



UnB - Universidade de Brasília

Instituto de Química - Laboratório de Catálise



**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E  
APLICAÇÃO DE  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0,0 \leq x \leq 1,0$ ) EM  
COMBUSTÃO DE FULIGEM DE DIESEL E  
COMO SUPORTE PARA  $H_3PW_{12}O_{40}$**

**Claudinei Fabiano de Oliveira**

**Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias**

**Brasília**

**Dezembro, 2011**

UnB - Universidade de Brasília

Instituto de Química - Laboratório de Catálise



CLAUDINEI FABIANO DE OLIVEIRA

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E  
APLICAÇÃO DE  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0,0 \leq x \leq 1,0$ ) EM  
COMBUSTÃO DE FULIGEM DE DIESEL E  
COMO SUPORTE PARA  $H_3PW_{12}O_{40}$**

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias

Brasília

Dezembro, 2011

Pessoas boas não são aquelas que fazem o bem, e sim as que não fazem o mal, incluindo a si mesmo.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me acompanhar durante toda esta caminhada, com muita fé e amor, na busca de conhecimentos científicos para melhorar a qualidade de vida das pessoas através da ciência do bem.

Ao Prof. José Alves Dias, por acreditar, dedicar e se empenhar na orientação deste trabalho, sem medir esforços para fornecer melhores condições de trabalho ao grupo de catálise dessa instituição.

A Prof.<sup>a</sup> Sílvia, pela dedicação, exemplo de profissionalismo e apoio nos trabalhos científicos realizados no LabCat.

Ao Prof. Marcello, pela colaboração e demonstração de simpatia pelo nosso grupo de trabalho do LabCat.

A Prof.<sup>a</sup> Inês, pelas aulas de química orgânica, contribuição na obtenção dos espectros de RMN e na colaboração para as interpretações dos mesmos.

Ao Prof. Julio, pela parceria em todos os momentos da pesquisa em nível de bancada e apoio nos conhecimentos científicos, considero como meu co-orientador, obrigado camarada.

Ao Prof. Politi, pelas informações de fundamental importância de físico-química nesse trabalho.

Ao Prof. Peter, pelo exemplo de profissionalismo e pelas colaborações nos mecanismos de reações propostos neste trabalho.

Ao Sr. Wilson, pelo fornecimento de nitrogênio líquido do departamento de Física e sua atenção para com o grupo de catálise.

São muitos os colaboradores, deixo aqui os nomes das pessoas especiais que, de uma forma ou de outra, colaboraram para que este trabalho de pesquisa fosse realizado: Fillipe, Daniel, Liana, Patrícia, Andréia, Joina, Luciana, Rebeca, Eliana, Grace, Ana Quia, Adinilton, Carlos, Adeilton, Eneide, Milton, Eliseu, Eudes, Mayara, Nayane, Edivânia, Valdeilson, Júnia, Ivoneide, Elon, Elton, Ednéia, Solange, Esdras e o Jacaré.

Este trabalho teve um grande apoio e credibilidade do IQ/UnB para com um pesquisador e prestador de serviço na área de educação. Obrigado a todos.

Claudinei, dezembro 2011

## RESUMO

Óxidos mistos do tipo  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ) foram preparados pelo método sol-gel em solução aquosa de  $NH_3$ , usando como precursores  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  e  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  e empregados em combustão de particulados de diesel. Os catalisadores foram caracterizados por FRX/EDX, adsorção de nitrogênio, TG/DTG, DRX de pó, FTIR/DRIFTS e Raman. Em adição, a acidez foi avaliada por adsorção e desorção de piridina. Os resultados de DRX indicaram a formação de soluções sólidas que progressivamente distorceram da simetria de rede cúbica para tetragonal. Os estudos de Raman confirmaram que a ligação Ce-O era mais forte na série de óxidos mistos do que no  $CeO_2$ , por causa da contração da cela em consequência da inserção de zircônio. O  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  foi o material mais ácido e mais ativo, deslocando a temperatura de combustão ( $T_m$ ) de 622 para 547 °C (contato fraco) ou 404 °C (contato forte). A energia de ativação calculada para a combustão catalítica deste óxido otimizado confirmou que a temperatura de combustão era mais baixa em todas as situações, quando comparada a do processo térmico. O catalisador foi utilizado cinco vezes sem nenhuma perda considerável de atividade e manteve suas propriedades estruturais. Em adição, estes óxidos mistos foram utilizados como suportes para o ácido 12-tungstofosfórico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ,  $H_3PW$ ) por impregnação aquosa em solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> nas proporções de: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60% em massa. Os dados de FTIR, DRX e MAS-RMN de <sup>31</sup>P confirmaram que não houve decomposição da estrutura de Keggin durante a preparação. O  $H_3PW$  suportado aumentou significativamente a acidez destes materiais e dispersou o poliácido na superfície, o qual tornou todos os prótons disponíveis, acessíveis à molécula de piridina. A monocamada do  $xH_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  ficou em torno de 15 a 20% em massa, de acordo com os cálculos teóricos e do TOF para a reação de esterificação do ácido oléico com etanol. A conversão para o melhor catalisador (20% $H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ ) foi de 87,5%, na razão molar 1:6 (ácido oléico:etanol), em 4 h de reação e com 10% em massa do catalisador (relativo ao ácido oléico).

## ABSTRACT

Mixed oxides of  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.9$ ) were prepared by sol-gel method, in aqueous ammonia solution with  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  as precursors and employed in diesel soot combustion. The catalysts were characterized by XRF/EDX, nitrogen adsorption, TG/DTG, powder XRD, FTIR/DRIFTS and Raman. In addition, the acidity was evaluated by adsorption and desorption of pyridine. XRD indicated the formation of solid solutions that progressively distorted the lattices from cubic symmetry into tetragonal. Raman studies confirmed that the Ce-O bonding was stronger in the mixed oxide series than in  $\text{CeO}_2$  because of the cell contraction, as a result of the zirconium insertion.  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  was the most acidic and active material, shifting the combustion temperature ( $T_m$ ) from 622 to 547 °C (loose contact) or 404 °C (tight contact). The calculated activation energy for the catalytic combustion of this optimized oxide attested that the combustion temperature was lower under all conditions, compared to the thermal process. The catalyst was utilized five times without any appreciable loss of activity and maintained its structural properties. In addition, these mixed oxides were used as support for 12-tungstophosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PW}$ ) via impregnation in aqueous solution of  $\text{HCl}$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ; with 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 and 60 wt%. The FTIR, XRD and  $\text{P}^{31}$  MAS-NMR data confirmed that no decomposition of the Keggin structure occurred. The supported  $\text{H}_3\text{PW}$  increased significantly the acidity of the materials and dispersed the polyacid in the surface, which made all available protons accessible to pyridine probe. The monolayer for  $x\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  was about 15 to 20 wt% of  $\text{H}_3\text{PW}$ , according to theoretical and TOF calculation for the esterification of oleic acid with ethanol. The conversion to the best catalyst (20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ ) was 87.5%, at ratio of acid:ethanol = 1:6, for 4 h reaction and 10 wt% of catalyst (related to oleic acid).

## Índice

Folha de rosto.....	i
Folha de aprovação.....	ii
Folha de citação.....	iii
Agradecimentos.....	iv
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Índice.....	vii
Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	x
Lista de Tabelas.....	xi
Lista de Figuras.....	xiii

### Capítulo 1 - Introdução

1. Introdução.....	2
1.1. Poluição ambiental provocada por particulados de diesel.....	2
1.2. Motores de combustão: histórico e fundamento.....	3
1.3. Fontes de fuligem e suas consequências na poluição atmosférica.....	4
1.4. Formação do particulado de diesel.....	10
1.5. Filtros e catalisadores para materiais particulados de diesel.....	12
1.6. Estudo do cério (Ce) elementar, CeO <sub>2</sub> e Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	17
1.7. Estudo do zircônio (Zr) elementar e das formas polimórficas do ZrO <sub>2</sub> .....	20
1.8. Estudo de óxidos mistos de Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> .....	22
1.9. Ácido 12-tungstofosfórico: H <sub>3</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ].....	25
1.9.1. Polioxometalatos: origem e contexto histórico.....	25
1.10. Caracterização estrutural dos heteropoliácidos.....	29
1.10.1. Características e estrutura protônica.....	29
1.11. Propriedades catalíticas dos heteropoliácidos.....	31
1.11.1. Catálise de superfície.....	32
1.11.2. Catálise de volume ( <i>bulk</i> ) tipo I.....	32
1.11.3. Catálise de volume ( <i>bulk</i> ) tipo II.....	32
1.12. Aplicações dos heteropoliácidos.....	33

1.13. Heteropoliácidos suportados.....	33
1.14. Objetivos.....	35

## **Capítulo 2 - Metodologia Experimental**

2. Metodologia Experimental.....	37
2.1. Principais reagentes.....	37
2.2. Preparação dos catalisadores.....	37
2.3. Técnicas de reação e caracterização das amostras.....	38
2.3.1. Combustão por temperatura programada a partir de TG/DTG.....	38
2.3.2. Processos de adsorção gasosa.....	39
2.3.3. Difração de raios X (DRX).....	40
2.3.4. Espectroscopia Raman.....	40
2.3.5. Fluorescência de raios X (FRX-EDX).....	40
2.3.6. Tratamento térmico.....	40
2.3.7. Medidas no infravermelho (FTIR).....	41
2.3.8. Ressonância magnética nuclear.....	41
2.3.9. Medida de área superficial específica.....	41
2.3.10. Análise elementar para carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).....	42
2.3.11. O Processo reacional de esterificação.....	42
2.3.12. Sistema reacional usado para os testes catalíticos.....	44
2.3.13. Metodologia de quantificação por RMN de $^1\text{H}$ .....	45
2.3.14. Metodologia de quantificação por FTIR/PLS.....	46

## **Capítulo 3 – Resultados e Discussão**

3. Resultados e Discussão.....	49
3.1. Análises estruturais dos óxidos mistos.....	49
3.1.1. Características físico-químicas dos materiais mistos.....	49
3.1.2. Natureza dos sítios ácidos dos óxidos mistos .....	52
3.1.3. Estudo das isotermas de adsorção de $\text{N}_2$ .....	54
3.1.4. Difratomia de raios X.....	62
3.1.5. Espectroscopia Raman.....	65

3.2. Testes catalíticos de combustão.....	68
3.2.1. Parâmetros cinéticos das reações.....	74
3.2.2. Proposta de esquema reacional.....	85
3.2.3. Estudo de reutilização.....	89
3.2.4. Estabilidade térmica.....	91
3.3. Materiais suportados e reações de esterificação.....	93
3.3.1. Características físico-químicas dos materiais suportados.....	94
3.3.2. Difractometria de raios X.....	97
3.3.3. Natureza dos sítios ácidos do H <sub>3</sub> PW suportado nos óxidos mistos.....	99
3.3.4. Espectroscopia DRIFTS.....	101
3.3.5. Ressonância Magnética Nuclear (MAS-RMN de <sup>31</sup> P).....	102
3.3.6. Testes catalíticos.....	104

## **Capítulo 4 – Conclusões**

4. Conclusões.....	119
--------------------	-----

## **Capítulo 5 – Referências**

5. Referências.....	122
---------------------	-----

<b>Anexo A</b> .....	130
----------------------	-----

<b>Anexo B</b> .....	136
----------------------	-----

<b>Anexo C</b> .....	144
----------------------	-----

## Lista de Abreviaturas e Acrônimos

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis  
cat - catalisador  
ccc – cúbica de corpo centrado  
CE – Comunidade Européia  
cfc – cúbica de face centrada  
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente  
DRIFTS – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Difusa  
DRX – Difração de raios X  
DTA – Análise Térmica Diferencial  
DTG – Termogravimetria Derivada  
DTGS – Sulfato de triglicina deuterada  
ELR – Ciclo Europeu de Resposta em Carga  
EPA – Agência de Proteção Ambiental (*Environmental Protection Agency*)  
ESC – Ciclo Europeu em Regime Constante  
ETC - Ciclo Europeu em Regime Transiente  
FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier  
FOS – Frações Orgânicas Solúveis  
H<sub>3</sub>PMo – Ácido 12-molibdofosfórico  
H<sub>3</sub>PW – Ácido 12-tungstofosfórico  
HPAs – Heteropoliácidos  
IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente dos Recursos Naturais Renováveis  
IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada  
MAS-RMN – Ressonância Magnética Nuclear com Rotação no Ângulo Mágico  
MP - Material Particulado  
O<sub>h</sub> – Octaédrico

PAH – Hidrocarbonetos Polinucleares Aromáticos  
 POMs – Polioxometalatos  
 ppm – parte por milhão  
 PROCONVE – Programa de Controle de Emissões Veiculares  
 Py – Piridina  
 Raman – Espectroscopia Raman  
 RMN de  $^1\text{H}$  – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio  
 RMN de  $^{31}\text{P}$  – Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo  
 $T_d$  – Tetraédrico  
 TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão  
 TG - Termogravimetria  
 TMS – Tetrametilsilano  
 TPR - Redução a Temperatura Programada (*Temperature Programmed Reduction*)  
 TOF - quantidade de ciclos reacionais (*turnover frequency*)  
 UV-Vis – Espectroscopia no Ultravioleta-visível  
 $\nu_{as}$  – Vibração de estiramento assimétrico  
 $\nu_s$  – Vibração de estiramento simétrico

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Critérios estipulados para particulados de diesel, segundo as normas da Comunidade Europeia para motores a diesel, g/kWh.....	7
<b>Tabela 2.</b> Critérios estipulados para limites de MP, segundo as normas da CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, g/kWh.....	8
<b>Tabela 3.</b> Composição química média do modelo sintético de fuligem de diesel (Printex®U).....	24
<b>Tabela 4.</b> Principais estruturas de polioxometalatos.....	27

<b>Tabela 5.</b> Exemplos de reações orgânicas catalisadas por heteropoliácidos.....	33
<b>Tabela 6.</b> Propriedades físico-químicas dos materiais $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ( $0,0 \leq x \leq 1,0$ ).....	50
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros cinéticos, modelo Cinética livre, da combustão do Printex®-U, usando o catalisador $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ (forte e fraco contato) e sem catalisador, em diferentes taxas de aquecimento ( $\beta = 2, 5, 10, 15$ e $20 \text{ } ^\circ\text{min}^{-1}$ )...	82
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros cinéticos, modelo Coats e Redfern, da combustão do Printex®-U, usando o catalisador $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ (forte e fraco contato) e sem catalisador, em diferentes taxas de aquecimento ( $\beta = 2, 5, 10, 15$ e $20 \text{ } ^\circ\text{min}^{-1}$ )...	82
<b>Tabela 9.</b> Características físico-químicas dos catalisadores suportados, amostras de $20\%H_3PW/Ce_xZr_{1-x}O_2$ ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ).....	96
<b>Tabela 10.</b> Resultados de conversão das reações de esterificações dos testes catalíticos usando $20\%H_3PW/Ce_xZr_{1-x}O_2$ , razão 1:6 (ácido:etanol), 10% m/m de catalisador em relação ao ácido, por um período de 4 h.....	105
<b>Tabela 11.</b> Resultados de conversão das reações de esterificações dos testes catalíticos usando $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ e $XH_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , em que ( $5 \leq X \leq 60$ ), razão 1:6 (ácido:etanol), 10% m/m de catalisador em relação ao ácido, por um período de 4 h.....	107
<b>Tabela 12.</b> Resultados de conversão das reações de esterificações dos testes catalíticos usando $X\%H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , em que ( $5 \leq X \leq 40$ ), razão 1:6 (ácido:etanol), 10% m/m de catalisador em relação ao ácido, por um período de 1 h.....	108
<b>Tabela 13.</b> Propriedades importantes para as atividades catalíticas em reações de esterificações.....	110

**Tabela 14.** Resultados de conversão do ácido oléico em etanol usando o catalisador 20% $H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , razão molar 6:1 (etanol:ácido) e 10% m/m de catalisador em relação ao ácido oléico.....110

**Tabela 15.** Resultados de conversão do ácido oléico em etanol usando como catalisador 20% $H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , em diferentes razões molares, etanol:ácido oléico, com 10% m/m de catalisador em relação ao ácido oléico, após 4 horas de reação.....111

**Tabela 16.** Resultados de conversão das reações de esterificações, com cinco ciclos do catalisador 20% $H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , razão molar 6:1 (etanol:ácido) e 10% m/m de catalisador em relação ao ácido oléico.....112

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.** Composições químicas do particulado de diesel.....6

**Figura 2.** Esquema reacional sugerido para a formação de particulados de diesel.....11

**Figura 3.** Esquema de um filtro a base de cerâmica para captação de MP do tipo monólito com fluxo pela parede.....13

**Figura 4.** Corte transversal do filtro catalítico com visão expandida da parede que mostra a fase ativa por impregnação úmida.....14

**Figura 5.** Representação estrutural cristalina da rede fluorita cúbica ( $Fm\bar{3}m$ ) de  $CeO_2$ . Em que Ce e O estão mostrados como esferas pretas e cinzas respectivamente.....19

**Figura 6.** Representação estrutural cristalina da rede hexagonal ( $P\bar{3}m1$ ) de  $Ce_2O_3$ . Em que Ce e O estão mostrados como esferas pretas e cinzas respectivamente.....20

<b>Figura 7.</b> Formas polimórficas da zircônia cúbica (A), tetragonal (B) e monoclinica (C).....	21
<b>Figura 8.</b> Estrutura primária (Keggin).....	28
<b>Figura 9.</b> Estrutura secundária (A) c c c; (B) $H_3PW \cdot 6H_2O$ .....	28
<b>Figura 10.</b> Estrutura terciária de um heteropoliácido.....	29
<b>Figura 11.</b> Ânion de Keggin mostrando os quatros (4) tipos de ligações dos oxigénios (A) P-O, (B) W=O, (C) W-O <sub>C</sub> -W) e (D) W-O <sub>D</sub> -O.....	30
<b>Figura 12.</b> Os três tipos de reações de HPAs como catalisador em sistemas de reações na fase líquida ou gasosa.....	32
<b>Figura 13.</b> Mecanismo proposto para esterificação de ácidos graxos via catálise ácida.....	44
<b>Figura 14.</b> Sistema utilizado para a reação, em que (a) Placa de aquecimento e agitação, (b) bloco metálico de aquecimento, (c) balão de fundo redondo, (d) condensador.....	45
<b>Figura 15.</b> Molécula de éster etílico em que mostra as áreas de integração na qual é usada para quantificar a mistura de ácido oléico e oleato de etila por RMN de <sup>1</sup> H.....	46
<b>Figura 16.</b> DRIFTS das amostras de $Ce_xZr_{1-x}O_2$ após a adsorção gasosa de piridina (Py).....	53
<b>Figura 17.</b> Esquema proposto para a interação da piridina (Py) com os sítios ácidos dos óxidos mistos $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ).....	54
<b>Figura 18.</b> Área superficial específica de $Ce_xZr_{1-x}O_2$ quando a variação de x é de ( $0,0 \leq x \leq 1,0$ ).....	56
<b>Figura 19.</b> Isotermas dos óxidos ricos em cério, $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ( $0,6 \leq x \leq 1,0$ ).....	58
<b>Figura 20.</b> Isotermas do óxido misto equimolar, $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ( $x = 0,5$ ).....	60
<b>Figura 21.</b> Isotermas dos óxidos ricos em zircônio, $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ( $0,0 \leq x \leq 0,4$ )..	61

<b>Figura 22.</b> DRX dos catalisadores mássicos, $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ( $0 \leq x \leq 1,0$ ).....	64
<b>Figura 23.</b> Espectros Raman dos catalisadores $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ( $0 \leq x \leq 1,0$ ).....	67
<b>Figura 24.</b> Monitoramento por DTG das reações de combustão de Printex®-U, usando $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ( $0 \leq x \leq 1,0$ ) como catalisadores, com razão em massa de 20:1 (cat:MP), em mistura com forte contato.....	71
<b>Figura 25.</b> Monitoramento por DTG das reações de oxidação do Printex®-U, usando $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ( $0 \leq x \leq 1,0$ ) como catalisador, com razão em massa de 20:1 (cat:MP), em mistura com fraco contato.....	73
<b>Figura 26.</b> Monitoramento por DTG das reações de combustão do Printex®-U, usando o óxido misto $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ como catalisador, em: forte contato (A) e fraco contato (B), em que indica a temperatura de combustão ( $T_\alpha$ ) com $\alpha = 50\%$ e as taxas de aquecimento, $\beta = 2, 5, 10, 15$ e $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .....	76
<b>Figura 27.</b> Relação entre a taxa de aquecimento e a temperatura de combustão para a reação de oxidação do MP de diesel, usando o óxido misto $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ como catalisador.....	77
<b>Figura 28.</b> Monitoramento por DTG das reações de combustão de Printex®-U sem catalisador em diferentes rampas de aquecimento.....	79
<b>Figura 29.</b> Curva de linearização da reta (regressão linear) para determinar os parâmetros cinéticos de $T_\alpha$ em que, $\alpha = 50\%$ de conversão, em que A (forte contato), B (fraco contato e C (Printex®-U).....	81
<b>Figura 30.</b> Curva termogravimétrica (TG) de regressão das massas, em que relaciona as taxas de conversões ( $\alpha = 20, 40, 50, 60$ e $80\%$ ) com as temperaturas em diferentes razões de aquecimento ( $\beta = 2, 5, 10, 15$ e $20 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ) em combustão do MP usando $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , em forte contato como catalisador.....	83

<b>Figura 31.</b> Curva termogravimétrica (TG), em que relaciona as taxas de conversões ( $\alpha = 20, 40, 50, 60$ e $80\%$ ) com as temperaturas, em diferentes razões de aquecimento ( $\beta = 2, 5, 10, 15$ e $20\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ) em combustão de MP usando $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ como catalisador em fraco contato.....	84
<b>Figura 32.</b> Curva termogravimétrica (TG), relacionando as taxas de conversões ( $\alpha = 20, 40, 50, 60$ e $80\%$ ) com as temperaturas, em diferentes razões de aquecimento ( $\beta = 2, 5, 10, 15$ e $20\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ) em combustão de PM não catalisado.....	84
<b>Figura 33.</b> Esquema reacional proposto para a reação de oxidação de particulado de diesel, usando o óxido monometálico de cério como catalisador.....	86
<b>Figura 34.</b> Monitoramento por DTG, com os resultados das reutilizações do catalisador $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ nas reações de combustão do Printex®-U.....	89
<b>Figura 35.</b> Difrátogramas de raios X do catalisador $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ , antes da reação ( <i>fresh</i> ) e depois (reutilizado) por até quatro processos reacionais.....	90
<b>Figura 36.</b> Monitoramento por DTG, após tratamento térmico do catalisador $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ nas reações de combustão do Printex®-U.....	91
<b>Figura 37.</b> DRX do catalisador $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ calcinado a $1000\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$ , (A) antes e (B) depois do processo reacional de combustão do MP.....	93
<b>Figura 38.</b> DRX da série de catalisadores $20\%\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ em que ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ).....	98
<b>Figura 39.</b> DRX dos materiais $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ , $20\%\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ e $\text{H}_3\text{PW}$ .....	99
<b>Figura 40.</b> DRIFTS de $20\%\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ) após adsorção química usando piridina (Py) como molécula sonda.....	100
<b>Figura 41.</b> Espectroscopia DRIFTS do $\text{H}_3\text{PW}$ puro e $20\%$ m/m de $\text{H}_3\text{PW}$ suportado em $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ).....	102

<b>Figura 42.</b> Espectros de MAS-RMN de $^{31}\text{P}$ do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ em que: $n=0$ representa o ácido anidro e $n = 6$ hidratado.....	103
<b>Figura 43.</b> Espectros de MAS-RMN de $\text{P}^{31}$ dos catalisadores; 15, 20 e 25% $\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ .....	104
<b>Figura 44.</b> Monitoramento reacional da esterificação de ácido oléico com etanol usando 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ como catalisador.....	106
<b>Figura 45.</b> Conversão do ácido oléico (%) <i>versus</i> % em massa de $\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ . Em que, (A) 4 h de reação e (B) 1 h de reação. Em ambos os processos foi usado, razão molar 6:1 (etanol:ácido) e 10% m/m de catalisador em relação ao ácido oléico.....	109
<b>Figura 46.</b> Monitoramento por DTG de $\text{H}_3\text{PW}$ (A) e de 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ antes (B) e depois (C) de ser utilizado como catalisador em reação de esterificação do ácido oléico.....	114
<b>Figura 47.</b> Curva de TG/DTG em ar sintético de 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ .....	116
<b>Figura 48.</b> Curva de TG/DTG em ar sintético de 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ depois de ser usado como catalisador em reação de esterificação.....	116
<b>Figura 49.</b> Monitoramento por DTG da combustão de MP catalisada por $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ (A) e do compósito formado por 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ calcinado a 650 °C/4h (B).....	117
<b>Figura A.1.</b> Representação dos parâmetros de uma célula unitária.....	131
<b>Figura A.2.</b> Difratoograma de raios X do $\text{CeO}_2$ .....	134
<b>Figura A.3.</b> Curva de Arrhenius com a formação da aproximação de uma reta a partir de cinco pares ordenados.....	139
<b>Figura A.4.</b> Modelo de análise de TG/DTG onde mostra os limites a ser delimitado para determinar os parâmetros cinéticos exigido nesse modelo.....	141

**Figura A.5.** Exemplo de análise de DTG onde mostra as delimitações para determinar os parâmetros cinéticos de acordo com Coats e Redfern.....142

# ***Introdução***

# **1. Introdução**

## **1.1. Poluição ambiental provocada por particulados de diesel**

Na busca para facilitar o meio de transporte foram desenvolvidos e aperfeiçoados diferentes motores automotivos. Porém os efeitos tóxicos dos gases emitidos na exaustão desses motores são motivos de preocupação desde a sua invenção. Estes gases são formados a partir da combustão de todo e qualquer combustível; os fósseis, uma das principais fontes (gasolina, gás natural e diesel) e os derivados de biomassa (álcool e biodiesel). Tais produtos emitidos na exaustão dos motores podem conter compostos orgânicos e inorgânicos, cuja toxicidade pode causar, principalmente em seres humanos, danos à saúde em curto (intoxicação por CO) e longo prazo (doenças respiratórias). No caso dos combustíveis fósseis, as ações humanas, no sentido de exploração e utilização, trouxeram grandes danos ao meio ambiente, com potencial desequilíbrio climático, afetando a fisiologia de plantas e animais.<sup>1</sup>

Diante deste cenário, o homem vem tomando cada vez mais consciência do perigo que representa uma atmosfera poluída, pois a preocupação com a geração de energia renovável, a produção de filtros para captação de gases tóxicos e a proteção ambiental é de esfera mundial. A pesquisa científica, tem contribuído de maneira inestimável para o estudo e a preservação do meio ambiente. Porém é de consenso, no meio científico, que ainda é preciso fazer muito mais, acerca de como preservar o meio ambiente, desenvolvendo máquinas mais eficientes e também menos poluentes.<sup>1,2</sup>

A pesquisa direcionada para resolver o problema da poluição ambiental causada pela emissão de particulados originados de motores a diesel é, sem dúvida, uma tarefa com vários inconvenientes. Um deles consiste na dificuldade de regeneração do material catalítico usado entre o motor e o escapamento dos automotores, uma vez que, esse tipo de filtro fica submetido a condições muito variáveis de reações. Outro, diz respeito à lentidão do processo ocorrido na prática, devido ao baixo contato entre as

partículas de material particulado (MP) de diesel e o catalisador. Também, a pouca mobilidade destas partículas e a sua dimensão relativamente grande ( $10 \text{ nm} < \text{diâmetro} < 100 \text{ nm}$ ) não permite a sua completa penetração em catalisadores microporosos ( $\text{diâmetro} \leq 2 \text{ nm}$ ).<sup>3</sup> Além disso, há uma grande variação de temperatura dos gases de escapes (200 a 600 °C), dependendo da carga e projeto (*designer*) do motor.<sup>4</sup> Nesse segmento, um catalisador eficiente tem que operar à baixa temperatura e também ser termicamente estável. Outros pontos significativos nessa eficiência são: porosidade e área superficial específica apropriada do material catalítico.

## **1.2. Motores de Combustão: Histórico e Fundamento**

A princípio, convencionalmente, são conhecidos dois tipos de motores de combustão interna: os de ciclo Otto, inventado por Nikolaus August Otto em 1866 e os motores de ciclo diesel, patenteado pelo alemão Rudolph Diesel em 1893, mas a apresentação oficial do motor de ciclo diesel só ocorreu em 1898. A diferença desses motores consiste na queima de combustível, em que a do ciclo diesel acontece pela pressão e a do ciclo Otto pela ignição. Nos motores de ciclo diesel, o óleo diesel se inflama por causa do alto calor gerado pela pressão, que varia entre 65 a 130 kgf/cm<sup>2</sup>, contra 60 a 80 kgf/cm<sup>2</sup> para os motores Otto (e.g., gasolina, gás natural, álcool).<sup>5</sup>

A partir da elevada taxa de compressão e das características do combustível, o motor de ciclo diesel obtém rendimento mais elevado, o que se reflete no baixo consumo. Entretanto, a alta taxa exige que seus componentes sejam mais reforçados, daí seu maior peso e menor potência que um motor do ciclo Otto de tamanho equivalente, além do seu nível de ruído e vibrações também ser mais elevado, embora estes inconvenientes venham sendo bastante reduzidos nos projetos mais modernos.<sup>5</sup>

Os motores a diesel representam grande economia, no sentido de percorrer mais quilômetros com um litro do combustível e ainda o combustível diesel é sensivelmente mais barato que o álcool ou a gasolina. Em adição, os motores a diesel apresentam uma maior durabilidade das peças, além de ter a vantagem de sua manutenção ser, comparativamente, mais simplificada.

Em contraste, apresenta preço mais alto das versões equipadas com esses motores, que só se amortiza em tempo razoável para quem roda milhares de quilômetros por mês.

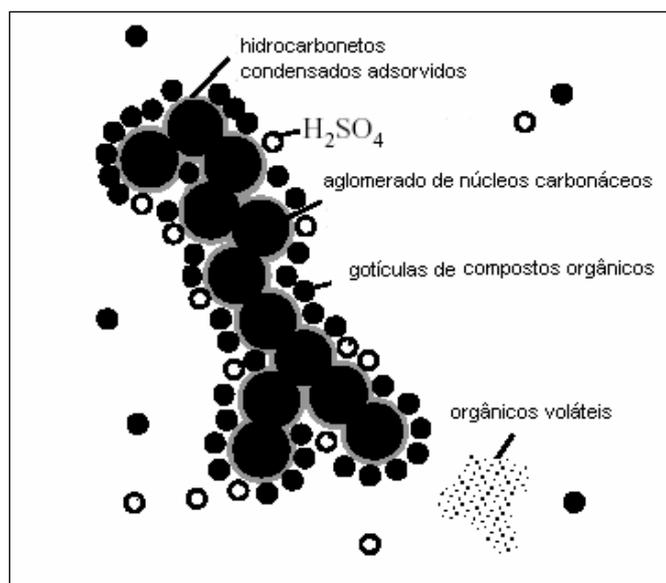
### **1.3. Fontes de fuligem e suas consequências na poluição atmosférica**

Diante dos problemas de poluição atmosférica produzidas por automotores, termoelétricas e outras fontes poluidoras que atingem diretamente as pessoas e o meio ambiente, surgiram várias iniciativas paliativas: (a) química sustentável ou química verde com seus doze princípios; (b) utilização das fontes naturais ecologicamente corretas; (c) desenvolvimento sustentável; além de movimentos de grupos organizados como; Greenpeace, Amigos da Terra e muitos outros respaldados pela opinião pública. Na esfera política, se destaca a motivação para encontros de líderes governamentais como a conferência de Kioto.<sup>6,7</sup> Assim, fica claro que atualmente essa preocupação com o meio ambiente abrange, não só a população em geral, mas também os meios científicos e políticos.

A princípio, entender o efeito global dos poluentes, de forma geral, é sem dúvida uma tarefa difícil, mesmo em longo prazo, devido à grandeza e complexidade do planeta terra. O que faz do desenvolvimento de novas tecnologias, em prol ao controle das emissões de gases e fuligens tóxicas provenientes dos motores a diesel, se apresentarem como um desafio científico de altíssimo interesse financeiro. Com relação a compostos químicos de emissão, gerado a partir da exaustão dos motores dos ciclos diesel e Otto podem ser divididos em dois tipos: os que não apresentam e os que apresentam danos à saúde. No primeiro caso, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, embora as emissões de CO<sub>2</sub>, em grande quantidade, contribuem para o efeito estufa e também ao aquecimento global. Os que causam danos à saúde, estes por sua vez, sendo ainda, subdivididos em compostos cuja emissão está regulamentada (CONAMA); que são CO, hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) e material particulado (MP) ou fuligem e, aqueles que ainda não estão regulamentados; aldeídos, amônia, benzeno, cianetos, hidrocarbonetos polinucleares aromáticos (PAH) e tolueno.<sup>8</sup>

Os poluentes originados pela exaustão dos motores de ciclo Otto são basicamente; CO, HC e NO<sub>x</sub>, além da emissão de MP, porém em quantidade muito pequena (menos de 0,02 g/kWh). Poluentes estes que, estão basicamente resolvidos pelos catalisadores contínuos, chamados catalisadores de três vias, que possuem alta eficiência na transformação de CO, HC e NO<sub>x</sub> em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O por reações de redox. Reações que acontecem utilizando a temperatura liberada, reação exotérmica, da própria oxidação do combustível dos veículos do ciclo Otto.

Em contraste, materiais particulados de diesel (MP) ou fuligem de diesel são poluentes que, ainda, não são resolvidos, com eficiência, pelos catalisadores contínuos ou outro qualquer desenvolvido. A Figura 1 ilustra, quimicamente, a composição média do MP. O MP é formado, basicamente, de um núcleo de carbono (fórmula média C<sub>8</sub>H), incluindo materiais inorgânicos, hidrocarbonetos adsorvidos chamados de frações orgânicas solúveis (FOS), SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e água. Os FOS consistem, principalmente, de hidrocarbonetos com poucos átomos de hidrogênio. Óxidos de nitrogênio, óxidos de carbono e traços de enxofre, zinco, fósforo, cálcio, ferro, silício e cromo.<sup>9</sup> Em especial, os MP estão entre os poluentes ambientais mais complexos presentes na exaustão de motores de ciclo diesel, estes por sua vez dispersam na atmosfera a emissão, a qual não catalisada, requerem elevada temperatura de combustão completa (627 °C).<sup>10</sup>



**Figura 1.** Composição química do particulado de diesel (adquirida da referência 10 com adaptações)

Conseqüentemente, fuligens ou materiais particulados (MP) produzidas a partir de motores de ciclo diesel, tem sido motivo de legislações ambientais cada vez mais rigorosas. Uma vez que, testes fisiológicos, indicam grandes possibilidades de esses agentes poluidores serem, em potencial, causadores de doenças respiratórias e até cancerígenas.<sup>11-13</sup> Como a proporção de consumo de diesel em relação aos demais combustíveis é muito grande (~38%) e, ainda segue uma tendência de crescimento devido a sua alta eficiência, baixo custo operacional, alta durabilidade e confiabilidade, é esperada alguma solução tecnológica para diminuição do impacto destas emissões.<sup>14</sup>

Em 1982, foram introduzidas normas por meio de legislação para limites de poluentes ambientais, principalmente particulados, para motores a diesel. Estas normas entraram em vigor, neste mesmo ano, nos EUA e na Comunidade Européia (CE).<sup>9</sup> Para atender a legislação em vigor na fase 4 ou Euro IV (Tabela 1) as indústrias automobilísticas desenvolveram tecnologias para adequar aos limites de emissão mais severos. Primeiramente desenvolveram tecnologias ligadas aos motores automotivos, incluindo sistema eletrônico de injeção de combustível, mudanças no projeto de câmara de injeção, resfriamento da câmara por ar e controle do consumo de

óleo lubrificante. Contudo, estas técnicas demonstraram uma forte dependência entre a eficiência do motor, o consumo de combustível e a emissão dos poluentes, ou seja, a melhora de um dos fatores acarreta na piora de outros. Essa característica acaba limitando a solução do problema ambiental via avanços tecnológicos no sistema de combustão e, sem sombra de dúvida, torna indispensável o desenvolvimento tecnológico de tratamentos pós-combustão, trazendo a tona o uso de catalisadores. Definitivamente, a solução, na maioria dos motores a diesel, para atender às futuras legislações precisará contar com esse eficiente “limpador” dos gases poluentes: o catalisador.<sup>10</sup>

Na Tabela 1 estão ilustradas as normas da Comunidade Européia (CE) em vigor criada pela legislação. Vale ressaltar que, nestas normas, todos os motores do ciclo diesel já terão incluídas tecnologias de sistemas eletrônicos em injeção de combustíveis.

Tabela 1. Critérios estipulados para particulados de diesel, segundo as normas da Comunidade Europeia para motores a diesel, g/kWh.<sup>9</sup>

Fases	Datas e categoria	CO	HC	NO <sub>x</sub>	PM
Euro I	1992, < 85kW	4,5	1,1	8,0	0,612
	1992, > 85kW	4,5	1,1	8,0	0,36
Euro II	1996	4,0	1,1	7,0	0,25
	1998	4,0	1,1	7,0	0,15
Euro III	1999	1,5	0,25	2,0	0,02
	2000	2,1	0,66	5,0	0,1
Euro IV	2005	1,5	0,46	3,5	0,02
Euro V	2008	1,5	0,46	2,0	0,02

No Brasil, as exigências governamentais sobre limites de emissões de poluentes impostas às indústrias automotivas são regulamentadas pela resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Em nosso país é evidenciada uma legislação mais branda (IBAMA, 1998) ao se comparar com os limites de emissão dos poluentes regulamentados pelas normas da CE e dos EUA (EPA, 1997).<sup>10</sup> Aqui, o controle de veículos leves foi

escalonado em três fases, tendo iniciado com o controle gradativo de 1988 a 1991, através do aprimoramento dos projetos dos modelos já em produção e daqueles produzidos após o estabelecimento do PROCONVE (Programa de Controle de Emissões Veiculares) e início do controle da emissão evaporativa. O controle das emissões gasosas, como o CO, HC, NOx e a de MP pelo escapamento de veículos pesados, iniciou-se em 1993 com a publicação da Resolução CONAMA no art. 08 de 1993, enquanto que, nos escapamentos dos veículos leves comerciais ou utilitários teve o controle de emissão gasosa iniciado em 1995 com a publicação da Resolução CONAMA no art.15 de 1995. Artigo este que, fica estabelecido os limites máximos de emissão de poluentes e respectivas datas de implantação, conforme Tabela 2. Vale ressaltar que, para os motores destinados a veículos automotores pesados, nacionais e importados, segue, segundo os ciclos padrões de ensaio ESC (Ciclo Europeu em Regime Constante), ELR (Ciclo Europeu de Resposta em Carga) e ETC (Ciclo Europeu em Regime Transiente), da resolução.<sup>10</sup>

**Tabela 2.** Critérios estipulados para limites de MP, segundo as normas do CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, g/kWh.<sup>10</sup>

Data de atendimento	CO	NO <sub>x</sub>	MP	Ensaio
Linha 1- 2006	2,1	5,0	0,1 ou 0,13*	ESC, ELR
Linha 2- 2009	1,5	3,5	0,02	ESC, ELR
Linha 1- 2006	5,45	1,6	0,16 ou 0,21*	ETC
Linha 2- 2009	4,0	1,1	0,03	ETC

(\*) Para motores de cilindrada unitária inferior a 0,75 dm<sup>3</sup> e rotação à potência nominal superior a 3000 min<sup>-1</sup>.

O ciclo ELR, denominado Ciclo Europeu de Resposta em Carga - ciclo de ensaio que consiste numa sequência de quatro patamares, com rotações constantes e cargas crescentes de dez a cem por cento, para determinação da opacidade da emissão de escapamento. O ciclo ESC, denominado Ciclo Europeu em Regime Constante, consiste de um ciclo de ensaio com 13 modos de operação em regime constante. O ciclo ETC, denominado Ciclo Europeu em Regime Transiente - ciclo de ensaio que consiste de mil e

oitocentos modos transientes, segundo a segundo, simulando condições reais de uso.

As resoluções foram estabelecidas tendo como base os limites estabelecidos mundialmente, em especial os europeus, porém o limite estabelecido para a emissão de particulados ainda é superior aos praticados nos países desenvolvidos (EPA, 1997, IBAMA, 1998).<sup>10</sup>

A partir de 1998, o limite para a emissão de particulados no Brasil foi fixado em 0,25 g/kWh, enquanto na União Européia esse valor era igual a 0,15 g/kWh. O estado da Califórnia, com a legislação mais severa dos Estados Unidos, estabeleceu um limite de 0,07 g/kWh para a emissão de MP de diesel desde 1996 (EPA, 1997).<sup>10</sup> Visto que, a partir do ano de 2004 novos limites foram implementados em vários países (EPA, 1997) e, a tendência com o passar do tempo e com o avanço tecnológico, é que esses limites de poluentes fiquem cada vez menores e com leis mais severas. Atualmente, diante do cenário de desenvolvimento do Brasil e com o aumento de indústrias internacionais atuando no país, a tendência é de que aqui siga as legislações ambientais em vigor da União Europeia.<sup>15</sup>

Para que sejam cumpridas as limitações impostas pelas normas das legislações ambientais e se firmar no mercado sustentável, fabricantes de automóveis vêm investindo em tecnologias de ponta, ligadas a catalisadores, para atingir redução em níveis aceitáveis de emissão de fuligens produzidas a partir de motores do ciclo diesel. Entre as mais promissoras, estão os filtros de captação, seguido de oxidação catalítica.<sup>4,12-19</sup> A função básica desse aparato, nesse processo, segue uma linha de raciocínio que é: captar a fuligem gerada pelo motor a diesel e, em seguida, fazer a oxidação dessas partículas sólidas, utilizando a temperatura dos gases de escape do próprio motor. Os principais produtos dessa reação são: CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>O. Infelizmente, a temperatura de combustão de fuligem (acima de 450 °C) está fora do intervalo de temperatura de escape dos gases do ciclo diesel (175 – 400 °C). Nessas condições, é exigido que o catalisador apresente uma boa eficiência em oxidação à baixa temperatura, principalmente no início do funcionamento do motor.<sup>14</sup> Além disso, no início do funcionamento, cerca de

100 espécies de hidrocarbonetos estão presentes nos gases de escape durante o arranque a frio. Tais espécies consistem em: 10% de metano, cerca de 30% de alcenos como etileno ou propeno, cerca de 30% alcanos como pentano ou hexano, cerca de 20% aromáticos, como o tolueno ou xileno e cerca de 10% de outras espécies.<sup>20</sup>

#### **1.4. Formação do particulado de diesel**

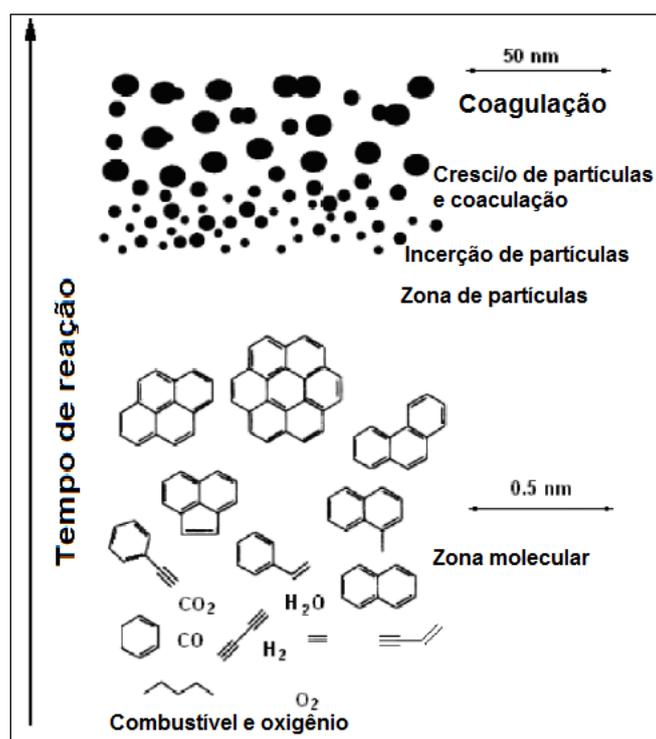
Fumaça preta, fuligem ou material particulado de diesel (MP) é formado durante diversos processos de combustão, principalmente quando acontece em câmara de combustão rica em combustível, ou seja, baixa concentração de oxigênio. Por causa dessa condição ocorre a chamada combustão incompleta, favorecendo assim uma grande quantidade de produção de poluentes, principalmente CO, que por sinal, apresenta uma alta toxicidade (acima de 400 ppm são potencialmente letais, podendo levar a morte por asfixia). No caso da formação de materiais particulados de diesel sugere uma sequência de passos elementares, que são: pirólise, nucleação, crescimento, coagulação, agregação e oxidação.<sup>21</sup> A quantidade e as características estruturais dos particulados, emitidos pelos escapamentos dos automotores, dependem de variáveis durante o processo, tais como: tipo de combustível usado, temperatura e condições reacionais, desempenho do motor e modo de operação da máquina.<sup>13,16</sup>

A formação elementar por pirólise é um processo no qual, as moléculas de diesel em fase gasosa, formam as moléculas precursoras do particulado via radicais livres. Durante o processo de cisão, primeiramente, serão rompidas as moléculas de olefinas, dentre as moléculas de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos presente no diesel, para então formarem acetileno. O acetileno é apontado como o principal precursor do MP. A partir dos precursores com partículas de tamanho médio, entre 1 a 2 nm, os materiais particulados crescem em pequenos núcleos, chegando a aumentar para um diâmetro médio na faixa de 10 a 30 nm.<sup>8</sup>

O processo de coagulação ocorre simultaneamente com o crescimento. Nessa etapa, os núcleos carbônicos de pequeno diâmetro se

chocam e formam espécies maiores com formato de coágulo, ou seja, espécie química aparentemente esférica. Na etapa em que ocorre a agregação, vale ressaltar, é um processo que ocorre fora da câmara de combustão. Assim, os particulados agora com tamanho na ordem de 20 nm, por colisão, formam estruturas do tipo cadeias com dimensão final de algumas centenas de nanômetros e com densidade próxima a  $2,5 \times 10^{20}$  núcleos/m<sup>3</sup>. Essa formação, do tipo cadeia, explica o desenvolvimento característico das estruturas fractais do material particulado.<sup>8,22,23</sup>

Jun Xi e colaboradores estudaram a origem e formação dos particulados de diesel.<sup>24</sup> Nesse estudo eles partiram da formação dos produtos da combustão em níveis moleculares do combustível e comburente (O<sub>2</sub>), usando diesel e oxigênio, ilustrado na Figura 2.



