

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**CRISTIANE ALVES SIERRA-PEREIRA**

**Catalisadores de CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Suportados em TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub> –  
Preparação via Sol-Gel *in situ* ou Impregnação e Avaliação na Redução de NO  
com CO**

**São Carlos – SP – Brasil**

**2012**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**CRISTIANE ALVES SIERRA-PEREIRA**

**Catalisadores de CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Suportados em TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub> –  
Preparação via Sol-Gel *in situ* ou Impregnação e Avaliação na Redução de NO  
com CO**

**Tese apresentada ao Programa de Pós-  
graduação em Engenharia Química da  
Universidade Federal de São Carlos como parte  
dos requisitos necessários à obtenção do título  
de Doutor em Engenharia Química**

**Orientador: Ernesto Antonio Urquieta-González**

**São Carlos – SP – Brasil**

**2012**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S572cc

Sierra-Pereira, Cristiane Alves.

Catalisadores de CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> suportados em TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub> : preparação via Sol-gel *in situ* ou impregnação e avaliação na redução de NO com CO / Cristiane Alves Sierra-Pereira. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

164 f.

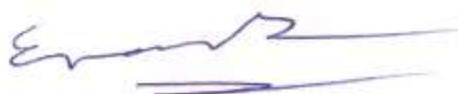
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Engenharia química. 2. Abatimento de NO. 3. Redução (Química). 4. Sol-gel - método. 5. Óxidos metálicos. I. Título.

CDD: 660 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **CRISTIANE ALVES SIERRA PEREIRA**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 13 DE ABRIL DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



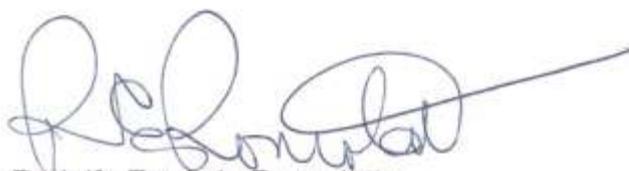
Ernesto Antonio Urquieta-González  
**Orientador / PPGEQ-UFSCar**



Fátima Maria Zanon Zotin  
**UERJ**



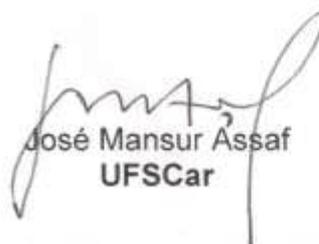
Liliane Magalhães Nunes  
**UFG**



Rodolfo Eugênio Roncolatto  
**PETROBRÁS**



Marcelo da Silva Batista  
**UFSJ**



José Mansur Assaf  
**UFSCar**

*Para meu companheiro e amado esposo Igor,*

*Para meus adorados pais Mafalda e José Carlos,*

*Para minha querida irmãzinha Cristiéle.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Deus, por me conceder o dom da vida, me dar oportunidades de progredir a cada dia e sempre guiar meus caminhos.

Ao Prof. Dr. Ernesto A. Urquieta González pela confiança, orientação, ensinamentos, paciência, compreensão e apoio.

Aos professores do DEQ Alberto Colli Badino Jr., Antônio José Gonçalves da Cruz, Dermeval José Sartori, Dilson Cardoso, José Maria Corrêa Bueno e José Teixeira Freire, os quais contribuíram muito para minha formação.

Aos amigos do grupo Prof. Marcelo Batista, Rita Karolinny, Antônio Lima, Eduardo Baston, Ediane, Guilherme, Alexandre, José Roberto, Marcos, Magmir, Tatiane Zanotello, William e em especial ao Alano, Deise e Kele pelo apoio, ajudas experimentais e bons conselhos. Aos amigos do DEQ e LabCat por todo o apoio, carinho e dedicação. À amiga Ana Paula Moura (LIEC) pela pronta disposição em ajudar sempre que necessário.

Às secretarias do DEQ Kátia, Josi, Luciana (*in memoriam*), Raquel, Renata, Evelyn, Alcione e em especial à secretária do LabCat Hérica por sua paciência, eficiência e disposição em ajudar.

A secretária Vera Santiago (CCET) pela atenção, eficiência e incentivo.

Aos técnicos Rômulo, Francisco (Espanhol), Guilherme e Alexandra do DEQ, além de Tiago, Helena, Ana Paula, Diego e Vítor (DEMa).

Aos membros da banca examinadora Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno – DEQ/UFSCar (qualificação), Prof. Dra. Elizabete Moreira Assaf – USP (qualificação), Prof. Dra. Fátima Zotin UERJ (qualificação e defesa), Prof. Dr. José Mansur Assaf – DEQ/UFSCar (defesa), Dr. Rodolfo Roncolato CENPES/PETROBRAS (defesa) e Prof. Dr. Marcelo S. Batista - UFSJ (defesa) pela disposição em contribuir para a melhora desse trabalho.

A toda minha família por todo apoio e incentivo, principalmente a meus pais pelo discernimento sobre a necessidade de estudar, amor e carinho.

Ao meu amado esposo Igor pelo amor, compreensão, apoio e força.

Ao DEQ e LabCat/UFSCar pela infraestrutura.

À FAPESP e ao CENPES/PETROBRAS pelo apoio financeiro.

A todos que contribuíram para a realização desse trabalho.

*“A ciência é uma motivação permanente.”*

*(Prof. Dr. Sérgio Mascarenhas Oliveira)*

## Resumo

A minimização das emissões de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) é assunto de interesse crucial, pois geram graves problemas ambientais que afetam à saúde humana, à flora e à fauna. Para abater os  $\text{NO}_x$ , processos envolvendo à sua redução catalítica apresentam forte potencial. No caso da redução catalítica de NO com CO, tem-se a vantagem adicional de minimizar as emissões de ambos poluentes. Para a obtenção de catalisadores eficientes e estáveis para essa reação, muitos estudos têm sido desenvolvidos no sentido de aumentar a atividade por meio de uma interação metal-suporte mais favorável ao processo reativo e de se conseguir uma melhor distribuição da fase ativa no suporte. Nesse contexto, o objetivo do presente estudo foi preparar catalisadores para a redução de NO com CO à base de óxido de Cu, Fe ou Co, suportados em  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$ , com a adição do precursor da fase ativa durante a preparação do suporte via processo sol-gel (adição *in situ*). Além disso, catalisadores de mesma composição foram preparados por rotas convencionais. Resultados de medidas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  dos suportes mostram que o método sol-gel utilizado é mais eficiente no preparo de suportes com propriedades texturais melhoradas. Análises de RTP- $\text{H}_2$  e ERD- $\text{UV}_{\text{VIS}}$  evidenciaram a presença dos óxidos de Cu, Fe ou Co em todos os catalisadores, os quais, em sua maioria, não apresentaram picos de difração de raios X característicos dessas fases, o que sugeriu sua alta dispersão no suporte. Em geral, os resultados da redução de NO a  $\text{N}_2$  com CO mostraram que os catalisadores preparados pelo método sol-gel *in situ* são tão ativos quanto os catalisadores preparados por métodos convencionais, o que demonstra o forte potencial desse procedimento, que resulta no uso de um número menor de etapas na preparação do catalisador, com a consequente economia de tempo e energia. De maneira geral, dentre os suportes estudados a céria mostrou uma relação metal-suporte mais favorável ao processo de óxido-redução. Os catalisadores 6,5Cu/CeP, 5,5Cu-ZrSG e 8,4Fe/TiC, na presença de  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$  e vapor de água não apresentaram alteração significativa da sua atividade e seletividade, mostrando uma alta estabilidade para atuar sob as drásticas condições dos processos reais.

**Palavras-chave:** abatimento, redução, NO, CO; sol-gel, *in situ*; CuO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ .

## ABSTRACT

The minimization of the emissions of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) is a subject of crucial interest, since they cause serious environmental problems which affect human health, vegetation and fauna. With the purpose to abate NO<sub>x</sub>, processes involving their catalytic reduction show strong potential. In the case of the reduction of NO with CO a meaningful advantage arises, once both pollutants are removed simultaneously. In order to obtain efficient and stable catalysts for this reaction, many studies have been done with the aim to improve the catalytic activity by achieving a better favorable metal-support interaction to the occurrence of the reaction and a better distribution of the active phases on the support. In this context, the objective of this study was to prepare Cu, Fe and Co based catalysts supported on TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> to be applied in the abatement of NO with CO. The addition of the precursors of the active phases was made during the synthesis of the support via the sol-gel method (*in situ* addition). Furthermore, catalysts with the same composition were prepared by conventional methods. Results from the N<sub>2</sub> adsorption/desorption measurements show that the sol-gel method was efficient to prepare supports with improved textural properties. H<sub>2</sub>-TPR and UV<sub>VIS</sub>-DRS data evidenced the presence of Cu, Fe or Co oxides in the respective catalysts, which mostly did not show characteristic X-ray diffraction peaks of those oxide phases, suggesting their high dispersion on the supports. In general, results of the reduction of NO to N<sub>2</sub> with CO revealed that the catalysts prepared via sol-gel are as active as those prepared by conventional routes, which demonstrate the great potential of the catalysts preparation via the sol-gel *in situ* procedure, which diminishes the number of the synthesis steps saving time and energy. In general, among the studied supports, ceria presented a more favorable metal-support interaction. In the presence of O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and water steam, catalysts 6,5Cu/CeP, 5,5CuZrSG and 8,4Fe/TiC showed no significant changes in their activity and selectivity, indicating that they present high stability to be used under the severe conditions of real processes.

**Keywords:** abatement, reduction, NO, CO, sol-gel, *in situ*; CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Representação esquemática nas ligações nos complexos de NO adsorvido.....	47
<b>Figura 2</b>	Representação esquemática da dissociação do NO adsorvido.....	48
<b>Figura 3</b>	Representação esquemática das ligações nos complexos de CO adsorvido.....	48
<b>Figura 4</b>	Possível mecanismo para a reação de redução de NO com CO sobre catalisadores CuO/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> em temperaturas abaixo e acima de 250°C.....	50
<b>Figura 5</b>	Dependência do aumento no valor de pH: (a) das reações de hidrólise e condensação de Si(OR) <sub>4</sub> ; (b) estrutura do gel obtido.....	55
<b>Figura 6</b>	Estrutura de poros hexagonais da MCM-41 e SBA-15.....	59
<b>Figura 7</b>	Catalisadores obtidos pelo método de impregnação.....	67
<b>Figura 8</b>	Esquema da síntese dos catalisadores XM-TiSG.....	69
<b>Figura 9</b>	Esquema da síntese dos catalisadores XM-CeSG.....	71
<b>Figura 10</b>	Esquema da síntese dos catalisadores XM-ZrSG.....	72
<b>Figura 11</b>	Representação da unidade de testes catalíticos.....	77
<b>Figura 12</b>	Mapeamento por contraste químico por EDS: (a) 6,5Cu/CeP; (b) 5,2Co/CeP – pontos claros representam o metal considerado.....	81
<b>Figura 13</b>	Mapeamento por contraste químico por EDS: (a) 5,9Cu-TiSG; (b) 5,8Fe-TiSG; (c) 6,4Co-TiSG – pontos claros representam o metal considerado.....	82
<b>Figura 14</b>	Mapeamento por contraste químico por EDS: (a) 4,5Cu-CeSG; (b) 5,9-CeSG; (c) 5,2Co-CeSG – pontos claros representam o metal considerado.....	82
<b>Figura 15</b>	Mapeamento por contraste químico por EDS: (a) 5,5Cu-ZrSG; (b) 6,3Fe-ZrSG; (c) 6,0Co-ZrSG – pontos claros representam o metal considerado.....	82
<b>Figura 16</b>	Curvas de TG e DTA: (a) TiC; (b) 9,5Cu/TiC; (c) 8,4Fe/TiC; (d) 8,4Co/TiC.....	83
<b>Figura 17</b>	Espectro ERD-UV <sub>VIS</sub> do catalisador 8,4Co/TiC calcinado a 700°C.....	85
<b>Figura 18</b>	(a) Difratograma de raios X dos catalisadores XCu/TiC: A indica a fase anatase e R rutilo; (b) ampliação do difratograma do catalisador 9,5Cu/TiC para evidenciar picos referentes ao CuO.....	87

<b>Figura 19</b>	(a) Difratoograma de raios X dos catalisadores XFe/TiC: A indica a fase anatase e R rutilo; (b) ampliação do difratoograma do catalisador 8,4Fe/TiC para evidenciar picos referentes ao Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	87
<b>Figura 20</b>	Difratoograma de raios X dos catalisadores XCo/TiC: A indica a fase anatase e R rutilo.....	88
<b>Figura 21</b>	Difratoograma de raios X dos catalisadores XM-TiSG: A indica a fase anatase e R rutilo.....	88
<b>Figura 22</b>	Difratoograma de raios X dos catalisadores XM/CeP.....	91
<b>Figura 23</b>	(a) Difratoograma de raios X dos catalisadores XM-CeSG; (b) ampliação para evidenciar picos referentes aos óxidos metálicos.....	91
<b>Figura 24</b>	Difratoograma de raios X dos catalisadores XM/ZrP.....	93
<b>Figura 25</b>	Difratoograma de raios X dos catalisadores XM-ZrSG.....	94
<b>Figura 26</b>	Titânia TiC: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e propriedades texturais.....	96
<b>Figura 27</b>	Catalisadores XM-TiSG – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e propriedades texturais: (a) TiSG; (b) 5,9Cu-TiSG; (c) 5,8Fe-TiSG; (d) 6,4Co-TiSG.....	98
<b>Figura 28</b>	Céria CeP - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e propriedades texturais.....	99
<b>Figura 29</b>	Catalisadores XM-CeSG – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e propriedades texturais: (a) CeSG; (b) 4,5Cu-CeSG; (c) 5,9Fe-CeSG; (d) 5,2Co-CeSG.....	100
<b>Figura 30</b>	Zircônia ZrP – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e propriedades texturais.....	101
<b>Figura 31</b>	Catalisadores XM-ZrSG – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e propriedades texturais: (a) ZrSG; (b) 5,5Cu-ZrSG; (c) 6,3Fe-ZrSG; (d) 6,0Co-ZrSG.....	102
<b>Figura 32</b>	Perfis de redução com H <sub>2</sub> : (a) CuO; (b) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (c) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	104
<b>Figura 33</b>	Perfis de redução com H <sub>2</sub> : (a) TiO <sub>2</sub> ; (b) XCu/TiO <sub>2</sub> ; (c) XFe/TiO <sub>2</sub> e (d) XCo/TiO <sub>2</sub> .....	105
<b>Figura 34</b>	Perfis de redução com H <sub>2</sub> : (a) CeO <sub>2</sub> ; (b) XCu/CeO <sub>2</sub> ; (c) XFe/CeO <sub>2</sub> ; (d) XCo/CeO <sub>2</sub> .....	110
<b>Figura 35</b>	Perfis de redução com H <sub>2</sub> : (a) ZrO <sub>2</sub> ; (b) XCu/ZrO <sub>2</sub> ; (c) XFe/ZrO <sub>2</sub> ; (d) XCo/ZrO <sub>2</sub> .....	114
<b>Figura 36</b>	Espectro ERD-UV <sub>vis</sub> dos óxidos metálicos: (a) CuO; (b)	

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (c) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	118
<b>Figura 37</b>	Espectros ERD-UV <sub>VIS</sub> : (a) TiO <sub>2</sub> ; (b) XCu/TiO <sub>2</sub> ; (c) XFe/TiO <sub>2</sub> ; (d) XCo/TiO <sub>2</sub> .....	120
<b>Figura 38</b>	Espectros ERD-UV <sub>VIS</sub> : (a) /CeO <sub>2</sub> ; (b) XCu/CeO <sub>2</sub> ; (c) XFe/CeO <sub>2</sub> ; (d) XCo/CeO <sub>2</sub> .....	121
<b>Figura 39</b>	Espectros ERD-UV <sub>VIS</sub> : (a) /ZrO <sub>2</sub> ; (b) XCu/ZrO <sub>2</sub> ; (c) XFe/ZrO <sub>2</sub> ; (d) XCo/ZrO <sub>2</sub> .....	123
<b>Figura 40</b>	Conversão: (a) NO a N <sub>2</sub> e (b) CO a CO <sub>2</sub> para os catalisadores XCu/TiO <sub>2</sub> entre 150 e 500°C.....	124
<b>Figura 41</b>	Conversão: (a) NO a N <sub>2</sub> e (b) CO a CO <sub>2</sub> para os catalisadores XFe/TiO <sub>2</sub> entre 150 e 500°C.....	126
<b>Figura 42</b>	Conversão: (a) NO a N <sub>2</sub> e (b) CO a CO <sub>2</sub> para os catalisadores XCo/TiO <sub>2</sub> entre 150 e 500°C.....	127
<b>Figura 43</b>	Conversão de NO a N <sub>2</sub> (símbolo fechado) e CO a CO <sub>2</sub> (símbolo aberto) sobre: (a) CeO <sub>2</sub> ; (b) XCu/CeO <sub>2</sub> ; (c) XFe/CeO <sub>2</sub> e (d) XCo/CeO <sub>2</sub> entre 100 e 500°C.....	128
<b>Figura 44</b>	Conversão de NO a N <sub>2</sub> (símbolo fechado) e CO a CO <sub>2</sub> (símbolo aberto) sobre os catalisadores: (a) ZrO <sub>2</sub> ; (b) Cu/ZrO <sub>2</sub> ; (c) Fe/ZrO <sub>2</sub> e (d) Co/ZrO <sub>2</sub> entre 100 e 500°C.....	131
<b>Figura 45</b>	Possível mecanismo para a redução do NO adsorvido pelo CO sobre xCu-TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .....	134
<b>Figura 46</b>	Conversão de NO a N <sub>2</sub> e CO a CO <sub>2</sub> para o catalisador 9,5Cu/TiC a 500°C: (a) presença de O <sub>2</sub> e SO <sub>2</sub> ; (b) presença de água.....	136
<b>Figura 47</b>	Conversão de NO a N <sub>2</sub> e CO a CO <sub>2</sub> para o catalisador 8,4Fe/TiC a 500°C: (a) presença de O <sub>2</sub> e SO <sub>2</sub> ; (b) presença de água.....	137
<b>Figura 48</b>	Conversão de NO a N <sub>2</sub> e CO a CO <sub>2</sub> para o catalisador 6,5Cu/CeP na presença de água, O <sub>2</sub> e SO <sub>2</sub> a 500°C.....	138
<b>Figura 49</b>	Conversão de NO a N <sub>2</sub> e CO a CO <sub>2</sub> para o catalisador 5,9Fe-CeSG a 500°C: (a) presença de O <sub>2</sub> e SO <sub>2</sub> ; (b) presença de água.....	139
<b>Figura 50</b>	Conversão de NO a N <sub>2</sub> e CO a CO <sub>2</sub> para o catalisador 5,5Cu-ZrSG na presença de água e SO <sub>2</sub> a 500°C.....	140
<b>Figura 51</b>	Conversão de NO a N <sub>2</sub> e CO a CO <sub>2</sub> para o catalisador 6,3Fe-ZrSG a 500°C: (a) presença de O <sub>2</sub> e SO <sub>2</sub> ; (b) presença de água.....	140

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1</b>	Fontes de poluição do ar.....	24
<b>Quadro 2</b>	Composição do ar limpo.....	25
<b>Quadro 3</b>	Padrões de qualidade do ar no Brasil.....	26
<b>Quadro 4</b>	Nomenclatura dos catalisadores obtidos por métodos convencionais.....	66
<b>Quadro 5</b>	Nomenclatura dos catalisadores obtidos pelo método sol-gel.....	69

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Propriedades físico-químicas de sólidos preparados pelo método sol-gel.....	60
<b>Tabela 2</b>	Resultados de análise química por FRX – XM/TiC.....	79
<b>Tabela 3</b>	Resultados de análise química por FRX – XM/CeP e XM/ZrP.....	80
<b>Tabela 4</b>	Resultados de análise química por FRX – XM-TiSG, XM-CeSG e XM-ZrSG.....	80
<b>Tabela 5</b>	Tamanho médio de partículas: catalisadores XM-TiSG.....	90
<b>Tabela 6</b>	Tamanho médio de partículas: catalisadores XM/CeO <sub>2</sub> .....	92
<b>Tabela 7</b>	Tamanho médio de partículas: catalisadores XM/ZrO <sub>2</sub> .....	96
<b>Tabela 8</b>	Resultados das medidas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> : catalisadores XM/TiC.....	97
<b>Tabela 9</b>	Consumo de H <sub>2</sub> total considerando CuO a Cu <sup>0</sup> e Ti <sup>4+</sup> a Ti <sup>0</sup> verificado para os catalisadores XCu/TiO <sub>2</sub> .....	107
<b>Tabela 10</b>	Consumo de H <sub>2</sub> total considerando Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a Fe <sup>0</sup> verificado para os catalisadores XFe/TiO <sub>2</sub> .....	108
<b>Tabela 11</b>	Consumo de H <sub>2</sub> total considerando Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a Co <sup>0</sup> verificado para os catalisadores XCo/TiO <sub>2</sub> .....	109
<b>Tabela 12</b>	Consumo de H <sub>2</sub> total verificado para os catalisadores XM/CeP e XM-CeSG.....	111
<b>Tabela 13</b>	Consumo de H <sub>2</sub> total verificado para os catalisadores suportados XM/ZrP e XM-ZrSG.....	115
<b>Tabela A1</b>	Dados de conversão de NO a N <sub>2</sub> ( $\chi$ NO) e de CO a CO <sub>2</sub> ( $\chi$ CO) para os catalisadores XM/TiC e XM-TiSG entre 150 e 500 °C.....	162
<b>Tabela B1</b>	Dados de conversão de NO a N <sub>2</sub> ( $\chi$ NO) e de CO a CO <sub>2</sub> ( $\chi$ CO) para os catalisadores XM/CeP e XM-CeSG entre 100 e 500 °C.....	163
<b>Tabela C1</b>	Dados de conversão de NO a N <sub>2</sub> ( $\chi$ NO) e de CO a CO <sub>2</sub> ( $\chi$ CO) para os catalisadores XM/ZrP e XM-ZrSG entre 100 e 500 °C.....	164

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ácido cítrico
ACAC	Acetilacetona
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CCET	Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
CENPES	Centro de Pesquisas da PETROBRAS
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CeO <sub>2</sub>	Céria
CeP	Céria preparada pelo método de precipitação
CeSG	Céria preparada pelo método sol-gel
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de cobalto
COVs	Compostos orgânicos voláteis
CuO	Óxido de cobre
d <sub>p</sub>	Diâmetro dos poros
DEMa	Departamento de Engenharia de Materiais
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DRIFTS	Espectroscopia por refletância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier
DRX	Difratometria de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
EAA	Espectrofotometria por absorção atômica
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de raios X
EO	Óxido de etileno
ERD-UV <sub>vis</sub>	Espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível
exp.	Experimental
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FCC	Craqueamento catalítico Fluido
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ferro
FRX	Fluorescência de raios X

GHSV	<i>Gross Hourly Space Velocity</i>
HC	Hidrocarbonetos
HUSY	Zeólita Y ultra estabilizada na sua forma ácida
HZSM-5	<i>Zeolite Socony Mobil n°5</i> na sua forma ácida
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LabCat	Laboratório de Catálise
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
LIEC	Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica
MCM-41	<i>Mobil Composition of Matter n° 41</i>
MCM-48	<i>Mobil Composition of Matter n° 48</i>
MCM-50	<i>Mobil Composition of Matter n° 50</i>
MP	Material Particulado
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrogênio
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S/A
PO	Óxido de propileno
RCS	Redução catalítica seletiva
RTP-H <sub>2</sub>	Redução com hidrogênio à temperatura programada
SBA-15	<i>Santa Barbara University n°15</i>
S <sub>BET</sub>	Área superficial específica calculada pelo método de BET
SO <sub>x</sub>	Óxidos de enxofre
TCD	Detector de condutividade térmica
TEOS	tetraetilortossilicato
TG	Análise termogravimétrica
TiC	Titânia comercial Aeroxide P25 Acros
TiO <sub>2</sub>	Titânia
TiSG	Titânia preparada pelo método sol-gel
TMOS	tetrametilortossilicato
TPZ	Tetrapropóxido de zircônio
TTIP	Tetraisopropóxido de titânio
UERJ	Universidade Estadual do Rio de Janeiro
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos

UFSJ	Universidade Federal de São João del-Rei
USP	Universidade de São Paulo
USY	Zeólita Y ultra estabilizada
$V_p$	Volume dos poros
$ZrO_2$	Zircônia
ZrP	Zircônia preparada pelo método de precipitação
ZrSG	Zircônia preparada pelo método sol-gel
ZSM-5	<i>Zeolite Socony Mobil n°5</i>
$\chi$	Conversão

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>20</b>
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>23</b>
<b>2.1 Poluição do ar .....</b>	<b>23</b>
2.1.1 Poluente atmosférico .....	23
2.1.2 Fontes de poluição do ar e classificação .....	23
2.1.3 Maiores poluentes atmosféricos e seus efeitos .....	24
2.1.4 Padrões brasileiros no controle da poluição do ar.....	25
2.1.5 A contaminação do ar por óxidos de nitrogênio.....	26
2.1.6 A produção de NO <sub>x</sub> em plantas de craqueamento catalítico de derivados de petróleo.....	30
<b>2.2 Abatimento dos Óxidos de Nitrogênio.....</b>	<b>32</b>
2.2.1 Decomposição direta de NO.....	32
2.2.2 Redução catalítica seletiva (RCS) de NO com NH <sub>3</sub> .....	32
2.2.3 Redução catalítica seletiva de NO com hidrocarbonetos.....	34
2.2.4 Redução catalítica de NO com hidrogênio.....	35
2.2.5 Redução catalítica de NO com CO.....	36
2.2.6 Catalisadores para a redução de NO com CO .....	37
2.2.6.1 Catalisadores mássicos.....	37
2.2.6.2 Catalisadores trocados ou suportados em zeólitas .....	39
2.2.6.3 Catalisadores suportados sobre óxidos metálicos.....	39
2.2.6.4 Catalisadores suportados em TiO <sub>2</sub> .....	40
2.2.6.5 Catalisadores suportados em CeO <sub>2</sub> .....	41
2.2.6.6 Catalisadores suportados em ZrO <sub>2</sub> .....	44
2.2.6.7 Catalisadores preparados pelo método sol-gel <i>in situ</i> .....	46
2.2.7 Mecanismo de redução de NO com CO .....	47
<b>2.3 Preparação de suportes via precipitação .....</b>	<b>51</b>
<b>2.4 O método sol-gel para preparação de suportes e catalisadores .....</b>	<b>53</b>
<b>2.5. Formação de mesoporos durante a síntese sol-gel.....</b>	<b>58</b>
<b>CAPÍTULO 3 – ANÁLISE DO ESTADO DA ARTE E DETERMINAÇÃO DOS OBJETIVOS.....</b>	<b>62</b>
<b>CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>64</b>
<b>4.1 Introdução .....</b>	<b>64</b>

<b>4.2 Reagentes utilizados na preparação dos suportes e catalisadores.....</b>	<b>64</b>
<b>4.3 Obtenção dos catalisadores à base de óxidos de Cu, Fe ou Co via impregnação de TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub>.....</b>	<b>65</b>
4.3.1 <i>Preparação dos suportes.....</i>	65
4.3.2 <i>Preparação dos catalisadores .....</i>	65
<b>4.4 Obtenção dos catalisadores à base de óxidos de Cu, Fe ou Co suportados em TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> mesoporosos via método sol-gel <i>in situ</i>...</b>	<b>67</b>
4.4.1 <i>Catalisadores suportados em titânia.....</i>	67
4.4.1.1 <i>Preparação do suporte .....</i>	67
4.4.1.2 <i>Preparação dos catalisadores .....</i>	68
4.4.2 <i>Catalisadores suportados em céria.....</i>	70
4.4.2.1 <i>Preparação do suporte .....</i>	70
4.4.2.2 <i>Preparação dos catalisadores .....</i>	70
4.4.3 <i>Catalisadores suportados em zircônia.....</i>	71
4.4.3.1 <i>Preparação do suporte .....</i>	71
4.4.3.2 <i>Preparação dos catalisadores .....</i>	71
<b>4.5 Caracterização dos suportes e catalisadores .....</b>	<b>72</b>
4.5.1 <i>Análise Química por Fluorescência de Raios X.....</i>	72
4.5.1.1 <i>Mapeamento por contraste químico por EDS.....</i>	73
4.5.2 <i>Análises termogravimétrica e térmica diferencial.....</i>	73
4.5.3 <i>Difratometria de raios X.....</i>	74
4.5.4 <i>Medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio .....</i>	74
4.5.5 <i>Redução com hidrogênio à temperatura programada.....</i>	75
4.5.6 <i>Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível .....</i>	76
<b>4.6. Avaliação dos Catalisadores.....</b>	<b>76</b>
4.6.1 <i>Determinação da atividade catalítica .....</i>	78
<b>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>64</b>
<b>5.1 Introdução .....</b>	<b>79</b>
<b>5.2 Caracterização dos suportes e catalisadores .....</b>	<b>79</b>
5.2.1 <i>Análise química elementar obtida por fluorescência de raios X.....</i>	79
5.2.1.1 <i>Mapeamento por contraste químico por EDS.....</i>	81
5.2.2 <i>Análises termogravimétrica e térmica diferencial.....</i>	82
5.2.3 <i>Difratometria de raios X.....</i>	86

5.2.3.1 Catalisadores XM/TiC e XM-TiSG .....	86
5.2.3.2 Catalisadores XM/CeP e XM-CeSG .....	90
5.2.3.3 Catalisadores XM/ZrP e XM-ZrSG .....	93
5.2.4 <i>Medidas de adsorção de nitrogênio</i> .....	96
5.2.4.1 Catalisadores XM/TiC e XM-TiSG .....	96
5.2.4.2 Catalisadores XM/CeP e XM-CeSG .....	99
5.2.4.3 Catalisadores XM/ZrP e XM-ZrSG .....	101
5.2.5 <i>Redução com hidrogênio à temperatura programada</i> .....	103
5.2.5.1 Óxidos mássicos .....	103
5.2.5.2 Catalisadores XM/TiC e XM-TiSG .....	105
5.2.5.3 Catalisadores XM/CeP e XM-CeSG .....	109
5.2.5.4 Catalisadores XM/ZrP e XM-ZrSG .....	113
5.2.6 <i>Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível</i> ....	117
5.2.6.1 Óxidos mássicos .....	117
5.2.6.2 Catalisadores XM/TiC e XM-TiSG .....	118
5.2.6.3 Catalisadores XM/CeP e XM-CeSG .....	120
5.2.6.4 Catalisadores XM/ZrP e XM-ZrSG .....	122
<b>5.3. Avaliação Catalítica .....</b>	<b>124</b>
5.3.1 <i>Catalisadores XM/TiC e XM-TiSG</i> .....	124
5.3.2 <i>Catalisadores XM/CeP e XM-CeSG</i> .....	128
5.3.3 <i>Catalisadores XM/ZrP e XM-ZrSG</i> .....	130
5.3.4 <i>Influência da fase ativa, do suporte e método de preparação na reação de redução de NO a N<sub>2</sub> com CO</i> .....	133
5.3.5 <i>Redução de NO com CO na presença de O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O</i> .....	135
<b>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>143</b>
<b>CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>145</b>
<b>CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS.....</b>	<b>146</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>162</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>163</b>
<b>APÊNDICE C.....</b>	<b>164</b>

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento industrial pode ser apontado como um dos principais responsáveis pelo acúmulo de poluentes no ar que dão origem à poluição atmosférica. Nos últimos anos, as questões relacionadas à poluição ambiental vêm recebendo cada vez mais atenção em virtude do aumento das restrições impostas pelos órgãos que regulamentam medidas em prol do meio ambiente.

Dentre os compostos tóxicos liberados em abundância pelos exaustores industriais, estão os óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), monóxido de carbono (CO), material particulado (MP) e compostos orgânicos voláteis (COVs) (ARMOR, 1997).

O termo  $\text{NO}_x$  é principalmente associado aos compostos óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) e óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Por ser produzido em processos de combustão, o NO é considerado como um dos principais poluentes atmosféricos. Além disso, estima-se que cerca de 95% de todo o  $\text{NO}_x$  formado a partir da queima de combustíveis em fontes estacionárias seja liberado como NO.

Os óxidos de nitrogênio associados às emissões antropogênicas contribuem significativamente para o aparecimento de graves fenômenos da poluição ambiental: a chuva ácida, a formação do *smog* fotoquímico e o surgimento do ozônio ( $\text{O}_3$ ) troposférico, como também para a depleção de sua camada na estratosfera (BAIRD, 1995).

Devido aos problemas ambientais causados pelos  $\text{NO}_x$ , diversos processos vêm sendo desenvolvidos para seu abatimento. Dentre as tecnologias utilizadas, os processos catalíticos têm se destacado por envolverem custos menores e o uso de catalisadores ser cada vez mais eficiente. Além desses fatores, tais processos permitem abater os  $\text{NO}_x$  na ausência ou presença de um agente redutor, como a amônia ( $\text{NH}_3$ ), hidrocarbonetos (HC), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) ou CO. O uso de CO como agente redutor oferece, contudo, algumas vantagens, já que pode ser produzido *in situ* em fontes emissoras estacionárias ou fazer parte do fluxo gasoso de exaustão, devido à combustão incompleta de combustíveis líquidos em fontes móveis ou estacionárias (SREEKANTH; SMIRNIOTIS, 2008).

Em unidades industriais, diante do complexo ambiente de operação, os catalisadores empregados devem ser, além de ativos e seletivos na redução de NO

a  $N_2$  com CO, estáveis na presença de oxigênio, vapor de água e  $SO_2$ . Diante dessas informações, entende-se como fundamental e estratégica a necessidade de se reduzir as emissões de  $NO_x$  no ar por meio de processos que utilizem novos catalisadores minimizando, assim, o lançamento desse tipo de poluente no meio ambiente, preservando a saúde e a vida das populações, como também, a fauna e a flora.

Em geral, os catalisadores mais estudados na redução de NO com CO têm sido os óxidos de metais de transição suportados ou não. Como suportes, é relatado na literatura a utilização de zeólitas, sílica ( $SiO_2$ ), alumina ( $Al_2O_3$ ), zircônia ( $ZrO_2$ ), céria ( $CeO_2$ ), cassiterita ( $SnO_2$ ), titânia ( $TiO_2$ ), dentre outros. Esses materiais são geralmente de origem industrial e, na maior parte das vezes, preparados pelo método de precipitação, sendo que a introdução da fase ativa no suporte é normalmente realizada via impregnação.

No entanto, estudos vêm demonstrando que a dispersão otimizada das espécies ativas, bem como a natureza do suporte tem um papel fundamental no aumento da atividade, seletividade, e estabilidade dos catalisadores (SANTOS et al., 2010; WARD; HO, 1995). O método sol-gel tem atraído considerável atenção para a preparação de suportes e catalisadores metálicos, pois permite que os constituintes, tanto do suporte quanto da fase ativa sejam misturados durante a síntese (adição *in situ*) de maneira a gerar uma distribuição uniforme dos metais ativos em uma única etapa (DE LA ROSA et al., 2008).

Estudos preliminares realizados em nosso grupo (SIERRA-PEREIRA; SILVA-NETO; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2009; SILVA-NETO; SIERRA-PEREIRA; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2010) mostraram que a preparação de óxido de cobre suportado em sílica mesoporosa, pelo método sol-gel *in situ*, resultou em catalisadores mais ativos, na redução de NO com CO, do que aqueles preparados pela rota de impregnação.

No contexto apresentado, o presente trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização de catalisadores à base de óxidos de cobre (Cu), ferro (Fe) ou cobalto (Co) suportados em  $TiO_2$ ,  $CeO_2$  ou  $ZrO_2$ , pelo método sol-gel com introdução da fase ativa *in situ*. Esses catalisadores foram comparados com outros de mesma composição, preparados por impregnação por meio de métodos convencionais.

Os catalisadores, suportes e/ou precursores foram caracterizados pelas técnicas de fluorescência de raios X e mapeamento por contraste químico por EDS; análises termogravimétricas e térmicas diferenciais; difratometria de raios X; medidas de fisissorção de nitrogênio; redução com hidrogênio à temperatura programada e espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível. Os catalisadores preparados foram avaliados na redução de NO a N<sub>2</sub>, utilizando CO como agente redutor, na presença ou não de oxigênio, SO<sub>2</sub> ou vapor de água.

## **CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Poluição do ar**

#### *2.1.1 Poluente atmosférico*

Segundo a resolução nº 3 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL-CONAMA 03/1990) de 28 de junho de 1990, poluente atmosférico é qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo de permanência ou características em desacordo com os níveis estabelecidos pela legislação, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, tornando-se inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora e prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

#### *2.1.2 Fontes de poluição do ar e classificação*

Os poluentes do ar podem chegar à atmosfera por meio de reações espontâneas como, pela ação vegetal ou vulcânica e também pela ação humana. As fontes de poluição antropogênicas são classificadas como estacionárias ou móveis, com as primeiras produzindo emissões pontuais e as segundas, emissões difusas. Com relação ao controle da poluição, essa distinção é fundamental, uma vez que o enfoque de tratamento da emissão é diferente em cada caso (BRAGA et al., 2005).

As maiores fontes de poluição por ação antrópica são o transporte por veículos automotores, a geração de energia elétrica, a incineração de lixo, a queima de combustíveis domésticos e industriais, além dos processos industriais. No Quadro 1 são mostradas as principais fontes de poluição do ar e os principais poluentes gerados (MARQUES; RAMOS, 2005).

Além do mais, os poluentes atmosféricos são classificados como primários ou secundários. Os poluentes primários são aqueles emitidos diretamente de uma fonte poluidora, por exemplo, o dióxido de enxofre e o óxido nítrico. Os poluentes secundários são aqueles formados na atmosfera por interações químicas entre seus constituintes e poluentes primários. O NO<sub>2</sub> é considerado como poluente secundário, já que é obtido pela reação de NO e O<sub>2</sub> na presença de luz solar (SEINFELD, 1986).

**Quadro 1 – Fontes de poluição do ar.**

<b>Fontes Poluidoras</b>	<b>Poluentes</b>
<p><b>Estacionárias</b></p> <p>Processos industriais</p> <p>Incineração de resíduos orgânicos</p>	<p>Material particulado SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, HCl, HF, CO, CO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub></p> <p>Material particulado, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, HCl, CO e NO<sub>x</sub></p>
<p><b>Móveis</b></p> <p>Veículos, motocicletas, locomotivas, etc.</p>	<p>Material particulado, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, hidrocarbonetos, aldeídos e ácidos orgânicos</p>
<p><b>Naturais</b></p> <p>Vulcões e furacões</p>	<p>Material particulado, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NO, NO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos</p>
<p><b>Poluentes secundários</b></p> <p>Reações fotoquímicas</p>	<p>O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub></p>

Fonte – Adaptado de MARQUES; RAMOS, 2005.

### 2.1.3 Maiores poluentes atmosféricos e seus efeitos

Os maiores poluentes do ar são material particulado, monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio e oxidantes fotoquímicos, sendo os quatro primeiros poluentes primários e os últimos, poluentes secundários. Os poluentes afetam as propriedades atmosféricas interferindo na visibilidade, na formação das chuvas, na redução da radiação solar e, também, provocando alteração na distribuição de ventos e na temperatura (SEINFELD, 1986). No Quadro 2 são mostrados os principais constituintes da atmosfera e seus níveis quando o ar é considerado limpo.

Diversos episódios críticos sobre a saúde humana já foram relatados, em sua maioria relacionados à exposição ao SO<sub>2</sub> e material particulado. Os mais afetados nesses eventos foram idosos e pessoas acometidas por doenças respiratórias, como rinite e bronquite. Um dos episódios de consequências mais trágicas ocorreu em Londres, no inverno de 1952, quando cerca de quatro mil

peças morreram devido à acumulação desses poluentes no ar, durante o fenômeno de inversão térmica. Entretanto, apesar das doenças respiratórias crônicas serem constantemente relacionadas à poluição do ar, pesquisadores afirmam que uma relação direta entre exposição e doenças respiratórias não pode ser diretamente estabelecida, devido a não uniformidade dos hábitos pessoais (COOPER,; ALLEY, 2002).

**Quadro 2 – Composição do ar limpo.**

Constituinte	Composição (% - V/V)	Constituinte	Composição (ppb - V/V)	Constituinte	Composição (ppb - V/V)
N <sub>2</sub>	78,1	Kr	1000	NH <sub>3</sub>	6
O <sub>2</sub>	20,9	H <sub>2</sub>	500	SO <sub>2</sub>	2
Ar	0,934	N <sub>2</sub> O	300	CH <sub>3</sub> Cl	0,5
CO <sub>2</sub>	0,033	CO	100	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,1
Ne	0,002	Xe	90	CCl <sub>4</sub>	0,1
He	0,0005	O <sub>3</sub>	40	CCl <sub>3</sub> F	0,1
CH <sub>4</sub>	0,0002	NO <sub>2</sub> + NO	0,001-10		

Fonte – REEVE, 1999.

#### 2.1.4 Padrões brasileiros no controle da poluição do ar

No Brasil o controle da poluição do ar é regulamentado pela Resolução CONAMA n° 3 de 28 de junho de 1990. Essa resolução, que está baseada na resolução estadunidense, define o nível máximo de concentração permitido para diversos poluentes atmosféricos, sendo esse máximo especificado em função de um período médio de tempo. Os limites máximos (padrões) estão divididos em níveis primários e secundários (BRAGA, 2005).

Os padrões primários de qualidade do ar são as concentrações de poluentes que, caso ultrapassadas, podem afetar a saúde da população, enquanto os padrões secundários de qualidade do ar são aqueles cujas concentrações são consideradas toleráveis, sendo que abaixo das quais se prevê um mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como um dano mínimo à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral” (BRASIL-CONAMA 03/1990).

De acordo com o disposto na Resolução Conama 03/1990, os poluentes atmosféricos que merecem maior atenção são as partículas totais em

suspensão e inaláveis, a fumaça, o dióxido de enxofre, o monóxido de carbono, o dióxido de nitrogênio e o ozônio. Os níveis estabelecidos de padrões primários e secundários de qualidade do ar para diversos poluentes são mostrados no Quadro 3. A resolução em discussão prevê ainda o “*Episódio Crítico de Poluição do Ar*”, que ocorre quando há a presença de altas concentrações de poluentes na atmosfera em curto período de tempo, resultante da ocorrência de condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos mesmos. Para evitar a ocorrência do “*Episódio Crítico de Poluição do Ar*”, a resolução também estabelece os níveis de Atenção, Alerta e Emergência (BRASIL-CONAMA 03/1990).

**Quadro 3 – Padrões de qualidade do ar no Brasil.**

Poluente	Tempo de amostragem	Padrões	
		Primário ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Secundário ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
MP	24 h (*)	240	150
	MG anual	80	60
SO <sub>2</sub>	24 h (*)	365	100
	MA anual	80	40
CO	1 h (*)	40.000	40.000
	8 h (*)	10.000	10.000
O <sub>3</sub>	24 h(*)	160	160
Fumaça	24 h	150	100
	MA anual	60	40
Partículas inaláveis (<10 $\mu\text{m}$ )	24 h	150	150
	MA anual	50	50
NO <sub>2</sub>	1 h (*)	320	190
	MA anual	100	100

Fonte – BRASIL-CONAMA 03/1990.

(\*) Não pode ser excedido mais de uma vez ao ano

MG – média geométrica; MA – média aritmética;

MP – material particulado

### 2.1.5 A contaminação do ar por óxidos de nitrogênio

No ar é constatada a presença de diferentes óxidos de nitrogênio, sendo eles: óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O),

trióxido de dinitrogênio ( $N_2O_3$ ), tetróxido de dinitrogênio ( $N_2O_4$ ) e pentóxido de dinitrogênio ( $N_2O_5$ ) (SEINFELD, 1986).

O termo  $NO_x$  pode ser referido a qualquer um desses compostos, mas na pesquisa em poluição do ar esse termo geralmente se refere a  $NO$ ,  $N_2O$  e  $NO_2$ , que são os compostos nitrogenados encontrados em maior concentração na atmosfera (SEINFELD, 1986).

O óxido nítrico, emitido a partir de processos naturais e antrópicos, é um gás incolor e inodoro, é considerado como um dos principais poluentes atmosféricos – uma vez que é gerado em processos de queima de combustíveis fósseis (BAIRD, 1995; SEINFELD, 1986). O  $NO$  é bioquimicamente menos ativo e menos tóxico que o  $NO_2$ , mas da mesma forma como ocorre com o  $CO$  e nitritos, o  $NO$  ataca a hemoglobina e reduz a eficiência no transporte de oxigênio. Contudo, esse efeito quando comparado ao  $CO$  se torna desprezível, devido à baixa concentração do  $NO$  em relação ao  $CO$  (MANAHAN, 1994). O  $NO$ , entretanto, causa outros danos à saúde humana, mesmo em baixas concentrações, como as encontradas em residências, podendo afetar o sistema respiratório, os olhos e a pele (BAIRD, 1995; SEILER; SIGEL; SIGEL, 1988; SKALSKA; MILLER; LADOKOWICZ, 2010).

Por outro lado, o dióxido de nitrogênio é emitido em menores quantidades; todavia, é formado na atmosfera pela oxidação do  $NO$  (SEINFELD, 1986), sendo considerado como um gás com alto poder de oxidação, extremamente corrosivo, de coloração avermelhada e odor irritante, quando em alta concentração. A exposição a baixas doses de  $NO_2$  pode causar doenças como pneumonias e edemas pulmonares em humanos (BAIRD, 1995; SEILER; SIGEL; SIGEL, 1988).

Na atmosfera é possível estabelecer a ocorrência da reação entre  $N_2$  e  $O_2$  formando  $NO$ , segundo a equação 1:



Na temperatura atmosférica, a constante de equilíbrio dessa reação é muito baixa, o que indica pouca formação de produto. Dessa maneira, é admitido que a origem do aumento contínuo da concentração de  $NO_x$  na atmosfera é resultante da ação humana. Em atmosfera limpa, as pequenas concentrações de

óxidos de nitrogênio resultam de fontes biológicas e também da decomposição orgânica em solos e oceanos (BAIRD, 1995; SEILER; SIGEL; SIGEL, 1988).

