução do NO pelo CO, visando a minimização da formação e emissão de óxido nitroso, chegando-se às seguintes conclusões:

- Através do método da coprecipitação, foi possível preparar um óxido misto do tipo perovskita La_2CuO_4 ortorrômbico.
- Todos os catalisadores preparados apresentaram um baixo valor de área específica, menores que $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Após o envelhecimento térmico, os catalisadores apresentaram área específica desprezível.
- A substituição parcial Pd não provocou mudanças expressivas na estrutura do material que manteve a estrutura predominantemente ortorrômbica. A substituição parcial por Ba levou à formação da fase BaCO_3 indicando que o Ba não é totalmente incorporado na rede cristalina do óxido misto do tipo perovskita. Nas amostras contendo Ba, o envelhecimento térmico promoveu a formação de uma fase rica em Ba, $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_{2.94}\text{O}_{6.84}$.
- Os catalisadores LaCu e LaCuPd apresentaram maior quantidade de vacâncias de oxigênio no interior do sólido (não superficiais). A adição de Ba levou à diminuição da quantidade destas vacâncias, em contrapartida, promoveu a formação de vacâncias de oxigênio superficiais.
- Os resultados de RTP- H_2 e XANES indicaram que em todos os catalisadores o cobre encontra-se predominantemente no estado de oxidação +2, na temperatura ambiente. Durante o tratamento redutor até $500 \text{ }^\circ\text{C}$, a maior parte do cobre é reduzido à cobre metálico, no entanto, espécies Cu^+ podem permanecer estáveis na estrutura dos óxidos mistos do tipo perovskita, como verificado para a amostra LaBaCu que apresentou espectros de XANES característicos de uma mistura de Cu^+ e Cu^0 ao final do tratamento redutor.
- A adição de Pd promoveu a redução do cobre a baixas temperaturas, o que poderia ser atribuído a um efeito sinérgico entre espécies de Cu e Pd no catalisador.
- Todos os catalisadores apresentaram atividade satisfatória na reação de redução do NO pelo CO. No que diz respeito às substituições parciais, para os catalisadores novos, estas só conferiram alterações no desempenho em temperaturas abaixo de $380 \text{ }^\circ\text{C}$.

- A adição de Ba promoveu a formação de vacâncias de oxigênio superficiais, observadas na DTP-O₂, que fornecem sítios de adsorção de fácil acesso para que a reação seja iniciada, melhorando a atividade dos catalisadores.
- A adição de Pd levou à uma antecipação da temperatura inicial de redução e permitiu que o Cu presente na estrutura dos óxidos pudesse ser reduzido também sob mais baixa temperatura, o que contribuiu para maior atividade dos catalisadores.
- Com base nos resultados da quantificação dos espectros XANES obtidos *in situ*, a presença de bário conferiu maior redutibilidade à amostra LaBaCu900 que apresentou formação de Cu⁺ e Cu⁰ ao fim da reação, diferente da amostra LaCu900 onde se verifica que apesar da formação de cobre metálico, predominou a formação de espécies Cu²⁺, com segregação de CuO ao longo de toda a reação.
- O envelhecimento térmico das amostras LaBaCu e LaBaCuPd favoreceu a formação da fase La_{1.5}Ba_{1.5}Cu_{2.94}O_{6.84} tetragonal, única evidência da entrada de bário na estrutura do óxido misto do tipo perovskita, enquanto as amostras LaCu e LaCuPd se mantiveram puramente ortorrômbicas. Este rearranjo na estrutura pode ter contribuído para a maior mobilidade de oxigênio e redutibilidade dos catalisadores.
- O pré-tratamento redutor dos catalisadores aumentou significativamente a atividade, deslocando as curvas *lightoff* para regiões de mais baixa temperatura. Os óxidos se mostraram mais ativos em sua forma reduzida com a presença de espécies Cu⁺ e Cu⁰.
- A amostra LaBaCuPd apresentou o melhor desempenho catalítico não só em temperaturas mais baixas, mas durante toda reação até 500 °C.
- Verificou-se que a formação de N₂O é favorecida pela presença de Cu²⁺ e decresce à medida que o catalisador é reduzido.
- A presença de Pd nos catalisadores, independente do pré-tratamento, desloca a formação de N₂O para temperaturas mais baixas, o que é desejável pois se afasta da temperatura de operação dos catalisadores automotivos.
- O pré-tratamento redutor dos catalisadores antes do teste catalítico deslocou a formação de N₂O para temperaturas mais baixas. No entanto, a presença de paládio reduzido aumenta a formação de N₂O, principalmente em presença de bário.

REFERÊNCIAS

ALVES, D. M. F.; ALVES, F. S.; RIBEIRO, D. G.; MONTANI, S. S.; FAULSTICH, F. R. L.; CARDOSO, M. J. B.; HENRIQUES, C. A.; ZOTIN, F. M. Z. Study of the activity and selectivity of PtCZ and PtCZBa model catalysts in the reduction of NO by CO. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223, 239-245.

ALVES, D. M. F. *Estudo da redução do NO pelo CO usando catalisadores de ródio suportado em óxido misto de cério e zircônio e óxido misto derivado de hidrotalcita*. 2013. Tese (Doutorado Multidisciplinar) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ.

AMANO, F.; SUZUKI, S.; YAMAMOTO, T.; TANAKA, T. One-electron reducibility of isolated copper oxide on alumina for selective NO–CO reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 64, 282–289.

ANFAVEA, Anuário da Indústria Automobilística Brasileira, 2012. Disponível em: <<http://www.anfavea.com.br/anuario.html>>. Acesso em: 26 de março de 2016.

ATTFIELD, J. P., ‘A’ cation control of perovskite properties. *Crystal Engineering*, 2002, 5, 427–438.

AU, C. T.; CHEN, K. D.; DAI, H. X. Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethene over BaO-and BaBr₂-Modified Ho₂O₃ Catalysts. *Journal of Catalysis*, 1998, 179, 300-308.

BATIS, N. H.; DELICHERE, P.; BATIS, H. Physicochemical and catalytic properties in methane combustion of La_{1-x}Ca_xMnO_{3±y} (0 ≤ x ≤ 1; -0.04 ≤ y ≤ 0.24) perovskite-type oxide. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 282, 173–180.

BECKER, K.H.; LORZER, J.C.; KURTENBACH, R.; WIESEN, P.; JENSEN, T.E.; WALLINGTON, T.J. *Contribution of vehicle exhaust to the global N₂O budget*. *Chemosphere: Global Change Science*, 2000, 2, 387-395.

BEHRENTZ, E.; FITZ, D.R.; PANKRATZ, D.V. *et al.* Measuring self-pollution in school buses using a tracer gas technique. *Atmospheric Environment*, 2004, 38, 3735–3746.

BELESSI, V. C., COSTA, C. N., BAKAS, T.V., ANASTASIADOU, T.; POMONIS, P. J.; EFSTATHIOU, A. M. Catalytic behavior of La–Sr–Ce–Fe–O mixed oxidic/perovskitic systems for the NO+CO and NO+CH₄+O₂ (lean-NO_x) reactions. *Catalysis Today*, 2000, 59, 347-363.

BI, X.; WANG, P.; JIANG, H.; HAZARD. Catalytic activity of CuO_n–La₂O₃/γ-Al₂O₃ for microwave assisted ClO₂ catalytic oxidation of phenol wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154, 543–549.

BOND, T.C.; DOHERTY, S.J.; FAHEY, D.; FORSTER, P.; et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research*, 2013, 118 (11) 538-552.

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

CABALLERO, A.; MORALES, J. J.; CORDON, A. M.; HOLGADO, J. P. An in situ XAS study of Cu/ZrO₂ catalysts under de-NO_x reaction conditions. *Journal of Catalysis*, 2005, 235, 295–301.

CALLE, C.; AGUADERO, A.; ALONSO, J. A.; FERNÁNDEZ-DÍAZ, M.T., Correlation between reconstructive phase transitions and transport properties from SrCoO_{2.5} brownmillerite: a neutron diffraction study. *Solid State Sciences*, 2008, 10, 1924-1935.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Inventário de Fontes Emissoras de Poluentes Atmosféricos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, 2004.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2007. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2008.

CIMINO, S.; LISI, L.; ROSSI, S. D.; FATICANTI, M.; PORTA, P. Methane combustion and CO oxidation on LaAl_{1-x}Mn_xO₃ perovskite-type oxide solid solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 43, 397-406.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução nº 003, de 28 de junho de 1990: dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 22 de agosto, 1990.

DEGOBERT, P. *Automobiles and Pollution*. Warrendale: society of automotive engineers, Inc., 1995, 491.

DI MONTE, R. *et al.* 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*, 2002, 24, 157–167.

DOI, Y.; HANEDA, M.; OZAWA, M. Direct decomposition of NO on Ba catalysts supported on rare earth oxides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 383– 384 (2014) 70– 76.

