

## O EFEITO DA DESATIVAÇÃO TÉRMICA NAS PROPRIEDADES OXIRREDUTORAS E NA ATIVIDADE CATALÍTICA DE CATALISADORES CZ E Pd-CZ

**Daniela Cruz Damasceno da Silva e Fátima Maria Zanon Zotin\***

Departamento de Operações e Projetos Industriais, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524, 20550-900 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

**Reiner Neumann**

Coordenação de Análises Mineraias, Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon, 900, Cidade Universitária, 21941-908 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

**Carla Eponina Hori**

Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, 2121, Bl. 1K, Campus Santa Mônica, 38408-100 Uberlândia – MG, Brasil

**Mauri José Baldini Cardoso**

Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Melo – PETROBRAS, Av. Horácio Macedo, 950, Cidade Universitária, 21941-915 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 2/2/11; aceito em 22/7/11; publicado na web em 30/9/11

THERMAL AGING EFFECT IN OXI-REDUCTION PROPERTIES AND CATALYTIC ACTIVITY OF CZ AND Pd-CZ CATALYST. Automotive catalyst, using in Brazil since 1992, is an essential technology for vehicular emissions control. Noble metals are the active phase of these catalysts, and cerium zirconium mixed oxides (CZ), responsible for the oxygen storage capacity (OSC), one of the most important aspects for the operational performance of the catalyst. In this context, the oxireduction properties analysis of CZ and Pd/CZ (palladium supported in CZ) system are the objective of this study, as well as, the impact of the thermal aging in the OSC. Aging consisted of treatments at 900 or 1200 °C, for 12 or 36 h, in oxidizing condition.

Keywords: cerium-zirconium mixed oxide; thermal aging; automotive catalyst.

### INTRODUÇÃO

Os óxidos mistos de cério e zircônio são componentes essenciais para o bom funcionamento dos catalisadores automotivos comerciais. Um dos principais papéis dos óxidos mistos é a capacidade de estocagem e liberação de oxigênio (OSC), devido à facilidade pela qual os íons cério mudam seu estado de oxidação. A capacidade de estocagem de oxigênio está diretamente relacionada com o par redox  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ . Ao contrário do  $CeO_2$ , onde a OSC é diretamente proporcional à sua área específica,<sup>1</sup> nos óxidos mistos de cério e zircônio (CZ) o fenômeno da OSC é volumétrico. Segundo Nagai *et al.*,<sup>2</sup> que estudaram óxidos mistos de cério e zircônio, durante a liberação de oxigênio o volume do composto aumenta na proporção da mudança do estado de oxidação do  $Ce^{4+}$  (raio iônico = 0,97 Å) para  $Ce^{3+}$  (raio iônico = 1,14 Å). A energia de tensionamento que surge desse aumento de volume restringiria qualquer outra mudança de valência do Ce. A introdução de íons zircônio de menor tamanho (raio iônico = 0,84 Å) compensa o incremento de volume, facilitando a mudança de valência.

Com relação às propriedades redox de catalisadores à base de CZ, foi observado que a presença de metais nobres modifica fortemente as características oxirredutoras dos óxidos mistos, devido à ativação do hidrogênio pelo metal e, conseqüentemente, de sua migração para o suporte, num processo de difusão do hidrogênio conhecido como *spillover*, favorecendo a redução da superfície do cério em baixas temperaturas.<sup>3</sup>

Um aspecto importante na escolha de metais nobres como candidatos à produção de catalisadores automotivos está associado a não formação de óxidos voláteis.<sup>4</sup> Estudos têm mostrado que os catalisa-

dores à base de Pd possuem alta eficiência para a oxidação do CO e de hidrocarbonetos não convertidos (HC) e moderada atividade para a redução do NO. O Pd apresenta algumas limitações, tais como rápida sinterização sob condições redutoras e envenenamento pelo enxofre em baixas temperaturas. A maior desvantagem da utilização exclusiva do paládio, no entanto, está no fato de se atingir conversões elevadas apenas numa janela estreita de razão ar/combustível. Em contrapartida, o uso do Pd como único componente ativo nos catalisadores automotivos apresenta grande vantagem econômica em relação à platina e ao ródio, devido ao custo e à disponibilidade e, também, à sua alta atividade para as reações de oxidação.<sup>5,6</sup>

Vários trabalhos da literatura se dedicaram ao estudo do envelhecimento térmico de catalisadores automotivos comerciais e seu impacto nas propriedades oxirredutoras.<sup>7-16</sup> No entanto, nem sempre foi possível estabelecer uma relação direta entre os resultados de redutibilidade e o rigor usado no envelhecimento térmico, entre outros aspectos, devido à complexidade natural do catalisador automotivo que apresenta um grande número de compostos em sua formulação.

Tendo em conta as novas tecnologias onde o catalisador é disposto próximo do motor e, portanto, sendo submetido a altas temperaturas de forma a minimizar as emissões durante o período inicial de operação, fica clara a importância de estudos voltados à desativação térmica para esses sistemas altamente complexos.

Dentro desse contexto e de forma a dar suporte à compreensão do catalisador como um todo, o objetivo deste trabalho foi estudar a evolução da redutibilidade do catalisador Pd-CZ e de seu suporte (CZ) com o envelhecimento térmico. O sistema Pd-CZ foi escolhido, pois envolve dois dos principais compostos que compõem o catalisador automotivo. Para avaliar o impacto desse envelhecimento na conversão de poluentes, esses catalisadores foram avaliados nas reações de oxidação do CO e do propano.