Na atmosfera, os  $\text{NO}_x$  reagem com uma variedade de radicais livres como a hidroxila ( $\text{OH}^\cdot$ ), formando ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), o qual contribui para a formação da chuva ácida, conforme a equação 2 (HEINSOHN; KABEL, 1999):



Essa variedade de reações contribui também no processo de *smog fotoquímico*, que é a designação dada para a mistura de reagentes e produtos, que resulta da interação de compostos orgânicos com óxidos de nitrogênio (SEINFELD, 1986). O *smog* fotoquímico ocorre durante o fenômeno de inversão térmica e provoca a quebra do estado estacionário da formação e consumo do ozônio, como um resultado da fotólise de  $\text{NO}_2$  (BAIRD, 1995). As reações envolvidas no processo são descritas pelas equações 3, 4 e 5:



A concentração do ozônio permanece em equilíbrio uma vez que as reações acima ocorrem simultaneamente. Entretanto, o acúmulo de  $\text{O}_3$  na troposfera ocorre quando outros compostos competem com as reações 3 e 5, favorecendo o acúmulo de  $\text{NO}_2$  (BAIRD, 1995). Como resultado, é formada uma camada de ozônio indesejável, considerando que esse composto, além de ser um poderoso gás de efeito estufa, induz à ocorrência de problemas respiratórios e é associado com a mortalidade prematura dos humanos (MONKS et al., 2009)

Segundo Armor (1997), estima-se que cerca de 21 milhões de toneladas de  $\text{NO}_x$  são emitidas por ano nos Estados Unidos da América, sendo que 95% desse valor tem origem em unidades de geração de energia e em emissões de veículos. Por esse motivo, a queima de combustíveis fósseis tem sido considerada como a principal causadora do aumento das concentrações de  $\text{NO}_x$  (SKALSKA; MILLER; LADOKOWICZ, 2010).

Cerca de 95% de todo NO<sub>x</sub> formado a partir da queima de combustíveis em fontes estacionárias é emitido como NO. O NO é formado por três mecanismos, sendo designados de NO<sub>x</sub>-térmico (*thermal NO<sub>x</sub>*), NO<sub>x</sub>-instantâneo (*prompt NO<sub>x</sub>*) e NO<sub>x</sub>-de-combustão (*fuel NO<sub>x</sub>*) (NORMANN et al., 2008).

O NO<sub>x</sub> térmico envolve reações na fase gasosa entre N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> moleculares, como descrito pelo *mecanismo de Zeldovich* (COOPER; ALLEY, 2002):



As reações representadas pelas equações 6 e 7 dependem diretamente da temperatura e se tornam importantes somente a temperaturas acima de 1500°C. A formação do NO<sub>x</sub> térmico só é considerada rápida em temperaturas entre 2900 e 3600°C (NORMANN et al., 2008; COOPER; ALLEY, 2002).

O NO<sub>x</sub>-instantâneo é formado na reação entre nitrogênio atmosférico e radicais de compostos orgânicos, os quais são gerados principalmente sob condições de alta relação ar/combustível em motores a gasolina (NORMANN et al., 2008). Esses tipos de óxidos de nitrogênio recebem esse nome devido a sua alta velocidade de formação. As reações de formação de NO<sub>x</sub>-instantâneo ocorrem em faixas de temperatura entre 900 e 1300°C (JARQUIN-LÓPEZ et al., 2009).

O NO<sub>x</sub>-de-combustão resulta da queima de combustíveis que contem nitrogênio em sua composição. A formação de NO<sub>x</sub> por esses mecanismos é dependente das condições locais de combustão, bem como da relação ar/combustível e do teor de nitrogênio no combustível (COOPER; ALLEY, 2002).

Outro óxido de nitrogênio merecedor de atenção devido ao seu forte efeito na poluição atmosférica é o N<sub>2</sub>O. Esse é um gás incolor, quimicamente inerte à temperatura ambiente e que possui sabor e odor levemente adocicado a altas concentrações (SEILER; SIGEL; SIGEL, 1988). Na medicina, é conhecido como gás hilariante e comumente utilizado como anestésico (MANAHAN, 1994).

A concentração atmosférica de N<sub>2</sub>O foi constante há até 300 anos, quando começou a aumentar devido às atividades antropogênicas. A contribuição humana no aumento de N<sub>2</sub>O na atmosfera é de cerca de 4,7 milhões de toneladas por ano. Isso inclui atividades como a produção de Nylon 6,6 e ácido nítrico, queima

de biomassa e combustíveis fósseis e, também, o uso de fertilizantes (GÓMEZ-GARCÍA; PITCHON; KIENNEEMANN et al., 2005).

O  $N_2O$  é um gás que contribui fortemente ao efeito estufa e possui tempo de permanência na atmosfera de aproximadamente 150 anos. Embora o  $N_2O$  não seja o maior responsável pelo aquecimento global, ele é, respectivamente, 310 e 21 vezes mais potente do que o  $CO_2$  e o  $CH_4$ , os dois gases que mais contribuem para a ocorrência desse fenômeno. Além disso, na estratosfera o  $N_2O$  inicia o ciclo de reações que leva a destruição da camada de ozônio (XUE et al., 2007).

#### 2.1.6 A produção de $NO_x$ em plantas de craqueamento catalítico de derivados de petróleo

O craqueamento catalítico fluido (do inglês *fluid catalytic cracking* - FCC) é o maior e principal processo de produção de gasolina e destilados médios (BHATTACHARYYA; YOO, 1993), sendo a unidade de conversão mais importante em refinarias de petróleo (KAUFMANN et al., 2000).

A reação de craqueamento é altamente endotérmica e, durante sua ocorrência, o coque é depositado sobre o catalisador desativando-o rapidamente. Após o craqueamento, os produtos são separados do catalisador, que é então transferido para o regenerador, onde o coque é queimado e o catalisador regenerado (KAUFMANN et al., 2000). A fase de regeneração é altamente exotérmica e o calor gerado nessa etapa fornece parte importante da energia necessária ao processo de craqueamento (KAUFMANN et al., 2000).

As unidades de FCC possuem alto potencial poluidor, uma vez que durante a queima do coque são geradas e emitidas na atmosfera quantidades significativas de  $NO_x$  e de outros poluentes como  $SO_x$  e CO (CHENG et al., 1998; ZHAO; PETERS; WEATHERBEE, 1997).

A formação de  $NO_x$  no regenerador de FCC é proporcional à quantidade de nitrogênio presente na alimentação. Os compostos nitrogenados presentes no petróleo são distinguidos por sua basicidade e, de acordo com sua estrutura molecular, a maioria desses compostos se enquadram em um dos quatro grupos seguintes, os que apresentam basicidade decrescente (HARDING; PETERS; NEE, 2001):

- Aminas

- Derivados de piridinas
- Derivados de pirróis
- Amidos.

Após o conversor FCC, cerca de 50% do nitrogênio permanece na fração líquida; 10% sai na corrente gasosa como amônia e o restante fica no coque depositado no catalisador. Como os catalisadores de FCC são ácidos, espera-se que a maioria dos compostos nitrogenados básicos se adsorvam sobre os sítios ácidos desses catalisadores e sejam convertidos para o coque, durante o processo de craqueamento. Dessa forma, a porcentagem de nitrogênio que é convertido para o coque se aproxima da porcentagem de nitrogênio básico alimentado; enquanto as frações de nitrogênio deixadas nos produtos líquidos são consideradas como neutras ou ácidas (HARDING; PETERS; NEE, 2001).

O caminho exato de como os compostos nitrogenados são convertidos a  $\text{NO}_x$  não é conhecido. Sabe-se que intermediários como HCN e  $\text{NH}_3$  podem ser formados antes que o NO seja gerado. As reações entre óxidos de nitrogênio ocorrem conforme as equações 8 - 11:



As reações 8 e 9 ocorrem à temperatura ambiente, a reação 10 ocorre a  $140^\circ\text{C}$ , ao passo que a reação 11 ocorre a temperaturas entre  $140$  e  $600^\circ\text{C}$ . Como o regenerador de FCC opera em temperaturas entre  $600$  e  $750^\circ\text{C}$ , o NO é considerado como o principal  $\text{NO}_x$  presente nessas exaustões gasosas e seus níveis estão na faixa de 100-500 ppm (ZHAO; PETERS; WEATHERBEE, 1997).

Contudo, a concentração de  $\text{NO}_x$  nas exaustões gasosas de regeneradores é ainda maior quando a concentração de CO é reduzida, devido à introdução de um promotor de combustão. Em condições adequadas, a reação entre NO e CO gera  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ . Quando CO é eliminado do sistema pelo uso de um

promotor de combustão, há menos CO para reduzir NO a  $N_2$  e, conseqüentemente, maior será o conteúdo de NO na exaustão, o que mostra a importância no controle da ocorrência dessas reações durante o processo de regeneração do catalisador de FCC (HARDING; PETERS; NEE., 2001). O abatimento do NO utilizando CO como agente redutor será apresentado com maiores detalhes mais adiante.

## 2.2 Abatimento dos Óxidos de Nitrogênio

Tendo em vista a crescente preocupação com o controle da emissão de poluentes, diversos processos vêm sendo usados para abater os óxidos de nitrogênio, principalmente o NO. Como mencionado no Capítulo 1, os processos catalíticos têm se tornado altamente atrativos, devido a que seus custos podem ser reduzidos e pelo uso de catalisadores mais econômicos e eficientes.

Os processos catalíticos permitem abater NO na ausência ou presença de um agente redutor. Como agentes redutores são utilizados  $NH_3$ , hidrocarbonetos,  $H_2$  ou CO.

### 2.2.1 Decomposição direta de NO

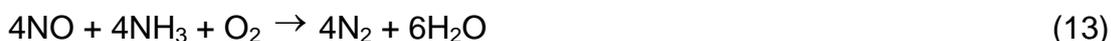
A decomposição direta do NO a  $N_2$  e  $O_2$  representa uma boa alternativa no controle de emissão de NO, já que não exige a adição de nenhum outro reagente ao fluxo gasoso e pode levar somente à formação de  $N_2$  e  $O_2$  e eventualmente  $N_2O$  (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009).

O sistema mais conhecido que apresenta atividade catalítica significativa na decomposição de NO para  $N_2$  e  $O_2$  são as zeólitas trocadas com cobre. No entanto, a presença de  $SO_2$  e vapor de água nas exaustões gasosas pode desativar rapidamente o catalisador. O desempenho destes sólidos é muito baixo ao se trabalhar em temperaturas entre 200 e 350°C (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998).

### 2.2.2 Redução catalítica seletiva (RCS) de NO com $NH_3$

A redução catalítica de NO com  $NH_3$  é considerada como seletiva, uma vez que somente  $N_2$  e  $H_2O$  são formados. Esse processo é aplicado no tratamento de emissões gasosas de várias indústrias, principalmente plantas de ácido nítrico.

As principais reações que ocorrem durante a RCS de NO com NH<sub>3</sub>, na presença ou ausência de O<sub>2</sub>, são representadas pelas equações 12 - 15:



Essas reações ocorrem em uma estreita faixa de temperatura e, de forma geral, a amônia é inserida no gás de exaustão antes de ser alimentada ao reator (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998).

Nesse processo podem ocorrer reações secundárias conforme a natureza do catalisador, o teor de oxigênio no meio, a temperatura e a presença de gases ácidos, nos quais a amônia reage com O<sub>2</sub> para formar N<sub>2</sub>, NO ou N<sub>2</sub>O, ou até mesmo a reação de amônia com o NO para formar N<sub>2</sub>O. Em todas as reações ocorre formação de água (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998).

Caso SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ou HCl estejam presentes na mistura gasosa de alimentação, os produtos resultantes das reações desses com amônia terão propriedades corrosivas que poderão danificar equipamentos e tubulações de distribuição (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998).

As reações 16 a 19 mostram rotas indesejáveis durante a redução catalítica de NO com NH<sub>3</sub>:



As equações 14, 15 e 16 mostram a reação de NH<sub>3</sub> com NO<sub>2</sub>. Isso ocorre porque o NO na presença de oxigênio pode se oxidar a NO<sub>2</sub> que, ao reagir

com  $\text{NH}_3$  se reduz a  $\text{N}_2$ , conforme as equações 14 e 15 ou a  $\text{N}_2\text{O}$ , conforme a equação 16 (GÓMEZ-GARCÍA; PITCHON; KIENNEMANN, 2005).

A conversão de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$  pode alcançar 85% na RCS de  $\text{NO}$  com  $\text{NH}_3$ . Esse processo catalítico é muito usado para a redução de  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$  (GÓMEZ-GARCÍA; PITCHON; KIENNEMANN, 2005) pois, em relação à redução de  $\text{NO}$  com  $\text{NH}_3$  não catalítica, há uma redução da temperatura para a ocorrência dessa reação em cerca de 600K (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998).

A escolha do catalisador para a redução catalítica do  $\text{NO}$  com  $\text{NH}_3$  depende da composição do gás de exaustão. Três tipos de catalisadores são habitualmente utilizados: catalisadores à base de metais nobres, à base de óxidos de metais de transição e à base desses metais compensando carga em zeólitas (HEINSOHN; KABEL, 1999).

Os catalisadores industriais são constituídos por  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  ou  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ , sendo que o suporte de titânia se encontra na fase anatase em que a fase ativa ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) e o promotor ( $\text{WO}_3$  ou  $\text{MoO}_3$ ) são depositados por impregnação. Em geral, a área superficial específica do suporte está entre 50 e 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , e são suportados teores nominais de  $\text{V}_2\text{O}_5$  de 0,5 - 3% (m/m) e  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{WO}_3$  de 5 - 10% (m/m) (BUSCA et al., 2005).

### 2.2.3 Redução catalítica seletiva de $\text{NO}$ com hidrocarbonetos

Um segundo método amplamente discutido na literatura é a redução catalítica seletiva de  $\text{NO}$  com hidrocarbonetos (RCS-HC).

Hidrocarbonetos são compostos formados por átomos de carbono e hidrogênio que, devido ao seu difundido uso como combustíveis, predominam entre os poluentes atmosféricos orgânicos. Os derivados da gasolina são a principal fonte dos hidrocarbonetos poluentes de origem antropogênica encontrados na atmosfera (MANAHAN, 1994).

A principal vantagem da RCS-HC é o uso de um hidrocarboneto com composição similar ao encontrado em exaustões gasosas de combustão. Na RCS de  $\text{NO}$ , na presença de hidrocarbonetos, o agente redutor reage com os óxidos de nitrogênio. Nesse processo, reações indesejáveis podem ocorrer; entretanto, sob condições ideais o redutor reage primeiramente com o óxido de nitrogênio formando nitrogênio gasoso (HECK, 1999).

Na RCS, vários hidrocarbonetos como metano, propano, propeno e n-decano têm se mostrado eficazes. Como catalisadores, têm sido testados metais de transição compensando carga em diferentes zeólitas ou em aluminossilicatos mesoporosos (MORÁN-PINEDA et al., 1999).

Zeólitas trocadas com cobalto são bastante ativas para essa reação na presença de oxigênio. Esses catalisadores trabalham na faixa de temperatura entre 300 e 500°C, podem tratar efluentes com alto teor de particulados e têm sido considerados como candidato promissor a substituir amônia na RCS (BUSCA et al., 2005).

#### *2.2.4 Redução catalítica de NO com hidrogênio*

O hidrogênio, o mais simples e mais comum elemento do universo, também é utilizado como redutor na reação de NO a N<sub>2</sub>. O H<sub>2</sub> em estado gasoso não apresenta toxicidade conhecida, todavia em mistura com outros gases, como O<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>, pode gerar violentas explosões que são perigosas por sua ação física e não por toxicidade (ARMOR, 1997).

O interesse por essa reação é associado com a remoção de NO em exaustões automotivas. Nos motores a combustão interna, há três fontes de hidrogênio. A primeira se deve à presença de hidrogênio molecular; a segunda à presença de vapor de água, que é convertida a H<sub>2</sub> na reação de deslocamento gás água pelo mesmo catalisador que reduz NO e, a terceira, ao hidrogênio reativo contido nos hidrocarbonetos (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998).

Os principais catalisadores utilizados nesse processo são óxidos de metais de transição e metais nobres suportados, sendo que os últimos apresentam boa seletividade para N<sub>2</sub>. Perovskitas e zeólitas contendo Rh, Co, Cu ou Pt foram também estudadas (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998).

Essa reação está incluída na categoria de redução de NO não seletiva, pois é geralmente acompanhada pela formação de quantidades significativas de NH<sub>3</sub>. Segundo Konsolakis et al. (2006), a formação de NH<sub>3</sub> pode servir como um promotor da redução de NO com H<sub>2</sub>. Entretanto, a possível presença de NH<sub>3</sub> é vista como um dos obstáculos para a aplicação prática do H<sub>2</sub> no tratamento de exaustões gasosas industriais.

### 2.2.5 Redução catalítica de NO com CO

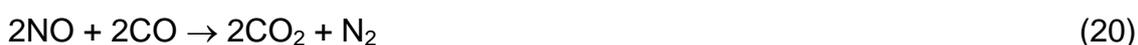
A redução catalítica de NO com CO é outro importante processo alternativo. O CO é formado pela combustão incompleta de carbono ou compostos de carbono, bem como em processos biológicos. É um gás incolor e inodoro que, ao ser queimado, forma uma característica chama azul. Em concentrações entre 12,5 e 74,2% no ar forma misturas explosivas (SEILER; SIGEL; SIGEL, 1988).

O maior perigo desse gás se deve à sua habilidade, quando inalado, de se complexar fortemente com a hemoglobina do sangue e impedir o transporte de oxigênio para células, produzindo a carboxi-hemoglobina. A exposição a altas concentrações de CO resulta em dores de cabeça, fadiga, falta de consciência e até em morte. Em países em desenvolvimento, o CO é um perigoso contaminante quando combustíveis de biomassa são usados para aquecer ambientes internos pouco ventilados (BAIRD, 1995).

A maior fonte de CO em áreas urbanas é a exaustão automotiva (SEINFELD, 1986). Isso se deve ao fato de que o CO é um intermediário fundamental na oxidação de todos os hidrocarbonetos. Em um sistema de combustão bem ajustado, todo o CO é oxidado a CO<sub>2</sub> e a emissão final de CO é bastante baixa. No entanto, em sistemas que operam em baixas temperaturas ou com ajuste da concentração de O<sub>2</sub> inadequada, ocorre emissão significativa de CO (GÓMEZ-GARCÍA; PITCHON; KIENNEMANN, 2005).

A redução de NO com CO, portanto, é um importante processo químico, de grande interesse científico/industrial, já que ambos os reagentes estão presentes em gases efluentes de fontes móveis ou estacionárias (BELESSI et al., 1999). O processo é vantajoso uma vez que os dois poluentes podem ser removidos simultaneamente. Embora CO<sub>2</sub> seja formado no processo, acredita-se que a sua contribuição no aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera durante o abatimento dos NO<sub>x</sub> seja muito pequena quando comparada a outras fontes de emissão (GRADON; LASEK, 2010).

A reação representada pela equação 20 leva à formação de dióxido de carbono e nitrogênio como produtos (WU et al., 2000). Entretanto, a formação de N<sub>2</sub>O também pode ocorrer (como apresentada na equação 21) e, por isso, a reação de redução de NO com CO é considerada como não seletiva:





Tendo em vista a relevância dessas reações para o controle das emissões do NO em gases de exaustão de veículos automotores e de indústrias, o uso de CO para redução catalítica de NO vem sendo foco de inúmeros estudos (ILIOPOULOU et al., 2004).

Os conhecidos catalisadores de três vias permitem o controle das emissões de NO<sub>x</sub> gerados em motores a gasolina convencionais, sempre que a relação ar/combustível seja mantida próxima da estequiométrica. Esses catalisadores são formados por um suporte, geralmente alumina modificada com óxido de titânio, óxido de cério, zircônia ou céria/zircônia e metais nobres, sendo os mais utilizados Pd, Pt e Rh. A alumina, por sua vez, é suportada sobre um monolito cerâmico, geralmente de cordierita. Apesar do bom desempenho desse tipo de catalisador de três vias em exaustões de automóveis, seu uso no controle de NO<sub>x</sub> em exaustões de processos industriais não tem sido aplicado.

#### 2.2.6 Catalisadores para a redução de NO com CO

Diversos catalisadores são estudados na redução do NO com CO. Fases ativas para essa reação são os óxidos de metais de transição ou metais nobres mássicos ou suportados sobre zeólitas ou sobre outros óxidos.

A vantagem e interesse no uso de óxidos de metais de transição, em relação aos metais nobres está relacionada ao seu menor custo. Além disso, tem se verificado a necessidade de aperfeiçoar os métodos de preparo desses catalisadores, a fim de melhorar a sua dispersão sobre a superfície do suporte.

A seguir se apresentam os diferentes tipos de catalisadores para a redução de NO com CO.

##### 2.2.6.1 Catalisadores mássicos

Mesoplacas de óxido de níquel preparadas por tratamento hidrotérmico em micro-ondas, seguido de processo de calcinação rápida em diferentes temperaturas, foram avaliadas na redução de NO com CO. Os resultados mostraram a ocorrência de conversões de NO a N<sub>2</sub> e CO a CO<sub>2</sub> nesses materiais próximas a 90% a 300°C (MOURA et al., 2009).

Simonot, Garin e Maire (1997) estudaram o óxido misto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na redução de NO com CO. Os autores reportaram que a forma de redução do NO é função da temperatura de reação. Em temperaturas entre 50 e 250°C, ocorreu somente a redução de NO a  $\text{N}_2\text{O}$ ; entre 250 e 350°C, tanto  $\text{N}_2\text{O}$  quanto  $\text{N}_2$  foram detectados; em maiores temperaturas, somente foi verificada a formação de  $\text{N}_2$ . Os resultados dos autores apontaram ainda para o fato de que, em menores temperaturas, o  $\text{N}_2\text{O}$  é considerado como um intermediário na redução do NO a  $\text{N}_2$  com CO, que se decompõe em temperaturas entre 250 e 350°C.

Os óxidos mistos tipo perovskita são também considerados como uma alternativa promissora para a substituição dos catalisadores à base de metais nobres. As perovskitas podem ser facilmente sintetizadas e possuem grande flexibilidade de composição, baixo custo, e alta estabilidade térmica (PENA; FIERRO, 2001). He et al. (2007) prepararam perovskitas contendo La, Ce, Cu e Mn e La, Ce, Ag e Mn, pelo método de micro emulsão reversa. Os autores constataram que o sólido que continha Cu e Mn alcançou 100% de conversão a temperaturas próximas a 200°C, enquanto a outra perovskita alcançou essa conversão apenas a 450°C. Além disso, seus resultados apontaram que, a 250°C, as perovskitas com Cu são mais ativas e seletivas à formação de  $\text{N}_2$  do que aquelas contendo Ag.

Perovskitas LaFeCo foram preparadas por De Lima, R. et al. (2009) via método do citrato, de maneira tradicional ou por nanomoldagem, e avaliadas na reação de NO com CO em temperaturas entre 150 e 700°C. A perovskita  $\text{LaFeO}_3$  nanomoldada se mostrou mais ativa na reação do que a convencional, as que atingiram 100% de conversão de NO a  $\text{N}_2$  e CO a  $\text{CO}_2$  em 400 e 580°C, respectivamente. Quando os cátions de ferro foram parcialmente substituídos por cátions de cobalto na estrutura perovskita nanomoldada, a conversão de 100% dos reagentes se deu a temperaturas maiores que 500°C.

Ribeiro (2011) estudou perovskitas  $\text{SrSnO}_3$  preparadas pelo método do precursor polimérico. Com a expectativa de melhorar o desempenho desse sólido na redução de NO com CO, parte dos átomos de Sn da estrutura da perovskita foram substituídos por Cu. Os catalisadores foram avaliados entre 300 e 600°C. A conversão de NO e de CO foi em torno de 35% a 600°C para o sólido  $\text{SrSnO}_3$ ; entretanto, quando se adicionou 5% (m/m) de Cu na sua estrutura, foi possível alcançar 95% de conversão de NO e CO na mesma temperatura. Além disso, as

curvas de conversão de NO e CO estiveram sempre muito próximas, mostrando alta seletividade à formação de N<sub>2</sub>.

#### 2.2.6.2 Catalisadores trocados ou suportados em zeólitas

Estudos da redução de NO com CO sobre catalisadores à base de metais de transição trocados em zeólitas tem mostrado que as atividades desses materiais são menores do que aquelas de catalisadores à base de óxidos desses metais suportados sobre outros óxidos (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998). Outros estudos, entretanto, têm mostrado que a presença de óxidos de metais de transição suportados em zeólitas apresentam atividade satisfatória.

Wang et al. (2003) estudaram catalisadores de platina, irídio, paládio e ródio suportados em ZSM-5, na reação de NO com CO na presença de O<sub>2</sub>, e concluíram que, mesmo quando a conversão de NO é satisfatória, a seletividade de CO para a redução do NO nunca ultrapassava 10%. Esses resultados sugeriram uma alta atividade desses catalisadores na decomposição direta do NO a N<sub>2</sub>.

Nakatsuji et al. (2008) estudaram catalisadores de Rh suportados em Na-Beta e H-Beta, na presença e ausência de SO<sub>2</sub>. Seus resultados mostraram que a conversão de NO nunca passou de 56%. Contudo, a seletividade a N<sub>2</sub> sempre foi maior do que 90%. Por outro lado, os catalisadores estudados por Nakatsuji e colaboradores apresentaram boa resistência ao SO<sub>2</sub>.

Silva (2008) estudou diversos catalisadores utilizando as zeólitas USY e ZSM-5 como suporte e os avaliou na redução de NO com CO. Os catalisadores que obtiveram melhor desempenho na reação eram compostos por óxido de ferro suportados em HZSM-5 ou HUSY, preparados por impregnação.

#### 2.2.6.3 Catalisadores suportados sobre óxidos metálicos

Óxidos de metais de transição suportados sobre outros óxidos são de grande interesse na reação de NO com CO. Segundo reportado por Pârvulescu, Grange e Delmon (1998), quando óxidos de diferentes metais de transição foram suportados sobre SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pôde-se estabelecer para redução de NO com CO reatividades na seguinte ordem: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>>Cu<sub>2</sub>O>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>NiO>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>MnO>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os resultados mostraram uma boa seletividade a N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, para os catalisadores contendo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportados. Óxidos mistos

de cobre e cromo, suportados em alumina, foram investigados por Stegenga et al. (1993) e apresentaram boa atividade – mesmo na presença de  $O_2$ .

Os metais nobres, como ródio, paládio e platina têm sido largamente estudados nessa reação (SHELEF; GRAHAN, 1994), porém devido ao seu alto custo, catalisadores à base de óxidos de cobre, ferro e cobalto, suportados em diversos óxidos metálicos, são até hoje estudados. A utilização de catalisadores contendo óxido de cobre tem mostrado alta eficiência na redução de NO com CO. O uso de óxido de ferro como fase ativa em catalisadores para abatimento de NO se deve ao bom desempenho catalítico que alcançam, principalmente na presença de  $SO_2$  e à sua alta seletividade à formação de  $N_2$ . O uso de óxido de cobalto, por sua vez, é interessante, no que diz respeito à sua habilidade para a rápida decomposição de  $N_2O$ .

Com respeito ao método de preparação dos catalisadores, estudos vêm demonstrando que a dispersão otimizada das espécies ativas, bem como a natureza do suporte, tem um papel fundamental no aumento da atividade e estabilidade dos catalisadores. Diversos óxidos metálicos, como  $MnO_x$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$  e  $ZrO_2$ , são utilizados como suportes na preparação de catalisadores.

#### 2.2.6.4 Catalisadores suportados em $TiO_2$

O  $TiO_2$  (dióxido de titânio ou titânia) é aplicado como catalisador, fotocatalisador e semicondutor para a solução de uma variedade de problemas de interesse ambiental. Além disso, esse material também é comumente usado como suporte/promotor de catalisadores, por apresentar alta estabilidade térmica e resistência mecânica (JENSEN et al., 2005). A titânia pode ser encontrada sob três formas cristalinas: rutilo (a fase mais estável), anatase e brookita. As fases anatase e rutilo são as mais importantes para aplicação em catálise.

O  $TiO_2$  é utilizado como suporte de catalisadores para a redução de NO devido à sua alta tolerância ao  $SO_2$  (XU et al., 2008). É conhecido que, na presença desse composto, sulfatos metálicos podem ser formados na superfície do catalisador, diminuindo apreciavelmente seu desempenho catalítico. Entretanto, no  $TiO_2$  a formação desses sulfatos é um processo reversível e, dessa forma, o desempenho dos catalisadores é pouco afetado (QI; YANG, 2003).

Catalisadores de cobre suportados em  $\text{TiO}_2$  foram estudados por Okamoto et al. (1997a). Os sólidos foram preparados pela impregnação de acetato de cobre. Três tipos de titânia foram utilizadas nesse estudo: anatase ( $S_{\text{BET}}= 14\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ), rutilo: ( $S_{\text{BET}}= 48\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) e mistura anatase: rutilo igual a 3:1 em uma amostra comercial ( $S_{\text{BET}}= 49\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Os resultados de redução de NO com CO mostraram maiores conversões nos sólidos suportados em  $\text{TiO}_2$  rutilo do que em  $\text{TiO}_2$  rutilo-anatase. O baixo desempenho catalítico para a amostra suportada em anatase pura foi atribuída à baixa área superficial específica desse suporte.

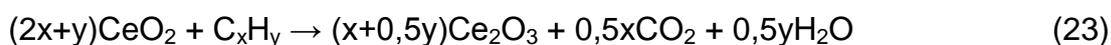
Wang et al. (2004) prepararam catalisadores de platina contendo 1 e 3% (m/m) desse metal, suportados em  $\text{TiO}_2$  preparado pelo método sol-gel, e os avaliaram quanto à redução de NO com CO na presença de alta concentração de  $\text{O}_2$ . Os resultados encontrados mostraram que ambos os catalisadores alcançaram 100% de conversão de NO a  $400^\circ\text{C}$ . Para o sólido 1%Pt/ $\text{TiO}_2$ , a seletividade à formação de  $\text{N}_2$  e de  $\text{N}_2\text{O}$  nessa temperatura foi de 60 e 28%, respectivamente. Os autores verificaram também a formação de  $\text{NO}_2$  durante a reação, a qual pode ser explicada por meio da oxidação do NO pelo  $\text{O}_2$  presente no meio reacional.

Sreenkanth e Smirniotis (2008) estudaram catalisadores à base de  $\text{CrO}_x$ ,  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , NiO e CuO, suportados em titânia anatase com alta área superficial específica ( $309 \text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) na reação de NO com CO na presença de oxigênio. Os catalisadores foram sintetizados pelo método de impregnação úmida e continham 10% (m/m) dos óxidos metálicos. Os resultados de atividade catalítica para a redução do NO com CO a  $200^\circ\text{C}$  mostraram que o catalisador  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  apresentou excelente performance, atingindo mais de 90% de conversão de NO a  $\text{N}_2$  – mesmo na presença de  $\text{O}_2$  utilizando velocidade espacial global ( $\text{GHSV}=50.000\text{h}^{-1}$ ). Sobre os óxidos de Ni, Cu, Cr e Fe a conversão de NO a  $\text{N}_2$  foi em torno de 60, 55, 38 e 35%, respectivamente.

#### 2.2.6.5 Catalisadores suportados em $\text{CeO}_2$

O óxido de cério ou céria ( $\text{CeO}_2$ ) é utilizado em diversos processos catalíticos, como na remoção de particulados gerados em motores a diesel, realizando o papel de aditivo em catalisadores para combustão, em reações de oxidação e redução, além de ser um componente dos catalisadores de três vias.

Em catalisadores de três vias, o principal papel da céria é armazenar oxigênio em suas vacâncias, quando há oscilação na sua concentração. Por esse motivo, a remoção de compostos danosos – principalmente CO, NO e hidrocarbonetos de exaustões gasosas de motores a gasolina – é possível, mesmo quando há mudanças na concentração de oxigênio. As equações 22 a 27 representam as reações envolvendo a céria, as quais ocorrem em um catalisador automotivo:



As reações representadas pelas equações 22 a 24 representam o que ocorre nos catalisadores de três vias quando a concentração de oxigênio é baixa. É possível observar dessas equações que a remoção de hidrocarbonetos e CO ocorre pela doação de átomos de oxigênio provenientes da céria, gerando vacâncias em seu interior. No entanto, a estrutura inicial da céria se restabelece pela remoção de átomos de oxigênio de moléculas de NO (equação 25) ou de água (equação 26), gerando nitrogênio (N<sub>2</sub>) ou hidrogênio (H<sub>2</sub>), respectivamente, ou ainda pelo aumento da concentração de O<sub>2</sub> no meio (equação 2.27) (TROVARELLI et al., 1999).

Além do óxido de cério ter a capacidade de armazenar e/ou doar átomos de oxigênio, gerando vacâncias em suas estruturas e mudanças no seu estado redox (4+/3+), contém ainda a propriedade de promover interações entre o metal e o suporte e de favorecer a dispersão dos metais. Essas características fazem com que esse sólido seja também considerado como um promotor em catalisadores (ADAM; THANKAPPAN, 2010; LENDZION-BIELUN; BETTAHAR; MONTEVERDI, 2010).

Hu et al. (2001) estudaram catalisadores de Cu suportados em alumina comercial ou céria obtida pela decomposição de nitrato de cério hexa-hidratado. O teor mássico de cobre sobre a alumina variou entre 1,5 e 27,2%, e sobre a céria entre 0,4 e 9,3%. Na temperatura de 200°C, a conversão de NO atingiu 50% à GHSV igual a  $2.500.h^{-1}$ , no catalisador  $11,5Cu/\gamma-Al_2O_3$ ; a partir de então, a conversão de NO passou a diminuir com o aumento do teor de Cu sobre os sólidos, atingindo cerca de 16 e 10% quando o teor de Cu era de 15,8 e 27,2%. De maneira semelhante, quando o cobre foi suportado sobre a céria, a conversão de NO em 100°C foi de cerca de 55%, à GHSV igual a  $2.500.h^{-1}$ , no sólido  $4,9Cu/CeO_2$ , a qual passou a diminuir com o aumento da carga de cobre nos catalisadores.

Com base em seus resultados, Hu et al. (2001) propuseram que em baixas temperaturas (até 200°C), a atividade dos catalisadores é aumentada devido à presença de espécies de óxido de cobre altamente dispersas. Além disso, os autores enfatizaram que o suporte contribui para o desempenho dos sólidos, já que ao se comparar os catalisadores com teor mássico em torno de 5% de Cu, as conversões de NO foram de 2 e 68% para os sólidos suportados em  $\gamma-Al_2O_3$  e  $CeO_2$ , respectivamente.

Xiaoyuan et al. (2003) prepararam catalisadores de óxido de cobre, suportados em  $CeO_2$ ,  $\gamma-Al_2O_3$  e  $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ , pelo método de impregnação e os avaliaram na redução de NO com CO entre 50 e 600°C. O teor de cobre nos catalisadores era de 10% em massa. Assim como observado por Hu et al. (2001), o catalisador suportado em  $CeO_2$  foi mais ativo do que o sólido suportado em  $\gamma-Al_2O_3$ . Para ambos os suportes, a formação de  $N_2O$  foi verificada até 250°C; a partir de então, somente foi observada a formação de  $N_2$ . Em 250°C, o catalisador  $Cu/\gamma-Al_2O_3$  apresentou conversão de NO em torno de 30%. Quando 2 ou 10% (m/m) de  $CeO_2$  foi adicionada ao suporte  $\gamma-Al_2O_3$ , a transformação de NO foi da ordem de 50 ou 90%. Em 300°C, a conversão de NO sobre o catalisador  $Cu/\gamma-Al_2O_3$  era de 55%, enquanto nos catalisadores suportados em  $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$  era de 100% (XIAOYUAN et al. 2003). Esse resultado mostrou que a  $CeO_2$  adicionada à  $\gamma-Al_2O_3$  atuou como promotor na reação de redução de NO com CO.

O óxido de níquel (NiO) suportado em  $CeO_2$ ,  $TiO_2$  e  $\gamma-Al_2O_3$  com teor de 7% (m/m) também foi estudado para a reação de redução de NO com CO. Os resultados demonstraram que, para essa reação, a atividade catalítica do NiO

suportado em céria é superior a dos catalisadores NiO/TiO<sub>2</sub> e NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A amostra NiO/CeO<sub>2</sub> passou a mostrar atividade catalítica a 150°C e atingiu, em 250°C, 100% de conversão de NO. Já para os outros catalisadores, a conversão de NO a 500°C foi de 98 e 80% para NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiO/TiO<sub>2</sub>, respectivamente. Os autores atribuíram o melhor desempenho do catalisador suportado em céria ao fato de que a interação entre a céria e o NiO forma espécies de oxigênio facilmente redutíveis (WANG et al., 2008).

#### 2.2.6.6 Catalisadores suportados em ZrO<sub>2</sub>

A zircônia (ZrO<sub>2</sub>) é considerada como um potencial suporte de catalisadores por apresentar características de ácido e/ou base fraca e, assim como a céria, ter a propriedade de armazenar e liberar oxigênio do meio conforme ocorrem oscilações de sua concentração (TYAGI et al., 2006).

O dióxido de zircônio possui três fases cristalinas termodinamicamente estáveis à pressão atmosférica: monoclinica (até 1170°C), tetragonal (1170-2370°C) e cúbica (2370-2680°C). A fase cristalina da ZrO<sub>2</sub> altera suas propriedades catalíticas e estruturais em função dos seguintes parâmetros de síntese: tipo de precursor metálico; pH de hidrólise; dopagem com íons metálicos; utilização de agentes estabilizantes; dentre outros (TYAGI et al., 2006).

Em catálise, a ZrO<sub>2</sub> é empregada como suporte de catalisadores para reações de hidrogenação de CO (HUANG; SACHTLER, 1997; LIU et al., 2010), desidrogenação (CUTRUFELLO et al., 2005; KORHONEN et al., 2007), isomerização (TICHIT; EI ALAMI; FIGUERAS et al., 1996), deslocamento gás-água (IDAKIEV et al., 2006), além de ser também utilizada como suporte de catalisadores para abatimento de óxidos de nitrogênio (OKAMOTO; GOTOH, 1997).

A incorporação da zircônia como promotor em catalisadores automotivos para a redução de NO<sub>x</sub> aumenta a resistência térmica e reduz a migração de metais nesses materiais (CHUAH et al., 1996). Além do mais, seu emprego em reações de oxirredução é interessante, pois as fases cúbica e tetragonal da zircônia apresentam facilidade na troca de oxigênios durante essas reações (LABAKI et al., 2005).

Albuquerque (2006) preparou catalisadores à base de óxidos de cobre ou ferro suportados em ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>. Nesse estudo, os suportes foram

preparados pelo método de precipitação ou coprecipitação e a introdução dos precursores dos óxidos metálicos se deu via impregnação úmida. Os resultados catalíticos desse trabalho mostraram que todos os catalisadores apresentaram conversões de NO e CO maiores que 80% à temperatura de 350°C. Além disso, as curvas de conversão do NO a N<sub>2</sub> estiveram consideravelmente acima daquela de CO a CO<sub>2</sub>, indicando que os catalisadores eram também ativos na decomposição direta do NO.

Okamoto e Gotoh (1997) estudaram as propriedades catalíticas do óxido de cobre suportado em ZrO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> na reação de NO com CO. Esses autores constataram que o catalisador suportado em ZrO<sub>2</sub> mostrou maior atividade para a reação, atingindo valores próximos a 100% na temperatura de 500°C. A alta atividade observada para o catalisador suportado em ZrO<sub>2</sub> foi atribuída aos átomos de Cu ligados aos grupos terminais OH da superfície da zircônia. Os autores observaram ainda que durante a reação, devido ao ambiente redutor, aglomerados de Cu<sup>0</sup> eram formados.

Okamoto et al. (2000) prepararam também catalisadores de Fe suportados em ZrO<sub>2</sub> pelo método de impregnação para a redução de NO com CO. Os autores reportaram que aglomerados de óxidos de Fe<sup>3+</sup> são muito ativos na redução de NO com CO a 250°C, enquanto espécies de Fe<sup>3+</sup> catiônicas são quase inativas. Além disso, o óxido de ferro interage fracamente com a zircônia, quando comparado às espécies catiônicas de Fe<sup>3+</sup>, o que facilita os processos de oxidação e redução durante a reação de NO com CO. A adição de 0,5% (m/m) de Cu sobre o catalisador Fe/ZrO<sub>2</sub> aumentou a conversão de NO com CO consideravelmente. De acordo com os resultados de espectroscopia Mössbauer, a presença de CuO levou a um aumento da dispersão do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a zircônia. Por outro lado, o efeito sinérgico do Cu pôde ser atribuído ao envolvimento das espécies de Cu e Fe na reação em questão, o que foi evidenciado pela mudança na taxa de reação.

Bellido e Assaf (2009) estudaram catalisadores Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ZrO<sub>2</sub> e Cu/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de redução de NO com CO. A preparação dos sólidos foi realizada impregnando o suporte com solução aquosa de nitrato de cobre tri-hidratado, sendo que o teor mássico do metal nos catalisadores era de 1,2 ou 5%. A reação foi conduzida à temperatura de 500°C durante 300 minutos. O melhor desempenho dos catalisadores foi observado quando as espécies de Cu estavam

suportadas em  $ZrO_2$ . A conversão sobre o catalisador  $Cu/Al_2O_3$  se mostrou baixa; porém, quando o catalisador  $Cu/ZrO_2-Al_2O_3$  foi testado, um aumento na conversão foi verificado para o sólido contendo 5% do metal. Esse comportamento sugeriu que a  $ZrO_2$  influenciou na atividade das espécies de cobre e também contribuiu para a reação de redução de NO com CO (BELLIDO E ASSAF, 2009).

Liu et al. (2010) prepararam catalisadores de CuO, via impregnação, suportados em  $CeO_2-ZrO_2$ , o qual foi sintetizado pelo método de coprecipitação. Nesse trabalho, o teor de óxido de cobre e a proporção molar entre Ce e Zr foram variados. Com base em seus resultados, os autores concluíram que a dispersão do CuO sobre a  $CeO_2-ZrO_2$  é influenciada pela estrutura cristalina do suporte e, conseqüentemente, pela razão molar entre Ce e Zr. Os catalisadores mais ativos na reação de redução de NO com CO foram aqueles suportados em  $CeO_2-ZrO_2$  de proporções molares iguais a 1:1 e 1:4.

#### 2.2.6.7 Catalisadores preparados pelo método sol-gel *in situ*

A introdução *in situ* da fase ativa do catalisador tem se mostrado muito interessante, uma vez que possibilita reduzir etapas na sua preparação e melhorar a distribuição da fase ativa sobre o suporte.

Sierra-Pereira, Silva-Neto e Urquieta-González (2009) sintetizaram catalisadores contendo óxidos de cobre, ferro ou cobalto, suportados *in situ* sobre sílica mesoporosa, preparada pelo método sol-gel, e avaliaram o desempenho dos mesmos na redução de NO com CO. Os resultados encontrados por esses autores mostraram que os catalisadores contendo óxido de cobre foram os mais ativos, apresentando aproximadamente 100% de conversão e seletividade à temperatura de 400°C. A baixa atividade catalítica das amostras contendo óxido de ferro ou de cobalto foi relacionada à existência de uma alta interação das espécies de ferro e de cobalto com o suporte de sílica, que foi verificada por meio de resultados de redução com hidrogênio à temperatura programada.

Em trabalho posterior, Silva-Neto, Sierra-Pereira e Urquieta-González (2010), ao comparar catalisadores de cobre suportados – preparados *in situ* – com um catalisador de cobre preparado por impregnação, observaram que os primeiros apresentaram maiores conversões de NO e de CO em menores temperaturas.

Santos et al. (2010) prepararam catalisadores contendo óxido de cobalto suportados *in situ* em sílica mesoporosa. O desempenho catalítico apresentado pelas amostras na reação se mostrou relevante, uma vez que os resultados obtidos foram semelhantes ou superiores àqueles verificados a partir de catalisadores preparados por métodos convencionais.

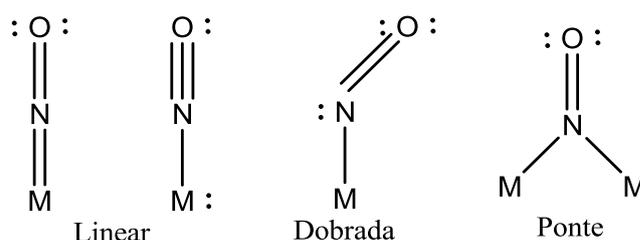
Esses estudos mostraram potencialidade na preparação de catalisadores pelo método sol-gel, com introdução da fase ativa *in situ*.

### 2.2.7 Mecanismo de redução de NO com CO

A molécula de NO pode adsorver de forma dissociativa ou molecular dependendo do metal. No cobre, ocorre a adsorção molecular, no ferro a dissociativa, enquanto no cobalto é observada a adsorção molecular em baixas temperaturas e dissociativa em maiores temperaturas (BROWN; KING, 2000). A dissociação do NO é também influenciada pela cobertura da superfície pelo NO, pelo plano cristalino e defeitos de superfície como as vacâncias de oxigênio (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009).

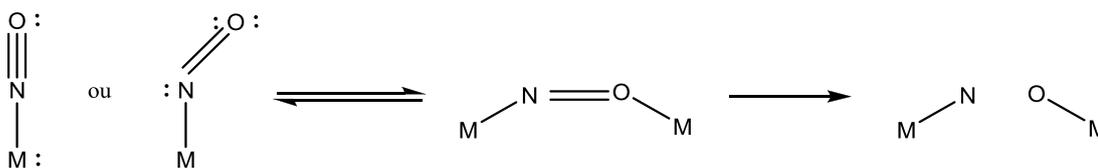
A adsorção do NO sobre superfícies metálicas pode ocorrer nas formas linear (*atop*), dobrada (*bent*) e em forma de ponte, conforme mostrado na Figura 1. A dissociação do NO é mais favorecida se o NO for adsorvido na forma dobrada. O óxido nítrico tem um elétron desemparelhado no seu orbital  $2\pi^*$ . Em uma ligação metal–NO, o NO realiza uma ligação  $5\sigma$ –d com os átomos metálicos e a retro doação se dá a partir do orbital d do metal para o orbital  $2\pi^*$  do NO. Dessa forma, a ligação metal–N será mais forte que a ligação N–O. Se o NO recebe um elétron em seu orbital antiligante, sua adsorção que era linear ou dobrada fica na forma lado a lado (*side on*), como apresentado na Figura 2 (BROWN; KING, 2000).