DRUCE, J.; TELLEZ, H.; BURRIEL, M.; SHARP, M. D.; COOK, S. N.; MCPHAIL, D. S.; KILNER, J. A. Surface termination and subsurface restructuring of perovskite-based solid oxide electrode materials. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7, 3593–3599.

DWYER, F. G. Catalysis for control of automotive emissions. *Catalysis Reviews*, 1972, 6, 261-291.

ECHCHAHEB, B., KALIAGUINE, S., ALAMDARI, H. Well dispersed Co⁰ by reduction of LaCoO₃ perovskite. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2006, 4, n. A29.

EPLING, W.S.; PARKS, J. E.; CAMPBELL, G.C. Further evidence of multiple NO_x sorption sites on NO_x storage/reduction catalysts. *Catalysis Today* 96 (2004) 21–30.

ERTL, G.; KNOZINGER, H.; WEITKAMP, J. Handbook of Heterogeneous Catalysis, Volume 3, 1997.

FERRI, D.; FORNI, L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 16, n.2, 119-126.

FERNANDES, D. M.; ZOTIN, F.M.Z.; ALCOVER NETO, A.; BORTOLON, G. F.; CARDOSO, M. J. B. Catalisadores automotivos comerciais: avaliação química, estrutural e catalítica, antes e após envelhecimento. *Anais do Simpósio Ibero-americano de Catálise*, 2006. Gramado, Rio Grande do Sul, Brasil.

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

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

FORNI, L.; OLIVA, C.; VATTI, F. P.; EZERETS, M. A.; VISHNIAKOV, A. V. La-Ce-Co perovskites as catalysts for exhaust gas depollution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, 7, 269 – 284.

GALASSO, F. S., *Perovskites and high to superconductors, gordon and breach science publishers amsterdam*, 1 ed., chapter 1, 1990.

GANDHI, H. S.; GRAHAM, G. W.; MCCABE, R. W. Automotive exhaust catalysis. *Journal of Catalysis*, 2003, 216, 433–442.

GARCIA, J. S. *Perovskitas Preparadas pelo Método do Citrato como Catalisadores para a Reação de Redução de NO com CO*. 2003. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, SP.

GELLINGS, P. J.; BOUWMEESTER, H. J. M. Solid state aspects of oxidation catalysis. *Catalysis Today*, 2000, 58, n. 1, 1-53.

GIRDAUSKAITE, E.; ULLMANN, H.; VASHOOK, V.V.; GUTH, U.; CARAMAN, G.B.; BUCHER, E.; SITTE, W. Oxygen transport properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-x} and Ca_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-x} obtained from permeation and conductivity relaxation experiments. *Solid State Ionics*, 2008, 179, 385–392.

GRAHAM, L. A., BELISLE, S. L.; RIEGER, P. Nitrous oxide emission from light duty vehicles. *Atmospheric Environment*, 2009, 43, 2031-2044.

GRANGER, P.; DUJARDIN, C.; PAUL, J. F.; LECLERCQ, G. An overview of kinetic and spectroscopic investigations on three-way catalysts: mechanistic aspects of the CO + NO and CO + N₂O reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 228, 241–253.

GUARIEIRO, L. L. N. Energia verde. *Ciência Hoje*, 2011, 48, n. 285.

GUILHAUME, N.; PETER, S. D.; PRIMET, M. Palladium-substituted lanthanum cuprates: application to automotive exhaust purification. *Applied Catalysis B: environmental*, 1996, 10, 325-344.

HAGEN, A. In situ XANES cell used for the study of lanthanum strontium cuprate deNO_x catalysts. *Chemical Physics Letters* 502 (2011) 235–240.

HARRIS, D.C. Quantitative Chemical Analysis, Fifth Edition, Freeman, New York, 1999.

HECK, R. M.; FARRAUTO, R. J. *Catalytic Air Pollution Control*, Van Nostrand Reinhold: New York, 1995.

HODJATI, S.; VAEZZADEH, K.; PETIT, C.; PITCHON, V. Absorption/desorption of NO_x process on perovskites: performances to remove NO_x from a lean exhaust gas. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 26, 5 – 16.

HODJATI, S.; VAEZZADEH, K.; PETIT, C.; PITCHON, V. Absorption/desorption of NO_x process on perovskites: Nature and stability of the species formed on BaSnO₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 27, 117–126.

HODJATI, S.; BERNHARDT, P.; PETIT, C.; PITCHON, KIENNEMANN, V. A. Removal of NO_x: Part I. Sorption/desorption processes on barium aluminate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 19, 209-219.

HOUSECROFT, C. E. e SHARPE, A. G. *Inorganic Chemistry (3rd Edition)*. Pearson Education Limited, 2008.

HOWARD, C. J.; STOKES, H. T., Octahedral tilting in cation-ordered perovskites – a group theoretical analysis. *Acta Crystallographica*, 2004, Section B, 60, 674-684(11).

HU, Y. H.; DONG, L.; SHEN, M. M.; LIU, D.; WANG, J.; CHEN, Y. Influence of supports on the activities of copper oxide species in the low-temperature NO+CO reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 31, 61-69.

INEA – Instituto Estadual do Ambiente. *Plano de controle da poluição veicular – PCPV*. 2011. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br/downloads/PCPV.zip>>. Acesso em: 10/02/2014.

INEA/DIMFIS/GEAR. Relatório da qualidade do ar do estado do Rio de Janeiro : ano base 2010 e 2011, Rio de Janeiro, 2013.

ISHIHARA, T.; ANDO, A.; TAKIISHI, K.; YAMADA, K.; TAKITA, Y. Direct decomposition of NO into N₂ and O₂ over La(Ba)Mn(In)O₃ perovskite oxide. *Journal of Catalysis*, 2003, 220, 104-114.

KOCI, P. *et al.* Nonlinear dynamics of automobile exhaust gas converters: the role of nonstationary kinetics. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59, 5597 – 5605. Disponível em: <http://www.phy.bme.hu/deps/chem_ph/Etc/Reactor2003/Koci.pdf>. Acesso em 23/01/2014.

KUMAR, S.; TERAOKA, Y. Ag promoted $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ type perovskite catalyst for N_2O decomposition in the presence of O_2 , NO and H_2O . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 348, 42–54.

KURODA, Y.; YOSHIKAWA, Y.; KONNO, S.-I.; HAMANO, H.; MAEDA, H. Specific Feature of Copper Ion-Exchanged Mordenite for Dinitrogen Adsorption at Room Temperature. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99 (26), 10621-10628.

LADAVOS, A. K., POMONIS, P. J. Mechanistic aspects of $\text{NO} + \text{CO}$ reaction on $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ($x=0.00-1.50$) perovskite-type oxides. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 165, 73-85.

LEE, Y. N.; LAGO, R. M.; FIERRO, J.L.G.; CORTÉS, V.; SAPIÑA, F.; MARTÍNEZ, E. Surface properties and catalytic performance for ethane combustion of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ perovskites. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 207, 17-24.

LIN, J., YU, M., LIN, C. e LIU, X. Multiform Oxide Optical Materials via the Versatile Pechini-Type Sol–Gel Process: Synthesis and Characteristics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111, 5835-5845.

LIPMAN, T.E.; DELUCCHI, M.A. Emissions of nitrous oxide and methane from conventional and alternative fuel motor vehicles. *Clim Change*, 2002, 53, 477-516.

LIU, L.; LIU, B.; DONG, L.; ZHU, J.; WAN, H.; SUN, K.; ZHAO, B.; ZHU, H.; DONG, L.; CHEN, Y. In situ FT-infrared investigation of CO or/and NO interaction with $\text{CuO/Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 90, 578–586.

LIU, Y., ZHENG, H.; LIU, J.; ZHANG, T. Preparation of high surface area $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ba}$, Sr or Ca) ultra-fine particles used for CH_4 oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 2002, 89, 213-221.

LIU, L.; YAO, Z.; LIU, B.; DONG, L. Correlation of structural characteristics with catalytic performance of $\text{CuO/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts for NO reduction by CO . *Journal of Catalysis*, 2010, 275, 45-60.

LIU, L.; CAI, J.; QI, L.; YU, Q.; SUN, K.; LIU, B.; GAO, F.; DONG, L.; CHEN, Y. Influence of supports structure on the activity and adsorption behavior of copper-based catalysts for NO reduction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 327, 1–11.

LIU, J.; ZHAO, Z. *et al.* Simultaneous removal of NO_x and diesel soot particulates over nanometric $\text{La}_{2-x}\text{K}_x\text{CuO}_4$ complex oxide catalysts. *Catalysis Today*, 2007, 119, 267–272.

LIU, J.; ZHAO, Z.; XU, C.; DUAN, A. JIANG, G. The structures, adsorption characteristics of La-rb-cu-o perovskite-like complex oxides, and their catalytic performances for the simultaneous removal of nitrogen oxides and diesel soot. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112, 5930-5941.