\*e-mail: fmzzotin@gmail.com

## PARTE EXPERIMENTAL

No preparo do óxido misto de cério e zircônio foi utilizado o método de coprecipitação proposto por Hori *et al.*<sup>17</sup> As quantidades de cada composto foram calculadas de forma a se obter um óxido misto equimolar em cério e zircônio ( $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ ), aqui denominado CZ. Foram utilizados como precursores nitrato amoniacal de cério ( $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ ) e nitrato de zirconila ( $ZrO(NO_3)_2$ ), todos Sigma-Aldrich. Nessa solução, diluída para 0,2 g mol/L de cério, adicionaram-se 90,3 mL de hidróxido de amônia P.A. Vetec, seguida de agitação magnética vigorosa por 15 min. O precipitado formado foi filtrado a vácuo e calcinado em mufla marca Jung (mod. 0913) em ar estático à 500 °C por 5 h.

A introdução de 0,5% (m/m) de Pd no CZ, a partir do cloreto de tetra-amino-paládio II mono-hidratado (Sigma-Aldrich, 98%) foi feita por impregnação a seco, obtendo-se o catalisador Pd-CZ. A calcinação foi feita em mufla a 500 °C por 5 h, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Parte do catalisador e suporte preparados foram submetidos a envelhecimento térmico em mufla a duas temperaturas, 900 e 1200 °C, por 12 e 36 h, resultando nas amostras CZ-900-12 h, CZ-900-36 h, CZ-1200-12 h, CZ-1200-36 h, Pd-CZ-900-12 h, Pd-CZ-900-36 h e Pd-CZ-1200-12 h. A amostra Pd-CZ-1200-36 h foi descartada, pois sofreu fusão durante o envelhecimento.

As amostras foram analisadas quanto ao teor de cério, zircônio e paládio pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), marca Horiba, Jobin Yvon Inc.

As determinações da área específica e das isothermas de adsorção das amostras novas e envelhecidas foram feitas em um equipamento ASAP, modelo 2020, da Micromeritics. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento que consistiu em aquecer a amostra a 300 °C sob vácuo de 50 mTorr por 2 h.

Ensaio de análise térmica das amostras CZ e Pd-CZ novas foram realizados em um equipamento TG/DTA, modelo SDT 2960, TA Instruments. As análises foram realizadas sob ar estático, na faixa de temperatura entre a ambiente e 1200 °C, usando taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Nas análises de difração de raios X (DRX) usou-se o método do pó e utilizou-se um equipamento Rigaku Miniflex II com espelho de Goeble, com radiação Cu K $\alpha$  (40 kV/30 mA), velocidade do goniômetro de 0,060° por passo e tempo por passo de 2 s por ponto.

Nos ensaios de redução à temperatura programada foi utilizada uma unidade multipropósito constituída de um reator de quartzo tipo “tubo em U” e de um forno vertical com controle de temperatura do tipo PID. No pré-tratamento, amostras de 250 mg com granulometria na faixa de 40-60 mesh foram reduzidas por um fluxo de composição 1,61% H<sub>2</sub>/Ar à taxa de 10 °C/min até 500 °C, com patamar de 1 h; posteriormente, a amostra foi reoxidada por um fluxo de composição 5% O<sub>2</sub>/He, nas mesmas condições. Após o resfriamento do reator (temperatura ambiente), foi iniciada a TPR com a mistura H<sub>2</sub>/Ar utilizada inicialmente, também sob taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 1 h a 500 °C. Os gases foram fornecidos pela Linde gases.

Na avaliação catalítica foram estudadas duas reações: a oxidação do CO e do propano, usando a mistura MPP1 (1,0% de CO, 0,33% de H<sub>2</sub>, 1,27% de O<sub>2</sub>, 9,3% de CO<sub>2</sub> e 0,12% de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, balanço em He). A unidade de avaliação catalítica é constituída de um reator de vidro pirex tipo “tubo em U”, de diâmetro interno de 0,66 cm, um forno vertical com controle de temperatura. A unidade é acoplada, em linha, a um cromatógrafo gasoso Agilent 6890N, com duas colunas empacotadas, uma Porapak N (Supelco) e uma peneira molecular 13 X (Supelco) 45/60. Nos testes catalíticos utilizaram-se 120 mg de amostras em pó, com granulometria entre 40 e 60 mesh. Efeitos térmicos (*hot-spots*) foram minimizados diluindo o catalisador em carvão de silício numa proporção mássica de 1:3. Foi feito um pré-

tratamento em fluxo de He, a 150 °C por 1 h, a 10 °C/min. O teste catalítico foi realizado usando rampa de temperatura de 2 °C/min até 500 °C, temperatura esta que foi mantida constante por mais 1 h. A vazão em todos os testes foi mantida em 13,5 L/h.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de análise química confirmaram a presença equimolar de cério e zircônio no óxido misto CZ e a presença de 0,52% (m/m) de Pd no óxido misto Pd-CZ.

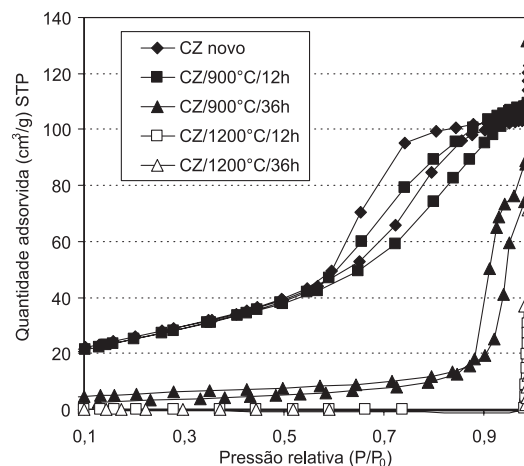
Os resultados de área específica para os óxidos mistos CZ e Pd-CZ estão reunidos na Tabela 1. Observa-se que a impregnação de paládio no CZ ocasionou uma ligeira queda no valor da área específica. Em termos texturais, a presença de Pd praticamente não promoveu mudanças no CZ. No entanto, nos catalisadores envelhecidos termicamente as diferenças são significativas.