**Figura 1** – Representação esquemática nas ligações nos complexos de NO adsorvido.



Fonte – PALERMO et al., 1996.

**Figura 2** – Representação esquemática da dissociação do NO adsorvido.



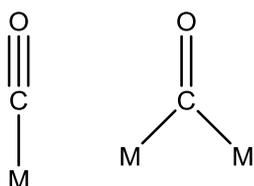
Fonte – BROWN; KING, 2000.

O monóxido de carbono, por sua vez, é uma molécula com três estruturas de ressonância, e isso pode explicar suas excepcionais propriedades de adsorção e reatividade sobre as superfícies metálicas (Equação 28). O CO atua como um doador ou acceptor de elétrons (ROYER; DUPREZ, 2011).



Conforme apresentado na Figura 3, o CO nas superfícies pode ser coordenado por um único átomo (espécies lineares), ou por dois ou mais (espécies em ponte).

**Figura 3** – Representação esquemática das ligações nos complexos de CO adsorvido.



Fonte – Adaptado de DE JOHN, 1994.

Durante a redução catalítica de NO com CO o cátion do metal participa do mecanismo de reação, no qual ele é reduzido pelo CO e oxidado pelo NO. Como consequência, o comportamento do catalisador está relacionado com:

- (i) Estado de oxidação inicial do metal;
- (ii) Afinidade do metal em adsorver e dissociar o NO;
- (iii) Propriedades redox, isto é, a tendência do metal ser reduzido pelo CO e posteriormente oxidado pelo NO durante a reação (LONDON; BELL, 1973).

Xiaoyuan et al. (2004) sugeriram que no processo de redução de NO com CO, as moléculas de NO e CO são primeiro adsorvidas sobre os sítios

metálicos ( $\delta$ ) na superfície dos catalisadores na forma de  $\text{NO}_{(a)}$  e  $\text{CO}_{(a)}$ . O  $\text{NO}_{(a)}$  se dissocia em  $\text{N}_{(a)}$  e  $\text{O}_{(a)}$ . O  $\text{N}_{(a)}$  pode reagir, a baixas temperaturas, com  $\text{NO}_{(a)}$  formando  $\text{N}_2\text{O}_{(a)}$ , que pode ser considerado como um intermediário na redução de NO a  $\text{N}_2$  ou até mesmo com outro  $\text{N}_{(a)}$  formando  $\text{N}_{2(a)}$ . O  $\text{CO}_{(a)}$ , por sua vez, reage com o  $\text{O}_{(a)}$  formando  $\text{CO}_{2(a)}$ .

O mecanismo de redução de NO a  $\text{N}_2$  na presença de CO está representado pelas equações 29 a 36, em que  $\delta$  representa o sítio metálico.



A baixas temperaturas, as reações representadas pelas equações 25 e 30 são muito lentas e a maioria de  $\text{NO}_{(a)}$  existente na superfície do catalisador forma  $\text{N}_2\text{O}$  pelas equações 33 e 34.

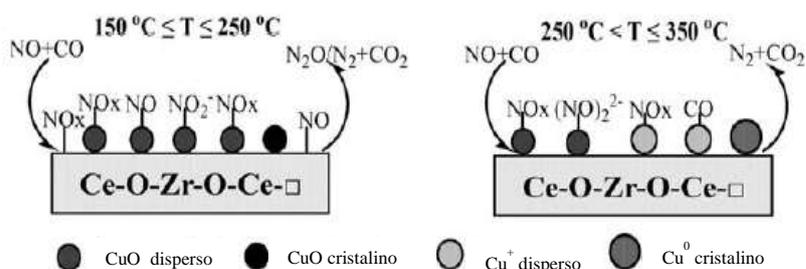
Entretanto, a altas temperaturas o  $\text{N}_2\text{O}$  formado se decompõe a  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_{(a)}$  (conforme a reação representada pela equação 35), sendo por esse motivo a redução de NO nessa condição considerada como seletiva a  $\text{N}_2$  (XIAOYUAN et al., 2004).

A redução de  $\text{N}_2\text{O}$  a  $\text{N}_2$  na presença de CO tem uma alta energia de ativação e é considerada como a fase limitante da redução de NO a  $\text{N}_2$ , na presença

de CO a baixas temperaturas (SHELEF; OTTO, 1968). Além disso, a presença de  $N_2O$  é maior quando a mistura reagente tem um menor tempo de contato com o leito catalítico, e a redução de NO a  $N_2$  cai quando concentrações de CO estão acima ou abaixo da concentração estequiométrica requerida, já que  $CO_{(a)}$  e  $NO_{(a)}$  competem pelo mesmo sítio metálico de adsorção (LONDON; BELL, 1973).

Liu et al. (2009) estudaram catalisadores  $CuO/CeO_2-ZrO_2$ , com proporção molar Ce/Zr igual a 2/1, por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier *in situ*. Com base em seus resultados propuseram um possível mecanismo de redução de NO com CO, que é mostrado na Figura 4.

**Figura 4** – Possível mecanismo para a reação de redução de NO com CO sobre catalisadores  $CuO/CeO_2-ZrO_2$  em temperaturas abaixo e acima de  $250^\circ C$ .



Fonte – Adaptado de LIU et al., 2009.

Quando NO e CO reagem na superfície do catalisador abaixo de  $250^\circ C$ , NO foi preferencialmente adsorvido no suporte e no CuO disperso em sua superfície nas formas de nitrato monodentado, ponte ou nitrito linear. Esses intermediários reagiram com CO e formaram principalmente  $N_2O$  e  $CO_2$ . Quando a temperatura de reação esteve acima de  $250^\circ C$ , outras espécies de complexos de NO como nitrato bidentado foram observadas. Simultaneamente, o CO reduzia o  $Cu^{2+}$  presente no CuO para  $Cu^+$  ou  $Cu^0$ . O sítio parcialmente reduzido serviu como sítio de adsorção de CO que reagiu com as espécies de NO adsorvidas formando  $N_2$  e  $CO_2$  (LIU et al., 2009).

Diversas pesquisas mostram também a possibilidade de uma vacância de oxigênio atuar como um sítio ativo para a redução do NO com CO (ILIEVA et al., 2009). Daturi et al. (2001) realizaram estudos de adsorção de NO sobre  $CeO_2$  e o óxido misto  $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$  pré reduzidos, por meio da técnica de espectroscopia por

refletância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier (DRIFTS). Os seus resultados mostraram que o NO atua como um agente oxidante da superfície pré-reduzida, de forma que o oxigênio da molécula do óxido nítrico preenche a vacância, enquanto o nitrogênio adsorvido reagem com um outro átomo de nitrogênio da vizinhança liberando uma molécula de N<sub>2</sub>. Nesse estudo não foi verificada a formação de N<sub>2</sub>O.

Yu et al. (2011) estudaram catalisadores à base de óxidos de Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Ag, suportados em CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados por impregnação e contendo 5% em massa dos metais. Dentre os catalisadores estudados, aquele à base de óxido de cobre mostrou o melhor desempenho catalítico, o que foi atribuído à formação de espécies de cobre altamente dispersas e maior número de vacâncias de oxigênio.

Chen et al. (2010) prepararam o catalisador de CuO (5% em massa) suportado em CeO<sub>2</sub>, pelo método de impregnação, no intuito de estudar o mecanismo sinérgico entre as espécies de cobre e céria na redução de NO com CO. Os resultados de dessorção de NO à temperatura programada indicaram que nesse catalisador há dois sítios de dissociação de NO: vacâncias de oxigênio na céria e o cobre metálico. O óxido nítrico pode ser mais facilmente dissociado para N<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>O sobre as vacâncias de oxigênio do que sobre o cobre metálico. Dessa forma, o oxigênio do NO preenche as vacâncias da céria e então esse oxigênio é transferido para o Cu<sup>0</sup>, formando CuO que serve como o sítio ativo para a oxidação de CO a CO<sub>2</sub>.

### **2.3 Preparação de suportes via precipitação**

O método de precipitação é amplamente utilizado na preparação de suportes de catalisadores que recebem posteriormente a fase ativa por impregnação. Normalmente, a formação de um precipitado a partir de uma fase líquida homogênea ocorre por meio de transformação química. De forma geral, um ou mais sais solúveis em água que contêm o metal ou metais de interesse são neutralizados pela adição de uma base, normalmente hidróxido de amônio para formar um precipitado ou coprecipitado. O precipitado obtido é chamado de precursor do catalisador ou do suporte e é, na maioria das vezes, pouco solúvel em água (GONZALEZ; LOPEZ; GOMEZ, 1997).

Em geral, a formação de um sólido em um sistema homogêneo resulta de dois processos que podem ocorrer simultaneamente ou sequencialmente. O primeiro deles, a nucleação, consiste na formação das partículas de tamanhos mínimos da fase sólida que são estáveis nas condições de precipitação; o segundo se refere ao crescimento ou aglomeração dessas partículas (SCHWARZ; CONTESCU; CONTESCU, 1995).

Para que a nucleação ocorra, é necessário que a solução do sal precursor do precipitado atinja um grau de supersaturação  $S$  maior que 1, que é calculado pela razão entre a concentração analítica e a concentração de saturação do sal (CARDOSO, 1987).

O grau de supersaturação e outros fatores (como o valor de pH, temperatura, natureza dos reagentes, presença de impurezas e método de preparação) são importantes na determinação da morfologia, textura e estrutura dos precipitados. A obtenção de condições de supersaturação é na prática difícil de ser alcançada, devido à evolução do sistema – já que se observa uma queda na supersaturação conforme ocorre o processo de nucleação das partículas sólidas, graças ao consumo dos reagentes (SCHWARZ; CONTESCU; CONTESCU, 1995).

É sabido também que as propriedades físico-químicas dos precipitados mantidos em contato com o líquido mãe se modificam devido à ocorrência de processos secundários na suspensão. Um desses processos é conhecido como *processo de maturação de Ostwald*, que leva a um aumento no tamanho das partículas do precipitado. Esse fenômeno ocorre, uma vez que, conforme o processo de nucleação vai evoluindo, a saturação da solução diminui – fazendo com que as menores partículas se dissolvam e as maiores continuem a crescer. Outro fenômeno observado durante o envelhecimento dos cristais é a aglomeração de partículas coloidais como resultado de forças mecânicas impostas (SCHWARZ; CONTESCU; CONTESCU, 1995).

Na literatura, é largamente abordada a preparação de diversos suportes e catalisadores pelas rotas de precipitação e/ou coprecipitação. Como exemplo, podem ser citados catalisadores suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  (FALCO; CANAVESE; FÍGOLI, 2005) e  $\text{CeO}_2$  (KANG; SONG; LEE, 2003).

## 2.4 O método sol-gel para preparação de suportes e catalisadores

Método sol-gel é o nome dado para qualquer um dos inúmeros processos em que uma solução ou sol passa por uma transição e se torna uma massa rígida. Essa é uma técnica de várias etapas, as quais envolvem processos químicos e físicos associados à hidrólise e à policondensação de precursores inorgânicos ou metalorgânicos, à secagem e à densificação. De um modo geral, utiliza-se um sistema de três componentes: um precursor metálico, um solvente e um catalisador ácido ou básico para formação de gel (GONZÁLEZ; LOPEZ; GOMEZ, 1997).

Os precursores mais utilizados são alcóxidos metálicos  $M(OR)_n$ , sendo que os de maior importância e mais estudados – para preparo de sílica – são os alcoxissilanos ( $Si(OR)_4$ ), como o tetrametilortossilicato (TMOS) e o tetraetilortossilicato (TEOS) (GONZALEZ; LOPEZ; GOMEZ, 1997). Os alcóxidos de metais de transição como Ti e Zr são também muito utilizados como precursores. Esses compostos são em geral muito reativos, devido à presença em sua estrutura de grupos OR altamente eletronegativos, que estabilizam o metal em seu mais alto grau de oxidação e, dessa maneira, deixam o metal mais suscetível ao ataque nucleofílico (BRINKER; SCHERER, 1990).

No processo sol-gel ocorre primeiramente a formação de um sol, que é uma dispersão de partículas coloidais (diâmetro entre 1 e 100 nm) em um líquido. Essa etapa se inicia com a mistura dos reagentes e, a partir de reações de hidrólise e condensação, passa a ocorrer a polimerização do precursor alcóxido metálico utilizado (REGALBUTO, 2007).

A reação de hidrólise ocorre pela estabilização de um grupo hidroxila pelo metal que compõe o alcóxido, como mostrado na equação 37, em que M pode ser um átomo de Si, Zr, Ti, Al, entre outros (WARD; HO, 1995):



A reação de condensação é dada pela remoção de uma espécie protonada de uma molécula de álcool (alcoxolação) ou de água (oxolação), conforme as equações 38 e 39, respectivamente.





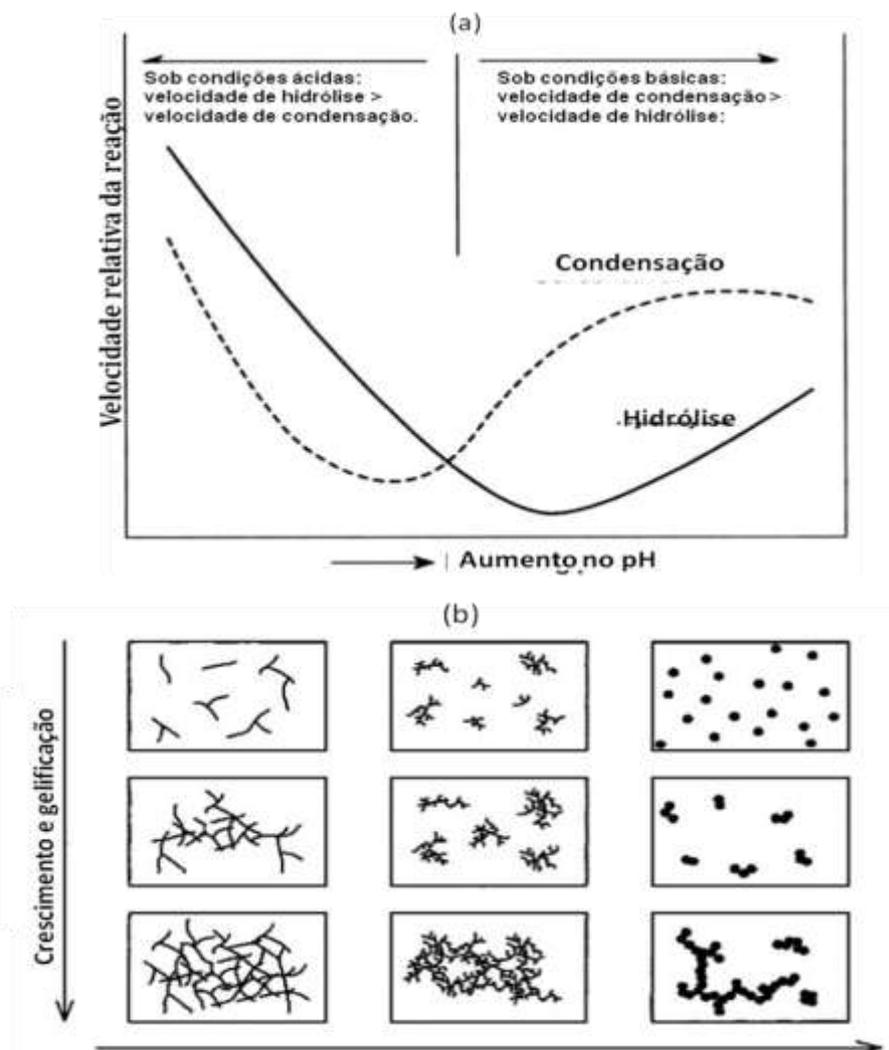
O processo químico real na solução pode ser mais complexo de como foi descrito pelas equações acima (WARD; HO, 1995).

Para a maioria dos alcóxidos metálicos, as reações de hidrólise e condensação são muito rápidas, gerando sólidos com propriedades texturais pouco interessantes para serem aplicadas na área de catálise. Por esse motivo, aditivos como ácido acético, glicóis e acetilacetona são frequentemente adicionados à mistura de reagentes para inibir as reações citadas. Dessa forma, é possível obter sólidos estáveis (ZHAO et al., 2000). Para induzir as reações de hidrólise e condensação sob condições controladas, após a adição dos aditivos de estabilização são adicionados catalisadores como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF, KOH; ácido oxálico; amônia; dentre outros (GONZALEZ; LOPEZ; GOMEZ, 1997).

A estrutura da suspensão coloidal formada é influenciada pelo tipo de catalisador (ácido ou básico) utilizado na indução das reações de hidrólise e condensação. Em condições ácidas, a hidrólise ocorre mais rapidamente que a condensação e, sob condições básicas, ocorre o inverso (STÖBER; FINK; BOHN, 1968). A Figura 5 mostra como o catalisador empregado para a ocorrência das reações de hidrólise e condensação de tetraetilortossilicato influencia nas características do gel seco (DE JONG, 2009). A baixos valores de pH, ocorre a formação de uma rede polimérica de sílica, enquanto que em alto pH se observa a formação de nanoesferas de SiO<sub>2</sub> (STÖBER; FINK; BOHN, 1968).

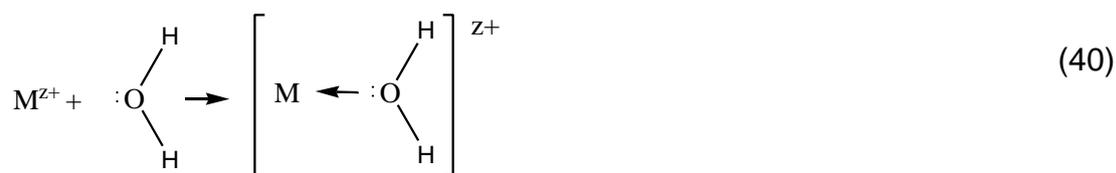
Como já mencionado, os alcóxidos metálicos são largamente empregados como matéria prima no processo sol-gel. No entanto, há muita dificuldade em se obter alcóxidos de alguns metais (SAKKA, 2005). Para superar essa dificuldade, os sais metálicos podem ser utilizados em sua substituição. Além disso, apresentam vantagens por serem baratos e de fácil manipulação, quando comparados aos alcóxidos (BRINKER; SCHERER, 1990).

**Figura 5** – Dependência do aumento no valor de pH: (a) das reações de hidrólise e condensação de  $\text{Si}(\text{OR})_4$ ; (b) estrutura do gel obtido.



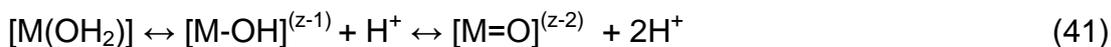
Fonte – Adaptado de DE JONG, 2009.

Quando sais inorgânicos são dissolvidos em água os cátions metálicos são solvatados pelas moléculas de água na forma representada pela equação 40:



Para os cátions de metais de transição, a transferência de carga ocorre a partir dos orbitais preenchidos da água para as vacâncias dos orbitais d do metal de transição. Isso ocasiona uma carga parcial no hidrogênio, tornando a molécula

de água mais ácida. Quando o equilíbrio é estabelecido, resulta na formação dos complexos ilustrados na equação 41:

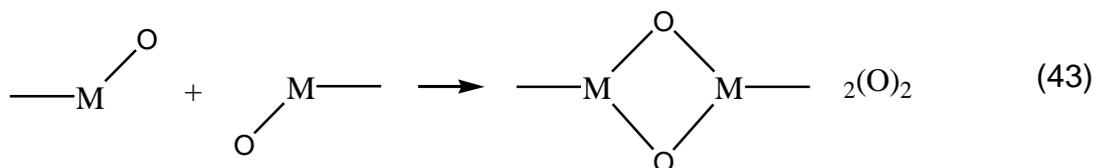
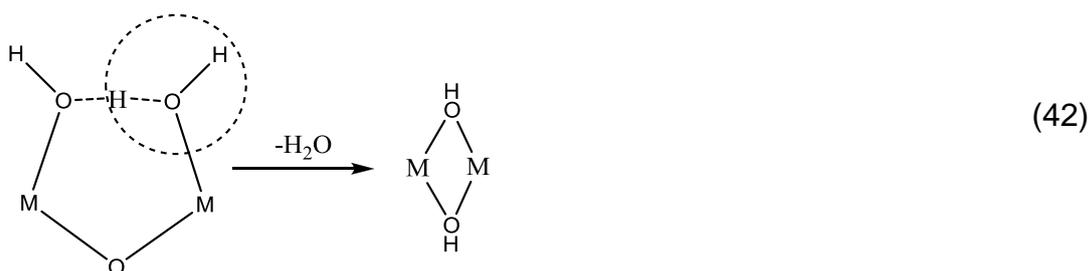


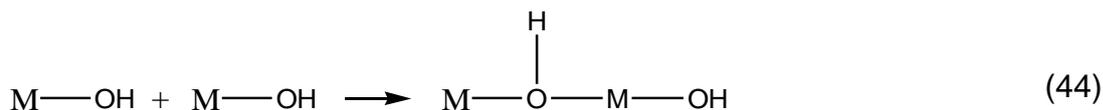
A equação 41 define os três tipos de ligantes presentes no meio aquoso, sendo que:  $M(OH_2)$  é o complexo aquo,  $M-OH$  é o complexo hidroxido, e  $M=O$  é o complexo oxo (BRINKER; SCHERER, 1990).

A fórmula geral de um precursor inorgânico pode ser escrita como  $[MO_NH_{2N-h}]^{(z-h)}$ , em que  $N$  é o número de coordenação das moléculas de água ao redor de  $M$ , e  $h$  é definido como a razão molar de hidrólise. É importante destacar que a natureza do complexo a ser formado depende da carga  $z$  do metal, do número de coordenação  $N$ , da eletronegatividade do metal e do pH da solução aquosa (BRINCKER; SCHERER, 1990).

De maneira qualitativa, a hidrólise de cátions de baixa valência ( $z < 4$ ) produz complexos aquo, hidroxido ou aquo-hidroxido em todas as faixas de pH, enquanto os cátions com valência  $> 5$  formam complexos oxo ou oxo-hidroxido. Os metais tetravalentes podem formar os quatro tipos de complexos, dependendo do pH da reação (BRINCKER; SCHERER, 1990).

A condensação, por sua vez, pode ocorrer formando ligações de hidrogênio entre dois centros metálicos (equação 42) ou ainda, como representado nas equações 43 e 44, formando uma ligação oxo ( $-O-$ ) entre dois centros metálicos:





O processo de gelificação (ou formação do gel) se dá pelo agrupamento dos pequenos aglomerados formados no processo de condensação que se colidem e se agregam produzindo um único aglomerado. Por esse motivo, um gel possui uma fase líquida e sólida, de dimensões coloidais, que apresenta uma continuidade na sua estrutura em toda sua extensão. O ponto onde o gel é formado é chamado de ponto de gelificação e é relacionado ao valor de viscosidade apresentado pelo sol (BRINCKER; SCHERER, 1990; REGALBUTO, 2007).

A condição de secagem do gel é também um parâmetro que pode afetar sua estabilidade. Quando um sol é seco por métodos convencionais, ele é conhecido como xerogel; todavia, esse gel tem área superficial e volume de poros muito baixo. Quando se tem condições de secagem supercríticas, se obtêm os aerogéis, que são géis com alta área superficial, boa estrutura de poros e baixa densidade (WARD; HO, 1995).

É importante ressaltar que a síntese de suportes pelo método sol-gel permite a adição do precursor do metal da fase ativa por meio de métodos convencionais como impregnação ou pela adição direta durante o processo sol-gel (adição *in situ*). Esse último método de introdução da fase ativa no suporte é visto como uma forma eficiente de melhorar a distribuição da fase ativa no suporte e, desse modo, seu desempenho catalítico (WARD; HO, 1995).

Tseng, Wu e Chou (2004) ao prepararem catalisadores de cobre suportados em titânia, adicionaram o precursor do metal durante a etapa de hidrólise e condensação. Por comparação, um catalisador preparado convencionalmente pelo método de impregnação foi também estudado. Os resultados obtidos indicaram que quando o precursor metálico é adicionado durante o processo sol-gel, se obtêm partículas de cobre menores com excelente dispersão sobre o suporte. De forma similar, catalisadores Fe/TiO<sub>2</sub> preparados pelo método sol-gel *in situ* foram aplicados na fotodegradação de diclorometano (HUNG et al., 2007).

Catalisadores de cobre suportados em zircônia preparados pelo método sol-gel foram sintetizados para aplicação na reforma a vapor de metanol. Na

síntese, propóxido de zircônio foi utilizado como fonte de zircônio. A introdução do precursor de óxido de cobre foi realizada durante a síntese do suporte. Os resultados de difratometria de raios X reportados pelos autores mostraram que houve formação da fase tetragonal da zircônia quando os géis foram calcinados a 600°C (ESPOSITO et al., 2010).

## 2.5. Formação de mesoporos durante a síntese sol-gel

Os materiais porosos têm sido intensivamente estudados no que diz respeito à sua aplicação na catálise. Segundo a definição da IUPAC<sup>1</sup> (SING et al., 1985), os materiais porosos são divididos em três classes:

Microporosos:	$dp \leq 2 \text{ nm}$
Mesoporosos:	$2 \text{ nm} < dp \leq 50 \text{ nm}$
Macroporosos:	$dp > 50 \text{ nm}$

Os materiais mesoporosos têm sido muito utilizados como suporte de catalisadores, uma vez que apresentam alta área superficial específica e alto volume de poros, o que permite preparar catalisadores em que os metais que constituem a fase ativa fiquem bem dispersos (PATEL et al., 2011).

Em 1992 cientistas da *Mobil Oil Corporation* sintetizaram uma nova classe de materiais porosos, sendo esses denominados silicatos mesoporosos ordenados da família M41S. Esta nova classe de materiais é composta pela MCM-41, MCM-48 e MCM-50.

A MCM-41 apresenta um sistema poroso unidimensional em arranjo hexagonal, com distribuição de tamanho de poros bem estreita (Figura 6). Segundo (BECK et al., 1992), a MCM-41 pode ser sintetizada com diâmetro de poros de 2-10 nm, dependendo do tipo de surfactante empregado na síntese. A MCM-41 apresenta alta área superficial específica ( $> 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), mas baixa estabilidade hidrotérmica devido à pequena espessura das paredes de seus poros (1-1,5 nm).

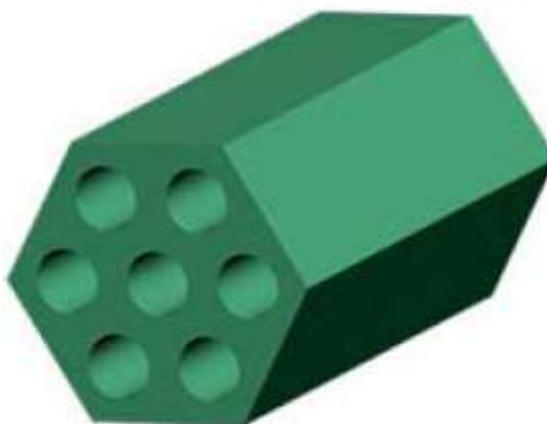
Após a descoberta dos materiais da família M41S, diversos estudos foram desenvolvidos no sentido de preparar diferentes materiais mesoporosos. Zhao et al. (1998) reportaram a síntese da SBA-15 que, assim como a MCM-41, contém poros ordenados hexagonalmente (Figura 6). Na preparação da SBA-15 se utiliza copolímero tribloco Pluronic P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ), um surfactante não iônico como

---

<sup>1</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry

formador de mesoporos. A SBA-15 apresenta também altos valores de área superficial específica ( $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e seu diâmetro de poros pode variar entre 4 e 30 nm. A espessura da parede reportada para esses materiais é em torno de 3,1 a 6,4 nm e, por serem mais espessas, conferem à SBA-15 maior estabilidade térmica e hidrotérmica quando comparada à MCM-41.

**Figura 6** – Estrutura de poros hexagonais da MCM-41 e SBA-15.



**Fonte** – DE JONG, 2009.

Diversos óxidos metálicos mesoporosos têm sido preparados pelo método sol-gel. Yang et al. (1999) sintetizaram por esse método  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ , dentre outros óxidos. Esses autores utilizaram copolímeros triblocos como agentes formadores de poros e, na maioria dos casos, sais inorgânicos foram utilizados como fonte dos metais. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão revelaram que a utilização de copolímeros tribloco levou à formação de sólidos contendo mesoporos ordenados (YANG et al., 1999).

Na Tabela 1 são mostradas as principais propriedades físico-químicas dos sólidos sintetizados utilizando Pluronic P123 como agente formador de poros (YANG et al., 1999).

**Tabela 1** – Propriedades físico-químicas de sólidos preparados pelo método sol-gel.

Óxido	Precursor inorgânico	Estrutura da parede	Espessura da parede (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	Diâmetro de poro (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
ZrO <sub>2</sub>	ZrCl <sub>4</sub>	ZrO <sub>2</sub> tetragonal	6,5	2,0	5,8	150
TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub>	anatase	5,1	3,0	6,5	205
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NbCl <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>f</sup>	4,0	<1,0	5,0	196
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TaCl <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>f</sup>	4,0	<1,0	3,5	165
WO <sub>3</sub>	WCl <sub>6</sub>	WO <sub>3</sub>	5,0	3,0	6,8	180
SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub>	cassiterita	5,0	3,0	6,8	180
HfO <sub>2</sub>	HfCl <sub>4</sub>	amorfo	5,0	-	7,0	105
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	Amorfo	3,5	-	14,0	300
SiO <sub>2</sub>	SiCl <sub>4</sub>	Amorfo	8,6	-	12,0	810

**Fonte** – Adaptado de YANG et al., 1999.

Filmes de titânia mesoporosa ordenados foram preparados pelo método sol-gel utilizando tetrakispropóxido de titânio como fonte de titânio e o Pluronic P123 como agente formador de poros. Zhao et al. (2004) estudaram o efeito da quantidade de surfactante; tempo e temperatura de envelhecimento; valor de pH e quantidade de aditivo utilizada. A remoção do P123 se deu por extração com solvente seguida de calcinação a 400°C. Dados de difratometria de raios X em baixo ângulo e microscopia eletrônica de transmissão mostraram a formação de mesoporos ordenados. Os sólidos obtidos foram aplicados em reações fotocatalíticas.

Hung et al. (2004) reportaram a síntese de óxido de cério pelo método sol-gel, em que o copolímero tribloco Pluronic F127 foi utilizado como agente formador de mesoporos. Os resultados de difratometria de raios X mostraram a formação da estrutura cúbica da céria. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos suportes calcinados a 450°C foram do tipo IV, tipicamente de materiais mesoporos e histerese do tipo H2, que indica a presença de poros no formato de tinteiro.

Catalisadores contendo óxido de cobre suportados em CeO<sub>2</sub> foram preparados utilizando brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como agente formador

de mesoporos. Os sólidos foram utilizados na reação de oxidação preferencial de CO. Nesses catalisadores, a introdução do precursor de CuO foi realizada durante a síntese do suporte. Por meio de análise de microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que a morfologia do sólido preparado com o surfactante foi mais uniforme quando comparado ao catalisador preparado por rotas convencionais (TADA et al., 2007).

Sarkar et al. (2008) descreveram um procedimento genérico para a síntese de zircônia mesoporosa com alta área superficial específica ( $> 200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) e estreita distribuição de tamanho de mesoporos, utilizando CTAB como agente formador de poros e oxicloreto de zircônio como fonte do metal. Em seus estudos, a introdução dos precursores dos óxidos de tungstênio e molibdênio foi realizada *in situ*, e a remoção do surfactante realizada via extração com etanol.

### **CAPÍTULO 3 – ANÁLISE DO ESTADO DA ARTE E DETERMINAÇÃO DOS OBJETIVOS**

Conforme mostrado na seção de revisão bibliográfica do presente trabalho, diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de reduzir a emissão de óxidos de nitrogênio para a atmosfera. De acordo com o relatório de qualidade do ar do estado de São Paulo apresentado pela CETESB, as emissões de NO e CO em 2010 na região metropolitana de São Paulo foram, respectivamente, da ordem de 84 e 160 mil toneladas.

Dentre as alternativas possíveis para o abatimento dos NO<sub>x</sub>, a utilização de processos catalíticos é a rota com maior potencial, uma vez que é possível alcançar alta eficiência com menores custos. Dentre os agentes redutores do NO, o uso de CO é estratégico, já que é possível remover dois poluentes em uma única etapa de tratamento do efluente gasoso.

A literatura mostra amplamente a atividade dos diferentes catalisadores na redução de NO com CO. Porém, ainda é necessária a realização de estudos avaliando os sólidos quando em presença de vapor de água, oxigênio (O<sub>2</sub>), e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>). Esses compostos são normalmente encontrados em exaustões gasosas provenientes de fontes móveis ou estacionárias e interferem negativamente no desempenho dos catalisadores. De forma a identificar materiais potenciais para serem efetivamente aplicados na reação em estudo.

A utilização dos metais nobres como fase ativa nos catalisadores é bastante estudada para o abatimento de NO<sub>x</sub>. Entretanto devido ao seu alto custo, óxidos de metais de transição, como os de Cu, Fe, Co ou Ni, vêm sendo alvo de diversas pesquisas da atualidade. Esses catalisadores são tradicionalmente preparados pelo método de impregnação do suporte, os quais podem ser zeólitas, ou óxidos metálicos; sendo que os suportes são normalmente de origem comercial ou obtidos via precipitação e método sol-gel. A utilização do método sol-gel permite a introdução da fase ativa durante a síntese do suporte ou ainda por impregnação do sal que compõe a fase ativa.

Estudos iniciais desenvolvidos na UFSCar vêm mostrando que a introdução do precursor do óxido metálico via sol-gel, que elimina etapas na sua preparação, conduz a catalisadores com melhor dispersão das fases ativas, resultando em catalisadores altamente ativos.

Nesse contexto, o objetivo geral do presente trabalho foi o estudo de catalisadores à base de óxidos de Cu, Fe ou Co, para a redução do NO com CO, suportados em TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> na reação de redução de NO com CO. Os sólidos foram preparados pelo método sol-gel com introdução da fase ativa *in situ*. Além disso, catalisadores de mesma composição foram preparados via impregnação.

Os objetivos específicos se relacionaram ao estudo da influência do teor metálico e do suporte sobre a atividade e seletividade dos catalisadores, entendimento das características físico-químicas e texturais dos sólidos, além da avaliação dos catalisadores quando em presença de O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e vapor de água.

## CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Introdução

Este capítulo irá contemplar aspectos da preparação dos suportes e catalisadores pelos métodos convencionais ou pelo método sol-gel *in situ*. Serão também abordados os métodos de caracterização e forma de avaliação dos catalisadores na reação de redução de NO a N<sub>2</sub> com CO e o efeito dos interferentes O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e vapor de água.

Para a obtenção dos catalisadores convencionais, foram utilizados os suportes TiO<sub>2</sub> comercial (TiC), céria (CeP) e zircônia (ZrP), obtidos por meio de precipitação. A introdução das espécies ativas se deu pela impregnação do suporte com uma solução contendo o sal do metal. Já nos catalisadores preparados pelo método sol-gel (TiSG, CeSG e ZrSG), a introdução das espécies ativas aconteceu durante a síntese do suporte pelo método sol-gel – *in situ*.

### 4.2 Reagentes utilizados na preparação dos suportes e catalisadores

- |  |                   |
|--|-------------------|
| • Tetraisopropóxido de titânio (TTIP)                                | Sigma-Aldrich 97% |
| • Tetrapropóxido de zircônio (TPZ)                                   | Sigma-Aldrich 70% |
| • Acetilacetona (ACAC)   | Sigma-Aldrich 99% |
| • Etanol absoluto  | Quemis 99%        |
| • Ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> )                                  | Quemis 65%        |
| • Ácido clorídrico (HCl)   | Quemis 37%        |
| • Nitrato de cério hexa-hidratado                                    | Aldrich           |
| • Hidróxido de amônio (NH <sub>4</sub> OH)                           | Quemis 28-30%     |
| • Nitrato de cobre tri-hidratado                                     | Sigma-Aldrich     |
| • Oxidocloreto de zircônio   | Aldrich           |
| • Nitrato de ferro nona-hidratado                                    | Sigma-Aldrich     |
| • Nitrato de cobalto hexa-hidratado                                  | Sigma-Aldrich     |
| • Pluronic P123 - EO <sub>20</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>20</sub> | BASF              |
| • Tween 80   | Sigma-Aldrich     |
| • Ácido cítrico anidro (AC)  | Sigma-Aldrich     |
| • TiO <sub>2</sub> P25 Aeroxide                                      | Acros Organics    |

Todos os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

### 4.3 Obtenção dos catalisadores à base de óxidos de Cu, Fe ou Co via impregnação de TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub>

#### 4.3.1 Preparação dos suportes

No caso da titânia (TiC) foi utilizada uma amostra comercial do tipo P25 Aerioxide. Os suportes CeO<sub>2</sub> (CeP) e ZrO<sub>2</sub> (ZrP) foram obtidos por precipitação por meio da hidrólise de oxicloreto de zircônio (ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O) ou de nitrato de cério (III) (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O). Uma solução 25% (V/V) do agente precipitante NH<sub>4</sub>OH foi adicionada à solução do sal precursor (concentração nominal, 0,75 mol.L<sup>-1</sup>) a 60°C (+/- 5°C). A suspensão formada foi mantida sob agitação na mesma temperatura durante 4 horas para promover a maturação dos cristais. O pH da solução final foi ajustado com NH<sub>4</sub>OH em 10. O material obtido foi então centrifugado (2500 rpm por 5 minutos) e lavado com solução de hidróxido de amônio (5% V/V). O precipitado resultante foi seco em estufa à temperatura de 110°C por 15 horas e calcinado a 550°C (na presença de ar por 2 horas com velocidade de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup>).

#### 4.3.2 Preparação dos catalisadores

Na preparação dos catalisadores via *impregnação a umidade incipiente*, a massa necessária de [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O], [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O] ou [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O] foi dissolvida usando uma quantidade mínima de água desionizada. A solução foi gotejada sobre uma massa determinada do suporte, a qual foi macerada com a finalidade de se obter uma impregnação homogênea. O sólido foi colocado para secar em estufa a 110°C por 15 horas e, posteriormente, submetido à calcinação para obtenção dos óxidos metálicos.

Os catalisadores suportados em TiC foram calcinados a 550°C por 8 horas, com taxa de aquecimento de 2°C.min<sup>-1</sup>. O teor nominal mássico dos metais sobre os catalisadores foi de 2, 5 e 10% (m/m), os quais foram designados por XM/TiC, onde X se refere ao teor mássico experimental do metal (M) que compõe o óxido sobre o suporte TiC.

Os catalisadores suportados em CeP e ZrP foram submetidos à calcinação nas mesmas condições do suporte (item 4.3.1) e o teor nominal mássico dos metais sobre os catalisadores foi de 5,7, 5,0 e 5,3, respectivamente para Cu, Fe

ou Co. É importante ressaltar que os catalisadores suportados em CeP e ZrP foram preparados com quantidades similares, em mol de cada metal, o que resulta em teores nominais mássicos próximos de 5%.

Os catalisadores foram designados por XM/CeP ou XM/ZrP, em que X se refere ao teor mássico experimental do metal no suporte, M ao metal que compõe o óxido, Ce corresponde à céria, Zr à zircônia, e P designa o suporte como preparado pelo método de precipitação.

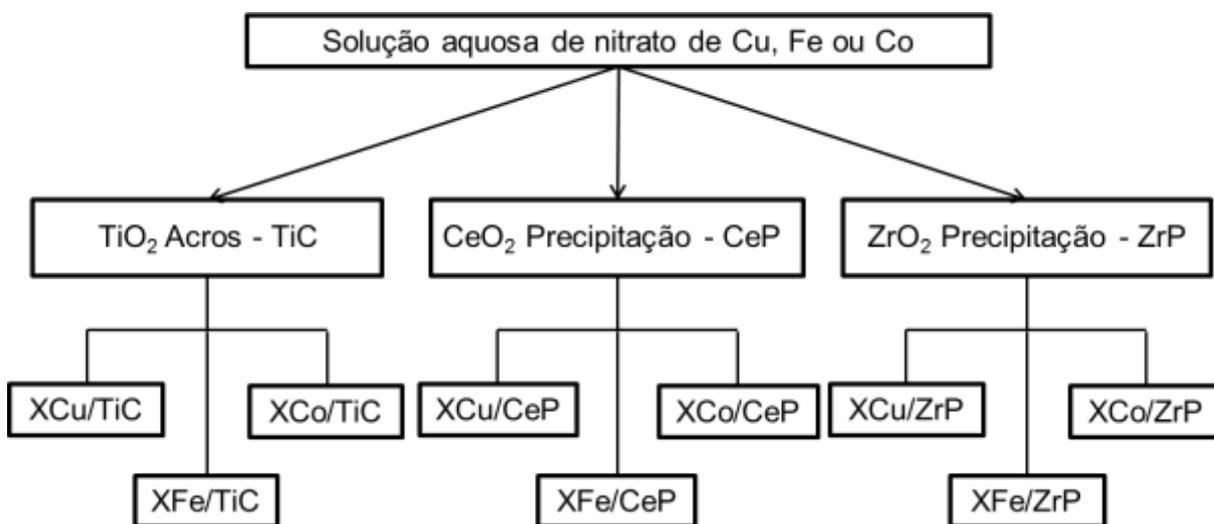
Na Figura 7 é mostrado um esquema dos catalisadores obtidos pelo método de impregnação e no Quadro 4,1 é mostrado a nomenclatura e composição dos catalisadores preparados pelo método de impregnação.

**Quadro 4** – Nomenclatura dos catalisadores obtidos por métodos convencionais.

<b>Nome da Amostra</b>	<b>Composição nominal % (m/m)</b>	<b>Nome da Amostra</b>	<b>Composição nominal % (m/m)</b>
TiC	TiO <sub>2</sub>	CeP	CeO <sub>2</sub>
XCu/TiC	2,0Cu/TiO <sub>2</sub>	XCu/CeP	5,7Cu/CeO <sub>2</sub>
XCu/TiC	5,0Cu/TiO <sub>2</sub>	XFe/CeP	5,0Fe/CeO <sub>2</sub>
XCu/TiC	10,0Cu/TiO <sub>2</sub>	XCo/CeP	5,3Co/CeO <sub>2</sub>
XFe/TiC	2,0Fe/TiO <sub>2</sub>	ZrP	ZrO <sub>2</sub>
XFe/TiC	5,0Fe/TiO <sub>2</sub>	XCu/ZrP	5,7Cu/ZrO <sub>2</sub>
XFe/TiC	10,0Fe/TiO <sub>2</sub>	XFe/ZrP	5,0Fe/ZrO <sub>2</sub>
XCo/TiC	2,0Co/TiO <sub>2</sub>	XCo/ZrP	5,3Co/ZrO <sub>2</sub>
XCo/TiC	5,0Co/TiO <sub>2</sub>	-	-
XCo/TiC	10,0Co/TiO <sub>2</sub>	-	-

Fonte – Acervo pessoal.

**Figura 7** – Catalisadores obtidos pelo método de impregnação.



Fonte – Acervo pessoal.

#### 4.4 Obtenção dos catalisadores à base de óxidos de Cu, Fe ou Co suportados em TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> mesoporosos via método sol-gel *in situ*

##### 4.4.1 Catalisadores suportados em titânia

###### 4.4.1.1 Preparação do suporte

Dez mL de tetraisopropóxido de titânio (TTIP) foi adicionado lentamente em etanol absoluto e mantido sob agitação por 5 minutos (solução A). Em seguida, uma solução contendo 6,46g ácido cítrico (AC), utilizado como agente formador de mesoporos e estabilizante, dissolvido previamente em etanol a 50°C (solução B), foi adicionada à solução A, a qual foi mantida em agitação por 5 min. Em sequência, uma solução C, contendo 5,15g Pluronic P123 - HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>70</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>H dissolvido em etanol, foi acrescentada à mistura das soluções A e B. A adição do Pluronic P123 teve a finalidade de aumentar a formação de mesoporos (ZHAO et al., 2004) e a área superficial específica do sólido formado.

Após 5 min da adição de Pluronic P123, 4 mL de HNO<sub>3</sub> (0,25 mol/L) foi adicionado para induzir a ocorrência das reações de hidrólise e condensação. A composição molar na mistura final era de 1Ti:1AC:55,6Etanol:0,03HNO<sub>3</sub>:6,5H<sub>2</sub>O:0,03P123, a qual foi mantida sob agitação por 30 min. Posteriormente, o sol do catalisador foi colocado para secar em estufa a

60°C, e em seguida submetido à calcinação em ar a 500°C por 2,5 h, com taxa de aquecimento de 2°C/min.

Com a expectativa de se obter áreas superficiais específicas maiores, a temperatura de calcinação para todos os suportes e catalisadores preparados pelo método sol-gel foi de 500°C. É conhecido que o aumento da temperatura de calcinação leva a uma queda significativa da área superficial específica da titânia, da céria e da zircônia (SONG; PRATSINIS, 2000; ZHAO et al., 2000; ZHANG et al., 2005).

A diminuição da temperatura de calcinação de 550 para 500°C não prejudica a formação dos óxidos, uma vez que dados de análises termogravimétricas e térmica diferenciais mostraram a formação dos óxidos de cobre, cobalto ou ferro, em temperaturas menores do que 400°C (vide item 5.2.2).

#### 4.4.1.2 Preparação dos catalisadores

Para a preparação dos catalisadores suportados em TiO<sub>2</sub> via método sol-gel, a massa necessária de [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O], [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O] ou [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O], dissolvida em 10 mL de etanol absoluto, foi adicionada ao sol de titânia (adição *in situ*) (NETO; SARTORATTO; RANGEL, 2007) após a introdução do HNO<sub>3</sub> e período de agitação. Após a incorporação dos sais metálicos, o sistema permaneceu em agitação por mais 0,5 hora, quando foi seco em estufa e submetido à calcinação nas mesmas condições que o suporte puro.