LONGO, J. M.; RACCAH, P. M. The structure of La_2CuO_4 and LaSrVO_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, 1973, 6, 526 – 531.

- MALUF, S.S.; NASCENTE, P.A.P.; AFONSO, C.R.M.; ASSAF, E.M. Study of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ perovskites for the low temperature water gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 413–414, 85–93.
- MARTINS, R. L.; BALDANZA, M. A. S.; SCHAMAL, M. An Infrared Study of NO and CO Adsorption on Zeolite-Supported Ru and Ru–Pt Catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105, 10303-10307.
- MASUI, T.; OZAKI, T.; MACHIDA, K. Preparation of ceria–zirconia sub-catalysts for automotive exhaust cleaning. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 303–304, 49–55.
- MEADOWCROFT, D. B., Low-cost Oxygen Electrode Material, *Nature*, 1970, 226, 847-848.
- MENDES, F. E. *Avaliação de programas de controle de poluição atmosférica por veículos leves no Brasil*. 2004. Tese (Doutorado em Ciências em Planejamento Energético) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.
- MIZUNO, N.; YAMATO, M.; TANAKA, M; MISONO, M. Reactions of carbon monoxide and nitric oxide over $\text{La}_{2-x}\text{A}'_x\text{Cu}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_4$. A potassium tetrafluoronickelate (K_2NiF_4)-type mixed oxide. *Chemistry of Materials*, 1989, 1, 232-236.
- MMA/IEMA. 1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários, MMA/IEMA, 2011.
- MMA/MS/MC. Plano Nacional de Qualidade do Ar, Brasília, 2009.
- NAGENDRA, S.M.S.; KHARE, M. Line source emission modeling. *Atmospheric Environment*, 2002, 36, n. 13, p. 2083-2098.
- NELSON, A E.; YIP, J.; SCHULZ, K H. *Effects of SO_2 /redox exposure on the microstructure of cerium–zirconium mixed metal oxides*. *Applied Catalysis B: environmental*, 2001, 30, 375-387.
- NITADORI, T., MURAMATSU, M e MISONO, M. The Valence control and catalytic properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1988, 61, 3831-3837.
- National Academy of Engineering and National Research Council. *Energy futures and urban air pollution: challenges for China and the United States*. Washington, DC: The National Academies Press, 2007.
- OGUCHI, H.; NISHIGUCHI, T.; MATSUMOTO, T.; KANAI, H.; UTANI, K.; MATSUMURA, Y.; IMAMURA, S. Steam reforming of methanol over Cu/CeO₂/ZrO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 281, 69–73.
- PÂRVULESCU, V. I.; GRANGE, P.; DELMON, B. *Catalytic removal of NO*. *Catalysis Today*, 1998, 46, 233–316.
- PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and Performance of perovskite oxides. *Chemical Reviews*. 2001, 101, 1981-2017.

PETER, S. D.; GARBOWSKI, E.; GUILHAUME, N.; PERRICHON, V.; PRIMET, M. Catalytic properties of La_2CuO_4 in the CO+NO reaction. *Catalysis Letters*, 1998, 54, 79-84.

PETER, S. D.; GARBOWSKI, E.; GUILHAUME, N.; PERRICHON, V.; PRIMET, M. Influence of the nature of the lanthanide element of Ln_2CuO_4 precursors on the catalytic activity obtained after activation in the CO + NO reaction. *C. R. Chimie*, 2004, 7, 57-61.

PORTA, V.; ROSSI, S. D.; FATICANTI, M.; MINELLI, G.; PETTITI, I.; LISI, L.; TURCO, M. Perovskite-Type Oxides: I. structural, magnetic, and morphological properties of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ and $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ solid solutions with large surface area. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, 146, 291 – 304.

PRASAD, R.; KENNEDY, L. A.; RUCKENSTEIN, E. *Catalytic Combustion*. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 1984, 26, 1.

PRESTIPINO, C.; BERLIER, G.; LLABRÉS I XAMENA, F. X.; SPOTO, G.; BORDIGA, S.; ZECCHINA, A.; TURNES PALOMINO, G.; YAMAMOTO, T.; LAMBERTI, C. An in situ temperature dependent IR, EPR and high resolution XANES study on the NO/ Cu^+ -ZSM-5 interaction. *Chemical Physics Letters*, 2002, 363, 389.

PROCONVE. Programa de controle de poluição do ar por veículos automotores, 2009.

QUINELATO, A. L.; LONGO, E. R., LEITE, M. I. Synthesis and sintering of ZrO_2 - CeO_2 powder by use of polymeric precursor based on Pechini process. *Journal of Materials Science*, 2001, 36, 3825-3830.

RACHELE, K. G. *Estudo de catalisadores modelo à base de CeO_2 - ZrO_2 dopado com cobre para controle de emissões de NO_x* . 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ.

RAVISHANKARA, A. R.; DANIEL, J. S.; PORTMANN, R. W. *Nitrous Oxide (N_2O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century Science*, 2009, 32, nº 5949, 123 – 125.

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

RIJKEBOER, R. C. *Catalysts on cars - practical experience*. Catalysis Today, 1991, 11, 141-150.

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

RUSSO, N., FINO, D., SARACCO, G. e SPECCHIA, V., Studies on the redox properties of chromite perovskite catalysts for soot combustion, *Journal of Catalysis*, 2005, 229, 459-469.

SHARMA, P.; KHARE, M. *Modelling of vehicular exhausts: a review*. Transportation Research Part D: Transport and Environment, 2001, 6, 179-198.

SILVA, D. C. D.; ZOTIN, F. M. Z.; *et al.* O efeito da desativação térmica nas propriedades oxirredutoras e na atividade catalítica de catalisadores CZ e PdCZ. *Química Nova*, 2011, XY, 1-6, 200.

SIMONOT, L.; GARIN, F.; MAIRE, G. A comparative study of LaCoO_3 , Co_3O_4 and $\text{LaCoO}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$: I. Preparation, characterisation and catalytic properties for the oxidation of CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 11 (2), 167 – 179.

SIMONOT, L.; GARIN, F.; MAIRE, G. *SIMONOT, L.; GARIN, F.; MAIRE, G.* A comparative study of LaCoO_3 , Co_3O_4 and a mix of $\text{LaCoO}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$: II. Catalytic properties for the CO + NO reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 11 (2), 181 – 191.

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

SMITH, J. M.; VAN NESS, H.C. *Introdução a termodinâmica da Engenharia Química*, 3. Ed., Editora Guanabara Koogan S.A., 1998.

SHU, J. e KALIAGUINE, S. Well-dispersed perovskite-type oxidation catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 16, 303-308.

TANABE, E. Y. *Óxidos do tipo Perovskitas para reações de decomposição direta de NO e redução de NO com CO.* 2006. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, SP.

TANAKA, H.; MISONO, M. *Advances in designing perovskite catalysts.* Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2001, 5, 381–387.

TANAKA, H.; TAN, I.; UENISHI, M., *et al.* *The Intelligent Catalyst: Pd-Perovskite Having the Self-Regenerative Function in a Wide Temperature Range.* Key Engineering Materials, 2006, 317-318, 827.

TASCON, J. M. D., TEJUCA, L. G. e ROCHESTER, C. H., Surface interactions of NO and CO with LaMO_3 oxides. *Journal of Catalysis*, 1985, 95, 558-566.

TEJUCA, L. J.; FIERRO J. L. G. *Properties and Applications of Perovskite Type Oxides.* Eds.; Marcel Dekker: New York, 1993.

TEJUCA, L.G.; FIERRO, L.G.; TASCÓN, J.D.; *Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxide*, Academic Press, New York, Adv. Catal., 1989, 36, 237.

TERAOKA, Y.; NAKANO, K.; SHANGGUAN, W.; KAGAWA, S. *Simultaneous catalytic removal of nitrogen oxides and diesel soot particulate over perovskite-related oxides.* Catalysis Today, 1996, 27, 107 – 113.

TIEN-THAO, N.; ALAMDARI, H., ZAHEDI-NIAKI. M. H., KALIAGUINE, S. $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite catalysts for higher alcohol synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 311, 204-212.

TONIOLO, F. S. *Óxidos mistos do tipo Perovskita para a geração de gás de síntese*. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.

WARK, K.; WARNER, C. F.; DAVIS, W. T. *Air pollution: Its origin and control*. 3.ed. Menlo Park, California: Addisonj-Wesley. 1998.

WHO - World Health Organization. II.Scovronick, Noah. *Reducing Global Health Risks Through Mitigation of Short-Lived Climate Pollutants*, 2015.

WHO - World Health Organization. *Ambient air pollution: a global assessment of exposure and burden of disease*, 2016.