**Tabela 1.** Propriedades texturais e tamanho de partícula dos óxidos mistos CZ e Pd-CZ novos e envelhecidos

Amostra	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro de poro (Å)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)	2 $\theta$ (°)	D (nm)
CZ	93	60	0,16	29,2	5,4
CZ-900-12 h	25	182	0,10	29,2	10,4
CZ-900-36 h	20	227	0,10	29,2	9,8
CZ-1200-12 h	0,2	*	*	28,9	30,2
CZ-1200-36 h	*	*	*	28,9	30,2
Pd-CZ	84	77	0,17	29,2	6,0
Pd-CZ-900-12 h	23	201	0,13	29,2	11,0
Pd-CZ-900-36 h	19	201	0,11	29,2	9,6
Pd-CZ-1200-12 h	*	*	*	28,9	29,8

\* não detectado.

A Figura 1 apresenta as isothermas de adsorção dos catalisadores CZ, novos e envelhecidos. Nota-se que o envelhecimento do CZ a 900 °C por 12 ou 36 h deslocou significativamente as isothermas em relação ao CZ novo. Também se destaca que foram obtidas as isothermas das amostras envelhecidas a 1200 °C. No caso dos catalisadores Pd-CZ o mesmo ocorreu, porém não foi possível obter as isothermas das amostras submetidas a tratamento térmico a 1200 °C por 12 ou 36 h. É possível que a presença de paládio esteja promovendo a sinterização do CZ.



**Figura 1.** Isothermas dos catalisadores da série CZ

Segundo a classificação da IUPAC,<sup>18</sup> para as séries CZ e Pd-CZ, as isotermas são do tipo IV (típica de sólidos mesoporosos) no caso dos catalisadores novos. Para a maioria das amostras envelhecidas a 900 e 1200 °C elas são do tipo II (característica de sólidos não porosos ou macroporos). A exceção é a amostra CZ-900-12 que ainda mantém a isoterma tipo IV, mas já mostra deslocamento em relação à observada no caso do CZ novo (Figura 1). Aparentemente, a mudança da isoterma para o tipo II deve-se ao crescimento das partículas devido ao processo de sinterização. As isotermas relativas às amostras Pd-CZ seguem o mesmo padrão das observadas para os catalisadores CZ.

Assim, o envelhecimento acarreta uma evolução progressiva na isoterma, fenômeno este também observado por Vidal *et al.*<sup>19</sup> no estudo do comportamento redox de óxidos mistos de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> após a realização de TPR a 1000 °C. Todas essas mudanças são atribuídas às alterações na distribuição de tamanho de poros, que se caracteriza pelo deslocamento para diâmetros de poros maiores, conforme se pode observar na Tabela 1, para ambos, CZ e Pd-CZ. Nota-se, como esperado, que foram observadas diferenças importantes na distribuição de tamanho de poros quando se comparam os catalisadores novos com os submetidos a envelhecimento térmico. Entre os catalisadores envelhecidos as diferenças foram pequenas.

Os resultados de difração de raios X da série CZ são apresentados na Figura 2. A identificação dos picos foi feita usando-se o software XRD Evolution Program (EVA). Para as amostras CZ, CZ-900-12 h e CZ-900-36 h, confirma-se a presença do óxido misto Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. O envelhecimento a 1200 °C promoveu o fenômeno de segregação de fases (*demixing*) da amostra com, pelo menos, a formação de dois óxidos mistos diferentes, um rico em cério, de estrutura cúbica (C), e o outro rico em zircônio, de estrutura tetragonal (T); cujas composições são Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> e Ce<sub>0,16</sub>Zr<sub>0,84</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente, também identificados por difração de raios X. Esses resultados estão de acordo com os de Bozo *et al.*<sup>11</sup> que estudaram óxidos mistos de Ce e Zr envelhecidos hidrotérmicamente. Segundo os autores, a posição da linha principal de difração da fase tetragonal não varia e corresponde à fase Ce<sub>0,16</sub>Zr<sub>0,84</sub>O<sub>2</sub> (JCPDS-ICDD data base (file no. 38-1437)).

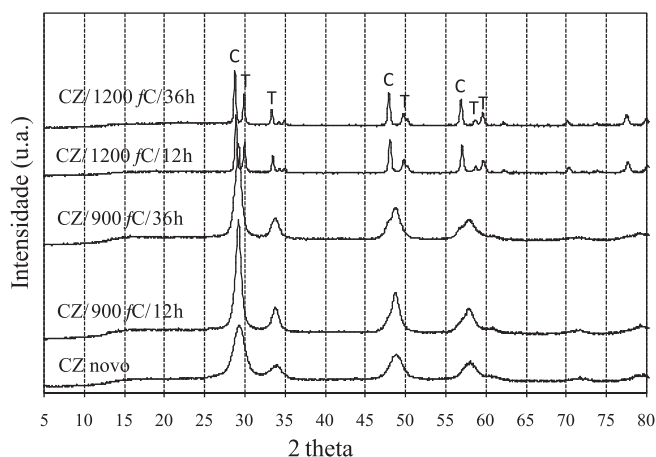


Figura 2. Distribuição do volume de poros dos catalisadores da série CZ

No caso da série Pd-CZ, para o catalisador novo e para o PdCZ-900-12 h, não se observou a ocorrência de *demixing*, nem a formação de fases extras em relação à presença de paládio, o que é razoável considerando que foram adicionados teores relativamente baixos de Pd (0,52% m/m). Já, para as amostras termicamente mais envelhecidas (Pd-CZ-900-36 h e Pd-CZ-1200-12 h) pode-se observar ligeiro indício da presença de PdO, provavelmente associado à aglomeração promovida pelas altas temperaturas. O difratograma da amostra Pd-CZ-1200 12 h indica a ocorrência da segregação de fases também identificadas como

Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> e Ce<sub>0,16</sub>Zr<sub>0,84</sub>O<sub>2</sub>, como também observado para CZ-1200-12 h e CZ-1200-36 h.