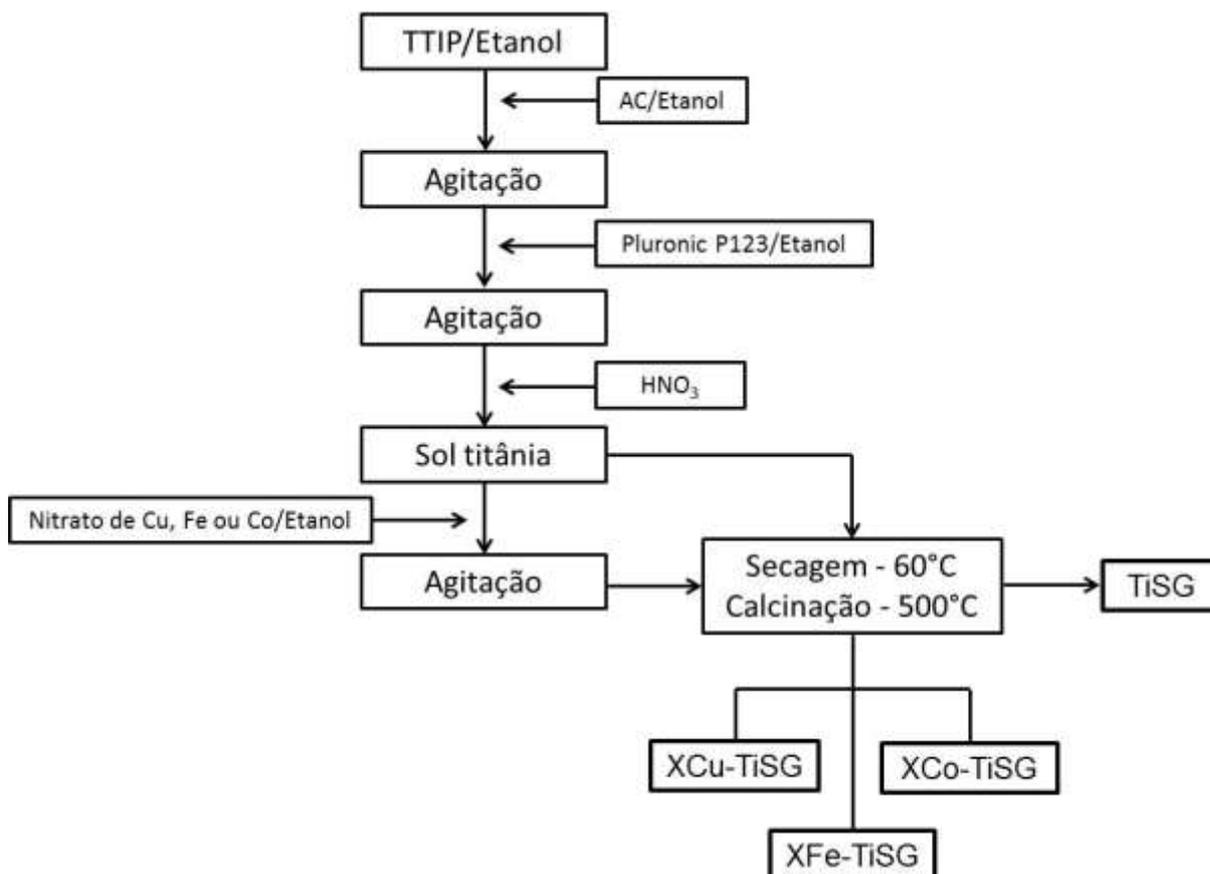
O teor metálico nominal mássico de Cu, Fe ou Co nos catalisadores foi, respectivamente de 5,7, 5,0 e 5,3%, respeitando o mesmo número de mols. Os catalisadores suportados em TiO<sub>2</sub> foram designados por XM-TiSG, em que X se refere ao teor metálico mássico experimental (obtido por FRX), M ao metal que compõe o óxido, Ti à titânia e SG, à preparação pelo método sol-gel *in situ* (Quadro 5).

A Figura 8 ilustra o procedimento de preparação dos catalisadores XM-TiSG e de seu suporte.

**Quadro 5** – Nomenclatura dos catalisadores obtidos pelo método sol-gel.

Nome da Amostra	Composição nominal % (m/m)	Nome da Amostra	Composição nominal % (m/m)
TiSG	TiO <sub>2</sub>	XFe-CeSG	5,0Fe-CeO <sub>2</sub>
XCu-TiSG	5,7Cu-TiO <sub>2</sub>	XCo-CeSG	5,3Co-CeO <sub>2</sub>
XFe-TiSG	5,0Fe-TiO <sub>2</sub>	ZrSG	ZrO <sub>2</sub>
XCo-TiSG	5,3Co-TiO <sub>2</sub>	XCu-ZrSG	5,7Cu-ZrO <sub>2</sub>
CeSG	CeO <sub>2</sub>	XFe-ZrSG	5,0Fe-ZrO <sub>2</sub>
XCu-CeSG	5,7Cu-CeO <sub>2</sub>	XCo-ZrSG	5,3Co-ZrO <sub>2</sub>

Fonte – Acervo pessoal.

**Figura 8** – Esquema da síntese dos catalisadores XM-TiSG.

Fonte – Acervo pessoal.

#### 4.4.2 Catalisadores suportados em céria

##### 4.4.2.1 Preparação do suporte

Quatro gramas de Pluronic P123 foi dissolvido em etanol absoluto. Após total dissolução, 6 mL de uma solução de HCl a 1 mol/L foi adicionada à solução de P123, que permaneceu sob agitação por 5 min (solução A). Em seguida, 5g de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissolvido em etanol foi gotejado sobre a solução A. A composição molar da mistura resultante foi de 1Ce:71,7etanol:27,5HCl:27,5H<sub>2</sub>O:0,06P123 e permaneceu sob agitação por 1 hora (metodologia adaptada de Hung et al. (2004)); a qual foi transferida para secar em estufa a 60°C e submetida à calcinação em ar à 500°C por 2,5 horas (taxa de aquecimento de 2°C.min<sup>-1</sup>).

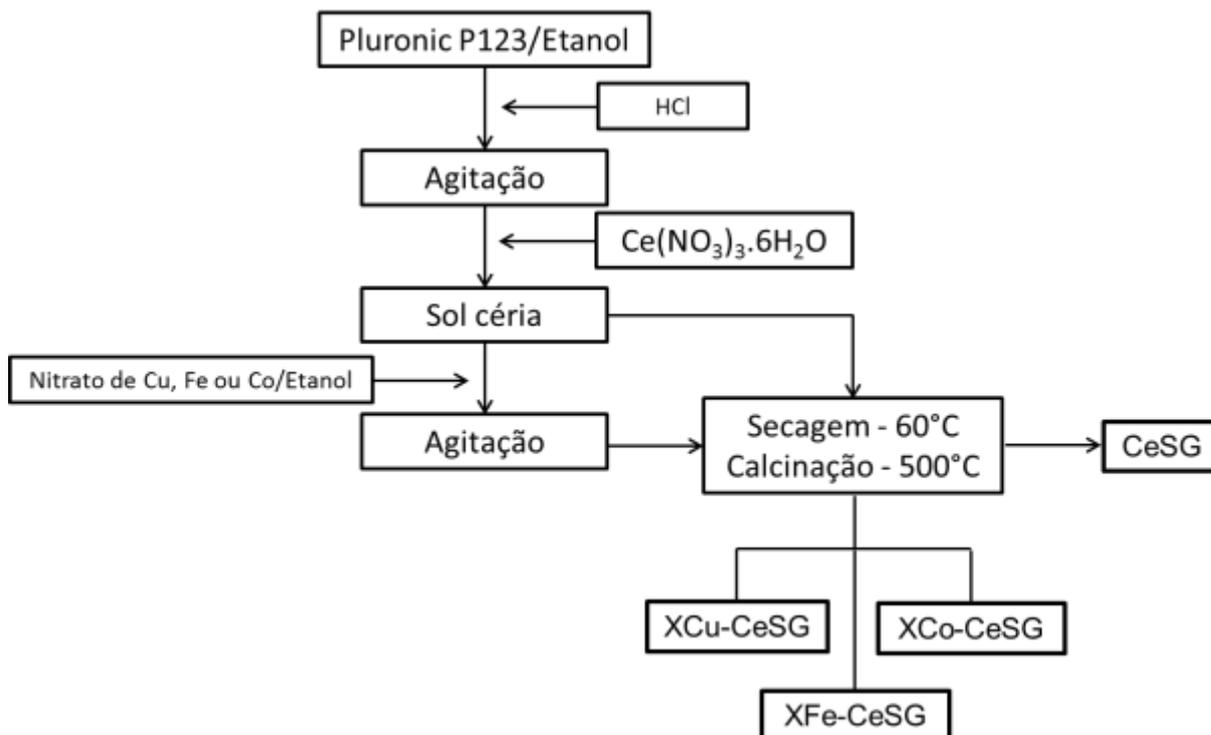
##### 4.4.2.2 Preparação dos catalisadores

Para a preparação dos catalisadores suportados em  $\text{CeO}_2$  via método sol-gel, a massa necessária de  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  ou  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , dissolvida em 10 mL de etanol absoluto, foi adicionada ao sol de céria após 1 hora da introdução da solução contendo o nitrato de cério. Após a incorporação dos sais metálicos, o sistema permaneceu em agitação por 0,5 hora, quando foi colocado para secar a estufa e submetido à calcinação nas mesmas condições que o suporte puro.

O teor metálico nominal mássico de Cu, Fe ou Co nos catalisadores foi, respectivamente de 5,7, 5,0 e 5,3%, respeitando o mesmo número de mols. Os catalisadores suportados em  $\text{CeO}_2$  foram designados por XM-CeSG, em que X se refere ao teor metálico mássico experimental (determinado por FRX), M ao metal que compõe o óxido, Ce à céria e SG, à preparação pelo método sol-gel *in situ*.

A Figura 9 ilustra o procedimento de preparação dos catalisadores XM-CeSG e de seu suporte.

**Figura 9** – Esquema da síntese dos catalisadores XM-CeSG.



**Fonte** – Acervo pessoal.

#### 4.4.3 Catalisadores suportados em zircônia

##### 4.4.3.1 Preparação do suporte

Para a síntese da zircônia, 1,64 mL de acetilacetona (ACAC) foram adicionados a uma solução contendo etanol e 10 mL de tetrapropóxido de zircônio (TPZ), o qual permaneceu sob agitação por 5 min. Em seguida, o surfactante Tween 80 – C<sub>64</sub>H<sub>124</sub>O<sub>26</sub> misturado com etanol foram acrescentados. Após 5 min em agitação, 1,12 mL de água desionizada foram adicionados e o sistema foi mantido sob agitação por 1 hora. A composição molar da mistura resultante foi de 1Zr:2H<sub>2</sub>O:0,5ACAC:31Etanol:1Tween80 (metodologia adaptada de CHEN et al., (2011)), a que foi transferida para estufa a 60°C e submetida a calcinação à 500°C por 2,5 horas (taxa de aquecimento de 2°C/min).

##### 4.4.3.2 Preparação dos catalisadores

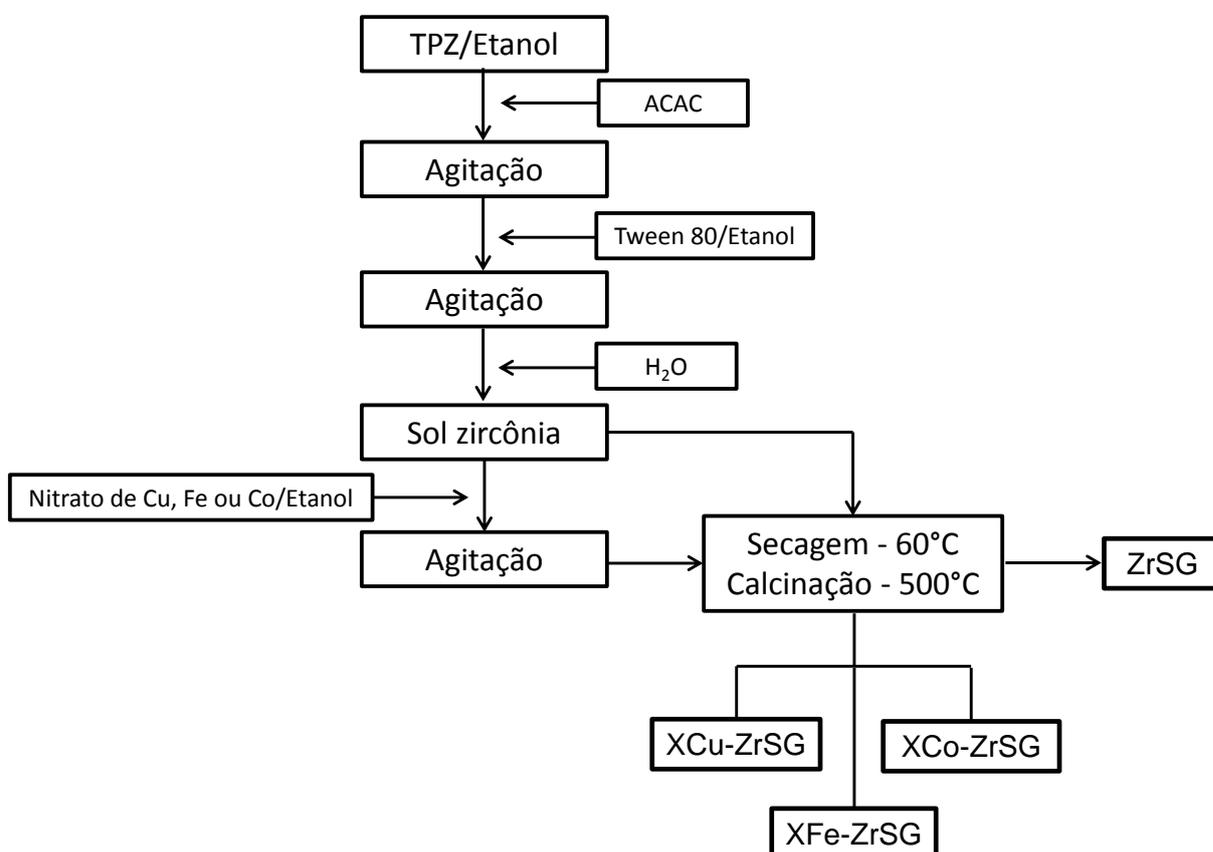
Os catalisadores suportados em zircônia sol-gel foram preparados incorporando a massa necessária de [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O], [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O] ou [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O], dissolvida em 10 mL de etanol absoluto ao sol da zircônia, após 1 hora da introdução do Tween 80. O sistema permaneceu em agitação por 0,5 hora,

quando foi colocado para secar a estufa e submetido à calcinação nas mesmas condições do suporte puro.

O teor metálico nominal mássico de Cu, Fe ou Co nos catalisadores foi, respectivamente de 5,7, 5,0 e 5,3%, respeitando o mesmo número de mols. Os catalisadores suportados em  $ZrO_2$  foram designados por XM-ZrSG, em que X se refere ao teor metálico mássico experimental (determinado por FRX), M ao metal que compõe o óxido, Zr à zircônia e SG, à preparação pelo método sol-gel *in situ*.

A Figura 10 ilustra o procedimento de preparação dos catalisadores XM-ZrSG e de seu suporte.

**Figura 10** – Esquema da síntese dos catalisadores XM-ZrSG.



Fonte – Acervo pessoal.

## 4.5 Caracterização dos suportes e catalisadores

### 4.5.1 Análise Química por Fluorescência de Raios X

Os teores de Cu, Fe ou Co suportados em  $TiO_2$ ,  $CeO_2$  e  $ZrO_2$  foram determinados via *fluorescência de raios X* (FRX), em um Shimadzu modelo RayNY

EDX-720. As análises de FRX foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da.

#### 4.5.1.1 Mapeamento por contraste químico por EDS

Com a finalidade de estudar a dispersão dos metais que compõe a fase ativa (LI et al., 2012) nos catalisadores XCu/CeP, XCo/CeP e dos sólidos preparados pelo método sol-gel *in situ*, imagens de mapeamento por contraste químico por EDS foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura FEI Magellan 400 L, operando com voltagem de aceleração de 15V, instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

#### 4.5.2 Análises termogravimétrica e térmica diferencial

A *análise termogravimétrica* (TG) consiste em avaliar a variação da massa de uma substância durante o aumento programado da temperatura. A *análise térmica diferencial* (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos à mesma programação de controle de temperatura.

Na DTA, durante o aquecimento, as temperaturas da amostra e da referência se mantêm muito próximas, até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência (IMELIK; VÉDRINE, 1994).

Para os catalisadores XCu/TiC, XFe/TiC e XCo/TiC não calcinados, as análises foram realizadas sob fluxo de ar, numa faixa de temperatura de 25 a 1000°C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, utilizando uma balança Thermal Analyst 2100 TA Instruments.

A análise permitiu estabelecer as transformações que ocorrem por efeito do aumento da temperatura nos precursores das fases ativas dos catalisadores durante a etapa de calcinação.

#### 4.5.3 Difractometria de raios X

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica de caracterização utilizada para identificar e caracterizar sólidos cristalinos. Um dos mais importantes usos da DRX é a determinação qualitativa das fases presentes numa amostra. A identificação das fases dos suportes e catalisadores preparados neste estudo foi baseada na comparação dos difratogramas com padrões a partir da coleção JCPDS.

As análises de DRX foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro Rigaku (Multiflex), com tubo de Cu e filtro de Ni, operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0,1542\text{\AA}$ ). A velocidade do goniômetro utilizada foi de  $2^\circ (2\theta).\text{min}^{-1}$ , com variação do ângulo na faixa de  $5$  a  $50^\circ (2\theta)$  para os catalisadores suportados em  $\text{TiO}_2$ , e na faixa de  $5$  a  $70^\circ (2\theta)$  para os demais.

Os diâmetros médios dos domínios cristalinos dos suportes  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ , nos diferentes catalisadores foram calculados utilizando informações contidas nos difratogramas de raios X por meio da equação de Scherrer (Culity, 1978), a que é representada pela equação 45:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (45)$$

Em que:

$$B^2 = B^2_{(\text{amostra})} - B^2_{(\text{padrão})}$$

$D$  = diâmetro médio dos domínios cristalinos (tamanho médio das partículas);

$0,9$  = fator de correção que leva em conta a forma das partículas;

$B$  = valores de largura à meia altura;

$\theta_B$  = ângulo de Bragg;

$$\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$$

Nesses cálculos foi utilizado o silício puro como padrão, sendo que as informações ( $B$  e  $\theta_B$ ) contidas nos difratogramas foram baseadas no pico de maior intensidade, e são referentes à reflexão nos planos (200) para TiSG, (111) para CeP e CeSG e (101) para ZrP e ZrSG.

#### 4.5.4 Medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio

Essa técnica foi utilizada para a determinação da área superficial específica, distribuição do diâmetro e volume dos poros dos suportes e catalisadores

preparados. As medidas foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido ( $-196^{\circ}\text{C}$ ), em um equipamento da Micromeritics (ASAP 2020). Para a eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos a amostra foi acondicionada no porta amostra e tratada sob vácuo à temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$  por 2 horas. Em seguida, a amostra foi transferida para a unidade de adsorção, onde o nitrogênio gasoso, na temperatura do nitrogênio líquido, entra em contato com a amostra a pressões relativas ( $P/P_0$ ) variadas entre 0 e 1, faixa em que fenômeno de adsorção ocorre. A área superficial específica foi determinada pela *equação de BET* (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e a distribuição de diâmetro dos poros determinada a partir da isoterma de dessorção de nitrogênio pelo método *BJH* (BARRET; JOYNER; HALENDA, 1951).

#### 4.5.5 Redução com hidrogênio à temperatura programada

A *redução com hidrogênio à temperatura programada* (RTP- $\text{H}_2$ ) é uma técnica muito útil que fornece informações sobre as espécies redutíveis presentes no catalisador, sua temperatura de redução e seu estado de oxidação (NIEMANTSVERDIET, 2007).

Segundo Delannay (1984), a RTP foi proposta pela primeira vez em 1975 por Robertson, e consiste em submeter um catalisador oxidado a um aumento de temperatura programado, enquanto uma mistura gasosa redutora – normalmente hidrogênio diluído em um gás inerte – passa pela amostra.

No equipamento de RTP- $\text{H}_2$ , o progresso da reação é monitorado por um detector de condutividade térmica e, o progresso da redução verificado pela diminuição na concentração de  $\text{H}_2$  no efluente gasoso (DELANNAY, 1984).

As análises de RTP- $\text{H}_2$  foram realizadas utilizando um equipamento Micromeritics modelo AutoChem 2920. Para isso, 100 mg de amostra foram acondicionados em um reator de quartzo tipo “U”, e aquecidos sob fluxo de nitrogênio ( $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) até  $200^{\circ}\text{C}$  por 0,5 hora (taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Após o pré-tratamento, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e novamente aquecida entre a temperatura ambiente e  $1000^{\circ}\text{C}$  ( $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), sob fluxo de uma mistura de 5% de  $\text{H}_2$  em  $\text{N}_2$  (V/V). O consumo do agente redutor foi acompanhado utilizando-se um detector de condutividade térmica.

#### 4.5.6 Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível

A espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível (ERD-UV<sub>VIS</sub>) é uma técnica espectroscópica baseada na reflexão de luz na região do ultravioleta visível sobre uma amostra na forma de pó. Em um espectro ERD-UV<sub>VIS</sub>, a parte da luz espalhada a partir de um sólido e de uma amostra de referência ideal é medida em função do comprimento de onda. A iluminação da amostra por radiação incidente leva à sua iluminação difusa. A luz incidente é parcialmente absorvida e parcialmente espalhada. A radiação espalhada proveniente da amostra é coletada e detectada (WECKHUYSEN; SCHOONHEYDT, 1999).

As análises ERD-UV<sub>VIS</sub> foram realizadas à temperatura ambiente em um espectrômetro Varian Cary 5G, com porta amostra de teflon e janela de quartzo, utilizando como material de referência um padrão de óxido de bário.

As reflexões resultantes foram tratadas com a *função de Kubelka-Munk* [F(R)], representada pela equação 46 que converte os dados de refletância em absorbância. As análises foram conduzidas na região espectral compreendida entre 200 e 800 nm.

$$F(R) = 100(1-R)^2 / 2R \quad (46)$$

Em que R é a razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a intensidade de radiação refletida pela referência, obtida diretamente do espectrômetro.

Os valores de *band gap* dos suportes foram determinados fazendo uma extrapolação de uma reta ajustada ao eixo das abcissas no gráfico de [F(R)xhv]<sup>2</sup> por hv (WEBER, 1995). Como anteriormente mencionado, F(R) é a função de Kubelka-Munk e hv a energia do fóton incidente.

#### 4.6. Avaliação dos Catalisadores

O desempenho dos catalisadores foi avaliado na redução de NO a N<sub>2</sub>, utilizando CO como agente redutor. Nos ensaios foi utilizado um reator tubular de leito fixo contendo 100 mg de catalisador misturados a 100 mg de quartzo moído. O reator foi alimentado com fluxo gasoso contínuo (50 mL.min<sup>-1</sup>), contendo 0,5% NO e 0,5% CO com balanço em He (V/V), a uma velocidade espacial, considerando o fluxo gasoso total (GHSV) igual a 75.000h<sup>-1</sup>. A temperatura da reação variou entre

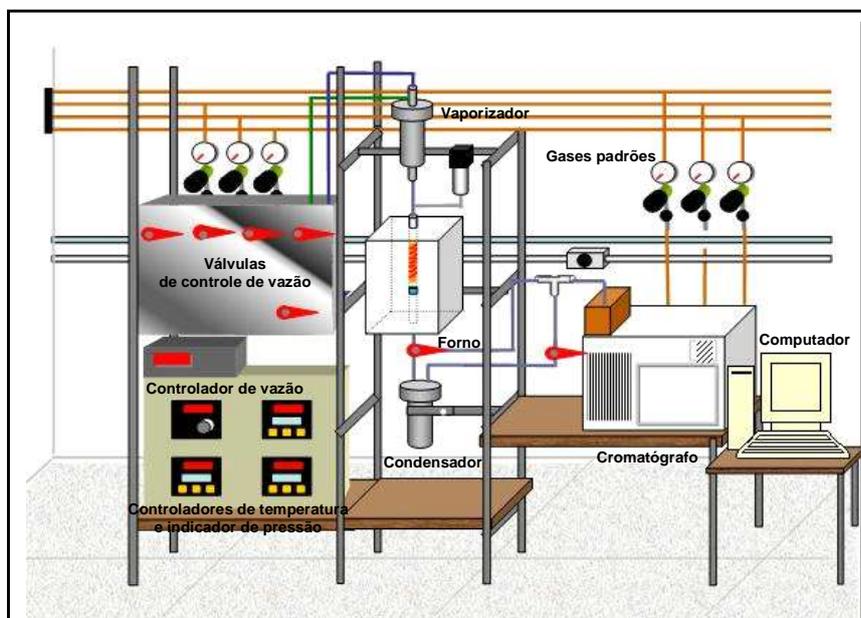
150 e 500°C para os catalisadores suportados em titânia, e entre 100 e 500°C para os catalisadores suportados em  $\text{CeO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$ .

Na reação em estudo também se avaliou o efeito da adição de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  ou vapor de água sobre o desempenho dos catalisadores 9,5Cu/TiC, 8,4Fe/TiC, 5,9Fe-TiSG, 5,5Cu-ZrSG, 6,3Fe-ZrSG, 6,5Cu/CeP e 5,9Fe-CeSG. Para cada ensaio foi adicionado ao fluxo gasoso 34 ppm de  $\text{SO}_2$  (concentração típica encontrada na exaustão de plantas de FCC (EVANS; QUINN, 1993)), 0,12% (V/V) de  $\text{O}_2$  ou 10% (V/V) de vapor de água que eram arrastados ao reator pela mistura gasosa de alimentação. A temperatura da reação foi mantida fixa em 500°C para os testes nessas condições.

Os produtos da reação foram analisados em linha em um cromatógrafo a gás Shimadzu (GC-17A) equipado com *detector de condutividade térmica* (TCD).  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  foram separados usando duas colunas empacotadas e conectadas em série – uma porapak N e a outra, peneira molecular 13X.

A linha de ensaios catalíticos (Figura 11) está instalada no Laboratório de Reações Especiais do DEQ/UFSCar.

**Figura 11** – Representação da unidade de testes catalíticos.



Fonte – Acervo Pessoal.

#### 4.6.1 Determinação da atividade catalítica

A conversão de óxido nítrico a nitrogênio ( $\chi_{NO \text{ a } N_2}$ ) e de monóxido de carbono ( $\chi_{CO \text{ a } CO_2}$ ) foi calculada a partir das equações 47 e 48.

$$\chi_{NO \text{ a } N_2} = \frac{2[N_2]_f}{[NO]_i} \cdot 100 \quad (47)$$

$$\chi_{CO \text{ a } CO_2} = \frac{[CO]_i - [CO]_f}{[CO]_i} \cdot 100 \quad (48)$$

Em que  $[NO]_i$  e  $[CO]_i$  são as concentrações iniciais de óxido nítrico e monóxido de carbono, e  $[N_2]_f$  e  $[CO]_f$  as concentrações de nitrogênio e monóxido de carbono medidas na saída do reator.

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados de caracterização dos suportes e catalisadores, bem como de seu desempenho na reação de redução de NO com CO.

### 5.2 Caracterização dos suportes e catalisadores

#### 5.2.1 Análise química elementar obtida por fluorescência de raios X

A Tabela 2 mostra os resultados de análise química de cobre, ferro e cobalto obtidos para os catalisadores suportados em titânia comercial (TiC), determinados pela técnica fluorescência de raios X (FRX).

Os resultados mostram que os teores determinados experimentalmente foram próximos aos teores nominais. Entretanto, as diferenças observadas se justificam pelo erro intrínseco da determinação, hidratação dos sais e perdas durante a etapa de impregnação do suporte e posterior secagem.

**Tabela 2** – Resultados de análise química por FRX – XM/TiC.

<b>Catalisador</b>	<b>Teor nominal (%m/m)</b>	<b>Teor exp. (%m/m)</b>	<b>Teor nominal (mmol/g)</b>	<b>Teor exp. (mmol/g)</b>
XCu/TiC	2,0	2,0	0,31	0,31
XCu/TiC	5,0	4,9	0,80	0,78
XCu/TiC	10,0	9,5	1,57	1,49
XFe/TiC	2,0	2,3	0,36	0,41
XFe/TiC	5,0	5,5	0,90	0,99
XFe/TiC	10,0	8,4	1,80	1,51
XCo/TiC	2,0	2,2	0,34	0,37
XCo/TiC	5,0	5,5	0,85	0,94
XCo/TiC	10,0	8,4	1,70	1,43

**Fonte** – Acervo Pessoal.

A Tabela 3 mostra os resultados de análise química por FRX de cobre, ferro e cobalto para os catalisadores suportados XM/CeP e XM/ZrP, enquanto que a

Tabela 4 apresenta os resultados dos mesmos metais nos catalisadores XM-TiSG, XM-CeSG e XM-ZrSG.

**Tabela 3** – Resultados de análise química por FRX – XM/CeP e XM/ZrP.

<b>Catalisador</b>	<b>Teor nominal (%m/m)</b>	<b>Teor exp. (%m/m)</b>	<b>Teor nominal (mmol/g)</b>	<b>Teor exp. (mmol/g)</b>
XCu/CeP	5,7	6,5	0,90	1,02
XFe/CeP	5,0	5,6	0,90	1,01
XCo/CeP	5,3	5,2	0,90	0,88
XCu/ZrP	5,3	4,7	0,90	0,74
XFe/ZrP	5,0	4,5	0,90	0,80
XCo/ZrP	5,3	4,6	0,90	0,79

Fonte – Acervo Pessoal.

**Tabela 4** – Resultados de análise química por FRX – XM-TiSG, XM-CeSG e XM-ZrSG.

<b>Catalisador</b>	<b>Teor nominal (%m/m)</b>	<b>Teor exp. (%m/m)</b>	<b>Teor nominal (mmol/g)</b>	<b>Teor exp. (mmol/g)</b>
XCu-TiSG	5,7	5,9	0,90	0,94
XFe-TiSG	5,0	5,8	0,90	1,03
XCo-TiSG	5,3	6,4	0,90	1,09
XCu-CeSG	5,7	4,5	0,90	0,70
XFe-CeSG	5,0	5,9	0,90	1,06
XCo-CeSG	5,3	5,2	0,90	0,88
XCu-ZrSG	5,7	5,5	0,90	0,87
XFe-ZrSG	5,0	6,3	0,90	1,13
XCo-ZrSG	5,3	6,0	0,90	1,02

Fonte – Acervo Pessoal.

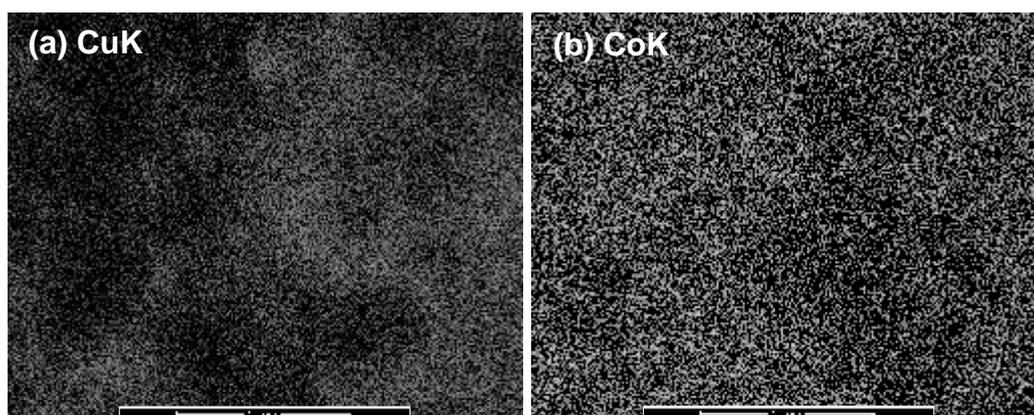
Os resultados de FRX (Tabelas 3 e 4) mostram que, em geral, os teores metálicos foram próximos aos nominais. Como já comentado, a diferença entre os teores nominais e experimentais ocorre devido a erros intrínsecos da determinação, à hidratação dos sais e a perdas durante a etapa de impregnação do suporte e secagem.

### 5.2.1.1 Mapeamento por contraste químico por EDS

Com a expectativa de entender como as partículas dos metais que compõe os óxidos metálicos estão distribuídas nos catalisadores, imagens de mapeamento por contraste químico foram adquiridas em um microscópio eletrônico de varredura FEI Magellan.

Nos catalisadores 6,5Cu/CeP e 5,2Co/CeP (Figura 12), preparados pelo método de impregnação, é possível observar que há partículas de Cu ou Co distribuídas em toda a superfície da céria, mostrando que esse método levou à formação de catalisadores com espécies metálicas bem dispersas sobre o suporte, o que pode ser explicado pelo baixo teor dos metais nas amostras.

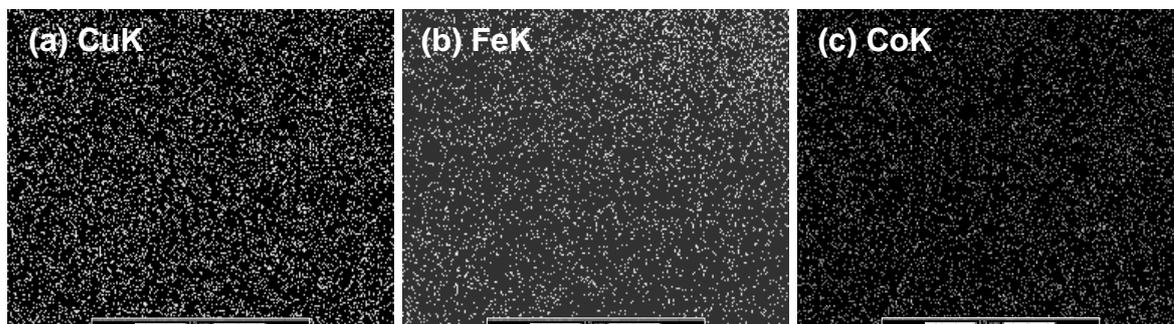
**Figura 12** – Mapeamento por contraste químico por EDS: (a) 6,5Cu/CeP; (b) 5,2Co/CeP – pontos claros representam o metal considerado.



Fonte – Acervo pessoal.

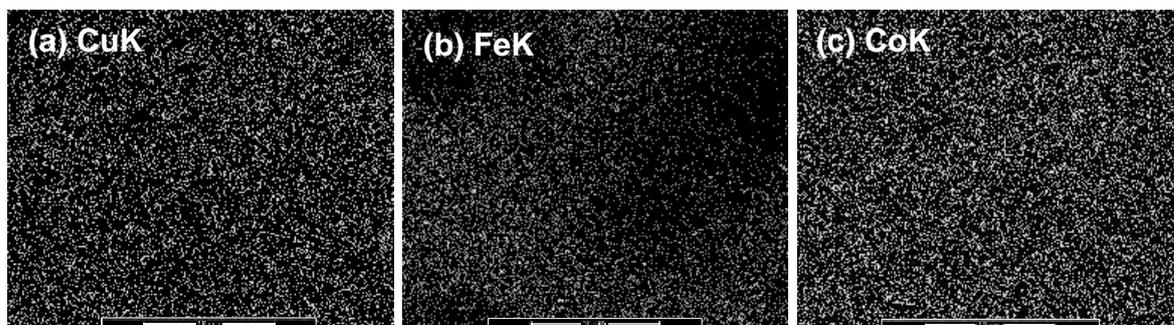
Para os catalisadores preparados pelo método sol-gel (Figuras 13 a 15), observa-se um comportamento semelhante. Entretanto, as imagens mostram que, em geral, a intensidade do contraste causado pela presença de Cu, Fe ou Co é menor que nos sólidos preparados por impregnação. Esse resultado sugere que o método de preparação interferiu na distribuição das fases ativas nos suportes que se localizavam predominantemente na superfície quando preparados pelo método de impregnação.

**Figura 13** – Mapeamento por contraste químico por EDS: (a) 5,9Cu-TiSG; (b) 5,8Fe-TiSG; (c) 6,4Co-TiSG – pontos claros representam o metal considerado.



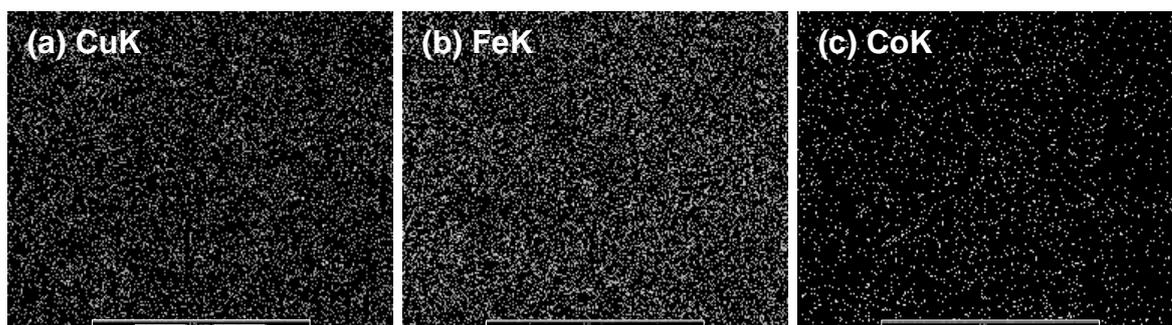
Fonte – Acervo pessoal.

**Figura 14** – Mapeamento por contraste químico por EDS: (a) 4,5Cu-CeSG; (b) 5,9-CeSG; (c) 5,2Co-CeSG – pontos claros representam o metal considerado.



Fonte – Acervo pessoal.

**Figura 15** – Mapeamento por contraste químico por EDS: (a) 5,5Cu-ZrSG; (b) 6,3Fe-ZrSG; (c) 6,0Co-ZrSG – pontos claros representam o metal considerado.



Fonte – Acervo pessoal.

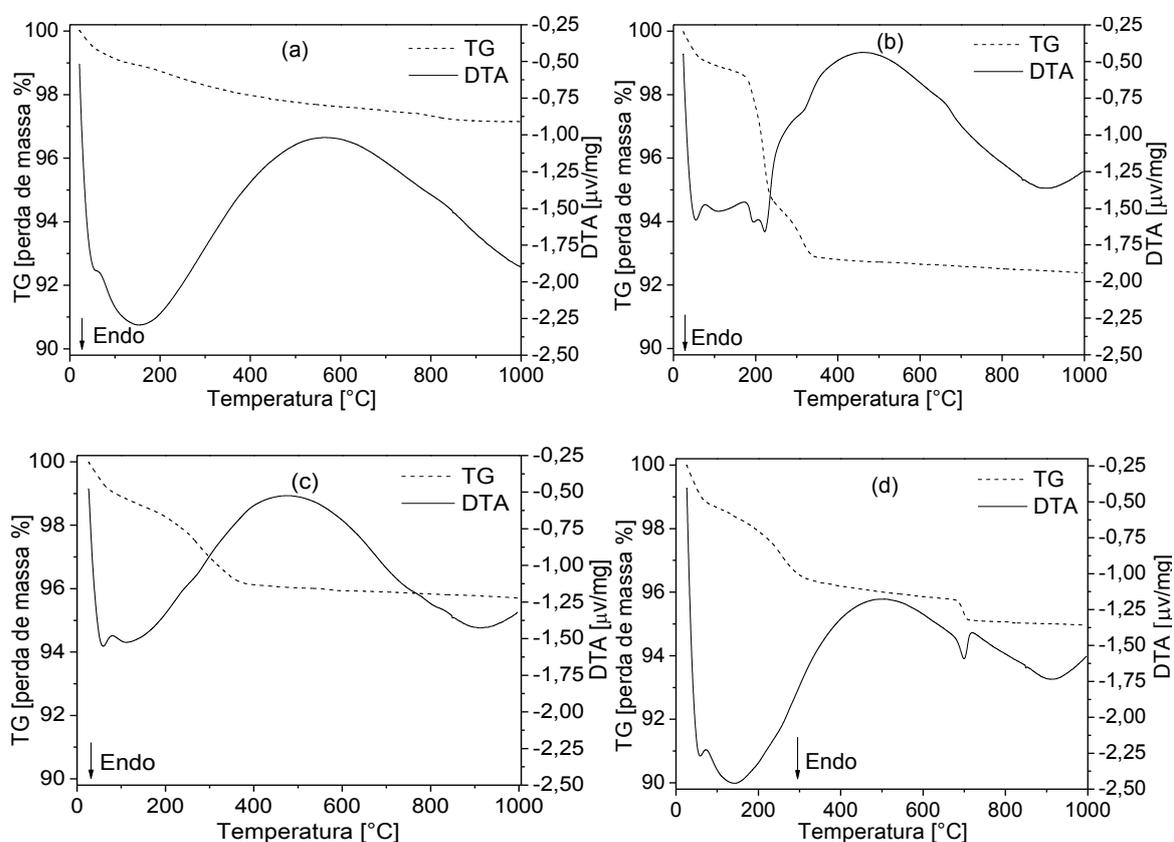
### 5.2.2 Análises termogravimétrica e térmica diferencial

Na Figura 16 são mostrados os resultados das análises *termogravimétricas* (TG) da titânia comercial utilizada como suporte e dos catalisadores 9,5Cu/TiC, 8,4Fe/TiC e 8,4Co/TiC sem calcinar, quando aquecidos de

25 a 1000°C. Observa-se nos diferentes termogramas que o suporte e os catalisadores apresentam valores de perda de massa entre 2 e 7%.

A análise de DTA para a titânia (Figura 16a) mostra um pico de absorção de calor de baixa intensidade entre 100 e 150°C, que é causado pela dessorção de água adsorvida fisicamente. Um pico exotérmico a temperaturas acima de 400°C é também observado e, segundo Xiaoyuan et al. (2004), ocorre devido à transformação gradual da fase anatase para o rutilo.

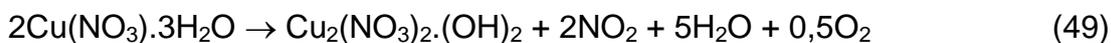
**Figura 16** – Curvas de TG e DTA: (a) TiC; (b) 9,5Cu/TiC; (c) 8,4Fe/TiC; (d) 8,4Co/TiC.



**Fonte** – Acervo pessoal.

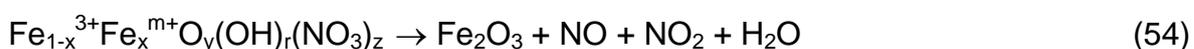
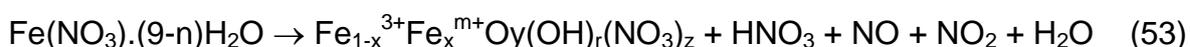
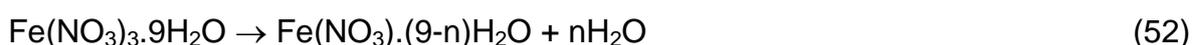
Como se observa na Figura 16b para o precursor do catalisador 9,5Cu/TiC, houve eventos de perda de massa entre 25 e 335°C, sendo que para cada um deles houve um evento endotérmico. De acordo com Shaheen (2002), o primeiro evento endotérmico com temperatura de máximo próxima aos 100°C é atribuído à remoção de água adsorvida fisicamente. O segundo se refere à decomposição parcial do nitrato de cobre (equações 49 e 50) e o terceiro é atribuído

à completa decomposição do nitrato de cobre a CuO (equação 51). O evento exotérmico acima de 335°C se relaciona à mudança de fase da anatase para rutila, como foi acima comentado.



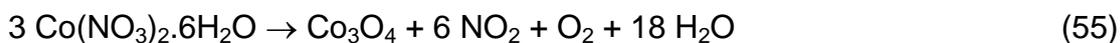
A curva TG para o precursor do catalisador 8,4Fe/TiC (Figura 16c) apresentou eventos de perda de massa entre 25 e 370°C. Coerentemente, a curva resultante da análise DTA apresenta picos endotérmicos com mínimo em 62°C em torno de 130°C e um ombro em torno de 270°C. O primeiro evento endotérmico pode ser atribuído à dessorção de água com fraca interação com o suporte e com o nitrato de ferro hidratado. Já o segundo e o terceiro eventos endotérmicos são referentes à decomposição de nitrato de ferro intermediário a óxido de ferro amorfo ou de baixa cristalinidade, e à subsequente transformação do óxido de ferro, ora formado a óxido de ferro cristalino (EL-SHEIKH; HARRAZ; ABDEL-HALIN, 2009).

As reações de decomposição de nitrato de ferro são representadas pelas equações 52, 53 e 54.



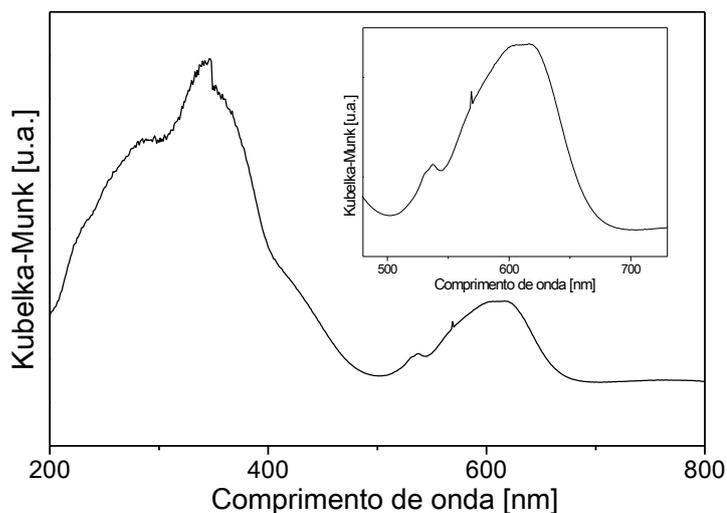
A curva TG do precursor do catalisador 8,4Co/TiC apresentou eventos de perda de massa entre 25 e 340°C, aproximadamente. A curva de DTA mostra três eventos de absorção de calor nesse intervalo de temperatura. O primeiro, por volta de 60°C, é relacionado à perda de água adsorvida no nitrato de cobalto e no suporte, o segundo se refere à decomposição dos íons nitrato e formação de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (GIRARDON et al., 2005). O evento exotérmico se relaciona ao suporte TiC.