**Figura 2.** Esquema reacional sugerido para a formação de particulados de diesel (adquirida da referência 24 com adaptações)

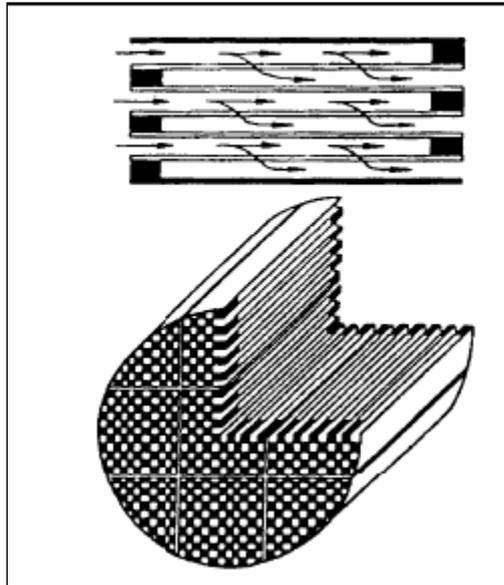
De acordo com a ilustração da Figura 2, segue a análise da formação de MP feita de baixo para cima. Na formação inicial, os hidrocarbonetos de

cadeias maiores presentes no combustível são degradados durante a combustão em cadeias carbônicas menores. Em seguida, são formados radicais de hidrocarbonetos para o crescimento de hidrocarbonetos insaturados, a qual forma anéis aromáticos quando eles contêm um número suficientemente grande de átomos de carbono.<sup>24</sup>

A formação de anéis aromáticos maiores ocorre principalmente através da presença de acetileno. Até essa etapa, todos estes processos ocorrem em escalas de comprimento molecular. O crescimento na terceira dimensão é proposto acontecer pela coagulação das estruturas aromáticas maiores formando partículas de MP primárias. Vale ressaltar que, o crescimento da superfície contribui para um importante papel na determinação da concentração de MP na deposição final, enquanto coagulação, pois pode ser redimensionado e determinar o tamanho final das partículas de MP. A formação de estrutura de agregados irregulares das partículas de fuligem é também atribuída à coagulação.<sup>25</sup>

### **1.5. Filtros e Catalisadores para materiais particulados de diesel**

A procura por filtros eficientes na captação e catalisadores que sejam ativos para a combustão de MP de diesel se intensificou a partir de 1990 e foi motivada, a princípio, por restrições ambientais.<sup>10</sup> O modelo mais popular de filtro com conversor catalítico para MP é o monólito com fluxo pela parede.<sup>26</sup> Esse filtro foi projetado para reter o máximo de MP, no qual a terminação de cada canal é fechada de forma alternada para forçar o gás a passar pelas paredes porosas, e assim tornar mais apropriada para maior captação do poluente, como mostra a ilustração da Figura 3. Em geral, estes monólitos são feitos por materiais cerâmicos especiais tais como cordierita e carbetto de silício.<sup>26</sup>

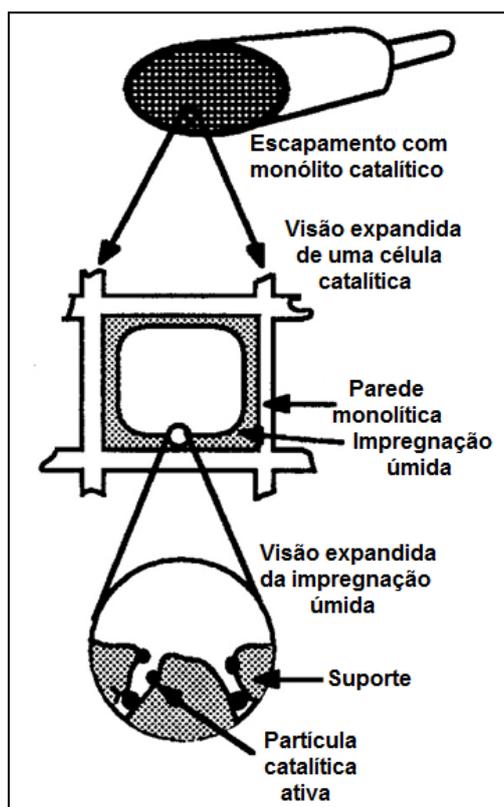


**Figura 3.** Esquema de um filtro a base de cerâmica para captação de MP do tipo monólito com fluxo pela parede (Figura obtida da referência 26).

Outra forma, também muito utilizada na captação e oxidação de MP, que se destaca em larga escala na indústria automobilística é o escapamento de exaustão de gases. Tal equipamento segue, munido de filtro de parede monolítica com material ativo sobre essa parede por impregnação úmida. Nesse aparato, o suporte de monólito é o componente do catalisador a qual é feito para suportar alto choque térmico, e assim, permitir que os gases do escapamento escoem em alta velocidade.

A Figura 4 ilustra um escapamento com corte transversal onde mostra, estrategicamente na figura ampliada, a fase ativa dos materiais catalíticos sobre as pequenas áreas geométricas externas desta estrutura em forma de colmeia. Porém, uma alta área é produzida pela primeira camada da cobertura, preparada pelo processo de impregnação úmida. A primeira camada, para aumentar a resistência à sinterização, é basicamente de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de alta porosidade, além de uma variedade de outros componentes menores. No processo de preparação, inicialmente o suporte de monólito é mergulhado em uma mistura de componentes ativos (e.g., sais de Pt, Pd, Rh). Em seguida é feita a secagem, a temperatura considerada branda (150 a 200 °C), logo depois a amostra passa por uma etapa de

calcinação (500 a 700 °C/4 h) para assim, finalmente, ser produzido o filtro catalítico.<sup>27</sup>



**Figura 4.** Corte transversal do filtro catalítico com visão expandida da parede que mostra a fase ativa por impregnação úmida [adaptada da referência 27].

A temperatura do gás de escape, muitas vezes, não atinge o nível de combustão do MP, ou se atinge, é por um curto período de tempo. Por conseguinte, devem ser instalados sistemas auxiliares e/ou catalisadores. O que faz dos filtros, um eficiente despoluidor é, na realidade, o revestimento catalítico que permite sua auto-regeneração. Porém, embora os filtros cerâmicos catalíticos exibam boa eficiência na captação de MP, as coberturas catalíticas desenvolvidas ainda não exibem eficiência de regeneração passiva satisfatória. Dessa forma, o poluente retido no filtro passa a ocasionar elevada perda de carga da corrente gasosa de exaustão. Portanto, uma cobertura catalítica suficientemente ativa e estável para esse fim ainda deve ser estabelecida.

Por esse motivo, a busca por materiais catalíticos mais eficientes para a combustão do MP tem gerado grande número de trabalhos científicos, desde a década de 1990 até os dias de hoje. As publicações desses trabalhos tiveram como objetivos a seleção de materiais com fases cataliticamente ativas na combustão de MP, assim como, materiais com boa resistência térmica e de regeneração passiva. Os trabalhos científicos basearam-se em produção de catalisadores mássicos e/ou suportado com diferentes métodos de preparação. Nesse seguimento, o foco inicial para tais materiais foi em metais e óxidos.

Dentre os pioneiros, nessa linha de pesquisa, se destacaram; Hoffmann e colaboradores, com uma publicação em 1990.<sup>28</sup> O grupo trabalhou inicialmente com os materiais catalíticos mássicos: Pt, Pd, óxidos de Cu, Mn, Co, Fe, Ni, V, Ca e Ce. Nesses casos, eles usaram filtros de fibras metálicas como suporte para ancorar os catalisadores por impregnação úmida. Na época, eles observaram que os materiais mais ativos foram os metais de Pt e Pd e os óxidos de Cu, enquanto que os óxidos de V, Co e Ce não mostraram atividades catalíticas.<sup>28</sup>

Ahlström e colaboradores,<sup>29</sup> também publicaram em 1990, materiais suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com função catalítica na oxidação de MP. Eles analisaram amostras de  $10\%M/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ( $M = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Pb}, \text{Ag}, \text{Mo}$  e  $\text{V}$ ) e de  $1\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , por impregnação úmida, nas condições reacionais de  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , com fluxo de ar  $1,5\text{ L min}^{-1}$ , com  $6\%\text{O}_2/7\%\text{H}_2\text{O}$  em equilíbrio com  $\text{N}_2$  gasoso, razão 10:1 (Catalisador:MP) em forte contato. Nas reações realizadas, o MP usado foi recolhido de motor a diesel. Dentre os resultados de análise de oxidação por temperatura programada (TPO), o  $\text{V}_2\text{O}_5$  apresentou melhor atividade, Ag, Pt e os óxidos de Cu, Mn e Cr, foram eficazes na oxidação de FOS (fração orgânica solúvel).

Em 1992, J. van Doorn e colaboradores publicaram um artigo em que eles fizeram um estudo do efeito catalítico de óxidos na combustão de MP de diesel.<sup>30</sup> Neste trabalho foram usados  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  como catalisadores mássicos, em que a razão 4:1 (Catalisador:MP) preparado em forte contato. Nas condições de  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e

fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup> da mistura gasosa especial de 15%O<sub>2</sub> em equilíbrio com N<sub>2</sub> e taxa de aquecimento de 0,8 °C min<sup>-1</sup>.

Os resultados de TG/DSC mostraram que nos casos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> eles não apresentaram efeito catalítico; TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> apresentaram atividades catalíticas com abaixamento de temperatura de 80 e 90 °C, respectivamente. Nos materiais que apresentaram melhores atividades, foi obtido a seguinte sequência de desempenho: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > CeO<sub>2</sub> > La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Para esses materiais vale ressaltar que, na presença de SO<sub>2</sub>, o CeO<sub>2</sub> apresentou forte inibição catalítica, enquanto que V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mantiveram suas altas atividades. No caso de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> seu desempenho diante do SO<sub>2</sub> já tinha sido observado por Fredrik Ahlström em 1990.<sup>31</sup>

Em meados da década de 1990, Mul e colaboradores estudaram o desempenho catalítico de Cu/K/Mo/Cl na oxidação de fuligem, usando como modelo de MP o Printex<sup>®</sup>-U (temperatura de oxidação de 602 °C, sem catalisador).<sup>32</sup> Foram preparados para estudos, catalisadores mássicos e suportados. No caso de catalisadores mássicos eles usaram: K<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, K<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, CuMoO<sub>4</sub>, Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, CuCl, K<sub>2</sub>CuCl<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>OCl<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O. Nos catalisadores suportados, por impregnação úmida, foram usados: Cu/K/Mo(Cl)/ZrO<sub>2</sub>. Nas condições reacionais, foram usado fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup> de ar sintético especial com 21% de O<sub>2</sub> em equilíbrio com nitrogênio, a taxa de aquecimento foi de 10 °C min<sup>-1</sup> e a razão 2:1 (Catalisador:MP) preparado em forte e/ou fraco contato. Os resultados de TG/DSC mostraram que os cloretos são mais ativos, cataliticamente, que os molibdatos em baixo contato. Segundos os autores, essa maior atividade dos cloretos pode ser, parcialmente explicada, pela maior mobilidade e volatilidade desses compostos.

No final dessa década, Querini e colaboradores estudaram a combustão de MP (modelo YPF, Argentina) catalisada por Co/K/MgO, enfatizando o efeito do potássio como promotor.<sup>33</sup> Os materiais foram preparados por impregnação úmida com: 12%Co/MgO e 12%Co/x%K/MgO (x = 1,5; 4,5; e 7,5% em massa) com diferentes temperaturas de calcinação (400, 500 e 700 °C). As condições reacionais foram: fluxo de 45 mL min<sup>-1</sup> de

ar contendo 6% de O<sub>2</sub> em equilíbrio com N<sub>2</sub>, taxa de aquecimento de 12 °C min<sup>-1</sup>, razão 20:1 (Catalisador:MP) em forte contato. Análise de TPO, mostrou que o catalisador mais ativo foi o 12%Co/4,5%K/MgO, calcinado a 400 °C. No caso descrito, o melhor efeito do promotor foi quando usaram 4,5% de K em massa. Os autores destacam que, essa quantidade de potássio teve um melhor efeito por apresentar a maior razão K/Mg. O catalisador com maior teor de potássio (7,5%) mantém a sua atividade quando ele é calcinado a 700 °C, que não é o caso do material que possuía o teor de potássio. Esse comportamento pode ser devido à formação de uma nova fase de K-Mg que impede a formação da solução sólida a nível superficial, preservando assim a capacidade de redox do cobalto. Os resultados deste trabalho confirmam que para estes catalisadores a atividade para a combustão de MP está diretamente relacionada com a redução do cobalto. A presença de KNO<sub>3</sub> residual poderia induzir uma melhor dispersão do precursor de Co na superfície do material catalítico. Muitos trabalhos, nessa linha de pesquisa, utilizaram potássio como promotor para melhorar a ação catalítica além de atuar como estabilizador e/ou melhoria na seletividade em reação de combustão de MP de diesel.<sup>34-39</sup>

### 1.6. Estudo do cério (Ce) elementar, CeO<sub>2</sub> e Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O cério elementar (Ce), está localizado na família dos lantanídeos da tabela periódica (Z=58). É um elemento com a configuração eletrônica, que pode ser descrita com a presença de um caroço (*core*) de xenônio [Xe], três elétrons da banda de condução [(6s5d)<sup>3</sup>] e um elétron localizado em [4f]. Assim, no estado fundamental, sua distribuição eletrônica é comumente descrita: [Xe] (6s5d)<sup>3</sup>4f<sup>1</sup>.

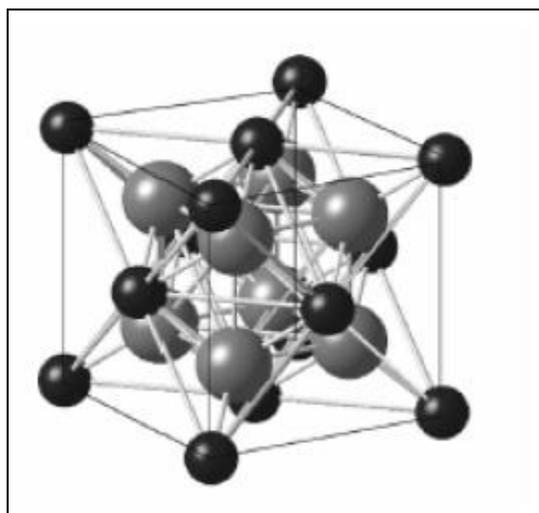
Os elétrons das camadas mais internas do Xe participam apenas em algumas medições espectroscópicas que envolvam fótons de alta energia. Os elétrons da banda de condução são aqueles que dão coesão ao metal e o elétron 4f pode ser considerado como o responsável pelas propriedades magnéticas do elemento. Esta configuração eletrônica é válida para qualquer terra rara desde Ce até Lu, com variação apenas no número de elétrons 4f<sup>n</sup> onde (1 ≤ n ≤ 14). Devido essa configuração eletrônica, o Ce apresenta

caráter iônico sendo bastante eletropositivo, por causa do baixo potencial de ionização, nesse caso, para a remoção dos três elétrons ligados mais fracamente.

Na tabela periódica o cério está localizado como o segundo membro da série dos lantanídeos, sendo o elemento mais reativo dessa série. Para todos os lantanídeos, o estado mais estável é o trivalente e, especificamente, no caso do Ce, temos o  $\text{Ce}^{3+}$  com a configuração  $[\text{Xe}]4f^1$ . Porém, o estado tetravalente  $\text{Ce}^{+4}$  com sua configuração  $[\text{Xe}]4f^0$  é também razoavelmente estável, devido ao efeito do aumento relativo da estabilidade das camadas vazias  $4f^0$ , meio cheias  $4f^7$  e totalmente cheias  $4f^{14}$ . O óxido de cério mais estável é o dióxido de cério,  $\text{CeO}_2$ , também chamado céria ou óxido de cério.  $\text{CeO}_2$  é estável até mesmo em forma subestequiométrica, ou seja, deficiente em oxigênio  $\text{CeO}_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ).<sup>40,41</sup>

Filmes finos de  $\text{CeO}_2$  exibem propriedades físicas peculiares tais como: constante de rede ( $a = 0,541$  nm) similar a do Si, alto índice de refração, transparência na região do visível e alta constante dielétrica. Por isto, filmes de  $\text{CeO}_2$  são apropriados para aplicação em óptica, eletro-óptica, microeletrônica e dispositivos optoeletrônicos. Sua propriedade óptica tem levado a extensos estudos das características eletrônicas de filmes finos e/ou nanoestruturados.<sup>41</sup>

$\text{CeO}_2$  possui a estrutura do tipo fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), grupo espacial  $\text{Fm}3m$ , com 4 átomos de cérios e 8 de oxigênios por célula unitária, nesse caso, em cada célula possui 4 unidades-fórmula de  $\text{CeO}_2$  ( $Z = 4$ ). Os átomos de cério estão localizados nos vértices ( $8 \times 1/8$ ) e nas faces ( $6 \times 1/2$ ) de um cubo, com todos os oxigênios (8) no seu interior, de tal modo que o número de coordenação seja oito como mostra a Figura 5.<sup>42</sup>

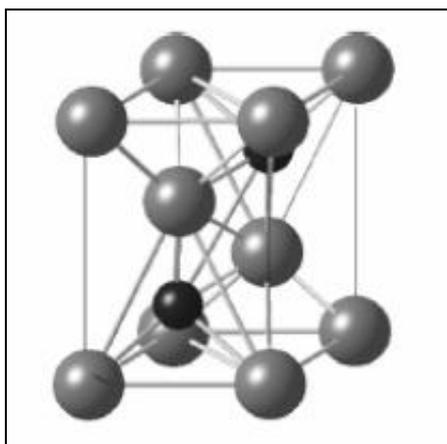


**Figura 5.** Representação estrutural cristalina da rede tipo fluorita cúbica ( $Fm\bar{3}m$ ) de  $CeO_2$ , em que Ce e O estão mostrados como esferas pretas e cinzas respectivamente. [Adquirida da referência 42].

Ambos os óxidos de Cério apresentam características de compostos refratários, os quais são opticamente transparentes na região do espectro visível e altamente absorventes na região do ultravioleta. Nos óxidos de cério, a presença de  $Ce^{3+}$  está atribuída a concentração de vacância de “O” no cristalito, onde o mecanismo de transição de  $CeO_2$  para  $Ce_2O_3$  está ligado à geração dessas vacâncias em sua estrutura cristalina.

Skorodumova et al.,<sup>42</sup> em experimentos realizados para verificar as propriedades magnéticas do  $Ce_2O_3$  concluíram que, este óxido é antiferromagnético com uma temperatura Neél de aproximadamente 9 K.

O sesquióxido de Ce,  $Ce_2O_3$ , possui uma estrutura cristalina de rede hexagonal, grupo espacial ( $P\bar{3}m1$ ), com dois átomos de cério e três de oxigênio por célula unitária, como mostra a Figura 6.



**Figura 6.** Representação da estrutura cristalina da rede hexagonal ( $P\bar{3}m1$ ) de  $Ce_2O_3$ , em que Ce e O estão mostrados como esferas pretas e cinzas respectivamente. [Adquirida da referência 42].

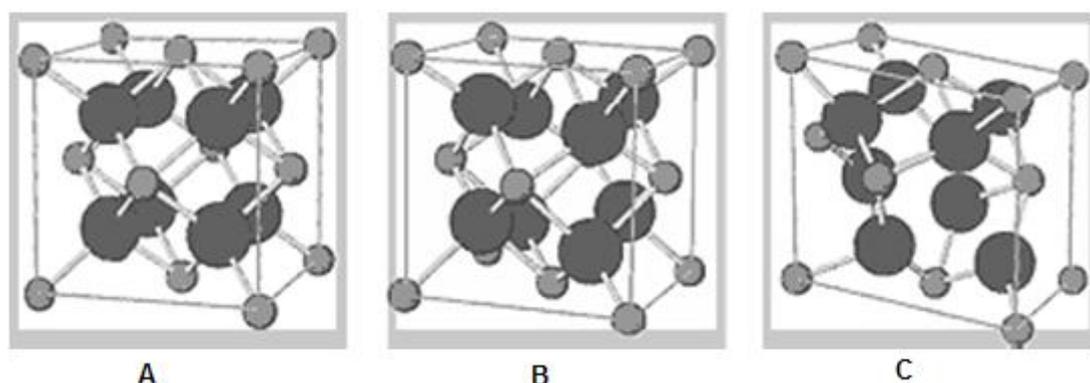
Atualmente, a céria é largamente aplicada em catalisadores de exaustão automotiva. O  $CeO_2$  tem a propriedade de absorver e liberar oxigênio sob condições reversíveis de oxidação e redução, popularmente chamado de propriedade redox. A causa deste efeito é uma transformação contínua e reversível entre o sesquióxido ( $Ce_2O_3$ ) e o dióxido ( $CeO_2$ ), considerando um pobre e outro rico em oxigênio, dependendo da concentração externa do gás.<sup>43</sup>

O  $CeO_2$  é também visto como um forte candidato para substituir dióxido de silício em futuras aplicações eletrônica como barreira isolante e antidifusional. Porém, não há um conhecimento inequívoco com relação à ocupação ou não do orbital 4f para a formação do  $CeO_2$  no que se refere à formação de vacâncias de oxigênio.<sup>43</sup>

### **1.7. Estudo do zircônio (Zr) elementar e das formas polimórficas do $ZrO_2$**

O zircônio elementar (Zr) pertence ao grupo 4, antigo 4B ( $Z=40$ ) da classificação periódica dos elementos. O dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) ou zircônia exibe três principais formas polimórficas bem definidas: monoclinica, tetragonal e cúbica. Considerando uma zircônia parcialmente estabilizada em fase cúbica (grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ ), fase tetragonal (grupo espacial  $P4_2/nmc$ )

e na fase monoclinica (grupo espacial  $P2_1/C$ ) os átomos de zircônio estão localizados nos vértices ( $8 \times 1/8$ ) e nas faces ( $6 \times 1/2$ ) da célula unitária, com todos os oxigênios (8) em seu interior. Dessa forma, cada célula é constituída por 4 átomos de zircônio e 8 de oxigênio, totalizando assim, 4 unidades-fórmula de  $ZrO_2$  para cada célula ( $Z = 4$ ). Assim, dependendo do tipo de empacotamento, pode apresentar número de coordenação que varia de 8 a 12, como mostra a Figura 7. Tais formas (cúbica, tetragonal e monoclinica) são as mais comuns, porém, sob alta pressão possui a forma ortorrômbica. A forma monoclinica é estável até  $1170\text{ }^\circ\text{C}$ , estágio de temperatura que se transforma em tetragonal, forma que mantém estável até  $2370\text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura de transição para a forma cúbica que permanece até a temperatura de fusão, aproximadamente  $2680\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>44</sup>



**Figura 7.** Formas polimórficas da zircônia: cúbica (A), tetragonal (B) e monoclinica (C).<sup>44</sup>

Em estudos desse material observaram algumas peculiaridades na transformação de sua forma tetragonal para monoclinica. Essa transformação ocorre com o resfriamento do material e é de grande importância, pois esta transformação está associada a uma expansão volumétrica de 3 a 5%, a qual é suficiente para exceder a resistência do material e resultar na fratura do mesmo. Em consequência, a fabricação de componentes de zircônia pura não é possível pela falha espontânea após o resfriamento. No entanto, a adição de óxidos estabilizadores, como por exemplo:  $MgO$ ,  $CaO$  e  $Y_2O_3$  permitem manter a forma tetragonal ou cúbica na temperatura ambiente.

Essa estabilidade ocorre porque tais átomos apresentam tamanhos similares.<sup>45,46</sup>

A transformação de fases da zircônia tetragonal em monoclinica é um fenômeno influenciado pela temperatura, vapor, tamanho de grão, micro e macro trincas no material, e também pela concentração do óxido estabilizador. O tamanho médio de grão crítico para a zircônia parcialmente estabilizada com ítria se manter na forma tetragonal, na temperatura ambiente, é de 0,2 a 1,0  $\mu\text{m}$  para composições variando de 2 a 3% em mol de ítria; abaixo de 0,2  $\mu\text{m}$  a transformação para a fase monoclinica não é possível.<sup>47,48</sup>

### 1.8. Estudo de óxidos mistos de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$

Para a solução dos poluentes provocados por veículos automotivos do ciclo diesel a sociedade espera resultados eficazes advindos de pesquisas científicas. Atualmente, catalisadores à base de céria têm sido extensivamente estudados nessa linha de pesquisa.<sup>49,50</sup> Óxidos mistos a base de céria e zircônia ( $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ), preparados em diferentes proporções estequiométricas têm sido alvo de interesse de pesquisas, na linha de exaustão para combater poluentes ambientais.<sup>4,51</sup> As diferentes proporções Ce:Zr, resultam em espécies com variadas propriedades físico-químicas desses materiais quando comparadas com céria ( $\text{CeO}_2$ ) ou zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) puras.<sup>51</sup>

Comportamento redox, estabilidade térmica e desempenho de óxidos mistos  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  estão fortemente relacionado com a sua estrutura cristalina. R. O. Fuentes e colaboradores<sup>52</sup> estudaram as estruturas, em nanotubos, dos óxidos misto  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  preparado a partir de direcionadores (*templates*), usando membrana de policarbonato. Eles observaram que propriedades estruturais dos óxidos mistos em 50, 70 e 90% em mol de  $\text{CeO}_2$  exibiram as fases tetragonal (grupo espacial  $\text{P4}_2/\text{nmc}$ ), uma mistura de fases tetragonal e cúbica (grupo espacial  $\text{P4}_2/\text{nmc}$  e  $\text{Fm}3\text{m}$ ) e fase cúbica (grupo espacial  $\text{Fm}3\text{m}$ ), respectivamente. A solução sólida formada com 90% em mol de  $\text{CeO}_2$  exibiu maior área superficial ( $101,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), e por apresentar

estruturas nanotubular conferiu vantagens adicionais, como alta estabilidade térmica, química e estrutural.

Em 1999 foi relatado por S. Rossignol e colaboradores que céria pode estabilizar zircônia em fase cúbica ou tetragonal.<sup>53</sup> Os mesmos autores confirmaram que  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , preparados por sol-gel, apresentaram uma estrutura tetragonal para  $0 \leq x \leq 0,16$ , enquanto que  $0,16 \leq x \leq 1,0$  apresentaram estruturas cúbica e tetragonal no *bulk* do material. Dispositivos catalíticos a base de Ce-Zr em combustão de MP pode ser recomendado não apenas pela sua performance catalítica, mas também pela estabilidade térmica, mecânica e estrutural desse material.

Propriedades como alta estabilidade térmica, capacidade de regeneração, capacidade de armazenar oxigênio, fluidez e mobilidade de oxigênio na rede modificada, são fundamentais para que materiais mistos a base metálicas de cério e zircônio tornem-se altamente promissores no desempenho catalítico em combustão de MP liberada nos escapamentos de motores a diesel. Uma série de publicações mostram que, óxidos mistos à base de Ce-Zr melhoram o desempenho no armazenamento de oxigênio e em reações de oxidações quando comparada com  $CeO_2$ .<sup>54-58</sup> A maioria desses artigos focaliza o problema da poluição ambiental, com o objetivo de amenizar o excesso dessa poluição, causada pelos veículos automotivos e termoelétricos.<sup>58</sup>

Estudos têm apresentado diferentes resultados conforme as variações nas técnicas de preparação, ou seja, as propriedades desses óxidos mistos bimetálicos (Ce-Zr) estão relacionadas com a metodologia de preparação, precursor e agente direcionador utilizado, além da relação temperatura/tempo de calcinação. Neste seguimento, podem-se esperar diferentes resultados na caracterização desses materiais e diferentes resultados quando utilizados como catalisadores e/ou suportes de agentes ativos. M. Boaro e colaboradores comprovaram que na síntese dos óxidos mistos à base de Zr-Ce são afetadas, intrinsecamente, as características estruturais desses materiais como: área superficial, volume e tamanho de poros.<sup>59</sup> Consequentemente, isso altera o desempenho destes materiais no uso em

reações oxi-redutoras que podem ocorrer na superfície e/ou no interior (*bulk*) destes materiais.

A literatura tem apresentado diversos estudos de catalisadores em combustão de MP de diesel. Por outro lado, para simplificar o sistema reacional e obter resultados reprodutíveis em nível de laboratório, é razoável se empregar um modelo sintético de MP. Um tipo de material particulado, muito utilizado como modelo é o Printex<sup>®</sup>-U da Evonik (antiga Degussa), o qual é formado basicamente por um agregado carbônico com propriedades reprodutíveis. Este modelo de MP sintético tem mostrado resultados similares e bastante regulares para simulações em reações de combustão, quando aplicado o método de oxidação por temperatura programada (TPO).<sup>18</sup> Para melhor especificar este material sintético, a Tabela 3 menciona a composição média desse MP. Entretanto, a composição elementar das fuligens não sintéticas pode sofrer grandes variações, dependendo principalmente da qualidade do diesel, desempenho, projeto (*designer*) e tipo ou modelo de motor utilizado.

Tabela 3. Composição química média do modelo sintético de fuligem de diesel (Printex<sup>®</sup>-U).<sup>60</sup>

Fração de hidrocarbonetos adsorvidos	5,0%
Resíduo	< 0,1%
Área superficial específica - BET	95 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Análise de CHNS	92,2% C
	0,6% H
	0,2% N
	0,4% S

## 1.9. Ácido 12-tungstofosfórico: $H_3[PW_{12}O_{40}]$

Segundo a nomenclatura IUPAC, O ácido 12-tungstofosfórico apresenta a fórmula molecular  $H_3[PW_{12}O_{40}]$ .<sup>61</sup> Pode ser tratado como um complexo inorgânico, membro da família dos polioxometalatos (POMs), que apresenta uma estrutura de Keggin ( $PW_{12}O_{40}$ )<sup>3-</sup> formada por um heteroátomo de fósforo (P), 12 poliátomos de tungtênio (W) e 40 oxigênios. O ácido 12-tungstofosfórico é o composto mais estudado dentre os heteropoliácidos. Tal composto apresenta propriedades químicas de um ácido forte, com característica exclusiva de sítios de Brønsted, muito utilizado como catalisador ácido, seja na forma suportada ou protônica. A forma suportada é mais atrativa, por manter suas características catalíticas fundamentais e ainda poder atuar como catalisador heterogêneo para reações em meios polares, além de serem obtidos com um menor custo de produção.<sup>62,63</sup>

### 1.9.1. Polioxometalatos: origem e contexto histórico

Os POMs são compostos de grande representatividade obtidos a partir da condensação de oxoânions, como fórmula geral:  $(M_mO_y)^{p-}$  (Isopoliânions) ou  $[X_xM_mO_y]^{q-}$  (Heteropoliânions), onde os índices ( $x$  e  $m$ ) sempre devem ser:  $m \leq x$ . O elemento  $M$  representa o poliátomo, de modo geral,  $M = Mo, W, V, Nb, Ta$  ou misturas desses elementos nos mais altos estados de oxidação ( $d^0, d^1$ ) e  $X$  representa o heteroátomo do composto, variáveis que pode ser um elemento qualquer dos grupos 1 ao 17 da tabela periódica.<sup>64-66</sup>

Estruturalmente, os POMs podem ser representados como agregados obtidos a partir da condensação de poliedros metal-oxigênio ( $MO_y$ ) de geometria octaédrica (mais comum), bipirâmide pentagonal ou pirâmide quadrangular, em que a espécie química metálica  $M$  está deslocada da posição central do poliedro em direção aos oxigênios não compartilhados, devido a formação de ligações  $\pi$ , M-O.<sup>64,67-69</sup>

A primeira síntese de um POM foi obtida por Jöns Jakob Berzelius em 1826. Essa síntese foi efetuada a partir de uma reação entre molibdato de amônio  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  e ácido fosfórico  $(H_3PO_4)$  tendo como produto um precipitado cristalino amarelo denominado 12-molibdofosfato de amônio

$(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ . Representado na forma de íon  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , este foi o primeiro exemplo de heteropoliânion. A partir desta primeira síntese houve uma grande corrida no campo da pesquisa para a síntese de diversos polioxometalatos, principalmente, polioxomolibdatos ( $M = \text{Mo}$ ) e polioxotungstos ( $M = \text{W}$ ).<sup>64</sup> Com isso, em 1910 já havia sido reportado cerca de 60 diferentes tipos de heteropoliânions, possibilitando a produção de 100 tipos de heteropolissais.

Em 1893, Werner fez os primeiros estudos para entender a formação e estabilidades dos heteropoliânions, baseados na teoria de coordenação. Mais tarde, surgiu a contribuição fundamental da teoria de Miolati-Rosenheim, onde os heteropoliânions eram compostos por heteroátomos hexacoordenados com  $\text{MO}_4^{2-}$  ou  $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$  atuando como grupos ligantes ou pontes.<sup>70</sup> As fórmulas de 12-heteropoliácido e ácido metatungstico foram descritas como  $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6].x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6].x\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_{10}[\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6].x\text{H}_2\text{O}$ , em que o átomo central, ou o  $\text{H}_2$  no caso do ácido metatungstico, seriam hexacoordenados, possibilitando a generalização para muitos outros casos de complexos inorgânicos.<sup>71</sup>

Em 1929, Linnus Pauling apresentou um trabalho teórico sobre as propriedades dos heteropoli compostos. Ele sugeriu que três octaedros do tipo  $\text{MO}_6$  eram compartilhados pelas arestas formando uma tríade  $\text{M}_3\text{O}_{13}^{8-}$  e o heteroátomo estaria ligado a quatro tríades, coordenado tetraedricamente por quatro oxigênios. Por exemplo, no  $\text{PO}_4^{3-}$ , cada um dos quatro átomos de oxigênio seria substituído por um grupo das tríades, e cada uma destas compartilharia os três outros átomos de oxigênio com as outras tríades vizinhas.<sup>71</sup>

Em 1933 Keggin obteve definitivamente o padrão estrutural por difração de raios X do ácido 12-tungstofosfórico, confirmando as principais sugestões feitas por Pauling. Os octaedros de  $\text{WO}_6$  são compartilhados pelas arestas formando os grupos  $\text{W}_3\text{O}_{13}^{8-}$  que, por sua vez, estão localizados nos vértices do átomo de fósforo tetraedricamente coordenado. Em outras determinações de amostras similares, incluindo o ácido metatungstico, foi encontrada a mesma estrutura dos átomos de tungstênio.<sup>72</sup>

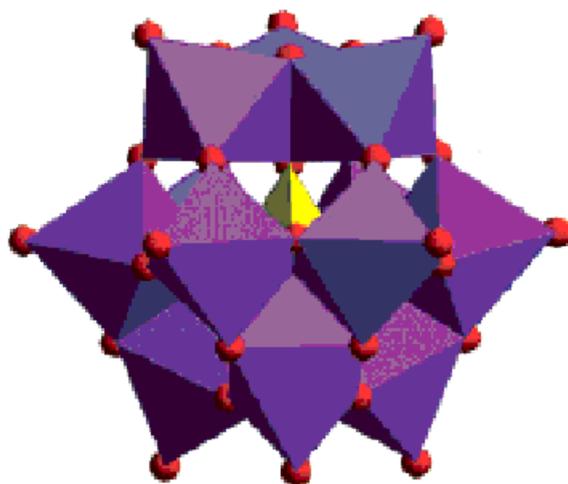
Outras estruturas também foram propostas posteriormente. Em 1948 Evans apresentou a estrutura  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ , denominada de estrutura de Anderson, por este ter sugerido dois anos antes. Em 1950 Lindqvist publicou a estrutura isopoliônica do  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ .

Existem várias estruturas de polioxometalatos com diferentes fórmulas. Alguns exemplos incluem as estruturas de Keggin, Dawson, Waugh e Anderson. Os heteropoli compostos podem ser classificados de acordo com a razão entre o número de heteroátomos e de poliátomos. Algumas estruturas típicas estão listadas na Tabela 4.

**Tabela 4.** Principais estruturas de polioxometalatos.<sup>64</sup>

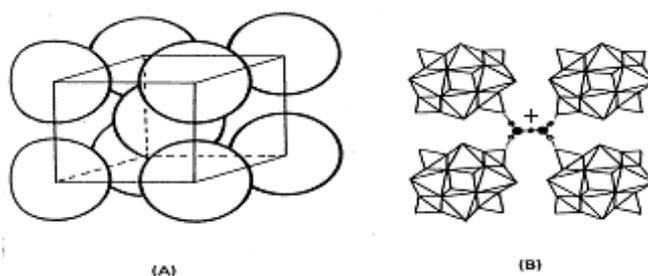
Razão X:M	Estrutura	Heteroátomo (X)	Poliátomo (M)	Fórmula
1:12	Keggin	P(V), As(V), Si(IV), Ge(IV)	Mo, W	$[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$
2:18	Dawson	P(V), As(V)	Mo, W	$[\text{X}_2^{5+}\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$
1:9	Waugh	Mn(IV), Ni(V)	Mo	$[\text{X}^{4+}\text{M}_9\text{O}_{32}]^{6-}$
1:6	Anderson	Te(IV), I(VII)	Mo, W	$[\text{X}^{n+}\text{M}_6\text{O}_{24}]^{(12-n)-}$

Dentre os diversos POMs, os com estrutura de Keggin são os mais estáveis e por isso os mais estudados e usados como catalisadores. O POM de Keggin apresenta estrutura completa e pode ser descrita por partes, como: primária, secundária e terciária. A estrutura primária, ilustrada na Figura 8, consiste no poliânion, a qual é baseada em um heteroátomo tetraédrico. A simetria global é tetraédrica ( $T_d$ ), formada pelo tetraedro central  $\text{XO}_4$  rodeado por 12 octaedros  $\text{MO}_6$ . Os doze octaedros são divididos em quatro grupos  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  (tríade), os quais apresentam os três octaedros  $\text{MO}_6$  ligados através de arestas. Cada tríade  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  se liga através do compartilhamento de vértices, tendo um vértice comum com o heteroátomo central.<sup>73-75</sup>



**Figura 8.** Estrutura primária (Keggin). [Adquirida da referência 73].

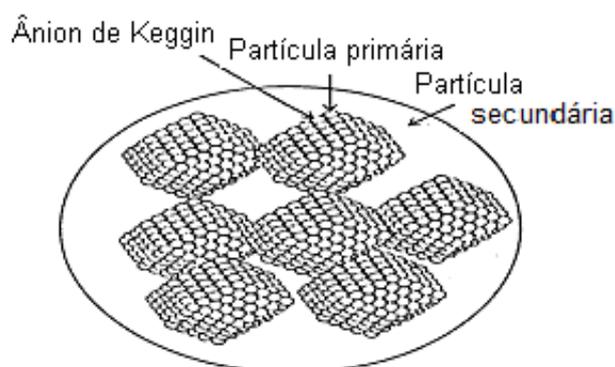
A estrutura secundária consiste em uma estrutura tridimensional a qual engloba os poliânions, os cátions, água de cristalização e outras moléculas. Tal estrutura pode ser classificada de acordo com o grau de hidratação do composto. A sua rede cristalina é formada pelo empacotamento do poliânion numa estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), Figura 9 A. Na estrutura, o próton apresenta-se coordenado a duas moléculas de água (Figura 9 B), formando a espécie  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , ligada a quatro ânions vizinhos por ligações de hidrogênio aos oxigênios terminais dos ânions.<sup>73</sup>



**Figura 9.** Estrutura secundária (A) ccc; (B)  $\text{H}_3\text{PW}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .<sup>73</sup>

A estrutura terciária é representada como parte elementar o tamanho das partículas, ilustrada na Figura 10. Sua estrutura completa consiste em partículas iônicas que definem o diâmetro e distribuição dos poros, originando assim a área superficial da estrutura. Os POMs com essa estrutura podem

ser classificados em dois grupos: (Grupo A) o de menor área superficial ( $1\text{--}15\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), formados por íons metálicos pequenos (e.g.,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) e (Grupo B) o de maior área superficial ( $50\text{--}200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), nesse caso, compostos formados por cátions grandes (e.g.,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ).<sup>73</sup>



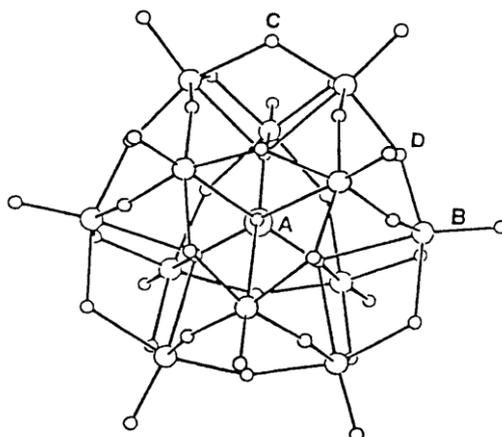
**Figura 10.** Estrutura terciária de um heteropoliácido.<sup>73</sup>

## 1.10. Caracterização estrutural dos heteropoliácidos

### 1.10.1. Características e estrutura protônica

O ânion de Keggin apresenta bandas características bastante intensas na região entre  $500$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  no infravermelho (FTIR). Estas bandas estão associadas à existência de quatro tipos de átomos de oxigênio na estrutura: quatro átomos de oxigênio comuns ao tetraedro central  $\text{MO}_4$  e aos três octaedros de um mesmo grupo  $\text{W}_3\text{O}_{13}$ ; doze átomos de oxigênio ( $\text{O}_D$ ) ligados em pontes M-O-M entre duas unidades  $\text{W}_3\text{O}_{13}$  diferentes; doze átomos de oxigênio ( $\text{O}_C$ ) ligados em pontes M-O-M de um mesmo grupo  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ ; e doze átomos de oxigênio ( $\text{O}_B$ ) com ligações duplas  $\text{M}=\text{O}$  terminais. A posição de cada um destes átomos de oxigênio na estrutura de Keggin está ilustrada na Figura 11.

Para o ácido 12-tungstofosfórico as bandas observadas nos espectros de FTIR são:  $\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$  em  $1080\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{as}}(\text{W}=\text{O}_B)$  em  $983\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_C\text{-W})$  em  $797\text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_D\text{-W})$  em  $898\text{ cm}^{-1}$ .<sup>76</sup>



**Figura 11.** Ânion de Keggin mostrando os quatros (4) tipos de ligações dos oxigênios. (A) P-O, (B) W=O, (C) W-O<sub>C</sub>-W) e (D) W-O<sub>D</sub>-O.<sup>64</sup>

Estudos comprovam que HPAs com estrutura de Keggin apresentam sítios com caráter ácido forte de Brönsted.<sup>72</sup> Na estrutura sólida de HPAs foram encontrados dois tipos de prótons, dependendo do grau de hidratação: prótons hidratados,  $[H(H_2O)_n]^+$  no qual apresenta alta mobilidade e os não hidratados  $[H^+]$  que apresentam baixa mobilidade. Tais prótons estão localizados nos oxigênios periféricos do poliânion. Cada ânion de Keggin, e.g., ácido 12-tungstofosfórico, tem dois tipos de átomos de oxigênios externo com potencial centro de protonação (vide Figura 11); (i) oxigênios terminais, M=O; e (ii) oxigênios em ponte, M-O-M.<sup>72</sup>

No caso específico do  $H_3[PW_{12}O_{40}]$ , estudos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) mostraram que o deslocamento químico ( $\delta$ ) no espectro de RMN em estado sólido com rotação no ângulo mágico (MAS-RMN) de  $^{31}P$  fornece informações importantes como grau de hidratação, distorção e até decomposição na sua estrutura primária, seja na forma protônica ou suportada. O deslocamento químico isotrópico no espectro de MAS-RMN de  $^{31}P$  é fortemente dependente do grau de hidratação no  $H_3[PW_{12}O_{40}].nH_2O$ , o qual pode variar de -15,5 ppm para  $n = 6$ , até -11,0 ppm para  $n = 0$ . Esta diferença se deve ao fato de que, no sólido hidratado o próton solvatado pela água,  $H(H_2O)_2^+$ , está conectado ao heteropoliânion por ligações de hidrogênio com os oxigênios terminais e, no  $H_3[PW_{12}O_{40}]$  anidro,

os prótons estão diretamente ligados aos átomos de oxigênio terminais do poliânion.