Ainda com base nos resultados de DRX, foi obtido o diâmetro de partículas do óxido misto de cério-zircônio usando a Lei de Scherrer, como pode ser observado na Tabela 1. Nota-se que os resultados são coerentes, indicando um aumento no tamanho de partícula com o aumento da temperatura de envelhecimento. Também se observa que o tempo de envelhecimento numa dada temperatura praticamente não altera o diâmetro das partículas.

Um experimento de análise térmica (em ar, até 1200 °C) também foi realizado na amostra CZ com o intuito de se acompanhar as alterações de fases observadas (Figura 3). O primeiro pico endotérmico é observado a 65 °C e, provavelmente, se deve à eliminação de água fisissorvida. Em seguida, iniciou-se a formação de um largo pico endotérmico, que atinge o ápice em 1079 °C, atribuído ao fenômeno de segregação de fases. Este resultado está coerente com os de DRX deste trabalho onde esse fenômeno apenas é observado após envelhecimento a 1200 °C.

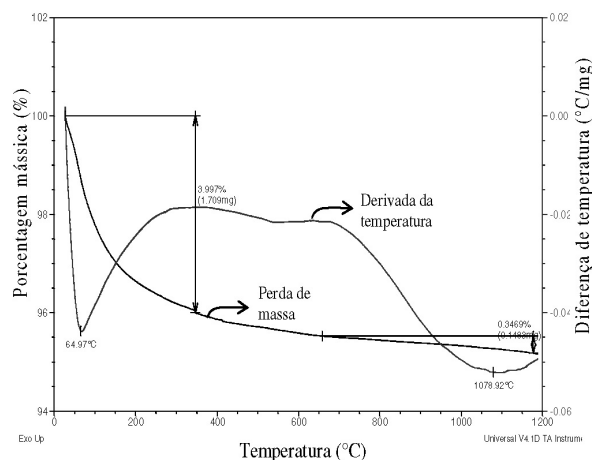


Figura 3. Análise térmica do catalisador CZ novo

As Figuras 4 e 5 apresentam os perfis de redução a temperatura programada obtidos para as amostras das séries CZ e Pd-CZ, respectivamente.

Na Figura 4, observa-se que a amostra de CZ novo começou a apresentar uma redução significativa a partir de 300 °C. Os resultados para a amostra CZ-900-12 h indicaram uma perda na capacidade de redução da amostra, o que pode estar associado a uma diminuição da área específica que passou de 93 para 25 m<sup>2</sup>/g. No caso da amostra CZ-900-36 h, no entanto, observa-se que sua redução ocorre em temperaturas menores. Assim, 24 h adicionais a 900 °C que pouco alteraram o valor da área específica (de 25 para 20 m<sup>2</sup>/g), promoveram alterações significativas nas propriedades oxirredutoras do óxido misto de Ce e Zr. Os resultados de DRX não indicaram alterações estruturais perceptíveis entre as amostras CZ-900-12 h e CZ-900-36 h. Entretanto, acredita-se que mudanças físico-químicas devam estar ocorrendo gerando espécies mais facilmente redutíveis, mas que não são nitidamente visíveis por DRX. Wu *et al.*,<sup>20</sup> que estudaram o óxido misto Ce<sub>0,67</sub>Zr<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub> novo e envelhecido a 950 °C por 20 h em ar estático, também observaram melhora nas propriedades oxirredutoras após envelhecimento térmico. Fornasiero *et al.*,<sup>21</sup> no estudo de catalisadores Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, verificaram o mesmo efeito após ciclos de redução e oxidação a 1000 °C. Para a amostra nova foi observado um comportamento muito similar ao indicado na Figura 4, com o aumento do número de ciclos de redução/oxidação houve um deslocamento dos picos para temperaturas mais baixas. Provavelmente esse comportamento se deve a um rearranjo suave dos átomos em

relação à sua posição original tendendo a uma estrutura mais aberta, proporcionando uma maior mobilidade dos ânions do *bulk*.