A decomposição do nitrato de cobalto leva à formação de NO<sub>2</sub>, água e oxigênio, e é representada pela equação 55:



Como pode se verificar na Figura 16d, um evento endotérmico ocorre entre 680 e 710°C, o qual, segundo Esposito et al. (2007), corresponde à decomposição do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Para identificar qual espécie se forma nesse processo, o precursor do catalisador 8,4Co/TiC foi calcinado a 700°C, com taxa de aquecimento de 2°C.min<sup>-1</sup>, durante 8 horas na presença de ar e posteriormente submetido às análises de DRX e ERD-UV<sub>VIS</sub>. O difratograma de raios X do sólido calcinado apresentou picos de difração característicos apenas do suporte TiC (não mostrado) e, assim sendo, o espectro de ERD-UV<sub>VIS</sub> (Figura 17) foi então utilizado para se tentar identificar a fase presente na superfície da titânia.

**Figura 17** – Espectro ERD-UV<sub>VIS</sub> do catalisador 8,4Co/TiC calcinado a 700°C.



**Fonte** – Acervo pessoal.

O espectro obtido apresenta absorção da radiação entre 200 e 800 nm. Considerando que a titânia absorve a radiação UV entre 200 e 340 nm, as bandas em 340, 430, 530, 570 e 630 foram então relacionadas às absorções para o óxido de cobalto. Segundo Esposito et al. (2007), a banda em 340 nm é relacionada à transferência de carga entre átomos de oxigênio e cátions Co<sup>2+</sup> na forma O<sup>2-</sup>→Co<sup>2+</sup>.

A banda em 430 nm acontece, segundo Janas et al. (2009), devido à presença de  $\text{Co}^{2+}$  em simetria octaédrica. Já as absorções em 530, 570 e 630 são consideradas como o tripleto de absorção, tipicamente observado quando há presença de íons  $\text{Co}^{2+}$  em simetria tetraédrica (ESPOSITO et al., 2007). A partir dessas observações é possível concluir que o evento endotérmico observado em 700°C para o precursor do catalisador 7,7Co/TiC ocorre devido à decomposição do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}$  (equação 56).



### 5.2.3 Difractometria de raios X

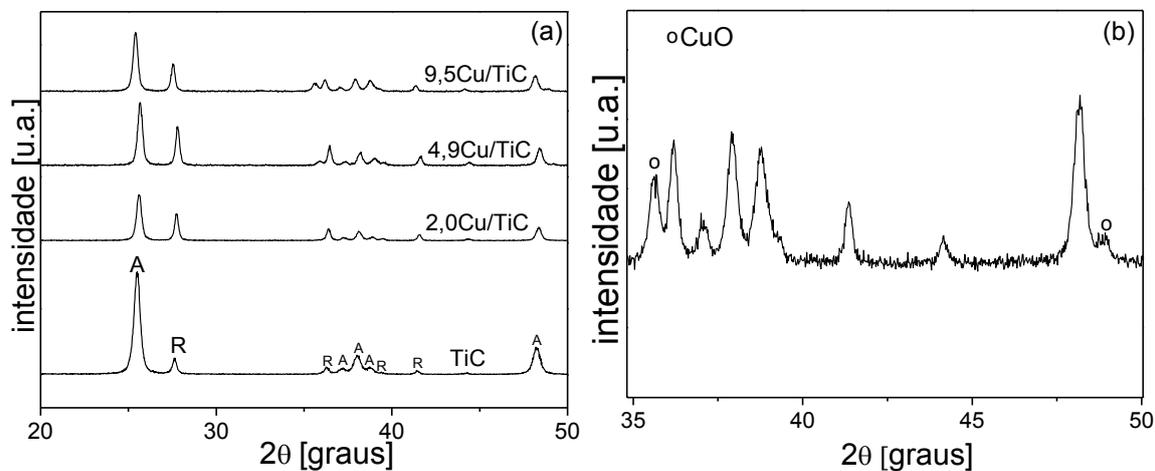
#### 5.2.3.1 Catalisadores XM/TiC e XM-TiSG

Nas Figuras 18, 19 e 20 são mostrados, respectivamente, os difratogramas de raios X entre 20 e 50° (2θ) dos catalisadores à base de óxidos de ferro, cobre e cobalto, quando suportados por impregnação em TiC e, na Figura 21, entre 20 e 70° (2θ), os difratogramas desses óxidos quando suportados em titânia pelo método sol-gel *in situ*.

Como se verifica de quaisquer das Figuras 18 a 20, a titânia comercial contém as fases cristalinas anatase e rutilo. Os picos em 2θ iguais a 25,5°; 37,3°; 38,0°; 38,8° e 48,2° ocorrem devido à difração nos planos cristalinos (101), (103), (004), (112), e (200) para anatase, e os picos em 2θ iguais a 27,5°; 36,3°; 39,3° e 41,4°; e 44,4° são atribuídos à difração nos planos (110), (101), (200) e (111) para rutilo [JCPDS 78-2485; 84-1286].

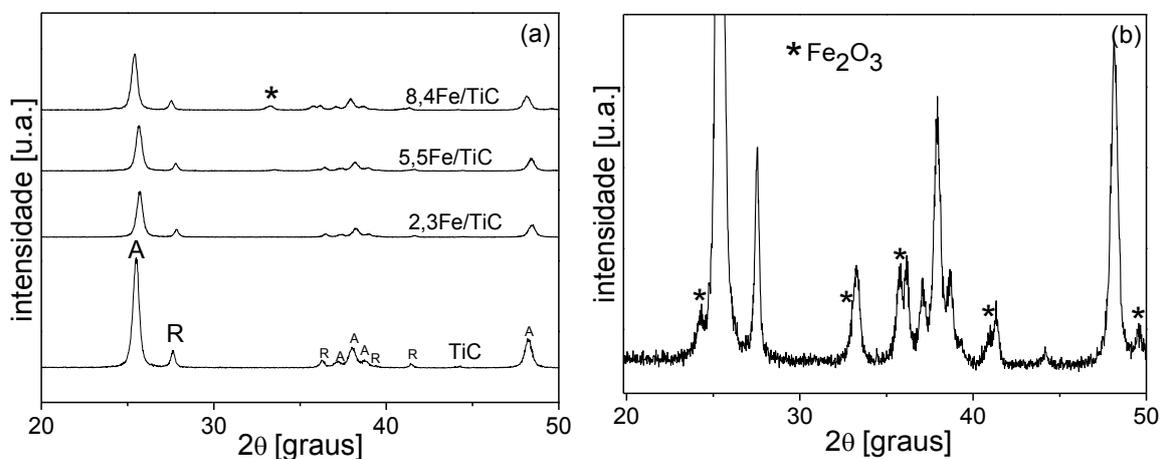
Já a titânia obtida via síntese sol-gel apresentou predominantemente a formação da fase cristalina anatase (Figura 21), com padrão de reflexões característico de sua estrutura tetragonal, apresentando picos de difração em 2θ em 25,4°; 37,9°; 48,3°; 53,9°, 55,1°, 62,8° e 69,1° referentes à difração nos planos cristalinos (101), (103), (200), (202), (105), (213) e (204) [JCPDS 78-2485] e um pico de pouca intensidade em 27,2° relacionada à difração no plano cristalino da fase rutilo (110) [JCPDS 84-1286]. Entretanto ao se comparar os picos de difração 25,4 e 27,2° nas amostras TiC e TiSG, verifica-se que o pico relacionado a fase rutilo, na amostra preparada pelo método sol-gel é pouco intenso, o que sugere que a concentração de rutilo nessa amostra é baixa.

**Figura 18** – (a) Difratoograma de raios X dos catalisadores XCu/TiC: A indica a fase anatase e R rutilo; (b) ampliação do difratograma do catalisador 9,5Cu/TiC para evidenciar picos referentes ao CuO.



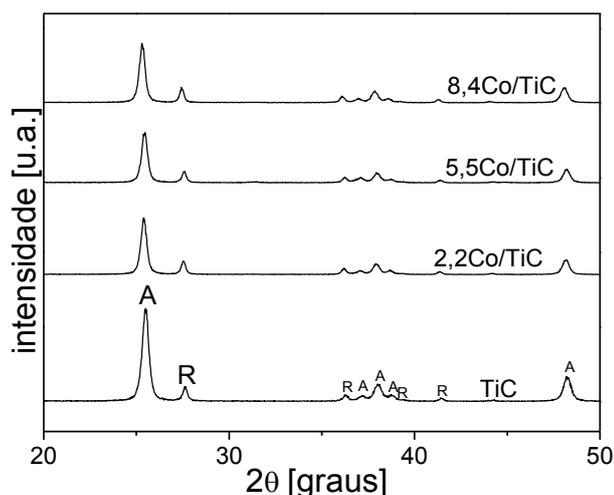
Fonte – Acervo Pessoal.

**Figura 19** – (a) Difratoograma de raios X dos catalisadores XFe/TiC: A indica a fase anatase e R rutilo; (b) ampliação do difratograma do catalisador 8,4Fe/TiC para evidenciar picos referentes ao  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



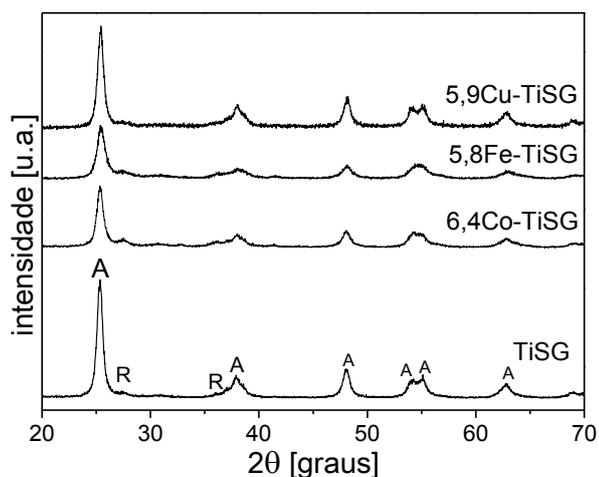
Fonte – Acervo Pessoal.

**Figura 20** – Difratoograma de raios X dos catalisadores XCo/TiC: A indica a fase anatase e R rutilo.



Fonte – Acervo Pessoal.

**Figura 21** – Difratoograma de raios X dos catalisadores XM-TiSG: A indica a fase anatase e R rutilo.



Fonte – Acervo Pessoal.

Tem sido reportado que quando titânia é preparada pelo método sol-gel, a concentração e estabilização de suas diferentes fases: brookita, rutilo e anatase dependem do tipo de catalisador de hidrólise empregado. Quando ácidos são utilizados nessa função a fase anatase é estabilizada (BOKHIMI et al., 1997). Entretanto, a fase obtida para titânia também depende da temperatura de calcinação. Song e Pratisinis (2000), ao sintetizarem diferentes titânias pelo método sol-gel, mostraram a formação da fase rutilo quando o gel do catalisador era

calcinado a temperaturas iguais ou superiores a 600°C, resultando em 800°C somente a fase rutilo.

O catalisador 9,5Cu/TiC (Figura 18a) apresentou picos de difração referentes à estrutura monoclinica da tenorita (CuO) em  $2\theta$  igual a 35,6° e 48,9°, atribuídos à ocorrência de difração nos planos cristalinos (111) e (-202) [JCPDS 80-1917]. Esse comportamento sugere que as partículas de óxido de cobre estejam finamente dispersas sobre os catalisadores contendo 2,0 ou 4,9% m/m de Cu ou sejam amorfas à difração de raios X.

Para os catalisadores XCu/TiC, foi também verificado um aumento dos picos de difração relacionados à fase cristalina rutilo da titânia. Francisco e Mastelaro (2002) verificaram que a utilização de cobre como dopante da titânia anatase acelera a transição de fase entre anatase e rutilo, auxiliando também no processo de sinterização das partículas.

No catalisador 5,9Cu-TiSG (Figura 21) foi observada somente difração relacionada à titânia. Resultados semelhantes foram reportados por Kim e Ihm (2007), que prepararam, por impregnação, catalisadores CuO/TiO<sub>2</sub>-P25 com teores de Cu de 1, 5, 7, 10, 15, 20 e 25% m/m. Picos de difração característicos ao CuO foram encontrados somente nas amostras com teor de Cu maior ou igual a 7% m/m.

Guerrero et al. (2009), ao preparar catalisadores Cu/TiO<sub>2</sub> também por impregnação, com diferentes teores de metal, observaram picos de difração característicos do CuO apenas quando o teor de Cu era de 10% (m/m), o que indica que em baixos teores a fase de óxido de cobre se encontra bem dispersa sobre a superfície do catalisador.

O catalisador 8,4Fe/TiC (Figura 19b) apresenta picos de difração relativos à hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) correspondentes aos planos cristalográficos (012), (104), (110), (113) e (024) em  $2\theta$  igual a 24,2°; 33,3°; 35,8°; 40,8° e 49,5° [JCPDS 72-0469]. A amostra contendo 5% em massa de tal metal apresentou apenas um pico em 33,3°, e a amostra com teor de 2 % não apresentou pico algum. A ausência de picos nessa última amostra está relacionada ao baixo teor do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no catalisador. O catalisador 5,8Fe-TiSG (Figura 21) apresentou somente picos de difração característicos à titânia.

Sreekanth e Smirniotis (2008) prepararam por impregnação catalisadores à base de Cu, Fe, Ni, Cr e Mn, suportados em anatase comercial com

teor nominal metálico mássico de 10% e calcinação a 500°C. Foi observada difração referente ao óxido metálico somente para o CuO.

As amostras à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , quando suportadas em TiC ou TiSG, não apresentaram picos de difração observáveis referentes ao seu óxido.. Yung, Holmgreen e Oskan (2007), ao preparar, por impregnação ou via sol-gel *in situ*, catalisadores contendo 10% m/m de Co suportados em  $\text{TiO}_2$  não constataram a presença de óxidos de cobalto, fato que foi atribuído à boa dispersão das partículas sobre o suporte.

A Tabela 5 traz os valores de diâmetros médios dos domínios cristalinos da TiSG, calculados pela equação de Scherrer, nos catalisadores estudados. No catalisador 5,9Cu-TiSG, houve pouca diferença entre o tamanho de partícula da TiSG pura. Entretanto, no caso dos catalisadores contendo Co e Fe, o tamanho das partículas era menor. Para explicar tal comportamento, estudos adicionais devem ser realizados.

**Tabela 5** – Tamanho médio de partículas: catalisadores XM-TiSG.

Catalisador	Tamanho da partícula (nm)
TiSG	13,5
5,9Cu-TiSG	14,0
5,8Fe-TiSG	9,5
6,4Co-TiSG	11,6

Fonte – Acervo Pessoal.

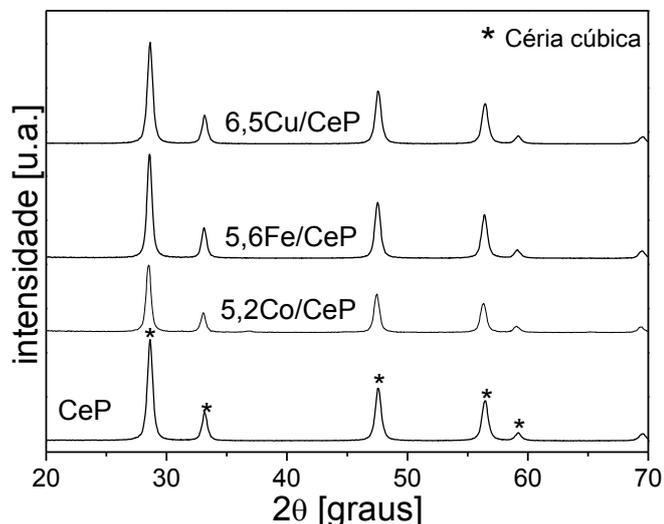
#### 5.2.3.2 Catalisadores XM/CeP e XM-CeSG

Na Figura 22 são mostrados os difratogramas de raios X dos catalisadores à base de óxido de cobre, ferro ou cobalto suportados em céria CeP e na Figura 23 os difratogramas das amostras de mesma composição, sintetizadas pelo método sol-gel *in situ*.

As cérias preparadas tanto pelo método de precipitação como pelo método sol-gel apresentaram picos de difração em  $2\theta$  iguais a 28,5°; 33,1°; 47,5°; 56,3°; 59,1° e 69,4° referentes à difração nos respectivos planos cristalinos (111), (200), (220), (311), (222) e (400), para a estrutura cúbica da céria [JCPDS 75-0151]. O catalisador 5,2Co-CeSG apresentou picos de difração de pouca intensidade característicos ao óxido de cobre e de cobalto [JCPDS 731701] (Figura 23b). Para

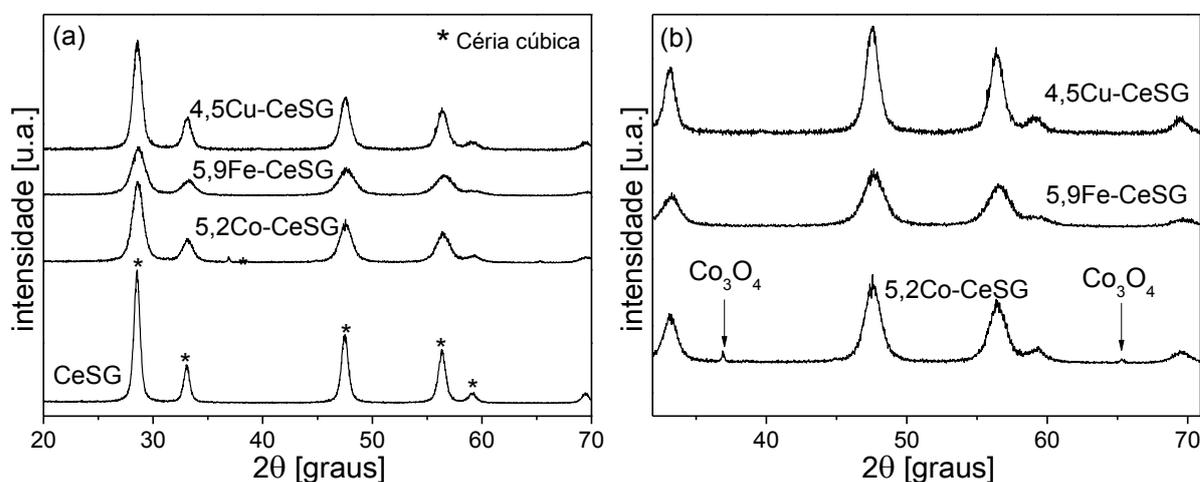
os catalisadores 4,5Cu-CeSG e 5,9Fe-CeSG e aqueles suportados em CP, não se constatou a presença de picos de difração referentes aos óxidos metálicos.

**Figura 22** – Difratoograma de raios X dos catalisadores XM/CeP.



Fonte – Acervo Pessoal.

**Figura 23** – (a) Difratoograma de raios X dos catalisadores XM-CeSG; (b) ampliação para evidenciar picos referentes aos óxidos metálicos.



Fonte – Acervo Pessoal.

A ausência de picos de difração ou mesmo sua presença com baixa intensidade, relacionadas aos óxidos metálicos foi atribuída à sua alta dispersão sobre a céria, que foi alcançada independente do tipo de método de síntese empregado, ou ainda a presença de óxidos metálicos amorfos à difração de raios X. Diversos estudos mostram a boa dispersão desses óxidos metálicos sobre a céria.

Liu et al. (2008) prepararam catalisadores Co/CeO<sub>2</sub> pelo método de impregnação à umidade incipiente. Quando o teor de Co era baixo (< 10% m/m), nenhum pico relacionado à presença de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou CoO foram observados. Tal comportamento foi atribuído à formação de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> altamente disperso, ou à formação da solução sólida Co-O-Ce. A formação da solução sólida entre Fe-O-Ce foi observada também quando Zheng et al. (2005) prepararam catalisadores Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> pelo método de coprecipitação.

Na Tabela 6 são mostrados os valores do tamanho médio das partículas dos catalisadores suportados em CeO<sub>2</sub>, calculados pela equação de Scherrer. É possível verificar que a céria preparada pelo método sol-gel possui tamanho de cristalino menor do que aquela obtida por precipitação. No caso dos catalisadores suportados em CeP, o tamanho das partículas da céria não variou significativamente. Por outro lado, nos catalisadores preparados pelo método sol-gel, houve uma redução significativa no tamanho médios das partículas da CeSG, quando comparado ao suporte puro. Esse resultado indica que a introdução do precursor da fase ativa durante a síntese do gel levou à formação de partículas de menor tamanho. Para explicar esse fenômeno, estudos adicionais devem ser realizados.

**Tabela 6** – Tamanho médio de partículas: catalisadores XM/CeO<sub>2</sub>.

Catalisador	Tamanho da partícula (nm)
CeP	18,0
6,5Cu/CeP	18,7
5,6Fe/CeP	17,8
5,2Co/CeP	19,6
CeSG	13,7
4,5Cu-CeSG	9,3
5,9Fe-CeSG	6,1
5,2Co-CeSG	7,2

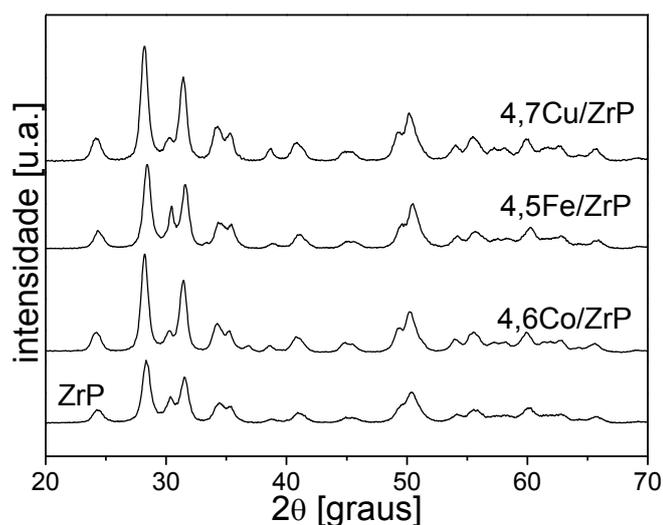
Fonte – Acervo Pessoal.

### 5.2.3.3 Catalisadores XM/ZrP e XM-ZrSG

Na Figura 24 são mostrados os difratogramas de raios X dos catalisadores à base de óxido de cobre, ferro ou cobalto suportados em zircônia ZrP e na Figura 25 o difratograma das amostras de mesma composição, sintetizadas pelo método sol-gel *in situ*. Da Figura 24, verifica-se que a ZrP mostra o padrão de difração, característico da estrutura monoclinica do óxido de zircônio, com picos de difração referentes aos planos cristalográficos (110), (111), (210), (-112), (013) e (230) em  $2\theta$  iguais a 24,3°; 31,7°; 39,1°; 41,1°; 55,5° e 65,5° [JCPDS 83-0943] e picos de difração em  $2\theta$  iguais a 30,3°; 34,3°; 35,2° 50,3°; 53,9°, 60,4° e 63,1°, que se refere à difração no planos cristalinos (101), (002), (110), (112), (201), (211) e (202), relacionados à sua estrutura tetragonal do óxido de zircônio[JCPDS 79-1771].

A zircônia ZrSG (Figura 25a), por sua vez, mostra o padrão de reflexões característico da sua estrutura tetragonal, apresentando picos em  $2\theta$  iguais em 30,2°; 35,1°; 43,5°; 50,4°; 60,4° e 62,8°, referentes à difração nos planos cristalinos (101), (110), (102), (111), (211) e (202) [JCPDS 79-1771]. A presença da fase tetragonal pura pode ser explicada pela utilização do agente estabilizante acetilacetona durante a síntese sol-gel (JIAO; CHEN; XIAO, 2003).

**Figura 24** – Difratograma de raios X dos catalisadores XM/ZrP.

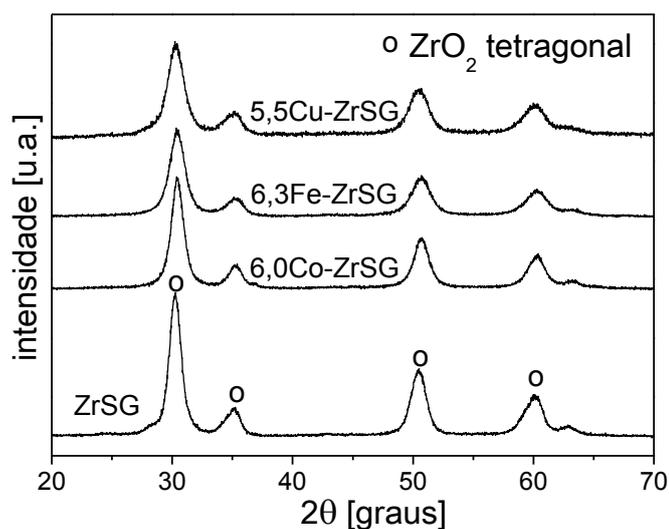


**Fonte** – Acervo Pessoal.

Tyagi et al. (2006) sintetizaram zircônia nanocristalina pelos métodos de precipitação ou sol-gel. Os autores estudaram a evolução das fases da zircônia

variando a temperatura de calcinação. Para os sólidos obtidos por precipitação, observou-se a presença da fase tetragonal pura somente nas amostras calcinadas até 400°C. Já para os sólidos obtidos pelo método sol-gel, a presença de ZrO<sub>2</sub> monoclinica ocorreu somente quando o material passava por tratamento térmico a temperaturas superiores a 600°C. Esses resultados mostram que a zircônia tetragonal sintetizada pelo método sol-gel é termicamente mais estável do que aquela preparada por precipitação.

**Figura 25** – Difratograma de raios X dos catalisadores M-ZrSG.



Fonte – Acervo Pessoal.

Os catalisadores à base de óxidos de cobre, ferro ou cobalto, suportados em ZrP (Figura 24), assim como ocorreu com esses óxidos suportados em céria CeP (Figura 22), não apresentaram picos de difração de suas respectivas fases. O mesmo comportamento foi verificado para os sólidos preparados pelo método sol-gel. A ausência de picos de difração referente aos óxidos metálicos pode ser atribuída à alta dispersão dos metais sobre a zircônia, que foi conseguida independente do tipo de método de síntese empregado.

Esses resultados estão condizentes com os encontrados por Chary et al. (2008) que, ao preparar o catalisadores Cu/ZrO<sub>2</sub> com diferentes teores de CuO, não observaram picos de difração relacionados com esse óxido. Esse resultado foi atribuído ao fato do CuO estar bem disperso na superfície das paredes dos poros na forma de pequenos aglomerados, amorfos à difração de raios X. Já Zhou et al. (1999), ao estudar catalisadores Cu/ZrO<sub>2</sub>, preparados pela impregnação de 1 e 20%

(m/m) de Cu detectaram picos referentes ao óxido de cobre somente nas amostras que continham Cu em teores mássicos superiores a 5%.

Catalisadores 10% m/m de Co/ZrO<sub>2</sub> preparados pelo método de impregnação ou sol-gel *in situ* e caracterizados por difratometria de raios X *in situ*, entre 100 e 750°C, mostraram que em temperaturas de até 500°C nenhuma difração característica relacionada ao Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi observada. Esse comportamento foi atribuído à presença de partículas de óxido de cobalto muito pequenas que não puderam ser detectadas pela técnica, mas quando se elevou a temperatura de calcinação ocorreu sinterização das pequenas partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e o sólido resultante apresentou picos de difração relacionados a esse óxido (YUNG; HOLMGREEN; OZKAN, 2007).

É interessante observar também que quando comparado à ZrP pura, os picos referentes à sua fase monoclinica são mais intensos; o que não foi verificado para a amostra 4,5FeZrP. Esse resultado nos sugere que os óxidos de Cu e Co podem promover a transição de fase entre ZrO<sub>2</sub> tetragonal metaestável e ZrO<sub>2</sub> monoclinica. Ohtsuka (2003) estudou a adição de Fe, Ni e Co sobre as características físico-químicas de uma zircônia sulfatada. Os seus resultados mostraram que a adição de Fe dificultava a mudança entre as fases tetragonal e monoclinica durante o processo de calcinação a altas temperaturas, enquanto que a presença de Ni e CO promovia essa transformação de fase.

Na Tabela 7 são mostrados os valores do tamanho médio das partículas dos catalisadores suportados em ZrO<sub>2</sub>, calculados pela equação de Scherrer. Verifica-se que assim como ocorreu no caso da céria, a ZrO<sub>2</sub> preparada pelo método sol-gel possui tamanho de cristalino menor do que aquela obtida por precipitação. Para os catalisadores suportados em ZrP, o tamanho das partículas da zircônia diminuiu com a introdução dos óxidos metálicos. Nos catalisadores preparados pelo método sol-gel, houve uma redução significativa no tamanho médios das partículas da ZrSG, nas amostras contendo CuO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabela 7** – Tamanho médio de partículas: catalisadores XM/ZrO<sub>2</sub>.

Catalisador	Tamanho da partícula (nm)
ZrP	11,7
4,7Cu/ZrP	10,2
4,5Fe/CeP	9,7
4,6Co/CeP	10,4
ZrSG	7,3
5,5Cu-ZrSG	5,5
6,3Fe-ZrSG	5,8
6,0Co-ZrSG	7,0

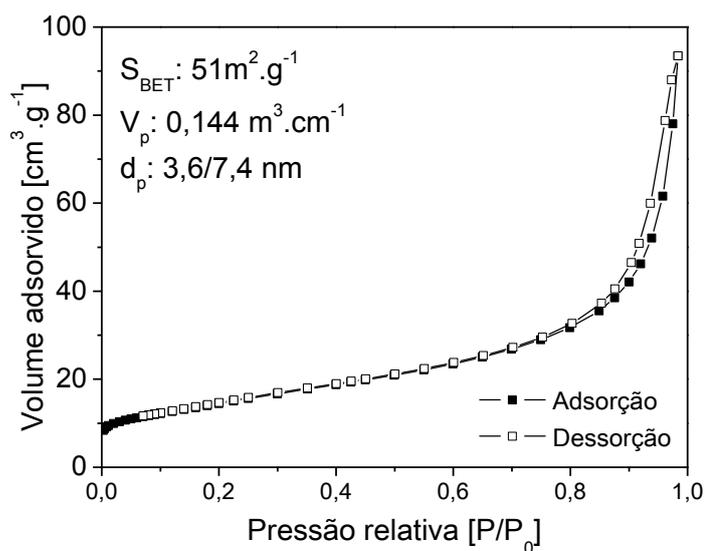
Fonte – Acervo Pessoal.

#### 5.2.4 Medidas de adsorção de nitrogênio

##### 5.2.4.1 Catalisadores XM/TiC e XM-TiSG

Os resultados das medidas de adsorção de nitrogênio da TiO<sub>2</sub> comercial são mostrados na Figura 26. Na Figura 27 são mostrados as isotermas de adsorção/dessorção e propriedades texturais dos catalisadores suportados em TiSG.

**Figura 26** – Titânia TiC: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e propriedades texturais.



Fonte – Acervo Pessoal.

A isoterma da titânia TiC pode ser classificada como do tipo II, segundo a IUPAC. A isoterma de dessorção da TiC, por outro lado, apresenta pequena histerese a altas pressões relativas. A titânia comercial apresentou distribuição de diâmetro de poros em 3,6 e 7,4 nm, indicando que é mesoporosa. Com relação aos catalisadores suportados em TiC, observa-se da Tabela 8 que a  $S_{\text{BET}}$  dos catalisadores 9,5Cu/TiC, 8,04e/TiC e 8,4Co/TiC foi menor quando comparada à área do suporte puro. Essa diminuição já era esperada, visto que com a adição das soluções precursoras dos óxidos durante a impregnação, pode ocorrer a obstrução dos poros do suporte, o que resulta em uma diminuição na área superficial específica (SREEKANTH; SMIRNIOTIS, 2008).

**Tabela 8** – Resultados das medidas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ : catalisadores XM/TiC.

Suporte	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$d_p$ (nm)
9,5Cu/TiC	22	-	-
8,4Fe/TiC	36	-	-
8,4Co/TiC	40	-	-

Fonte – Acervo Pessoal.

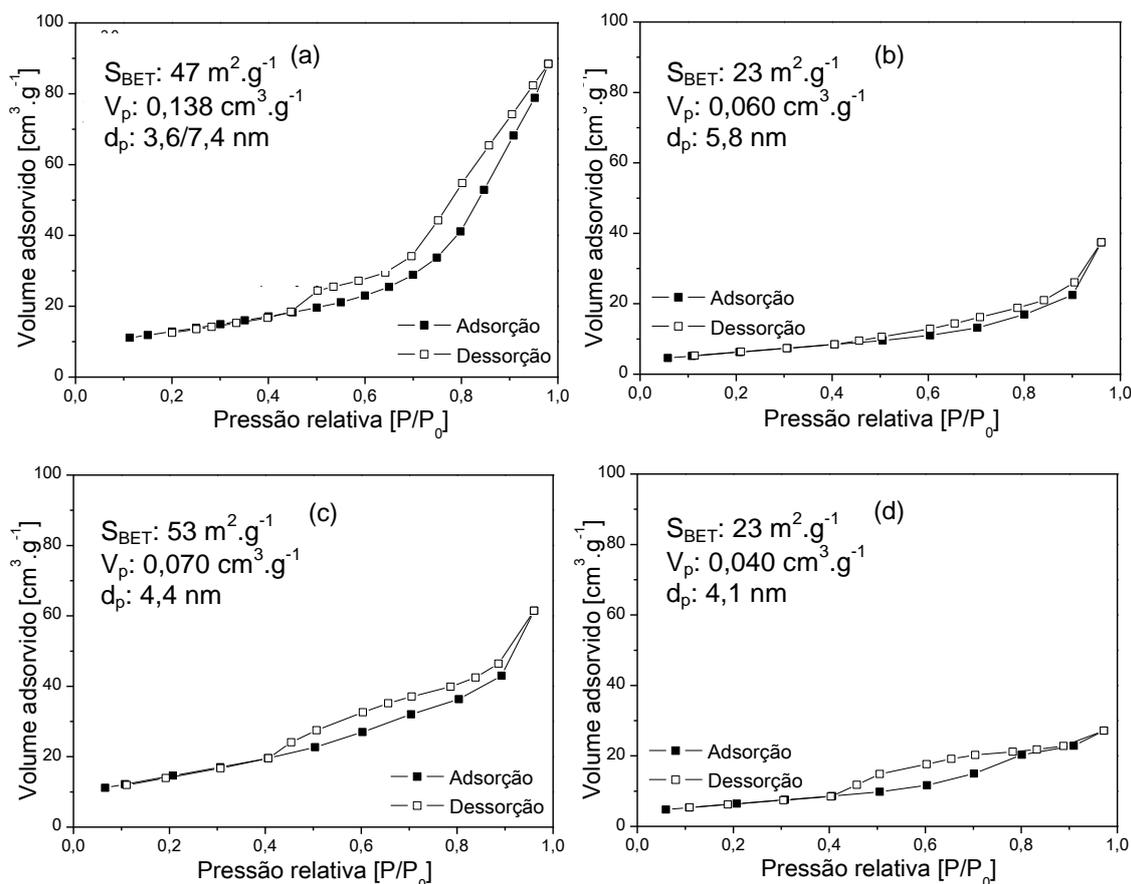
O suporte TiSG (Figura 27a), por sua vez, apresenta isotermas de adsorção/dessorção do tipo IV. Isotermas de adsorção/dessorção semelhantes foram verificadas para os catalisadores à base de CuO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Figuras 27c-27d). Tanto o suporte quanto os catalisadores apresentaram histerese do tipo H2 a pressões relativas maiores que 0,4, tradicionalmente observada em sólidos que contém mesoporos no formato de tinteiro (CONDON, 2006).

Zhao et al. (2004) prepararam titânia mesoporosa utilizando o Pluronic P123. Os autores justificaram o uso do copolímero tribloco pelo fato de que o surfactante promove a formação de interações fracas entre Ti e o Pluronic P123, e por produzir filmes mesoporosos de titânia que apresentam alta estabilidade térmica.

A área superficial específica do suporte TiSG, apesar do uso de agentes formadores de mesoporos, foi ligeiramente inferior à  $S_{\text{BET}}$  da titânia TiC. Esse resultado pode ser explicado pela presença, além da fase anatase, da fase rutilo na TiC, uma vez que a área superficial específica das titânias contendo somente a fase rutilo ou uma mistura das fases anatase e rutilo são maiores do que

as apresentadas pela titânia contendo predominantemente anatase (OKAMOTO et al., 1997).

**Figura 27** – Catalisadores XM-TiSG – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e propriedades texturais: (a) TiSG; (b) 5,9Cu-TiSG; (c) 5,8Fe-TiSG; (d) 6,4Co-TiSG.



Fonte – Acervo Pessoal.

Idakieve et al. (2003), ao prepararem titânia mesoporosa pelo método sol-gel utilizando um surfactante à base de óxido de etileno, observaram uma queda na  $S_{BET}$  de 214 para 135 m<sup>2</sup>/g quando a temperatura de calcinação aumentou de 80 para 400°C. Por outro lado, o diâmetro médio dos poros aumentou de 6,4 para 9,6 nm, resultado explicado pela queima do agente formador de poros – que estava obstruindo os poros do sólido. O decréscimo na  $S_{BET}$  após o processo de calcinação a maiores temperaturas é devido à cristalização das paredes que separam os mesoporos.

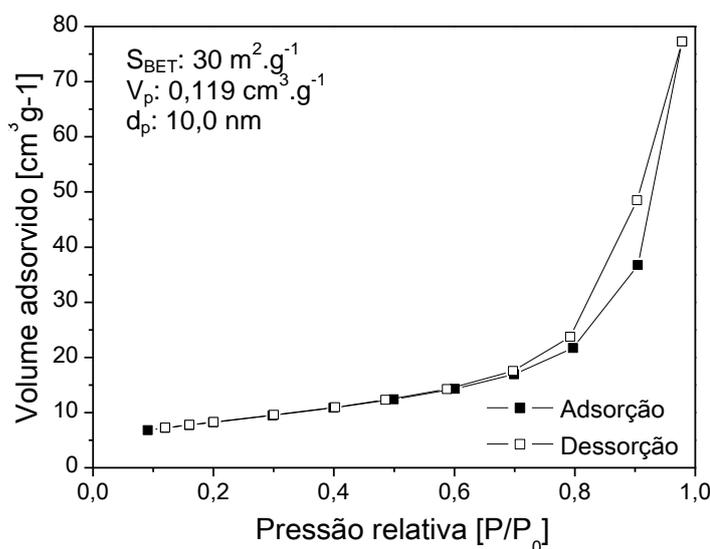
A  $S_{\text{BET}}$  dos catalisadores contendo Cu e Co foram inferiores à determinada para o suporte puro. Todavia, o valor verificado para o catalisador contendo ferro foi ligeiramente superior à do suporte. Esse resultado sugere que quanto menor o tamanho médio da partícula (ver seção 5.2.3.1) maior será a  $S_{\text{BET}}$ .

#### 5.2.4.2 Catalisadores XM/CeP e XM-CeSG

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e as propriedades texturais do suporte CeP são mostradas na Figura 28 e podem ser classificadas como do tipo III, segundo a IUPAC, e a isoterma de dessorção apresenta, assim como a titânia comercial, pequena histerese a altas pressões relativas.

A CeSG, além de mostrar isotermas de adsorção/dessorção do tipo IV apresenta histerese do tipo H2 (Figura 29a). Tais características são típicas de sólidos que contêm mesoporos. Esse resultado mostra que a utilização do Pluronic P123 levou à formação dos poros tipo tinteiro. Isotermas de fisissorção de nitrogênio semelhantes foram constatadas nos catalisadores preparados pelo método sol-gel *in situ* (Figura 29).

**Figura 28** – Céria CeP - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e propriedades texturais.



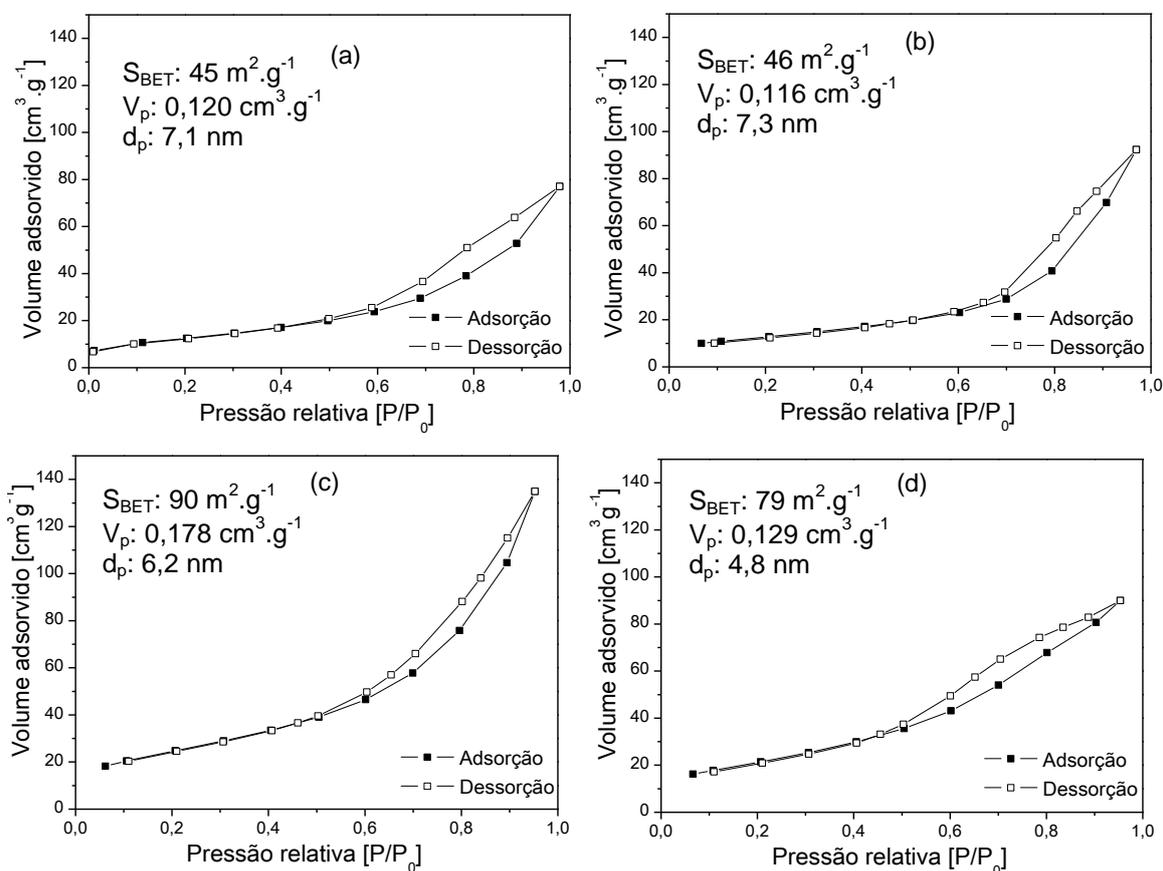
Fonte – Acervo Pessoal

A presença de poros no formato tinteiro também foi verificada quando a céria mesoporosa foi preparada utilizando laurilamina como agente formador de

poros. Tal céria calcinada a 400°C apresentou  $S_{\text{BET}}$  de 73 m<sup>2</sup>/g,  $d_p$  em torno de 4 nm e  $V_p$  em torno de 0,11 cm<sup>3</sup>/g (PAVASUPREE et al., 2005).

Zhang et al. (2007) sintetizaram céria mesoporosa precipitando hidróxido de cério em uma solução contendo micelas do agente formador de poros CTAB. Quando a amostra foi calcinada a 400°C, a área superficial específica foi de 179 m<sup>2</sup>/g,  $V_p$  de 0,39 cm<sup>3</sup>/g e  $d_p$  era de 3,3 nm; porém, a  $S_{\text{BET}}$  reduziu para 104 m<sup>2</sup>/g após calcinação a 600°C.

**Figura 29** – Catalisadores XM-CeSG – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e propriedades texturais: (a) CeSG; (b) 4,5Cu-CeSG; (c) 5,9Fe-CeSG; (d) 5,2Co-CeSG.



Fonte – Acervo Pessoal.

Os dados de fisissorção de nitrogênio para as cérias preparadas mostram que a área superficial específica da céria CeSG é 50% maior do que a céria obtida por precipitação. A diferença na área superficial específica pode ser também relacionada à presença do agente formador de poros Pluronic P123 no precursor do catalisador. Não houve diferenças entre o volume dos poros

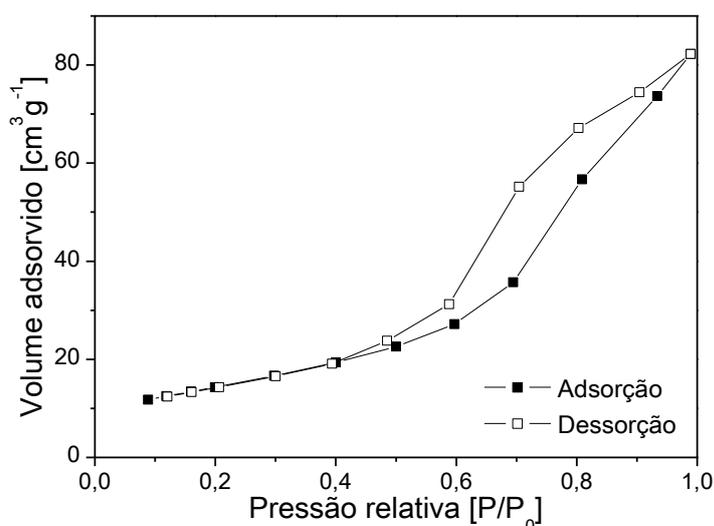
apresentado pelas diferentes cérias; entretanto, uma diferença foi constatada nos valores de diâmetro médio dos mesoporos, que foi maior para a céria obtida por precipitação. No caso dos catalisador 4,5Cu-CeSG, a  $S_{BET}$  esteve próxima daquela determinada para o suporte puro. Entretanto para as amostras 5,9Fe-CeSG e 5,2Co-CeSG, a  $S_{BET}$  aumentou substancialmente.

#### 5.2.4.3 Catalisadores XM/ZrP e XM-ZrSG

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos suportes ZrP, ZrSG e dos catalisadores XM-ZrSG são mostradas nas Figuras 30 e 31. O suporte ZrP (Figura 30) apresenta isoterma de adsorção do tipo IV e histerese do tipo H2 que, como já mencionado, são características de sólidos mesoporosos. De forma semelhante, a zircônia preparada pelo método sol-gel (Figura 31a) também apresentou isoterma do tipo IV e histerese do tipo H2.