WICKAM, D.T., BANSE, B.A. KOEL, B.E. *Adsorption of nitrogen dioxide and nitric oxide on Pd(III)*. Surface Science, 1991, 243, 83.

ULLMANN, H.; TROFIMENKO, N., Estimation of effective ionic radii in highly defective perovskite-type oxides from experimental data. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 316, 153–158.

YANG, D.; LI, J.; WEN, M. Enhanced activity of Ca-doped Cu/ZrO₂ for nitrogen oxides reduction with propylene in the presence of excess oxygen. *Catalysis Today*, 2008, 139, 2–7.

YASUDA, H.; MIZUNO, N.; MISONO, M. *Role of valency of copper in the direct decomposition of nitrogen monoxide over well characterized La_{2x}A'_xCu_{1-y}B'_yO₄*. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1990, 1094.

YOKOYA, T.; AKAKI, O.; KUMIGASHIRA, H.; CHAINANI, A.; TAKAHASHI, T.; YOSHIDA, H. K.; KASAI, M.; TOKURA, Y. High-resolution angle-resolved photoemission study of non cuprate two-dimensional superconductor Sr₂RuO₄. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1996, 78, 171 – 174.

ZHANG, R.; ALAMDARI, H.; KALIAGUINE, S. Fe-based perovskites substituted by copper and palladium for NO + CO reaction. *Journal of Catalysis*, 2006, 242, 241-253.

ZHANG, R.; LUO, N.; YANG, W.; LIU, N.; CHEN, B. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ using perovskite-type oxides as the novel catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 371, 86– 93.

ZHAO, Z.; YANG, X.; WU, Y. Comparative study of Nickel-based perovskite-like mixed oxide catalysts for direct decomposition of NO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, 8, 3, 281 – 297.

ZHU, J.; ZHAO, Z.; XIAO, D.; LI, J. Characterization and catalytic activity in NO decomposition of La_{2-x}Sr_xCuO₄ (0 ≤ x ≤ 1) compounds with T* phase structure. *Materials Chemistry Physics*, 2005, 94, 257-260.

ZHU, J.; THOMAS, A. Perovskite-type mixed oxides as catalytic material for NO removal, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 92, 225–233.

ZHU, Y.J.; WANG, D.; YUAN, F.L.; ZHANG, G.; FU, H.G. Direct NO decomposition over $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_4$ catalysts containing BaCO_3 phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 82, 255–263.

ZHU, J.J.; XIAO, D.H.; LI, J.; YANG, X.G. *Perovskite-Like Mixed Oxides ($\text{LaSrMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$, $0 \leq x \leq 1$) as Catalyst for Catalytic NO Decomposition: TPD and TPR Studies*. *Catalysis Letters*, 2009, 129, 240–246.

ZHU, J.; ZHAO, Z.; XIAO, D. et al. Study of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$) catalysts for NO+CO reaction from the measurements of O_2 -TPD, H_2 -TPR and cyclic voltammetry. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 238 (2005) 35–40.

ZHU, J.; ZHAO, Z.; XIAO, D. et al. CO Oxidation, NO Decomposition, and NO + CO Reduction over Perovskite-like Oxides La_2CuO_4 and $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: An MS-TPD Study. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (12) (2005) 4227-4233 .

ZUEV, A. Y.; PETROV., A. N.; VYLKOV, A. I. Oxygen nonstoichiometry and defect structure of undoped and doped lanthanum cobaltites. *Journal of Material Science*, 2007, 42, 1901-1908.

Apêndice A - Descrição detalhada das quantidades de reagentes utilizadas nas sínteses.

Rota do complexo polimerizável (RCP)

Foram preparados 0,02 mol de cada catalisador. A Tabela A.1 especifica os reagentes e as respectivas quantidades utilizadas no preparo. Os cálculos foram realizados considerando-se:

- Soluções dos nitratos metálicos com concentração de 0,4 mol L⁻¹.
- O volume preparado da solução dos nitratos metálicos foi 150 mL.
- Solução de ácido cítrico 1,0 mol L⁻¹.
- Relação entre o número de mols total de cátions metálicos e número de mols de ácido cítrico, razão M:AC, igual a 1:2.
- O volume preparado da solução de ácido cítrico foi 120 mL.
- Relação entre etileno glicol e ácido cítrico, em proporção molar, razão EG:AC = 2:3.

Tabela 20 - Reagentes e respectivas quantidades utilizadas no preparo por RCP.

Reagentes	Pureza (%)	Massa Molar (g mol ⁻¹)	LaCu (g)	LaPrCu (g)	LaCuPd (g)	LaPrCuPd (g)
La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	99,0	433,01	17,50	14,00	17,50	14,00
Pr(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	99,9	435,02	---	3,48	---	3,48
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	99,0	241,60	4,88	4,88	4,64	4,64
Pd(NO ₃) ₃	99,9	230,40	---	---	0,23	0,23
C ₆ H ₈ O ₇ (AC)	99,5	192,13	23,17	23,17	23,17	23,17
C ₂ H ₆ O ₂ (EG)	99,5	62,07	11,23	11,23	11,23	11,23

Fonte: O autor, 2016.

Coprecipitação

Foram preparados 0,02 mol de cada catalisador. A Tabela A.2 especifica os reagentes e as respectivas quantidades utilizadas no preparo. Os cálculos foram realizados considerando-se:

- Solução de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ com concentração de Na^+ igual a $3,0 \text{ molL}^{-1}$.
- Solução dos nitratos metálicos com concentração de metais igual a $1,0 \text{ molL}^{-1}$.
- O volume preparado da solução de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ foi 100 mL.
- O volume preparado da solução dos nitratos metálicos foi 60 mL.

Tabela 21 - Reagentes e respectivas quantidades utilizadas no preparo por coprecipitação.

Reagentes	Pureza (%)	Massa Molar (g mol^{-1})	LaCuO (g)	LaPrCu (g)	LaCuPd (g)	LaPrCuPd (g)
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,0	433,01	17,50	14,00	17,50	14,00
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	435,02	---	3,48	---	3,48
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99,0	241,60	4,88	4,88	4,64	4,64
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	99,9	230,40	---	---	0,23	0,23
Na_2CO_3	99,5	105,99	10,65	10,65	10,65	10,65
NaOH	99,0	40,00	4,04	4,04	4,04	4,04

Fonte: O autor, 2016.

Apêndice B - Introdução a espectroscopia de alta resolução da borda de absorção de raios X (XANES).

A radiação síncrotron recebe este nome de um tipo de acelerador de partículas. Entretanto, este tipo de radiação tem se tornado um termo genérico para descrever radiação de partículas carregadas, viajando em velocidades relativísticas em um campo magnético que as força a viajar ao longo de um caminho curvado. A radiação síncrotron é produzida em anéis de armazenamento onde elétrons e pósitrons são mantidos circulando com energia constante. Nestes dispositivos um campo de força magnética alternado força o elétron a seguir caminhos oscilatórios ao invés de se moverem em linha reta. Além disso, os raios-X gerados por fontes síncrotron são capazes de contornar os problemas de se trabalhar com tubos de raios-X, e possuem brilho muito maior que as fontes padrão de raios-X (ALS-NIELSEN e MCMORROW, 2011).

A propriedade mais importante da radiação síncrotron é o seu brilho. Além disso, a ampla gama espectral, a estrutura do tempo do pulso, a colimação natural, o ambiente de alto vácuo, a alta polarização, o pequeno tamanho e a estabilidade da fonte tornaram a radiação síncrotron uma fonte única e bastante extraordinária para uma ampla variedade de experiências científicas e tecnológicas (WINICK e DONIACH, 1980).

Um ponto importante que deve ser observado é que a radiação síncrotron consiste apenas em raios X contínuos e sem raios-X característicos. Os espectros obtidos utilizando radiação síncrotron são muito mais limpos (muito pouco ruído) do que os obtidos a partir de tubos de raios-X (grande ruído). Com estas características, a radiação síncrotron tornou-se extremamente útil para o trabalho de espectroscopia de absorção de raios X nas últimas quatro décadas (ABHIJEET GAUR *et al.*, 2013).

No processo de absorção de raios X, a quantidade básica medida é o coeficiente de absorção $\mu(E)$ de raio-X, que descreve quão fortemente os raios-x são absorvidos como função da energia E dos raios-X. Geralmente $\mu(E)$ decresce suavemente à medida que a energia aumenta, ou seja, o raio-X torna-se mais penetrante. Entretanto, em energias específicas que são características dos átomos no material, existem aumentos abruptos denominados bordas de absorção. Esses valores de energia correspondem aos valores das energias de ligação dos elétrons nas camadas eletrônicas de um dado elemento, sendo estas chamadas de borda K, borda L, etc., correspondendo à camada K, camada L, etc (REHR e ALBERS, 2000).