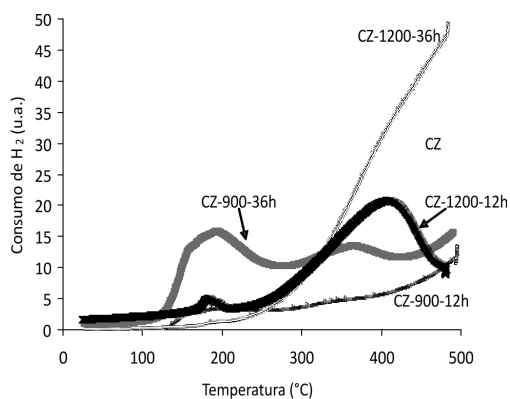


Figura 4. Perfis de TPR dos catalisadores da série CZ

Apesar de apresentarem áreas específicas desprezíveis, as amostras CZ-1200-12 h e CZ-1200-36 h mostraram uma maior redutibilidade quando comparadas à amostra de CZ novo, em termos de temperatura de início da redução, porém a amostra CZ-900-36 h se reduziu em temperaturas ainda mais baixas. Apesar da amostra CZ-1200-36 h se reduzir em temperaturas elevadas, o envelhecimento a 1200 °C por 36 h proporcionou uma redução quantitativamente maior como pode ser verificado pela Tabela 2, que apresenta, para cada catalisador, os resultados do consumo de hidrogênio em  $\mu\text{mols de H}_2/\text{g}$  catalisador. Esse cálculo foi feito com base na integração das curvas de RTP por meio do software Microcal Origin. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Fally *et al.*,<sup>22</sup> que estudaram óxidos mistos  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  de alta área específica, submetidos a envelhecimentos entre 900 e 950 °C. Segundo esses autores, os óxidos mistos após ciclos redox promovem a redução a baixa temperatura, com essa melhora sendo mais significativa para amostras envelhecidas de baixa área. Além disso, a influência da área não contribui com esse fenômeno, mas sim as condições de preparo e ativação do CZ.

Tabela 2. Consumo de hidrogênio por grama de catalisador, obtido a partir dos resultados de TPR

Amostra	Consumo de $\text{H}_2$ ( $\mu\text{mols H}_2/\text{g}$ )	Amostra	Consumo de $\text{H}_2$ ( $\mu\text{mols H}_2/\text{g}$ )
CZ	170 (5%)	Pd-CZ	749 (21%)
CZ-900-12 h	58 (1,7%)	Pd-CZ-900-12h	339 (8,5%)
CZ-900-36 h	211 (6,2%)	Pd-CZ-900-36h	237 (5,5%)
CZ-1200-12 h	106 (3,1%)	Pd-CZ-1200-12h	*
CZ-1200-36 h	330 (9,7%)		

\*não detectado. % entre parêntesis: percentual de redução do CZ.

Os perfis de TPR das amostras Pd-CZ, novas e envelhecidas, estão apresentados na Figura 5. Para o catalisador novo e para os envelhecidos a 900 °C observa-se a formação de um único e largo pico de consumo de  $\text{H}_2$  a baixa temperatura (até, aproximadamente, 200 °C). Lambrou *et al.*,<sup>23</sup> estudando a capacidade de estocagem de oxigênio de catalisadores comerciais Pd/Rh, verificaram na TPR a formação de dois picos a baixas temperaturas, relacionados à redução dos metais. Segundo os autores, é possível estar também incluída a redução concomitante de parte do CZ.

Neste trabalho, para o catalisador Pd-CZ, Figura 5, observa-se um intenso e largo pico com máximo ao redor de 130 °C. Esse fenômeno foi atribuído à habilidade do paládio em ativar o  $\text{H}_2$  e “espalhá-lo” sobre o suporte, facilitando sua redução (*spillover* de  $\text{H}_2$ ). Assim, a impregnação

de paládio no óxido misto modificou fortemente o comportamento oxidante-reduzidor do mesmo e promoveu a redução do suporte (CZ), levando a um elevado consumo de hidrogênio. Sem o metal, a ativação do hidrogênio é dificultada e torna-se a etapa cinética controladora da reação.<sup>3,20</sup>

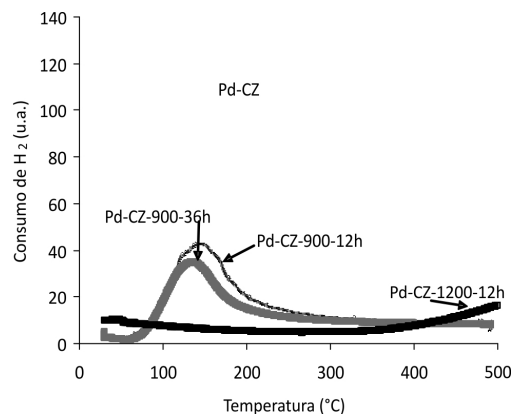


Figura 5. Perfis de TPR dos catalisadores da série Pd-CZ

Na Tabela 2 também se apresentam os resultados de consumo de  $\text{H}_2$  por grama de catalisador durante a TPR, bem como o percentual de redução do CZ. No caso do catalisador CZ novo, o consumo foi de 170  $\mu\text{mols H}_2/\text{g}$ , o que equivale a 5% de redução do CZ, aproximadamente. Já para o Pd-CZ foram consumidos 749  $\mu\text{mols de H}_2/\text{g cat}$ . A quantidade de paládio no catalisador Pd-CZ é de 0,52% (m/m) o que corresponde a um consumo de 49  $\mu\text{mols de H}_2/\text{g}$  para sua redução. O restante estaria associado à redução do óxido misto, ou seja, aproximadamente 21% do CZ foram reduzidos, obtendo-se um aumento considerável na redução do CZ. É importante esclarecer que a estimativa do percentual de redução está admitindo que todo o paládio está sendo reduzido, o que pode ser questionado, uma vez que a aglomeração pode resultar numa área metálica menor.

Após o envelhecimento a 900 °C do Pd-CZ, nota-se um ligeiro deslocamento dos picos de redução para temperaturas mais altas, além de uma diminuição expressiva do consumo de  $\text{H}_2$ . Wu *et al.*<sup>20</sup> observaram comportamento semelhante no estudo de catalisadores à base de  $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$  impregnados com Pt. Segundo eles, o pico de redução do  $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$  após o envelhecimento a 900 °C por 20 h, além de se deslocar para temperaturas maiores, também apresentou queda drástica em sua intensidade, indicando diminuição no consumo de hidrogênio provavelmente relacionada à perda de área metálica, que deixa de promover a redução do suporte.

