

Catalisador CuBaCeZr/Al₂O₃: o efeito do envelhecimento sobre a redução do NO pelo CO

Daiane O. de S. Cavalieri^{1*}, Geovani A. L. Silva, Zilacleide da S. B. Sousa², Cristiane A. Henriques¹, Fatima Maria Z. Zotin¹

¹Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, ²Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

¹Email: daianesantana.gui@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - A redução catalítica de NO pelo CO é essencial para o controle de emissões veiculares. Este estudo avaliou o desempenho do catalisador Ce_{0,3}Zr_{0,3}Ba_{0,05}Cu_{0,35}O_{1,45}/Al₂O₃, sintetizado por impregnação sequencial. Análises de DRX, adsorção de N₂ e TPR indicaram efeitos sinérgicos entre Cu, Ba, Ce e Zr, com alta conversão de NO e baixa formação de N₂O. Após envelhecimento a 900 °C, observou-se maior dispersão do Ce e formação de Cu⁰, promovendo maior atividade catalítica. O material mostrou-se promissor para aplicação em catalisadores automotivos.

Palavras-chave: catalisador automotivo, óxidos mistos, envelhecimento térmico, redução de NO.

ABSTRACT - The catalytic reduction of NO by CO is crucial for vehicle emission control. This study evaluated the performance of the Ce_{0.3}Zr_{0.3}Ba_{0.05}Cu_{0.35}O_{1.45}/Al₂O₃ catalyst, synthesized by sequential impregnation. XRD, N₂ adsorption, and TPR analyses indicated synergistic effects among Cu, Ba, Ce, and Zr, resulting in high NO conversion and low N₂O formation. After thermal aging at 900 °C, increased Ce dispersion and the formation of Cu⁰ species were observed, enhancing catalytic activity. The material proved to be a promising candidate for application in more efficient automotive catalysts.

Keywords: automotive catalyst, mixed oxides, thermal aging, NO reduction.

Introdução

Considera-se poluente qualquer substância presente no ar atmosférico que, em determinada concentração, possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde (1). Muitos desses poluentes são emitidos diretamente por fontes móveis e legislações específicas estabelecem limites de emissão para alguns desses poluentes, cujo acúmulo contribui para o efeito estufa.

Desde a década de 1970 os veículos automotores são equipados com catalisadores de três vias (*Three Way Catalyst*, TWC), responsáveis pela conversão simultânea de três poluentes presentes entre os gases de exaustão: os NO_x, o CO e os hidrocarbonetos não convertidos (HCs). A atual formulação comercial para os TWCs consiste em uma mistura complexa de metais do grupo platina (PGMs) de alto custo (Pt, Rh, Pd) e promotores (BaO, CeO₂-ZrO₂, entre outros) dispersos em um suporte de alta área, resistência térmica e mecânica (γ-Al₂O₃) (2).

Apesar de utilizados há bastante tempo, os catalisadores automotivos vêm sendo continuamente estudados visando aprimorar sua formulação, de modo a torná-lo mais eficiente no abatimento de poluentes, se adequando à legislação cada vez mais rigorosa com relação ao controle de emissões veiculares. Além disso, esses estudos buscam também aumentar a estabilidade térmica do suporte e substituir os metais nobres, devido ao seu custo elevado.

Nesse contexto, no presente trabalho é proposto o catalisador multicomponente CuBaCeZr/γ-Al₂O₃ e a avaliação do seu desempenho na reação de redução do NO pelo CO. Nesse catalisador, sais de cobre e bário foram impregnados sobre um óxido misto de cério e zircônio (CZ) que se encontrava impregnado em γ-Al₂O₃, um suporte de alta área, boa estabilidade térmica e resistente à sinterização. Nesta formulação, o CZ atua como promotor de estocagem de oxigênio, o BaO favorece o aumento da estabilidade térmica do suporte e o cobre substitui os metais nobres. Com o propósito de investigar o desgaste térmico do catalisador causado por operação em altas temperaturas e longos períodos de tempo, o desempenho do catalisador CuBaCeZr/γ-Al₂O₃ envelhecido a 900 °C foi também avaliado e comparado com o catalisador original.

Experimental

O catalisador multicomponente CuBaCeZr/γ-Al₂O₃ foi sintetizado através da impregnação ao ponto úmido, sendo 50% (m/m) correspondente ao suporte Al₂O₃ e 30% (m/m) ao óxido misto de cério e zircônio (CZ) na proporção molar Ce/Zr = 1/1.

O preparo do catalisador se deu em três etapas. A primeira etapa consistiu na obtenção da γ-Al₂O₃ (suporte). Em seguida, a γ-Al₂O₃ foi impregnada com os sais de Ce e Zr e, posteriormente, seca e calcinada por 3 h a 500 °C (taxa de 5 °C min⁻¹). Por fim, o sólido resultante foi impregnado com

os nitratos de Ba e Cu (nesta ordem, com razão molar 1/7), em seguida seco e calcinado para obtenção do catalisador final, (CuBaCeZr/Al₂O₃). Parte desse catalisador foi envelhecido por calcinação em mufla a 900 °C por 12 h, sob uma taxa de 10 °C min⁻¹ (CuBaCeZr/Al₂O₃-env).