Estes efeitos de interferência quântica causam uma variação dependente da energia na probabilidade de absorção de raios X, que é proporcional ao coeficiente de absorção de raios

X, uma quantidade mensurável. Esta estrutura fina contém uma riqueza de informações estruturais locais. Quando devidamente decodificadas, essas modulações fornecem informações sobre a estrutura, número atômico, transtorno estrutural e movimentos térmicos de átomos vizinhos (REHR e ALBERS, 2000).

O espectro de XAFS (espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X) é tipicamente dividido em três regimes: região de pré-borda, região de borda de absorção, e as transições para o estado do contínuo que é subdividida em região de XANES (espectroscopia de alta resolução da borda de absorção de raios X) e região de EXAFS (espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X estendida). Embora a física básica destas técnicas seja fundamentalmente a mesma, diferentes aproximações, técnicas, terminologias, e aproximações teóricas podem ser empregadas em diferentes situações, particularmente em regimes de baixa energia (raio-X mole) e alta energia (raio-X duro) (BUNKER, 2010).

A região de XANES está compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES trabalha na região onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor (BUNKER, 2010).

A região de EXAFS estende de aproximadamente 50 eV a 1000 eV acima da borda. A razão para esta divisão nas regiões XANES e EXAFS é que a região XANES é teoricamente difícil de descrever, enquanto que a região EXAFS é relativamente simples de interpretar. A análise quantitativa de EXAFS está disponível desde a década de 1970 e técnicas padrão foram desenvolvidas para extrair os parâmetros de interesse. A análise quantitativa XANES só está disponível há alguns anos e não é uma técnica amplamente utilizada. Embora tenha havido muito progresso na modelagem teórica do XANES, a maioria das aplicações desta região energética permanece qualitativa (KAS, 2009).

O espectro de XANES possui um sinal muito maior do que o de EXAFS e pode ser obtido em concentrações mais baixas e menor quantidade de amostra. Os processos responsáveis pela absorção de borda próxima estão relacionados com a ejeção de elétrons de núcleo em estados contínuos e envolvem eventos de dispersão única e múltipla da primeira camada atômica que envolve o átomo absorvedor, bem como eventos de dispersão múltipla de

camadas atômicas de regiões mais distantes. A técnica de XANES é consideravelmente mais difícil de interpretar do que a técnica de EXAFS. A interpretação de XANES é complicada pelo fato de que não há uma simples descrição analítica (ou mesmo física) da região de XANES. Cálculos precisos de todas as características espectrais ainda são difíceis, demorados e nem sempre confiáveis. Houveram avanços na interpretação das características espectrais, mas neste ponto, as análises quantitativas de XANES usando cálculos *ab initio* ainda são muito raras. Contudo, avanços recentes em formalismos de dispersão múltipla mostraram que os espectros XANES podem ser tratados como espectros EXAFS para obter informações sobre elementos específicos em seu ambiente de ligação, tais como número de coordenação e distâncias interatômicas (ABHIJEET GAUR *et al.*, 2013).

Embora a falta de uma expressão analítica simples dificulte a interpretação de XANES, o espectro de XANES pode ser descrito qualitativamente (e quase quantitativamente) em termos de química de coordenação, orbitais moleculares, estrutura de banda e espalhamento múltiplo. Essas interpretações químicas e físicas estão todas relacionadas. Há muita informação química obtida a partir da região XANES, como a valência (muito difícil determinar experimentalmente de forma não destrutiva) e o ambiente de coordenação. Claramente, a posição e a forma da borda são sensíveis ao estado de valência formal, ao tipo de ligante e ao ambiente de coordenação. Assim, as características das bordas (posição e forma) refletem estados de oxidação e ambientes de coordenação na vizinhança do absorvedor (ABHIJEET GAUR *et al.*, 2013).

Uma aplicação importante e comum de XANES é utilizar a mudança da posição da borda para determinar o estado de valência. Esta técnica é agora rotineiramente aplicada para discernir os estados de coordenação e oxidação dos metais em compostos e complexos. A decomposição das componentes espectrais pode diferenciar entre simetrias de sítios diferentes e auxiliar na quantificação de estados de oxidação (BERRY *et al.*, 2006).

Essas abordagens de atribuir estado de valência formal com base em recursos de borda e como uma técnica de impressão digital tornam XANES um pouco mais fácil de interpretar grosseiramente do que EXAFS, mesmo se um entendimento físico completo de todos os recursos espectrais não estiver disponível (GAUR *et al.*, 2009).

Ao tomar padrões de espécies químicas bem definidas, a análise de XANES pode ser usada para determinar a especiação do metal, isto é, a determinação das formas químicas juntamente com a quantidade relativa das diferentes espécies numa dada amostra. Entretanto, os métodos comumente usados para especiação são a análise de componentes principais com método de transformação de alvo e ajuste por combinação linear (GAUR *et al.*, 2009).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABHIJEET G.; SHRIVASTAVA, B. D.; NIGAM, H. L. *X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS) Spectroscopy – A Review*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013, 79 (4), 921-966.

ALS-NIELSEN, J. e MCMORROW, D. *Elements of Modern X-ray Physics*, 2nd ed., United Kingdom, 2011.

BERRY, A. J.; HACK, A. C.; MAVROGENES, J. A.; NEWVILLE, M.; SUTTON, S. R. *A XANES study of Cu speciation in high temperature brines using synthetic fluid inclusions*. American Mineralogist, 2006, 91, 1773-1782.

BUNKER, G. *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. Cambridge University Press, United Kingdom, 2010.

GAUR, A.; SHRIVASTAVA, B. D.; JOSHI, S. K. *Copper K-edge XANES of Cu(I) and Cu(II) oxide mixtures*. Journal of Physics: Conference Series, 2009, 190, 012084.

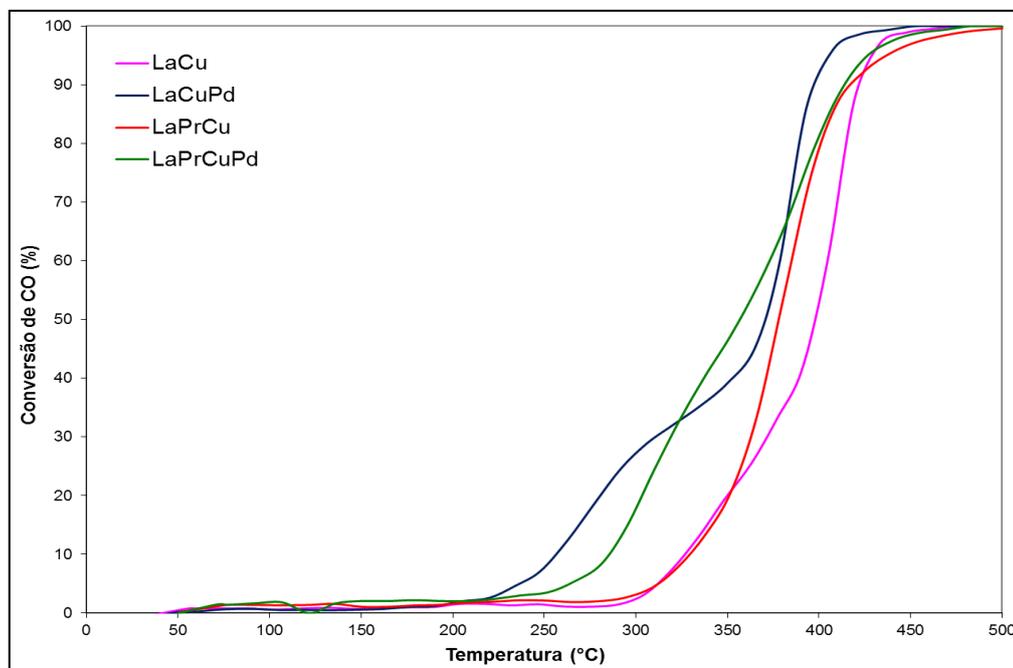
KAS, J. *Toward quantitative calculation and analysis of X-ray absorption near edge spectra*. 2009. Tese de doutorado. University of Washington, Seattle.

REHR, J. J. e ALBERS, R. C. *Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure*. Reviews of Modern Physics, 2000, 72, 621-654.

WINICK, H. e DONIACH, S. *Synchrotron radiation research*, Plenum Press, New York, 1980.