Os resultados de atividade catalítica em termos de conversões de CO e propano (mistura MPP1), das séries de catalisadores CZ e Pd-CZ são apresentados através de curvas de *lightoff* nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

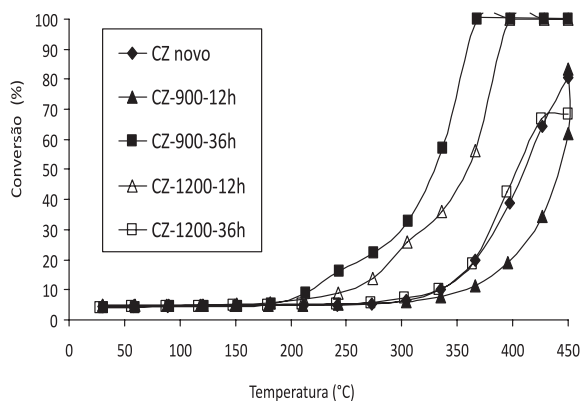
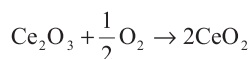
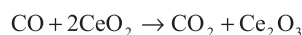


Figura 6. Conversão de CO e de propano para as catalisadores da série CZ

Na oxidação do CO, nota-se que as amostras CZ-900-36 h e CZ-1200-12 h alcançaram conversões de 100% em temperaturas superiores a 350 °C. O catalisador CZ novo não se mostrou tão ativo, atingindo ao redor de 80% de conversão a 450 °C. Assim, curiosamente, o catalisador novo apresentou um desempenho pior do que aqueles envelhecidos a 1200 °C, apesar de todos os catalisadores da série CZ-1200 apresentarem uma área específica praticamente nula. Por outro lado, esses resultados estão coerentes com os de RTP, onde se observa que o catalisador CZ-900-36 h apresenta picos de consumo de H<sub>2</sub> em temperaturas mais baixas, indicando ser mais facilmente reduzido, seguido pelo CZ-1200-12 h e assim, sucessivamente.

As reações que provavelmente ocorrem são:



Observa-se que o envelhecimento térmico, seja a 900, seja a 1200 °C, situação em que se tem sinterização intensa, mostrou promover a oxidação do CO. A exceção foi o CZ-900-12 h, que apresentou um desempenho pior do que o novo.

Isso mostra que a reação de oxidação do CO ocorre essencialmente pelo mecanismo de oxirredução do óxido misto. Provavelmente, como nas análises de TPR, dependendo da temperatura e do tempo de exposição, a sinterização do óxido misto induz a uma modificação estrutural que promove o ciclo redox  $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ . A explicação pode estar na estrutura do CZ, onde a presença de Zr promove defeitos estruturais que aparecem em maior quantidade após um tratamento térmico “controlado”, onde se varia a temperatura e o tempo de envelhecimento. Esses novos sítios explicariam as propriedades únicas associadas à sua maior redutibilidade.

Nesse sentido, Kaspar *et al.*,<sup>24</sup> que estudaram o efeito de tratamentos térmicos entre 600 e 1000 °C em  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , verificaram que o processo de sinterização modifica significativamente a estrutura do óxido misto através da criação de um sólido com defeitos. Esses defeitos estruturais têm sido apontados como peça fundamental nas propriedades catalíticas de materiais à base de  $\text{CeO}_2$ . Assim, a oxidação do CO não se correlacionou com as propriedades texturais dos catalisadores, o que está de acordo com o fato da OSC dos catalisadores CZ estar associada a um processo volumétrico e não superficial.<sup>2</sup>

Neste trabalho, a questão da sinterização foi abordada usando temperaturas mais elevadas (até 1200 °C) e pelos resultados obtidos (Figura 6), as considerações de Kaspar *et al.*<sup>24</sup> ainda se aplicam. Vale destacar que mesmo após a ocorrência de segregação de fases (amostra calcinada a 1200 °C por 12 h) essa ativação é observada, ou seja, mesmo com uma mistura física das fases segregadas e uma área específica praticamente nula, elas ainda apresentaram propriedades para promover a oxidação do CO, com conversões superiores ou próximas às obtidas para o CZ novo. Salienta-se ainda que a amostra CZ-900-12 h foi a que mostrou pior conversão, o que também está coerente com os resultados de TPR, apresentando menor redução entre as amostras da série CZ.

Com relação às curvas de *lightoff* para a conversão de propano, ao contrário do observado para o CO, tem-se uma atividade muito baixa, próxima de zero para a maioria dos catalisadores nessa reação. A única exceção foi o CZ, que mostrou pequena atividade a partir de 350 °C, alcançando 15% a 450 °C. Assim, a oxidação do propano não ocorre através de um mecanismo de oxirredução. Segundo Burch *et al.*,<sup>25</sup> é preciso ativar a ligação C-H dos hidrocarbonetos na superfície de um catalisador metálico a fim de que sejam oxidados. Portanto, a presença do metal nobre é imprescindível para a conversão do propano.

A Figura 7 apresenta as curvas de *lightoff* para a conversão de CO e do propano, para as séries Pd-CZ, usando a mistura MPP1.

Conforme o esperado, a atividade dos catalisadores aumentou significativamente em relação aos da série CZ, tanto em termos de conversão de CO como de propano.