Klemperer et al.<sup>77,78</sup> apresentaram cálculos baseados em RMN de  $^{17}\text{O}$  com indicativos de que, em poliânions livres em solução, os átomos de oxigênio localizados em pontes estão protonados e com caráter mais básico em relação aos oxigênios terminais. Em HPAs sólidos, os prótons, hidratados ou não, pertencem à estrutura cristalina, no qual se ligam a heteropoliânions vizinhos. Com isso, a localização dos prótons é determinada não apenas pela basicidade dos oxigênios externos, mas também pela energia do retículo cristalino. Portanto, nesses materiais cristalinos, os oxigênios terminais mais acessíveis estão protonados.

A estrutura e a localização dos sítios ácidos dos HPAs representam um papel importante, pois muitas das caracterizações de um catalisador dependem do mapeamento destas propriedades. Estudos de difração de raios X se destacaram como uma ferramenta de grande importância na obtenção de informações da estrutura cristalina nesse tipo materiais sólido.<sup>79</sup> No caso desses materiais suportados, o tamanho dos cristalitos indica a dispersão e a interação do material com o suporte. No  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ , o padrão de DRX característico de sua estrutura e a intensidade dos principais picos característicos está centrado em  $2\theta = 10,3; 25,3$  e  $34,6^\circ$ .<sup>79</sup>

### **1.11. Propriedades catalíticas dos heteropoliácidos**

Os HPAs têm sido amplamente utilizados em uma grande variedade de reações por possuírem propriedades catalíticas ácidas e de oxi-redução. Os HPAs mais importantes em catálise são os de Keggin, sendo o ácido 12-tungstofosfórico ( $\text{H}_3\text{PW}$ ) o mais utilizado, por apresentar alta acidez, melhor estabilidade térmica e baixo potencial oxidativo, se comparado com os análogos de molibdênio. Em adição, HPAs são ácidos de Brønsted fortes e sua acidez é maior do que a de sólidos ácidos tradicionais como muitas zeólitas, incluindo ZSM-5 e muitos óxidos mistos. Além disso, eles são considerados superácidos por muitos pesquisadores.<sup>73,80-82</sup> Existem vários

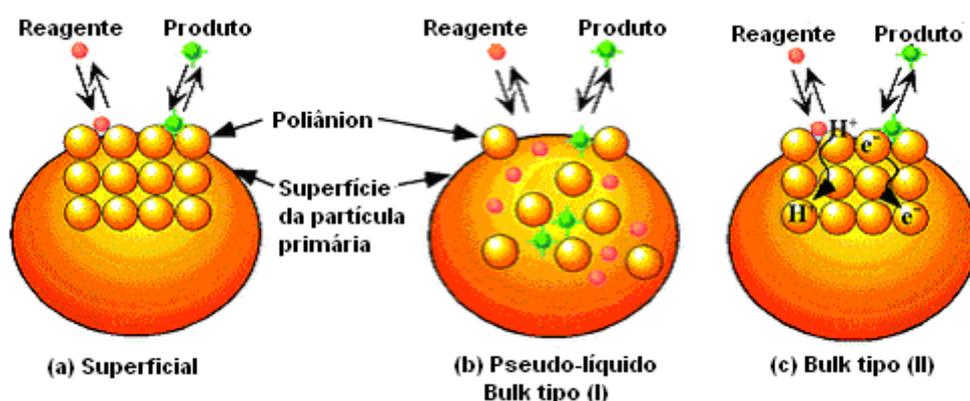
tipos de reações catalíticas e registros de processos catalíticos em fase sólido-líquido envolvendo HPAs.

### 1.11.1. Catálise de superfície

Catálise de superfície é aquela que ocorre apenas na superfície externa do catalisador. Esse tipo de catálise tem sido muito utilizado em alquilação de aromáticos, por exemplo. A taxa de reação é proporcional à área superficial do catalisador, como está ilustrado na Figura 12 (a).

### 1.11.2. Catálise de volume (*bulk*) tipo I

A catálise de *bulk* tipo I, chamada pseudolíquida, mostrada na Figura 12 (b), envolve também um sistema heterogêneo em fase gasosa ou líquida. Nesse processo, ocorre a difusão das moléculas reagentes para o interior do retículo cristalino, ou seja, entre os poliânions. Há substituição das moléculas de água de cristalização ou expansão da estrutura secundária, onde acontece a reação. Nesse tipo de processo, o H<sub>3</sub>PW tem apresentado alta atividade catalítica tanto na forma protônica como na forma de sais ácidos derivados de metais alcalinos, alcalinos terrosos e amônio. Vale ressaltar que a taxa de reação é proporcional ao volume do catalisador.<sup>62</sup>



**Figura 12.** Os três tipos de reações de HPAs como catalisador em sistemas de reações na fase líquida ou gasosa, adaptada da referência.<sup>62</sup>

### 1.11.3. Catálise de volume (*bulk*) tipo II

A Figura 12 (c) mostra a catálise de *bulk* tipo II, a qual é um processo onde a reação principal ocorre na superfície do catalisador, mas todo o interior do sólido participa, ocorrendo uma migração tanto de prótons como de elétrons dentro do retículo cristalino.<sup>62</sup> Um exemplo típico é a reação de desidrogenação oxidativa e a oxidação do hidrogênio que ocorre a altas temperaturas. A taxa de reação também pode ser proporcional ao volume do catalisador, quando se considera uma reação ideal.

## 1.12. Aplicações dos heteropoliácidos

Os heteropoliácidos, por se apresentarem como sistemas multifuncionais com propriedades de alta acidez e caráter oxi-redutor, mostram alta atividade catalítica e seletividade e, portanto, são muito utilizadas como catalisadores em reações orgânicas em química fina ou mesmo em escala industrial. Na Tabela 5 estão classificadas algumas reações usando heteropoliácidos homogêneos e/ou heterogêneos, suportados e/ou não suportados e usualmente em fase gasosa.<sup>83-86</sup>

**Tabela 5.** Exemplos de reações orgânicas catalisadas por heteropoliácidos.<sup>84</sup>

Reação	Substrato
Isomerização	1-buteno, <i>m</i> -xileno, <i>p</i> -xileno
Hidratação	Propeno, isobuteno, cicloexeno
Desidratação	2-propanol, cicloexanol, butanol
Formação de éter	Metanol + isobuteno, epóxi + álcool
Esterificação	Ácido carboxílico + álcool (alquenos)
Decomposição	Ácido carboxílico, éster, éter
Fridel-Crafts	Alquilação, acilação
Polimerização	Tetraidrofurano

## 1.13. Heteropoliácidos suportados

HPAs podem ser usados diretamente ou na forma suportada, sendo esta forma preferível por aumentar sua área superficial e dar melhor acessibilidade para o reagente aos sítios ativos.<sup>87</sup> A pequena área superficial

dos HPAs de Keggin ( $1-10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) limita suas aplicações em reações de fase gás-sólido, principalmente envolvendo substratos não polares.<sup>88,89</sup> Essa desvantagem pode ser superada por meio da dispersão dos HPAs em um suporte com alta área superficial.

A atividade catalítica do  $\text{H}_3\text{PW}$  suportado depende, principalmente, da quantidade utilizada, das condições de pré-tratamento e do tipo de suporte. Suportes ácidos ou neutros como  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>90</sup>  $\text{SiO}_2$ , MCM-41, carbono ativado, resina ácida de troca iônica e  $\text{TiO}_2$  são bastante utilizados.<sup>91-96</sup> Por outro lado, suportes com propriedades básicas, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ , tendem a decompor os HPAs, o que pode ser evitado utilizando condições adequadas de preparação.<sup>97</sup>

Óxidos mistos bimetálicos a base de Ce-Zr, são importantes materiais catalíticos usados na sua fórmula mássica ou como suporte para ancorar princípios ativos como HPAs. As soluções sólidas  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  são singulares em termos de propriedades oxi-redutoras na superfície e no *bulk*, assim como propriedades ácidas, o que faz desse material um suporte promissor para HPAs.<sup>98</sup>

## 1.14. Objetivos

Desenvolver uma metodologia de preparação, a partir de sais precursores em sistema aquoso, para sistematicamente obter catalisadores mássicos a base metálicas Ce-Zr do tipo  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0 \leq x \leq 1,0$ ). Investigar tais catalisadores por meio de ensaios reacionais em combustão de materiais particulares de diesel (MP) por meio de análise termogravimétrica (TGA) usando como modelo de MP o Printex®-U. Realizar um estudo comparativo do desempenho de combustão catalítica dentre os óxidos  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0 \leq x \leq 1,0$ ), fazer o estudo de reutilização, de estabilidade térmica, de cinética e propor o mecanismo das reações para o óxido mais ativo. Contribuir criticamente para o aprimoramento dos conhecimentos a respeito da utilização de materiais catalíticos para dispositivos de eliminação de particulados de diesel. Utilizar estes óxidos mistos bimetálicos a base de Ce-Zr como suporte para ancorar o ácido 12-tungstofosfórico via impregnação aquosa. Estudar a dispersão desse ácido no suporte, os tipos de interações dos íons de Keggin nos materiais  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  e propor a natureza dos diferentes sítios ativos. Testar as atividades catalíticas desses materiais em reações de esterificação de ácido oléico com etanol em diferentes condições reacionais. Determinar a atividade por meio de medidas de TOF, a melhor proporção, em massa, de ácido em relação ao suporte. Efetuar a reutilização dos catalisadores e em seguida estudar as possíveis desativações do  $H_3PW$  no decorrer do processo de esterificação.

***Metodologia Experimental***

## 2. Metodologia Experimental

Nesta seção serão descritos, os materiais, reagentes, os métodos de preparação dos catalisadores, as descrições dos instrumentos utilizados nas caracterizações e técnicas de reações para os respectivos catalisadores.

### 2.1. Principais reagentes

- Cloreto de cério heptahidratado ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) pureza  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich;
- Cloreto de zirconila octahidratado ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) pureza  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich;
- Printex®-U, Evonik (antiga Degussa);
- Etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (99,8%, Vetec), secado em peneira molecular 4A por 24 h, Sigma-Aldrich;
- Ácido clorídrico concentrado, HCl, 37%, Vetec;
- Piridina,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , pureza  $\geq 99,5\%$ , Vetec;
- Ácido 12-tungstofosfórico hidratado,  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , pureza  $\geq 99,99\%$ , Sigma-Aldrich;

### 2.2. Preparação dos catalisadores

Os óxidos monometálicos e mistos,  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0,0 \leq x \leq 1,0$ ), foram sintetizados pelo método sol-gel a partir de soluções aquosas  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e/ou  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Tais soluções, com razões molares previamente definidas, foram misturadas e adicionadas gota a gota ( $2 \text{ mL min}^{-1}$ ) em solução aquosa de  $\text{NH}_3$  ( $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) sob agitação constante em um banho de ultrassom à temperatura ambiente, em uma razão volume precursores/mineralizador = 1. O gel formado foi deixado sob agitação constante em uma placa de agitação magnética a 300 rpm e  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  no interior de uma capela de exaustão até a total secura do solvente. O sólido formado foi lavado com água destilada até apresentar pH neutro, filtrado, secado a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h em uma estufa a vácuo, pulverizado e finalmente calcinado a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h para remover todos os ânions dos precursores bem como decomposição de resíduos nitrogenados.

Para a preparação dos catalisadores suportados foi utilizado o método de impregnação, com diferentes teores de H<sub>3</sub>PW (15, 20 e 25% em massa) nos óxidos mistos Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (0,1 ≤ x ≤ 0,9). Soluções aquosas de H<sub>3</sub>PW em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, contendo diferentes quantidades do H<sub>3</sub>PW, foram adicionadas aos suportes Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> na proporção de 10 mL de solução por grama de suporte, o qual foi mantido sob agitação constante (300 rpm) e evaporado a 80 °C em uma capela de exaustão até ficar totalmente seco. Em seguida, o sólido obtido foi colocado em uma estufa a vácuo calibrada à temperatura média de 100 °C por um período de 4 h e, finalmente pulverizado em um almofariz de ágata. Para que esses materiais fossem utilizados em testes catalíticos, eles foram ativados a 200 °C por 4 h.

## **2.3. Técnicas de reação e caracterização das amostras**

### **2.3.1. Combustão por temperatura programada a partir de TG/DTG**

Todos os testes catalíticos de combustão foram feitos e avaliados por termogravimetria (TG/DTG) modelo SDT 2960 da TA instruments, sob fluxo de ar sintético analítico 5.0 (99,999%; O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> com 20 ± 0.5% O<sub>2</sub>), com fluxo total no forno de 110 mL min<sup>-1</sup>. A mistura entre o particulado sintético de diesel (Printex®-U) com os respectivos catalisadores teve uma razão em massa catalisador/particulado = 20. Considerando que o contato entre a fuligem de diesel e o catalisador é um fator determinante nesse processo de reação, foram feitos dois tipos de misturas, forte e fraco contato.

Para o experimento de forte contato foi usado um almofariz e um pistilo de ágata e, para o de fraco contato, apenas uma espátula para fazer a mistura; em ambas às condições, o catalisador e o Printex®-U foram misturados durante 5 minutos. Para cada reação a mistura (~15 mg) foi colocada em um cadinho de platina e, como referência, foi usada a alumina (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). O experimento teve início nas condições de temperatura ambiente (~26 °C) até 700 °C. O equipamento de TG foi calibrado em diferentes rampas de aquecimento (e.g., 2, 5, 10, 15 e 20 °C min<sup>-1</sup>). A rampa de 10 °C min<sup>-1</sup> foi usada em todos os catalisadores e as demais rampas feitas com o

objetivo de ser usadas para o estudo cinético da combustão catalisada com o material de melhor atividade catalítica.

### 2.3.2. Processos de adsorção gasosa

O processo de adsorção gasosa de piridina (Py) nos óxidos mistos foi realizado em um sistema montado em nosso laboratório. Este constitui de um forno tubular, um recipiente de vidro contendo piridina líquida, previamente destilada em hidreto de cálcio e armazenada, por no mínimo 24 h, em um recipiente com peneira molecular 3Å para retirar o excesso de água. O recipiente foi, então, conectado a um sistema contendo nitrogênio como gás carreador. Primeiramente, os materiais sintetizados foram submetidos a um pré-tratamento de 1 h dentro dos cadinhos de platina (~40 mg), inseridos em um barquinho de cerâmica e, subsequentemente, colocado no forno tubular a temperatura de 300 °C para eliminar água e/ou outras moléculas voláteis adsorvidas no sólido. Em seguida, a temperatura do forno foi ajustada para 100 °C com fluxo constante (~100 mL min<sup>-1</sup>) de nitrogênio (N<sub>2</sub>), o qual passou pelo recipiente contendo Py líquida durante 1 h. Desse modo, a Py em forma de vapor é arrastada pelo fluxo de N<sub>2</sub> e passa pelas amostras de modo a saturá-las. Para finalizar o processo, foi passado novamente fluxo de N<sub>2</sub> puro com temperatura ajustada em 150 °C por mais 1 hora, de modo que qualquer Py adsorvida fisicamente fosse liberada da amostra. Uma vez terminado o procedimento de adsorção, os materiais são devidamente armazenados em câmara seca para serem submetidos, posteriormente, à análise qualitativa por espectroscopia DRIFTS. As análises quantitativas de piridina quimicamente adsorvida foram feitas por termogravimetria (TG/DTG) e análise elementar CHNS.<sup>99</sup>

A quantificação de Py adsorvida quimicamente, por TG/DTG foi realizada utilizando-se um método já descrito recentemente por nosso grupo de trabalho.<sup>100</sup> Inicialmente determinam-se as perdas de massa associada à água e Py dessorvida dos sítios ácidos. Cada perda de massa é convertida em massa de Py (mmol) adsorvida em tais sítios por grama de catalisador anidro, conforme a Equação abaixo:

$$n = (m_{Py} - m_{cat}) / (m_i - m_w) \text{ mm}_{Py}$$

Em que:  $m_{Py}$  corresponde a perda de massa de Py,  $m_{cat}$  a perda de massa do catalisador sem Py,  $m_i$  a massa inicial do catalisador,  $m_w$  perda da massa de água e  $mm_{Py}$  corresponde a massa molar da Py (79,101 g mol<sup>-1</sup>).

### 2.3.3. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras foram obtidos em um difratômetro de raios X, Bruker D 8 FOCUS com radiação Cu-K $\alpha$  = 1,5418 Å a 40 kV e 20 mA, usando um monocromador de grafite. A varredura dos ângulos foi feita com incremento (*step*) de 0,02° ou 0,05°, coletada na faixa de 2 a 75° (2 $\theta$ ) a velocidade de 2° min<sup>-1</sup>.

### 2.3.4. Espectroscopia Raman

Experimentos de Raman das amostras foram realizados sob condição ambiente, utilizando um espectrômetro Perkin Elmer Raman Station 400F equipado com detector de CCD. Com faixa de varreduras de 3300 - 200 cm<sup>-1</sup>, resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, comprimento de onda e potência do laser (Nd-YAG) de 785 nm e 50 mW, respectivamente.

### 2.3.5. Fluorescência de raios X (FRX-EDX)

As análises elementares, para determinar as razões Ce/Zr dos materiais mistos bimetálicos Ce-Zr, foram feitas usando um instrumento EDX 720 da Shimadzu com fonte de raios X de ródio. Os espectros foram coletados em condições de vácuo (< 45 Pa) por meio de varreduras de energias distintas (50 e 15 kV), as quais determinam as regiões dos elementos Ti-U e Na-Sc, respectivamente. A quantidade dos elementos Ce e Zr foi determinada pela comparação com padrões fundamentais (método quali-quantitativo).

### 2.3.6. Tratamento térmico

Os tratamentos térmicos dos materiais foram obtidos por meio de uma mufla (EDG3P-S-EDG) microprocessada sob condições de ar estático. Todos os experimentos foram feitos a partir da temperatura ambiente programada com uma rampa de 10 °C min<sup>-1</sup>.

### **2.3.7. Medidas no Infravermelho (FTIR)**

As medidas de refletância (DRIFTS) dos catalisadores foram feitas em um espectrômetro FT-IR, Thermo Nicolet 6700, equipado com um detector DTGS, com 256 varreduras e  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução. Cada reflectância foi convertida em pseudo-absorbância usando a função Kubelka-Munk. Todas as amostras de óxidos mistos analisadas foram feitas sem diluição em KBr e obtidas em condição ambiente.

### **2.3.8. Ressonância Magnética Nuclear**

Os espectros em estado sólido com rotação no ângulo mágico (MAS-RMN) de  $^{31}\text{P}$  (121,47 MHz) foram obtidos em um espectrômetro Mercury Plus de 7,05 T da Varian equipado com um probe de 7 mm (rotor de zircônia) à temperatura ambiente. O tempo de aquisição de cada espectro foi de 0,1 s, duração de pulso de  $8\text{ }\mu\text{s}$  ( $\pi/2$ ), intervalo entre pulsos de 10 s, mínimo de 128 aquisições e velocidade de rotação da amostra de 5 kHz. Os sinais foram referenciados externamente ao  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\delta=0$  ppm).

Os espectros de  $^1\text{H}$  (300,00 MHz) em solução foram obtidos no mesmo equipamento utilizando um probe de 5 mm (SW) com duração de pulso de  $4,9\text{ }\mu\text{s}$  ( $\pi/4$ ), intervalo entre pulsos de 1,36 s e com 16 aquisições. Foram referenciados ao TMS ( $\delta=0$  ppm).

### **2.3.9. Medida de área superficial específica**

Os dados das áreas superficiais específicas dos materiais foram calculados, ajustando as isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  como adsorbato ao modelo descrito pela Equação de BET (Brunauer, Emmett e Teller), as quais foram obtidas em um equipamento de adsorção de gases da Micromeritics (modelo ASAP 2020C). As amostras foram pré-tratadas a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por 22 h e analisadas na temperatura do nitrogênio líquido ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ). Porém, por convenção, a quantidade de gás adsorvido é expressa pelo seu volume em condições normais de temperatura e pressão ( $0\text{ }^\circ\text{C}$  e  $760\text{ mmHg}$

– CNTP), enquanto a pressão é representada pela pressão relativa ( $P/P_0$ ). Em todos os ensaios o diâmetro médio de poros e o volume total de poros fornecidos pelo software do equipamento foram calculados utilizando-se o algoritmo do método BJH (Barrett, Joyner e Halenda).<sup>100</sup>

### **2.3.10. Análise Elementar por Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)**

As análises de quantificação de piridina por CHN foram realizadas por um equipamento de CHNS Analyzer Perkin Elmer Series II, modelo 2400. O padrão de calibração usado foi a acetanilida, com as proporções analíticas; 71,09% de C; 6,71% de H; 10,36% de N e 11,84% de O. As análises foram realizadas utilizando cadinhos de estanho, com quantidades de amostras em torno de 2,5 mg.

### **2.3.11. O Processo reacional de esterificação**

A produção de esteres, combustível denominado biodiesel, por via de esterificação, consiste em uma reação química entre ácidos carboxílicos e álcoois. Visto que, é uma reação orgânica reversível e com total seletividade para éster e água, a conversão do ácido equivale ao rendimento reacional. A água pode ser removida no decorrer do processo com o uso do dispositivo Dean-Starck com o objetivo de deslocar o equilíbrio para o produto éster. O uso de excesso de um dos reagentes, geralmente o de menor custo, também serve como incremento para deslocar o equilíbrio no sentido de formação do éster, conforme indicado na reação abaixo.



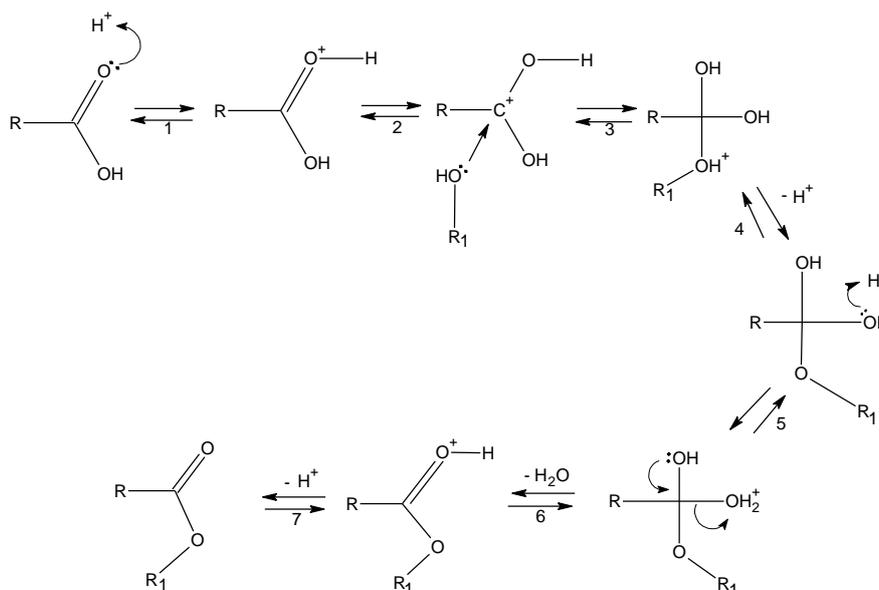
Processo reacional de esterificação de ácidos graxos é uma reação de condensação, em que a formação da água se dá pela cisão da ligação entre o carbono e o oxigênio da hidroxila do ácido carboxílico e entre o oxigênio e o hidrogênio da hidroxila do álcool, dados confirmados quando o ácido benzóico reage com metanol marcado com  $^{18}O$ . Essa reação em temperatura ambiente apresenta uma cinética muito lenta, no entanto, os reagentes

podem ser aquecidos na presença de catalisadores ácidos convencionais como:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , etc., para acelerar o processo de equilíbrio.

Vale ressaltar que, o problema do uso destes ácidos é que eles são corrosivos e apresentam dificuldade no processo de descarte, sendo recomendável a substituição deles por catalisadores sólidos ácidos, a princípio, por questões ambientais. Tais ácidos catalisam tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster). Por serem menos poluentes, corrosivos e ecologicamente corretos seria interessante estudar este processo usando catalisadores sólidos e heterogêneos.

Nos últimos anos os HPAs têm chamado a atenção dos pesquisadores como catalisadores ácidos, embora apresentem baixa área superficial. Quando suportados tornam-se mais eficientes para os processos de esterificação em processos heterogêneos. Os HPAs seguem a seguinte ordem decrescente de acidez:  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] > \text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] > \text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] > \text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ , sendo o de maior acidez comparável até mesmo ao tradicional  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .<sup>72,73</sup>

A Figura 13 mostra o mecanismo proposto para a reação de esterificação de ácidos graxos, em que R e  $\text{R}_1$  representam, respectivamente, as cadeias carbônicas hidrofóbicas do ácido graxo e do álcool. No decorrer do processo foi apresentada, esquematicamente, em cada etapa com características do equilíbrio de reação.



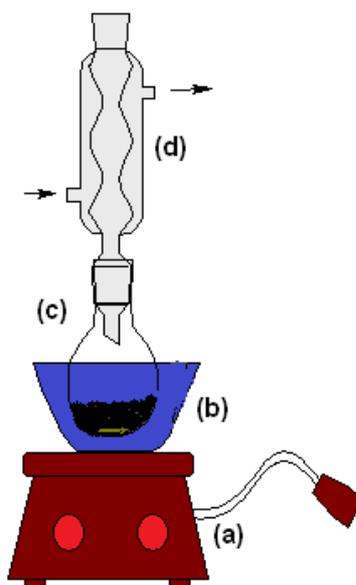
**Figura 13.** Mecanismo proposto para esterificação de ácidos graxos via catálise ácida.<sup>101,102</sup>

A primeira etapa do processo ocorre com a protonação do oxigênio do grupo acila do ácido carboxílico pelo ataque do sítio ácido do catalisador, que é um ácido de Brønsted forte, originando um carbocátion. Na segunda etapa ocorre o ataque nucleofílico da hidroxila do álcool nesse carbocátion, que após a interação forma o carbono  $sp^3$  intermediário, observado na etapa 3. Na etapa 4, por questão de estabilidade o próton da hidroxila do álcool transfere um próton para a hidroxila do íon carboxilado, justificando assim a cisão entre o oxigênio e o hidrogênio da hidroxila da molécula de álcool. Na etapa 5 se observa a perda da molécula de água justificando assim a cisão entre o carbono e o oxigênio da hidroxila do ácido carboxílico. Na etapa 6 forma-se o éster protonado que, com a perda do próton passa para a etapa 7, completando assim o ciclo reacional e a regeneração do catalisador ( $H^+$ ).

### 2.3.12. Sistema reacional usado para os testes catalíticos

Todos os testes reacionais foram realizados em um sistema de refluxo, conforme ilustrado na Figura 14. Na etapa de ativação dos catalisadores, utilizou-se a condição de 200 °C/4 h, previamente programada em uma mufla (EDG 3P-S). Para cada reação usou-se 2,0 g de ácido oléico e 0,2 g de catalisador (10 % em massa em relação ao ácido). Os substratos foram

mantidos em constante agitação durante todo o período reacional. O bloco de aquecimento foi mantido a uma temperatura fixada em 100 °C e a água do condensador mantida a 15 °C, utilizando um banho termostático (Lauda, modelo K-2/R). Dessa forma o etanol utilizado evaporava até o condensador, e neste, por condensação retornava ao meio reacional.



**Figura 14.** Sistema utilizado para a reação, em que (a) Placa de aquecimento e agitação, (b) bloco metálico de aquecimento, (c) balão de fundo redondo, (d) condensador.

No final de cada reação, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e o catalisador retirado por filtração a vácuo. Com um funil de decantação o produto da reação foi filtrado e lavado com solução aquosa de cloreto de sódio 5% m/m, a fim de separar a parte oleosa da reação (i.e., ácido oléico e oleato de etila). O produto da reação então era colocado em um tubo de ensaio com um pouco de sulfato de magnésio anidro para retirar o excesso de água e finalmente quantificado por FTIR/PLS e/ou RMN de  $^1\text{H}$ .

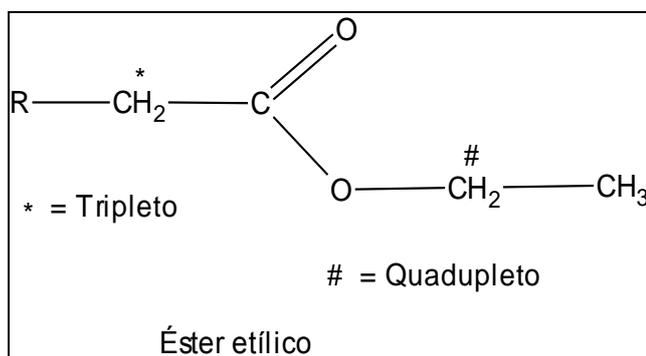
### 2.3.13. Metodologia de quantificação por RMN de $^1\text{H}$

No caso da esterificação de ácido oléico com etanol, a quantificação feita por RMN de  $^1\text{H}$  foi determinada através da Equação abaixo:

$$\text{Convers\~{a}o (\%)} = \frac{\text{\u00c1rea do } (-CH_2-)^{\#} \times 100}{\text{\u00c1rea do } (-CH_2-)^{*}}$$

Em que:  $(-CH_2-)^{\#}$  indica um quaduplete, relativo ao grupo O-CH<sub>2</sub> do oleato de etila situado na regi\u00e3o (4,20 - 4,00 ppm). A \u00e1rea  $(-CH_2-)^{*}$  indica um tripleto, relativo ao carbono alfa ao grupo acila do oleato de etila situado na regi\u00e3o (2,31 - 2,20 ppm);

Na Figura 15 est\u00e3o representados os espectros de RMN de <sup>1</sup>H, da amostra de \u00e1cido ol\u00e9ico e de oleato de etila puros, nas quais pode claramente ser observado o indicativo que determina o rendimento da rea\u00e7\u00e3o. Na medida em que vai aumentando a \u00e1rea o quaduplete relativo ao grupo O-CH<sub>2</sub> do \u00e9ster et\u00edlico situado na regi\u00e3o (4,20 - 4,00 ppm), a convers\u00e3o para o oleato de etila aumenta, e assim, \u00e9 determinado quantitativamente o valor da convers\u00e3o em percentagem.



**Figura 15.** Mol\u00e9cula de \u00e9ster et\u00edlico em que mostra as \u00e1reas de integra\u00e7\u00e3o na qual \u00e9 usada para quantificar a mistura de \u00e1cido ol\u00e9ico e oleato de etila por RMN de <sup>1</sup>H.

#### 2.3.14. Metodologia de quantifica\u00e7\u00e3o por FTIR/PLS

A quantifica\u00e7\u00e3o dos produtos das rea\u00e7\u00f5es de esterifica\u00e7\u00e3o de \u00e1cido ol\u00e9ico com etanol pode ser feita a partir de FTIR/PLS na regi\u00e3o do infravermelho m\u00e9dio. O m\u00e9todo foi desenvolvido por nosso grupo de trabalho no laborat\u00f3rio de cat\u00e1lise LabCat) e descrito, detalhadamente, por Macedo, J. L.<sup>99</sup> O m\u00e9todo visa desenvolver novas t\u00e9cnicas a partir de espectroscopias

vibracionais adequadas à rotina de processos reacionais de baixo custo quando comparadas a CG ou RMN de  $^1\text{H}$ .

O método apresenta resultados equivalentes quando comparada aos outros métodos (i.e., CG e RMN de  $^1\text{H}$ ), em adição a vantagem de cada amostra poder ser reaproveitada. Porém devem ser tomados os devidos cuidados no procedimento final da amostragem, evitando contaminação com água, já que FTIR é sensível a essa molécula. Nesse caso, é necessário que as amostras passem previamente pelo procedimento de uso do roto-evaporador por pelo menos 1 h a 70 °C antes de ser analisada.

O método permite que seja feita uma relação dos dados espectrais com a concentração dos compostos envolvidos a partir dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS). Dessa forma, tais dados podem ser decompostos em suas variações comuns, o que permite a utilização deles para determinar a concentração. São formados dois conjuntos de vetores e dois de constantes escalares (*scores*), sendo um para os dados do próprio espectro e outro para a concentração dos participantes. Em que, nesse caso, a decomposição dos dados espectrais e das concentrações ocorre simultaneamente.<sup>103</sup>

## ***Resultados e Discussão***

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Análises Estruturais dos óxidos mistos

Nesta seção estão apresentados os resultados das caracterizações dos materiais mistos, representados pela fórmula geral  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , em que “x” representa a proporção molar, as quais sofre variações de:  $0 \leq x \leq 1,0$ . Em adição, nessa mesma classificação, estão incluídos os óxidos monometálicos,  $CeO_2$  e  $ZrO_2$ . Os materiais foram sintetizados por sol-gel e caracterizados por: FRX/EDX, DRX, Raman, DRIFTS, Adsorção de  $N_2$ , CHN e TG/DTG.

##### 3.1.1. Características físico-químicas dos materiais mistos

Os resultados das análises da estequiometria por FRX-EDX entre a razão molar de Ce/Zr dos óxidos mistos, preparados por sol-gel, apresentaram uma boa equivalência com os nominais. Os dados ilustrados na Tabela 6 (colunas 1 e 2) mostram os valores nominais e reais respectivamente. Os resultados demonstram que a técnica sol-gel e todos os passos de preparação subsequentes foram satisfatórios e fundamentais na síntese dos materiais catalíticos. Por simplicidade, as fórmulas nominais foram utilizadas ao longo desse trabalho.

A Tabela 6 mostra, resumidamente, as características físico-químicas dos materiais mistos a base de Ce-Zr. Muitos resultados significativos das propriedades texturais foram obtidos a partir das análises de adsorção-desorção de  $N_2$ , Tabela 6 (colunas 3-6).<sup>104</sup> Nos resultados da área superficial específica (coluna 3), os materiais variaram de  $19,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $ZrO_2$ ) a  $42,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $Ce_{0,3}Zr_{0,7}O_2$ ). Estes dados, de forma geral, estão de acordo com publicações recentes.<sup>98,105</sup> Em complementação às áreas superficiais, foram também ilustrados os resultados das áreas de microporos (coluna 4). É importante destacar que, tais resultados mostram a baixa contribuição de microporos para os óxidos mistos sintetizados ( $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ,  $0,1 \leq x \leq 0,9$ ), em que, não atingiram 10% do total de suas áreas. Isso confirma que esses óxidos mistos a base metálica de Ce-Zr são basicamente mesoporosos.

Para os resultados obtidos de volume médio de poros (coluna 5), observa-se variações de  $0,08 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  ( $\text{Ce}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_2$ ) a  $0,16 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  ( $\text{ZrO}_2$ ). Na coluna 6 da mesma Tabela, estão descritos o diâmetro médio dos poros ( $P_s$ ) dos materiais sintetizados. Os resultados apresentaram pequenas variações (7,8 - 19,3 nm) em relações as proporções Ce-Zr, ambos demonstraram ser de natureza mesoporosa ( $2 \text{ nm} < T_{\text{poros}} < 50 \text{ nm}$ ). Porém, estão presentes na literatura, registro de materiais mistos de natureza microporosa ( $T_{\text{poros}} < 2 \text{ nm}$ ).<sup>98</sup>

**Tabela 6.** Propriedades físico-químicas dos materiais  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0,0 \leq x \leq 1,0$ ).

Óxidos Mistos		$S_{\text{BET}}$	$S_{\text{MICRO}}^a$	$V_p^b$	$P_s^c$	$D_{\text{DRX}}^d$	$D_{\text{BET}}^e$	$Py^f$
		( $\text{m}^2/\text{g}$ )	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	(nm)	(nm)	(nm)	(mmol/g)
Nominal	EDX							
$\text{ZrO}_2$	$\text{ZrO}_2$	19,4	3,1	0,16	19,3	19,6	50,0	-
$\text{Ce}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2$	22,2	2,2	0,08	7,9	11,0	42,7	0,034
$\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0,17}\text{Zr}_{0,83}\text{O}_2$	41,1	2,0	0,12	7,9	9,3	22,7	0,031
$\text{Ce}_{0,3}\text{Zr}_{0,7}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0,28}\text{Zr}_{0,72}\text{O}_2$	42,3	3,2	0,12	7,9	8,4	24,0	0,028
$\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}\text{O}_2$	40,7	3,9	0,12	7,8	8,0	23,2	0,025
$\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,55}\text{O}_2$	34,6	2,1	0,11	8,3	5,8	27,1	0,036
$\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0,55}\text{Zr}_{0,45}\text{O}_2$	39,9	2,8	0,12	7,9	5,1	23,9	0,028
$\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$	37,4	3,1	0,11	8,2	8,8	24,0	0,039
$\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0,78}\text{Zr}_{0,22}\text{O}_2$	41,2	3,1	0,12	7,8	11,8	21,5	0,043
$\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0,91}\text{Zr}_{0,09}\text{O}_2$	38,6	2,8	0,12	7,9	12,7	21,7	0,041
$\text{CeO}_2$	$\text{CeO}_2$	30,3	5,4	0,14	13,7	19,6	28,8	-

a. área superficial específica dos microporos dos materiais (poros  $\leq 2 \text{ nm}$ ) calculado pelo método t-plot.

b. volume de poros acumulativo por desorção BJH

c. diâmetro médio dos poros ( $4V/A$ ) calculado pelo método de desorção BJH.

d. tamanho médio das partículas dos óxidos mistos por DRX a partir da Equação de Scherrer em  $2\theta = 29,2^\circ; 30,2^\circ$ .

e. diâmetro médio das partículas ( $D_{\text{BET}} = 6000/(\rho \times S_{\text{BET}})$ )

f. total de piridina adsorvida, analisada por TG/DTG com parâmetros confirmados por CHN

Os resultados obtidos de tamanho médio das partículas por DRX, a partir da Equação de Scherrer nos picos mais intensos ( $2\theta = 29,2^\circ; 30,2^\circ$ ) dos materiais sintetizados estão ilustrados na coluna 7 da Tabela 6. Os resultados mostraram uma diminuição das partículas à medida que as razões Ce/Zr se aproximam de 1. Na coluna 8 da mesma Tabela estão, também, apresentados os resultados de diâmetros médios das partículas ( $D_{\text{BET}}$ ), porém, nesse caso, são dados calculados a partir das análises de adsorção física de  $\text{N}_2$  por BET. Nesse caso, foi utilizada a fórmula:  $D_{\text{BET}} = 6000/(\rho \times S_{\text{BET}})$ , em que,  $\rho$  é a densidade e  $S_{\text{BET}}$  a área superficial específica. A

densidade ( $\rho$ ) para cada um dos materiais é determinada a partir da relação de sua massa (g/mol) pelo volume ( $\text{cm}^3$ ).

A média total de tamanhos dos cristalitos por ( $D_{\text{DRX}}$ ) foi de aproximadamente 8,9 nm, quando aplicados para todos os óxidos mistos. A céria e a zircônia monometálicas, determinada pelo mesmo método, apresentaram o mesmo tamanho, 19,6 nm. Em comparação com os tamanhos médios determinados por ( $D_{\text{BET}}$ ), os valores médios dos óxidos mistos foram, aproximadamente, três vezes maiores, 25,4 nm. Essa diferença pode estar atribuída a pequenos monocristalitos agregados ocorridos durante o processo de síntese por sol-gel.

De acordo com Santos et al.,<sup>106</sup> a ocorrência de uma maior diferença existente entre os valores de tamanho dos cristalitos, determinado por  $D_{\text{DRX}}$  e por  $D_{\text{BET}}$ , pode ser indícios de formação de agregados durante o processo de preparação. No caso desse trabalho, os óxidos mistos sintetizados com maior diferença de tamanho, determinados pelos dois métodos, foram  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  e  $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$  com uma relação  $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$  de aproximadamente 4,7. Tais casos podem ser explicados pela formação de maiores agregados durante a preparação em relação aos demais catalisadores mistos.

Para os casos dos óxidos mistos preparados,  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$  e  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ , em que a diferença de tamanho, determinados pelos dois métodos, foi relativamente pequena ( $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}} \approx 1,7$ ). Os resultados obtidos mostram que, tais materiais, foram formados por nanocristalitos finos com baixo estado de agregação. As demais amostras, que apresentaram diferenças consideráveis, foram observadas o tamanho de poros relatados e confirmado pelo formato das isotermas.

Os resultados, quantitativamente em mmol/g, de acidez obtidos por TG/DTG, com parâmetros confirmados por CHN, dos óxidos mistos apresentaram baixas adsorções de Py, sendo o material com maior acidez o catalisador  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  com 0,043 mmol de Py por grama de catalisador (Tabela 6, coluna 9). Visto que, a céria monometálica, não adsorve Py, por ser considerado composto de caráter levemente básico, sugere-se que,

mesmo com a baixa adsorção ocorrida nos óxidos mistos ricos em cério, esses sítios ácidos podem fazer alguma diferença na melhoria da atividade em combustão de MP.

### 3.1.2. Natureza dos sítios ácidos dos óxidos mistos

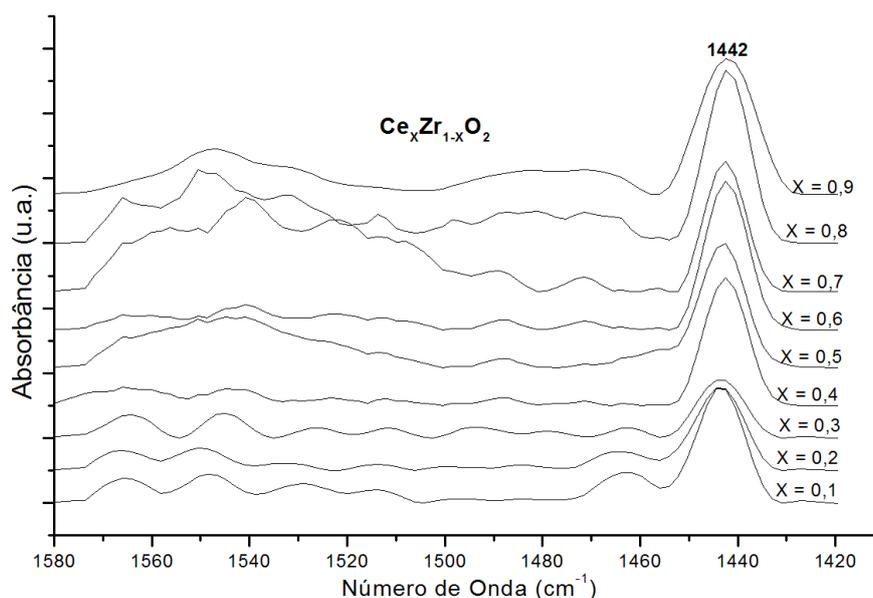
Os experimentos de adsorções com piridina, em materiais catalíticos sólidos, podem resultar em acidez protônica (Brønsted), ligação de hidrogênio ou não protônica (Lewis). Estes resultados podem ser determinados em análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR ou DRIFTS), onde as informações dos diferentes tipos de acidez são determinadas através da absorção de radiação na região do infravermelho.<sup>107,108</sup>

Para estabelecer, diferentes tipos de sítios ácidos, o estudo é feito baseado na interação quantitativa de molécula sonda adsorvida e o catalisador. As principais moléculas provas utilizadas nesse processo são: amônia que estabelece distinção dos sítios de Brønsted pelas bandas de frequências em ( $\sim 1450$  e  $3130\text{ cm}^{-1}$ ) e de Lewis ( $\sim 1630$  e  $3330\text{ cm}^{-1}$ ) e piridina que permite, simultaneamente, observar as bandas características de piridina coordenada em sítios de Brønsted formando o íon piridínio nas frequências  $\sim 1540$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  e para as bandas definidas como sítios de Lewis, as quais, aparecem em  $\sim 1450$  e  $1620\text{ cm}^{-1}$ .<sup>109,110</sup>

Dentre as moléculas sondas usadas na determinação de sítios ácidos de catalisadores sólidos, a amônia se destaca como uma das mais usadas pelo método de temperatura programada de dessorção (TPD).<sup>111,112</sup> No entanto os resultados obtidos têm sido questionados por trabalhos literários devidos estudos evidenciarem que a molécula de amônia sofre dissociações formando espécies do tipo  $\text{NH}_2^-$  e  $\text{H}^+$ , o que faz dessa molécula adsorver tanto sítios ácidos como básicos, comprometendo a confiabilidade do processo.<sup>113</sup>

Parrillo e colaboradores<sup>114</sup> reportaram um estudo comparativo sobre moléculas sonda para determinação de sítios ácidos em ZSM-5 usando várias aminas (metilamina, etilamina, N-propilamina, isopropilamina e piridina). Nas análises dos resultados eles observaram que, etilamina, N-

propilamina e isopropilamina formaram complexo na razão 1:1 por átomo de alumínio, e desorveram como amônia e alquenos. No caso da metilamina, a metade das espécies apresentou formação na razão 1:1, tais espécies reagiram para formar uma mistura complexa de produtos, enquanto que as moléculas de piridina desorveram intactas acima de 400 °C. Com este e outros estudos na literatura, o uso de piridina como molécula sonda tem se tornado rotina nos laboratórios de caracterização de catalisadores.<sup>115</sup>



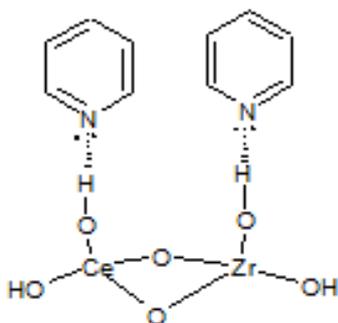
**Figura 16.** DRIFTS das amostras de  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  após a adsorção gasosa de piridina (Py).