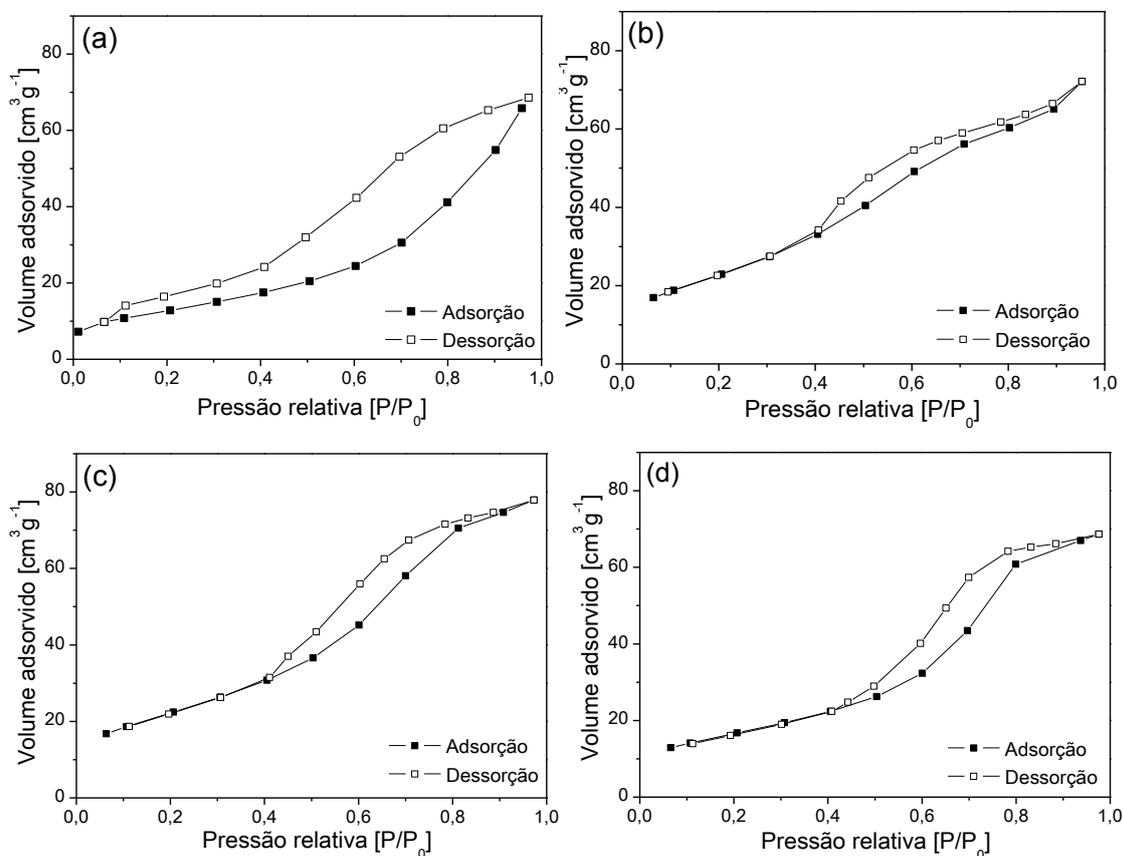
Tsoncheva et al. (2009) sintetizaram  $ZrO_2$  mesoporoso utilizando CTAB como formador de mesoporos, sendo que a remoção do surfactante foi realizada por extração com etanol. Poros no formato de fendas foram obtidos no sólido final, de forma que os resultados mostram que o tipo de agente formador de poros influencia no formato do poro.

**Figura 30** – Zircônia ZrP - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e propriedades texturais.



Fonte – Acervo Pessoal.

**Figura 31** – Catalisadores XM-ZrSG – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e propriedades texturais: (a) ZrSG; (b) 5,5Cu-ZrSG; (c) 6,3Fe-ZrSG; (d) 6,0Co-ZrSG.



Fonte – Acervo Pessoal.

Os resultados de área superficial específica mostraram que a  $S_{\text{BET}}$  do sólido 6,0Co-ZrSG ficou muito próxima a do suporte puro. As amostras 5,5Cu-ZrSG e 6,3Fe-ZrSG tiveram área superficial específica superior à apresentada pela ZrSG em cerca de 20%. Tal resultado pode ser relacionado ao menor tamanho de partícula, determinado por meio da equação de Scherrer, para as amostras contendo Cu e Fe.

Resultado semelhante foi reportado por Águila et al. (2009), que prepararam zircônia mesoporosa a partir do tratamento alcalino de uma amostra comercial hidratada. Catalisadores de cobre em diferentes teores sobre o suporte foram preparados solubilizando nitrato de cobre em  $\text{NH}_4\text{OH}$  em refluxo, por diferentes períodos e calcinação a  $500^\circ\text{C}$ . Os resultados mostraram que quanto maior o tempo de tratamento em meio básico, maior a área superficial específica dos

sólidos, mesmo naquele que continha teor mássico de cobre de 6% em sua composição.

A introdução dos óxidos de cobre, ferro ou cobalto sobre a matriz da zircônia ZrSG não alterou o tipo de isoterma, formato e volume dos poros. No entanto, houve uma leve diminuição no  $d_p$  dos catalisadores M-ZrSG quando comparado a seu suporte puro.

### 5.2.5 Redução com hidrogênio à temperatura programada

#### 5.2.5.1 Óxidos mássicos

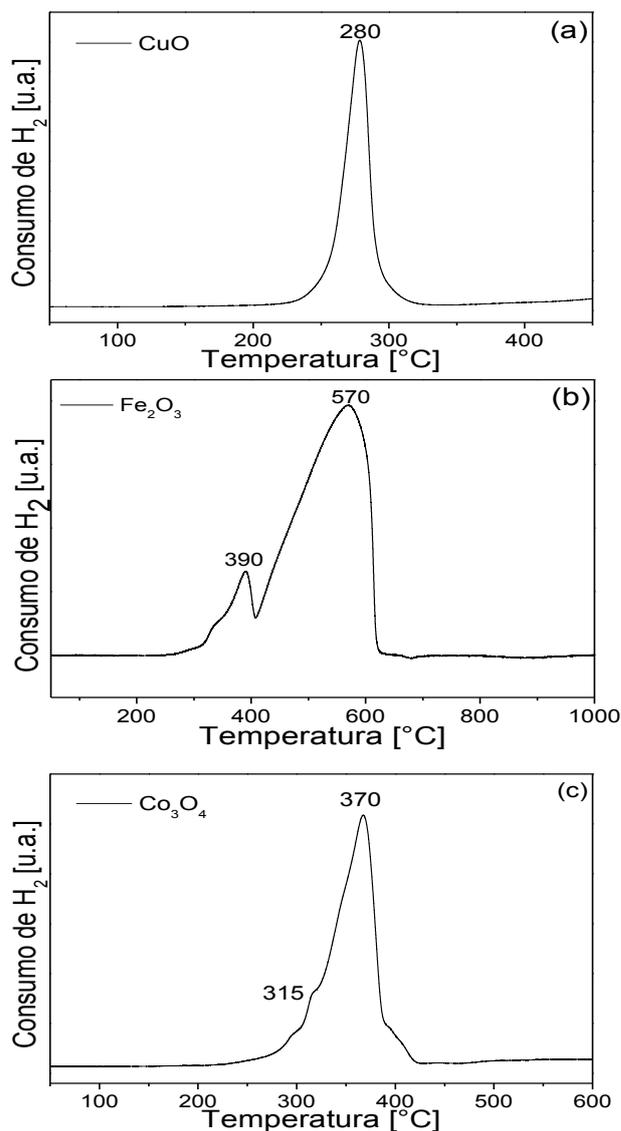
A Figura 32 mostra o perfil de RTP-H<sub>2</sub> dos óxidos mássicos de cobre, ferro e cobalto obtidos pela decomposição térmica de seus respectivos nitratos. O óxido de cobre (Figura 32a) apresentou um único pico de consumo de hidrogênio entre 220 e 330°C, com máximo em torno de 280°C. A reação envolvida no processo de redução do CuO é representada pela equação 56 (SÁRKÁNY et al., 1992; TORRE-ABREU et al., 1999).



O óxido de ferro, por sua vez, apresenta dois picos de redução entre 270 e 640°C, com máximos em 390 e 570°C (Figura 32b). Segundo Munteanu, Ilieva e Andreeva (1997), o primeiro pico de redução corresponde à redução de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), enquanto o segundo pico corresponde à redução de magnetita a ferro metálico via FeO, conforme reações representadas pelas equações 57-60.



**Figura 32** – Perfis de redução com H<sub>2</sub>: (a) CuO; (b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Fonte** – Acervo pessoal.

Já o óxido de cobalto, apresenta redução entre 210 e 425°C, com máximo em 370 e ombro em 315°C (Figura 32c). Segundo Tang, Wang e Chien (2008), a redução do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ocorre via CoO segundo as equações 61 e 62:



Dessa maneira, o ombro observado em 315°C é atribuído à redução parcial de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a CoO, enquanto o segundo pico à redução do restante do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a de CoO a Co<sup>0</sup>.

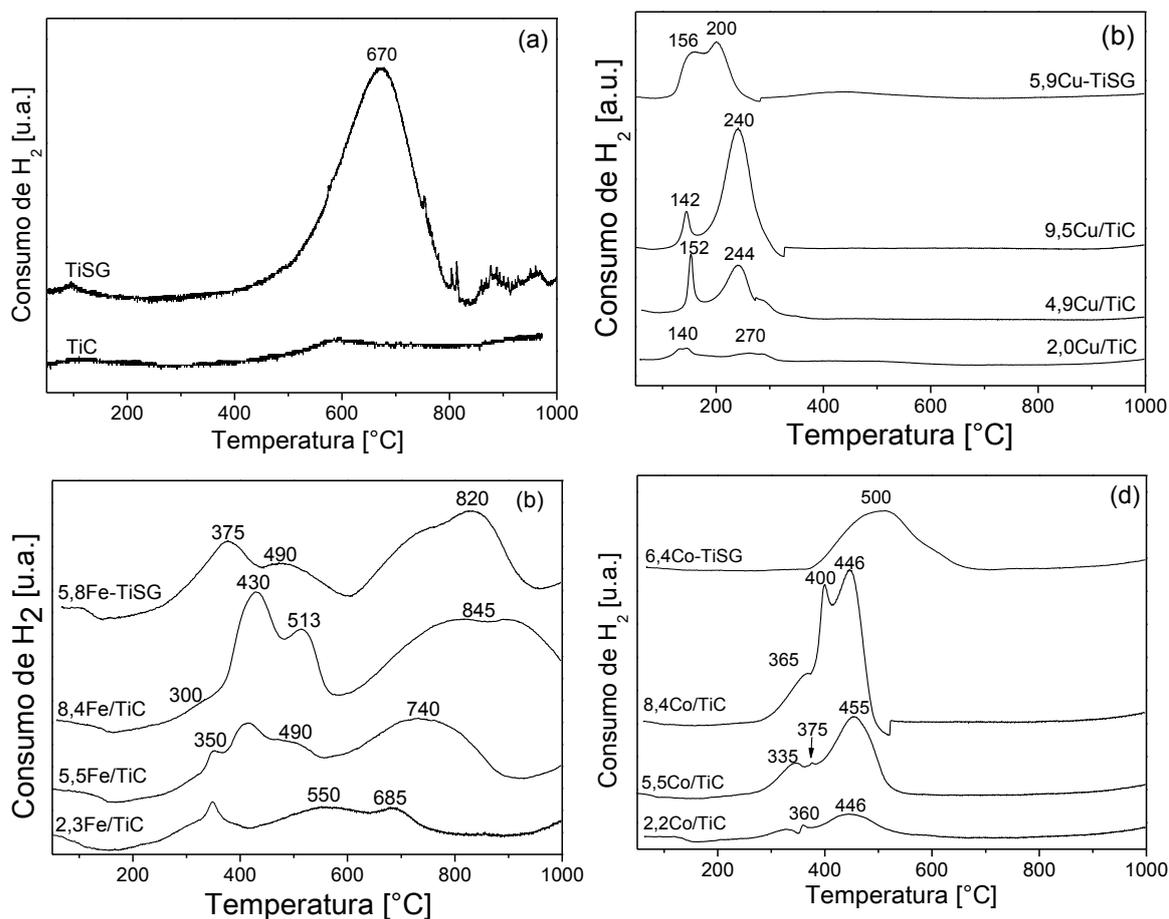
### 5.2.5.2 Catalisadores XM/TiC e XM-TiSG

Os resultados de RTP-H<sub>2</sub> obtidos para os catalisadores suportados em TiO<sub>2</sub> são apresentados na Figura 33.

O suporte TiC não apresentou consumo de H<sub>2</sub>. Ao contrário, a amostra TiSG (Figura 33a) apresenta consumo de H<sub>2</sub> em temperaturas entre 500 e 800°C, devido à redução de titânia anatase, a qual foi reportada por Nagaoka, Takanabe e Aika (2003), segundo a reação representada pela equação 63.



**Figura 33** – Perfis de redução com H<sub>2</sub>: (a) TiO<sub>2</sub>; (b) XCu/TiO<sub>2</sub>; (c) XFe/TiO<sub>2</sub> e (d) XCo/TiO<sub>2</sub>.



Fonte – Acervo pessoal.

Os catalisadores XCu/TiC (Figura 33b) mostraram dois picos de redução entre 90 e 320°C, com máximos em torno de 140 e 300°C. O consumo de

H<sub>2</sub> no pico à menor temperatura teve menor influência com relação ao teor de Cu nas amostras do que o pico a maiores temperaturas, uma vez a intensidade do último aumentou consideravelmente nos catalisadores 4,9Cu/TiC e 9,5Cu/TiC. Diferentes trabalhos na literatura reportam que quando catalisadores Cu/TiO<sub>2</sub> são preparados, duas espécies podem ser detectadas por análise de RTP-H<sub>2</sub>. A primeira é relacionada à redução de CuO altamente disperso ou com pouca interação com o suporte, enquanto a segunda se refere à redução de CuO cristalino (YOONG; CHONG; DUTTA, 2009; ZHU ET AL., 2004; ZHU; DONG; CHEN, 2011; LI et al., 2009).

De maneira similar, o catalisador 5,9Cu-TiSG (Figura 33b) apresenta dois picos de redução com máximos em 156 e 200°C, sendo que o consumo de H<sub>2</sub> do primeiro pico foi maior do que a apresentada pelas amostras preparadas por impregnação. Esse resultado indica que o método de adição *in situ* possibilita uma maior dispersão do óxido de cobre sobre a titânia. Além disso, pode-se sugerir que há uma interação positiva entre fase ativa e o suporte quando o sólido é preparado via sol-gel, em que a redução do CuO ocorre a menores temperaturas. Xu, Dong e Chen (1998) reportaram que as interações óxido-suporte têm efeito na queda da temperatura de redução das espécies de CuO quando suportadas em titânia anatase. Essa diminuição na temperatura de redução de espécies de CuO pode ser entendida considerando o fato de que sob atmosfera redutora o TiO<sub>2</sub> tende a produzir íons Ti<sup>+3</sup> e vacâncias de oxigênio. A doação de oxigênio das partículas de CuO para os íons Ti<sup>+3</sup> faz com que os íons Ti<sup>+4</sup> sejam restabelecidos, promovendo a redução do óxido de cobre. O pico de redução com máximo em 410°C (Figura 33b) é atribuído à redução de íons Ti<sup>+4</sup> para Ti<sup>+3</sup> próximo às partículas de CuO já reduzidas e em contato direto com a titânia. Esse comportamento indica a presença de CuO no interior da estrutura da titânia, a que ocorreu pela introdução do precursor metálico durante o preparo do suporte.

Os dados de consumo de H<sub>2</sub> para os catalisadores suportados em TiO<sub>2</sub> são apresentados na Tabela 9 e mostram que o catalisador 2,0Cu/TiC obteve somente 88% de redução. Tal dado pode ser explicado pela interação entre os átomos de Cu e Ti, que desfavorece o processo de redução. O consumo de H<sub>2</sub> é calculado considerando o teor experimental do metal sobre os catalisadores (vide

item 5.2.1). Por este motivo não se deve descartar os erros na determinação do teor metálico sobre os resultados de consumo de H<sub>2</sub>.

**Tabela 9** – Consumo de H<sub>2</sub> total considerando CuO a Cu<sup>0</sup> e Ti<sup>4+</sup> a Ti<sup>0</sup> verificado para os catalisadores XCu/TiO<sub>2</sub>.

<b>Suporte</b>	<b>Consumo teórico de H<sub>2</sub> – T (mmolg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Consumo real de H<sub>2</sub> – R (mmolg<sup>-1</sup>)</b>	<b>% de redução</b>
2,0Cu/TiC	0,315	0,276	88
4,9Cu/TiC	0,771	0,763	99
9,5Cu/TiC	1,496	1,496	100
TiSG	2,500	0,240	9
5,9Cu-TiSG	0,935	0,858	92

Fonte – Acervo pessoal.

Os catalisadores 4,9Cu/TiC e 9,5Cu/TiC apresentaram consumo de hidrogênio correspondente ao seu valor teórico. O consumo de hidrogênio da amostra 5,9Cu-TiSG foi de 92%

Os catalisadores XFe/TiC apresentaram redução entre 260 e 1000°C, conforme mostrado na Figura 33c. A amostra contendo 2,3% (m/m) do metal apresentou máximos de redução em 350, 550 e 685°C. No material 5,5Fe/TiC, os máximos de redução se deram às temperaturas de 430 com ombros em 350 e 490°C, e um pico 740°C. Para o catalisador 8,4Fe/TiC, as temperaturas máximas de redução foram em 430 com ombro em 320 e em 513 e 845°C. O pico em temperaturas mais elevadas se deslocou para a direita com o aumento do teor de Fe nas amostras. O consumo de hidrogênio em temperaturas até 550°C é atribuído à redução consecutiva de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → Fe<sup>0</sup>. O pico de redução a altas temperaturas se deve à redução de Fe, com forte interação com titânia na forma Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (CORBELLA; PALACIOS, 2007).

O perfil de redução para o catalisador 5,8Fe-TiSG (Figura 33c) foi muito parecido com o apresentado para a amostra 5,5Fe/TiC; entretanto, a redução da espécie FeTiO<sub>5</sub> ocorreu em temperaturas ainda maiores. O pico a maiores temperaturas se justifica pela redução de espécies de óxido de ferro com forte interação com o suporte. Como não foi distinguido um pico de consumo de hidrogênio relacionado à titânia TiSG no termograma de redução, sugere-se que sua

ocorrência se deu juntamente com a redução do óxido de ferro. Ao se comparar o consumo de  $H_2$  das amostras contendo ferro (Tabela 10), observa-se que quando o teor de ferro aumenta, o percentual de redução diminui, aspecto atribuído ao fato de que se tem uma maior concentração desse metal interagindo com o suporte.

**Tabela 10** – Consumo de  $H_2$  total considerando  $Fe_2O_3$  a  $Fe^0$  verificado para os catalisadores  $XFe/TiO_2$ .

Suporte	Consumo teórico de $H_2 - T$ ( $mmol\ g^{-1}$ )	Consumo real de $H_2 - R$ ( $mmol\ g^{-1}$ )	% de redução
2,3Fe/TiC	0,618	0,522	84
5,5Fe/TiC	1,134	1,098	74
8,4Fe/TiC	2,258	1,505	52
5,8Fe-TiSG	1,551	1,452	68

Fonte – Acervo pessoal.

Os catalisadores à base de óxido de cobalto preparados por impregnação apresentaram consumo de hidrogênio entre 270 e 550°C (Figura 33d). A intensidade dos picos aumentou conforme o teor do  $Co_3O_4$  foi aumentando nos catalisadores.

Os picos de redução para o catalisador 2,2Co/TiC tiveram seu máximo de redução em 335, 360 e 446°C. Para o catalisador contendo 5,5% em massa de metal, os picos de redução tiveram seu máximo em 335, 375 e 455°C, enquanto que para o catalisador contendo 8.4% (m/m) do metal esses valores foram de 365, 400 e 446°C. A redução a menores temperaturas é relacionada à redução de  $Co_3O_4$  com interações distintas com a titânia para CoO, ao passo que a redução a maiores temperaturas se deve à redução do CoO para Co metálico (LI et al., 2002).

A amostra 6,4Co-TiSG mostrou em seu termograma de redução (Figura 33d) apenas um pico de consumo de  $H_2$  entre 380 e 700°C, com máximo em 500°C. Jongsomjit, Sakdamnusun e Praserthdam (2005) estudaram a influência da fase da titânia sobre a redução de catalisadores contendo 20% m/m de Co, e reportaram que a presença de um único pico de redução está relacionada à redução do  $Co_3O_4$  para CoO e posteriormente a  $Co^0$ . Não foi observado consumo de

hidrogênio característico para a TiSG, o que indica que sua redução ocorreu simultaneamente com o óxido de cobalto.

Quando comparado ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puro, as temperaturas de redução para os catalisadores suportados em titânia aumentaram significativamente, apresentando alargamento dos picos de redução. Esse comportamento aponta que as espécies de cobalto apresentam interação com a titânia, a qual interferiu negativamente no seu mecanismo de redução (JACOBS et al., 2002).

Estudos realizados por Storsæter et al. (2005) mostram que o grau de interação entre as espécies de cobalto e a anatase são maiores do que as observadas quando o rutilo é utilizado. Esse comportamento é confirmado ao se comparar a porcentagem de redução do catalisador 6,4Co-TiSG com os catalisadores XCo/TiC (Tabela 11), que muito menor para o sólido preparado pelo método sol-gel. A menor taxa de redução se deve à formação de  $\text{CoTiO}_3$  que se reduz em temperaturas elevadas. A formação de  $\text{CoTiO}_3$  ocorre quando os íons de cobalto migram para o interior da rede cristalina da titânia (JONGSOMJIT et al., 2004), e foi possibilitada pela adição dos sais precursores do óxido de cobalto durante a síntese da titânia (método sol-gel *in situ*) (YUNG; HOLMGREEN; OZKAN, 2007).

**Tabela 11** – Consumo de  $\text{H}_2$  total considerando  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{Co}^0$  verificado para os catalisadores XCo/TiO<sub>2</sub>.

Suporte	Consumo teórico de $\text{H}_2 - \text{T}$ ( $\text{mmolg}^{-1}$ )	Consumo real de $\text{H}_2 - \text{R}$ ( $\text{mmolg}^{-1}$ )	% de redução
2,2Co/TiC	0,526	0,356	68
5,5Co/TiC	1,314	0,969	74
8,4Co/TiC	2,007	1,564	78
6,4Co-TiSG	1,534	1,089	62

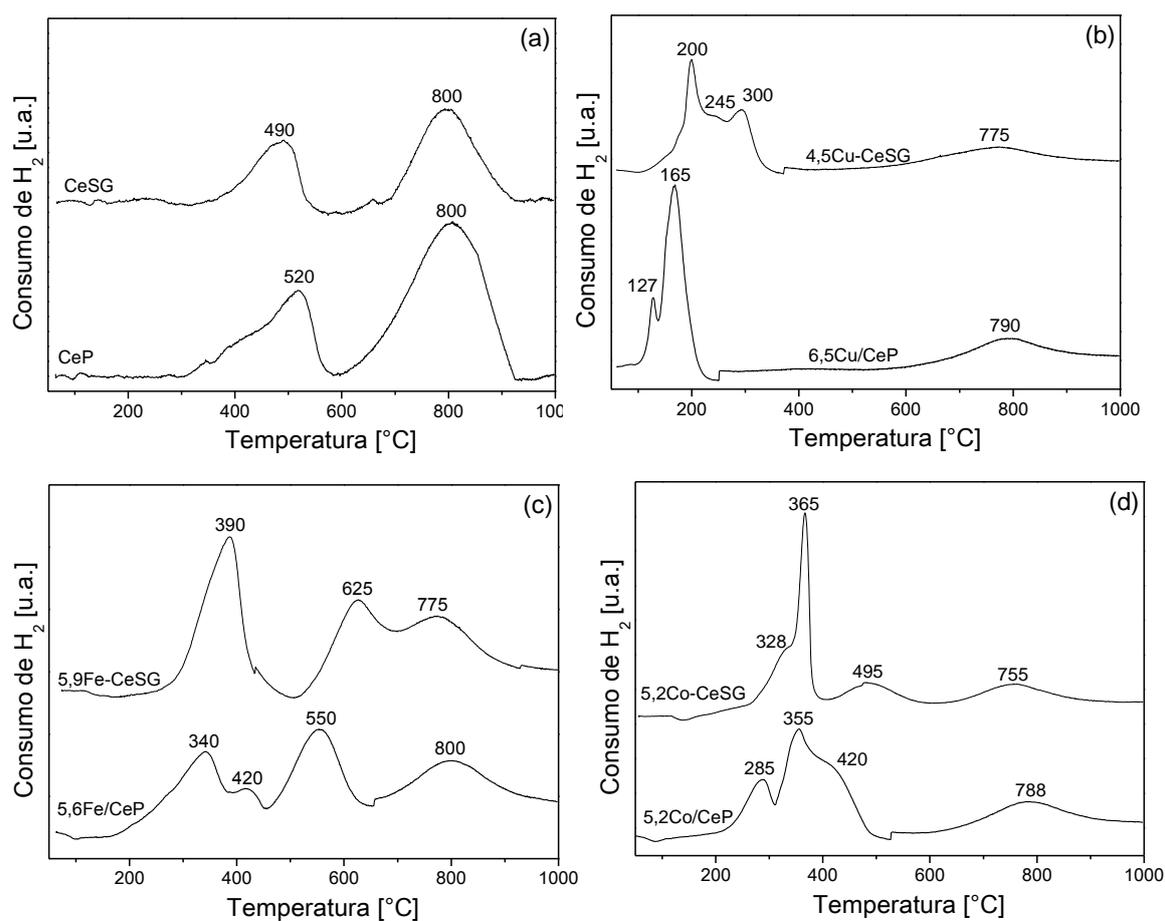
Fonte – Acervo Pessoal.

### 5.2.5.3 Catalisadores XM/CeP e XM-CeSG

O perfil de redução com hidrogênio à temperatura programada dos catalisadores suportados em  $\text{CeO}_2$  é mostrado na Figura 34. Para as cérias preparadas (Figura 34a), dois picos de redução foram observados – um à baixa e outro à alta temperatura. Esses resultados, segundo apresentado no trabalho de

Damyanova et al. (2008), sugerem que a redução a baixas temperaturas se refere à redução da céria superficial, enquanto o pico a altas temperaturas é relacionado à completa redução de  $\text{Ce}^{+4}$  a  $\text{Ce}^{+3}$  formando  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . As porcentagens de redução da CeP e CeSG foram de 1,5 e 1,7% (Tabela 12)

**Figura 34** – Perfis de redução com  $\text{H}_2$ : (a)  $\text{CeO}_2$ ; (b)  $\text{XCu/CeO}_2$ ; (c)  $\text{XFe/CeO}_2$ ; (d)  $\text{XCo/CeO}_2$ .



Fonte – Acervo pessoal.

O catalisador 6,5Cu/CeP (Figura34b) apresentou dois picos de consumo de hidrogênio entre 112 e 210°C com máximos em 127 e 165°C que foram atribuídos, respectivamente, à redução de CuO finamente dispersos sobre a superfície da céria e à redução de aglomerados de CuO (AVGOUROPOULOS; IOANNIDES, 2006). O mesmo comportamento foi reportado por Yang et al. (2009) ao prepararem catalisadores Cu/CeO<sub>2</sub> para a reação de oxidação de metano.

O sólido 4,5Cu-CeSG apresentou diferentes picos de redução a baixas temperaturas com máximos em 200, 245 e 300°C. Tal resultado indica que há

espécies de cobre dispersas de maneiras distintas com o suporte. As temperaturas de redução da amostra 4,5Cu-CeSG foram superiores àquelas preparadas pelo método de precipitação. Esse resultado mostra que o método sol-gel propiciou espécies de óxido de cobre que reagem mais fortemente com a céria. Além disso, a síntese pelo método sol-gel *in situ* pode ter propiciado a formação de CuO em locais de difícil acessibilidade.

Estudos de Chen et al. (2009) mostram que a presença de partículas de CuO na superfície da céria muda sua capacidade de redução, pois induz sua ocorrência a menores temperaturas. Segundo esses autores, tal fenômeno ocorre, pois o cátion  $\text{Cu}^{2+}$  ocupa as vacâncias existentes na rede cristalina da céria.

A ausência do pico de redução das espécies de  $\text{CeO}_2$  superficiais a menores temperaturas sugere que a redução de  $\text{CeO}_2$  superficial ocorre juntamente com a redução do óxido de cobre (CHEN et al., 2009). O dado de consumo de hidrogênio para o sólido 6,5Cu/CeP, mostrado na Tabela 12 confirmam tal suposição, pois é verificado consumo de hidrogênio superior ao necessário para a redução de todo CuO presente na amostra. Porém para o catalisador 4,5Cu-CeSG, o consumo de hidrogênio foi muito superior ao esperado. A redução da  $\text{CeO}_2$  *bulk* não apresentou grandes alterações em seu perfil de redução, ocorrendo em temperaturas ligeiramente inferiores as do suporte puro.

**Tabela 12** – Consumo de  $\text{H}_2$  total verificado para os catalisadores XM/CeP e XM-CeSG.

<b>Suporte</b>	<b>Consumo teórico de <math>\text{H}_2 - \text{T}</math> (<math>\text{mmol g}^{-1}</math>)</b>	<b>Consumo real de <math>\text{H}_2 - \text{R}</math> (<math>\text{mmol g}^{-1}</math>)</b>	<b>% de redução</b>
CeP	11,000	1,698	1,5
CeSG	11,000	1,912	167
6,5Cu/CeP	1,019	1,168	115
4,5Cu-CeSG	0,701	1,170	167
5,6Fe/CeP	1,516	1,318	88
5,9Fe-CeSG	1,594	1,063	86
5,2Co/CeP	1,233	1,424	115
5,2Co-CeSG	1,235	0,679	77

Fonte – Acervo pessoal.

O perfil de redução do catalisador 5,6Fe/CeP (Figura 34c) mostra quatro picos de redução. Tang et al. (2010) publicaram que a redução do óxido de ferro quando suportado em céria ocorre via  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Em geral, para a redução da hematita picos de consumo de hidrogênio em temperaturas entre 260-340 são atribuídos à redução de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , enquanto picos em temperaturas entre 400-600°C são relacionados à redução de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{Fe}^0$ .

No catalisador 5,6Fe/CeP, a redução de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ocorreu entre 200 e 400°C, enquanto a redução de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{Fe}^0$  ocorreu aproximadamente entre 515 e 700°C. O pico de consumo de hidrogênio centrado em 420 e em temperatura de 800°C justifica-se pela redução do suporte  $\text{CeO}_2$ . Foi possível observar ainda que a redução de hematita a magnetita se deu a temperaturas inferiores, quando comparado ao óxido puro. Esse resultado segundo Massa et al. (2008) é devido ao alto grau de dispersão das espécies de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sobre a céria.

O catalisador 5,9Fe-CeSG apresentou consumo de hidrogênio em três regiões com máximo de redução em 390, 625 e 775°C, respectivamente. Laguna et al (2011), prepararam catalisadores Fe/CeO<sub>2</sub> pelo método de micro emulsão e observaram comportamento de redução semelhante. Esses autores atribuíram o consumo de hidrogênio em menores temperaturas à redução hematita para magnetita; todavia, a redução simultânea de  $\text{CeO}_2$  deve ser considerada.

A queda observada nas temperaturas de redução da céria superficial indica um sinergismo de redução entre os cátions  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  por meio da formação de uma solução sólida que gera óxidos mistos, que possuem maior redutibilidade quando comparados à céria pura. Tal comportamento de redução condiz com os dados de DRX, uma vez que um alargamento dos picos de difração foi observado. De acordo com estudos reportados por Pérez-Alonso et al. (2005), qualquer substituição de Ce por Fe mudaria os parâmetros de rede do sólido final devido a diferenças nos raios atômicos dos elementos Ce e Fe.

Quando esse resultado é comparado àquele obtido para o catalisador preparado por impregnação, é possível confirmar que a formação de uma solução sólida entre Fe e Ce dificulta a redutibilidade das espécies de Fe, resultando em um aumento das temperaturas de redução. O catalisador 5,9Fe-CeSG apresentou porcentagem de redução inferior a 100%. Esse resultado indica que a formação da solução sólida interfere negativamente na redução das espécies de ferro e de céria.

O catalisador 5,2Co/CeP apresentou em seu termograma de redução com H<sub>2</sub> três picos de redução com máximos em 285, 355, com ombro em 420°C e 788°C. O primeiro intervalo de redução é devido à redução do Co<sup>+3</sup> presente na estrutura espinélio do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Co<sup>2+</sup> (CoO) e o segundo pico é relacionado à redução de CoO a Co<sup>0</sup> (MACHOCKI et al., 2010). O ombro verificado em 420°C é atribuído à redução da céria superficial, e o pico de consumo de hidrogênio em temperaturas maiores que 700°C é relacionado à redução da céria *bulk* (LIU et al., 2008).

O catalisador 5,2Co-CeSG mostrou eventos de consumo de hidrogênio em 365 com ombro em 328, 495 e 755°C; os picos de redução em maiores temperaturas são atribuídos à redução do suporte. Quando catalisadores Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> contendo 30% m/m de cobalto foram preparados pelo método de coprecipitação, a redução se deu juntamente com o suporte em torno de 500°C. Esse resultado sugeriu uma interação entre o Co e a céria, que aumentou a redutibilidade da céria *bulk* (LIU et al., 2008).

Comparando o perfil de redução dos catalisadores 5,2Co/CeP, o pico relacionado à redução de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a CoO foi muito menor do que o apresentado pela amostra 5,2Co-CeSG. Esse comportamento foi atribuído a uma maior concentração de cobalto interagindo com a céria na forma Co-O-Ce, em que o Co<sup>2+</sup> se reduz a Co<sup>0</sup>. A diferença observada no percentual de redução das espécies de Co nos catalisadores 5,2Co/CeP e 5,2Co-CeSG, que foi maior na primeira, pode ser explicada pela dificuldade de se reduzir as espécies de Co<sup>2+</sup> que estão em contato direto com a céria. Esse resultado mostra que o método de preparação dos catalisadores influencia nas propriedades de oxirredução dos metais.

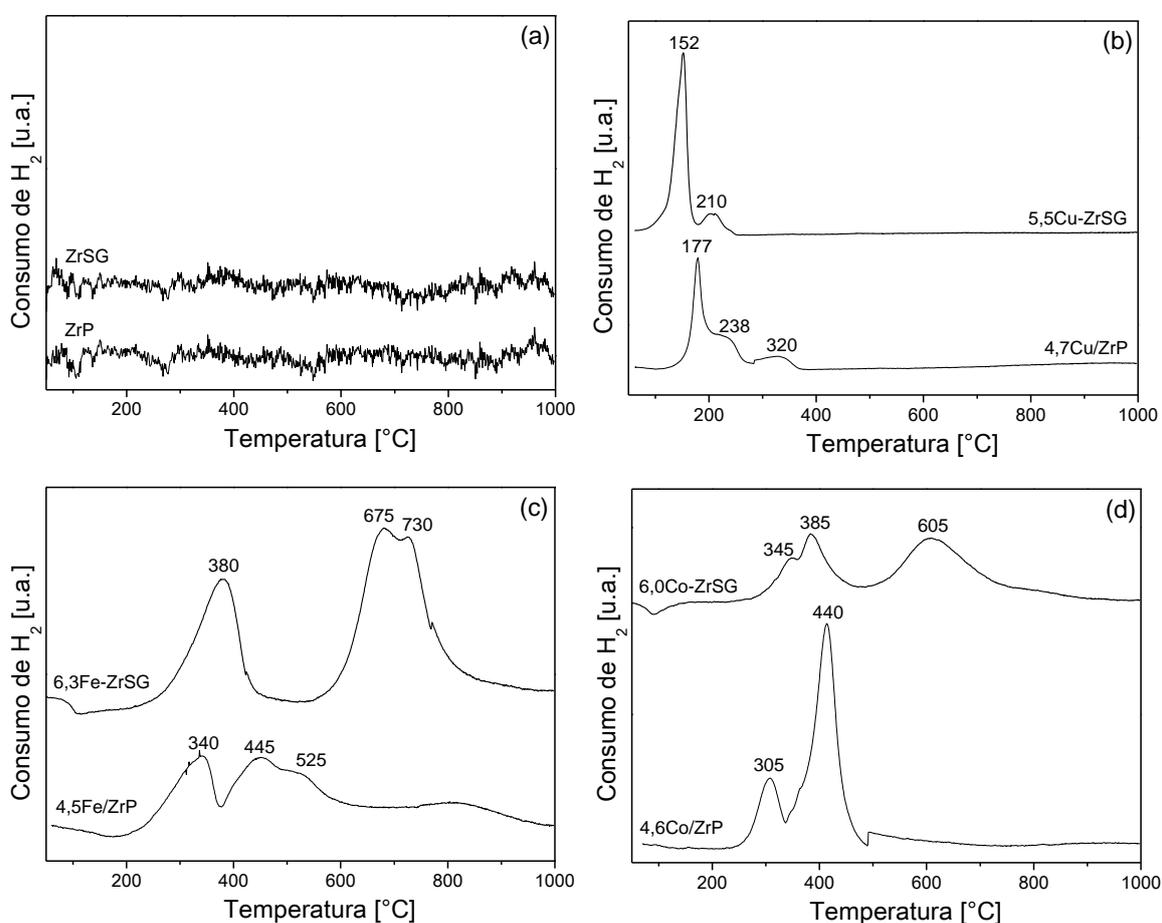
#### 5.2.5.4 Catalisadores XM/ZrP e XM-ZrSG

Os resultados obtidos para a redução dos catalisadores suportados em zircônia são mostrados na Figura 35. Como já esperado, quando a zircônia passou por análise de redução na presença de hidrogênio nenhum consumo de H<sub>2</sub> foi observado. O resultado de RTP-H<sub>2</sub> para a amostra 4,7Cu/ZrP apresenta redução entre 130 e 360°C, com máximos em 177, 238 e 320°C, sendo que sua porcentagem de redução chegou muito próxima a 100% (Tabela13).

Segundo os estudos reportados por Labaki et al. (2005), as espécies de cobre podem se apresentar de diversas formas sobre diferentes suportes: como

espécies isoladas de  $\text{Cu}^{+2}$  com interação com o suporte, como aglomerados de  $\text{Cu}^{2+}$  dispersos sobre o suporte ou ainda como grandes agregados de  $\text{CuO}$  – conhecidos como *bulk*  $\text{CuO}$ . Zhou et al. (1999) prepararam por impregnação catalisadores contendo diferentes teores de  $\text{CuO}$  e observaram que o catalisador 5% (m/m)  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$  calcinado a  $500^\circ\text{C}$  apresentou espécies de óxido de cobre altamente dispersas.

**Figura 35** – Perfis de redução com  $\text{H}_2$ : (a)  $\text{ZrO}_2$ ; (b)  $\text{XCu}/\text{ZrO}_2$ ; (c)  $\text{XFe}/\text{ZrO}_2$ ; (d)  $\text{XCo}/\text{ZrO}_2$ .



Fonte – Acervo pessoal.

Considerando as equações para redução do óxido de cobre, o pico de redução a  $177^\circ\text{C}$  foi atribuído à redução de  $\text{CuO}$  com pouca interação com o suporte. Os picos de consumo de hidrogênio a  $238$  e  $330^\circ\text{C}$  foram atribuídos à redução de aglomerados de óxido de cobre com características distintas.

O sólido 5,5Cu-ZrSG apresentou consumo de hidrogênio com máximos nas temperaturas de  $152$  e  $210^\circ\text{C}$  e, assim como observado para a amostra

4,7Cu/ZrP, sua porcentagem de redução foi próxima a 100%. Estudos reportados por Guo et al. (2011) mostraram também a presença de dois picos de redução. Esse resultado se relaciona à redução de espécies de óxido de cobre com diferentes interações e dispersões sobre o suporte de forma que, quanto maior a dispersão, menor a temperatura de redução. Köppel, Stöcker e Baiker (1998) prepararam catalisadores Cu/ZrO<sub>2</sub> também pelo método sol-gel *in situ*, com a finalidade de obter boa dispersão do óxido de cobre para aplicação na síntese de metanol. O perfil de redução obtido para esse material foi muito semelhante ao mostrado na Figura 35b (5,5Cu-ZrSG). As baixas temperaturas de redução requeridas por esse sólido indicam que grande parte do CuO presente no catalisador está bem disperso sobre a superfície do suporte.

**Tabela 13** – Consumo de H<sub>2</sub> total verificado para os catalisadores suportados XM/ZrP e XM-ZrSG.

<b>Suporte</b>	<b>Consumo teórico de H<sub>2</sub> – T (mmolg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Consumo real de H<sub>2</sub> – R (mmolg<sup>-1</sup>)</b>	<b>% de redução</b>
4,7Cu/ZrP	0,738	0,727	98
5,5Cu-ZrSG	0,872	0,816	94
4,5Fe/ZrP	1,202	0,972	81
6,3Fe-ZrSG	1,699	1.113	79
4,6Co/ZrP	1,109	0,845	76
6,0Co-ZrSG	1,434	0,909	63

Fonte – Acervo pessoal.

O catalisador 4,5Fe/ZrP apresentou picos de consumo de hidrogênio entre 200 e 600°C, com máximos em 340 e 445 com ombro em torno de 525°C. Esse comportamento foi diferente do observado para a redução da hematita pura.

Boot et al. (1996) prepararam catalisadores a base de óxido de ferro suportados em zircônia por impregnação e observaram o mesmo comportamento de redução. Os autores associaram o resultado de RTP-H<sub>2</sub> à redução de partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de diferentes tamanhos, a Fe<sup>0</sup> via Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Li et al. (2010), por sua vez, sugeriram que esse comportamento de redução indica que há uma interação entre a hematita e o suporte, que afeta o mecanismo da redução da fase ativa. Por esse motivo, a redução pode ser separada em três etapas, conforme equação 64 que

representa os três picos de redução no termograma de redução da amostra 4,5Fe/ZrP (Figura 35c).



A redução de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se deu em temperaturas entre 200 e 380°C, a redução de magnetita a  $\text{Fe}^0$  ocorreu via FeO em temperaturas entre 380 e 600°C (MACHOCKI et al., 2010).

O sólido 6,3Fe-ZrSG apresentou dois picos de redução. Quando comparado à hematita pura, a redução de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se deu a menor temperatura; entretanto, a redução de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para  $\text{Fe}^0$  se deu a maiores temperaturas. Comportamento semelhante foi atestado por Pereira et al. (2008) ao preparar o catalisador Fe/ZrO<sub>2</sub> pelo método de coprecipitação. A redução de magnetita a FeO e conseqüentemente a  $\text{Fe}^0$  em altas temperaturas é causada pela redução de espécies de Fe com alta interação com a zircônia. Independente da forma como o sólido foi preparado, a redução de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi dificultada pela interação entre Fe e zircônia, que foi confirmada pelo menor grau de redução dessas amostras.

Já o catalisador 4,6Co/ZrP (Figura 35c) apresentou redução em duas regiões principais com máximos em torno de 305°C e 440°C. Esse resultado está de acordo com o reportado por Yung, Holmgren e Ozkan (2007), que atribuíram o primeiro pico à redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a CoO e o segundo à redução de CoO a  $\text{Co}^0$ .

Por outro lado, a amostra 6,0Co-ZrSG apresentou redução em 345, 385 e 605°C. Segundo os estudos realizados por Liu et al. (2007), a redução em menores temperaturas se refere à redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$ . O consumo de hidrogênio em 605°C é devido à redução de espécies de cobalto na forma Co-O-Zr que, segundo os dados de consumo de hidrogênio, não se reduzem facilmente. Os mesmos autores reportaram também que quanto maior o teor do cobalto na amostra, menor a formação de espécies Co-O-Zr.

Ao se comparar os resultados de RTP-H<sub>2</sub> das amostras preparadas pelo método sol-gel *in situ* com os obtidos para os catalisadores preparados por métodos convencionais, se observa diferença na forma de interação entre as espécies de óxidos metálicos presentes nos catalisadores e seu respectivo suporte,

mostrando que o método de preparação influencia nas características finais dos catalisadores.

Como nem sempre foi possível verificar a presença dos óxidos metálicos nos catalisadores por meio da análise de difratometria de raios X, a análise de RTP-H<sub>2</sub> permitiu confirmar a formação dos óxidos CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nos sólidos preparados.

### *5.2.6 Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível*

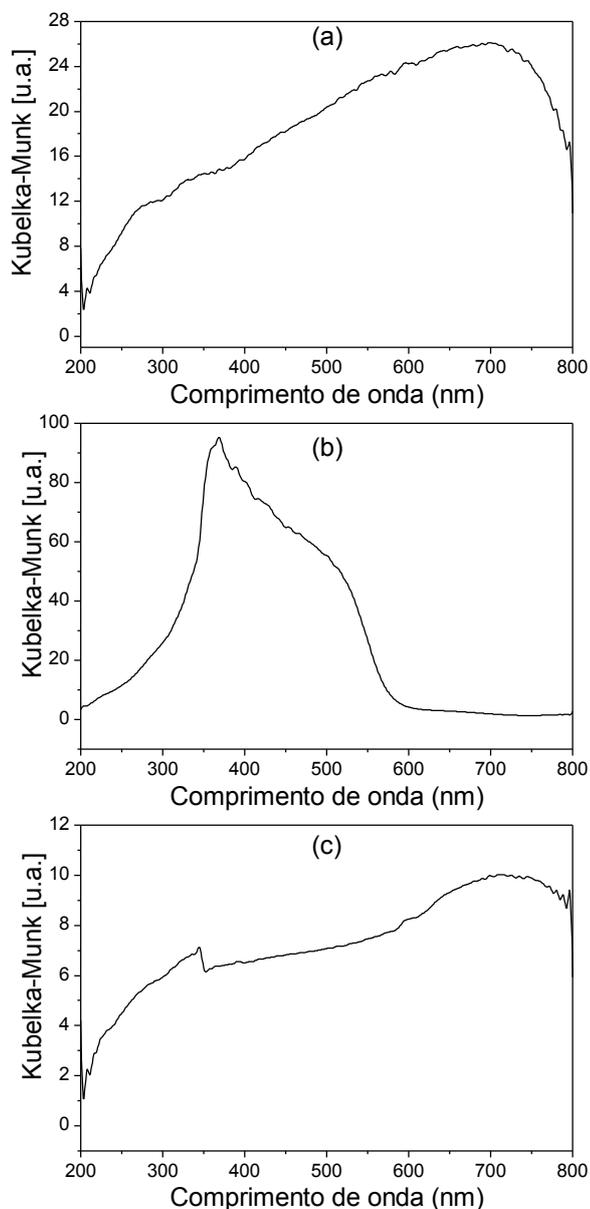
#### 5.2.6.1 Óxidos mássicos

Os espectros de refletância difusa na região do ultravioleta visível dos óxidos metálicos mássicos são mostrados na Figura 36. O CuO mássico (Figura 36a) apresenta uma ampla faixa de absorção da radiação na faixa entre 200 e 800 nm. De acordo com Ramaswamy et al. (2004), uma banda em 274 nm é relacionada à transferência de carga entre os íons Cu<sup>2+</sup> e os átomos de oxigênio na forma Cu<sup>2+</sup>← O<sup>2-</sup>. A forte absorção que se verifica entre 400 e 800 nm, com máximo em torno de 700 nm, pode ser atribuída à transição eletrônica d-d do Cu<sup>2+</sup> em simetria octaédrica.