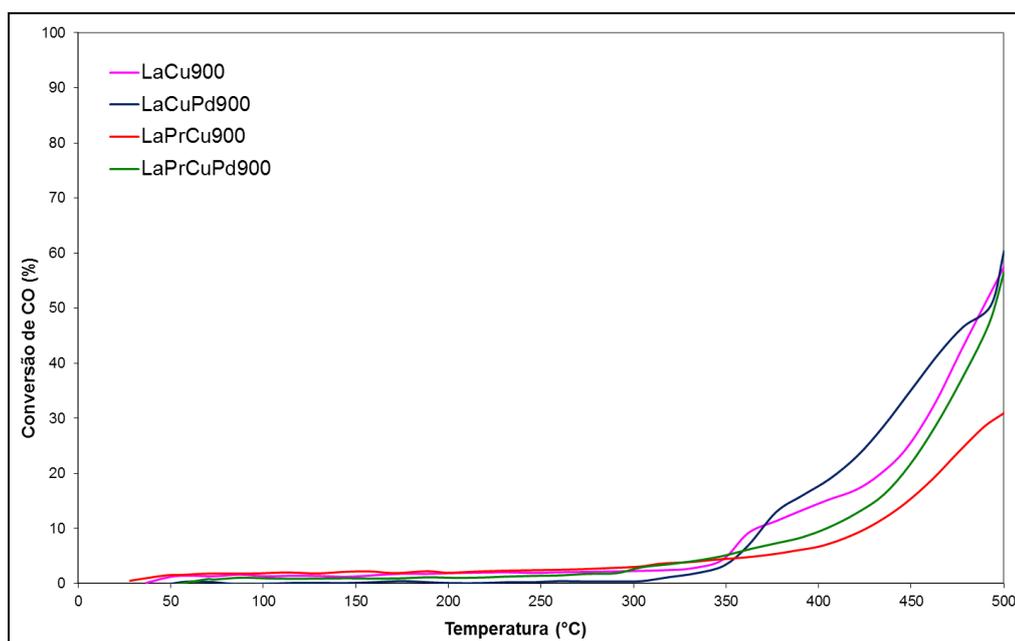
Apêndice C[PL3] - Curvas de *lightoff* para a conversão de CO.

Figura 66 – Curvas de *lightoff* dos catalisadores obtidos por coprecipitação calcinados a 650°C por 8 horas para a conversão de CO.



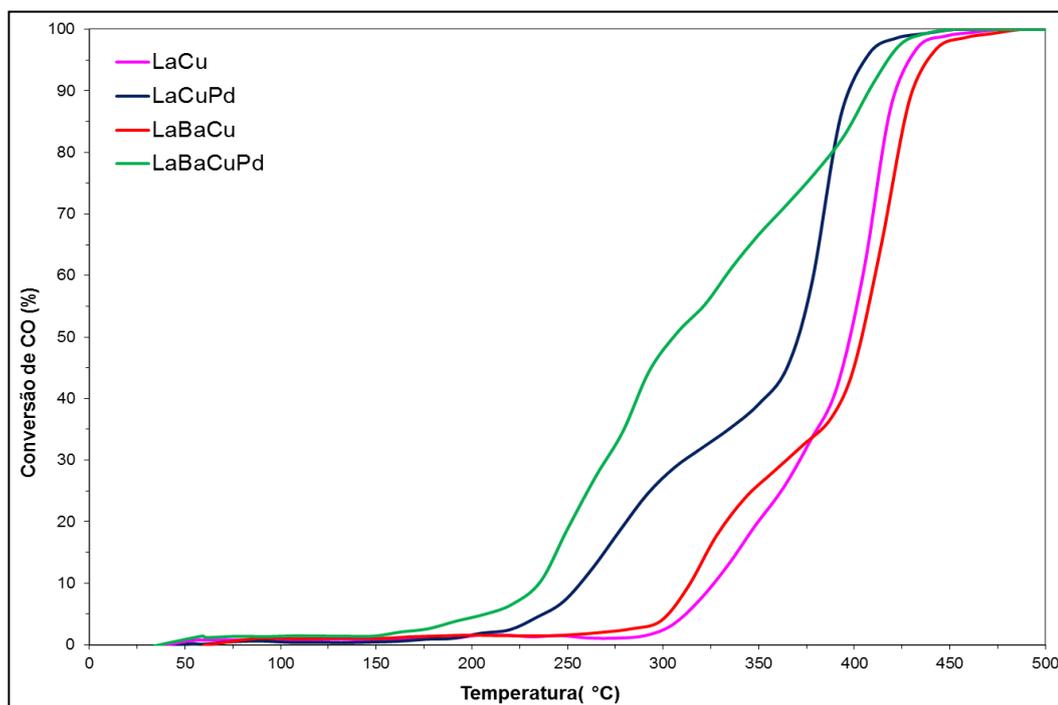
Fonte: O autor, 2016.

Figura 67 – Curvas de *lightoff* dos catalisadores obtidos por coprecipitação calcinados a 650°C por 8 horas e envelhecidos termicamente a 900 °C para a conversão de CO.



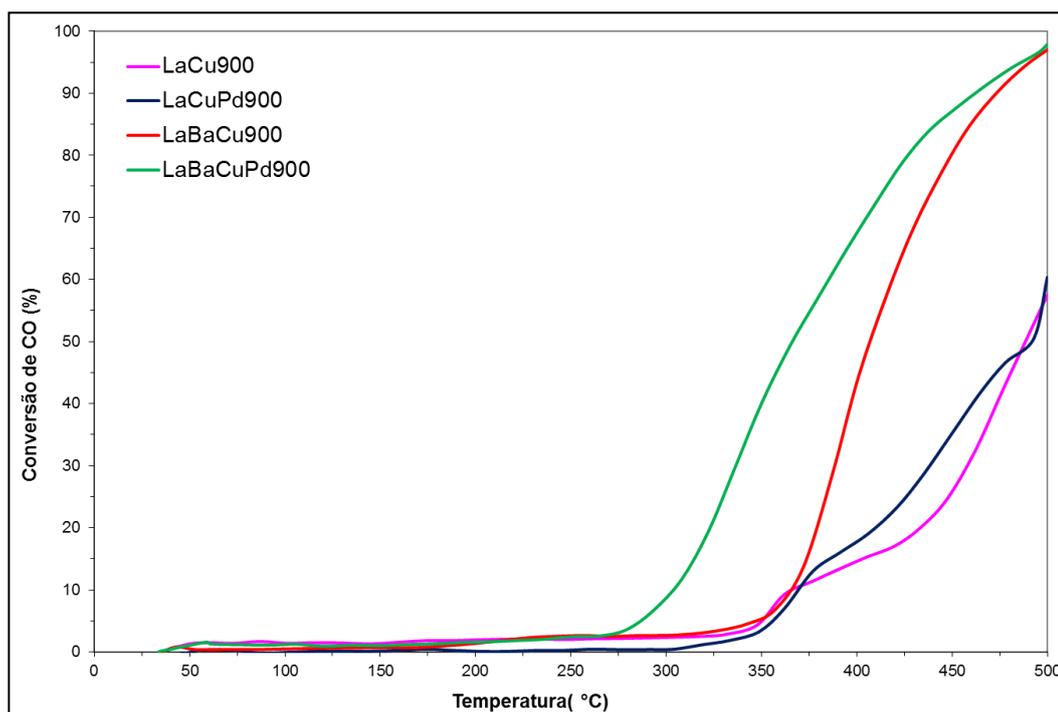
Fonte: O autor, 2016.

Figura 68 – Curvas de *lightoff* dos catalisadores obtidos por coprecipitação substituídos com Ba e/ou Pd para a conversão de CO.



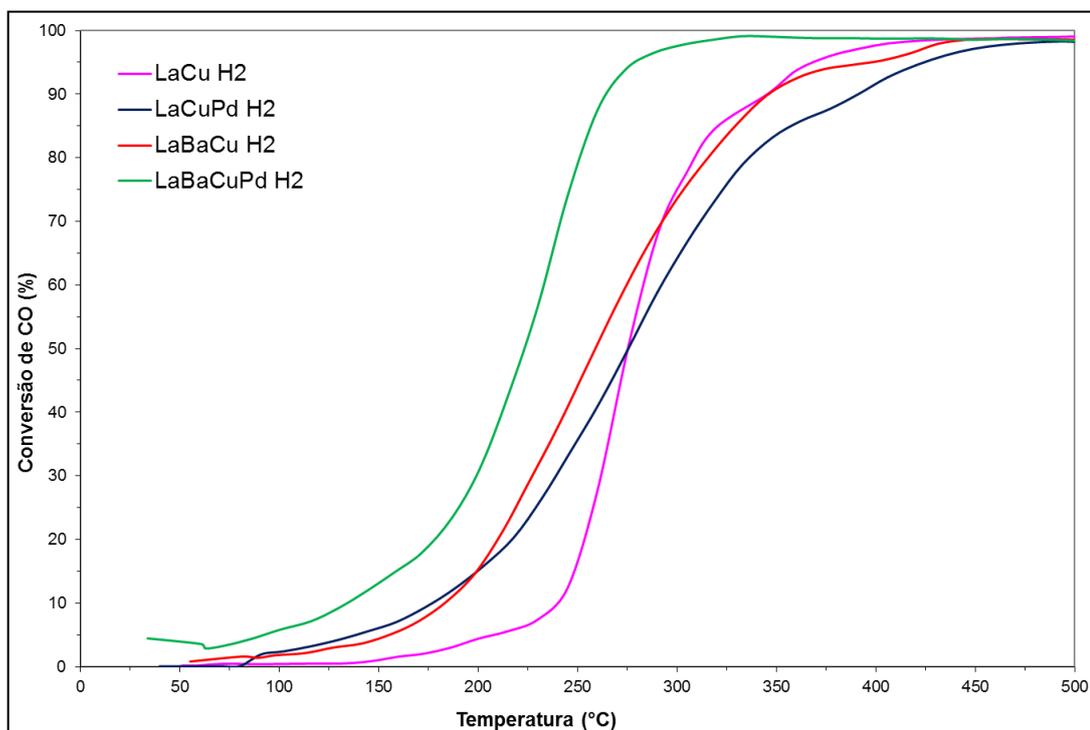
Fonte: O autor, 2016.