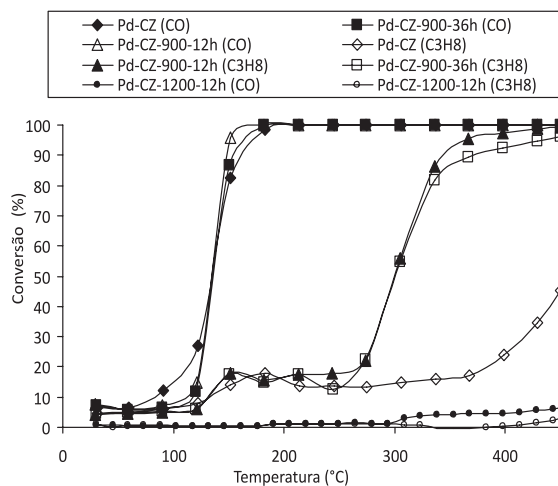


Figura 7. Conversão de CO e de propano para os catalisadores da série Pd-CZ

Na oxidação do CO a presença de Pd eliminou o efeito do tempo de envelhecimento a 900 °C, já que as curvas de *lightoff* dos catalisadores Pd-CZ, Pd-CZ-900-12 h e Pd-CZ-900-36 h praticamente coincidiram.

Sabe-se que a interação entre o paládio e o CZ pode promover a oxidação do CO, principalmente porque gera um caminho reacional de menor energia de ativação no qual oxigênios interfaciais atuam como espécies ativas. No caso, é provável que o metal promova no óxido um aumento na concentração de equilíbrio de vacâncias de oxigênio, ou seja, ocorre a transferência de elétrons do óxido para o metal nobre, resultando na diminuição da energia de ativação para a formação de vacâncias de oxigênio.<sup>11</sup> Desta forma, a presença do metal nobre amplia o número de vacâncias de oxigênio e aumenta a mobilidade dos oxigênios, consequentemente melhorando a atividade catalítica.

O envelhecimento do catalisador Pd-CZ por 12 h a 1200 °C desativou-o por completo. Estudos demonstraram que a perda da atividade catalítica está relacionada com a perda da área superficial, que é marcante para este catalisador. Além disso, a exposição a temperaturas severas causa mudanças nas fases superficiais ativas e nos estados químicos dos metais ativos, no caso do Pd, o que afeta a atividade catalítica.<sup>9</sup> Com a sinterização do paládio decresce o número de centros ativos em sua superfície, e uma sinterização conjunta do CZ e do paládio diminui o número de interações entre ambos.<sup>5</sup> Dessa forma, considerando a atividade do suporte CZ antes do envelhecimento a 1200 °C (Figura 7), aparentemente o paládio catalisou a sinterização do suporte, desativando-o. Esses resultados estão de acordo com os de RTP onde não se observou praticamente redução das amostras envelhecidas a 1200 °C (Figura 6), diferente do que se observa para as amostras CZ, onde esse mesmo envelhecimento aumenta significativamente a redutibilidade das mesmas (Figura 5).

A Figura 7 também apresenta as curvas de *lightoff* de conversão do propano. A atividade para essa reação, conforme já discutido, não está associada às propriedades redox do catalisador. Segundo Bozo *et al.*,<sup>11</sup> que estudaram a participação do suporte de cério e zircônio em catalisadores de Pt e Pd na oxidação do metano, a atividade resulta da cooperação entre o metal, que é responsável pela dissociação do metano, e o suporte, que fornece espécies oxigênio ativo de sua estrutura. Eles destacam que a presença de vacâncias de oxigênio parece ser um fator chave na atividade, uma vez que permitem a transferência de elétrons para os metais nobres, além de promover a mobilidade e a labilidade dos oxigênios da estrutura do suporte de CZ.

Novamente, observa-se um melhor desempenho por parte dos catalisadores envelhecidos a 900 °C em relação ao novo. Como na oxidação do CO no Pd-CZ, o impacto do tempo de envelhecimento a 900 °C praticamente foi desprezível.

Esse comportamento já foi observado em trabalhos anteriores,<sup>26-28</sup> que o atribuíram às dimensões das partículas metálicas. Fan *et al.*,<sup>27</sup> por exemplo, testaram três catalisadores de Pt-CZ-La para as reações de oxidação do CO e propano e encontraram as menores atividades para o catalisador de maior dispersão metálica. Dessa forma, com o aumento do tamanho de partícula, planos cristalinos mais favoráveis à oxidação do propano seriam expostos, aumentando a taxa de reação. De maneira similar, Hicks *et al.*<sup>28</sup> mediram as frequências de *turnover* para a oxidação completa do metano em catalisadores de Pt e Pd suportados em alumina, e encontraram as maiores TOF's para aqueles menos dispersos. Parece, portanto, existir um tamanho ótimo para os cristalitos metálicos serem mais ativos.

Neste trabalho, com base nos resultados de DRX notam-se indícios da presença de PdO principalmente nos catalisadores envelhecidos, que se acentua com o aumento da temperatura de envelhecimento. Isso indica que houve aglomeração dos cristais de PdO, que se tornaram visíveis à difração de raios X. No entanto, o aumento excessivo do cristalito é indesejável, pois pode reduzir por completo sua atividade, como após o envelhecimento a 1200 °C.

A partir dessa discussão, provavelmente, nos sistemas Pd-CZ a coincidência nas curvas de oxidação do CO obtidas para os catalisadores Pd-CZ novo e envelhecidos a 900 °C (Figura 7) se deve a dois aspectos: o ganho pela presença do metal e as perdas com o envelhecimento térmico a 900 °C que mascaram a ativação observada pelo suporte (Figura 7) devido ao impacto da temperatura nas partículas metálicas que se aglomeram, diminuindo o número de sítios ativos. No caso da oxidação do propano, a ativação a 900 °C é ainda nítida, com o catalisador novo apresentando um desempenho inferior aos encontrados após envelhecimento a 900 °C.