O espectro ERD-UV<sub>VIS</sub> do óxido de ferro mássico, mostrado na Figura 36b, apresenta bandas de absorção entre 280 e 550 nm. Segundo Herranz et al. (2006), a absorção em comprimentos de onda abaixo de 300 nm se refere à transferência de carga entre íons Fe<sup>3+</sup> isolados em simetria octaédrica e oxigênio, entre 300 e 500 nm e próximos de 500 nm à transição eletrônica d-d de íons Fe<sup>3+</sup> presentes em espécies FeO<sub>x</sub>, e em partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O espectro ERD-UV<sub>VIS</sub> do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mássico, mostrado na Figura 36c, apresenta significativa absorção entre 200 e 800 nm. A absorção observada na região do ultravioleta entre 240 e 350 nm é relacionada à transferência de carga entre átomos de oxigênio e íons Co<sup>2+</sup> na forma O<sup>2-</sup>→Co<sup>2+</sup> e a que se observa entre 400 e 800 nm corresponde à Co(III) em simétrica octaédrica (ESPOSITO et al., 2007; VAN DE WATER et al., 2006).

**Figura 36** – Espectro ERD-UV<sub>VIS</sub> dos óxidos metálicos: (a) CuO; (b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



Fonte – Acervo pessoal.

#### 5.2.6.2 Catalisadores XM/TiC e XM-TiSG

A Figura 37 mostra os espectros no ultravioleta visível por refletância difusa dos catalisadores contendo óxidos de cobre, ferro ou cobalto suportados em titânia. Como se observa das Figuras 37a, os suportes TiC e TiSG apresentam, respectivamente, absorção entre 200 e 380 nm e entre 200 e 400 nm. A diferença no intervalo de absorção observado entre as titânias se deve à presença de maior concentração da fase rutilo na amostra comercial. Segundo Nur (2006), a absorção

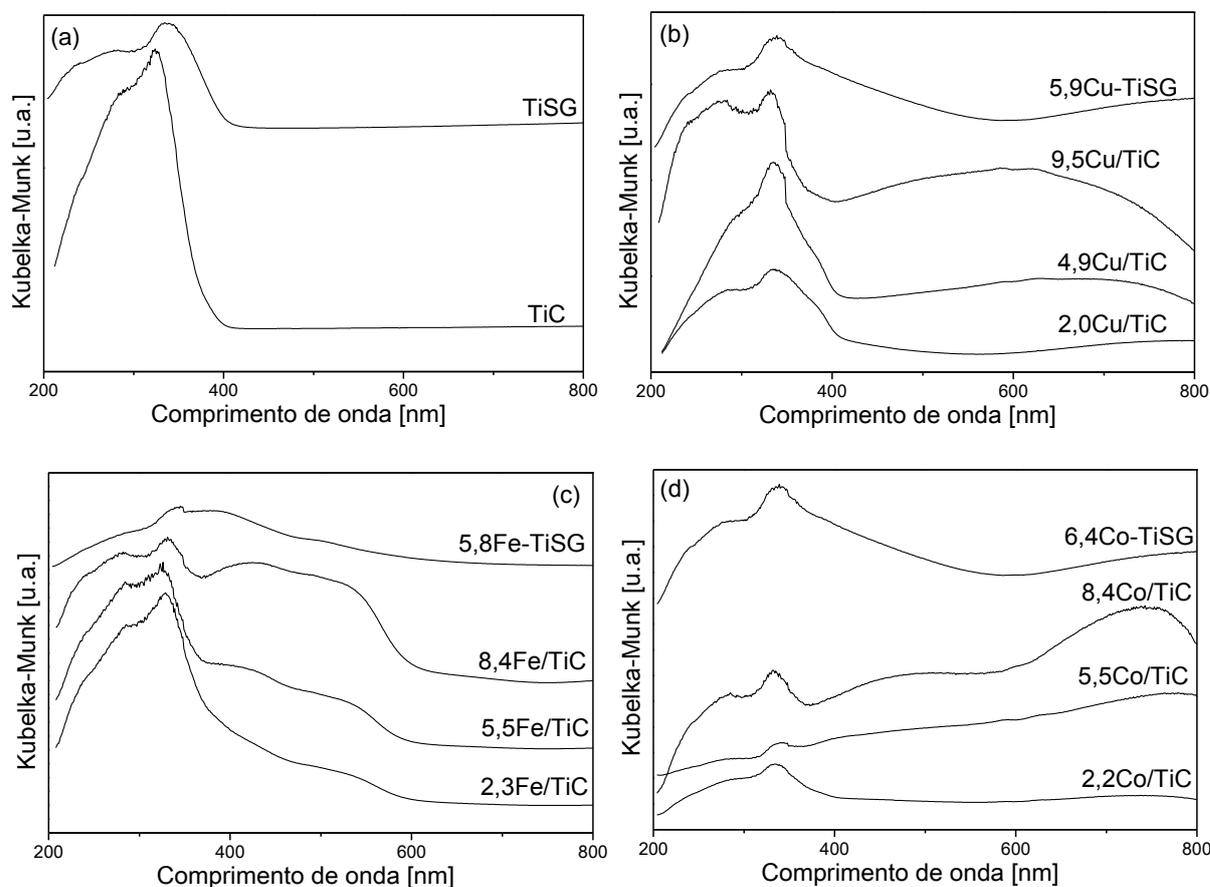
entre 230 e 280 nm, corresponde à transferência de carga entre titânio (IV) tetraédrico e  $O^{2-}$ , e a absorção entre 260 e 350 nm à transferência de carga de sítios de titânio (IV) octaédrico e  $O^{2-}$ . Como será observado nos espectros dos catalisadores, a absorção de  $TiO_2$  continua evidente nessa faixa de comprimento de onda, o que indica que a presença dos óxidos metálicos suportados não altera a região de absorção do  $TiO_2$ .

Os valores de *band gap* ótico obtidos para a titânia comercial e sol-gel foram de 3,2 e 3,4 eV, respectivamente. O valor teórico reportado na literatura é de 3,2 eV (SUN et al., 2009). De acordo com González-Reyes et al. (2010), a diferença entre os valores de *band gap* teórico e o obtido para o material TiSG sugere que o parâmetro *band gap* é afetado por mudanças na cristalinidade. É importante citar que a estreita absorção observada nos espectros da  $TiO_2$  em cerca de 340 nm das amostras estudadas (e que é verificada também em outros espectros ERD-UV<sub>VIS</sub> se deve à interferência no equipamento, mais especificamente, pela troca das lâmpadas da região do visível para a região do ultravioleta.

Ao se comparar o espectro obtido para o óxido de cobre mássico com o espectro dos catalisadores XCu/TiC e 5,9Cu-TiSG, a absorção em 274 nm, referente ao CuO não é evidente, já que a mesma se sobrepõe com a região de absorção do suporte  $TiO_2$ . A absorção do óxido de cobre na região entre 400 e 800 nm é observada para os catalisadores 4,9Cu/TiC, 9,5Cu/TiC e 5,9Cu-TiSG sendo, como esperado, mais intensa no catalisador contendo maior teor desse óxido. Yoong, Chong e Dutta (2009), que prepararam catalisadores Cu/ $TiO_2$ , atribuíram a absorção entre 400 e 800 nm à presença de aglomerados  $(Cu-O-Cu)^{2+}$  e à presença de íons  $Cu^{2+}$  em simetria octaédrica.

O catalisador à base de óxido de ferro (2,3Fe/TiC) apresentou fraca absorção entre 350 e 500 nm (Figura 37c). A absorção nessa faixa se mostrou mais acentuada nos catalisadores 5,5Fe/TiC, 8,4Fe/TiC e 5,8Fe-TiSG. Pelo espectro ERD-UV<sub>VIS</sub> do óxido de ferro mássico (Figura 36b), essa absorção a espécies  $FeO_x$  (em torno de 400 nm). A banda de absorção em torno de 550 foi atribuída por Sun et al. (2009) à transição d-d do  $Fe^{+3}$  presente no  $Fe_2O_3$ . A absorção em 290 nm observada para o óxido de ferro mássico não pôde ser constatada nos catalisadores contendo esse óxido, já que se sobrepõe à absorção do suporte  $TiO_2$ .

**Figura 37** – Espectros ERD-UV<sub>vis</sub>: (a) TiO<sub>2</sub>; (b) XCu/TiO<sub>2</sub>; (c) XFe/TiO<sub>2</sub>; (d) XCo/TiO<sub>2</sub>.



Fonte – Acervo pessoal.

Os catalisadores à base de óxido de cobalto 2,2Co/TiC, 5,5Co/TiC, 8,4Co/TiC e 6,4Co-TiSG (Figura 37d), por sua vez, apresentam absorção de radiação entre 400 e 550 nm, com máximo em torno de 480 nm, e entre 600 e 800 nm, com máximo em torno de 740 nm. Como já mencionado, a absorção de radiação nessas faixas, está relacionada à presença de Co(III) em simetria octaédrica, resultado esse que confirma a presença de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nesses catalisadores.

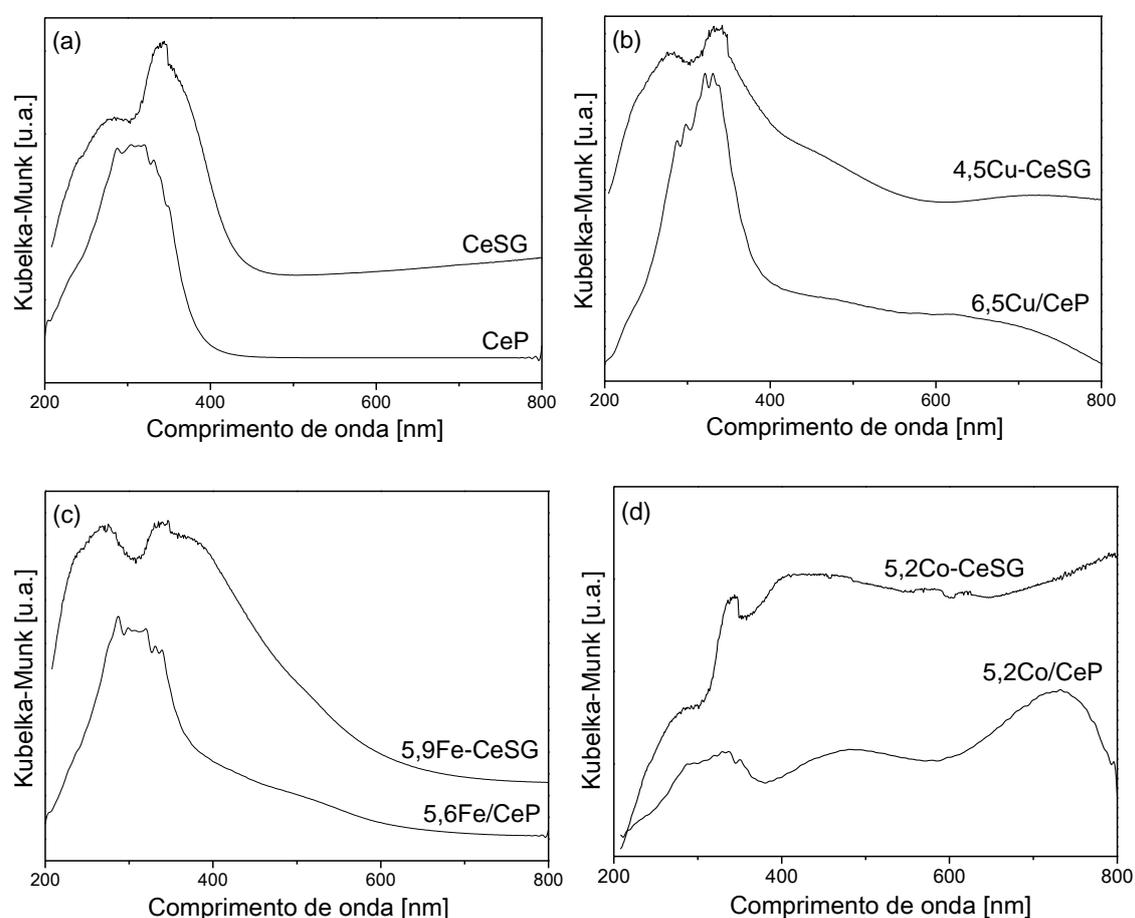
### 5.2.6.3 Catalisadores XM/CeP e XM-CeSG

Os espectros ERD-UV<sub>vis</sub> das cérias estudadas são mostrados na Figura 38a. A partir desses espectros é notada forte absorção entre 200 e 410 nm com ombro em 255 nm. Esse resultado é relacionado às transferências de carga na forma O<sup>2-</sup>→Ce<sup>4+</sup> (SÁNCHEZ; ESCRIBANO; MAIRE, 2003). A inflexão observada em 250 nm é relacionada à transferência de carga O<sup>2-</sup>→Ce<sup>3+</sup>. Segundo Rao et al.

(2010), essa absorção mostra a ocorrência de vacâncias de oxigênio no suporte. A absorção da céria esteve sempre presente nos catalisadores, indicando que a presença dos óxidos metálicos suportados não altera sua região de absorção.

Os valores de *band gap* ótico estimados para as cérias CeP e CeSG foram de 3,4 e 3,0 eV, respectivamente, sendo que o valor teórico reportado na literatura é de 3,2 eV (CHEN, CHANG, 2005).

**Figura 38** – Espectros ERD-UV<sub>VIS</sub>: (a) CeO<sub>2</sub>; (b) XCu/CeO<sub>2</sub>; (c) XFe/CeO<sub>2</sub>; (d) XCo/CeO<sub>2</sub>.



**Fonte** – Acervo pessoal.

Os catalisadores 6,5Cu/CeP (Figura 38b) apresentaram absorção entre 200 e 400 relacionada ao suporte CeO<sub>2</sub>, enquanto a absorção em torno de 600 nm é associada à transição d-d de íons Cu<sup>2+</sup> em ambiente octaédrico (RAO et al., 2010). A absorção do catalisador 4,5Cu-CeSG foi muito baixa; apesar disso, foi possível observar a presença CuO, já que após 410 nm (limite superior da absorção da céria) a linha de base não se restabeleceu. A absorção entre 410 e 800 nm foi, assim

como no catalisador 6,5Cu/CeP relacionada à transição d-d de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em ambiente octaédrico (RAO et al., 2010).

As amostras 5,6Fe/CeP e 5,9Fe-CeSG (Figura 38c) apresentaram absorção característica em torno de 520 nm, a qual foi associada à presença de espécies oligoméricas  $(\text{FeO})_n$  e partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (TSONCHEVA et al., 2010).

Os sólidos contendo cobalto quando suportados em céria apresentaram três bandas de absorção largas entre 200 e 800 nm (Figura 38d). A primeira, entre 200 e 385 nm, é relacionada à absorção da céria. As outras duas com máximos em 480 e 735 nm são associadas à presença de  $\text{Co}^{3+}$  em simetria octaédrica (DE LIMA, S. et al., 2009).

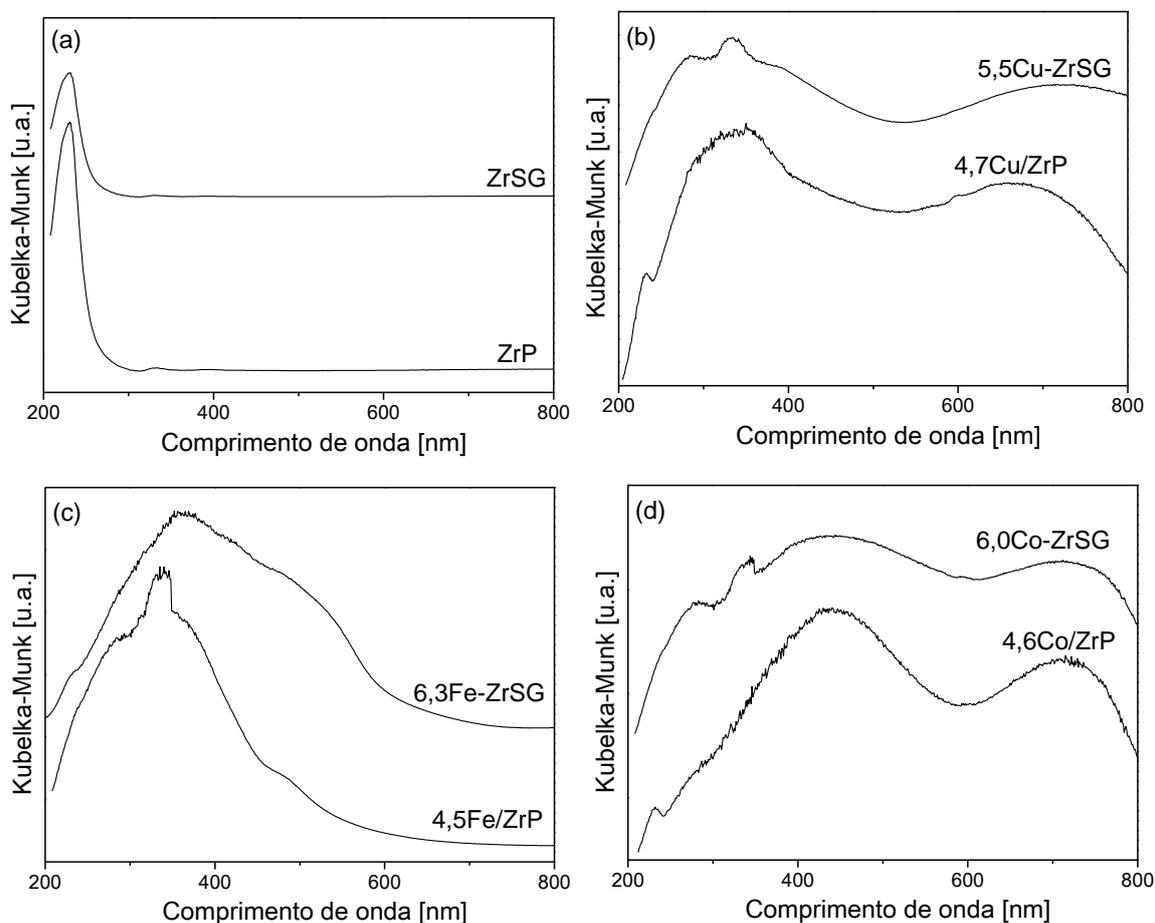
#### 5.2.6.4 Catalisadores XM/ZrP e XM-ZrSG

A Figura 39 mostra os espectros ERD-UV<sub>VIS</sub> dos catalisadores suportados em zircônia.

Apesar dos suportes serem formados de uma mistura das fases monoclinica e tetragonal na zircônia ZrP (Figura 39a) e fase tetragonal pura na amostra preparada pelo método sol-gel, não houve diferenças significativas no perfil de absorção dessas amostras. Nos espectros se observa uma fraca banda de absorção em torno de 230 nm, a qual pode ser atribuída à transferência de carga do ânion  $\text{O}^{2-}$  para o íon  $\text{Zr}^{4+}$  com configuração tetraédrica (GOSCIANSKA et al., 2010). Uma outra absorção de muito baixa intensidade entre 260 e 410 nm é também observada para a zircônia ZrP. Essa absorção pode ser referente à presença de impurezas, como a presença de outros metais de transição ou defeitos na superfície da amostra, já que nenhuma banda de absorção característica referente a transições d-d são esperadas nesses comprimentos de onda no espectro da zircônia (CIUPARU et al., 2000; DAMYANOVA et al., 2008).

Devido à absorção das zircônias ser muito fraca, foi possível observar a absorção relacionada aos óxidos metálicos em todo o espectro. Além disso, os espectros ERD-UV<sub>VIS</sub> dos catalisadores suportados em ZrP foram muito próximos daqueles obtidos para as amostras suportadas na zircônia ZrSG.

**Figura 39** – Espectros ERD-UV<sub>vis</sub>: (a) ZrO<sub>2</sub>; (b) XCu/ZrO<sub>2</sub>; (c) XFe/ZrO<sub>2</sub>; (d) XCo/ZrO<sub>2</sub>.



**Fonte** – Acervo pessoal.

Os catalisadores contendo cobre quando suportados em zircônia, mostrados na Figura 39b, apresentaram absorção entre 240 e 420, atribuída à presença de aglomerados de partículas de CuO e entre 550 e 800 nm, com máximo em 660, relacionada à presença de íons Cu<sup>2+</sup> em ambiente octaédrico (RAMASWAMY et al., 2004). Os resultados apresentados estão condizentes com os reportados por Shimokawabe, Asakawa e Takezama (1990), que prepararam catalisadores Cu/ZrO<sub>2</sub> pelo método de impregnação.

As amostras contendo Fe (Figura 39c) apresentaram absorção em 360 nm, fato relacionado à presença de Fe<sup>+3</sup> presente em pequenos aglomerados de espécies FeO<sub>x</sub>, enquanto a banda observada em 500 nm é associada à presença de partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (KUMAR et al., 2004).

Os sólidos  $\text{Co/ZrO}_2$  apresentaram, por sua vez, absorções em torno de 300 nm (Figura 39d), relacionadas à transferência de carga entre átomos de oxigênio e íons  $\text{Co}^{2+}$  na forma  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  (VAN DE WATER et al., 2006). Absorções com máximos em torno de 440 e 720nm foram também observadas, as quais foram associadas à transferência de carga de íons  $\text{O}^{2-}$  para íons  $\text{Co}^{3+}$  em simetria octaédrica (HERRERO et al., 2007; XIA et al., 2008).

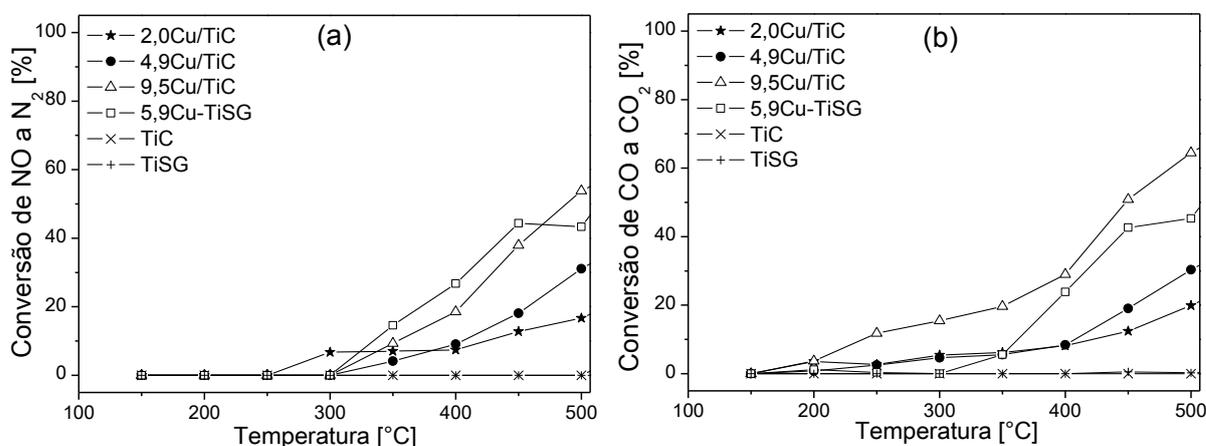
Os resultados de ERD-UV<sub>VIS</sub> possibilitaram verificar a influência da forma de preparação sobre os valores de *band gap* dos suportes preparados. Com relação aos óxidos suportados, o comportamento apresentado foi muito semelhante, independentemente do tipo de suporte ou forma de preparação empregada.

### 5.3. Avaliação Catalítica

#### 5.3.1 Catalisadores XM/TiC e XM-TiSG

Os dados de conversão de NO a  $\text{N}_2$  e CO a  $\text{CO}_2$  em função da temperatura de reação para os catalisadores a base de  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  suportados em  $\text{TiO}_2$  estão apresentados nas Figuras 40, 41 e 42 e na forma de tabela no Apêndice A. Por meio desses gráficos, é possível observar que as titânias TiC e TiSG não apresentam nenhuma atividade para a reação em questão sendo, portanto, o desempenho dos catalisadores resultante da presença somente dos óxidos metálicos.

**Figura 40** – Conversão: (a) NO a  $\text{N}_2$  e (b) CO a  $\text{CO}_2$  para os catalisadores  $\text{XCu/TiO}_2$  entre 150 e 500°C.



Fonte – Acervo Pessoal.

Nesses catalisadores, a atividade catalítica aumentou conforme a temperatura de reação (Tabela A1 – Apêndice A) e atingiram, em 500°C, níveis de conversão de NO a N<sub>2</sub> iguais a 17, 31, 54 e 43%, e de CO iguais a 20, 30 e 64 e 45%, respectivamente, para os sólidos de teores mássicos 2,0, 4,9 e 9,5% e 5,9Cu-TiSG. A diferença observada nas conversões de NO e de CO para as amostras 4,9Cu/TiC e 5,9Cu-TiSG, que foram preparadas com teores mássicos nominais semelhantes, se deu pela diferença desses teores de Cu determinados experimentalmente. Resultados muito semelhantes foram encontrados por Amano et al. (2006), ao avaliarem catalisadores de cobre (0,5% m/m) suportados por impregnação em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de NO com CO com GHSV igual a 12.000h<sup>-1</sup>.

É conhecido que a redução de NO utilizando CO como agente redutor pode ocorrer formando N<sub>2</sub> e/ou N<sub>2</sub>O, segundo as reações representadas pelas equações 20 e 21:



Considerando que a reação representada pela equação 20 é mais interessante do ponto de vista ambiental em virtude dos inúmeros problemas que o N<sub>2</sub>O causa ao ambiente, o presente estudo também leva em consideração a necessidade de sintetizar catalisadores que sejam seletivos à formação de N<sub>2</sub>. Considerando ainda que as quantidades requeridas de NO e de CO nessa reação (equação 20) é equimolar, suas conversões devem ser idênticas. Quando as curvas de NO e de CO se afastam em valores superiores a 5% (considerando faixa de erro do sistema), significa que a formação de N<sub>2</sub>O também está ocorrendo no sistema, ou seja, a reação representada pela equação 21 ocorre simultaneamente à reação representada pela equação 20 (LONDON; BELL, 1973; SHELEF; OTTO, 1968).

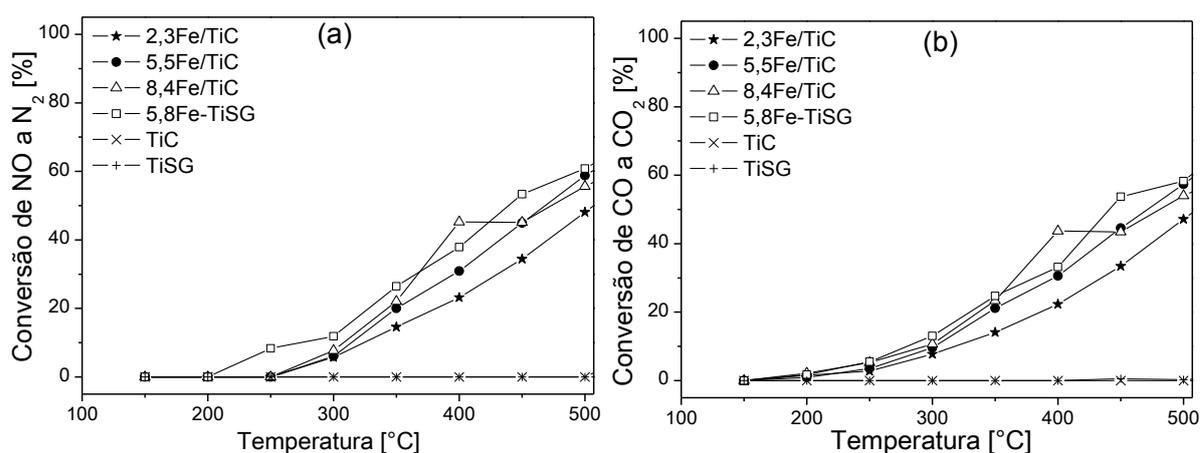
Observando os dados de conversão do catalisador 9,5Cu/TiC (Figura 40 e Tabela A1 Apêndice A), é possível verificar que a conversão de NO a N<sub>2</sub> esteve sempre abaixo da de CO a CO<sub>2</sub>. Por este motivo acredita-se que esteja ocorrendo a formação de N<sub>2</sub>O, conforme a equação 21, em conjunto à formação de N<sub>2</sub>.

A conversão de NO a N<sub>2</sub> com CO sobre os catalisadores à base de óxido de ferro (Figura 41) cresceu com o aumento da temperatura, independente do

teor ou método de preparação empregado, seguindo um perfil de conversão semelhante. Em 500°C atingiram níveis de conversão de NO iguais a 48, 59, 56 e 61%, e de CO iguais a 47, 57, 53 e 58% nos sólidos contendo teores 2,3, 5,5, 8,4% de Fe e no sólido 5,8Fe-TiSG, respectivamente. Os resultados de conversão de NO e de CO foram inferiores aos reportados por Sreekanth e Smirniotis (2008) que, ao estudarem a redução de NO com CO sobre o catalisador 10%*m/m* Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, preparado por impregnação, reportaram que a conversão de NO e CO à GHSV igual a 50.000h<sup>-1</sup> foi de 35% à temperatura de 200°C .

Ao se comparar a conversão de NO e de CO sobre os catalisadores contendo ferro, observou-se que o aumento no teor dos metais para a amostra 8,0Fe/TiC, quando comparada às amostras contendo 1,7 e 4,2 % em massa, não levou a um aumento significativo na conversão, que foi também muito próxima para o sólido preparado pelo método sol-gel *in situ*. O resultado sugere que a baixos teores, o óxido de ferro formado está bem distribuído, enquanto em maiores teores, aglomerados do óxido podem ser formados, o que estão de acordo com difratogramas de raios X dessas amostras. Por esse motivo, a área superficial metálica exposta é maior quando as partículas são menores e estão melhores distribuídas sobre o suporte (ZHANG et al., 2007).

**Figura 41** – Conversão: (a) NO a N<sub>2</sub> e (b) CO a CO<sub>2</sub> para os catalisadores XFe/TiO<sub>2</sub> entre 150 e 500°C.

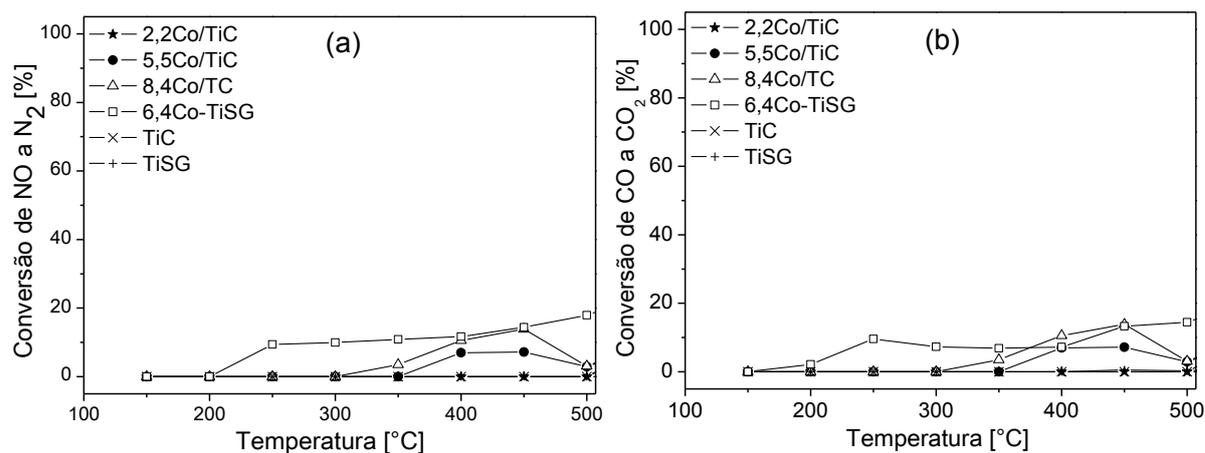


Fonte – Acervo Pessoal.

A conversão de NO a N<sub>2</sub> e de CO a CO<sub>2</sub> para os catalisadores à base de óxido de cobalto (Figura 42) foi notoriamente inferior do que a dos catalisadores

contendo óxido de ferro e cobre. A amostra 2,2Co/TiC não apresentou atividade alguma; já os catalisadores contendo 5,5 e 8,4% (m/m) do metal apresentaram pequena atividade em temperaturas de 400 a 450°C; entretanto, a conversão voltou para valores próximos de zero em 500°C.

**Figura 42** – Conversão: (a) NO a N<sub>2</sub> e (b) CO a CO<sub>2</sub> para os catalisadores XCo/TiO<sub>2</sub> entre 150 e 500°C.



Fonte – Acervo Pessoal.

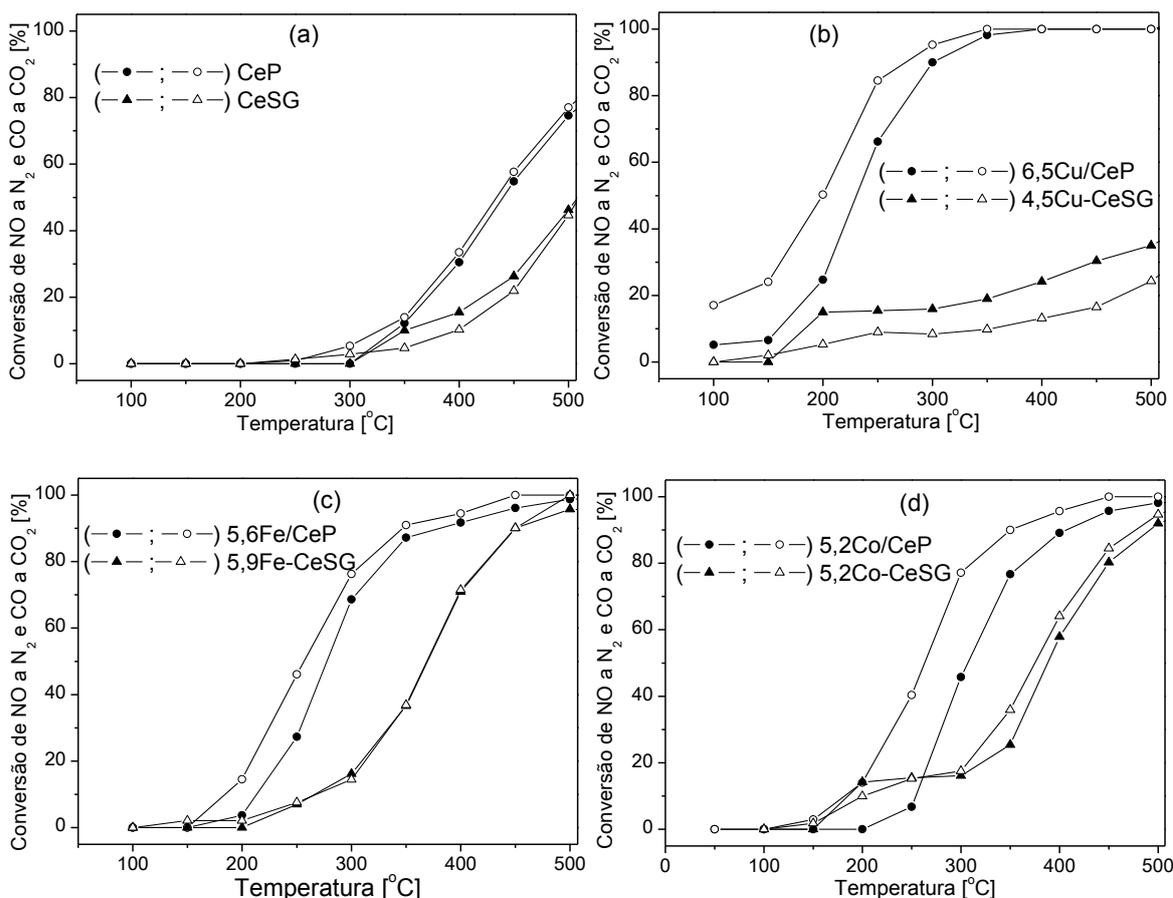
Liotta et al. (2004), ao estudar catalisadores de cobalto suportados em alumina na reação de NO com CO, atribuíram esse comportamento ao fato de o CO reduzir o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a CoO. Dessa maneira, o sítio onde ocorre a redução de NO com CO é modificado durante a reação. Ainda segundo esses autores, os sítios Co<sup>2+</sup> são seletivos à formação de N<sub>2</sub>, enquanto que os sítios Co<sup>3+</sup> são favoráveis à formação de N<sub>2</sub>O.

De maneira semelhante, a conversão de NO e CO para o sólido 6,4Co-TiSG foi notoriamente inferior do que a dos catalisadores contendo óxido de cobre ou ferro suportados em TiSG, atingindo em 500°C cerca de 20% de conversão. Entretanto, a queda na conversão de NO e CO nesse sólido – causada pela redução de Co<sup>3+</sup> para Co<sup>2+</sup> – não foi verificada no intervalo de temperatura estudado. Esse resultado pode ser atribuído a uma maior interação entre o óxido de cobalto e a titânia anatase, conforme observado no termograma de redução desse material.

### 5.3.2 Catalisadores XM/CeP e XM-CeSG

O desempenho dos catalisadores suportados em céria em função da temperatura é mostrado na Figura 43. Além disso, no Apêndice B são apresentados os mesmos resultados em forma de tabela.

**Figura 43** – Conversão de NO a N<sub>2</sub> (símbolo fechado) e CO a CO<sub>2</sub> (símbolo aberto) sobre: (a) CeO<sub>2</sub>; (b) XCu/CeO<sub>2</sub>; (c) XFe/CeO<sub>2</sub> e (d) XCo/CeO<sub>2</sub> entre 100 e 500°C.



Fonte – Acervo Pessoal.

O suporte CeSG (Figura 43a) apresentou atividade catalítica, e a conversão dos reagentes aos produtos desejados se deu a partir de 300°C, atingindo em 500°C conversões próximas a 50%. A conversão obtida pela céria preparada por precipitação foi de 80% a 500°C. Por outro lado, ambas as cérias apresentaram conversões de NO e CO sempre muito próximas, indicando alta seletividade para a formação de N<sub>2</sub>. Como já abordado, a alta seletividade da formação de N<sub>2</sub> com o uso da CeO<sub>2</sub> está relacionado à presença de vacâncias de oxigênio, que atua como sítio ativo, em sua superfície (DATURI et al., 2001). Peters

e Jen Liang (1977) estudaram diversas terras raras como catalisadores na redução de NO com CO e o dióxido de cério foi o único que apresentou desempenho catalítico satisfatório com comportamento semelhante ao apresentado neste trabalho.

No catalisador 6,5Cu/CeP (Figura 43b), a formação do produto desejado passou a ocorrer em 100°C e em 300°C atingiu 100% de conversão, que se manteve até 500°C. É importante ressaltar que formação de N<sub>2</sub>O foi verificada em temperaturas inferiores a 300°C. Chen et al. (2009) atribuíram a alta conversão de NO e de CO nos catalisadores Cu/CeO<sub>2</sub> à substituição de Ce<sup>+4</sup> por Cu<sup>+2</sup> na rede da céria, levando à formação de vacâncias de oxigênio e formando sítios catalíticos que favorecem a dissociação do NO e a alta atividade do CuO nessa reação.

Para o catalisador 4,5Cu-CeSG, a formação do produto desejado passou a ocorrer em temperaturas próximas a 150°C. Em 200°C apresentava 10% conversão de NO a N<sub>2</sub> e 5% de conversão de CO a CO<sub>2</sub>, atingindo em 500°C conversão de NO e de CO de 25 e 35%, respectivamente. Esse comportamento foi bastante diferente daquele encontrado para o catalisador 6,5Cu/CeP preparado pelo método de precipitação que, na temperatura de 300°C, já havia atingido notável atividade.

Os dados de análise química por FRX indicam uma concentração de cobre menor no catalisador 4,5Cu-CeSG, quando comparadas ao sólido 6,5Cu/CeP. Além do mais, os dados de RTP-H<sub>2</sub> mostram uma maior interação entre o CuO e a céria para o sólido preparado pelo método sol-gel. Esses resultados mostram que o teor superficial de metal e sua interação com o suporte tem um importante papel no desempenho catalítico na reação de redução de NO com CO. Deve-se considerar, também, que o método sol-gel pode ter levado à localização parcial de espécies de cobre em locais da céria menos acessíveis às moléculas de NO e de CO.

Os catalisadores 5,6Fe/CeP e 5,2Co/CeP (Figuras 43c e 43d) apresentaram excelente desempenho nessa reação. A conversão dos reagentes passou a ocorrer em temperaturas maiores que 150°C e era de 4 e 14%, respectivamente, para NO a N<sub>2</sub> e CO a CO<sub>2</sub>. A partir de então, a atividade desses catalisadores passou a crescer com o aumento da temperatura, atingindo em 500°C conversões muito próximas a 100% (Apêndice B). Para os catalisadores à base de óxido de cobalto, preparados por impregnação, a conversão de CO a CO<sub>2</sub> foi

constatada em 150°C, entretanto a formação de N<sub>2</sub> foi observada somente em 250°C, quando a conversão de CO a CO<sub>2</sub> já era de cerca de 40%. Esse resultado é atribuído à ocorrência da reação 21, em que NO reagem com CO formando N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. A formação de N<sub>2</sub>O foi verificada em temperaturas inferiores a 400°C (é considerada a formação de N<sub>2</sub>O quando a diferença nas curvas de NO e CO são superiores a 5%) e, a partir de então, somente N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> foram formados.

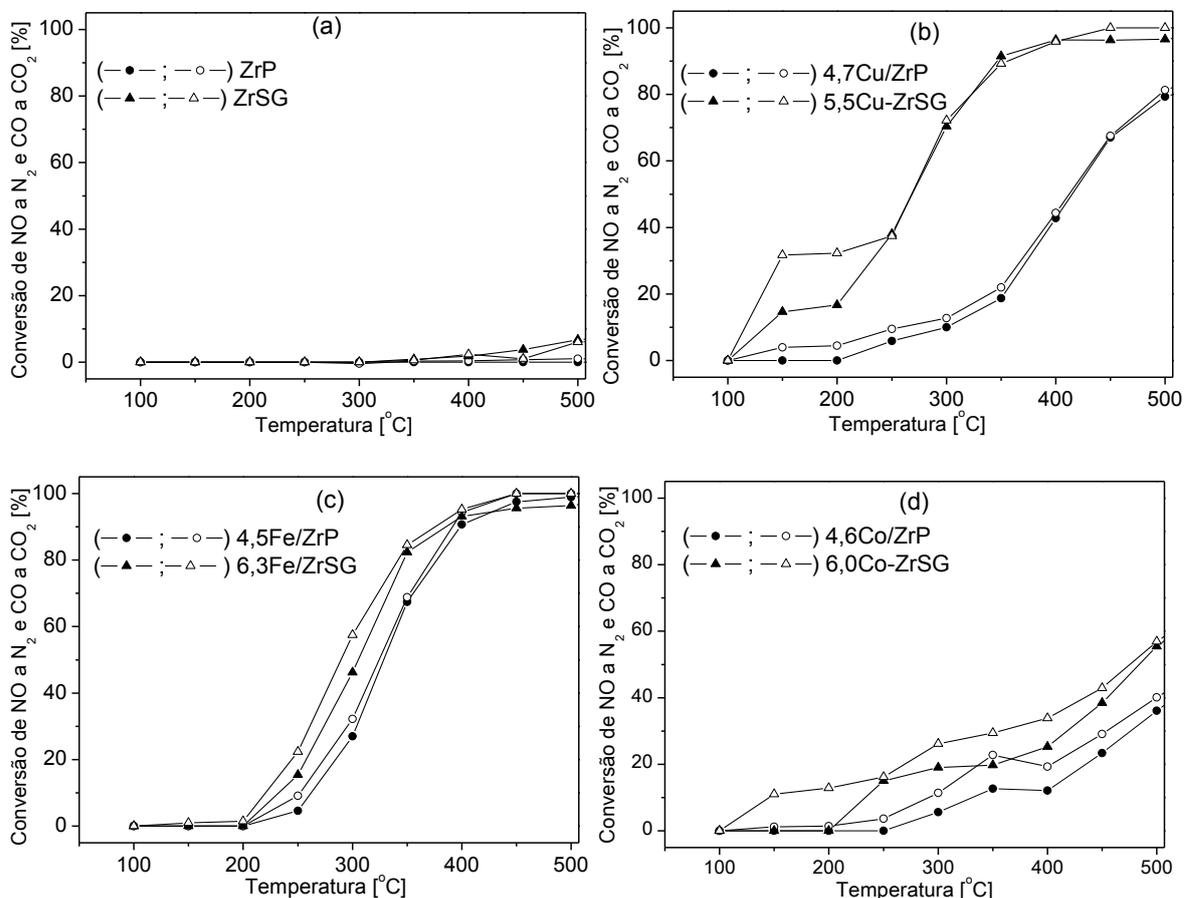
Os catalisadores 5,9Fe-CeSG e 5,2Co-CeSG também apresentaram bom desempenho nessa reação e sua atividade inicial foi observada em temperaturas em torno de 250 e 200°C, respectivamente. Na sequência, notou-se um crescimento progressivo com o aumento da temperatura, atingindo também em 500°C conversões muito próximas a 100%. O perfil da conversão de NO e CO em função da temperatura para o sólido 5,9Fe-CeSG é um pouco diferente do observado para o sólido de mesma composição preparado pelo método convencional. Para o catalisador 5,6Fe/CeP, maiores conversões são atingidas em menores temperaturas. Esse resultado é explicado pelos dados de RTP-H<sub>2</sub>, que indicaram que o método sol-gel levou à formação de uma maior interação entre Fe e Ce, que interferiu negativamente na redução das espécies de ferro e da céria, dificultando a redução do NO pelo CO.