Nesse trabalho foram analisados os espectros de DRIFTS na região do infravermelho médio ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ). Na Figura 16 estão apresentados os resultados dos espectros de DRIFTS das amostras analisadas após adsorção química de Py gasosa. Os espectros de todas as amostras analisadas dos óxidos mistos apresentaram bandas bem definidas em aproximadamente,  $1442\text{ cm}^{-1}$ . Resultados atribuídos, especificamente, às vibrações do anel da molécula de piridina. Tais sinais estão relacionados à coordenação do par de elétrons dessa base aos sítios ácidos dos materiais sólidos sintetizados. De acordo com a literatura, estas bandas estão associadas à presença de sítios ácidos de ligação de hidrogênio (*hydrogen bond*) ligados à piridina.<sup>110</sup>

A formação das bandas ( $1442\text{ cm}^{-1}$ ) se deu pela coordenação superficial do óxido misto a base de Ce-Zr com a hidroxila que, por sua vez, interagem com as moléculas de piridina esquematizada na Figura 17. Essa interação ocorre devido ao par eletrônico livre do heteroátomo (N) da molécula de piridina que pode formar diferentes ligações intermoleculares.

Quanto à força de interação, a molécula de piridina, pode interagir com sítios protônicos, desde uma ligação mais fraca (ligação de hidrogênio) até uma ligação mais forte (ácido de Brønsted, e.g., formação de íon piridínio,  $\text{Py-H}^+$ ). Para cada caso é possível distinguir pela frequência de vibração do anel da piridina. Em muitos casos na literatura eles são chamados de sítios ácidos de Brønsted, embora haja uma distinção em termos de força.

Com base nos resultados das análises espectroscópicas das amostras, vale ressaltar que, em todas as amostras, não foi observada nenhuma adsorção relativa a sítio de Brønsted ou de Lewis, adsorção acima de  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Foi observada apenas adsorção de ligação O-H, relativa à presença de água ( $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ ), já que os espectros foram obtidos em condições ambientes.



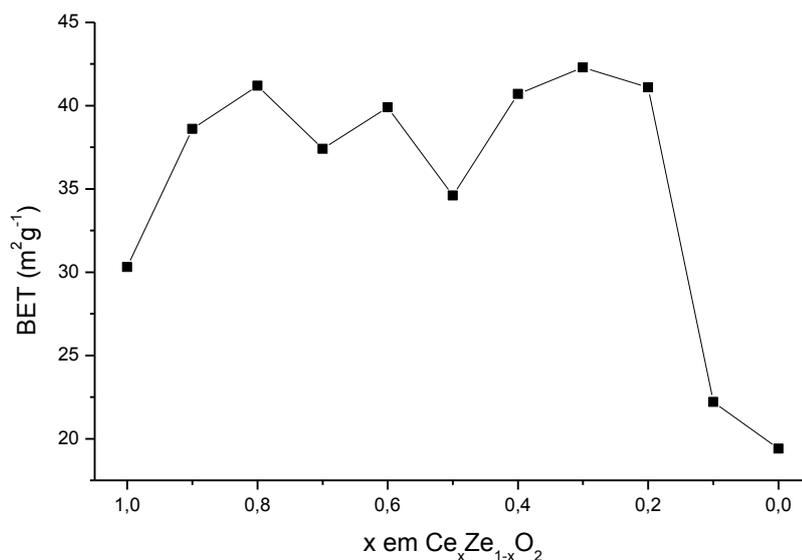
**Figura 17.** Esquema proposto para a interação da piridina (Py) com os sítios ácidos dos óxidos mistos  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ).

### 3.1.3. Estudo das isotermas de adsorção de $\text{N}_2$

Os experimentos de adsorção que determinam as formas das isotermas produzidas pelos catalisadores heterogêneos, podem ser feitas por métodos estáticos ou dinâmicos. Em ambos os casos é necessário fazer o processo de desgaseificação do sólido, por aquecimento e evacuação (pré-tratamento). No caso deste trabalho, para todas as amostras, foi utilizado o método estático, visto que, foram usadas quantidades sucessivas de adsorbato ( $N_2$ ) num volume previamente evacuado.

Para a realização das análises foram utilizadas em média (4-5 mg) da amostra de sólido. Assim, volumetricamente, foi determinada a quantidade adsorvida de adsorbato quando se atinge o equilíbrio para cada valor de pressão. Em todos os casos, os cálculos se baseiam na aplicação da equação dos gases ideais, uma vez conhecido o volume do sistema por calibração prévia. Vale ressaltar que, cada experimento é feito a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  e pressão inicial próxima de zero atm, porém os cálculos da quantidade de adsorbato ( $N_2$ ) adsorvida foi determinada em centímetro cúbico ( $\text{cm}^3$ ) nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

Os resultados da análise de área superficial específica dos óxidos preparados,  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0,0 \leq x \leq 1,0$ ), foram ilustrados na Tabela 6 e Figura 18. Observa-se que os resultados das análises das áreas superficiais específicas dos materiais mistos, ricos em zircônio, variaram de 22,2 a 42,2  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  e, os ricos em cério de 30,3 a 41,3  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Esta maior variação nos óxidos mistos ricos em zircônio se dá pelo fato da área superficial do óxido puro de zircônio ser menor (19,4  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) que o do cério (30,3  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ). O óxido misto equimolar ( $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ ) apresentou área superficial de 34,6  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .



**Figura 18.** Área superficial específica de Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> quando a variação de x é de (0,0 ≤ x ≤ 1,0).

Com exceção do óxido misto Ce<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>, todos os demais tiveram áreas maiores que o CeO<sub>2</sub>, resultados esperados, pois, a área superficial específica desses óxidos mistos tendem a aumentar por causa da inserção do Zr<sup>4+</sup> na rede cristalina da céria. Porém é válido considerar que, em estudos de áreas superficiais de materiais de Ce, a literatura tem mostrado grandes discrepâncias nos dados obtidos para óxidos de cério (III) e (IV) com 53 e 5 m<sup>2</sup>/g, respectivamente.<sup>116</sup> Diante do exposto, a área superficial de cada material misto de Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> pode ser definido, não apenas pela proporção Ce-Zr, mas também pela quantidade de íons de cério (Ce<sup>3+</sup>) existente em cada composto preparado.

O diâmetro e volume médio de poros dos materiais sintetizados Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (0,0 ≤ x ≤ 1,0) foram listados na Tabela 6. Observa-se que, os materiais mistos, apresentaram uma diminuição significativa de tamanho em relação aos óxidos puros, CeO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> sintetizados. Em adição foi analisado o formato das isotermas dos óxidos sintetizados, Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (0,0 ≤ x ≤ 1,0). Neste estudo os óxidos foram divididos em três séries principais: óxidos ricos em cério, óxido equimolar e óxidos ricos em zircônio.

O resultado das isotermas dos óxidos ricos em cério,  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0,6 \leq x \leq 1,0$ ), estão ilustrados na Figura 19, na qual mostra, graficamente, as adsorções, dessorções e suas respectivas histereses. A forma gráfica representa a quantidade de adsorbato ( $N_2$ ) adsorvida ( $cm^3/g$ ) em função da pressão relativa ( $P/P_o$ ), em que,  $P$  é a pressão aplicada e  $P_o$  é a pressão de vapor de saturação do gás adsorvido.

De forma geral, a série dos materiais ricos em cério apresenta isotermas semelhantes. De acordo com a classificação IUPAC, todos esses materiais apresentam isotermas do tipo IV.<sup>117,118</sup> Este é um modelo de isoterma para materiais que apresenta ocorrência de condensação capilar a pressões relativas ( $P/P_o$ ) baixas (inferiores a um) e enchimento de todos os poros com adsorbato no estado líquido em  $P/P_o$  altas. Esta são características típicas de materiais mesoporosos, como já listados na Tabela 6. Vale ressaltar que, todos os materiais sólidos que resultam em isotermas de adsorção/dessorção do tipo IV apresentam fenômeno de histerese (quando a curva de adsorção não coincide com a de dessorção). Assim segue demonstrado, graficamente, na Figura 19 para as amostras ricas em cério.

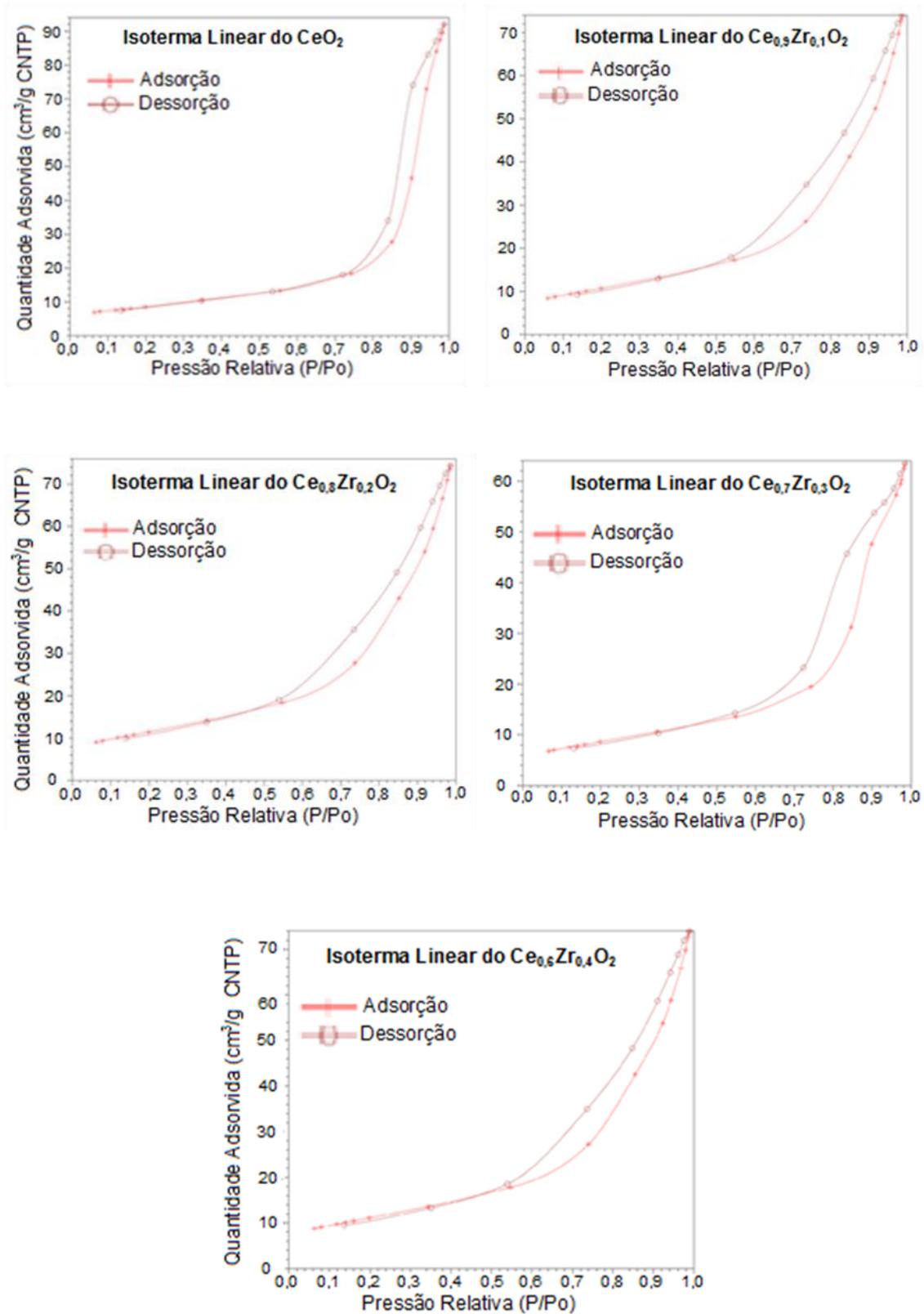


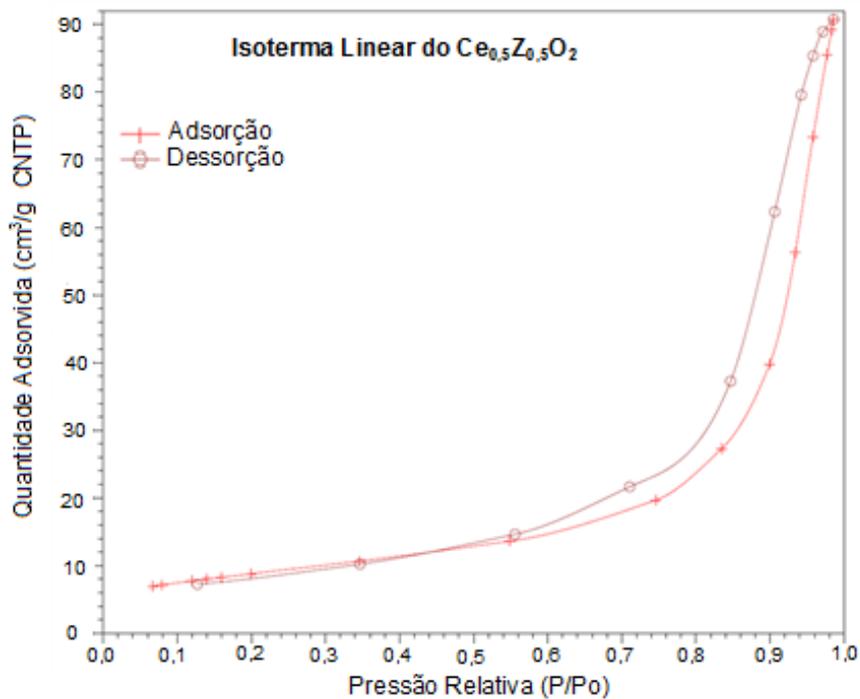
Figura 19. Isothermas dos óxidos ricos em cério,  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0,6 \leq x \leq 1,0$ ).

O fenômeno de histerese está associado às diferentes pressões de saturações, na condensação e na evaporação do adsorbato, ocorrida nos poros de materiais sólidos analisados. Em todas as amostras analisadas (Figura 19) houve uma largura de histerese pronunciada. Este fenômeno pode indicar a ocorrência de moléculas adsorvidas próximas as duas paredes de um poro, de modo que, ocasiona forças atrativas. Estas forças levam para o início de condensação desse gás em pressão relativa menor. Também pode indicar que o enchimento de poros ocorre em multicamadas das moléculas adsorvida, detalhe observado na parte média de cada curva. Casos que, nesses materiais, a histerese indica que a evaporação do adsorbato em cada poro é um processo bem diferente de condensação dentro dele.

Dentre a série dos óxidos ricos em cério, o óxido  $\text{CeO}_2$  e o bimetálico  $\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_2$  apresentaram, de acordo com a classificação IUPAC, histerese próximo do tipo H1.<sup>118</sup> Na literatura, pode-se confirmar essa característica do óxido monometálico de  $\text{CeO}_2$ , preparado pelo método de precipitação Rhône-Poulenc e tendo nitrato como precursor.<sup>119</sup> Porém, esses mesmos autores concluíram que, as curvas dos óxidos binários, tendem a mudar para a histerese do tipo H2 à medida que a quantidade de Ce diminui.

A ocorrência de histerese de tipo H1 é geralmente relacionado a poros tubulares com seções circulares ou poligonais, já do tipo H2 indica a presença de poros com defeitos em sua forma e tamanho.<sup>119</sup> Para os demais óxidos dessa série, usando a mesma classificação, apresentaram comportamento de histerese que pode ser classificado como de tipo H3. Características associadas a agregados não rígidos com partículas em forma de placas, originando poros em formato de fenda.<sup>117,120</sup>

A Figura 20 ilustra a isoterma de adsorção/dessorção do óxido misto equimolar,  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ . O resultado dessa análise indica, segundo a classificação da IUPAC, isoterma do tipo IV com histerese, mais aproximada, com a do tipo H3.<sup>117</sup> Comportamento de histerese da grande maioria dos óxidos mistos binários sintetizados.



**Figura 20.** Isotermas do óxido misto equimolar,  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $x = 0,5$ ).

Na Figura 21 estão ilustrados as isotermas de adsorção/dessorção da série dos óxidos ricos em zircônio,  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ). Todas as isotermas de adsorção/dessorção possuem formas similares indicando, segundo a IUPAC, isotermas do tipo IV.<sup>117,118</sup> No caso do óxido misto  $Ce_{0,1}Zr_{0,9}O_2$  observa-se uma diminuição significativa na quantidade de adsorção do adsorbato em relação aos demais óxidos binários dessa série (de 75 para 55  $cm^3/g$ ). Isto pode ser por causa da combinação de vários fatores, sendo a principal, a diminuição no volume de poros desse material ( $0,081 cm^3/g$ ) em relação ao do  $ZrO_2$  ( $0,153 cm^3/g$ ) quando ainda a sua fase estrutural é, praticamente, a mesma da zircônia devida a baixa concentração de cério.

Usando a mesma classificação acima, com exceção das amostras  $ZrO_2$  e  $Ce_{0,1}Zr_{0,9}O_2$ , todas as demais amostras dessa série apresentaram comportamento de histerese que pode ser classificado como do tipo H3. Nos casos das amostras  $ZrO_2$  e  $Ce_{0,1}Zr_{0,9}O_2$  apresentaram histerese próxima ao tipo H1 e H2, respectivamente.

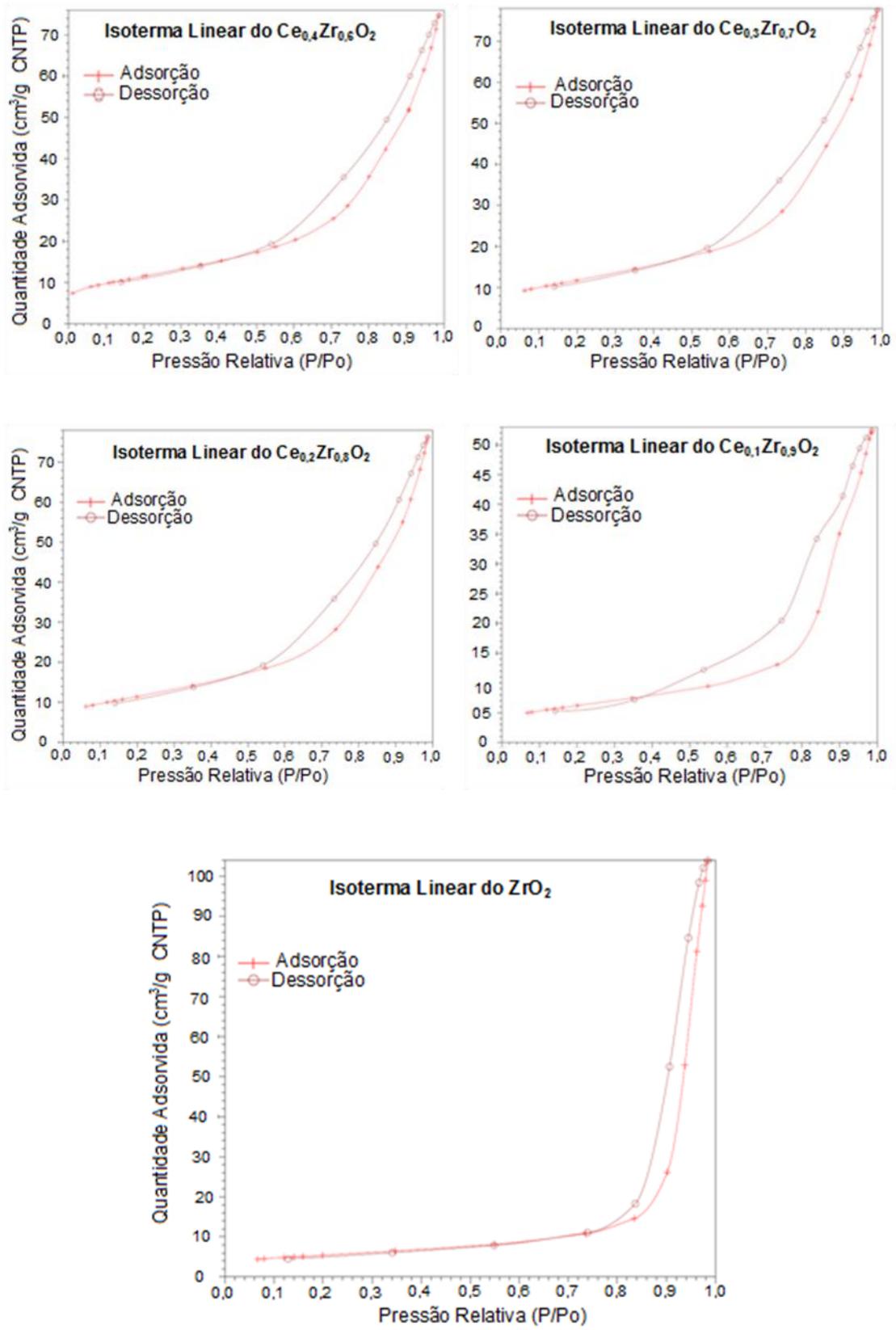


Figura 21. Isothermas dos óxidos ricos em zircônio,  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0,0 \leq x \leq 0,4$ ).

Das três séries analisadas, observa-se que, para os óxidos mistos  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ), por serem materiais com defeitos na estruturas, apresentam histereses do tipo H2 ou H3. Resultados de comportamento de histereses já esperados, pois são materiais com poros e estruturas com defeitos por se tratar de soluções sólidas mistas advindas de base metálicas com fases originais diferentes.

Isotermas de adsorção/dessorção são análises de fundamental importância no entendimento intrínseco do comportamento desses materiais, diante do uso como catalisador em combustão de fuligem. Devido a metodologias de síntese dos materiais mistos a base de Ce-Zr, algumas propriedades físicas desses materiais em soluções sólidas, tal como porosidade, distribuição de poros e área superficial específica, assumem grande relevância no estabelecimento desses materiais serem usados como catalisadores.

#### **3.1.4. Difractometria de raios X**

A formação de soluções sólidas de  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  via método de preparação sol-gel foi confirmada pelos resultados de difração de raios X (DRX). Os óxidos de cério e zircônio formam soluções sólidas ( $CeO_2-ZrO_2$ ) em toda a extensão de composição, sendo que a estrutura predominante depende do teor de dopante adicionado. Para baixos teores do óxido de zircônio, a solução sólida tem estrutura predominantemente cúbica, do tipo fluorita, e é formada pela substituição de alguns átomos de cério por átomos de zircônio, na estrutura cristalina da céria.

A Figura 22 mostra os difratogramas das amostras  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  além dos dois óxidos preparados, nas mesmas condições,  $CeO_2$  e  $ZrO_2$ , usados como referência nesse estudo. Nos resultados das amostras preparadas não foram observadas características monoclinicas, exceto o difratograma obtido da zircônia preparada pelo mesmo método sol-gel (PDF-2: 00-0501089) ou (PDF: 01-0708739). Mesmo as amostras com alto índice de zircônio ( $x = 0,8$  e  $0,9$ ) mostraram características cristalinas com formação de fase tetragonal distorcida de Ce-Zr com pico principal de reflexão em  $2\theta = 30,2^\circ$ .

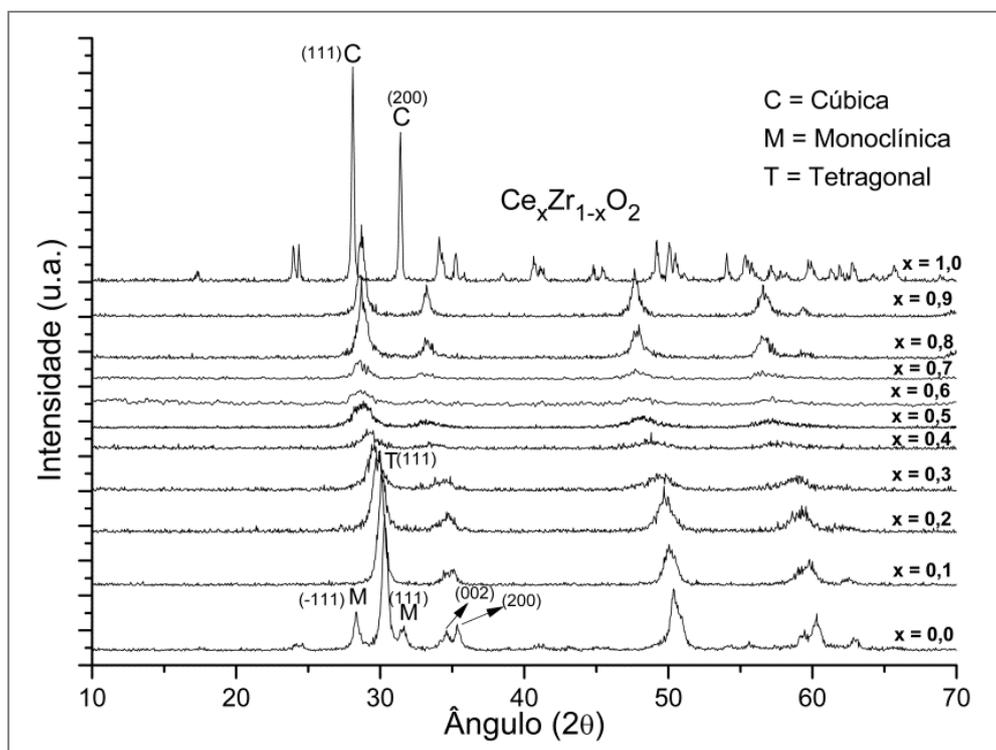
A análise de DRX de CeO<sub>2</sub> mostrou reflexões típicas da estrutura cúbica do tipo fluorita (PDF-2: 00-0431002) com célula unitária cúbica de face centrada (cfc), com picos em  $2\theta = 28,5^\circ, 33,1^\circ, 47,6^\circ, 56,5^\circ$  e  $59,2^\circ$  correspondente aos planos (hkl) (111), (200), (220), (311) e (222) respectivamente.<sup>121</sup> Os resultados de DRX dos materiais mistos, Ce<sub>x</sub>Zr<sub>x-1</sub>O<sub>2</sub> ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ), indicaram a formação de soluções sólidas de óxido misto de Ce-Zr, em que não evidenciaram segregações de fases, porém com incorporação de íons de Zr<sup>4+</sup> na rede estrutural da céria.

A substituição de Ce<sup>+4</sup> (0,097 nm) por um íon menor de Zr<sup>4+</sup> (0,084 nm) resulta em uma contração no parâmetro de célula, com mudança de 0,544 nm para 0,520 nm da rede cúbica.<sup>56,122</sup> No entanto, uma expansão de célula pode também acontecer com a ocorrência de redução do Ce<sup>4+</sup> para Ce<sup>3+</sup>, por causa do raio iônico do (Ce<sup>3+</sup>) ser maior que do (Zr<sup>4+</sup>).<sup>123</sup>

Os resultados de DRX mostram também que, em todas as proporções de céria/zircônia dos materiais sintetizados, foram obtidas soluções sólidas homogêneas estáveis. Vale ressaltar que, à medida que a razão Ce/Zr tende a 1, nota-se uma diminuição significativa da intensidade dos picos e um aumento da largura desses picos à meia altura, com indício de diminuição dos tamanho de cristalitos das espécies dos óxidos sintetizadas. Nesses casos, as espécies mistas Ce/Zr formadas, apresentam-se como óxidos mistos com estrutura cavernosa (*hollow*), o que pode, nesses casos, favorecer o aumento da capacidade de fluxo de oxigênio, ou seja, melhorar a mobilidade de oxigênio na rede.

Diversos trabalhos reportados da literatura, afirmam que a adição de zircônio na rede cristalina da céria gera defeitos em sua estrutura.<sup>4,122,123</sup> Defeitos estruturais são considerados como fatores que favorecem a criação das vacâncias de oxigênio e aumento de sua mobilidade na rede cristalina desses materiais. O aumento da mobilidade de oxigênio está intrinsecamente relacionado com a facilidade de função redox dos óxidos mistos à base de Ce-Zr, o que faz desse material, em termos catalíticos, mais adequado em reações de combustão de MP quando comparados com a céria monometálica.

No óxido misto  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ , foi observado a formação de fases com picos largos entre  $2\theta = 28,6^\circ$  até  $29,3^\circ$  e  $2\theta = 33,1^\circ$  até  $33,8^\circ$ . De acordo com a literatura,<sup>124</sup> este resultado mostra que ocorre uma única fase (Zr dopado em céria cúbica). No entanto, a ocorrência de outra fase cristalina (Ce dopado com zircônia tetragonal) também não pode ser descartada.<sup>125</sup>



**Figura 22.** DRX dos catalisadores mássicos,  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1,0$ )

Diversos trabalhos, na literatura, descrevem dados obtidos a partir de DRX de óxidos mistos  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , com consenso de todos para a formação de uma solução sólida homogênea e com átomos de zircônio introduzido na rede cristalina da céria.<sup>124-127</sup> Usando cálculos descritos por Kozlov et al.,<sup>126</sup> que propõem estimativa das composições reais a partir de posições de reflexões de difração de Ce (111) e dados de JCPDS, Mortola et al.<sup>127</sup> obtiveram por volta de 25% e 46% de zircônio incorporado na rede do óxido de cério com tratamento de 800 e 900 °C, respectivamente.

A difratometria de raios X é uma técnica que, em materiais mistos a base metálica de Ce/Zr, também fornece dados para determinar o tamanho médio de cristallitos desses materiais. Para adquirir tais dados, esta técnica é baseada em padrões de DRX dos materiais analisados e a partir desses

padrões são aplicados à Equação de Scherrer.<sup>128,129</sup> No caso dos materiais aqui estudados, esta técnica, fornece uma estimativa razoável quando comparada a técnica de microscopia eletrônica. Metodologia no qual segue abaixo, inicialmente com a Equação 3.1, conhecida como a Equação de Scherrer.

$$D = k \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta \quad 3.1$$

Em que:

D = diâmetro médio dos cristalitos do material em Å;

K = constante da forma dos cristalitos (neste caso, admitido como = 0,9);

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação CuK $\alpha$  (1,5418 Å);

$\beta$  = medida da meia altura do pico corrigido em radiano;

$\theta$  = ângulo de Bragg;

Para cada amostra dos materiais sintetizados, foi aplicada esta Equação utilizando o pico em intervalos de aproximadamente  $2\theta = 29,2 - 30,2^\circ$  (formação de fase tetragonal distorcida de Ce-Zr; hkl = 111) por ser de intensidade mais significativa. Os resultados do diâmetro médio de cristalitos dos óxidos mistos Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> estão ilustrados na Tabela 6 (coluna 7).

Os resultados mostram que, de modo geral, ocorre uma diminuição do tamanho médio dos cristalitos das amostras à medida que tais amostras nas razões Ce/Zr se próxima de 1. Em contraste, quando relaciona esses dados determinados por BET ( $D_{BET}$ ), nesses materiais (Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> e Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>2</sub>) observa uma maior diferença de diâmetro médio das partículas, o que indica significativa agregação dessas partículas durante a preparação.

### 3.1.5. Espectroscopia Raman

O estudo de caracterização dos óxidos mistos a base de Ce-Zr por espectroscopia Raman é um método singular na identificação de estiramento vibracional simétrico O-Ce-O da céria cúbica do tipo fluorita. A simetria dos modos de absorção óptica da estrutura da fluorita é dada por:  $\Gamma_{\text{optico}} = F_{1u}(\text{IR}) + F_{2g}(\text{Raman})$ . A identificação do modo  $F_{2g}$ , nesse caso, pode ser observada por uma banda em 465-470 cm<sup>-1</sup>.<sup>98,130</sup>

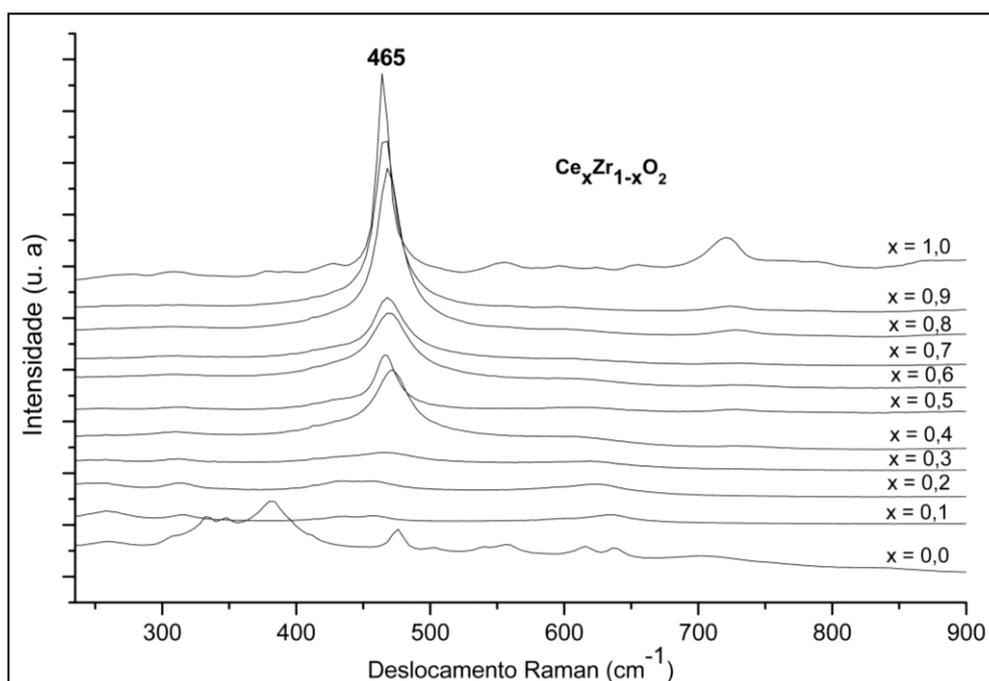
Os dados de Raman têm corroborado com os resultados de DRX no estudo das estruturas cristalinas dos óxidos mistos sintetizados. A Figura 23 mostra os resultados de espectroscopia Raman dos óxidos ( $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ ) e mistos  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{x-1}\text{O}_2$  ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ) preparados por sol-gel e calcinados a  $650^\circ\text{C}/4$  h. Os espectros observados, nos óxidos ricos em céria ( $\text{Ce}_x\text{Zr}_{x-1}\text{O}_2$  ( $0,6 \leq x \leq 1,0$ )), exibiram bandas que se estenderam de  $465\text{ cm}^{-1}$  até  $470\text{ cm}^{-1}$ . Este resultado é atribuído para o único modo vibracional de Raman permitido ( $T_{2g}$ ), típica da estrutura fluorita.<sup>130</sup> Além disso, estes resultados demonstraram a não segregação total da rede cúbica da céria, já demonstrado nos dados de DRX, como indicativo de incorporação dos íons  $\text{Zr}^{+4}$  na rede estrutural da céria cúbica.

Para os óxidos mistos, ricos em cério, a incorporação parcial de íons de  $\text{Zr}^{+4}$  causou um deslocamento Raman para um maior número de onda, em relação ao  $\text{CeO}_2$  ( $465\text{ cm}^{-1}$ ). Foram observados para os materiais os seguintes deslocamentos, respectivamente:  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$  ( $466\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  ( $470\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_2$  ( $469\text{ cm}^{-1}$ ) e  $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$  ( $468\text{ cm}^{-1}$ ). Os indicativos destes deslocamentos Raman demonstram a contração no parâmetro de célula causado pela substituição de íons  $\text{Ce}^{+4}$  ( $0,097\text{ nm}$ ) por  $\text{Zr}^{+4}$  ( $0,084\text{ nm}$ ) de menor raio iônico. Com essa análise é conclusivo que a ligação Zr-O seja mais curta e com maior energia de ligação que a do Ce-O. Portanto é esperado que a estrutura cúbica da céria se torne distorcida, com a substituição parcial do íon  $\text{Ce}^{+4}$  pelo íons  $\text{Zr}^{+4}$  na rede estrutural da céria.

Os espectros de Raman, típicos das estruturas de óxido do tipo fluorita, são bandas características causadas pelas vibrações ocorridas por oxigênio na rede, e são sensíveis à simetria cristalina.<sup>131,132</sup> O deslocamento Raman, para o sentido de maior número de onda, indica que as ligações ficaram mais curtas por causa da inserção de íons  $\text{Zr}^{+4}$  na rede da céria. Isso também pode ser causado devido a um aumento médio da quantidade de íons  $\text{Ce}^{+3}$  em relação a  $\text{Ce}^{+4}$  e maior presença de oxigênio ativo disponível na estrutura modificada comparada com a estrutura da céria monometálica. Estas modificações estruturais podem favorecer a melhoria da atividade catalítica para reações de oxidação, no caso específico desse trabalho, em

combustão de MP. Dentre a série estudada, rico em cério, a solução sólida  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  sofreu maior deslocamento Raman (de 465 para 470  $\text{cm}^{-1}$ ).

Porém, vale ressaltar que, somente com os materiais sintéticos e seus testes catalíticos é possível encontrar a melhor proporção Ce/Zr que, somados com um conjunto de fatores estruturais e texturais, resultará na totalidade dos benefícios desejados para a proposta desse trabalho.



**Figura 23.** Espectros Raman dos catalisadores  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1,0$ )

Comparando os deslocamentos nos resultados das análises dos espectros Raman (Figura 23) observa-se que ocorreu um máximo entre os óxidos mistos. Esse deslocamento máximo ocorreu no óxido misto  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  com 5  $\text{cm}^{-1}$  de deslocamento (de 465 para 470  $\text{cm}^{-1}$ ), indicando que, provavelmente, este é o material com maior presença de oxigênio ativo disponível na rede. Este é um fator fundamental para um material catalítico, ser usado em reações de combustão de fuligem. Porém, somente no conjunto de fatores como: disponibilidade e fluxo de oxigênio ativo, acessibilidade dos substratos aos sítios ativos no material catalítico e uma boa eficiência cinética de redox irá pontuar o catalisador para, dentre aqueles preparados e estudados, ser o mais ativo na combustão de MP.

A presença de  $Zr^{4+}$  inserida na rede do  $CeO_2$  causa distorções na estrutura original da céria. Essa inserção, em grande quantidade, claramente é observada pela diminuição significativa da intensidade da banda, como pode ser vista para os óxidos mistos à medida que a razão molar Ce/Zr aproxima de 1, conforme Figura 23.

Em contraste, os óxidos ricos em zircônia ( $Ce_xZr_{x-1}O_2$  ( $0,0 \leq x \leq 0,4$ )) não apresentaram bandas características da fluorita, com exceção do óxido misto  $Ce_{0,4}Zr_{0,6}O_2$  que, por sua vez, apresentou banda centrada em  $466\text{ cm}^{-1}$ . Para o óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) sintetizado por sol-gel ( $650\text{ }^\circ\text{C}$ ), as bandas mais significativas foram em:  $337, 349, 382, 474, 616$  e  $640\text{ cm}^{-1}$ .

Os modos ativos Raman para as diferentes estruturas cristalográficas da zircônia já foram determinados por análise de grupo-fator.<sup>133</sup> Assim, é esperado que a fase monoclinica (grupo espacial  $P2_1/c$ ) tenha um total de 18 fases, a fase tetragonal (grupo espacial  $P4_2/nmc$ ) 6, e a fase cúbica (grupo espacial  $Fm3m$ ) 1 modo ativo Raman. Dessa forma, o espectro da Figura 23 ( $x = 0,0$ ) corresponde ao de uma zircônia parcialmente estabilizada contendo as fases monoclinica e cúbica.<sup>133,134</sup>

### 3.2. Testes catalíticos de combustão

Nesta seção foram descritos o estudo das atividades catalíticas dos óxidos mistos a base de Ce-Zr em combustão de materiais particulados de diesel (MP). No mesmo contexto foi feito, um comparativo das atividades reacionais em relação às proporções molares dos materiais mistos  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ) e seus óxidos puros  $CeO_2$  e  $ZrO_2$ . Em adição, foi realizado o estudo cinético do catalisador mais ativo. A comparação a partir das eficiências dos catalisadores é feita por meio do máximo de temperatura de combustão. No caso, o catalisador mais eficiente é aquele que apresenta menor temperatura de combustão do particulado, usando como modelo o Printex®-U fornecido pela Evonik.

A Figura 24 mostra, através de monitoramento de DTG, o resultado da atividade catalítica dos óxidos mistos  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ) e dos óxidos

monometálicos  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  sintetizados. As condições, para ambos os materiais, teve a razão em massa de catalisador/particulado = 20 e mistura em forte contato. O monitoramento das reações de combustão de materiais particulados (Printex®-U) foi feito por TG/DTG, com temperatura programada de 25 até 700 °C, com rampa de aquecimento ( $\beta$ ) de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ .

Foram considerados os centros dos picos obtidos pelas curvas de derivada termogravimétrica (DTG), como temperatura de aproximadamente 50% da conversão ( $\alpha$ ) da massa total de MP de diesel sintético oxidado, representado por ( $T_m$ ). Esta é a representação mais coerente, pois os resultados desses picos nem sempre correspondem a 50% de conversão da massa de MP. Considerando que, do início ao final de cada conversão, a parte mais alta desse pico pode não representar a conversão de 50% da massa de MP, visto que, para o  $T_m$  representar 50% da conversão seria necessário um pico de oxidação simétrico, o que em geral não ocorre. Porém os valores de DTG representados por  $T_m$ , nesse trabalho, não ultrapassaram 5%, em média, de desvio padrão em relação a 50% de conversão nas reações catalisadas.

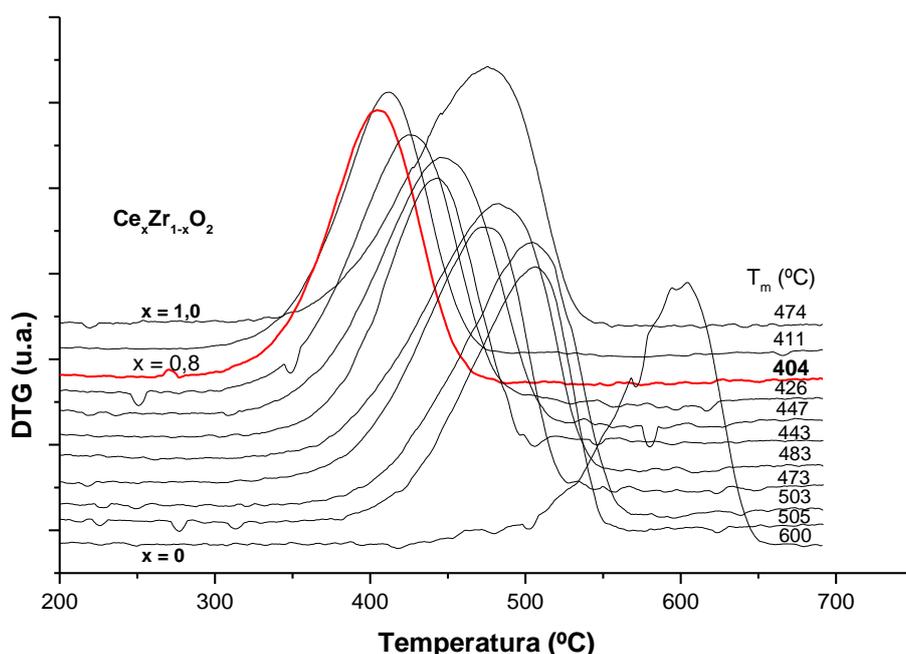
Os resultado das reações catalisadas com os óxidos  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  apresentaram DTG com  $T_m$  em 474 °C e 600 °C, respectivamente. Todos os óxidos mistos bimetálicos a base de Ce/Zr preparados apresentaram taxa de combustão menor do que o  $\text{ZrO}_2$  sintetizado. Dentre os óxidos mistos preparados de  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , aqueles com frações molares de Ce com 0,9 até 0,5 apresentaram  $T_m$  inferiores ao do  $\text{CeO}_2$  puro (Figura 24). Dentre os catalisadores estudados, o que exibiu melhor atividade catalítica na combustão de MP foi o óxido misto  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  com  $T_m = 404$  °C (cineticamente, o catalisador com menor energia de ativação global, vide seção posterior), ilustrado na Figura 24.