## CONCLUSÕES

O envelhecimento térmico promove a redutibilidade do sistema CZ como observado pela técnica de TPR, justificando o melhor desempenho catalítico na reação de oxidação do CO verificado para a maioria dos catalisadores da série CZ, inclusive para os envelhecidos a 1200 °C.

A impregnação de paládio no CZ, gerando a série Pd-CZ, mostrou que esses catalisadores são mais ativos nas reações de oxidação do CO e do propano, porém, são aparentemente mais sensíveis ao envelhecimento térmico. Temperaturas de envelhecimento ao redor de 1200 °C por 12 h de exposição desativaram completamente o catalisador.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Como material suplementar, disponível em <http://quimicanova.s bq.org.br>, incluem-se as Figuras 1S e 2S, que complementam as Figuras 1 e 2 do artigo, pois se referem aos resultados obtidos para os catalisadores da série Pd-CZ.

## REFERÊNCIAS

1. Bedrane, S.; Descorme, C.; Duprez, D.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *138*, 125.
2. Nagai, Y.; Yamamoto, T.; Tanaka, T.; Yoshida, S.; Nonaka, T.; Okamoto, T.; Suda, A.; Sugiura, M.; *Catal. Today* **2002**, *74*, 225.
3. Boaro, M.; Vicario, M.; Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A.; *Catal. Today* **2003**, *77*, 407.
4. Gandhi, H. S.; Graham, G. W.; McCabe, R. W.; *J. Catal.* **2003**, *216*, 433.
5. Hungria, A. B.; Calvino, J. J.; Anderson, J. A.; Martinez-Árias, A.; *Appl. Catal., B* **2006**, *62*, 359.
6. Kubacha, A.; Martinez-Arias, A.; Fernández-Garcia, M.; Newton, M. A.; *Catal. Today* **2009**, *145*, 288.
7. Zotin, F. M. Z.; Gomes, O. F. M.; Alcover Neto, A.; Cardoso, M. B.; *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 157.
8. Fernandes, D. M.; Alcover Neto, A.; Cardoso, M. J. B.; Zotin, F. M. Z.; *Catal. Today* **2008**, *133-135*, 574.
9. Fernandes, D. M.; Scofield, C. F.; Alcover Neto, A.; Cardoso, M. J. B.; Zotin, F. M. Z.; *Process Saf. Environ. Prot.* **2009**, *87*, 315.
10. Lassi, U.; Polvinen, R.; Kallinen, K.; Savimaki, A.; *Appl. Catal., A* **2004**, *263*, 241.
11. Bozo, C.; Gaillard, F.; Guilhaume, N.; *Appl. Catal., A* **2001**, *220*, 69.
12. Granados, M. L.; Galisteo, F. C.; Mariscal, R.; Alifanti M.; Gurbani, A.; Fierro, J. L. G.; Fernández-Ruiz, R.; *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 8442.
13. Hungria, A. B.; Browning, N. D.; Erni, R. P.; Fernández-García, M.; Conesa, J. C.; P'Rez Omil, J. A.; Martínez-Árias, A.; *J. Catal.* **2005**, *235*, 251.
14. Kenevey, K.; Valdivieso, F.; Soustelle, M.; Pijolat, M.; *Appl. Catal., B* **2001**, *29*, 93.
15. Di Monte, R.; Fornasiero, P.; Kaspar, J.; Rumore, P.; Gubitosa, G.; Graziane, M.; *Appl. Catal., B* **2000**, *24*, 157.
16. Hori, C. E.; Ng, K. Y. S.; Brenner, A.; Rahmoeller, K. M.; Belton, D. N.; *Braz. J. Chem. Eng.* **2001**, *18*, 1.
17. Hori, C. E.; Permana, H.; Ng, K. Y. S.; Brenner, A.; More, K.; Rahmoeller, K. M.; Belton, D.; *Appl. Catal., B* **1998**, *16*, 105.
18. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T.; *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
19. Vidal, H.; Kaspar, J.; Pijolat, M.; Colon, G.; Bernal, S.; Cordón, A.; Perrichon, V.; Fally, F.; *Appl. Catal., B* **2000**, *27*, 49.
20. Wu, X.; Fan, J.; Ran, R.; Weng, D.; *Chem. Eng. J.* **2005**, *109*, 133.
21. Fornasiero, P.; Balducci, G.; Monte, R. Di.; Kaspar, J.; Sergio, V.; Gubitosa, G.; Ferrero, A.; Graziane, M.; *J. Catal.* **1996**, *164*, 173.
22. Fally, F.; Perrichon V.; Vidal, H.; Kaspar, J.; Blanco, G.; Pintado, J. M.; Bernal, S.; Colond, G.; Daturi, M.; Lavalley, J. C.; *Catal. Today* **2000**, *59*, 373.
23. Lambrou, P. S.; Costa, C. N.; Christou, S. Y.; Efstathiou, A. M.; *Appl. Catal., B* **2004**, *54*, 237.
24. Kaspar, J.; Fornasiero, P.; *J. Solid State Chem.* **2003**, *171*, 19.
25. Burch, R.; Crittle, D. J.; Hayes, M. J.; *Catal. Today* **1999**, *47*, 229.
26. Fernandes, D. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2007.
27. Fan, J.; Wu, X.; Yang, L.; Weng, D.; *Catal. Today* **2007**, *126*, 303.
28. Gélin, P.; Primet, M.; *Appl. Catal., B* **2002**, *39*, 1.