Figura 69 – Curvas de *lightoff* dos catalisadores obtidos por coprecipitação substituídos com Ba e/ou Pd e envelhecidos termicamente a 900 °C, para a conversão de CO.



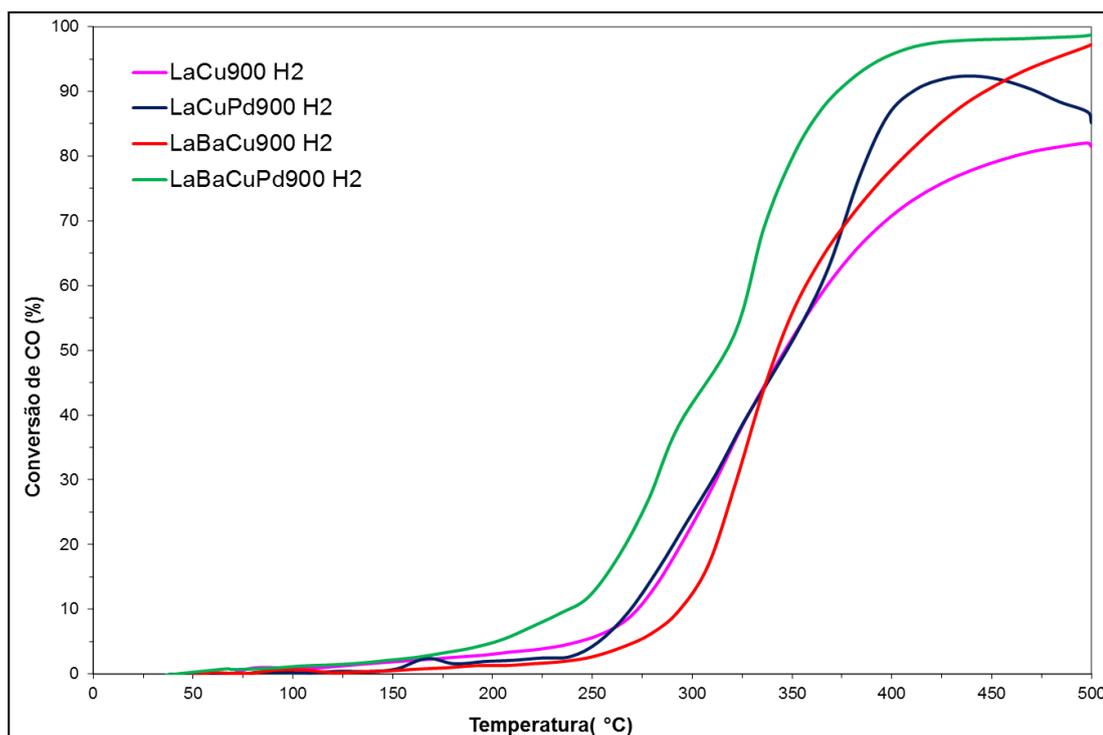
Fonte: O autor, 2016.

Figura 70 – Curvas de *lightoff* dos catalisadores novos com pré tratamento redutor para a conversão de CO.



Fonte: O autor, 2016.

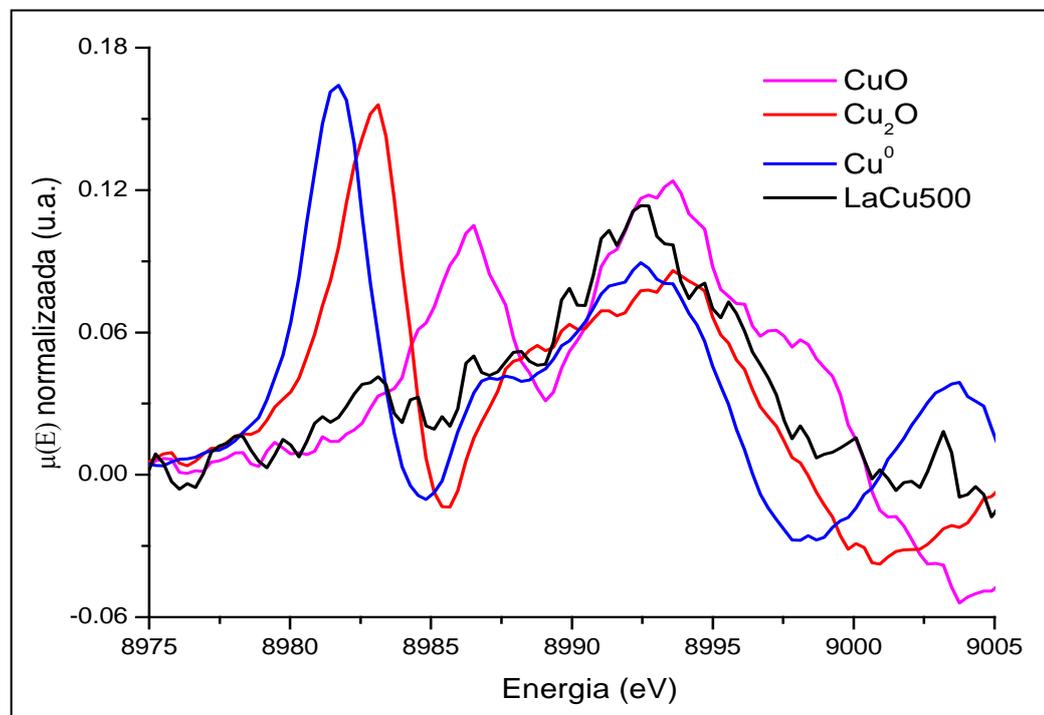
Figura 71 – Curvas de *lightoff* dos catalisadores envelhecidos termicamente a 900 °C, obtidas após pré tratamento redutor para a conversão de CO.



Fonte: O autor, 2016.

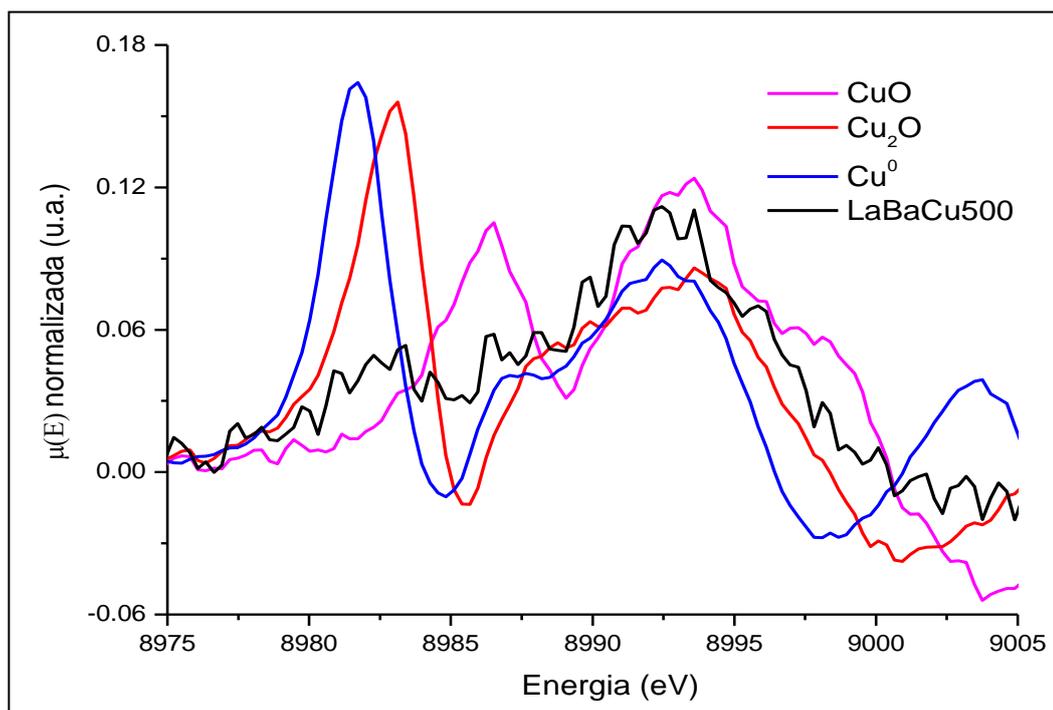
Apêndice D[PL4] – Espectros XANES a 500 °C e comparação com padrões.