A alta atividade desse catalisador, em combustão de fuligem de diesel, pode ser atribuída a um conjunto de fatores como: capacidade de armazenar oxigênio ativo, fluidez e mobilidade do oxigênio na sua rede estrutural, área superficial específica e até mesmo a acidez presente nessa rede estrutural.

Recentemente, Atribak et al.<sup>105</sup> concluíram que, em oxidação de fuligem de diesel, a melhor atividade catalítica de óxidos mistos à base de Ce-Zr independe do tamanho médio das partículas, com variações entre 29 até 93 nm. Teoricamente, quanto maior o teor de  $Zr^{4+}$  na rede da céria, maior seria a concentração de vacâncias. Assim, seria natural esperar que, quanto maior o teor de dopante maior seria a atividade catalítica. No entanto, isso só foi válido para baixo teores de íons  $Zr^{4+}$ , no caso observado o mais ativo foi  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ .

Para elevados teores de dopantes, pode ocorrer um aumento da concentração de vacâncias, porém estas passam a interagir com os cátions da rede formando defeitos. Estes defeitos podem estar associados, em alguns casos, com a mobilidade de oxigênios. Porém a mobilidade pode tornar-se limitada com a diminuição dos movimentos de oxigênio na rede provocados por efeitos de interações entre vacâncias durante a síntese. Todos os passos do processo de preparação devem ser considerados para com esses efeitos, em especial, na parte de calcinação das amostras.

Os fatores que contribuem com a ação catalítica em combustão de MP ainda não foram totalmente esclarecidos. Em tese, os fenômenos relacionados com o aumento da mobilidade e fluxo de oxigênio devem ser considerados significativos na contribuição catalítica para materiais a base de Ce/Zr. Se a causa da diminuição de mobilidade e fluxo fosse devida apenas pelas interações entre as vacâncias e os cátions da rede cristalina (efeito coulombiano), o máximo da mobilidade e fluxo seria o mesmo para todas as proporções das soluções sólidas, o que não é o caso. Por causa disso, deve-se considerar também o efeito de relaxação ao redor dos defeitos, a qual depende da carga efetiva, do tamanho do dopante (raio iônico efetivo) e da polaridade dos cátions na rede do material sintetizado.<sup>135</sup>



**Figura 24.** Monitoramento por DTG das reações de combustão de Printex®-U, usando  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0 \leq x \leq 1,0$ ) como catalisadores, com razão em massa de 20:1 (cat:MP), em mistura com forte contato.

Os resultados de medição de DTG, Figura 24, a partir do  $T_m$  demonstraram que, o catalisador com melhor desempenho foi o óxido misto  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ . Observa-se, portanto, que não foi aquele material catalítico de menor tamanho de partícula, de acordo com estudo de DRX ( $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ ) e nem o de maior área superficial específica ( $Ce_{0,3}Zr_{0,7}O_2$ ), dados observado na Tabela 6. Porém, devem-se levar em consideração que esses dados não apresentaram grandes variações entre os catalisadores sintetizados.

Dois fatores podem influenciar nesse melhor desempenho de atividade para o catalisador  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ : (i) a disponibilidade de sítios  $Ce^{4+}$  em sua superfície e (ii) a capacidade desse material em doar oxigênios para oxidação do MP de diesel a partir da redução do  $Ce^{4+}$  disponível na rede modificada, quimicamente representada por  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ . Do ponto de vista termodinâmico, o potencial padrão para redução de  $Ce^{4+}$  para  $Ce^{3+}$  é 1,74 V em solução, o que indica que  $Ce(IV)$  em solução é um forte oxidante.<sup>136,137</sup> No estado sólido, a situação é diferente, o  $CeO_2$  cristaliza-se na estrutura de fluorita, no qual

cada íon de cério é coordenado por oito vizinhos de oxigênio. Esta coordenação estabiliza o estado de  $Ce^{4+}$  e faz com que a redução desse íon na rede de  $CeO_2$  seja desfavorável.<sup>97</sup>

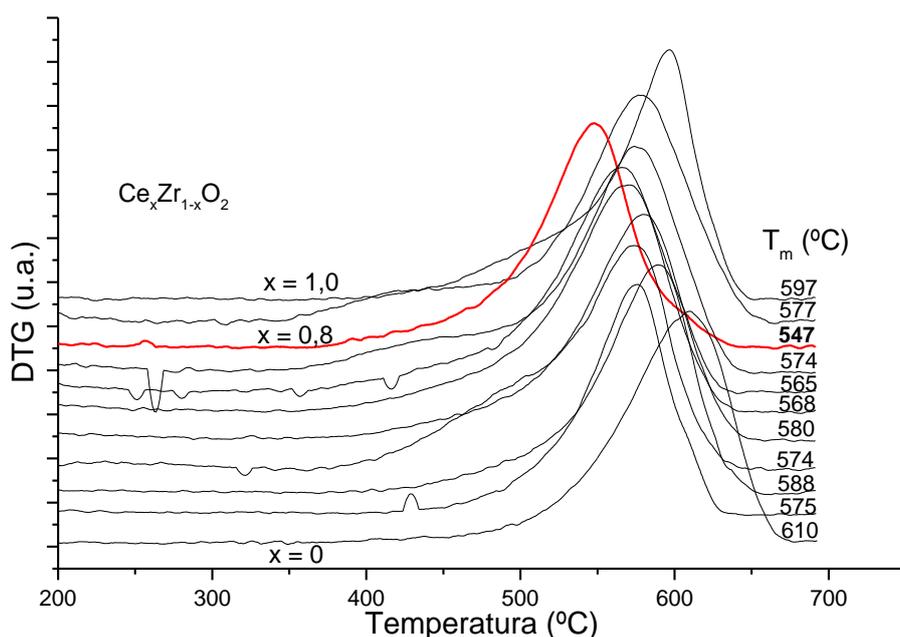
Garcia et al.<sup>138</sup> estudaram as atividades de reações de oxidação de particulados de diesel, nessas mesmas condições, usando como catalisadores  $CuO/Nb_2O_5/MCM-41$ . Os autores concluíram que o melhor resultado catalítico foi o de 25% em massa de óxidos de cobre e nióbio, o qual foi atribuído pela melhor mobilidade das fases ativas  $CuO$  e  $Nb_2O_5$  no suporte.

A princípio deve-se levar em consideração a importância de que, para reações de combustão de fuligem de diesel, a capacidade de fluxo e transferência de oxigênio ativo do catalisador para o particulado, faz dele, um quesito de fundamental importância em sua atividade. O melhor desempenho do óxido misto  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  pode estar intrinsecamente relacionado à capacidade desse catalisador em apresentar, dentre os outros, o melhor fluxo e mobilidade de oxigênio em sua rede cristalina. Esse desempenho se deve à inserção do  $Zr^{4+}$  na rede cristalina da céria, causando em sua estrutura defeitos devido à contração no parâmetro linear da rede cúbica durante a síntese sol-gel.

Bueno-López et al.<sup>60</sup> demonstraram que a mobilidade de oxigênio na estrutura de céria modificada é favorecida pelo ciclo redox  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ . Similarmente, o óxido misto a base de cério e zircônio, preparado por sol-gel torna o sólido menos aglomerado que o óxido de cério puro, com isso melhorando a mobilidade e disponibilidade do oxigênio ativo da rede. Os resultados apresentados, nesse trabalho, sugerem que os catalisadores sintetizados seguem um mecanismo redox  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ . Os óxidos mistos, estudados, demonstram a existência de cátion de  $Ce^{4+}$  que, pode ser reduzido para  $Ce^{3+}$  e, que essa redução pode ser favorecida pela inserção do  $Zr^{4+}$  na rede estrutural da céria.

A Figura 25 mostra, por monitoramento de DTG, os resultados das atividades catalíticas dos óxidos monometálicos e mistos  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0,0 \leq x \leq$

1,0) preparados em condições da mistura de fraco contato. O catalisador  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , em mistura de fraco contato, também apresentou a melhor performance em atividade catalítica com  $T_m = 547$  °C. Nessa nova condição, foi observado que todos os óxidos mistos  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  obtiveram melhores atividades reacionais do que os óxidos monometálicos  $CeO_2$  e  $ZrO_2$ . O Printex®-U quando misturado aos óxidos puros de  $CeO_2$  e  $ZrO_2$  sintetizados, apresentaram picos de  $T_m$  centrados em 597 °C e 610 °C, respectivamente.



**Figura 25.** Monitoramento por DTG das reações de oxidação do Printex®-U, usando  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0 \leq x \leq 1,0$ ) como catalisador, com razão em massa de 20:1 (cat:MP), em mistura com fraco contato.

O método de mistura (MP e Catalisador) de fraco contato é, geralmente, mais representativo quando comparado com os depositados nos filtros de particulados de diesel, porém pouco adequado para conclusões devido apresentar pouca reprodutibilidade em trabalhos laboratoriais.<sup>139</sup> Nas condições de fraco contato, a reação de oxidação de fuligem sofre menos influência do oxigênio ativo do catalisador, quando comparado em condições de misturas de forte contato, o que faz dessa condição, uma reação de combustão mais dependente do oxigênio gasoso usado no fluxo.

Em tese essa diferença de condições deixa clara, em termos cinéticos, a importância da superfície de contato entre as partículas do catalisador dotado de oxigênio ativo e as das fuligens, formando dióxido de carbono. O oxigênio ativo presente em catalisadores à base de cério desempenham um papel fundamental na combustão de fuligem de diesel, pois essa taxa de oxigênio ativo tem sido muito mais rápida do que a taxa de sua combustão pelo O<sub>2</sub> em fase gasosa usada em fluxo.<sup>60,140,141</sup> O que ocorre é um abaixamento significativo da energia de ativação por causa do uso de catalisador durante o processo reacional.

### 3.2.1. Parâmetros cinéticos das reações

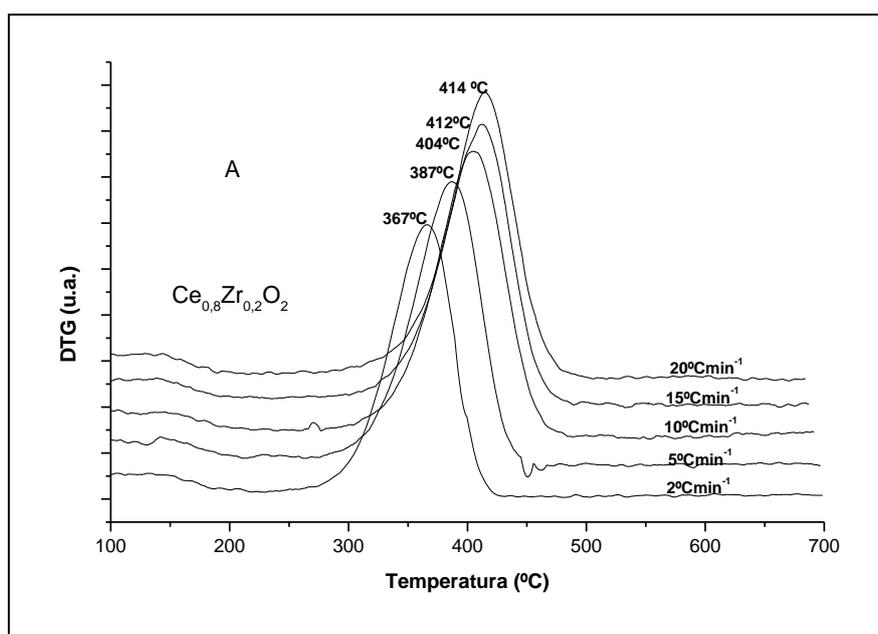
Os resultados dos parâmetros cinéticos, desse trabalho, foram determinados a partir do modelo de cinética livre (*Model Free Kinetics*) e Coats e Redfern, ambos os modelos estão demonstrados no anexo B. Por serem modelos cinéticos não isotérmicos, são necessários análises de TG/DTG com várias rampas de aquecimentos (mínimo 3) para assim, determinar os parâmetros cinéticos das reações.

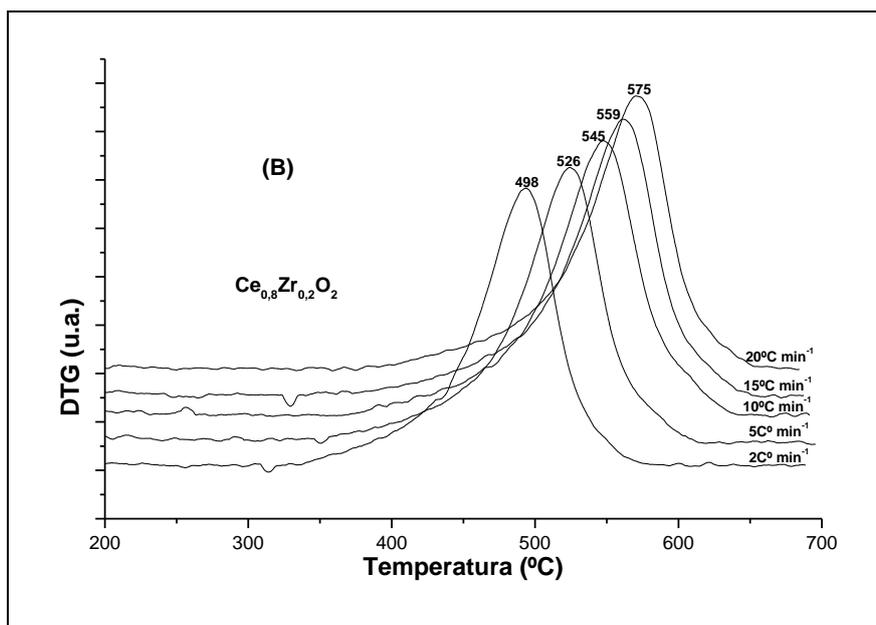
Tais modelos apresentam similaridade com o modelo de Equação Flynn e Wall<sup>142</sup> que, propõe um método para determinar a energia de ativação ( $E_a$ ) diretamente das curvas termogravimétricas em várias razões de aquecimento ( $\beta$ ). Nesse trabalho foram usados 5 razões de aquecimento ( $\beta = 2, 5, 10, 15$  e  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ), pelo qual, permite obter informações dos parâmetros cinéticos através dos dados adquiridos em reações químicas feitas e analisados por TG/DTG.

Comparações de dados cinéticos, medidos e calculados, mostram uma reprodução exata das experiências feitas e do modelo proposto.<sup>143</sup> Como verificado anteriormente, o material catalítico Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> obteve o melhor desempenho catalítico em combustão de MP, comparado aos outros óxidos mistos a base de Ce-Zr, em ambas as condições de misturas (baixo e alto contato). Por ser o mais ativo, esse catalisador, foi escolhido para o estudo cinético, em diferentes condições reacionais.

Inicialmente foi feita uma sequência de reações com esse catalisador ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ ), variando a taxa de aquecimento  $\beta = 2, 5, 10, 15$  e  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  em condições de misturas de forte e fraco contato. Os resultados desse monitoramento por DTG estão ilustrados na Figura 26 (A) e (B). Os resultados obtidos indicam um referencial comparativo entre as diferentes condições reacionais, pelo qual o catalisador foi submetido. Para cada taxa de aquecimento foi feita uma varredura representativa das temperaturas de conversões, representada por  $T_\alpha$ , em que  $\alpha = 20, 40, 50, 60$  e  $80\%$  de conversões.

Nesse monitoramento observou-se que, em ambas as condições de misturas, a rampa de aquecimento ( $\beta$ ) foi diretamente proporcional à temperatura de combustão ( $T_\alpha$ ). Os resultados obtidos, em que  $\beta = 2, 5, 10, 15$  e  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  correspondem, sequencialmente as  $T_\alpha$  com ( $\alpha = 50\%$ ) obtida em:  $367, 387, 404, 412$  e  $414 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, para a mistura de catalisador e MP feita em forte contato (Figura 26 A) e quando  $T_{50} = 498, 526, 545, 559$  e  $575 \text{ }^\circ\text{C}$  para a mistura de baixo contato, respectivamente, ilustrada na Figura 26 B.





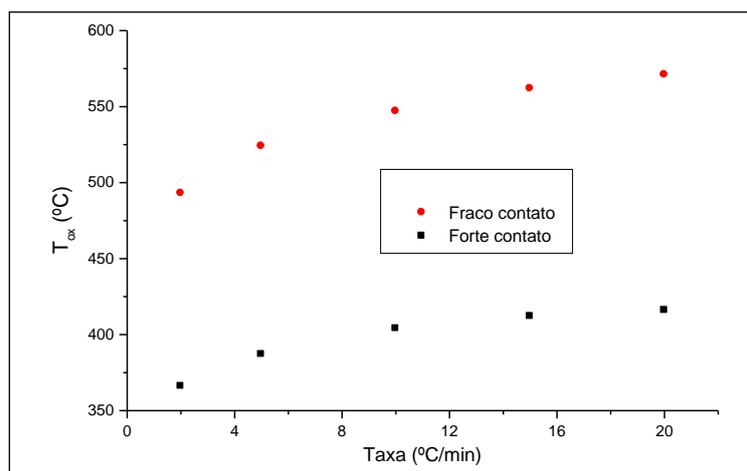
**Figura 26.** Monitoramento por DTG das reações de combustão do Printex®-U, usando o óxido misto  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  como catalisador em: forte contato (A) e fraco contato (B), em que indica a temperatura de combustão ( $T_\alpha$ ) com  $\alpha = 50\%$  e as taxas de aquecimento,  $\beta = 2, 5, 10, 15$  e  $20 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Os resultados de DRX e Ramam mostraram que a adição de átomos de zircônio na rede da céria ocasionou distorções na rede, com vantagens adicionais na melhoria do fluxo de oxigênio ativo na rede estrutural. Fato constatado experimentalmente, tanto no processo da mistura de forte contato quanto no de fraco contato, apresentados no monitoramento por DTG, ilustrado na Figura 26 (A e B).

No estudo catalítico em que se faz uma correlação do esquema reacional com a taxa de aquecimento conclui que, quanto menor a taxa de aquecimento, mais uniforme será a dispersão desse calor no material catalítico e, com isso, favorece no sentido de redução da temperatura de combustão ( $T_\alpha$ ) no processo reacional. À medida que essa taxa aumenta, a tendência segue em aumentar a  $T_\alpha$ . Porém, é importante ressaltar que essa taxa tem um gradiente de temperatura limitante, entre a parte externa e interna desse material catalítico, onde pode ser observado no gráfico ilustrado na Figura 27.

O referido gráfico mostra que, à medida que a taxa aumenta, tende a formar um patamar paralelo ao eixo das abscissas, o que deixa claro, a tendência de um gradiente com temperatura estabilizada, ou seja, tende a um limite entre  $T_{\alpha}$  e taxa de aquecimento ( $\beta$ ). Em comparação com os dois tipos de misturas, a tendência de estabilidade do gradiente de temperatura fica mais acentuada no processo reacional com a mistura de contato mais forte entre o catalisador e o MP de diesel.

A Figura 27 ilustra graficamente que, para os materiais aqui estudados, no intuito de obter uma melhor abrangência em relação à taxa de aquecimento e temperatura, foram utilizadas as cinco taxas ( $\beta = 2, 5, 10, 15$  e  $20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ). Visto que, para que se tenham parâmetros cinéticos coerentes em processos reacionais usando materiais catalíticos, as taxas de aquecimentos adotadas terão que ser bem representativas.



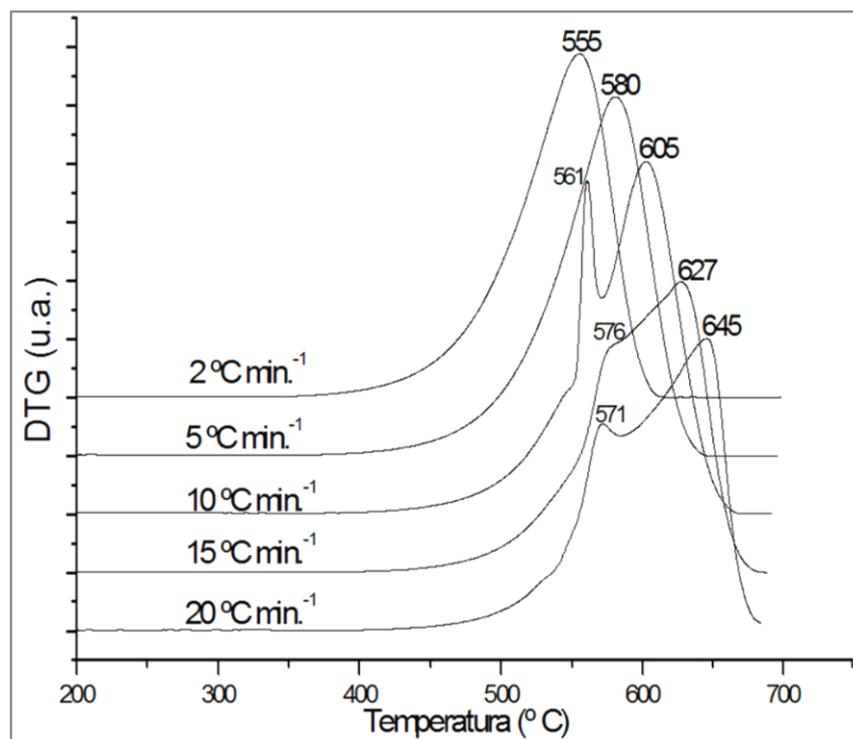
**Figura 27.** Relação entre a taxa de aquecimento e a temperatura de combustão para a reação de oxidação do MP de diesel, usando o óxido misto  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  como catalisador.

Para que se tenham parâmetros cinéticos comparativos, entre a combustão catalisada e não catalisada de MP, foram feitas, nas mesmas condições, análises de TG/DTG do Printex<sup>®</sup>-U sem ser misturado a nenhum material catalítico. Os resultados do monitoramento por DTG em diferentes rampas de aquecimento ( $\beta = 2, 5, 10, 15$  e  $20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) estão ilustradas na

Figura 28. Vale ressaltar que, resultados obtidos a partir desse tipo de análise, são muitos dependentes da origem e de sua composição química.<sup>3</sup>

A Figura 28 mostra as curvas de DTG do Printex®-U, exibindo picos distintos conforme cada taxa de aquecimento. Para o experimento em questão, o material particulado analisado, teve uma sequência em que a variação de temperatura máxima de combustão ( $T_m$ ) obtida foi de: 555, 580, 605, 627 e 645 °C para as taxa de aquecimento ( $\beta$ ) de 2, 5, 10, 15 e 20 °C  $\text{min}^{-1}$ , respectivamente. Para as taxas de aquecimento ( $\beta$ ) 2 e 5 °C  $\text{min}^{-1}$ , mesmo sem usar catalisador, observa-se apenas a informação de um único pico de DTG, em 555 e 580 °C, respectivamente.

Tais resultados indicam que, para essas taxas, a técnica usada não obteve informação dos passos iniciais de combustão dos compostos orgânicos adsorvido no Printex®-U. Em contraste, para as taxas de aquecimento ( $\beta$ ) = 10, 15 e 20 °C  $\text{min}^{-1}$  foram observados picos de DTG associados ao passo inicial da combustão de compostos orgânicos adsorvidos no MP. No caso da ( $\beta$ ) = 10 °C  $\text{min}^{-1}$  destacaram os picos em 561 °C para a combustão de compostos orgânicos adsorvidos e em 605 °C para a combustão do MP. Para a ( $\beta$ ) = 15 °C a combustão teve início em 576 °C e terminou em 627 enquanto que para a ( $\beta$ ) = 20 °C teve início em 571 °C com término em 645 °C.



**Figura 28.** Monitoramento por DTG das reações de combustão de Printex®-U sem catalisador em diferentes rampas de aquecimento.

Por convenção, nesse trabalho, foram utilizados cinco pontos de conversão reacional,  $\alpha = 20, 40, 50, 60$  e  $80\%$ . Os pontos escolhidos são aleatórios, porém devem ser valores que forneçam dados representativos. Assim, a partir do monitoramento das reações de combustão catalisada ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ ) do Printex®-U por TG-DTG em duas condições reacionais (forte e fraco contato) e a combustão do Printex®-U sem o uso de catalisador, foram montados os parâmetros cinéticos usando o modelo de cinética livre e o modelo Coats e Redfern.

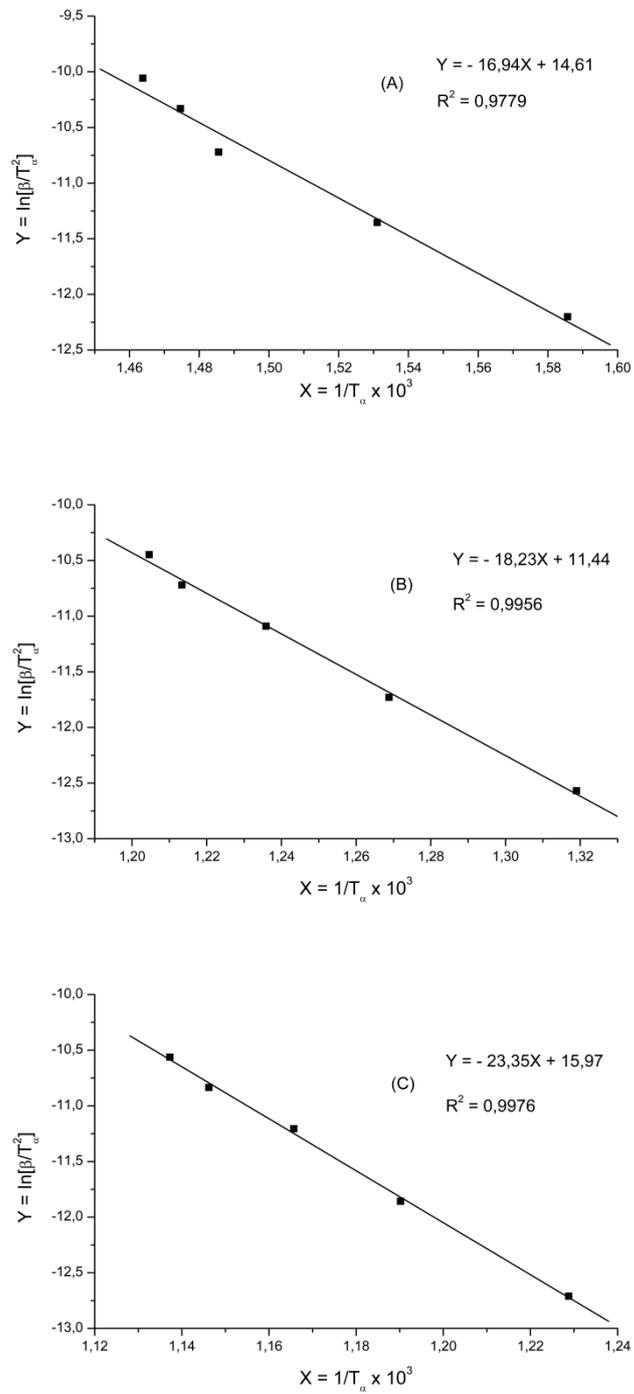
Para determinar os parâmetros cinéticos usando o modelo da cinética livre (Tabela 7), os cálculos foram feitos em uma planilha que, a partir dos dados das temperaturas em relação às perdas, em percentagem (20, 40, 50, 60 e 80%) das massas ocorridas em cada corrida de TG-DTG eram determinados os parâmetros cinéticos desejados. Cada extensão de conversão é obtida com base na linearização da Equação 3.2 quando plotado  $\ln[\beta/T_\alpha^2]$  versus  $1/T$ .

$$d\alpha/dT = (A/\beta) f(\alpha) \exp(-Ea/RT)$$

3.2

Esta equação está descrita mais detalhadamente no anexo B (modelo de cinética livre). Para maiores detalhes, sobre os dados dos parâmetros cinéticos, segue na Figura 29 A (forte contato), B (fraco contato) e C (Printex®-U) como exemplos da obtenção dos dados cinéticos para ( $T_\alpha$ ) em que  $\alpha = 50\%$ . Admite-se, neste caso, que a equação da reta é  $Y = \alpha_0 + \alpha_1 X$ , assim, por regressão linear ajusta-se a melhor reta, onde se tem a partir da inclinação da reta ( $\alpha_1$ ) =  $-Ea/R$ , em que,  $R = 8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Assim, foram obtidos os valores das energias de ativação ( $Ea$ ) de: 140,9; 151,6 e 194,1  $\text{kJ mol}^{-1}$  para misturas de forte contato, fraco contato e Printex®-U, respectivamente.

Semelhantemente, todas as demais energias de ativação ( $Ea$ ) foram determinadas para  $T_\alpha$ , em que ( $\alpha$ ) = 20, 40, 60 ou 80 % de conversão. Desse modo foram determinados os parâmetros cinéticos contidos na Tabela 7.



**Figura 29.** Curvas de linearização da reta (regressão linear) para determinar os parâmetros cinéticos de  $T_\alpha$  em que,  $\alpha = 50\%$  de conversão, em que A (forte contato), B (fraco contato) e C (Printex®-U).

**Tabela 7.** Parâmetros cinéticos, modelo Cinética livre, da combustão do Printex®-U, usando o catalisador Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (forte e fraco contato) e sem catalisador, em diferentes taxas de aquecimento ( $\beta = 2, 5, 10, 15$  e  $20 \text{ }^\circ \text{ min}^{-1}$ ).

$\alpha$ (%)	Forte contato		Fraco contato		Printex®-U	
	$Ea$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log [A] (min <sup>-1</sup> )	$Ea$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log [A] (min <sup>-1</sup> )	$Ea$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log [A] (min <sup>-1</sup> )
20	143,8	8,41	145,9	6,04	145,3	7,21
40	130,6	6,92	148,9	5,78	198,0	7,76
50	140,9	7,57	151,6	6,23	194,1	8,30
60	144,2	7,71	146,5	7,33	187,9	8,73
80	153,3	8,46	153,8	6,84	183,3	5,63
média	142,6	7,81	149,3	6,44	181,7	7,53

Para o modelo Coats e Redfern, conforme Tabela 8, os parâmetros cinéticos foram obtidos a partir do programa do próprio equipamento de TG, software Thermal Specialty Library V2.1, build 2.1.01 - TA-Instruments.

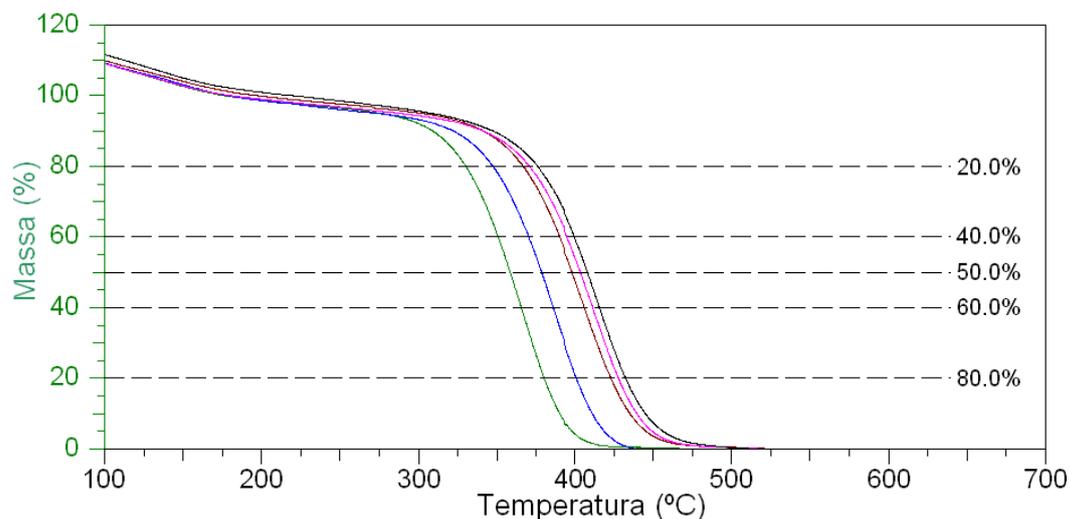
**Tabela 8.** Parâmetros cinéticos, modelo Coats e Redfern, da combustão do Printex®-U, usando o catalisador Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (forte e fraco contato) e sem catalisador, em diferentes taxas de aquecimento ( $\beta = 2, 5, 10, 15$  e  $20 \text{ }^\circ \text{ min}^{-1}$ ).

$\alpha$ (%)	Forte contato		Fraco contato		Printex®-U	
	$Ea$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log [A] (min <sup>-1</sup> )	$Ea$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log [A] (min <sup>-1</sup> )	$Ea$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log [A] (min <sup>-1</sup> )
20	164,1	12,98	163,8	10,06	258,9	15,66
40	166,0	12,80	168,7	10,29	248,2	14,72
50	167,4	12,85	170,4	10,39	214,3	12,51
60	167,9	12,92	172,7	10,54	192,2	11,07
80	164,1	12,51	181,1	11,09	189,9	10,31
média	165,9	12,81	171,3	10,47	220,7	12,85

A partir dos parâmetros cinéticos, Tabela 7 e Tabela 8, em ambos os modelos observa-se uma redução significativo das energias de ativação ( $Ea$ ) entre a reação de combustão catalisada (forte e fraco contato) e não catalisada do Printex®-U.

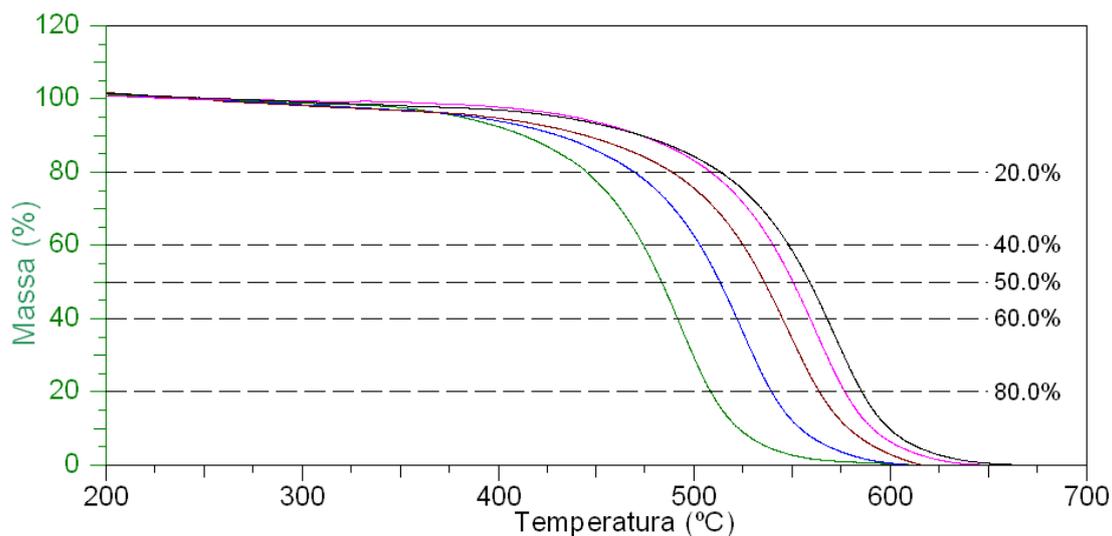
Para cada caso, a combustão catalisada (forte e fraco contato) e não catalisada do Printex®-U foi traçada uma curva termogravimétrica que relaciona as conversões *versus* temperatura, para mostrar as variações ocorridas em cada taxa de aquecimento. Na Figura 30 ilustra a curva

termogravimétrica da combustão do Printex®-U usando  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  como catalisador em forte contato.



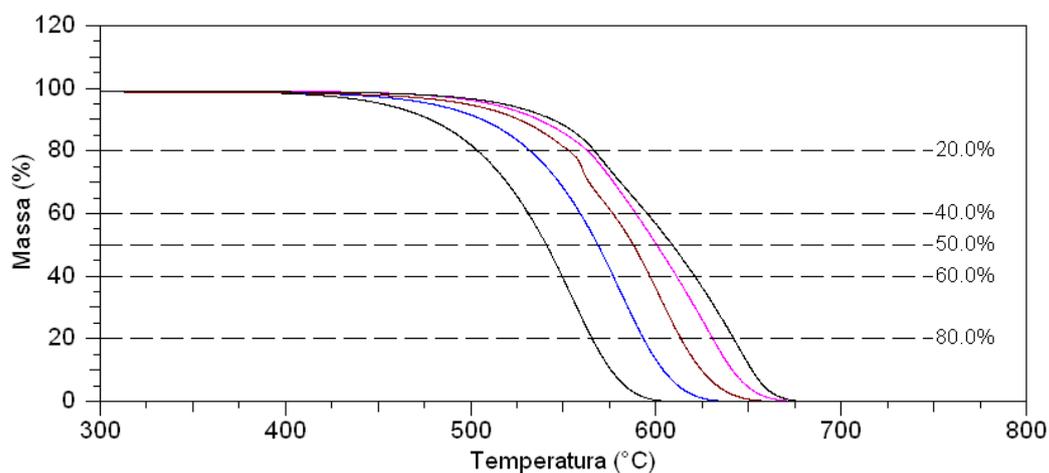
**Figura 30.** Curva termogravimétrica (TG) de regressão das massas, em que relaciona as taxas de conversões ( $\alpha = 20, 40, 50, 60$  e  $80\%$ ) com as temperaturas em diferentes razões de aquecimento ( $\beta = 2, 5, 10, 15$  e  $20$   $^{\circ}Cmin^{-1}$ ) em combustão do MP usando  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , em forte contato como catalisador.

Na Figura 31 mostra o resultado da curva termogravimétrica obtido da combustão do Printex®-U usando  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , como catalisador em condições de fraco contato.



**Figura 31.** Curva termogravimétrica (TG), em que relaciona as taxas de conversões ( $\alpha = 20, 40, 50, 60$  e  $80\%$ ) com as temperaturas, em diferentes razões de aquecimento ( $\beta = 2, 5, 10, 15$  e  $20 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ) em combustão de MP usando  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  como catalisador em fraco contato.

Na Figura 32 ilustra a curva termogravimétrica em que mostra os dados de TG em diferentes taxa de reação da combustão do Printex®-U sem uso de catalisador.



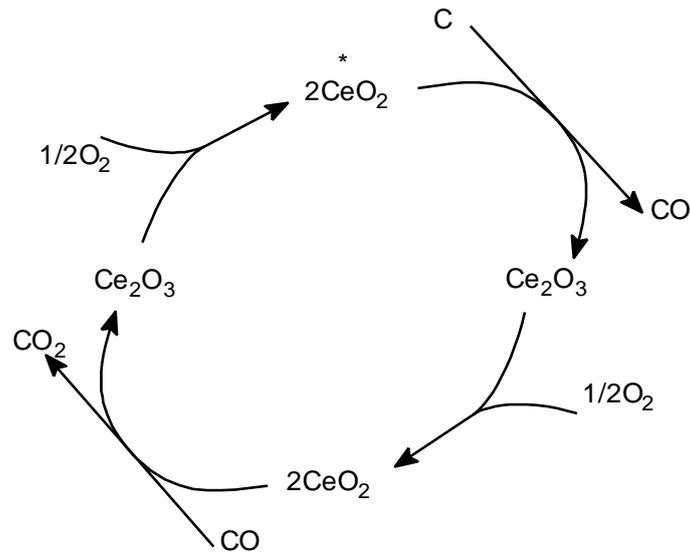
**Figura 32.** Curva termogravimétrica (TG), relacionando as taxas de conversões ( $\alpha = 20, 40, 50, 60$  e  $80\%$ ) com as temperaturas, em diferentes razões de aquecimento ( $\beta = 2, 5, 10, 15$  e  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) em combustão de MP não catalisado.

No estudo comparativo entre o modelo de cinética livre e o de Coats e Redfern observa-se que as energias de ativação nas reações catalisadas (forte e fraco contato) não tiveram grandes diferenças. Porém para a reação do Printex®-U não catalisado foi observado diferenças mais significativas entre os parâmetros cinéticos.

### **3.2.2. Proposta de esquema reacional**

Os diferentes resultados de atividade obtida, em relação às diferentes taxas de aquecimento, podem estar relacionados com o mecanismo da reação. A uniformidade do calor fornecido a mistura, MP e o material catalítico, diferenciam de acordo com a taxa, em que, quanto menor a taxa de aquecimento mais uniforme será a propagação de calor entre a parte externa e interna da mistura. O que faz desse aquecimento, com menor taxa, apresentar o menor gradiente de temperatura entre a superfície e a parte interna (bulk) do sólido, conseqüentemente apresentar um menor  $T_m$ .

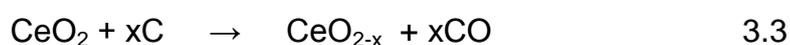
Para melhor entender a relação entre as atividades catalíticas e a reação global observada nos processos de oxidação é de fundamental importância o estudo do mecanismo em níveis moleculares. No caso da oxidação de particulados, o resultado experimental de menor taxa de aquecimento, pode estar relacionado com o mecanismo da reação, em conjunto com a relação à uniformidade do calor fornecido ao material catalítico. Para maiores detalhes, de acordo com o esquema reacional usando o modelo estrutural da céria com  $Ce^{+4}$  e  $Ce^{+3}$ , o estudo desse mecanismo segue por etapas mencionadas na Figura 33.

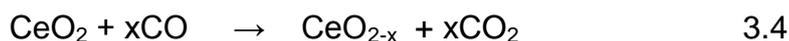


**Figura 33.** Esquema reacional proposto para a reação de oxidação de particulado de diesel, usando o óxido monometálico de cério como catalisador.

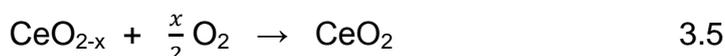
Na Figura 33 estão apresentadas, de maneira geral, as etapas do esquema reacional proposto. Nesse caso, foi abordado como material catalítico padrão, os óxidos monometálicos de cério que podem ser estendidos para os óxidos mistos a base de Ce-Zr. A Figura 33 mostra que, na etapa inicial (\*), considerado na temperatura de oxidação, o oxigênio ativo presente na rede cristalina do catalisador interaja quimicamente com o carbono do MP (já ativado), simultaneamente, com o processo de redução do  $\text{Ce}^{4+}$ , via ciclo  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ .

Esse processo resulta na formação de um produto intermediário dessa reação, o CO, que por sua vez, nas condições do processo, se apresenta como uma espécie altamente oxidativa. É importante ressaltar que, esse processo de redução deve ser visto a partir da rede cristalina da céria. A redução de  $\text{Ce}^{4+}$ , via ciclo  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  acontece parcialmente no interior da rede cristalina da céria, ou seja, a quantidade disponível de oxigênio ativo para oxidar o carbono presente no MP depende da razão  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  dessa rede, como mostra as Equações 3.3 e 3.4.





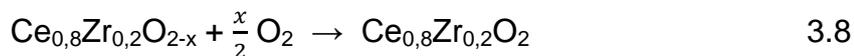
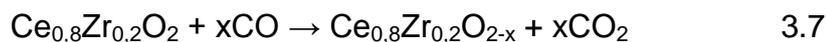
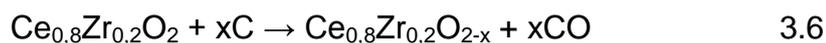
Nas análises, por parte do catalisador, em que o cério é reduzido para  $\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , segue uma etapa intermediária. Dessa forma, a rede cristalina do catalisador, por oxidação, ocorre um processo de reposição de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) do ambiente, via ciclo  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ . Com relação a esse processo de oxidação do material catalítico, procede aqui a capacidade redox da rede cristalina da céria. Nesse sentido, a análise vista pela “rede cristalina da céria” pode ser mais bem interpretada, até porque a relação  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$  do material pode influenciar nessa capacidade de oxidar. Visto que, a melhor maneira de visualizar o processo parcial de oxidação da rede de céria é por via molecular, conforme a Equação 3.5.



Vale ressaltar que, a principal espécie química que participa do processo reacional de oxidação da fuligem é o carbono que, na sua primeira oxidação tem como produto o CO, ainda interagido com a rede carbônica do particulado. Com a ocorrência da segunda oxidação ocorre a formação do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que por sua vez, é desprendido definitivamente da cadeia carbônica do MP.