A identificação das fases presentes foi realizada por difratometria de raios X (Bruker, modelo D8 Advance, radiação de CuK α) e as características texturais foram determinadas por fisissorção de N₂ a -196 °C (ASAP 2020, Micromeritics). Os ensaios de redução à temperatura programada (TPR de H₂) foram realizados com mistura de H₂/Ar, da temperatura ambiente até 800 °C e taxa de 10 °C min⁻¹ (AutoChem II 2920, Micromeritics).

Os testes de redução de NO pelo CO foram realizados em um reator de leito fixo vidro, utilizando-se 120 mg de catalisador diluídos em SiC (proporção 1:3), previamente tratados com H₂ a 500 °C por 1 h. A reação foi conduzida com uma mistura de 1% de NO e 1% de CO em He, a 13,5 L h⁻¹, sob aquecimento de 2 °C min⁻¹ até 500 °C. A composição dos efluentes foi monitorada por cromatografia a gás (Agilent 6890N, TCD).

Resultados e Discussão

O difratograma de raios X do catalisador CuBaCeZr/Al₂O₃ exibiu a formação de um óxido misto de Ce e Zr (CZ). A impregnação do Cu levou a formação de picos bem definidos da fase CuO e não modificou a estrutura do suporte, como relatado por Okuda *et al.* (3). A presença da fase de BaCO₃ foi observada mesmo com o Ba presente em baixa quantidade. O envelhecimento térmico promoveu alterações estruturais no CuBaCeZr/Al₂O₃-env, levando ao surgimento de novas fases de Cu (CuAl₂O₄) e Ba (BaO e BaAl₂O₄), e à segregação de uma fase rica em Zr a partir do óxido misto CZ.

A impregnação do CZ, do Ba e do Cu alterou as propriedades texturais do suporte, reduzindo a área específica e o volume de poros, o que sugere que os poros da alumina foram ocupados pelos compostos impregnados. O envelhecimento térmico alterou as propriedades texturais do catalisador (CuBaCeZr/Al₂O₃-env) levando a uma redução importante da área específica e da porosidade.

O perfil de TPR do catalisador mostrou um pico de redução largo entre 150-250 °C. Nota-se que esse pico é uma sobreposição de três picos em temperaturas muito próximas (170/195/218 °C). O primeiro corresponderia à redução do CuO altamente disperso em forte interação com o óxido de cério, o segundo poderia ser atribuído a pequenos clusters dispersos de óxido de cobre não associados ao óxido de cério e o terceiro à redução das espécies de cobre bulk (4). Após o envelhecimento, o perfil de TPR do catalisador CuBaCeZr/Al₂O₃-env apresentou uma redução do consumo de H₂, sendo observado um único pico de redução na faixa entre 150 – 250 °C (máximo em 190 °C). Uma possível justificativa seria o encapsulamento do cobre pela céria,

dificultando sua redução a baixas temperaturas e revelando maior dispersão do cério. Além disso, pode-se inferir que a perda de área específica tenha, também, contribuído com a perda de redutibilidade do catalisador envelhecido.

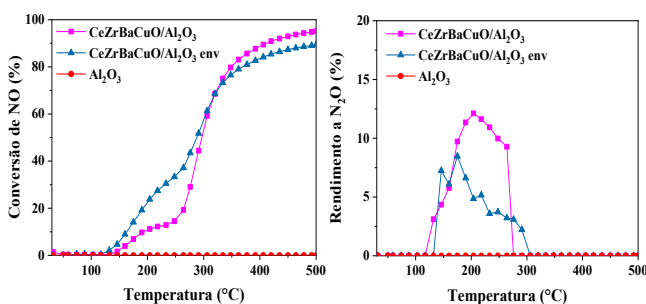


Figura 1. Conversão de NO

Figura 2. Rendimento a N₂O

As curvas de *lightoff* revelam que a impregnação dos componentes Cu, Ba, Ce e Zr na Al₂O₃ aumentou expressivamente a atividade catalítica, principalmente em baixas temperaturas, devido aos efeitos sinérgicos na interface Cu/CZ, que favorecem a formação de espécies redox ativas (Figura 1). Após envelhecimento térmico, o catalisador apresentou maior conversão de NO e menor formação de N₂O, atribuída à maior facilidade de formação de Cu⁰, enquanto o catalisador CeZrBaCuO/Al₂O₃ gerou mais N₂O devido à presença de espécies Cu⁺ (Figura 2) (3). O mecanismo predominante envolve a adsorção de NO nos sítios ativos, dissociação da ligação N–O, geração de vacâncias de oxigênio no CZ e posterior formação de N₂ e CO₂ (5).

Conclusões

Conclui-se que o catalisador CeZrBaCuO/Al₂O₃ apresentou boa atividade na redução de NO pelo CO, principalmente em baixas temperaturas. O envelhecimento térmico favoreceu a formação de espécies ativas, aumentando a conversão de NO e reduzindo a geração de N₂O, tornando o sistema mais eficiente.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES (DS) pelas bolsas de estudo de Daiane Cavalieri e Geovani Silva.

Referências

1. CETESBE. Poluentes. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes>>. Acesso: jun. de 2025.
2. S. Rood; et al., *J. Automob. Eng.* **2020**, 234, 936-949.
3. Okuda; et al., *ACS Omega*, **2024**, 9, 11950-11957.
4. H.-S. Na; et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, 45, 24726-24737.
5. C. Miao; et al., *Mater. Adv.*, **2022**, 3, 232-244.