Figura 72 – Primeira derivada do espectro XANES na borda K do Cu *in situ* obtido para a amostra LaCu ao final da reação (500 °C) e padrões de cobre.



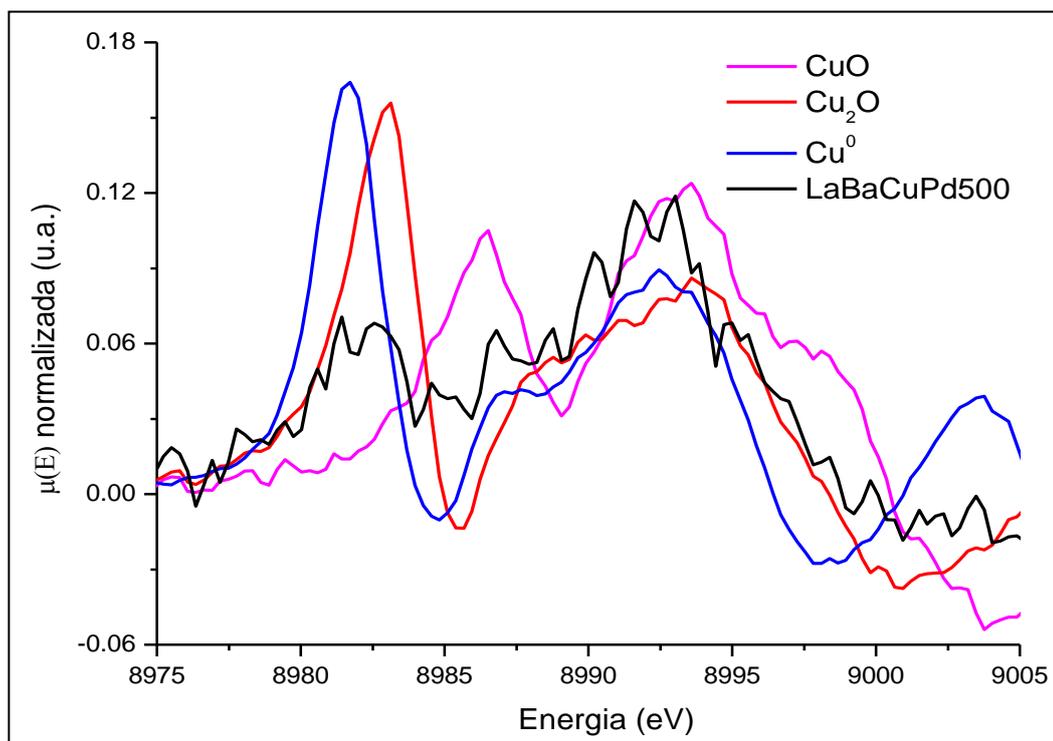
Fonte: O autor, 2016.

Figura 73 – Primeira derivada do espectro XANES na borda K do Cu *in situ* obtido para a amostra LaBaCu ao final da reação (500 °C) e padrões de cobre.



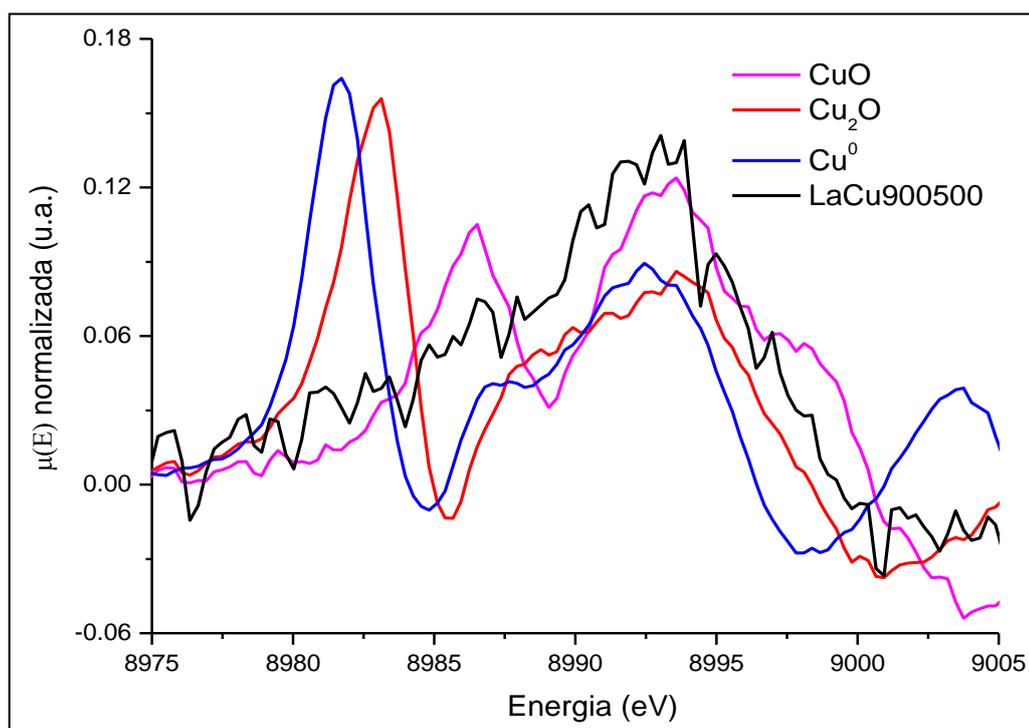
Fonte: O autor, 2016.

Figura 74 – Primeira derivada do espectro XANES na borda K do Cu *in situ* obtido para a amostra LaBaCuPd ao final da reação (500 °C) e padrões de cobre.



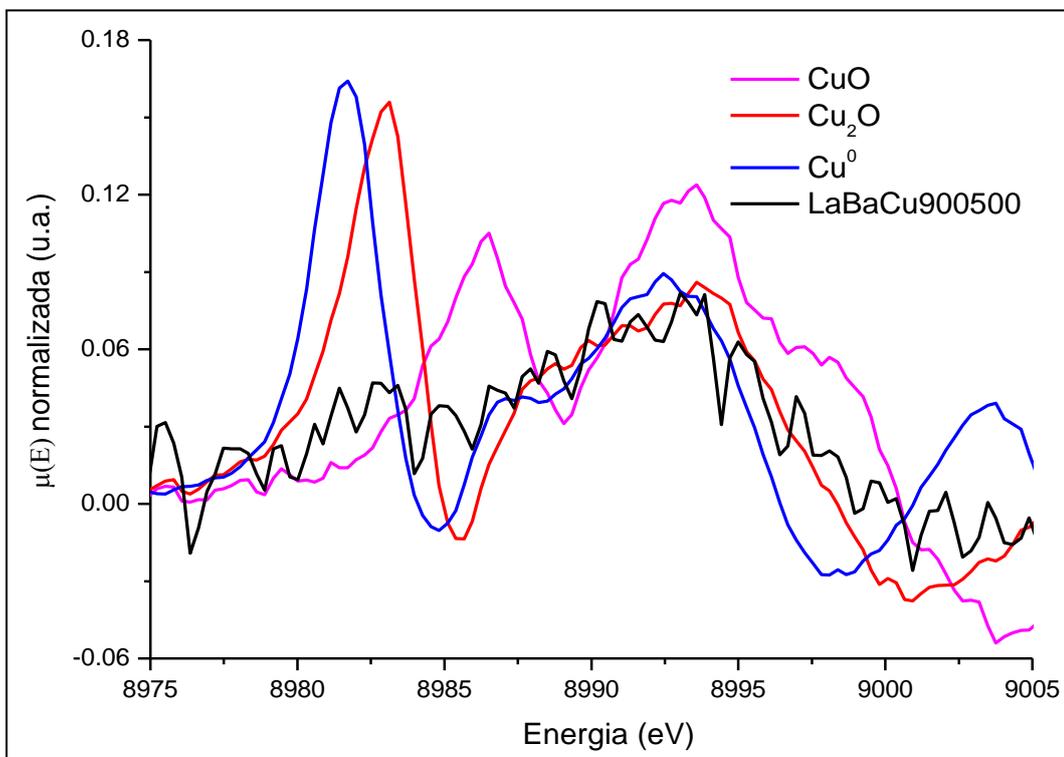
Fonte: O autor, 2016.

Figura 75 – Primeira derivada do espectro XANES na borda K do Cu *in situ* obtido para a amostra LaCu900 ao final da reação (500 °C) e padrões de cobre.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 76 – Primeira derivada do espectro XANES na borda K do Cu *in situ* obtido para a amostra LaBaCu900 ao final da reação (500 °C) e padrões de cobre.



Fonte: O autor, 2016.