O ciclo redox reacional,  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ , estudado por  $\text{H}_2$ -TPR confirmam a boa capacidade da rede estrutural de céria ter  $\text{Ce}^{4+}$  em condições de redução para  $\text{Ce}^{3+}$  no seu bulk. A alta reatividade de oxidação da fuligem de diesel em ar foi atribuída, em grande parte, pela geração de grande quantidade de oxigênio ativo na rede estrutural desse óxido com capacidade de promoção do ciclo redox  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ .<sup>144</sup>

Semelhantemente a esse raciocínio de ciclo redox usado para a rede da céria descrito anteriormente, pode ser adotado para todos os materiais mistos preparado a base metálica Ce/Zr, em que o  $\text{Zr}^{4+}$  está inserido na rede cristalina da céria. A exemplo do  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ , material mais ativo em oxidação do MP, seu processo redox em sua rede estrutural pode ser analisado segundo as Equações 3.6, 3.7 e 3.8.



Nesse trabalho, resultado dos testes catalíticos, mostraram que os óxidos mistos rico em cério,  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0,5 \leq x \leq 0,9$ ), apresentaram maiores atividades em combustão do MP de diesel do que a céria monometálica. Isto sugere que, para tais materiais, essa melhor atividade é por causa da presença de maior quantidade de oxigênio ativo e a melhor capacidade cinética de redox nas suas redes estruturais do que  $\text{CeO}_2$ .

Diante do que foi estudado anteriormente, dentre a série dos catalisadores preparados, a influencia da sua atividade catalítica em oxidação da fuligem de diesel tem como principais quesitos estruturais: área superficial com alta capacidade de armazenamento de oxigênio ativo, alta mobilidade desse oxigênio, propriedade redox e acidez. De acordo com os resultados reacionais, dentre os catalisadores sintetizados, o material catalítico mais ativo foi  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ . Esse melhor desempenho catalítico em oxidação de MP se deve, não apenas pela vantagem de um dos quesitos mencionados, mas do conjunto de todos os que favorecem a estrutura para o processo catalítico em reações redox.

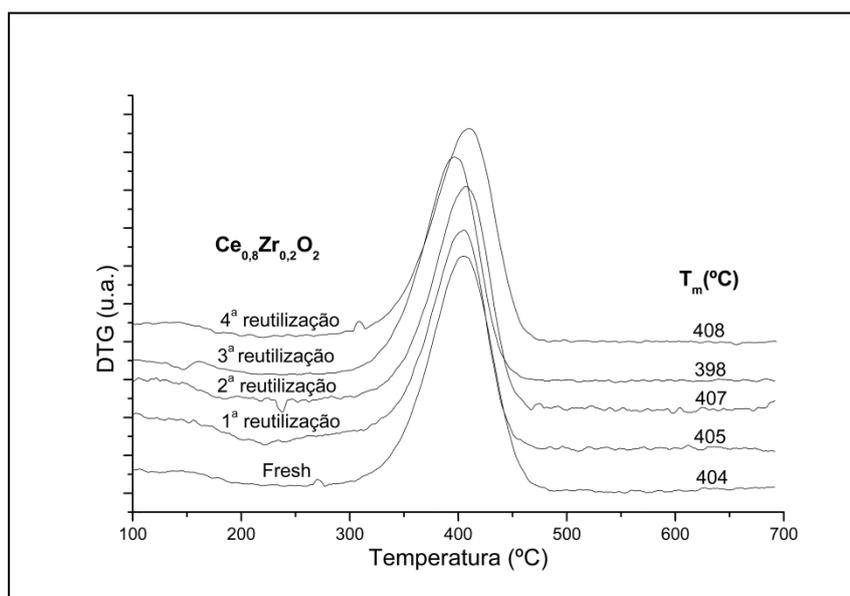
Visto que a reação da combustão do MP catalisada acontece em temperaturas a partir de 300 °C, a acidez de ligação de hidrogênio antes determinada por adsorção de Py (a temperatura ambiente, banda em 1442  $\text{cm}^{-1}$ ) pode ser um indicativo de que nas condições de reação, de fato se apresenta como acidez de Lewis. Assim, os sítios ácidos na temperatura ambiente e na presença de água eram considerados de ligações de hidrogênio, mas nas condições de alta temperatura a água não participa do processo e a acidez passa ser originada de sítios insaturados coordenativamente dos metais Ce e Zr.

No estudo de mecanismo, o material catalítico com caráter de acidez de Lewis no processo reacional, apresenta como um facilitador na liberação

de oxigênio na oxidação do MP. Visto que, o catalisador  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  apresentou, dentre a série estudada a maior acidez, essa maior acidez pode ter contribuído para sua melhor ação catalítica. Em contribuição literária, recentemente Rivas e al.,<sup>145</sup> comprovaram por espectros de FTIR, *in situ*, a 200 °C que, em materiais de Ce/Zr apresentaram piridina adsorvida sobre sítios de Lewis.

### 3.2.3. Estudo de reutilização

Para verificar a eficiência catalítica diante do processo de reutilização, o catalisador  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  foi submetido a testes sucessivos de atividade nas mesmas condições reacionais. Em todos os casos de reuso o catalisador não passou por nenhum tipo de tratamento. O monitoramento por DTG dos resultados estão ilustrados na Figura 34.



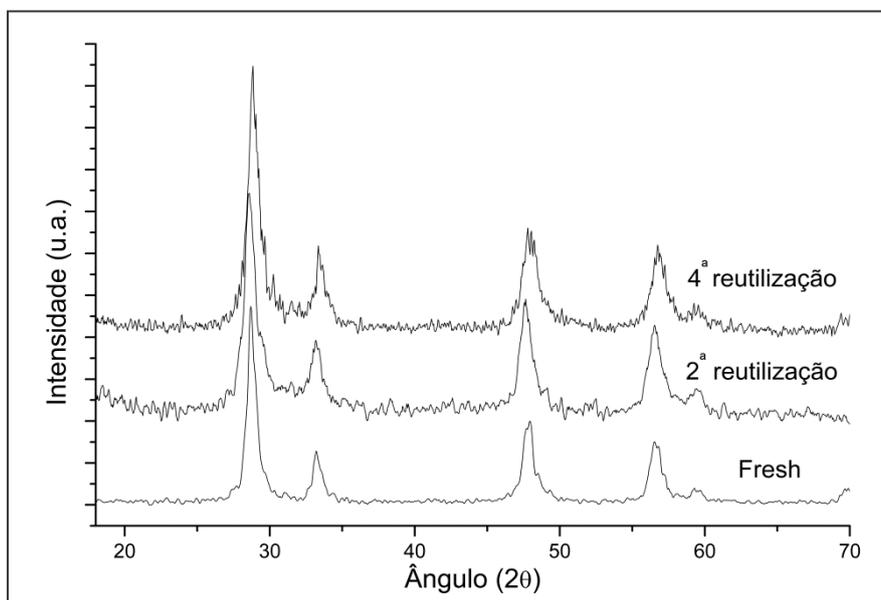
**Figura 34.** Monitoramento por DTG, com os resultados das reutilizações do catalisador  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  nas reações de combustão do Printex®-U.

Os resultados mostraram que o catalisador em estudo manteve sua atividade catalítica após quatro reutilizações, com  $T_m$  variando de 398 a 408 °C. Assim, esse catalisador demonstrou manter a alta atividade em combustão de MP entre as execuções. Nesses testes deve ser observado que, durante o reaproveitamento dos catalisadores (segunda a quarta

reutilização) esse material foi, de fato, tratado termicamente a 700 °C (temperatura final do experimento de TG). Além disso, o teor de água médio foi de 2,5% em massa para cada execução, reiterando a propriedade de tolerância de água desse catalisador.

Após as reutilizações do catalisador, foi estudada a sua estrutura cristalina através de análise de DRX. Os resultados estão representados na Figura 35. Embora esse material tenha sido submetido a testes catalíticos por quatro reutilizações com tratamento térmico (700 °C três vezes) e hidratação, o resultado de DRX mostrou que não houve alterações estruturais significativas. Em todos os casos o padrão de difração observado apresentou características de um sólido cristalino similar ao original.

Os tamanhos médios dos cristalitos do catalisador  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , antes da reação (*fresh*) e após os quatro processos de reutilização, calculados usando a Equação de Scherrer, foram de 12,35 nm para 11,84 nm respectivamente, ou seja, houve apenas uma leve redução no tamanho de seus cristalitos.



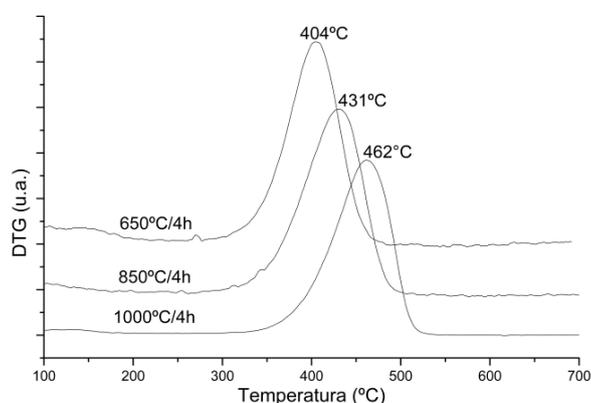
**Figura 35.** Difratogramas de raios X do catalisador  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , antes da reação (*fresh*) e depois (reutilizado) por até quatro processos reacionais.

Para que um catalisador tenha boa atividade catalítica e capacidade de manter essa atividade após ser submetido a várias reutilizações, deve se considerar, a princípio, o sistema reacional utilizado. No caso do sistema reacional sólido-gás de combustão de MP catalisada, há três fatores básicos que afetam diretamente essa atividade provida do catalisador.

O primeiro fator é a capacidade de combustão intrínseca do catalisador, o que está relacionada com o mecanismo redox. A segunda está relacionada com as condições de contato entre o MP e o catalisador usado. Frequentemente, este contato está associado com a quantidade de oxigênio ativo cujo catalisador é capaz de liberar e, ao mesmo tempo, de repor através do oxigênio gasoso do ambiente reacional (condições de forte e/ou fraco contato). O terceiro fator consta da estabilidade catalítica frente à composição de contaminantes existentes no MP usado, o qual pode atingir os sítios ativos do catalisador durante o processo reacional.

#### 3.2.4. Estabilidade térmica

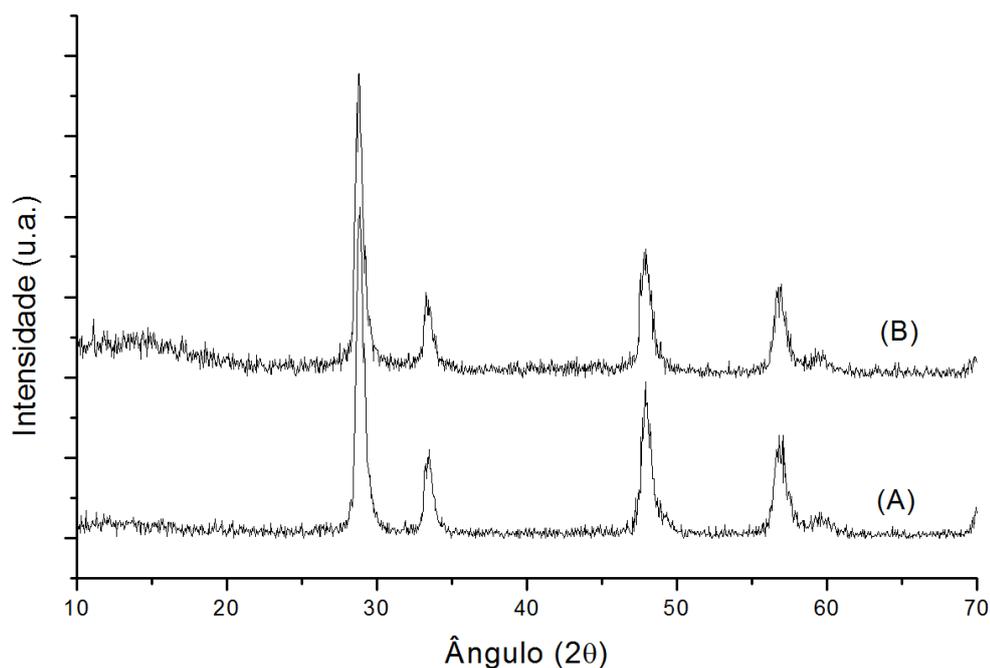
A estabilidade é um quesito importante no desenvolvimento de um catalisador para aplicações industriais. Nesse sentido, o catalisador mais ativo dentre da série ( $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ ) foi testado sob diferentes temperaturas de calcinação: 650, 850 e 1000 °C/4 h, nas condições reacionais onde,  $\beta = 10^0 \text{ min}^{-1}$  e a razão m/m 1:20 (MP:catalisador) em forte contato. Os resultados de monitoramento por DTG estão apresentados na Figura 36.



**Figura 36.** Monitoramento por DTG, após tratamento térmico do catalisador  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  nas reações de combustão do Printex®-U.

Os resultados mostraram que, mesmo com tratamentos térmicos de 850 e 1000 °C/4h, o catalisador em estudo foi bastante ativo na combustão do MP, com  $T_m$  em 404 °C quando calcinado a 650 °C/4 h e 431 e 462 °C quando calcinado em 850 e 1000 °C/4 h, respectivamente. Observa-se que, mesmo no tratamento mais extremo (1000 °C) o catalisador  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  apresentou maior atividade catalítica do que a céria ( $T_m = 474$  °C) em condição mais branda e favorável de calcinação (650 °C/4 h). Com a calcinação de 1000 °C/4 h foi observado uma queda de eficiência do catalisador estudado, esta queda de atividade está, provavelmente, relacionada à sinterização do catalisador, uma vez que a mesma tendência tinha sido observada em sistemas semelhantes na literatura.<sup>121,140</sup>

Essa queda de atividade ocorrida após o tratamento térmico é um indicativo de que a estrutura dos materiais após os respectivos tratamentos térmicos sofreram alterações. A sinterização pode, nesse caso, dificultar o fluxo de oxigênio ativo em sua estrutura, seguidamente com o aumento da energia de ativação no processo reacional e conseqüentemente aumentar o  $T_m$  de combustão catalisada do MP. No entanto, deve referir-se que nenhuma mudança estrutural aparente foi observada para  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , até mesmo em tratamento térmico mais extremo (1000 °C/4 h), antes e depois da combustão de MP como mostra o resultado de DRX na Figura 37. Porém, cálculos a partir da Equação de Scherrer de tamanho médio das partículas mostraram que houve aumento nas partículas. Os cálculos mostraram que o tamanho de aproximadamente 12 nm, quando o catalisador foi calcinado a 650 °C/4 h, passou para 30 nm quando calcinado a 1000 °C/4 h, fato pelo qual confirma a hipótese de sinterização.<sup>140</sup>



**Figura 37.** DRX do catalisador  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  calcinado a  $1000\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ , (A) antes e (B) depois do processo reacional de combustão do MP.

Outro aspecto importante de qualquer catalisador, nessa linha de pesquisa, é a resistência à desativação na presença de água. Para esse teste, o catalisador  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  foi misturado com o MP sob atmosfera inerte e regular com umidade. A quantidade de água, determinada por TG foi cerca de 0,8% em massa sob atmosfera inerte, desde que nenhum tratamento pré-aquecimento foi feito no catalisador ou MP. Por outro lado, sob atmosfera ambiente, um montante de 1,2% até 2,5% em massa, foi obtido sob diferente tempo de exposição ao ar. Os resultados foram praticamente o mesmo para o conteúdo de água de 0,8, 1,2 e 2,5% em massa ( $T_m = 405, 404$  e  $406\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente). Estes resultados foram consistentes com outros, que apontou que, óxidos a base de Ce-Zr misturado a adição de água em até 7% em massa não tinha nenhuma influência na atividade catalítica.<sup>146</sup>

### 3.3. Materiais suportados e reações de esterificação

A partir desta seção serão apresentados os resultados das análises de caracterização de ácido 12-tungstofosfórico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  simplificado nesse trabalho por  $\text{H}_3\text{PW}$ ) suportado, por impregnação, nos óxidos mistos

supracitados e os resultados de sua aplicação como catalisador em esterificação do ácido oléico em etanol.

### 3.3.1. Características físico-químicas dos materiais suportados

As amostras dos óxidos mistos, após dispersão de 20% em massa de H<sub>3</sub>PW, por impregnação, foram estudadas nas suas características físico-químicas. Os resultados estão apresentados na Tabela 9, em que, por análise da isoterma de adsorção de N<sub>2</sub>, contém os resultados de área superficial (modelo BET), volume e diâmetro de poros descritos nas colunas 2, 3 e 4, respectivamente. Calculado pelo método t-plot, a área superficial específica dos materiais catalíticos suportados teve, relativamente, baixas variações, em que a maior foi 27,5 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (20%H<sub>3</sub>PW/Ce<sub>0,4</sub>Zr<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub>) e a menor 16,0 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (20%H<sub>3</sub>PW/Ce<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>). A média dessas áreas foi 24,3 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, média equivalente com a encontrada em literatura.<sup>147</sup>

A média geral da área superficial específica dos óxidos mistos, usados como suportes, foi de aproximadamente 37,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Visto que, o H<sub>3</sub>PW apresenta área superficial relativamente baixa (< 10 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), é normal que nos materiais suportados preparados apresente uma menor área em relação ao suporte.<sup>147,148</sup> Os resultados mostraram uma queda, em média, de aproximadamente 35% da área superficial dos suportes em relação aos materiais suportados, com 20% em massa de H<sub>3</sub>PW. Essa diminuição da área é um indicativo de que parte dos poros dos suportes foram cobertos pelo poliácido durante a síntese. Porém, é importante ressaltar que, a principal fase ativa para catálise ácida é, nesse caso o H<sub>3</sub>PW, com o objetivo de aumentar sua área superficial, aumentar a exposição de seus sítios ativos e tornar um catalisador heterogêneo para substratos polares.

Os dados de volume de poros acumulativo determinado por desorção de N<sub>2</sub>, calculados pelo método BJH, estão apresentados na Tabela 9, coluna 3. Os resultados mostram que, o material suportado que apresentou maior volume foi o catalisador 20%H<sub>3</sub>PW/Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> com volume médio de poros de 0,112 cm<sup>3</sup>/g e o de menor foi o material 20%H<sub>3</sub>PW/Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> com 0,031 cm<sup>3</sup>/g. A média geral foi de aproximadamente 0,061 cm<sup>3</sup>/g. Em relação ao

suporte, os materiais suportados apresentaram uma diminuição substancial do volume médio dos poros (média de 46,5%). Tais resultados indicam que, os poros do suporte foram parcialmente obstruídos pela inserção do ácido durante a síntese. Conseqüentemente, o volume de poros e a área superficial dos materiais suportados diminuíram em relação aos suportes preparados por sol gel.

Visto que, a área e volume dos poros são determinados a partir da quantidade de N<sub>2</sub> líquido inserido nos poros desses materiais e, uma vez esses poros obstruídos, impedem que o nitrogênio tenha acesso a esses poros. Por causa disso são formados, no caso desses materiais analisados, os chamados buracos negros, ou seja, espaços não preenchidos por N<sub>2</sub> que, pode com isso, comprometer a eficiência do método usado. Estes buracos são espaços que existem, porém não são medidos por causa da falta de acessibilidade do adsorbato utilizado pelo método.

Os resultados de diâmetro médio de poros, calculado pelo método de desorção de N<sub>2</sub> (BJH - 4V/A), estão apresentados na Tabela 9, coluna 4. Os dados mostram que, com diâmetros que variaram de 4,91 nm a 6,98 nm, os materiais analisados apresentaram características mesoporosas ( $2,0 \leq dp \leq 50,0$  nm). Porém, são valores que, relativamente, estão muito próximo com materiais de características microporosas. O que pode fazer desses materiais, muitas vezes, apresentar propriedades físico-químicas semelhantes à de materiais microporosos. G. Ranga Rao et al.<sup>147</sup> prepararam por impregnação 20% de H<sub>3</sub>PW em Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> para x = 0,2; 0,4; 0,5; 0,6 e 0,8 em que, a média da área superficial e volume de poros foram 20,8 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e 0,0398 cm<sup>3</sup>/g respectivamente e, segundo os autores, apresentaram natureza de materiais microporosos.

**Tabela 9.** Características físico-químicas dos catalisadores suportados com 20% $H_3PW/Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ).

Catalisadores	BET ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_p^a$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$P_s^b$ (nm)	$D_{XRD}^c$ (nm)	H/B <sup>d</sup>	Py <sup>e</sup> H+B ( $mmol g^{-1}$ )
20% $H_3PW/Ce_{0,1}Zr_{0,9}O_2$	16,0	0,036	5,02	18,1	0,200	0,204
20% $H_3PW/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$	27,0	0,031	4,96	19,4	0,194	0,191
20% $H_3PW/Ce_{0,3}Zr_{0,7}O_2$	26,5	0,036	4,98	18,2	0,156	0,208
20% $H_3PW/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O_2$	27,5	0,045	4,91	19,7	0,156	0,185
20% $H_3PW/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$	27,0	0,041	5,14	19,5	0,212	0,206
20% $H_3PW/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$	26,5	0,061	5,15	19,6	0,175	0,188
20% $H_3PW/Ce_{0,7}Zr_{0,3}O_2$	22,5	0,082	6,17	18,4	0,260	0,189
20% $H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$	24,5	0,102	6,89	18,5	0,239	0,223
20% $H_3PW/Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$	21,5	0,112	6,35	18,7	0,256	0,201

a. Volume médio dos poros acumulativo obtido pelo método BJH usando a isoterma de desorção.

b. Diâmetro médio dos poros (4V/A) calculado pelo método BJH pela isoterma de desorção.

c. Tamanho médio de cristalito de  $H_3PW$ , calculado em  $2\theta = 9, 10,1$  e  $25,3^\circ$ .

d. Razão de sítios de ligação de hidrogênio/Brønsted, obtidos por FTIR

e. Análises feitas por TG com parâmetros confirmados por CHN.

A partir dos difratogramas de raios X, usando a Equação de Scherrer, foram determinados os tamanhos médios de cristalitos do  $H_3PW$  suportado, dados ilustrados na Tabela 9, coluna 5. Os resultados apresentaram uma média de 18,9 nm. Para todos os casos foram feitos a média de tamanho de cristalito, a partir dos picos ( $2\theta = 9,0; 10,1$  e  $25,4$ ). Em geral, não se observou grandes variações, o material suportado que apresentou menor cristalito de  $H_3PW$  foi o catalisador 20% $H_3PW/Ce_{0,1}Zr_{0,9}O_2$  com 18,1 nm e o de maior foi 20% $H_3PW/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O_2$  com 19,7 nm.

Visto que, o  $H_3PW$  cristalino apresenta um diâmetro médio calculado de 32,0 nm, usando a mesma Equação de Scherrer, é esperado que, uma vez suportado, os clusters de  $H_3PW$  diminuam de tamanho por obter uma maior dispersão.<sup>70</sup> Segundo a literatura, o tamanho médio de cristalitos dos heteropoliácidos obtido por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) varia de 50 a 500 Å para partículas isoladas ou aglomeradas, dependendo do suporte.<sup>149</sup> Estes resultados indicam que o  $H_3PW$  apresenta uma boa dispersão na superfície de óxidos mistos  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ,  $0,1 \leq x \leq 0,9$ , uma vez utilizados como suporte por impregnação.

Embora a principal ferramenta para determinar o diâmetro médio dos cristalitos seja a microscopia eletrônica, esse método fornece uma estimativa razoável do tamanho. Porém, sua principal finalidade é que seja tomado

como medida qualitativa. Vale ressaltar que, os diferentes métodos não são diretamente comparáveis, pois correspondem a médias que podem ter variações conforme a metodologia e ferramenta utilizada. De qualquer forma, essas informações são importantes em estudos de caracterização de catalisadores heterogêneos, pois serve com um dos principais parâmetros para o controle e a qualidade dos diferentes métodos de preparação de catalisadores suportados.

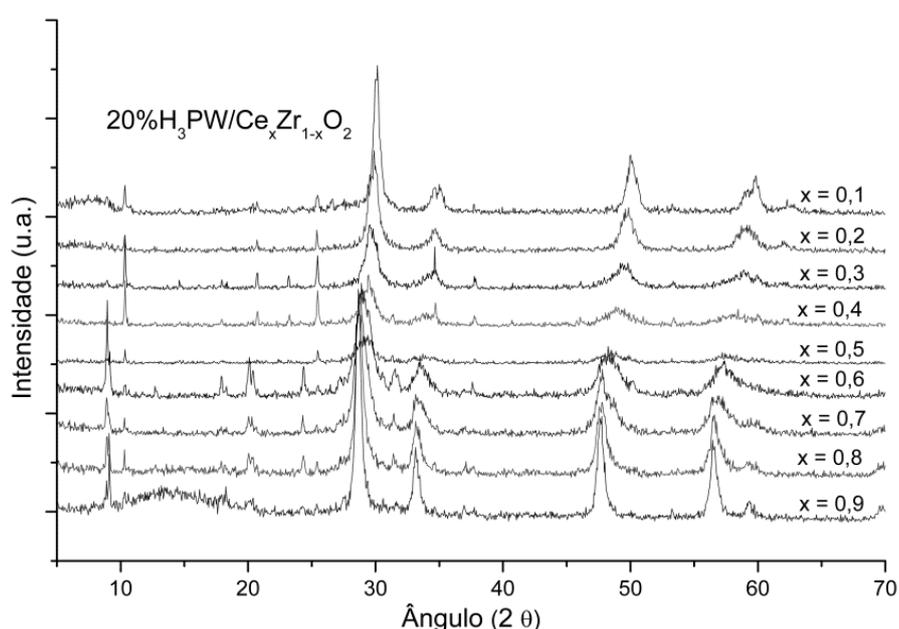
Na Tabela 9, colunas 6 e 7 estão apresentados os dados quantitativos da acidez dos materiais catalíticos suportados. Na coluna 6 estão os dados que mostram a relação entre a acidez de ligação de hidrogênio proveniente dos suportes e a acidez de Brønsted obtida pelo H<sub>3</sub>PW. Na coluna 7 estão apresentadas a acidez total. Ambas quantificadas a partir de TG com confirmação por análise elementar (CHN), descrita na seção experimental (vide seções 2.3.2 e 2.3.10).

Os resultados mostram que a média da acidez apenas dos suportes foi de 0,034 mmol g<sup>-1</sup>, enquanto que para os materiais suportados foi de, aproximadamente, 0,200 mmol g<sup>-1</sup>. Dentre os materiais suportados, o que apresentou maior acidez foi 20%H<sub>3</sub>PW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> com 0,223 mmol g<sup>-1</sup>. Visto que, o ácido H<sub>3</sub>PW não suportado apresenta acidez protônica total de 1,04 mmol g<sup>-1</sup>, que apenas 20% foi suportado (o que corresponde ao máximo de acidez protônica de 0,208 mmol g<sup>-1</sup>) e que a acidez do suporte puro foi de 0,043 mmol g<sup>-1</sup>, pode-se afirmar que praticamente 100% dos sítios ativos do catalisador foram detectados pelo experimento de dessorção de piridina por TG. Assim, no geral os suportes de Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> mostraram ser bons para dispersão do H<sub>3</sub>PW demonstrando o bom potencial de melhorar a exposição dos sítios ácidos para aplicações catalíticas.

### 3.3.2. Difractometria de raios X

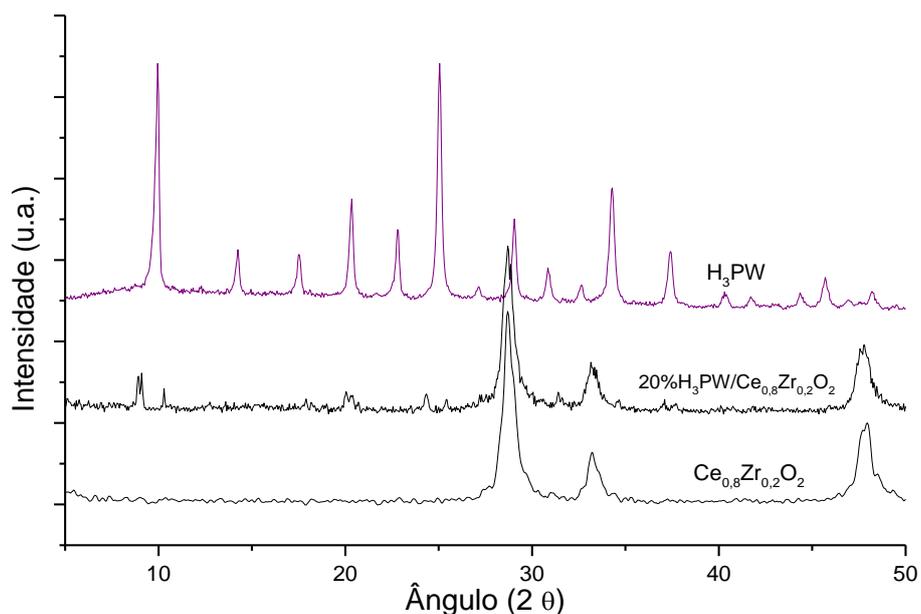
Os difratogramas de raios X dos materiais suportados foram determinados a partir de amostras em pó a temperatura ambiente. Na Figura 38 estão apresentados os difratogramas na região de  $2\theta = 5-70^\circ$  dos materiais preparados por impregnação, 20%H<sub>3</sub>PW/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ).

Parte desse estudo, a princípio foi para confirmar se o ácido, uma vez suportado no óxido misto, manteve sua estrutura cristalina. Visto que, o  $H_3PW$  não suportado apresenta picos característicos de sua estrutura cristalina centrados em  $2\theta = 10,3; 25,3$  e  $34,6^\circ$ , foram observados em todas as amostras os picos respectivos (Figura 38). Assim, conclui-se que o poliácido não sofreu degradação de sua estrutura durante a síntese. No caso do pico centrado em  $2\theta = 34,6^\circ$ , este não pode ser inequivocadamente assinalado ao  $H_3PW$  nos suportes em que,  $0,9 \leq x \leq 0,6$ , por estar sobreposto ao pico desse suporte rico em céria ( $2\theta = 34,6^\circ$ ) em fase cúbica distorcida.



**Figura 38.** DRX da série de catalisadores  $20\%H_3PW/Ce_xZr_{1-x}O_2$  em que ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ).

A Figura 39 ilustra três difratogramas sobrepostos,  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  (suporte),  $20\%H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  e o  $H_3PW$  puro. O resultado desses difratogramas mostra que houve uma diminuição de intensidade dos picos característicos entre o  $H_3PW$  suportado e não suportado. Baseado no resultado das reflexões do material  $20\%H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  foram observados que, mesmo reduzido em intensidade, os picos característicos do  $H_3PW$  estão presentes e que a estrutura cristalina do suporte não foi alterada.



**Figura 39.** DRX dos materiais  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ ,  $20\%\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  e o  $\text{H}_3\text{PW}$ .

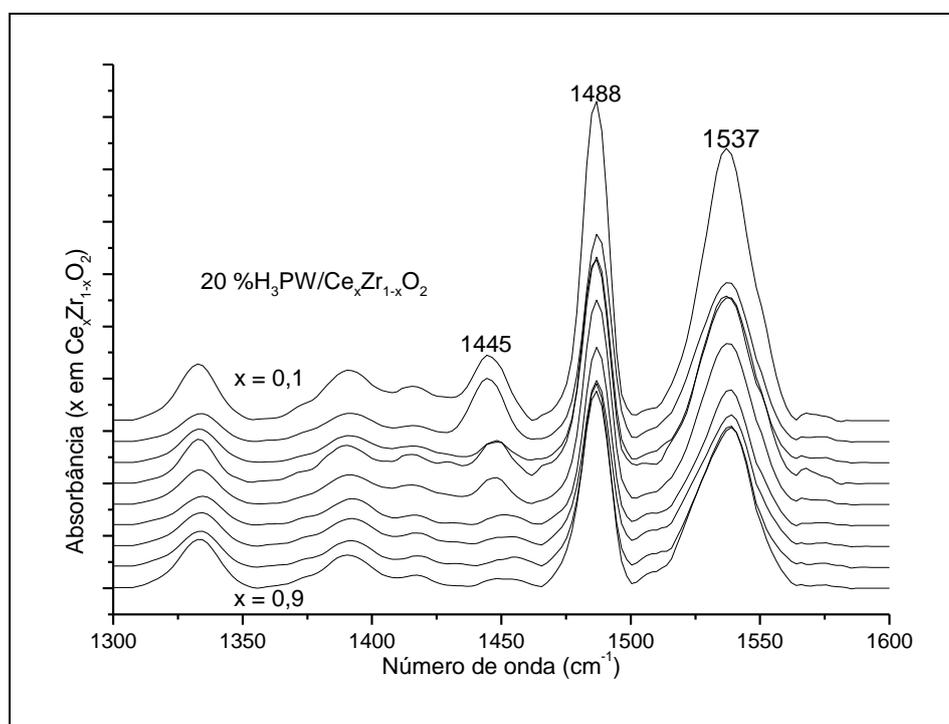
Tais observações sugerem que o  $\text{H}_3\text{PW}$  apresentou a mesma fase cristalina antes e após ser suportado nas matrizes mistas de Ce/Zr. Em todos os casos, o método de preparação mostrou que pequenos cristálitos de  $\text{H}_3\text{PW}$  estão dispersos na superfície do suporte com configuração favorável a exposição de praticamente a totalidade de seus prótons suportados. A presença do  $\text{H}_3\text{PW}$  disperso sobre as soluções sólidas de Ce/Zr conduziu a interações fortes entre o próton ligado ao oxigênio terminal da estrutura de Keggin e a superfície dos suportes via os íons  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{Zr}^{4+}$  formando estruturas estáveis do  $\text{H}_3\text{PW}$  suportado em soluções sólidas de  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ .

### 3.3.3. Natureza dos sítios ácidos do $\text{H}_3\text{PW}$ suportado nos óxidos mistos

Para os resultados de quimissorção de  $20\%\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ) usando piridina gasosa como molécula sonda foram observadas três bandas principais, localizadas aproximadamente, nos números de onda:  $1445$ ,  $1488$  e  $1537 \text{ cm}^{-1}$ , ilustrado na Figura 40. No número de onda localizado em  $1445 \text{ cm}^{-1}$ , analisado em temperatura ambiente, foi atribuído aos sítios ácidos de ligação de hidrogênio dos materiais mistos  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$

( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ), ou seja, contribuições ácidas provenientes dos suportes usados.

Os espectros de DRIFTS dos suportes usados (vide Figura 16) apresentaram bandas em  $1442 \text{ cm}^{-1}$ . Esse deslocamento de  $1442$  para  $1445 \text{ cm}^{-1}$  está dentro do erro experimental, porém pode ser especulado que ocorreu uma ligação um pouco mais forte. Perry<sup>110</sup> destaca em seu trabalho pioneiro nesse tipo de estudo que, as ligações de hidrogênio com piridina que podem aparecer bandas (IR) em  $1440 - 1447 \text{ cm}^{-1}$  e que, à medida que aumenta o número de onda, aumenta a força de ligação. Esta relação também pode ser aqui atribuída, pois, a frequência está diretamente relacionada com o número de onda.



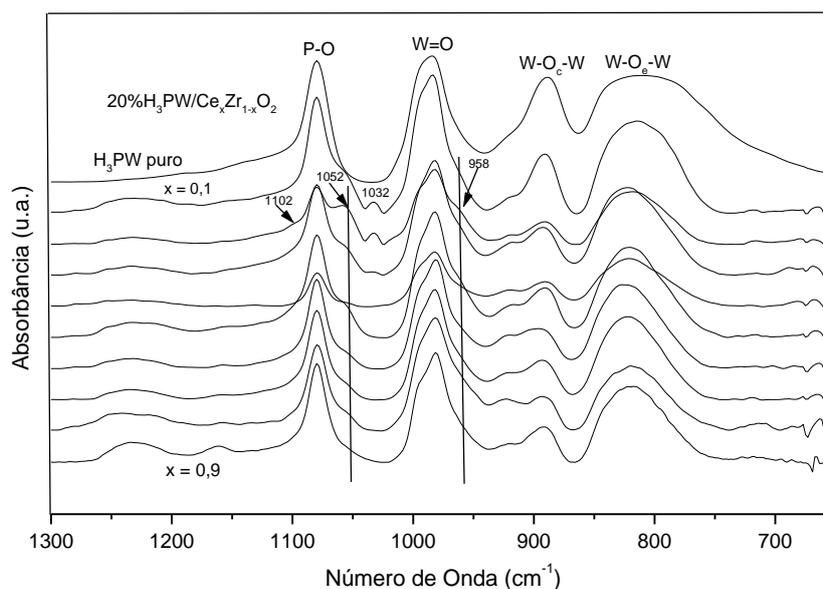
**Figura 40.** DRIFTS de 20%H<sub>3</sub>PW/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ) após adsorção química usando piridina (Py) como molécula sonda.

A banda localizada em  $1537 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída aos sítios ácidos de Brönsted do ácido H<sub>3</sub>PW suportado, o qual é devido à formação do íon piridínio (Py-H<sup>+</sup>) consequência da forte acidez do H<sub>3</sub>PW. A banda vibracional ocorrida em  $1488 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à contribuição das duas bandas ( $1445$  e  $1537 \text{ cm}^{-1}$ ). Resultados equivalentes foram confirmados na literatura.<sup>113</sup>

### 3.3.4. Espectroscopia DRIFTS

Os espectros de FTIR do H<sub>3</sub>PW puro exibem bandas com absorções características em 1080 cm<sup>-1</sup> correspondente a ligação (P-O), 983 cm<sup>-1</sup> (W=O<sub>t</sub>), 889 cm<sup>-1</sup> (W-O<sub>c</sub>-W), e 810 cm<sup>-1</sup> (W-O<sub>e</sub>-W), (vide Figura 11). Os espectros com 20% de concentração em massa de H<sub>3</sub>PW sobre os óxidos mistos Zr-Ce em diferentes proporções Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (0,1 ≤ x ≤ 0,9) foram observados fenômenos de notória importância.

Para os catalisadores 20% H<sub>3</sub>PW/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> com elevadas proporções de Zircônio (x = 0,2 e 0,1) observa-se um ombro em 1056 cm<sup>-1</sup> e pequenas bandas em 1032 cm<sup>-1</sup>. Isso sugere fortes indícios desse suporte estar interagindo nos oxigênios terminais da molécula de Keggin e, com isso, provocar distorções nas ligações entre oxigênio e fósforo do interior da estrutura de Keggin. Isso foi confirmado nos resultados das análises de MAS-RMN de <sup>31</sup>P dos catalisadores 15, 20 e 25% H<sub>3</sub>PW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>. Na Figura 41 também foi observado, em todos os catalisadores suportados, modificações na estrutura de Keggin com deslocamentos entre 921 a 916 cm<sup>-1</sup> por causa das interações entre o suporte e o ânion de Keggin nas pontes W-O<sub>c</sub>-W dos vértices da estrutura.

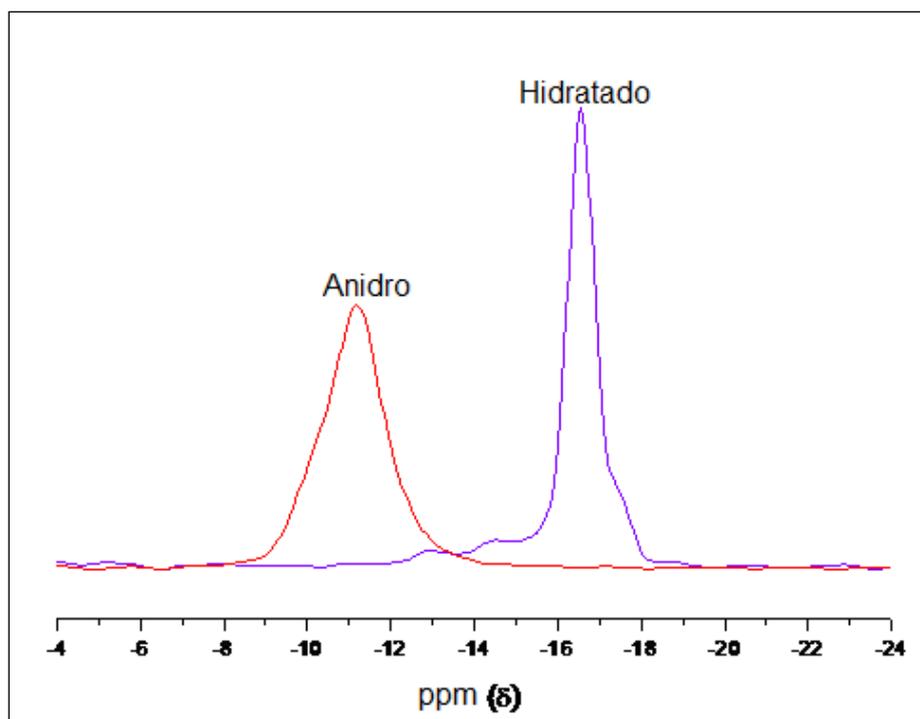


**Figura 41.** Espectroscopia DRIFTS do H<sub>3</sub>PW puro e 20% m/m de H<sub>3</sub>PW suportado em Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (0,1 ≤ x ≤ 0,9).

### 3.3.5. Ressonância Magnética Nuclear (MAS-RMN de <sup>31</sup>P)

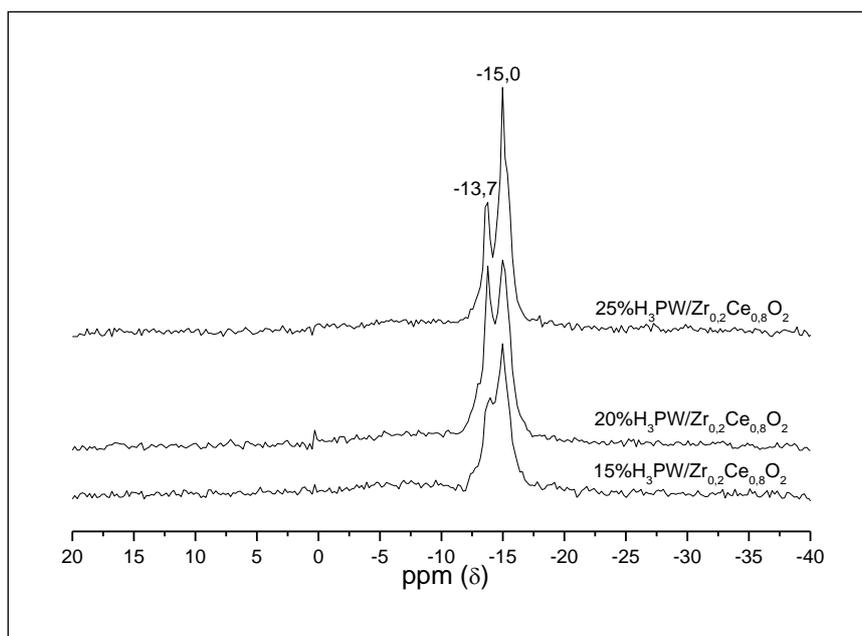
A espectroscopia de RMN com rotação no ângulo mágico (MAS-RMN) de <sup>31</sup>P tem sido muito utilizada na caracterização de heteropoliácidos com fósforo. Na grande maioria, esta técnica, é aplicada para estudar ambientes químicos de fósforo do ácido 12-tungstofosfórico (H<sub>3</sub>PW) disperso sobre diferentes suportes, como: carbono ativado; óxidos inorgânicos (e.g., SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>). A espectroscopia de MAS-RMN de <sup>31</sup>P mostra uma boa sensibilidade química, elucidação estrutural e grau de hidratação do ácido 12-tungstofosfórico dispersos em suportes apropriados.

O H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O mostra sinais de ressonância entre -11,0 e -16,1 ppm, deslocamento tal que depende do grau de hidratação, onde as espécies com n=0 apresenta sinal isotrópico centrado em -11 ppm e as espécies hidratadas com n=6 apresenta sinal centrado em -16,1 ppm, como pode ser observado nos espectros na Figura 42.



**Figura 42.** Espectros de MAS-RMN de  $^{31}\text{P}$  do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  em que:  $n=0$  representa o ácido anidro e  $n=6$  hidratado.<sup>102</sup>

Os resultados de espectroscopia RAM-RMN de  $^{31}\text{P}$  dos catalisadores 15, 20 e 25%  $\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  estão representados na Figura 43. Os resultados apresentaram dois picos centrados em -15,0 e -13,7 ppm, que tem sido atribuído recentemente para  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  e anion de Keggin ( $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ )<sup>3-</sup> interagido com  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{Zr}^{4+}$ , respectivamente.<sup>98</sup> Este dado demonstra que a estrutura do anion de Keggin permaneceu quimicamente intacta e com água de hidratação, de acordo com o método de preparação utilizado.



**Figura 43.** Espectros de MAS-RMN de  $\text{P}^{31}$  dos catalisadores: 15, 20 e 25%  $\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ .

A largura e o deslocamento observado nos sinais de MAS-RMN de  $^{31}\text{P}$  indicam que os catalisadores suportados sintetizados apresentaram perturbações químicas na interface das espécies de Keggin. Em função das fortes interações coulombicas entre as interfaces da espécie de Keggin e as cargas dos sítios ácidos de Lewis ( $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{Zr}^{4+}$ ), na superfície e nas vacâncias presentes no óxido bimetálico usado como suporte.

A análise de DRIFTS, ilustrada pelos espectros na Figura 41, observa-se um ombro em  $958\text{ cm}^{-1}$  provocado pelas interações entre as cargas existentes no suporte e as interfaces dos íons de Keggin. Os deslocamentos dos ambientes são atribuídos às interações ocorridas entre as ligações terminais  $\text{W}=\text{O}$  com os íons metálicos  $\text{Zr}^{4+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$ , assim como podem estar associadas a interações com os íons de oxigênio presente na solução sólida. Estas perturbações observadas corroboram com as perturbações na simetria das bandas observada nos espectros de DRIFTS (vide Figura 41) nos números de onda ocorridos em  $1052$ , relacionado à interação com a ligação  $\text{P}-\text{O}$  e em  $958\text{ cm}^{-1}$  relacionada a interações com a ligação  $\text{W}=\text{O}$ .

### 3.3.6. Testes Catalíticos

Nessa sessão, serão discutidos os resultados dos testes reacionais feitos com os materiais catalíticos preparados. Como modelo reacional foi usado a esterificações de ácido oléico com etanol. As reações foram realizadas em refluxo onde, sobre uma placa de aquecimento, foi usado um balão de fundo redondo (50 ml) acoplado a um condensador. Nesse processo reacional teve como quantitativos pré-fixados 2,0 g. de ácido oléico e 0,2 g. de catalisador, ou seja, 10% em massa de catalisador em relação ao ácido oléico.

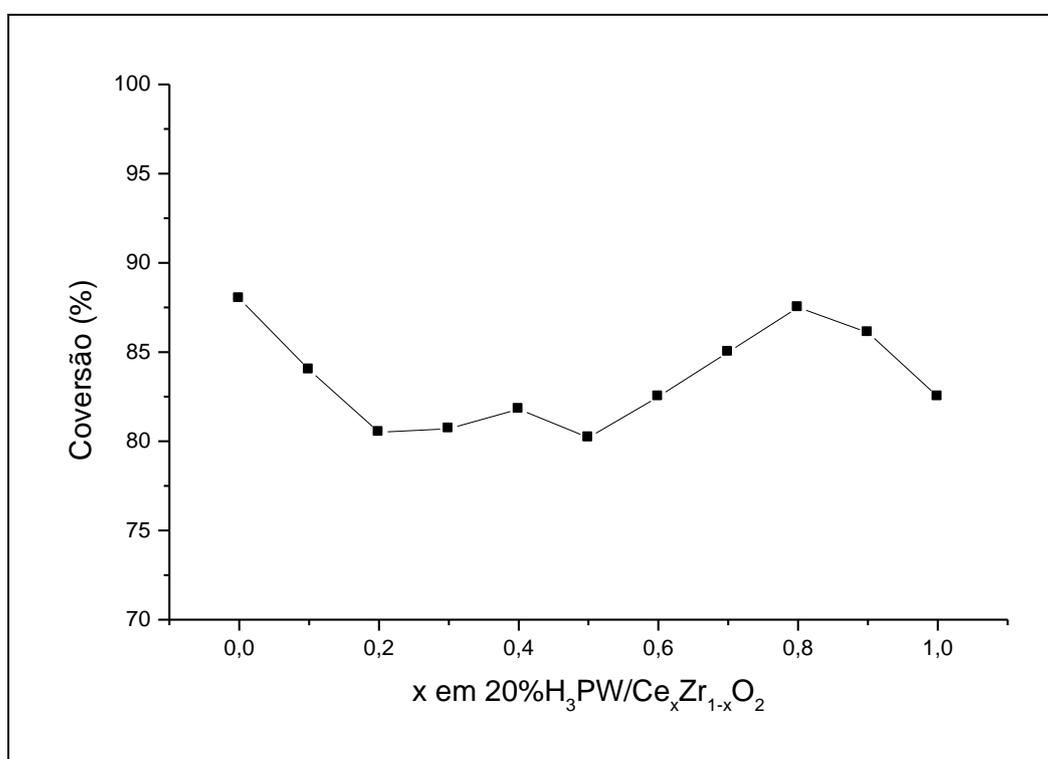
Na Tabela 10 estão apresentados os resultados das reações de esterificação usando como materiais catalíticos 20% $H_3PW/Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0,0 \leq x \leq 1,0$ ). Os resultados mostraram que, dos catalisadores analisados, a conversão variou de 80,2 a 88,0% por 4 horas de reação. Uma média de 83,6% foi observada. O material catalítico com maior conversão foi o 20% $H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  com 87,5%.

**Tabela 10.** Resultados de conversão das reações de esterificações dos testes catalíticos usando 20% $H_3PW/Ce_xZr_{1-x}O_2$ , razão 1:6 (ácido:etanol), 10% m/m de catalisador em relação ao ácido, por um período de 4 h.

Catalisador	Conversão (%)
20% $H_3PW/CeO_2$	83,5
20% $H_3PW/Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$	86,1
20% $H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$	87,5
20% $H_3PW/Ce_{0,7}Zr_{0,3}O_2$	85,0
20% $H_3PW/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$	82,5
20% $H_3PW/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$	80,2
20% $H_3PW/Ce_{0,4}Zr_{0,6}O_2$	81,8
20% $H_3PW/Ce_{0,3}Zr_{0,7}O_2$	80,7
20% $H_3PW/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$	80,5
20% $H_3PW/Ce_{0,1}Zr_{0,9}O_2$	84,0
20% $H_3PW/ZrO_2$	88,0

De maneira, geral as conversões catalíticas obtidas nas reações pelos catalisadores foram eficientes. Isso demonstra que, em todos os suportes usados, o material ativo teve boa dispersão. Visto que, para esse tipo de reação, a conversão é favorecida pela disposição de sítios ácidos do material catalítico, é primordial que o suporte seja eficiente na fixação e dispersão do agente ativo, que nesse caso é do  $H_3PW$ .

A Figura 44 mostra graficamente os resultados da Tabela 10. Dessa forma, uma melhor visualização das diferenças de conversões pode ser observada.



**Figura 44.** Monitoramento reacional da esterificação de ácido oléico com etanol usando  $20\%H_3PW/Ce_xZr_{1-x}O_2$  como catalisador (dados da Tabela 10).

De acordo com os resultados reacionais pode-se notar que, até mesmo os suportes de céria e zircônia monometálicas, mostraram resultados com indicativos eficientes na dispersão do ácido (83,5 e 88,0%, respectivamente). Resultados das análises de DRX (vide Figura 38) mostraram que 20% de concentração de  $H_3PW$  suportado em ambos os

suportes utilizados apresentaram picos característicos de H<sub>3</sub>PW. Estes picos são indícios de que a cobertura da monocamada foi atingida e superada.

Visto que o óxido misto Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> teve, dentre a série dos mistos, a melhor performance em combustão de MP e também se apresentou como uma boa opção de matriz pra ancorar o H<sub>3</sub>PW, foi aqui estudado como suporte para ancorar diferentes concentrações em massa de H<sub>3</sub>PW. O H<sub>3</sub>PW suportado em Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> foi usado como catalisador nas reações de esterificação, verificado a sua ação catalítica a partir da conversão em relação a quantidade desse poliácido suportado. Na Tabela 11 estão apresentados os resultados das reações de esterificação do ácido oléico com etanol usando como catalisadores, Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> e xH<sub>3</sub>PW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> em que 5 ≤ x ≤ 60% em massa.

**Tabela 11.** Resultados da conversão das reações de esterificações dos testes catalíticos usando Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> e xH<sub>3</sub>PW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>, em que (5 ≤ x ≤ 60), razão 1:6 (ácido:etanol), 10% m/m de catalisador em relação ao ácido, por um período de 4 h.

Catalisador	Conversão (%)
Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	20,0
5%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	36,0
10%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	53,5
15%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	70,5
20%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	87,5
25%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	88,2
30%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	89,7
40%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	90,5
50%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	93,0
60%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	97,0

Os resultados obtidos mostram que à medida que aumenta o teor do H<sub>3</sub>PW no suporte aumenta a conversão. Visto que, a conversão do ácido oléico em oleato de etila é favorecida pela disposição de sítios ácidos do H<sub>3</sub>PW, então quanto maior sua quantidade, em princípio, maior a conversão.

Porém essa teoria somente é válida até o limite de dispersão de H<sub>3</sub>PW no suporte, pois à medida que o ácido se aglomera a disponibilidade dos sítios fica comprometida a sua ação catalítica.

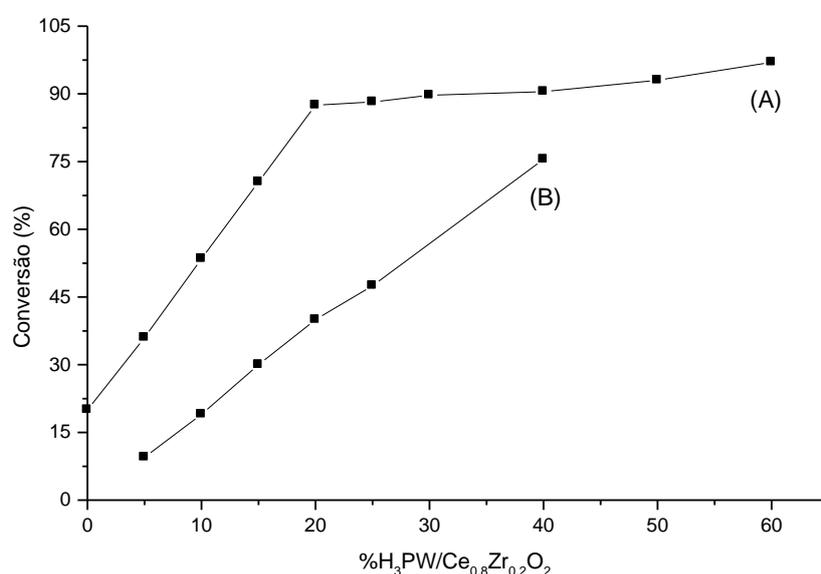
Para as condições reacionais aqui usadas, nesse tipo reação, sem o uso de catalisador a conversão é menor do que 5%. Esse estudo mostra que, o processo reacional apenas com o uso do suporte Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> teve ação catalítica, com conversão de 20,0%. Quando no processo foi usado o catalisador de baixa quantidade de ácido (5%HPW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>) obteve uma conversão de 36,0%. Estes resultados têm como indicativo de que apenas uma pequena parte dessa conversão teve a contribuição catalítica do suporte.

**Tabela 12.** Resultados de conversão das reações de esterificações dos testes catalíticos usando X%H<sub>3</sub>PW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>, em que (5 ≤ X ≤ 40), razão 1:6 (ácido:etanol), 10% m/m de catalisador em relação ao ácido, por um período de 1 h.

Catalisador	Conversão (%)
5%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	9,5
10%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	19,0
15%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	30,0
20%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	40,1
25%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	47,5
40%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	75,5

Quando apresentado tais dados, graficamente (Figura 45 A), observa-se que a cinética da conversão ocorre mais significativamente até a concentração de 20%H<sub>3</sub>PW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>. A partir deste teor de H<sub>3</sub>PW, a conversão apresenta característica mais constante, ou seja, a conversão passa a ser mais lenta (saturação). Visto que, uma conversão de 87,5% em 4 horas é um bom resultado experimental, estas condições reacionais sugere que o catalisador 20%H<sub>3</sub>PW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> é o melhor e tem seus sítios ativos eficazes para conversão da reação proposta.

Para ter uma medida intrínseca da atividade catalítica de cada material suportado, determinação da cinética da reação deve ser feita no início da reação, ou seja, na faixa de baixa conversão. Nesse sentido, foram adicionados na Figura 45 (B) os dados dos resultados reacionais da Tabela 12 em que, as conversões para a mesma reação foram obtidas no período de 1 h. A partir desses dados reacionais foi comparada a eficiência catalítica desses materiais pelo cálculo da quantidade de ciclos reacionais (TOF = *turnover frequency*). Este índice revela a atividade catalítica intrínseca a partir do total de sítios ativos do catalisador.



**Figura 45.** Conversão do ácido oléico (%) *versus* % em massa de H<sub>3</sub>PW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>. Em que, (A) 4 h de reação e (B) 1 h de reação. Em ambos os processos foi usado, razão molar 6:1 (etanol:ácido) e 10% m/m de catalisador em relação ao ácido oléico.

Na Tabela 13 estão apresentados os dados da atividade catalítica calculada a partir do TOF. Os resultados mostram que os valores de TOF em 5 e 10% de H<sub>3</sub>PW apresentaram o mesmo valor (193,7 mol<sub>OE</sub> mol<sup>-1</sup><sub>H<sub>3</sub>PW</sub> h<sup>-1</sup>). Porém, em nenhum dos casos a cobertura da monocamada foi alcançada (0,30 e 0,64, respectivamente). Em 15 e 20% de H<sub>3</sub>PW, o TOF passou para 203,9 mol<sub>OE</sub> mol<sup>-1</sup><sub>H<sub>3</sub>PW</sub> h<sup>-1</sup> com ambos alcançando a cobertura da monocamada. Porém, em 15% obteve-se a cobertura mínima (1,01 nm). Para

25 e 40% o TOF apresentou valores de 193,1 e 180,1 mol<sub>OE</sub> mol<sup>-1</sup><sub>H<sub>3</sub>PW</sub> h<sup>-1</sup>, respectivamente. Essa queda no valor do TOF revela que parte dos sítios ácidos do agente ativo começa a não ter acesso provavelmente ao oxigênio do grupo acila do ácido oléico.

**Tabela 13.** Propriedades importantes para a atividade catalítica em reações de esterificações.

Catalisadores	n H <sub>3</sub> PW (mmol g <sup>-1</sup> )	Dens. Keggin (H <sub>3</sub> PW nm <sup>-2</sup> )	Cobertura (nm)	TOF (mol <sub>OE</sub> mol <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> PW h <sup>-1</sup> )*
5%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	0,0174	0,29	0,30	193,7
10%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	0,0347	0,70	0,64	193,7
15%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	0,0521	1,12	1,01	203,9
20%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	0,0694	1,71	1,43	203,9
25%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	0,0868	2,22	1,91	193,7
40%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	0,1042	2,85	2,46	180,1
H <sub>3</sub> PW	0,3472	-	-	25,5 <sup>#</sup>

\* (OE) Oleato de etila.

<sup>#</sup> valor obtido da referência 148.

Baseado nos resultados de monitoramento feito na Figura 45 e nos dados de TOF pode-se concluir que a cobertura real da monocamada está próxima ao valor de 20% de H<sub>3</sub>PW para o suporte usado. Nesse sentido, este material foi testado em sua capacidade catalítica utilizando a mesma reação, porém variando o tempo de reação (1 a 12 horas). Os resultados estão apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14.** Resultados da conversão do ácido oléico em etanol usando o catalisador 20%H<sub>3</sub>PW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>, razão molar 6:1 (etanol:ácido) e 10% m/m de catalisador em relação ao ácido oléico.

Catalisador	Tempo (h)	Conversão (%)
20%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	1	40,0
20%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	2	58,7
20%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	3	70,0
20%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	4	87,5
20%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	8	88,7
20%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	10	90,4
20%H <sub>3</sub> PW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	12	91,0

Os resultados obtidos para a reação de esterificação com o catalisador 20% $\text{H}_3\text{PW/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  mostraram uma evolução cinética significativa do processo nas primeiras horas (1 a 4 h). Depois de 4 horas de reação, a conversão passou a evoluir com menor velocidade, pois a esterificação é um processo de equilíbrio reversível produzindo água e éster. À medida que aumenta a produção de água, a reação tende a diminuir sua velocidade por fatores como desativação do catalisador devido uma possível adsorção de água nos sítios ativos. Uma opção para deslocar o equilíbrio pode ser obtida por meio de remoção dessa água produzida no decorrer da reação (e.g., uso de dispositivo Dean-Stark). Porém, para o processo reacional utilizado, não foi adaptado para esse tipo de dispositivo, pois também remove o etanol. Em adição, a atividade do catalisador 20% $\text{H}_3\text{PW/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  foi testada usando diferentes razões molares etanol:ácido oléico (1:1, 2:1 4:1, 6:1 e 9:1). Os resultados desse teste estão apresentados na Tabela 15.

**Tabela 15.** Resultados de conversão do ácido oléico em etanol usando como catalisador 20% $\text{H}_3\text{PW/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ , em diferentes razões molares, etanol:ácido oléico, com 10% m/m de catalisador em relação ao ácido oléico, após 4 h de reação.

Catalisador	Etanol:ácido	Conversão (%)
20% $\text{H}_3\text{PW/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$	1:1	61,0
20% $\text{H}_3\text{PW/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$	2:1	72,3
20% $\text{H}_3\text{PW/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$	4:1	83,0
20% $\text{H}_3\text{PW/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$	6:1	87,5
20% $\text{H}_3\text{PW/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$	9:1	88,0

Os resultados revelaram que, em uma razão etanol:ácido de até 6:1 a conversão foi influenciada pela proporção da razão molar etanol:ácido de maneira significativa. Visto que, com a razão 6:1 (etanol:ácido) a conversão foi de 87,5% e quando essa razão passa para 9:1 (etanol:ácido) essa conversão não teve um aumento significativo (aumentou apenas 0,5%), o que faz dessa razão molar etanol:ácido, acima de 6:1, deixar de ser um quesito econômico.

Com o objetivo de verificar a capacidade desse catalisador em um possível reaproveitamento em reação de esterificação de ácido oléico em etanol, foram feitos alguns testes preliminares envolvendo reações de reuso. O resultado está apresentado na Tabela 16.

Experimentos de reuso do catalisador, 20% $H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , nas mesmas condições supracitadas, mostraram que as conversões de ácido oléico caíram de 87,5% para 34% quando este foi utilizado pela segunda vez. Porém, quando o reuso é feito com acréscimo de catalisador *fresh* para completar a parte que foi perdida (aproximadamente 20%) durante o processo, o rendimento passou de 87,5% para 80,3, 81,0, 78,0 e 77% quando este foi utilizado pela segunda, terceira, quarta e quinta vez, respectivamente.

**Tabela 16.** Resultados de conversão das reações de esterificações, com cinco ciclos do catalisador 20% $H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , razão molar 6:1 (etanol:ácido) e 10% m/m de catalisador em relação ao ácido oléico.

Catalisador	Reuso	Conversão (%)
20% $H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$	<i>Fresh</i>	87,5
20% $H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$	2	80,3
20% $H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$	3	81,0
20% $H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$	4	78,0
20% $H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$	5	77,0

Os resultados mostraram que à medida que o material suportado é reutilizado o rendimento diminui consideravelmente, demonstrando que ocorre um processo de desativação do catalisador. Esta desativação foi, a princípio, associada a um possível processo de lixiviação do  $H_3PW$  da superfície da matriz usada. No entanto, testes preliminares com solução de ácido ascórbico não demonstraram esta hipótese. O teste constitui na redução do íon de Keggin com ácido ascórbico com formação de um complexo azul do heteropoliácido. Nenhuma coloração na solução foi observada, indicando que não havia a presença do íon de Keggin em sua forma reduzida.

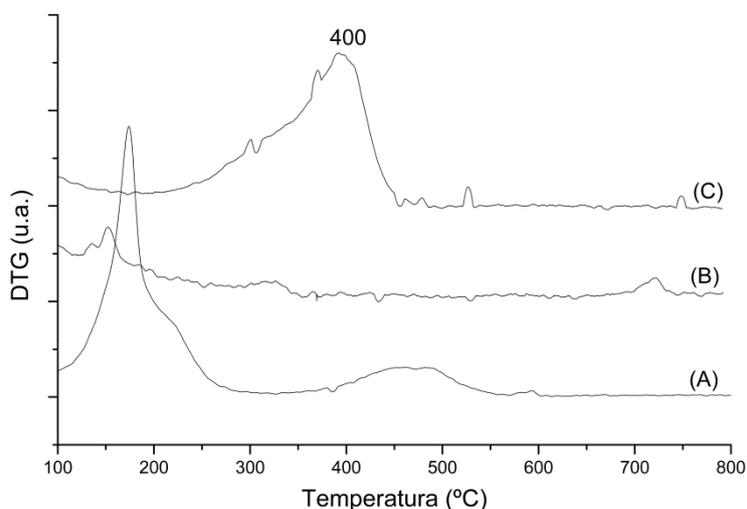
O material sólido foi analisado, depois do primeiro ciclo por FTIR e Raman. No entanto, os espectros não ficaram satisfatórios e nenhuma observação conclusiva foi atingida. Não foi analisado por MAS-RMN de  $^{31}\text{P}$  por ter sido obtido uma quantidade muito pequena de material, insuficiente para aplicar esta técnica de caracterização. Outra hipótese para a desativação do catalisador é o bloqueio dos sítios ácidos pelas moléculas orgânicas depositadas em sua superfície. Neste caso, teria que ser feito um tratamento para eliminação de material orgânico adsorvido no sólido (por exemplo, uma extração com solvente adequado seguido de tratamento térmico do catalisador).

Um estudo mais detalhado do processo de reutilização deve ser feito no futuro para se tirar uma melhor conclusão das causas de desativação desse tipo de catalisador. Assim, uma estratégia de regeneração poderá ser criada para manter a eficiência na reutilização deste catalisador na reação proposta. No entanto, foi demonstrada experimentalmente a possibilidade de reutilizar esses catalisadores nesse tipo de reação fazendo uso de reposição do material perdido durante o processo. A reposição de materiais catalíticos em processos industriais é um método bastante utilizado (e.g., processo de craqueamento em leito fluidizado, FCC).

Outra questão ligada a este catalisador ( $20\%\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ ) pós-reação de esterificação feita nesse trabalho é o tipo de coque formado em seus poros, na qual impede sua atividade catalítica numa segunda reutilização. A princípio, foi feito uma análise termogravimétrica em ar sintético, para estabelecer um parâmetro de temperatura na qual poderia oxidar esse material impregnado neste catalisador, denominado aqui como coque. Ainda, e com o contexto de entender melhor a atividade catalítica do catalisador  $20\%\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ , é fundamental destacar que, nesse tipo de reação, sua atividade catalítica depende da estrutura de Keggin não decomposta, seja pela ação química ou térmica.<sup>148</sup>

A Figura 46 mostra o monitoramento por DTG do material catalítico  $20\%\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ , em ar e com taxa de aquecimento ( $\beta$ ) de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , antes e depois da esterificação do ácido oléico. Nesta mesma Figura ilustra o

DTG do H<sub>3</sub>PW (Figura 46 A), nas mesmas condições, para servir de comparação e ser usada nos cálculos quantitativos dos materiais em forma de coque. Nesse estudo feito por TG/DTG, conclui-se que parte da atividade catalítica do catalisador 20%H<sub>3</sub>PW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> após ser utilizado em esterificação tornou-se ineficiente, devido à presença de coque impregnado em sua estrutura. Por causa disso, grande parte de seus sítios ácidos são impedidos de atuarem nas reutilizações reacionais de esterificação.



**Figura 46.** Monitoramento por DTG de H<sub>3</sub>PW (A) e de 20%H<sub>3</sub>PW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> antes (B) e depois (C) de ser utilizado como catalisador em reação de esterificação do ácido oléico.

A formação de coque nos poros do catalisador estudado apresentou T<sub>m</sub> em 400 °C (Figura 46 C). Estudos comprovam que a maior atividade do H<sub>3</sub>PW está relacionada com a maior quantidade de sítios ácidos disponíveis com força ácida equivalente a do ácido sulfúrico.<sup>99</sup> No entanto, a pequena área superficial faz com que grande parte dos sítios sejam desativados rapidamente devido à formação de coque nesse tipo de reação.<sup>99</sup>

A baixa conversão obtida quando o catalisador foi reutilizado pode estar relacionado com formação de coque difundido em seus poros. Nesse ponto de vista, a solução pode estar no tratamento térmico desse catalisador após o uso. Porém, o T<sub>m</sub> estabelecido foi de 400 °C (Figura 46) e, já foi

comprovado na literatura que, na temperatura de 400 °C a estrutura de Keggin começa a sofrer decomposição e desativação dos sítios de Brønsted do H<sub>3</sub>PW em função da perda dos prótons (H<sup>+</sup>), dependendo do tempo de exposição. Prótons que, primeiramente são consumidos durante desidratação quimicamente interagem com o oxigênio em sua estrutura secundária, formando água, facilitando assim a decomposição do ânion de Keggin formando P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e WO<sub>3</sub>.<sup>102</sup>

O T<sub>m</sub> de 400 °C observado na análise de TG (Figura 46) do material formado no catalisador após a reação está 11% acima do ponto de ebulição do ácido oleico (360 °C) e 90% acima da temperatura de ebulição do oleato de etila (210 °C). Em adição, estudo de TG de biodiesel preparado a partir da transesterificação de óleo de soja e etanol catalisado por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentou T<sub>m</sub> próximo de 218 °C.<sup>150</sup> A partir desses dados, provavelmente, a formação deste coque é de carbono e moléculas de ácido oléico não convertidas e impregnadas nos sítios ácidos do catalisador 20%H<sub>3</sub>PW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>. No entanto, ainda são necessários outros estudos para elucidar melhor a composição química desse coque formado nesse tipo de material catalítico, quando usado nas reações aqui propostas.

As Figura 47 e Figura 48 mostram as curvas de TG/DTG, em ar sintético com rampa até 800 °C e com uma taxa de aquecimento ( $\beta$ ) de 10 °C min<sup>-1</sup>, do material catalítico 20%H<sub>3</sub>PW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> antes e depois da reação de esterificação. Embora as análises das curvas de TG/DTG dos materiais aqui reportados resultarem na decomposição do H<sub>3</sub>PW, o resultado de interesse é a oxidação ocorrida pelo coque. Os resultados das curvas mostram que a partir de 200 °C, temperatura usada para a ativação do catalisador antes da reação, obteve uma queda de massa de 3,56% enquanto que para o material *fresh* apenas 0,85%, valor correspondente da desidratação do H<sub>3</sub>PW. A diferença (2,72%) corresponde à quantidade de coque impregnado no material após a reação.

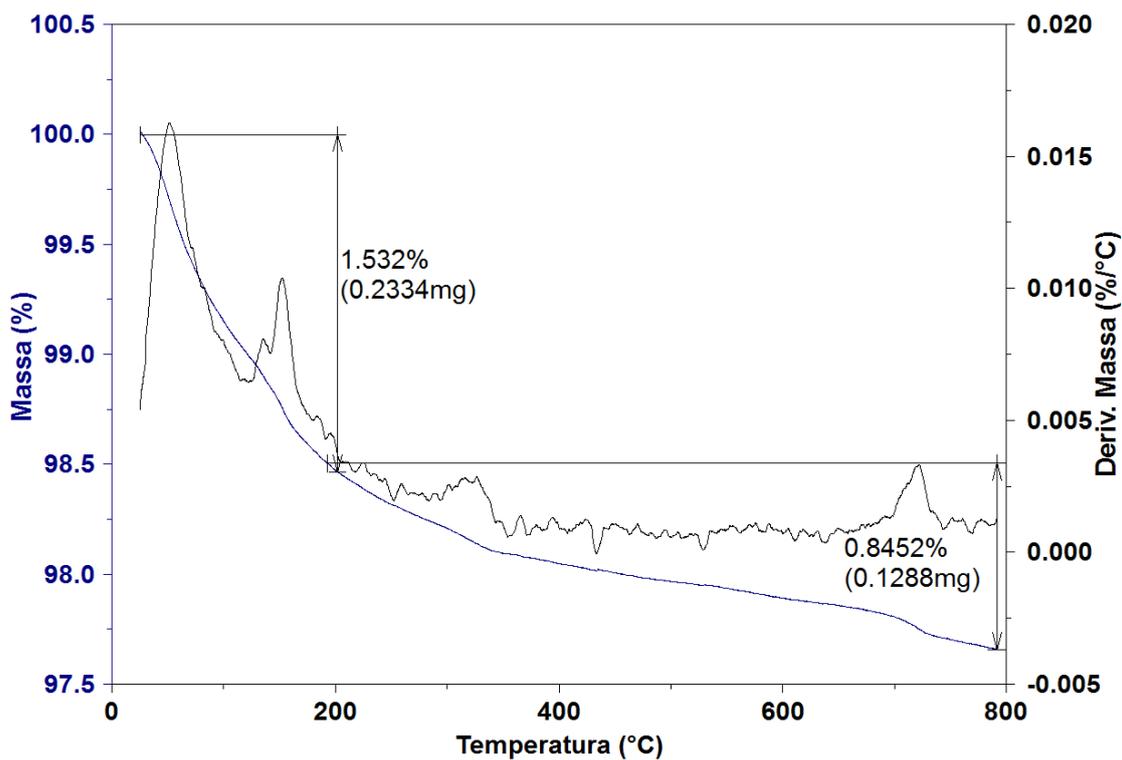


Figura 47. Curva de TG/DTG em ar sintético de 20% $H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ .

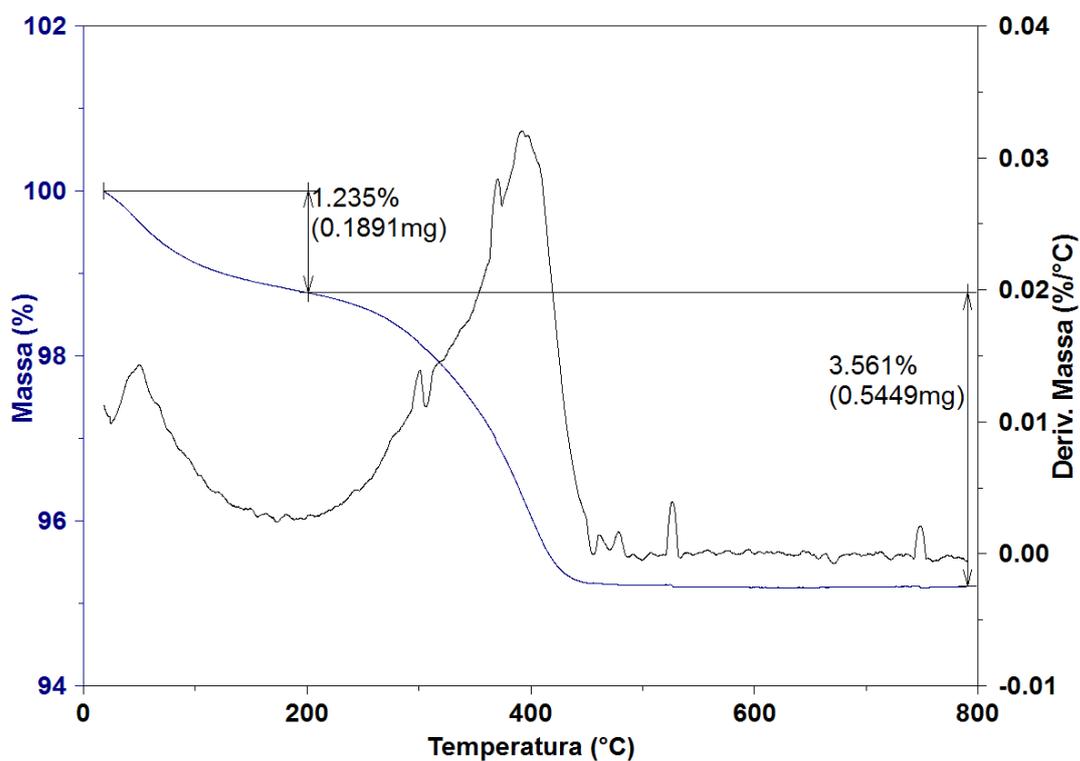


Figura 48. Curva de TG/DTG em ar sintético de 20% $H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  depois de ser usado como catalisador em reação de esterificação.

O material após a corrida de TG foi observado visualmente (cor e textura) com as mesmas características do material misto usado em combustão de MP de diesel. Esse compósito formado por  $H_3PW$  e  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  foi testado em esterificação e combustão de MP nas mesmas condições supracitada. Para os testes catalíticos, esse material foi preparado usando o catalisador  $20\%H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  calcinado em ar a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas.

O resultado da conversão, em reações de esterificação do ácido oléico com etanol usando a razão molar 6:1 (etanol:ácido oléico), com 10% m/m de catalisador em relação ao ácido, durante 4 horas foi de 26%. Para a combustão de MP, nas condições de forte contato e razão em massa de Printex®-U:catalisador igual 1:20, o  $T_m$  subiu de 404 para  $590\text{ }^\circ\text{C}$ , quando comparado com o óxido misto  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , resultado ilustrado na Figura 49. Para que, as reações de esterificação catalisadas apresentem boas conversões é necessário que este catalisador apresente sítios ácidos disponíveis e na combustão de MP, oxigênio ativo disponível.

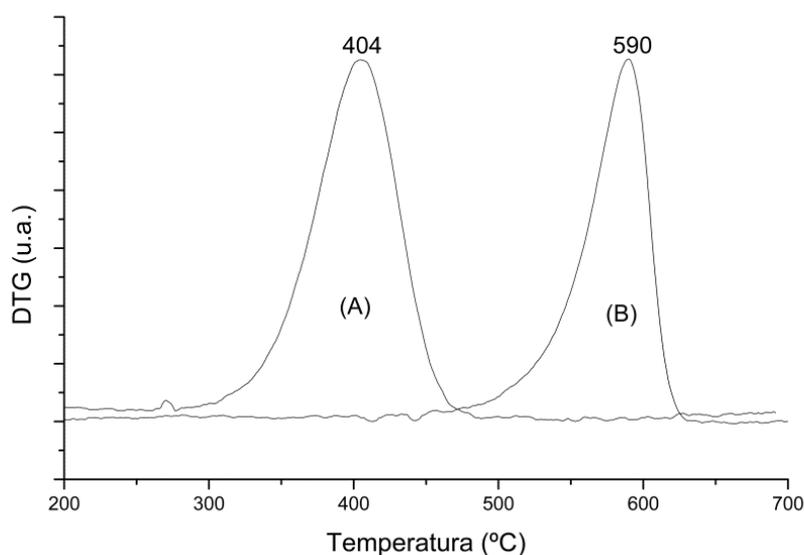


Figura 49. Monitoramento por DTG da combustão de MP catalisada por  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  (A) e do compósito formado por  $20\%H_3PW/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  calcinado a  $650\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$  (B).

# ***Conclusões***

#### 4. Conclusões

Oxidos mistos a base de  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , preparados por sol-gel, calcinado a  $650\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ , produziu uma solução sólida cataliticamente ativa na combustão de MP de diesel. O método de preparação confirmou a inserção de  $Zr^{4+}$  na rede estrutural da céria tornando uma rede cúbica distorcida. Quanto maior a quantidade de  $Zr^{4+}$  da céria maior o resultado de distorção reticular, conseqüentemente a simetria cristalina passou de cúbica para tetragonal. Os óxidos mistos sintetizados formaram sólidos com apenas sítios ácidos do tipo ligação de hidrogênio (*hydrogen Bond*) que, em condições de desidratação, conduzem a sítios de Lewis. Dentre a série estudada o catalisador  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  teve o maior número de sítios de *hydrogen bond*, que teve sua importância no ciclo de cinética redox que envolveu  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ . Resultado das análises de caracterizações estruturais demonstraram que a ligação Ce-O foi mais forte nos óxidos mistos  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  e  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  por conta da contração da célula unitária causada pela inserção de zircônio. O catalisador  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  foi o mais ativo no intervalo das composições exploradas ( $0 \leq x \leq 1,0$ ) para a combustão de MP de diesel com  $T_m$  de  $404\text{ }^\circ\text{C}$  (forte contato). Cálculo da energia de ativação, pelo método de cinética livre, mostrou a energia média de ativação de  $181,7\text{ kJ mol}^{-1}$  para o MP não catalisado, passando para  $142,6\text{ kJ mol}^{-1}$  em combustão de MP catalisada por  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  em forte contato. Testados em diferentes temperaturas de calcinação ( $650$  a  $1000\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ ) o catalisador  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  manteve consideravelmente sua estrutura e atividade catalítica. Esse catalisador demonstrou ser ativo mesmo quando reutilizado por cinco vezes com tolerância à água em teores de até 2,5% em massa nas misturas com Printex<sup>®</sup>-U e assim, ser recuperado sem qualquer tratamento térmico ou químico, mantendo suas características estruturais básicas. Os resultados obtidos a partir dos testes de combustão catalítica de MP, dentre a série  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  nas mesmas condições experimentais, credenciam inequivocadamente o  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  como o potencial catalisador para a indústria automotiva.

A série dos óxidos mistos,  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ), preparados por sol-gel, se apresentaram como eficientes matrizes de suporte para ancorar o ácido  $\text{H}_3\text{PW}$ , em uma ampla faixa de concentração (5 a 60% em massa). Os resultados de DRX mostraram que, a partir da técnica usada pelo método de impregnação em solução de  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , o  $\text{H}_3\text{PW}$  apresentou boa dispersão, sem a decomposição da estrutura de Keggin, quando suportado em toda a série dos óxidos mistos a base de céria e zircônia. Os catalisadores  $20\%\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  em que,  $0,1 \leq x \leq 0,9$ , evidenciaram uma boa atividade na conversão do ácido oléico em reação de esterificação com etanol. Visto que, em reação de esterificação o mecanismo via catálise ácida é favorecido, todos os catalisadores preparados apresentaram rendimentos proporcionais a quantidade de  $\text{H}_3\text{PW}$  em massa suportado. De acordo com os dados de TOF a monocamada entre o suporte  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  e o ácido ficou entre 15 a 20% em massa de  $\text{H}_3\text{PW}$ . O catalisador  $20\%\text{H}_3\text{PW}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  apresentou uma conversão de 87,5% usando o processo de refluxo, com uma razão etanol:ácido igual a 6:1 com 10% m/m de catalisador em relação ao ácido em 4 h de reação.

# *Referências*

## 5. Referências

1. Akimoto, H.; *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 2057.
2. Olong, N. E.; StÖwe, K.; Maier, W. F.; *Appl. Catal. B*, **2007**, *74*,19.
3. Braga, V. S.; Garcia, F. A. C.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *J. Catal.* **2007**, *247*, 68.
4. Gross, M. S.; Ulla, M. A.; Querini, C. A.; *Appl. Catal. A.* **2009**, *360*, 81.
5. Home Page do clube do motor. <http://www.r19club.com/How-to/materiamotor.php>, acessado em junho de 2010.
6. Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M.; Williamson, T. C.; *Appl. Catal. A.*; **2001**, *221*, 3.
7. *Convention on Climate Change*”, Kioto, Japão, Dezembro de **1997**.
8. Neeft, J. P. A.; Makkee, M., Moulijn, J. A.; *Fuel Process. Technol.* **1996**, *47*, 1.
9. Dernaika, B.; Uner, D.; *Appl. Catal. B: Envir.* **2003**, *40*, 219.
10. Leocadio, I. C. L.; *PhD Thesis*, Universidade do Rio de Janeiro, Brasil, **2005**.
11. Kašpar, J.; Fornasiero, P.; *J. Sol. St. Chem.* **2003**, *171*, 19.
12. Aneggi, E.; de Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A.; *Catal. Today.* **2008**, *136*, 3.
13. Mdiara, T.; Alzueta, M. U.; Millera, A.; Bilbao, R.; *Energy & Fuel.* **2007**, *21*, 3208.
14. Zhang, Z.; Zhang, Y.; Wang, Z.; Gao, X. *J. Catal.* **2010**, *271*, 12.
15. <http://www.cntdespoluir.org.br/legislação>, acessado em junho de 2010.
16. Ahlström, A. F.; Odenbrand, C. U. I.; *Carbon.* **1989**, *27*, 475.
17. Wang, Z.; Shangguan, W.; Su, J.; Jiang, Z.; *Catal. Lett.* **2006**, *112*, 149.
18. van Setten, B.A.A.L.; Schouten, J. M.; Makkee, M.; Moulijn, J. A.; *Appl. Catal. B.* **2000**, *28*, 253.
19. Cianbelli, P.; Palma, V.; Russo P.; Vaccaro, S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *204-205*, 673.
20. Kim, D. J.; Kim, J. M.; Yie, J. E.; Seo, S. G.; Kim Sang-Chai; *J. Colloid and Interface Sci.* **2004**, *274*, 538.
21. Braun, S.; Appel. L. G.; Schmal, M.; *Quim. Nova.* **2003**, *27*, 472.

22. Lahaye, J.; Ehrburger-Dolle, F.; *Carbon*. **1994**, 32, 1319.
23. Smith, G. W.; *Kinetic aspects of diesel soot coagulation*, SAE Paper N° 820466, **1982**.
24. *Jun Xi and Bei-Jing Zhong*; *Chem. Eng. Technol.* **2006**, 6, 29.
25. Richter, H. Howard, J. B.; *Prog. Energ. Combust.* **2000**, 26, 565.
26. Mayer, A.; Evéquo, R.; Schweizer, T.; Lutz, T.; Lämmle, C.; Keller, M.; Zbinden, R.; Czerwinski, J.; Signer, M.; Stöckli, M.; Ursprung, B.; “*Particulate Traps for heavy duty vehicles*”, *Environmental Documentation n° 130: Air (SAEFL)*. **2000**, pg. 20.
27. Bowker, M.; *The basic and applications of heterogeneous catalysis*, *Oxford Science publications*.; New York. **1998**.
28. Hoffmann, U.; Ma, J.; *Chem. Eng. Technol.* **1990**, 13, 251.
29. Ahlström, A. F.; Odenbrand, C. U. L.; *Appl. Catal.* **1990**, 60, 157.
30. van Doorn, J.; Varloud, J.; Mériaudeau, P.; Perrichon, V.; Chevrier, M.; Gauthier, C.; *Appl. Catal. B.*; **1992**, 1, 117.
31. Fredrik Ahlström, A.; Ingemar Odenbrand, C. U.; *Appl. Catal.* **1990**, 60, 143.
32. Mul, G.; Neeft, J. P. A.; Kapteijn, F.; Makkee, M.; Moulijn, J. A.; *Appl. Catal. B: Environmental.* **1995**, 6, 339.
33. Querini, C. A.; Cornaglia, L. M.; Ulla, M. A.; Miró, E. E.; *Appl. Catal. B: Environmental.* **1999**, 20, 165.
34. Gorrini, B. C.; Radovic, L. R.; Gordon, A. L.; *Ful.* **1990**, 69, 789.
35. Neeft, J. P. A.; Schipper, W.; Mul, G.; Makkee, M.; Moulijn, J. A.; *Appl. Catal. B: Environmental.* **1997**, 11, 365.
36. Teraoka, Y.; Kanada, K.; Kgawa, S.; *Appl. Catal. B: Environmental.* **2001**, 34, 73.
37. Milt, V. G.; Pissarello, M. L.; Miró, E. E.; Querini, C. A.; *Appl. Catal. B: Environmental.* **2003**, 41, 397.
38. Liu, J.; Zhao, Z.; Xu, C.; Duan, A.; Zhu, L.; Wang, X.; *Appl. Catal. B: Environmental.* **2005**, 61, 36.
39. Zhang, Y.; Zou, X.; Yu, F.; Xu, J.; *Appl. Catal. B: Environmental.* **2007**, 77, 79.
40. Issa, M.; Mahzoul, H.; Billard, A.; Brillhac, J. F.; *Chem. Eng. Technol.* **2009**, 32, 1859.

41. Patsalas, P.; Logothetidis, S.; Sygellou, L.; Kennou, S.; *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, N° 035104.
42. Skorodumova, N. V.; Ahuja, R.; Simak, S. I.; A. Abrikosov, I. A.; Johansson, B.; Lundqvist, B. I.; *Phys. Rev. B*, **2001**, 64, N° 115108.
43. Patsalas, P.; Logothetidis, S.; Sygellou, L.; Kennou, S.; *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, 035104.
44. Nettleship, I.; Stevens, R.; “*Tetragonal Zircônia Polycrystal (TZP) - A review*”, *International Journal of High Technology Ceramics*, **1987** v. 3, pp.1-32.
45. Stevens, R.; “*Zirconia and zirconia ceramics*”, *second edition, United Kington, Magnesium Electron Publication*, **1986**.
46. Chen, T.; *PhD Thesis*, B. E., Tongji University, China, October 16, **2008**.
47. Sundh, A.; Sjogren, G., *Journal of Dental Materials*, doi-101016lj.dental 2007, 05, 021.
48. Pinheiro, B. T.; *Msc. Dissertation*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brazil, **2008**.
49. Aneggi, E.; de Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A.; *Catal. Today*, **2006**, 114, 40.
50. Atribak, I.; Bueno-Lopez, A.; García-García, A.; *J. Catal.* **2008**, 259, 123.
51. Silva, P. P.; Sillva, F. A.; Souza, H. P.; Lobo, A. G.; Mattos, L. V.; Noronha, F. B.; Hori, C. E.; *Catal. Today*, **2005**, 101, 31.
52. Rodolfo, O. F.; Leandro, M. A.; María, G. Z.; Diego, G. L.; Sacanell, J. G.; Gabriela, A. L.; Richard, T. B.; *Chemistry of Materials*, **2008**, 20, 7356.
53. Rossignol, S.; Madier, Y and Duprez, D.; *Catal. Today*, 1999, 50, 261.
54. Kozlov, A. I.; Do, H. K.; Yezerets, A.; Andersen, P.; Kung, H. H.; Kung, M. C.; *J. Catal.* **2002**, 209, 417.
55. Hungría, A. B.; Browning, N. D.; Erni, R. P.; Fernández-García, M.; Conesa, J. C.; Pérez-Omil, J. A.; Martínez-Arias, A., *J. Catal.* **2005**, 235, 251.
56. Nagai, Y.; Yamamoto, T.; Tanaka, T.; Yoshida, S.; *Catal. Today*, **2002**, 74, 225.

57. Nonaka, T.; Okamoto, T.; Suda, A.; Sugiura, M.; *Catal. Today*. **2002**, *74*, 225.
58. Di Monte, R.; Kašpar, J.; *Catal. Today*. **2005**, *100*, 27.
59. Boaro, M.; Giordano, F.; Recchia, S.; *appl. Catal. B*. **2004**, *52*, 225.
60. Bueno - López, A.; Krishna, K.; Makkee, M.; Moulijn, J. A.; *J. Catal.* **2005**, *230*, 237.
61. Jeannin, Y. P.; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 51.
62. Misono, M.; *Chem. Commun.* **2001**, 1141.
63. Kozhevnikov, I. V.; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171.
64. Pope, M. T.; *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: Berlin. **1983**.
65. Kozhevnikov, E. F.; Kozhevnikov, I. V.; *J. Catal.* **2004**, *224*, 164.
66. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press: Oxford. **1994**.
67. Evans, H. T. *Perspect. Struct. Chem.* **1971**, *4*, 1.
68. Baker, L. C. W.; Glick, D. C.; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 3.
69. Pope, M. T.; Muller, A. A.; *Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.
70. Caliman, E.; *PhD Thesis*, Universidade de Brasília, Brazil, **2005**.
71. Kepert, D. L.; *Isopolytungstates*. In: Cotton, F. A. *Progress in Inorganic Chemistry*, v. 4, **1962**.
72. Kozhevnikov, I. V.; *Catalysts for Fine Chemical Synthesis, Volume 2 – Catalysis by Polyoxometalates*. John Wiley & Sons Ltd: Chichester. **2002**.
73. Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M.; *Adv. Catal.* **1996**, *41*, 113.
74. Dupont, P.; Lefebvre, F.; *J. Mol. Catal. A*. **1996**, *114*, 299.
75. Kozhevnikov, I. V.; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171.
76. Dias, J. A.; Caliman, E.; Sílvia, C. L.; Dias, M. P.; Souza, A. T. C. P., *Catal. Today*. **2003**, *85*, 39.
77. Klemperer, W. G.; Shum, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3544.
78. Klemperer, W. G.; Shum, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4891.
79. Nikunj, B.; Anjali, P. J.; *J. Mol. Catal. A*. **2005**, *238*, 223.
80. Devassy, B. M.; Lefebvre, F.; Halligudi, S. B.; *J. Catal.* **2005**, *231*, 1.
81. Drago, R. S.; Dias, J. A.; Maier, T. O.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7702.

82. Kengaku, T.; Matsumoto, Y.; Misono, M.; *J. Mol. Catal. A.* **1998**, *134*, 237.
83. Kozhevnikov, I. V.; *J. Mol. Catal. A.* **2007**, *262*, 86.
84. Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M.; *Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions*, VCH: Tokyo. **1992**.
85. Rafiee, E.; Shahbazi, F.; *J. Mol. Catal. A.* **2006**, *250*, 57.
86. Bhilae, S. V.; Deorukhkar, A. R.; Darvatkar, N. B.; Rasalkar, M. S.; Salunkhe, M. M.; *J. Mol. Catal. A.*; **2006**, *270*, 123.
87. Damyanova, S.; Gómez, L. M.; Banares, M. A.; Fierro, J. L. G.; *Chem. Mater.*, **2001**, *12*, 501.
88. Dias, J. A.; Rangel, M. C.; Dias, S. C. L.; Caliman, E.; *Appl. Catal. A.* **2007**, *328*, 189.
89. Kozhenikov, I. V.; *Russ. Chem. Rev.* **1987**, *56*, 811.
90. Garcia, F. A. C.; Braga, V. S.; Silva, J. S. M.; Dias, A. J.; Dias, S. C. L.; Davo, J. L. B.; *Catal. Lett.* **2007**, *119*, 101.
91. Izumi, Y.; Hasebe, R.; Urabe, K.; *J. Catal.* **1983**, *84*, 402.
92. Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Amirouche, M.; Herve, G.; Fournier, M.; Che M.; Tatibouet, J. M.; *J. Catal.* **1990**, *126*, 591.
93. Izumi, Y.; Urabe, K.; *Chem. Lett.* **1981**, 663.
94. Baba, T.; Ono, Y.; *Appl. Catal. A.* **1999**, *181*, 227.
95. Damyanova, S.; Fierro, J. L. G.; *Appl. Catal. A.* **1996**, *144*, 59.
96. Edwards, J. C.; Thiel, C. Y.; Benac, B.; Knifton, J. F.; *Catal. Lett.* **1998**, *51*, 77.
97. Dias, J. A.; Osegovic, J. P.; Drago, R. S.; *J. Catal.* **1999**, *183*, 83.
98. Rao, G. R.; Rajkumar, T.; *J. col. and inter. Sci.* **2008**, *324*, 134.
99. Macedo, J. L.; *PhD Thesis*, Universidade de Brasília, Brazil, **2007**.
100. Garcia, F. A. C.; Braga, V. S.; Silvia, J. C. M.; Dias, J. A.; Dias S. C. L.; Davo, J. L. B.; *Catal. Lett.* **2007**, *119*, 101.
101. Valdeilson, B. S.; *PhD Thesis*, Universidade de Brasília, Brazil, **2007**.
102. Oliveira, C. F.; *Msc. Dissertation*, Universidade de Brasília, Brazil, **2007**.
103. Ghesti, G. F.; *PhD Thesis*, Universidade de Brasília, Brazil, **2009**.

104. Braunauer, S.; *The Adsorption of Gases and Vapours*, Oxford University Press: London, **1945**.
105. Atribak, I.; Bueno - López, A.; García - García, A.; *Catal. Commun.* **2008**, 9, 250.
106. Santos, J. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Garcia, F. A. C.; Macedo, J. L.; Souza, F. S. G.; Almeida, L. S.; *Appl. Catal., A* 2011, 394, 138.
107. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª edição, Artmed Editora S. A., São Paulo. **2002**.
108. Ryczkowski, J.; *Catal. Today.* **2001**, 68, 263.
109. Ghesti, F. G.; *Msc. Dissertation*, Universidade de Brasília, Brazil, **2006**.
110. Parry, E. P.; *J. Catal.* **1963**, 2, 371.
111. Won, La, K.; Jung, J. C.; Kim, H.; Baeck, S. H.; Song, I. K.; *J. Mol. Catal. A.* **2007**, 269, 41.
112. Farneth, W. E.; Gorte, R. J.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 615.
113. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559.
114. Parrillo, D. J.; Adamo, A. T.; Kokotailo, G. T.; Gorte, R. J.; *Appl. Catal. A.* **1990**, 67, 107.
115. Macedo, J. L.; *Msc. Dissertation*, Universidade de Brasília, Brazil, **2003**.
116. Guillén-Hurtado, N.; Atribak, I.; Bueno-López, A.; García-García, A.; *J. of Molecular Catal. A: Chemical.* **2010**, 323, 52.
117. Figueredo, J. L.; Ramôa Ribeiro, F.; *Edição da Fundação Calouste Gulbenkian*. Av. de Berna - Lisboa. 1989.
118. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *in Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, **1991**.
119. Colón, G.; Pijolat, M.; Valdivieso, F.; Vidal, H.; Kašpar, J.; Finocchio, E.; Daturi, M.; Binet, C.; Lavalley, J. C.; Baker, R. T.; Bernal, S.; *J. Chem. Soc.; Faraday Trans.* **1998**, 94, 3717-3726.
120. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.; *Adsorption by powders and porous solids*, Academic Press: London, 1999.
121. Atribak, I.; Azambre, B.; Bueno-López, A.; García-García, A.; *Appl. Catal. B.* **2009**, 92, 126.

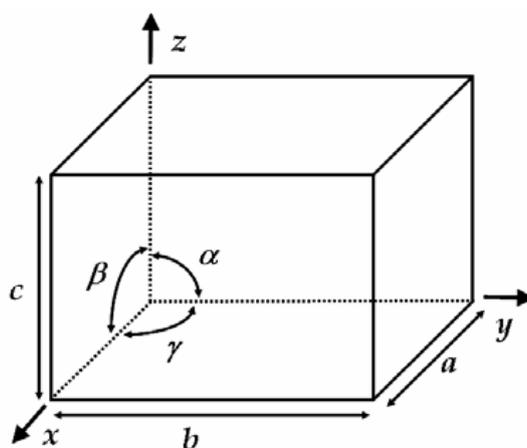
122. Rao, G. R.; Sahu, H. R.; *Proc. Indian Acad. Acad. Sci. Chem. Sci.* **2001**, *113*, 651.
123. Leandro, M. A.; Diego, G. L.; A. Gabriela, A. L.; Richard, T. B.; Rodolfo, O. F.; *Chemistry of Materials*, **2008**, *20*: 7356.
124. Ruiz, J.A.C.; Passos, F. B.; Bueno, J. M. C.; Souza-Aguiar, E. F.; Mattos, L. V.; Noronha, F. B.; *Appl. Catal. A.* **2008**, *334*, 259.
125. Hori, C. E.; Permana, H.; Ng Simon, K. Y.; Brenner, A.; More, K.; Rahmoeller, K. M.; Belton, D.; *Appl. Catal. B.* **1998**, *16*, 105.
126. Kozlov, A. I.; Kim, D. H.; Yezerets, A.; Andersen, P.; Kung, H. H.; Kung, M. C.; *J. Catal.* **2002**, *209*, 417.
127. Mortola, V. B.; Ruiz, J. A. C.; Mattos, L. V.; Noronha, F. B.; Hori C. E.; *Catal. Today.* **2008**, *133-135*, 906.
128. Shikata, S.; Nakata, S.; Okuhara, T.; Misono, M.; *J. Catal.* **1997**, *166*, 263.
129. Klug, H. P.; Alexander, L. E.; *X-Ray Diffraction Procedures, For Polycrystalline and Amorphous Materials*; John Wiley & Sons, inc.: London. **1962**.
130. Ikryannikova, L. N.; Aksenov, A. A.; Markayan, G. L.; Muravieva, G. P.; Kostyuk, B. G.; Kharlanov, A. N.; Linina, E. V.; *Appl. Catal. A*, **2001**, *210*, 225.
131. Fernandez-García, M.; Martínez-Arias, A.; Iglesias-Juez, A.; Belver, C.; Hungría, A. B.; Conesa, J. C.; Soria, J.; *J. Catal.* **2000**, *194*, 385.
132. Atribak, I.; Bueno-López, A.; García-García, A.; *J. Catal.* **2008**, *259*, 123.
133. Keramidas, V. G.; White, W.B.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1974**, *57*, 22.
134. Miciukiewicz, J.; Knözinger, T. M.; *Appl. Catal.; A* **1995**, *122*, 151.
135. Inaba, H.; Tagawa, H.; *Solid State Ionics.* **1996**, *83*, 1.
136. T. Moeller. The Lanthanides in: *Comprehensive Inorganic Chemistry*, eds. Bailar, J. C.; Emeleus, H. J.; Nyholm, R.; and

- Trotman-Dickenson, A.F.; Ch. 44, (*Pergamon Press, Oxford, UK, 1982*) p. 1.
137. Di Monte, R and Jan Kašpar, J.; *Topics in Catalysis*; **2004**, 28,1-4.
  138. Garcia, F. A. C.; Silva, J. C. M.; Macedo, J. L.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A.; Filho, G. N. R.; *Micro. Meso. Mater.* **2008**, 113, 562.
  139. Liang, Q.; Wu, X.; Wu, X.; Weng, D.; *Catal Lett.* **2007**, 119, 265.
  140. Aneghi, E.; Boaro, M.; de Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A.; *Catal. Today.* **2006**, 112, 94.
  141. Bueno - López, A.; Krishna, K.; Makkee, M.; Moulijn, J. A.; *Catal. Lett.* **2005**, 99, 203.
  142. Flynn, J. H.; Wall, L. A.; quick A.; *direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, Polymer Letters.* **1966**, 4, 323.
  143. Reichert, D.; Finke, T.; Atanassova, N.; Bockhorn, H.; Kureti, S.; *Appl. Catal. B.* **2008**, 84, 803.
  144. Atribak, I.; Bueno-López, A.; García-García, A.; *Catal. Commun.* **2008**, 9, 250.
  145. Rivas, B.; Lopes-Fonseca, R.; Gutiérrez-Ortiz, M. A.; Gutiérrez-Ortiz, J. I.; *App. Catal. B.* **2011**, 104, 373.
  146. Zhu, L.; Yu, J.; Wang, X.; Hazard, J.; *Mater.* **2007**, 140, 205.
  147. Ranga Rao, G.; Rajkumar, T.; *J. Col. and Inter. Sci.* **2008**, 324,134.
  148. Oliveira, C. F.; Dezanette, L. M.; Garcia, F. A. C.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Alvin, K. S. P.; *Appl. Catal. A: General.* **2010**, 372, 153.
  149. Katsoulis, D. E. A.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 359.
  150. Brandão, G. S.; Mello, O. P. M.; Costa, A. A.; Macedo, J. L.; Ghesti, G. F.; *III encontro de Ciências e Tecnologia. Gama-DF,* **2011**.

# ANEXO A

Fórmulas para determinar volume e as distâncias interplanares das células unitárias de soluções sólidas a base de  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  utilizando a técnica de difração de raios X.

Os parâmetros de células são calculados a partir das estruturas de rede cristalinas, que por sua vez, a nível microestrutural, são determinadas pela técnica da difração de raios X. O volume de uma célula unitária pode ser calculado com base nos parâmetros da célula unitária;  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  para designar os ângulos entre os eixos  $b$  e  $c$ ,  $c$  e  $a$  e  $a$  e  $b$ , respectivamente, conforme representado na Figura A.1.



**Figura A.1.** Representação dos parâmetros de uma célula unitária.

A Tabela B.1 apresenta as equações para o cálculo do volume das células unitárias, com base nos valores dos parâmetros das diferentes características de cada sistema cristalino.

**Tabela B.1.** Fórmulas para o cálculo do volume da célula unitária com base nas características das células de cada sistema cristalino.

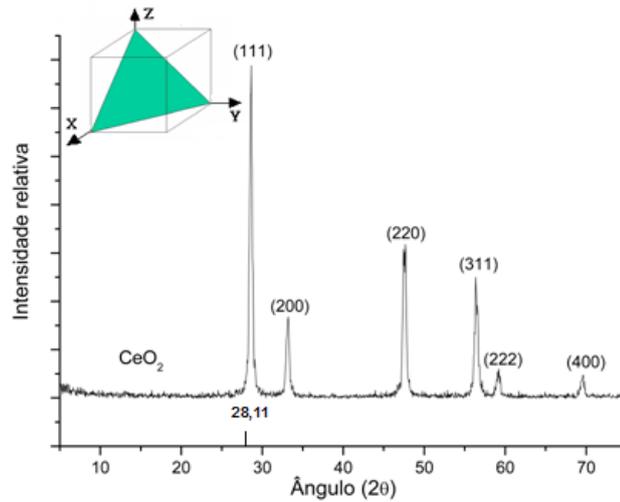
Sistema cristalino	Características das células unitárias	Volume
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a^3$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a^2 \cdot c$
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \cdot b \cdot c$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$\frac{(a^2 \cdot c \cdot \sqrt{3})}{2} = 0,866 \cdot a^2 \cdot c$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	$a \cdot b \cdot c \cdot \text{sen } \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \cdot b \cdot c \cdot \left(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma\right)^{1/2}$

De um modo específico, uma vez conhecido os parâmetros de célula unitária e com os índices de Miller (hkl) associados aos planos cristalográficos responsáveis pela difração de raios X é possível calcular o valor médio da distância interplanar ( $d_{hkl}$ ) de quaisquer planos estruturais e, assim para todos os sistemas cristalinos, segue as fórmulas apresentadas na Tabela B.2.

**Tabela B.2.** Fórmulas para calcular as distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) com base nos parâmetros da célula de cada sistema cristalino e do índice de Miller do plano cristalográfico.

Sistema cristalino	Distância Interplanar, $d_{hkl}$
Cúbico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorrômbico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + h.k + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\text{sen}^2\beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \cdot \text{sen}^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2 \cdot h.l \cdot \text{cos}\beta}{a \cdot c} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Triclínico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} \left[ \begin{array}{l} h^2 \cdot b^2 \cdot c^2 \cdot \text{sen}^2\alpha + k^2 \cdot a^2 \cdot c^2 \cdot \text{sen}^2\beta \\ + l^2 \cdot a^2 \cdot b^2 \cdot \text{sen}^2\gamma + 2 \cdot h \cdot k \cdot a \cdot b \cdot c^2 \cdot (\text{cos}\alpha \cdot \text{cos}\beta - \text{cos}\gamma) \\ + 2 \cdot k \cdot l \cdot a^2 \cdot b \cdot c \cdot (\text{cos}\beta \cdot \text{cos}\gamma - \text{cos}\alpha) \\ + 2 \cdot h \cdot l \cdot a \cdot b^2 \cdot c \cdot (\text{cos}\alpha \cdot \text{cos}\gamma - \text{cos}\beta) \end{array} \right]$

Como exemplo de um plano cristalográfico, a Figura A.2 apresenta um difratograma de raios X do CeO<sub>2</sub> com estrutura cúbica de fase centrada. Na Figura foi ilustrada uma representação do plano cristalográfico (111), baseados no índice de Miller (hkl), responsável pelo pico de difração de raios X.



**Figura A.2.** Difratoograma de raios X do  $\text{CeO}_2$ .

O  $\text{CeO}_2$  apresenta sistema cristalino cúbico (grupo espacial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ), aresta da malha,  $a$ , igual a  $5,498 \text{ \AA}$ , o número de unidades-fórmula na célula unitária,  $Z$ , igual a 4 e massa molar,  $M$ , igual a  $172,12 \text{ g mol}^{-1}$ .

No caso do  $\text{CeO}_2$ , a partir dos dados cristalográficos,  $hkl = 111$  e  $a = 5,498 \text{ \AA}$ , pode-se determinar facilmente a distância interplanar,  $d_{hkl}$ , em  $\text{Å}$  usando a Equação ilustrada na Tabela B.2 e reescrita abaixo:

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{a^2}{h^2+k^2+l^2}}$$

Do mesmo modo, dados os parâmetros da célula unitária é possível determinar a densidade,  $\rho$ , empregando a Equação abaixo:

$$\rho = \frac{Z.M}{N_A.V}$$

Em que,  $\rho$  é a densidade do sólido,  $Z$  é o número de unidades-fórmula por célula unitária,  $M$  é a massa molar,  $N_A$  é o número de Avogadro e  $V$  é o volume da célula unitária calculada com base na Tabela B.1. Para obter a densidade em  $\text{g/cm}^3$ , porém, utilizando os valores dos parâmetros da célula unitária em  $\text{Å}$ , a Equação da densidade pode ser expressa como:

$$\rho = \frac{Z.M}{6,023.10^{23}.V.10^{-24}}$$

Uma vez os cálculos desenvolvidos, a densidade do  $\text{CeO}_2$  estimada a partir dos dados cristalográficos é  $6,877 \text{ g/cm}^3$ .

# ANEXO B

Fórmulas para determinar os modelos cinéticos.

## Estudo de métodos cinéticos.

Nessa sessão, em especial, foram descritos dois modelos cinéticos (cinética livre e Coats e Redfern). Métodos que, nesse trabalho, foram usados para determinar os parâmetros cinéticos das reações de combustão não isotérmicas, catalisada e não catalisada, do material particulado sintético Printex<sup>®</sup>-U da Degussa. Vale ressaltar que, dos vários modelos estabelecidos na literatura, os dois modelos estudados foram levados em considerações, a proposta matemática do método (cinética livre) e a praticidade pelo fato do aparelho utilizado nas reações (TG/DTG) ser equipado com o programa do método cinético (Coats e Redfern). Tais modelos exploram a oportunidade para produzir características cinéticas consistentes de experimentos isotérmicos e não isotérmicos.

### Modelo de Cinética livre

O modelo de cinética livre (Model free Kinetics) propõe um método para determinar a energia de ativação ( $Ea$ ) a partir das curvas termogravimétricas com, no mínimo, 3 taxas de aquecimento. Tal método permite obter informações dos parâmetros cinéticos através dos dados adquiridos em reações químicas feitas e analisados por TG/DTG. Este método permite calcular a energia de ativação ( $Ea$ ) em função das conversões ( $\alpha$ ) da reação química, portanto, matematicamente pode ser representada como:  $Ea = f(\alpha)$ . Visto que, a sua aproximação seguem-se todas as conversões obtidas a partir de múltiplos experimentos, matematicamente, assume-se que a teoria é baseada conforme a Equação C.1.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{C.1}$$

Em que  $t$  é o tempo,  $T$  a temperatura (em Kelvin) e  $\alpha$  a extensão de conversão, assim,  $f(\alpha)$  representa o modelo de reação e  $k(T)$  o coeficiente da taxa de reação de Arrhenius, assim representado pela Equação C.2.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left[\frac{-Ea}{RT}\right] f(\alpha) \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{C.2}$$

Em que  $R$  é a constante universal dos gases.

Dessa forma as taxas globais de um processo de múltiplos passos podem ser representadas por meio da combinação de uma Equação de único passo, portanto, a Equação C.1 é considerada representativa para todo o processo. Na prática, a taxa global do processo é aproximada pela combinação com as taxas de aquecimento ( $\beta$ ) e cada uma delas influencia toda a região de temperatura e a extensão de reação.

Tomando como base a Equação C.2 e dividindo pela razão de aquecimento ( $\beta$ ), onde considera que  $\beta = dT/dt$  obtém-se,

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \Rightarrow \frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta} f(\alpha) \quad \text{C.3}$$

Em que  $(d\alpha/dt)$  é a taxa de reação ( $\text{min.}^{-1}$ ),  $k$  a constante de velocidade ( $\text{min.}^{-1}$ ). Nesse caso, substituindo a Equação (C.2) na Equação (C.3) têm-se:

$$\frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} e^{-Ea/RT} dT \quad \text{C.4}$$

Integrando até a conversão,  $\alpha$  (na temperatura  $T$ ),

$$\int_0^\alpha \frac{1}{F(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int e^{-Ea/RT} dT \quad \text{C.5}$$

Desde que  $Ea/2RT \gg 1$ , a integral da temperatura poderá ser aproximada por,

$$\int_{T_0}^T e^{-Ea/RT} dT \approx \frac{R}{Ea} T^2 e^{-Ea/RT} \quad \text{C.6}$$

Substituindo a integral da temperatura e rearranjando na forma logarítmica,

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[ \frac{RA}{Ea_\alpha g(\alpha)} \right] - \frac{Ea_\alpha}{R_\alpha} \frac{1}{T_\alpha} \quad \text{C.7}$$

Sendo,

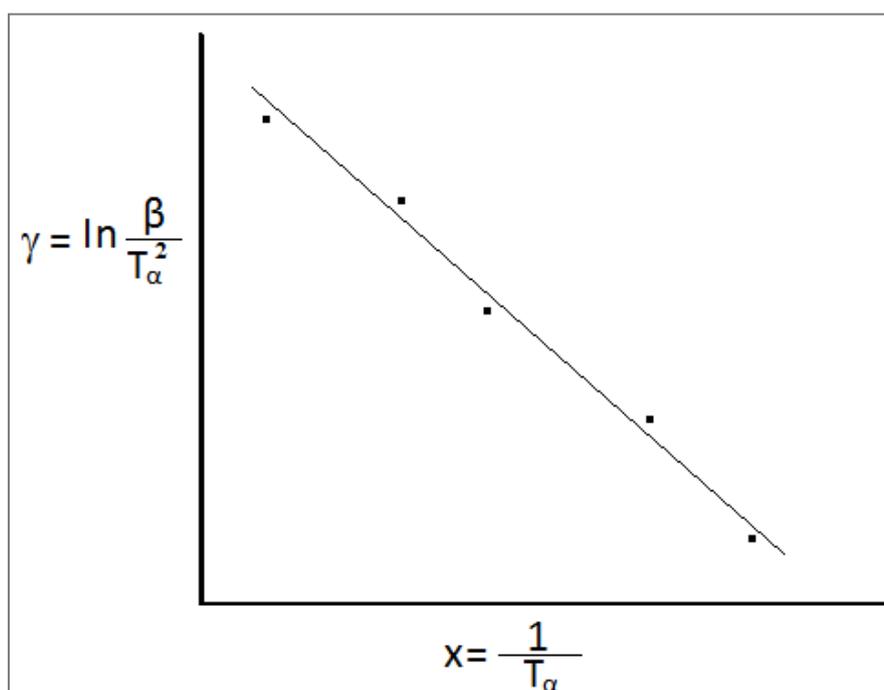
$$\int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) \quad \text{C.8}$$

Uma das principais vantagens deste método é a possibilidade de isolar a função  $g(\alpha)$  do coeficiente linear [1].

A Equação (C.6) é definida como Equação dinâmica, que é usada para a determinação da energia de ativação para todos os valores de conversão.

A Equação (C.7) permite determinar a energia de ativação ( $Ea_\alpha$ ) e o fator pré-exponencial ( $A$ ). A Figura A.4 ilustra a curva de Arrhenius (regressão linear) usado como modelo de reta, que, a partir da sua inclinação calcula a energia de ativação e o fator pré-exponencial.

Admite-se, neste caso, que a Equação da reta é:  $y = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot x$ , temos que, por regressão linear ajustar a melhor reta, em que se tem:  $\alpha_0 = \ln [RA/Ea_\alpha g(\alpha)]$  e  $\alpha_1 = -Ea_\alpha/R$ .



**Figura A.3.** Curva de Arrhenius com a formação da aproximação de uma reta a partir de cinco pares ordenados.

Nos experimentos desse trabalho foram usados cinco razões de aquecimento ( $\beta = 2, 5, 10, 15$  e  $20 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ) e por convenção determinadas cinco pontos de conversões ( $\alpha = 20, 40, 50, 60$  e  $80\%$ ), ambos avaliados a partir da curva de TG e as respectivas temperaturas de conversões. Para

cada conversão ( $\alpha$ ), plota-se  $\ln[\beta/T_\alpha^2]$  no eixo das ordenadas (Y) versus  $1/T_\alpha$  no eixo das abscissas (X) obtém-se a aproximação de uma reta, cuja inclinação (1ª derivada) é  $-Ea_\alpha/R$ . O fator pré-exponencial (A) é obtido por meio de cálculos que dependem do intercepto da extrapolação dessa reta no eixo das ordenadas (Y), assim tanto ( $Ea$ ) quanto (A) são obtidos em função da conversão [1].

O método para determinar os coeficientes  $a_0$  e  $a_1$  é obtido através dos mínimos quadrados. A seguir mostra esse método, onde são considerados no eixo das abscissas ( $X = 1/T_\alpha$ ) e das ordenadas ( $Y = \ln[\beta/T_\alpha^2]$ ):

- $n$  = número de pares ordenados (X:Y)
- $\sum X = X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n =$  Soma os  $X_i$
- $\sum Y = Y_1 + Y_2 + Y_3 + \dots + Y_n =$  Soma dos  $Y_i$
- $\sum XY = X_1Y_1 + X_2Y_2 + X_3Y_3 + \dots + X_nY_n =$  Soma dos  $X_iY_i$
- $\sum X^2 = (X_1)^2 + (X_2)^2 + (X_3)^2 + \dots + (X_n)^2 =$  Soma dos  $(X_i)^2$

Assim, analogamente, pode ser resolvida pelo sistema linear, nesse caso com 2 Equações e 2 Incógnitas  $a_0$  e  $a_1$ .

$$a_0 n + a_1 \sum X = \sum Y \quad \text{C.9}$$

$$a_0 \sum X + a_1 \sum X^2 = \sum XY \quad \text{C.10}$$

Na forma de notação matricial, pode ser descrita como:

$$\begin{bmatrix} n & \sum X \\ \sum X & \sum X^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum Y \\ \sum XY \end{bmatrix}$$

Com esses dados e usando a regra de Gabriel Cramer, a mais utilizada, obtém-se os coeficientes  $a_0$  e  $a_1$ , como segue abaixo nas equações C.11 e C.12 respectivamente:

$$a_0 = \frac{[(\sum Y \cdot \sum X^2) - (\sum X \cdot \sum XY)]}{[(n \cdot \sum X^2) - (\sum X \cdot \sum X)]} \quad \text{C.11}$$

$$a_1 = \frac{[(n \cdot \sum XY) - (\sum X \cdot \sum Y)]}{[(n \cdot \sum X^2) - (\sum X \cdot \sum X)]} \quad \text{C.12}$$

Para facilitar o referido estudo pode ser usado o programa OriginPRO

(8.0 ou similar) onde, a reta uma vez construída, os dados de  $R^2$ ,  $\alpha_0$  e  $\alpha_1x$  são adquiridos em análise do (“fit linear”) do programa mencionado.

A inclinação da reta é representada pelo coeficiente  $a_1$  que é utilizado para calcular a energia de ativação ( $Ea$ ). Assim para o respectivo cálculo é usado à fórmula:  $Ea = -R \cdot a_1$ , em que  $R = 8,31451 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

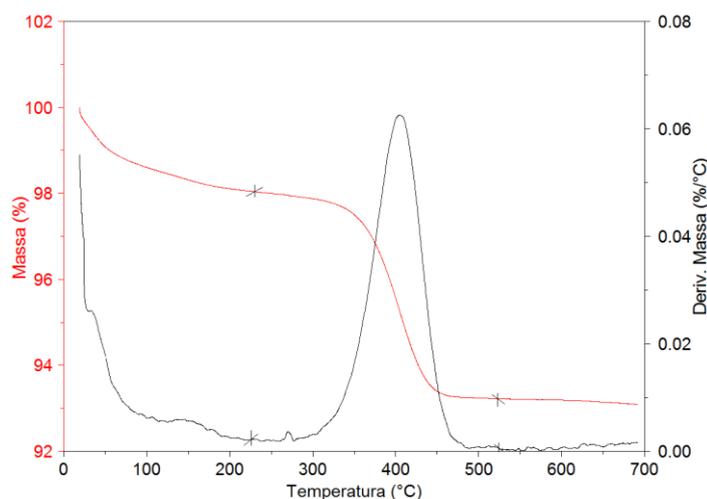
### Modelo Cinético de Coats e Redfern.

O método cinético desenvolvido por Coats e Redfern [1], sugere um método integral que pode ser aplicado a partir dos dados de TG-DTG obtidos. Esse método apresenta uma Equação com a vantagem de poder usar diferentes ordens de reação ( $n$ ), por exemplo:  $n = 0$ ;  $1$ ;  $1/2$  e  $2/3$ .

Para as análises, segue abaixo a forma da Equação C.13.

$$\ln \left[ \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[ \frac{AEa}{R\beta} \left( 1 - \frac{2RT}{Ea} \right) \right] - \frac{Ea}{RT} \quad \text{C.13}$$

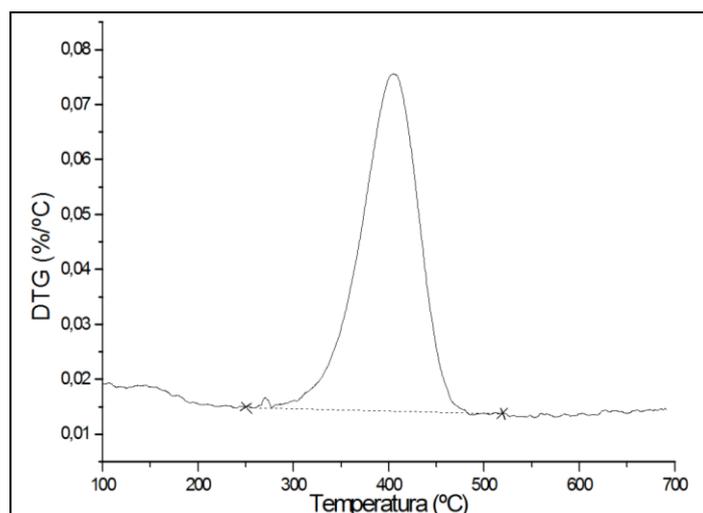
A partir dos dados adquiridos, pode formar uma regressão linear, no caso, plota-se  $\ln \left[ \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$  nas ordenadas e  $1/T$  nas abscissas. A partir da reta resultante, determina à energia de ativação ( $Ea$ ), em que a inclinação corresponde a  $(-Ea/R)$  para cada valor da ordem de reação ( $n$ ) que melhor se ajustar no resultado da reação.



**Figura A.4.** Modelo de análise de TG/DTG onde mostra os limites a ser delimitado para determinar os parâmetros cinéticos exigido nesse modelo.

De maneira geral, para determinar os dois parâmetros básicos  $d\alpha/dt$  (taxa de reação, em:  $\text{min.}^{-1}$ ) e  $\alpha$  (conversão na temperatura T) são usados delimitações que, a partir do início (unset) ao final da transformação de massa do PM, ocorre durante cada reação. Processo observado na análise de TG ocorrida pela combustão não isotérmica, exemplificado na Figura A.4.

Essa delimitação, quando observada, apenas pelo resultado de derivada da massa, DTG, (Figura A.5) do início (unset) ao final do pico tem-se uma visualização mais clara do procedimento adotado. Nesse trabalho, cada resultado de TG/DTG foram obtidos com diferentes razões de conversões ( $\alpha = 20, 40, 50, 60$  e  $80\%$ ) e taxas aquecimento ( $\beta = 2, 5, 10, 15$  e  $20 \text{ }^\circ\text{C min.}^{-1}$ ). Tais razões e taxas utilizadas se basearam em faixas mais significativas e apropriadas nos estudos de parâmetros cinéticos para esse tipo de materiais.



**Figura A.5.** Exemplo de análise de DTG onde mostra as delimitações para determinar os parâmetros cinéticos de acordo com Coats e Redfern.

O aparelho de TG utilizado em nosso laboratório (TA instruments modelo SDT 2960) vem acompanhado por um programa onde determina os parâmetros cinéticos utilizando os próprios dados das análises. O programa exige que sejam seguidas todas as etapas citados acima de acordo com o modelo Coats e Redfern [2,3]. Vale ressaltar que, o programa exige que sejam plotado, no mínimo, três (3) análises termogravimétricas, para que o

mesmo forneça os parâmetros cinéticos calculados. Assim, para que os resultados dos parâmetros cinéticos sejam os mais coerentes, as delimitações devem ser apresentadas as mais próximas possíveis das taxas teóricas de aquecimentos ( $\beta = 2, 5, 10, 15$  e  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ). Nos casos exemplificados nas Figuras A.4 e A.5, a delimitação feita foi para uma taxa teórica de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  com valor real de  $10,15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Em todos os casos, as delimitações, não ultrapassaram 3% das taxas teóricas antes de serem aceitas.

#### **Referências citadas nos anexos A e B.**

1. Cecília, R. M. L.; *Msc. Dissertation*, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, Brazil, **2005**.
2. Coats, A. W.; Redfern, J. P.; *Kinetics Parameters From Thermogravimetric Data, Nature*, **1964**, Vol. 201, p. 68-69.
3. Aline, O. M.; Alexandre, G. S. P.; *Journal of Colloid and Interface Science*, **2009**, 330, 392.

# ANEXO C

Artigos publicados



## Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia<sup>☆</sup>

Claudinei F. Oliveira, Luiz M. Dezaneti, Fillipe A.C. Garcia, Julio L. de Macedo, José A. Dias<sup>\*</sup>, Sílvia C.L. Dias, Kayne S.P. Alvim

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, caixa postal 4478, Brasília, DF 70904-970, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 9 June 2009

Received in revised form 9 October 2009

Accepted 15 October 2009

Available online 23 October 2009

#### Keywords:

Supported heteropolyacid

12-Tungstophosphoric acid

Zirconia

Oleic acid esterification

Biodiesel

### ABSTRACT

Esterification of organic acids with alcohols produces an industrially important class of substances with a variety of applications. This work presents an impregnation route to support  $H_3PW_{12}O_{40}$  ( $H_3PW$ ) on zirconia ( $ZrO_2$ ) in acidic aqueous solution ( $HCl$   $0.1\text{ mol L}^{-1}$ ) at different ratios (5, 10, 15, 20, 25, 40 and 60 wt%), which were further applied in the esterification of oleic acid with ethanol. Impregnated samples calcined at  $200\text{ }^\circ\text{C}$  for 4 h were characterized by FTIR, FT-Raman, XRD,  $^{31}\text{P}$  MAS NMR and BET surface area. No decomposition of the Keggin anion structure was observed under these conditions. The XRD results, surface area determination and catalytic tests pointed out that  $H_3PW$  was well dispersed over the support and only a monoclinic phase of the commercial  $ZrO_2$  was detected. An optimum reaction performance (88% of oleic acid conversion) was achieved at 20 wt% loading,  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 h reaction and 1:6 (acid:ethanol) molar ratio. A small leaching of 8 wt% of the initial mass of this catalyst (i.e., the actual loading was 18.4 wt%) was also observed at the end of reaction, which affects the reaction kinetics. Thermal stability studies of 20% $H_3PW/ZrO_2$  catalyst, determined by  $^{31}\text{P}$  MAS NMR, XRD and FT-Raman revealed that Keggin anion decomposition begins at ca.  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , which was confirmed by the respective decrease of the catalytic activity. A preliminary study of recyclability indicated that a treatment of the spent catalyst involving a sequence of washing with n-hexane, drying at  $100\text{ }^\circ\text{C}$  and calcining at  $300\text{ }^\circ\text{C}$  for 4 h, recovered conversion values as high as 70%.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Esters of organic acids and alcohols form an industrially important class of substances. They are mainly produced as components of esterification reactions. These are reversible and slow chemical reactions at room temperature, where the reactants, an alcohol and an acid, yield an ester and water as the equilibrium of the reaction is shifted towards the products [1]. Generally esters, such as ethyl oleate, can be used as industrial solvents for pharmaceutical manipulations, as lubricant or plasticizer.

Esterification as well as transesterification reactions has been largely applied to the production of biodiesel, which may be defined as alkyl esters of long chain fatty acids derived from renewable resources such as biomass [2]. Among the possible sources of reagents economically, industrially and environmentally important lies a vast resource of ethanol and vegetable oils as

well as waste and low cost lipid feedstock [3]. Ethanol has the desirable advantage of being a low toxicity alcohol when compared to methanol, propanol, butanol and some other larger chain alcohols [4].

The esterification reaction of long chain carboxylic acids such as oleic acid is interesting in the context of biodiesel production. This and other free fatty acids (FFA) may be present in different extension in transesterification reactions of vegetable oils as well as recycled feedstocks. In that process, acid catalysts are more efficient than base catalysts, which have been leading to search active catalysts for both reactions, simultaneously [4,5].

As a rule of thumb, homogenous basic catalysis leads to faster and higher yields. However, a larger amount of waste, usually not environmentally friendly, corrosive and difficult of being sorted out makes part of the reaction products work up [6]. These facts are strong enough to stimulate one in a search for heterogeneous catalysts, which can easily be filtered out from the yield and recycled, leading to a safer waste, keeping the conversion efficiency at ratios as closer as possible to the ones observed in homogeneous catalysis.

Among the available catalysts, heteropolyacids (HPA) have demonstrated to display outstanding catalytic activities in

<sup>☆</sup> Contribution from Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70910-970, Brazil. <http://www.unb.br/iq/labcatálise>.

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +55 61 3107 3846; fax: +55 61 3368 6901.

E-mail address: [jdias@unb.br](mailto:jdias@unb.br) (J.A. Dias).



## Effects of preparation and structure of cerium-zirconium mixed oxides on diesel soot catalytic combustion

Claudinei F. Oliveira, Fillipe A.C. Garcia, Daniel R. Araújo, Julio L. Macedo, Sílvia C.L. Dias, José A. Dias\*

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70910-970, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 8 July 2011

Received in revised form

11 November 2011

Accepted 16 November 2011

Available online 25 November 2011

#### Keywords:

Cerium-zirconium mixed oxide

Sol-gel method

Diesel soot combustion

Zirconia

Ceria

### ABSTRACT

Mixed oxides of  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.9$ ) were prepared by sol-gel method, in aqueous ammonia solution with  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  and  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  as precursors, and employed in diesel soot combustion. The catalysts were characterized by XRF/EDX, nitrogen adsorption, TGA/DTG, powder XRD, FTIR/DRIFTS and Raman. In addition, the acidity was evaluated by adsorption and desorption of pyridine. XRD indicated the formation of solid solutions that progressively distorted from cubic into tetragonal lattices. Raman studies confirmed that the Ce–O bonding was stronger in the mixed oxide series because of the cell contraction, as a result of the zirconium insertion.  $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  was the most acidic and active material, shifting the combustion temperature ( $T_m$ ) from 622 to 547 °C (loose contact) or 404 °C (tight contact). The calculated activation energy for the catalytic combustion of this optimized oxide attested that the combustion temperature was lower under all conditions, compared to the thermal process. The catalyst was utilized five times without any appreciable loss of activity and maintained its structural properties.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Research aimed to solve the ambient pollution caused by emission of diesel soot particulates is currently one of the most difficult tasks. One of the challenges is to regenerate the catalyst in the diesel filter to retain particulate (DPF), as this device undergoes broad reaction conditions for regeneration. Another drawback is the slow reaction process due to the loose contact between the particulates and the catalyst. The low mobility and relative high diameter ( $d_p$ ) between 10 and 100 nm inhibit its penetration in microporous catalysts [1,2]. Moreover, there is a wide variation in the temperature of exhausted gases (200–600 °C), depending on the motor design and power output [3]. Therefore, an efficient catalyst must work at low temperatures and be thermally stable for regeneration purposes.

In the mid 1970s, the technology of three-way catalysts (TWC) symbolized a major breakthrough in the development of devices for automotive pollution control [4,5]. The devices consisted of  $CeO_2$  as the main component to promote oxygen storage and release capacity (OSC), which is closely related to the efficiency of TWC system [4,5]. Another breakthrough was the advent of new pro-

motors based on  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  mixed oxides. It was discovered that these solid solutions improved the thermal stability and OSC of the TWC [4]. One of the key properties of these promoters is the fast redox cycle of  $Ce^{3+}$  and  $Ce^{4+}$  and the high mobility of  $O^{2-}$  ions in the lattice of ceria compounds [6]. Thus, studies on oxides are very relevant for understanding their fundamental characteristics and suitability in the automotive industry.

Preparation of mixed oxides of different proportions of Ce:Zr results in materials with tunable properties compared to  $CeO_2$  or  $ZrO_2$ . They show high thermal stability, oxygen storage, fluidity, and mobility in a modified lattice [7–11]. These enhanced properties can be related to the structure of the mixed oxide. The substitution of Ce by Zr is considered a modification of the  $CeO_2$  lattice upon insertion of zirconium, because of the smaller size of  $Zr^{4+}$  (84 pm) versus  $Ce^{4+}$  (97 pm). Increasing the amount of Zr, the  $CeO_2$  lattice (cubic fluorite structure,  $Fm\bar{3}m$  space group) distorts to form tetragonal  $P4_2/nmc$  space group ( $t''$ ,  $t'$  and  $t$ -phase) [12–14]. Accordingly, no well-defined frontiers between these phases exist, as the distortion continuously changes with sample composition. In addition, this distortion is sensitive to the particle size of the mixed oxide [5].

It is known that different preparation methods of  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  lead to materials with variable structure and physico-chemical properties [15,16]. For instance, nanotubes of  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  were prepared using membrane templates of polycarbonate leading to a mixture of phases (cubic and tetragonal), when  $x = 0.5$ , 0.7 and 0.9 [15]. In another work, the mixed oxides were synthesized by sol-gel method, and different phases were observed, such as cubic ( $x = 0.16$ )

\* Corresponding author at: Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Asa Norte, Instituto de Química, Laboratório de Catálise (A1-62/21), caixa postal 4478, Brasília, DF 70904-970, Brazil. Tel.: +55 61 3107 3846; fax: +55 61 3368 6901.

E-mail address: [jdias@unb.br](mailto:jdias@unb.br) (J.A. Dias).

URL: <http://www.unb.br/iq/labcatálise> (J.A. Dias).