No caso do catalisador 5,2Co-CSG, a formação de Co-O-Ce foi observada por análise de RTP-H<sub>2</sub> e se relaciona com a presença de espécies de Co<sup>2+</sup> se ligando com o cério. Esse resultado sugere que, nesse caso, grande parte do cobalto presente na amostra está no estado de oxidação 2+, que é mais seletivo à formação de N<sub>2</sub>. Por esse motivo, as curvas de conversão de NO a N<sub>2</sub> e de CO a CO<sub>2</sub> estiveram muito próximas, e não foram verificadas mudanças na curva de conversão de NO e CO como consequência da redução do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a CoO.

### 5.3.3 Catalisadores XM/ZrP e XM-ZrSG

O desempenho dos catalisadores suportados em zircônia em função da temperatura é mostrado na Figura 44. Além disso, no Apêndice C são apresentados os mesmos resultados em forma de tabela. Ao contrário das cérias, as zircônias (Figura 44a) não apresentaram atividade significativa na reação estudada, sendo o desempenho catalítico observado referente à presença dos óxidos metálicos.

**Figura 44** – Conversão de NO a  $N_2$  (símbolo fechado) e CO a  $CO_2$  (símbolo aberto) sobre os catalisadores: (a)  $ZrO_2$ ; (b)  $Cu/ZrO_2$ ; (c)  $Fe/ZrO_2$  e (d)  $Co/ZrO_2$  entre 100 e 500°C.



**Fonte** – Acervo Pessoal.

O catalisador 4,7Cu/ZrP apresentou desempenho satisfatório na conversão de NO a  $N_2$  com CO (Figura 44b). A conversão de NO a  $N_2$  se iniciou em 250°C e atingiu em 500°C cerca de 80%. O mesmo comportamento foi observado para o catalisador 5,5Cu-ZrSG, o qual atingiu em 400°C conversão de NO e de CO acima de 90%. Além disso, foi notado que na amostra preparada pelo método sol-gel, em temperaturas de 150 e 200°C foi observada maior conversão de CO a  $CO_2$  do que de NO a  $N_2$ . Tal resultado indica a formação de  $N_2O$  nessas temperaturas.

Ao se comparar os catalisadores 4,7Cu/ZrP e 5,5Cu-ZrSG, um melhor desempenho catalítico foi observado no sólido preparado pelo método sol-gel. Dados de RTP- $H_2$  mostraram uma melhor dispersão do cobre sobre o suporte quando seu precursor é adicionado durante a preparação da zircônia (adição *in situ*). Além disso, o maior teor de cobre na amostra 5,5Cu-ZrSG contribuiu na melhora do

desempenho. Okamoto et al. (1997b) estudaram a reação de NO com CO sobre catalisadores Cu/ZrO<sub>2</sub>. Em suas condições de análise, eles observaram alta formação de N<sub>2</sub>O em temperaturas em torno de 150°C. Segundo esses autores, o N<sub>2</sub>O é um intermediário na reação de NO a N<sub>2</sub> com CO.

O sólido 4,5Fe/ZrP (Figura 44c) foi o mais ativo dentre os catalisadores suportados em ZrP. Sua atividade foi observada a partir de 250°C, atingindo em 400°C, 90% de conversão. Um comportamento muito semelhante foi verificado para a amostra 6,3Fe-ZrSG. Além disso, as conversões de NO a N<sub>2</sub> e de CO a CO<sub>2</sub> estiveram sempre muito próximas, indicando alta seletividade à formação de N<sub>2</sub>. Catalisadores à base de óxido de ferro em diferentes teores suportados em ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram também estudados na redução de NO com CO por Okamoto et al. (2000). Os resultados mostraram que o desempenho dos catalisadores suportados em ZrO<sub>2</sub> é muito superior ao apresentado pelos sólidos suportados em SiO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entretanto, quando teores de óxido de ferro acima de 1% foram suportados sobre a ZrO<sub>2</sub>, sua dispersão foi afetada. Ainda segundo esses autores, a preparação dos sólidos pelo método sol-gel pode ajudar a superar essa dificuldade.

Por outro lado, os catalisadores 4,6Co/ZrP e 6,0Co-ZrSG (Figura 44d) apresentaram menor desempenho catalítico. A conversão sobre sua superfície do 4,6Co/ZrP foi de cerca de 40% em 500°C. Uma queda na conversão de NO a N<sub>2</sub> e de CO a CO<sub>2</sub> foi observada à temperatura de 400°C, em relação à temperatura de 350°C e, mais uma vez, esse comportamento foi atribuído à redução do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a CoO pelo CO (LIOTTA et al., 2004).

Para a amostra 6,0Co-ZrSG, a conversão de CO a CO<sub>2</sub> foi constatada em temperaturas acima de 100°C, enquanto a de NO a N<sub>2</sub> ocorreu após 200°C. As curvas de NO a N<sub>2</sub> e de CO se mantiveram distantes até 400°C, atingindo em 500°C, 55%. O resultado obtido aponta a formação de N<sub>2</sub>O em temperaturas entre 150 e 400°C. Nas temperaturas de reação estudadas, a queda na conversão dos reagentes, relacionada à redução do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a CoO não foi verificada (Figura 44d) para o sólido preparado via método sol-gel *in situ*. Os dados de TPR apontaram que a síntese levou a formação de espécies Co-O-Zr em que o Co já se encontrava no estado de oxidação 2+. Entretanto, para confirmar tal suposição, novas análises utilizando outras técnicas de caracterização, como espectroscopia Raman deverão ser realizadas.

#### 5.3.4 Influência da fase ativa, do suporte e método de preparação na reação de redução de NO a N<sub>2</sub> com CO

De maneira geral dentre os sólidos preparados, os catalisadores contendo Cu ou Fe foram os que apresentaram melhor desempenho catalítico. A boa atividade apresentada pelos sólidos contendo Cu poderia ser explicada pelo maior número de elétrons disponíveis para reduzir o NO em sua camada de valência. No entanto, seguindo esse raciocínio, o catalisador contendo Co deveria apresentar melhor desempenho catalítico do que o sólido contendo Fe. Porém esse comportamento não foi observado. Além disso, os catalisadores contendo Cu ou Co apresentaram uma maior conversão de NO a N<sub>2</sub>O do que o catalisador contendo Fe.

Esse resultado nos mostra que a forma de adsorção do NO interfere nos produtos a serem formados. Como já mencionado, a adsorção do Fe é preferencialmente dissociativa (BROWN; KING, 2000) – vide item 2.2.7. Quando dois átomos de N adsorvidos reagem, N<sub>2</sub> é liberado (equação 36). O oxigênio adsorvido vai servir para realizar a oxidação do CO a CO<sub>2</sub> (equação 32).



Quando o NO é adsorvido em Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em temperaturas de até 350°C, espécies de dinitrosil [(NO)<sub>2</sub>] são formadas. Segundo esses autores, a decomposição dessas espécies, mostrada na equação 65, leva à formação de N<sub>2</sub>O e O adsorvidos (BROWN; KING, 2000).

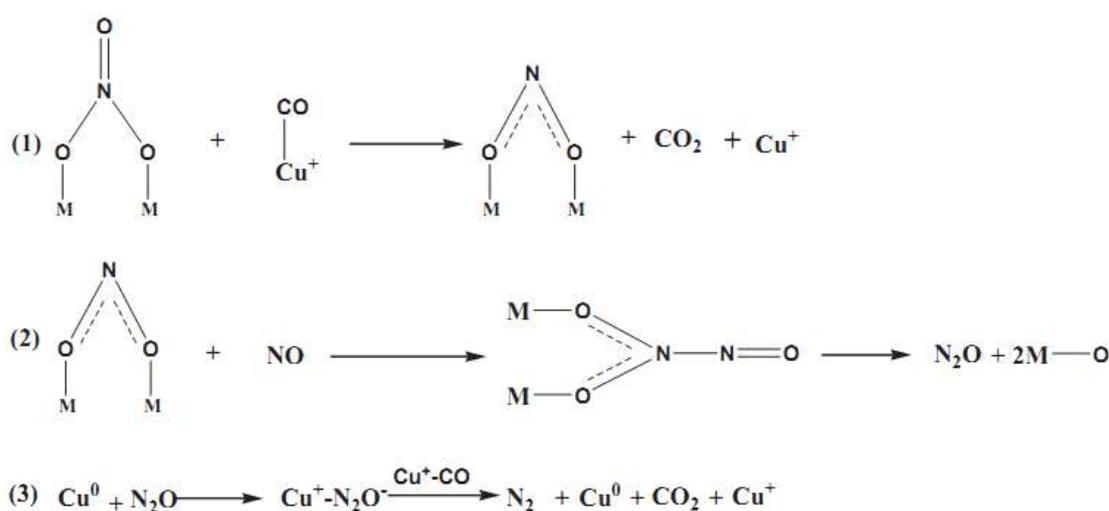


Em temperaturas acima de 350°C o Co<sup>3+</sup> é reduzido a Co<sup>2+</sup>, que forma preferencialmente grupos mononitrosil (NO)<sub>a</sub>, que, por sua vez, se dissociam com maior facilidade e reagem da mesma maneira que o Fe formando preferencialmente N<sub>2</sub>. No entanto, a produção de N<sub>2</sub> por meio da decomposição de N<sub>2</sub>O segundo a equação 35 não deve ser descartada (BROWN; KING, 2000).



Por outro lado, como mencionado anteriormente, o NO ao reagir com CuO forma diferentes complexos. Conforme proposto por Sun et al. (2011), esses complexos poderão reagir com outra molécula de NO formando N<sub>2</sub>O, que será decomposto a N<sub>2</sub> e O<sub>a</sub>, conforme mostrado na Figura 45. Desse modo, o N<sub>2</sub>O é considerado como um intermediário na redução de NO a N<sub>2</sub>, utilizando CO como agente redutor quando Cu é utilizado como fase ativa.

**Figura 45** – Possível mecanismo para a redução do NO adsorvido pelo CO sobre xCu-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.



Fonte – SUN et al., 2011.

A céria utilizada como suporte foi ativa na redução de NO com CO e, com exceção do catalisador 4,5Cu-CeSG, a junção da céria com os óxidos metálicos levou à formação de catalisadores mais ativos na reação em estudo. Os suportes TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>, ao contrário da céria, não mostraram atividade no abatimento de NO com CO e os catalisadores contendo Cu, Fe ou Co suportados em ZrO<sub>2</sub> foram mais ativos do que os catalisadores suportados em TiO<sub>2</sub>.

Sun et al. (2011) estudaram catalisadores de Cu suportados em ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ou em TiO<sub>2</sub> e reportaram que a introdução de zircônia na titânia melhora a estabilidade dos complexos de NO adsorvidos sobre o Cu. Além disso, a presença da ZrO<sub>2</sub> promove a redução do Cu<sup>2+</sup> presente no CuO para espécies de Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> que têm importante efeito sobre a redução de N<sub>2</sub>O a N<sub>2</sub>.

De maneira geral, os catalisadores preparados pelo método sol-gel apresentaram comportamento catalítico superior ou semelhante àqueles sólidos

preparados via rotas convencionais; exceção foi verificada para o material 4,5Cu-CeSG.

A maior diferença observada entre as curvas de conversão de NO e CO para esses catalisadores pode ser relacionada pelas diferentes dispersões e interações entre o suporte e o metal, que foram distinguidas pela técnica de RTP-H<sub>2</sub> conforme já explorado nas seções anteriores. Esses resultados apontam a eficiência da utilização do método sol-gel *in situ* na preparação de catalisadores para a redução seletiva de NO com CO. O uso desse método para preparação de catalisadores em grande escala é interessante do ponto de vista operacional, já que é possível obter o precursor do catalisador em uma única etapa de síntese economizando tempo e custos de produção. Por outro lado, interessantes resultados foram também obtidos quando sólidos foram preparados pelo método e impregnação.

### 5.3.5 Redução de NO com CO na presença de O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O

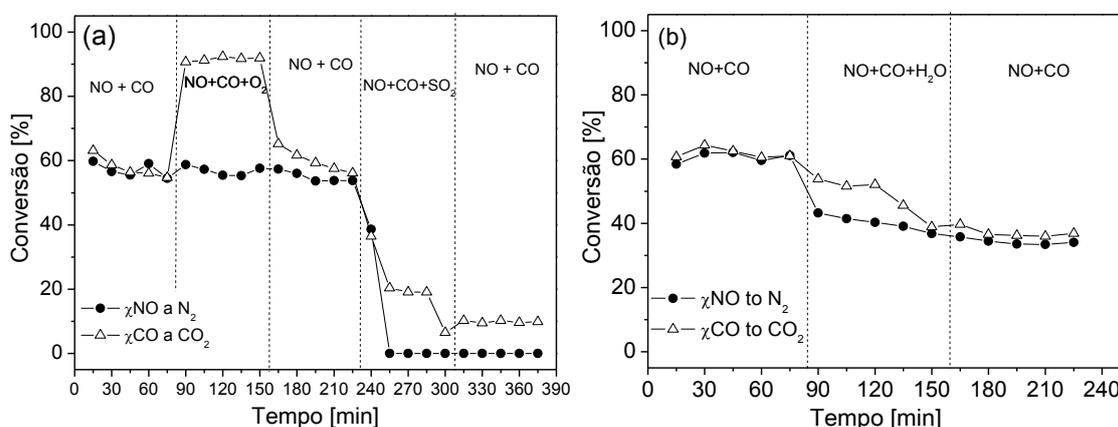
Nesta seção serão apresentados resultados referentes ao efeito de SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O na atividade e seletividade para a reação de NO com CO de catalisadores 9,5Cu/TiC, 8,4Fe/TiC, 6,5Cu/CeP, 5,9Fe-CeSG, 5,5Cu-ZrSG e 6,3Fe-ZrSG. Esses catalisadores foram escolhidos por apresentarem desempenhos catalíticos satisfatórios na redução de NO a N<sub>2</sub> e oxidação de CO a CO<sub>2</sub>. Os resultados são mostrados nas Figuras 46 a 51.

Quando o catalisador 9,5Cu/TiC foi avaliado na presença de 50% da quantidade de O<sub>2</sub> necessária para oxidar todo o CO alimentado (Figura 46a), a conversão de NO a N<sub>2</sub> (que era de 56%) se manteve constante após 20 min de alimentação e depois tendeu a cair com o tempo. Entretanto, a conversão de CO a CO<sub>2</sub>, que inicialmente era de 64%, passou para a 90% logo na primeira análise, realizada após 10 minutos do início da alimentação de O<sub>2</sub>. A presença de oxigênio favoreceu a oxidação direta do CO (equação 66) e a conversão de NO com CO continuou ocorrendo, pois o oxigênio alimentado não era suficiente para oxidar todo o CO da mistura gasosa. Quando O<sub>2</sub> deixou de ser fornecido, as conversões de NO a N<sub>2</sub> e de CO a CO<sub>2</sub> voltaram ao seu valor inicial após um período de reação.



Stegenga et al. (1993) estudaram o desempenho de catalisadores à base de óxidos de cobre e cromo suportados em carbono na reação de redução de NO com CO, na presença e ausência de oxigênio. A conversão de NO a  $N_2$  alcançou 100%, em 250°C, quando na ausência de  $O_2$ . Entretanto, quando em sua presença, a mesma conversão foi atingida em 400°C. Para os ensaios realizados na presença de  $O_2$ , um excesso de CO foi alimentado e os autores observaram que a conversão de NO somente ocorria quando todo o  $O_2$  presente na mistura gasosa havia sido consumido.

**Figura 46** – Conversão de NO a  $N_2$  e CO a  $CO_2$  para o catalisador 9,5Cu/TiC a 500°C: (a) presença de  $O_2$  e  $SO_2$ ; (b) presença de água.



Fonte – Acervo Pessoal.

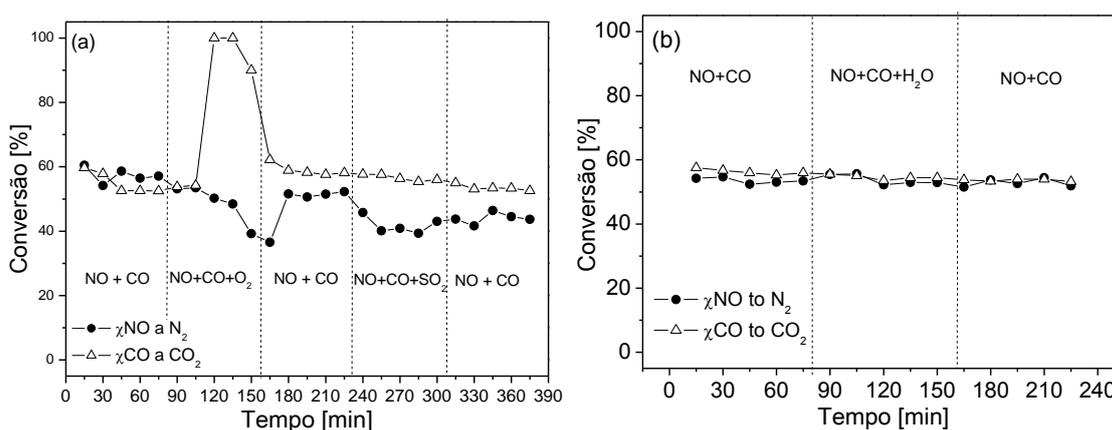
Observa-se ainda da Figura 46a que, quando  $SO_2$  está presente na mistura gasosa reacional, as conversões de NO a  $N_2$  com CO, sobre o catalisador 9,5Cu/TiC cai drasticamente com a de NO, se anulando completamente. Após a retirada da alimentação de  $SO_2$  as conversões permanecem inalteradas. Esse resultado indica que a presença de  $SO_2$  no fluxo gasoso causa a desativação irreversível desse catalisador, já que sulfatos são formados em sua superfície (XU et al., 2008).

Ao se avaliar o efeito da presença de vapor de água na atividade do catalisador 9,5Cu/TiC (Figura 46b), observa-se a conversão de NO a  $N_2$  e CO a  $CO_2$ , que eram inicialmente de 58% e 60%, caíram para cerca de 35%, respectivamente. Quando a alimentação do vapor de água foi suspensa, a conversão dos dois

reagentes não se modificou, indicando que a presença de vapor de água provocou, nas condições estudadas, um efeito irreversível na atividade desse catalisador. O resultado é condizente com o obtido por Stegenga et al. (1993), que avaliaram um catalisador contendo óxido de cobre suportado em carbono também na presença de vapor de água.

Quando o catalisador 8,4Fe/TiC foi avaliado na presença de  $O_2$  (Figura 47a), o aumento da conversão de CO se deu após duas análises. A conversão do NO caiu para cerca de 35% após cinco corridas. Porém, quando o  $O_2$  foi removido do sistema, as conversões tanto de NO quanto de CO voltaram praticamente aos seus valores iniciais. Com relação ao comportamento frente à presença de  $SO_2$  no fluxo de alimentação, na Figura 47a se observa também que a conversão de CO se mantém constante e a de NO a  $N_2$  cai de 55 para 43%. Esse interessante resultado sugere que o catalisador 8,4Fe/TiC é resistente à presença de  $SO_2$ . Uma indicação dessa resistência ao enxofre foi apontada por Silva (2008) ao avaliar catalisadores de ferro suportados em zeólitas, observando uma queda de 20% na conversão de NO a  $N_2$  e de CO quando em presença de  $SO_2$ .

**Figura 47** – Conversão de NO a  $N_2$  e CO a  $CO_2$  para o catalisador 8,4Fe/TiC a  $500^\circ C$ : (a) presença de  $O_2$  e  $SO_2$ ; (b) presença de água.



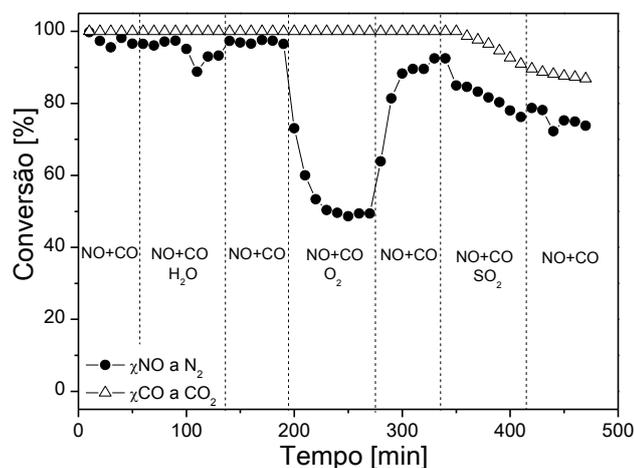
Fonte – Acervo Pessoal.

Ao se avaliar o efeito da presença de vapor de água na atividade do catalisador 8,4Fe/TiC (Figura 47), observa-se que a conversão de NO e CO se mantém praticamente inalterada, o que mostra que catalisador contendo ferro é, também, altamente estável na presença de vapor de água. Esse resultado é

diferente do mostrado por Kobylinski e Taylor (1973), os quais reportaram que catalisadores contendo Fe e Cr apresentam queda em seu desempenho quando em presença de vapor de água, a qual foi recuperada integralmente após regeneração a altas temperaturas.

A amostra 6,5Cu/CeP, ao ser avaliada na presença de vapor de água (Figura 48) teve seu desempenho na reação de redução de NO a N<sub>2</sub> diminuído de 98% para 92%, a qual foi restabelecida após a remoção de água no sistema, não havendo nenhuma alteração na conversão de CO a CO<sub>2</sub>. Ao se adicionar oxigênio, a conversão de CO a CO<sub>2</sub> não apresentou nenhuma alteração, porém a conversão de NO a N<sub>2</sub> caiu para valores próximos a 50%, sendo praticamente recuperada após a suspensão da alimentação de O<sub>2</sub>. No caso da avaliação na presença de SO<sub>2</sub>, a conversão de NO a N<sub>2</sub> caiu em cerca de 20% enquanto a de CO a CO<sub>2</sub> em torno de 10% após 80 min de reação, as quais se alteraram pouco após a remoção de SO<sub>2</sub> do sistema.

**Figura 48** – Conversão de NO a N<sub>2</sub> e CO a CO<sub>2</sub> para o catalisador 6,5Cu/CeP na presença de água, O<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> a 500°C.

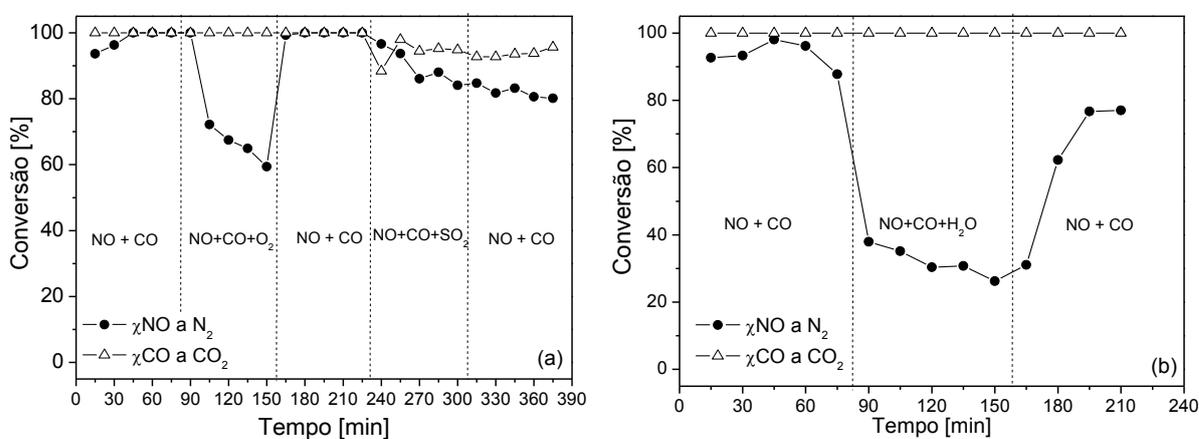


Fonte – Acervo Pessoal.

Quando o catalisador 5,9Fe-CeSG foi estudado na reação de NO com CO na presença de 50% da quantidade estequiométrica de O<sub>2</sub> (Figura 49), a conversão de NO a N<sub>2</sub> que era inicialmente de 100% caiu para cerca de 60% após cinco injeções. De acordo com a estequiometria das reações 20 e 66, era esperado que a conversão de NO a N<sub>2</sub> caísse para valores próximos a 50%. Esse resultado é atribuído à capacidade de armazenamento de oxigênio apresentada pela céria. Após

a retirada de oxigênio do sistema, as conversões iniciais se restabeleceram. Ao se introduzir  $\text{SO}_2$ , a conversão de NO a  $\text{N}_2$  se reduziu em cerca de 15% e a de CO em torno de 10%. Após a retirada de  $\text{SO}_2$ , as conversões de NO e CO não voltaram aos valores iniciais. A introdução de água, por sua vez, levou a uma queda de 100 para 20% na conversão de NO a  $\text{N}_2$ . No entanto, a conversão de CO a  $\text{CO}_2$  esteve sempre em 100%. Esse resultado foi atribuído à ocorrência da reação de deslocamento gás-água, em que  $\text{H}_2\text{O}$  e CO reagem formando  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$ .

**Figura 49** – Conversão de NO a  $\text{N}_2$  e CO a  $\text{CO}_2$  para o catalisador 5,9Fe-CeSG a  $500^\circ\text{C}$ : (a) presença de  $\text{O}_2$  e  $\text{SO}_2$ ; (b) presença de água.



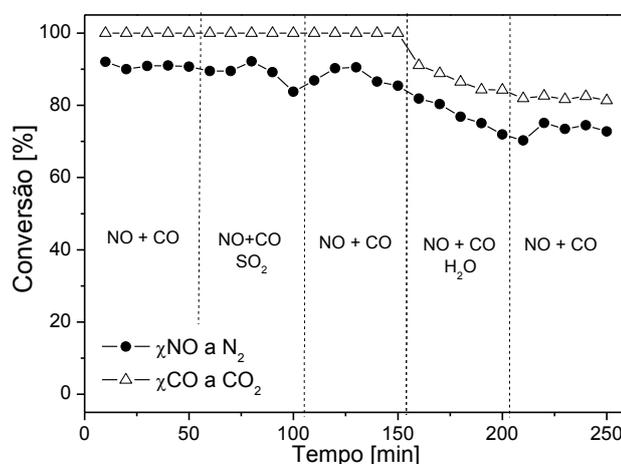
Fonte – Acervo Pessoal.

O catalisador 5,5Cu-ZrSG, quando testado na presença de  $\text{SO}_2$ , apresentou apenas uma queda na conversão de cerca de 12% após cinco análises (Figura 50). Quando se suspendeu a entrada desse gás, as conversões iniciais foram praticamente restabelecidas. Ao se adicionar vapor de água, as conversões de NO com  $\text{N}_2$  e de CO a  $\text{CO}_2$  caíram em cerca de 20 e 15%, respectivamente.

Ao se avaliar o catalisador 6,3Fe-ZrSG na presença de  $\text{O}_2$  (Figura 51a), um comportamento muito semelhante àquele apresentado pela amostra 5,9Fe-CeSG foi observado. A conversão de CO a  $\text{CO}_2$  foi sempre de 100%, ao passo que a conversão de NO a  $\text{N}_2$  caiu a partir da segunda análise em sua presença. A queda na conversão de NO a  $\text{N}_2$  é explicada, conforme comentado anteriormente, pela oxidação do CO pelo oxigênio. Quando a alimentação de  $\text{O}_2$  foi suspensa, as conversões iniciais de NO voltaram ao seu valor inicial. A presente amostra também apresentou grande resistência à presença de  $\text{SO}_2$ .

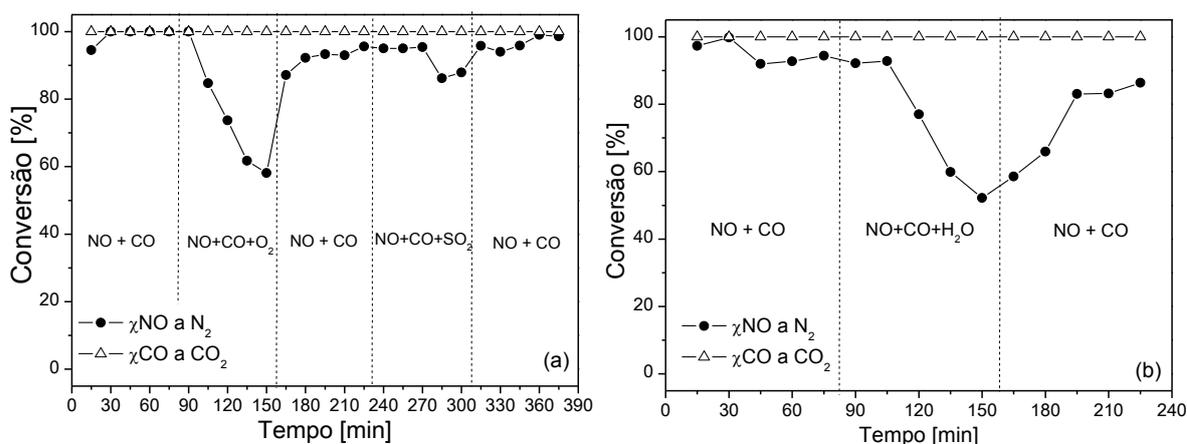
Na presença de vapor de água (Figura 51b) foi verificada a ocorrência da reação de deslocamento gás-água, uma vez que a conversão de CO a CO<sub>2</sub> esteve sempre em 100%. A conversão de NO caiu gradativamente durante esse período em função do menor número de moléculas de CO para realizarem sua redução, entretanto, tendeu a se restabelecer quando o vapor de água foi removido do sistema.

**Figura 50** – Conversão de NO a N<sub>2</sub> e CO a CO<sub>2</sub> para o catalisador 5,5Cu-ZrSG na presença de água e SO<sub>2</sub> a 500°C.



Fonte – Acervo pessoal.

**Figura 51** – Conversão de NO a N<sub>2</sub> e CO a CO<sub>2</sub> para o catalisador 6,3Fe-ZrSG a 500°C: (a) presença de O<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>; (b) presença de água.



Fonte – Acervo pessoal.

Comparando os resultados observados quando a reação ocorria na presença de O<sub>2</sub>, sempre foi possível constatar que a conversão de CO a CO<sub>2</sub> era favorecida, independente da composição das amostras.

Para os testes realizados na presença de SO<sub>2</sub>, quando o catalisador continha Cu e foi suportado em TiC, houve sua desativação irreversível. Esse resultado é explicado pela formação de sulfato de cobre a partir da reação entre CuO e SO<sub>2</sub>, conforme mostrado pelas equações 67 e 68 (PEREIRA, 2009):



Para os catalisadores 6,5Cu/CeP e 5,5Cu-ZrSG houve uma maior resistência à presença de SO<sub>2</sub>, quando comparado ao catalisador suportado em TiC. Esse resultado mostrou que o suporte interfere no desempenho dos sólidos quando na presença de SO<sub>2</sub>. A conversão de NO e de CO sobre os catalisadores contendo ferro foram muito estáveis na presença de SO<sub>2</sub>, independente do suporte utilizado. Isso é devido ao fato de que o calor de adsorção do SO<sub>2</sub> sobre o cobre ser menor que o apresentado pelo ferro (OUDAR, 1980).

Com relação aos testes na presença de água, foi possível averiguar que os catalisadores tenderam a recuperar ou não sua atividade inicial após a reação com água. Para aqueles que não recuperaram seu desempenho, a explicação se dá pela competição entre o NO e o vapor de água pelo mesmo sítio catalítico. Os catalisadores que se recuperaram após a adição de água foram aqueles ativos na reação de deslocamento gás-água, representada pela equação 69 (KNAPP et al., 2010).



A reação de deslocamento gás-água é estudada em baixas temperaturas (entre 210 e 250°C) e em altas temperaturas (entre 350 e 500°C). Dois mecanismos de reação diferentes são reportados: o associativo e o redox. Durante o mecanismo associativo, o CO reage com grupos OH<sup>-</sup> formando espécies COOH, que são decompostos em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. No mecanismo redox, a adsorção de água sobre a superfície do catalisador e sua dissociação para oxigênio e hidrogênio é seguida

pela ligação entre o O e o CO adsorvidos, produzindo H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (KNAPP et al., 2010).

Ao se comparar os catalisadores avaliados na presença dos interferentes, o sólido 8,4 Fe/TiC foi o que apresentou melhor comportamento na presença de SO<sub>2</sub> e vapor de água, uma vez foi estável tanto em presença de SO<sub>2</sub> quanto na presença de vapor de água.

Os resultados obtidos comprovam a eficiência do uso de catalisadores preparados pelo método sol-gel *in situ* para serem aplicados no tratamento de exaustões gasosas de fontes de poluição atmosférica móveis ou fixas.

## CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

O método sol-gel foi eficiente para o preparo dos suportes e catalisadores. Dados de DRX comprovaram a formação de titânia predominantemente anatase, céria cúbica e zircônia tetragonal após o processo de tratamento térmico. A presença de zircônia tetragonal na temperatura de calcinação aplicada se deu pela utilização do agente estabilizante acetilacetona.

Os resultados de DRX constataram na titânia TiC a presença das fases cristalinas anatase e rutilo. A CeSG e a CeP apresentaram difratograma correspondente à sua estrutura cúbica. Já a ZrP apresentou a formação das fases tetragonal e monoclinica. Em sua maioria, os catalisadores não apresentaram picos de difração característicos dos óxidos de Cu, Fe ou Co. A ausência ou presença de picos pouco intensos é atribuída à presença de pequenos cristais finamente distribuídos sobre os respectivos suportes e que podem ainda ser amorfos à difração de raios X. Entretanto, as análises de RTP-H<sub>2</sub> e ERD-UV<sub>VIS</sub> permitiram evidenciar a presença desses óxidos em todos os catalisadores.

O diâmetro médio dos domínios cristalinos, calculado pela equação de Scherrer evidenciaram para os catalisadores suportados em CeO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> que a preparação pelo método sol-gel levou a formação de partículas menores quando comparado ao método de precipitação.

Dados de medidas de fisissorção de nitrogênio mostraram que os catalisadores suportados em titânia preparados pelo método sol-gel apresentaram mesoporos no formato de tinteiro com diâmetro médio em dois intervalos (3,4 e 7,4), o que pode ser explicado pela presença dos agentes formadores de mesoporos, Pluronic P123 e ácido cítrico. Os catalisadores suportados em CeSG quanto aqueles suportados em ZrSG apresentam também poros no formato de tinteiro. A área superficial específica da céria CeSG foi 50% maior do que a céria obtida por precipitação. Essa diferença foi relacionada à presença do agente formador de mesoporos Pluronic P123 no precursor do catalisador. As medidas de adsorção de nitrogênio mostraram ainda que valores de S<sub>BET</sub> dos catalisadores suportados em TiC são inferiores aos do suporte puro. Esse resultado é comumente atribuído ao bloqueio do sistema poroso pelas partículas de óxido suportado. De forma inversa, as amostras 5,9Fe-CeSG, 5,2 Co-CeSG, 5,5Cu-ZrSG e 6,3Fe-ZrSG apresentaram área superficial específica maiores que a de seus suportes puros. Tal resultado pode

ser relacionado ao menor tamanho de partícula dessas amostras em relação à CeSG e ZrSG.

A redução de NO a N<sub>2</sub> mostrou que, de maneira geral, os catalisadores preparados pelo método sol-gel foram tão ativos quanto os catalisadores preparados por métodos convencionais, sendo aqueles à base de óxido de cobre ou ferro, os mais ativos. Exceção foi observada para o sólido 4,5Cu-CeSG, que apresentou menor desempenho na redução de NO a N<sub>2</sub> com CO, quando comparado ao sólido 6,5Cu/CeP o qual apresentou maior desempenho frente aos catalisadores suportados em CeP. A diferença observada entre as curvas de conversão de NO ou de CO dos catalisadores foi relacionada principalmente com interação entre o suporte e os metais, que pode ser distinguida pela análise de RTP-H<sub>2</sub>.

A baixa conversão de NO e CO para o catalisador 4,5Cu-CeSG foi atribuída à presença de espécies de CuO interagindo fortemente com a céria, e também pela menor concentração do metal no catalisador, quando comparados ao sólido 6,5Cu/CeP. Porém, deve-se considerar, também, que o método sol-gel pode ter levado à localização parcial de espécies de cobre em locais da céria menos acessíveis às moléculas de NO e de CO.

De maneira geral, quando os catalisadores foram avaliados na presença de O<sub>2</sub>, a conversão de NO a N<sub>2</sub> foi prejudicada. Por outro lado, a conversão de CO a CO<sub>2</sub> foi favorecida, devido à oxidação direta de CO a CO<sub>2</sub> pelo O<sub>2</sub>. Ao se comparar os catalisadores avaliados na presença dos interferentes, o sólido 8,4Fe/TiC foi o que apresentou melhor comportamento na presença de SO<sub>2</sub> e vapor de água por não ter sofrido alteração apreciável quando da adição de SO<sub>2</sub> e vapor de água. Apesar dos catalisadores 6,5Cu/CeP e 5,5Cu-ZrSG terem apresentado maiores conversões de NO e CO mesmo na presença dos interferentes, essas amostras não apresentaram estabilidade frente à presença de SO<sub>2</sub>.

Os resultados obtidos comprovam a eficiência do uso de catalisadores preparados pelo método sol-gel *in situ* para serem aplicados no tratamento de exaustões gasosas de fontes de poluição atmosférica móveis ou fixas. Além disso, a utilização dessa metodologia é interessante do ponto de vista prático, uma vez que o precursor do catalisador é obtido em uma única etapa de síntese, com a consequente economia de tempo e custos de produção.

## CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, sugere-se para a continuidade dos estudos:

- Realizar a caracterização dos catalisadores por difratometria de raios X durante a reação de NO com CO, com a finalidade de melhor entender as transformações na superfície dos sólidos;
- Realizar a caracterização dos catalisadores pela técnica de RTP-CO, com a finalidade de entender os mecanismos de redução dos óxidos metálicos durante a redução do NO com CO;
- Compreender os fenômenos que ocorrem quando da adição de SO<sub>2</sub>, vapor de água e oxigênio durante a reação de NO com CO, verificando quais os limites de tolerância a esses interferentes em diferentes sólidos.
- Estudar o comportamento de catalisadores suportados em óxidos mistos como céria-zircônia, avaliando a influência da composição do suporte;
- Estudar o comportamento de catalisadores em que a fase ativa seja composta de uma mistura de óxidos metálicos como, por exemplo, Cu-Fe, Cu-Co ou Co-Fe;
- Avaliar a atividade e seletividade desses diferentes catalisadores quanto à redução de NO com CO, variando as condições de operação do reator (regime transiente).

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS

ADAM, F.; THANKAPPAN, R. Oxidation of benzene over bimetallic Cu-Ce incorporated rice husk silica catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 249-258, 2010.

ÁGUILA, G. et al. A novel method for preparing high surface area copper zirconia catalysts: Influence of the preparation variables. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, n. 1, p. 98-105, 2009.

ALBUQUERQUE, R. V. T. de. **Desenvolvimento de catalisadores alternativos para redução de NO com CO em plantas de FCC**. Salvador: UFBA, 2006. 105 p. Dissertação. Departamento de Química, 2006.

AMANO, F. et al. One-electron reducibility of isolated copper oxide on alumina for selective NO-CO reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 64, n. 3-4, p. 282-289, 2006.

ARMOR, J. N. Catalytic solutions to reduce pollutants. **Catalysis Today**, v. 38, n. 2, p. 163-167, 1997.

AVGOUROPOULOS, G.; IOANNIDES, T. Effect of synthesis parameters on catalytic properties of CuO-CeO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, n. 1-2, p. 1-11, 2006.

BAIRD, C. **Environmental chemistry**. New York: W. H. Freeman, 1995. 484 p.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BECK, J. S. et al. A NEW FAMILY OF MESOPOROUS MOLECULAR-SIEVES PREPARED WITH LIQUID-CRYSTAL TEMPLATES. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.

BELESSI, V. C. et al. Structure and catalytic activity of La<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub> system (x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.35) for the NO+CO reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 177, n. 1, p. 53-68, 1999.

BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M. Reduction of NO by CO on Cu/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Characterization and catalytic activities. **Fuel**, v. 88, n. 9, p. 1673-1679, 2009.

BHATTACHARYYA, A.; YOO, J. S. Chapter 14 Additives for the Catalytic Removal of Fluid Catalytic Cracking Unit Flue Gas Pollutants. In: JOHN, S. M. A. M. M. M. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. Volume 76, 1993. p.531-562.

BOKHIMI, X. et al. Effect of Copper Precursor on the Stabilization of Titania Phases, and the Optical Properties of Cu/TiO<sub>2</sub> Prepared with the Sol-Gel Technique. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 11, p. 2616-2620, 1997.

BOOT, L. A. et al. Preparation, characterization and catalytic testing of cobalt oxide and manganese oxide catalysts supported on zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 137, n. 1, p. 69-86, 1996.

BRAGA, Benedito et al. **Introdução à engenharia ambiental**. 2 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 318 p.

BRASIL. Resolução Conselho Nacional do Meio Ambiente nº3, de 22 de agosto de 1990. **Lex**: Diário Oficial da União, Brasília, Seção 1, p. 15937-15939, 1990.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, c1990. 908 p.

BROWN, W. A.; KING, D. A. NO Chemisorption and Reactions on Metal Surfaces: A New Perspective. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 12, p. 2578-2595, 2000.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BUSCA, G. et al. Catalytic abatement of NO<sub>x</sub>: Chemical and mechanistic aspects. **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 139-148, 2005.

CARDOSO, D. , Introdução à catálise heterogênea. São Carlos: Departamento de Engenharia Química-UFSCar, 1987. 80 p. Apostila didática.

CHARY, K. V. R. et al. Characterization and reductive amination of cyclohexanol and cyclohexanone over Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 1, p. 75-81, 2008.

CHEN, H.-I.; CHANG, H.-Y. Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method. **Ceramics International**, v. 31, n. 6, p. 795-802, 2005.

CHEN, J. et al. Characterization and catalytic performance of Cu/CeO<sub>2</sub> and Cu/MgO-CeO<sub>2</sub> catalysts for NO reduction by CO. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, n. 1-2, p. 208-215, 2009.

\_\_\_\_\_. The synergetic mechanism between copper species and ceria in NO abatement over Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 377, n. 1-2, p. 121-127, 2010.

CHEN, Y. et al. Synthesis, characterization and electrochemical properties of mesoporous zirconia nanomaterials prepared by self-assembling sol-gel method with Tween 20 as a template. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 2-3, p. 518-524, 2011.

CHENG, Y. et al. Inlet and outlet effects on flow patterns in gas-solid risers. **Powder Technology**, v. 98, n. 2, p. 151-156, 1998.

CHUAH, G. K. et al. The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 145, n. 1-2, p. 267-284, 1996.

CIUPARU, D. et al. Synthesis and apparent bandgap of nanophase zirconia. **Journal of Materials Science Letters**, v. 19, n. 11, p. 931-933, 2000.

CONDON, J.B. **Surface Area and Porosity Determinations by Phisorption Measurements and Theory**. Oxford: Elsevier, c2006, 274p.

COOPER, C. David; ALLEY, F. C. **Air pollution control: a design approach**. 3 ed. Long Grove: Waveland, c2002. 738 p.

CORBELLA, B. M.; PALACIOS, J. M. Titania-supported iron oxide as oxygen carrier for chemical-looping combustion of methane. **Fuel**, v. 86, n. 1-2, p. 113-122, 2007.

CUTRUFELLO, M. G. et al. Preparation, characterisation and activity of chromia-zirconia catalysts for propane dehydrogenation. **Thermochimica Acta**, v. 434, n. 1-2, p. 62-68, 2005.

CULLITY, B.D. **Elements of x-ray diffraction**. Reading: Addison-Wesley, 1967. 514 p.

DAMYANOVA, S. et al. Study of the surface and redox properties of ceria-zirconia oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 337, n. 1, p. 86-96, 2008.

DATURI, M. et al. Evidence of a lacunar mechanism for activity in ceria-based de NO<sub>x</sub> catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.3, n. 3, p. 252-255, 2001.

DE JONG, K. P. D. **Synthesis of Solids Catalysts**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, 401p.

DELANNAY, F. **Characterization of heterogeneous catalysts**. New York: Marcel Dekker, c1984. 409 p.

DE LA ROSA, J. R. et al. Sol-gel synthesis and characterization of novel La, Mn and Fe doped zirconia: Catalytic combustion activity of trichloroethylene. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v. 315, n. 1-3, p. 147-155, 2008.

DE LIMA, R. K. C. et al. High specific surface area LaFeCo perovskites - Synthesis by nanocasting and catalytic behavior in the reduction of NO with CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n. 3-4, p. 441-450, 2009.

DE LIMA, S. M. et al. Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO<sub>2</sub> catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 268, n. 2, p. 268-281, 2009.

EL-SHEIKH, S. M.; HARRAZ, F. A.; ABDEL-HALIM, K. S. Catalytic performance of nanostructured iron oxides synthesized by thermal decomposition technique. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 487, n. 1-2, p. 716-723, 2009.

ESPOSITO, S. et al. Cobalt-silicon mixed oxide nanocomposites by modified sol-gel method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 12, p. 3341-3350, 2007.

\_\_\_\_\_. Highly dispersed sol-gel synthesized Cu-ZrO<sub>2</sub> materials as catalysts for oxidative steam reforming of methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 372, n. 1, p. 48-57, 2010.

EVANS, R. E.; QUINN, G. P. Chapter 15 Environmental Considerations Affecting FCC. In: JOHN, S. M. A. M. M. M. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. 76, p.563-585, 1993.

FALCO, M. G.; CANAVESE, S. A.; FÍGOLI, N. S. Preparation of tungsten oxide promoted zirconia by different methods. **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 778-784, 2005.

FRANCISCO, M. S. P.; MASTELARO, V. R. **Chemistry of Materials**, v.14, n. 6, 2514-2518, 2002.

GIRARDON, J.-S. et al. Effect of cobalt precursor and pretreatment conditions on the structure and catalytic performance of cobalt silica-supported Fischer-Tropsch catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 230, n. 2, p. 339-352, 2005.

GÓMEZ-GARCÍA, M. A.; PITCHON, V.; KIENNEMANN, A. Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO<sub>x</sub> abatement by using sorbing catalytic materials. **Environment International**, v. 31, n. 3, p. 445-467, 2005.

GONZALEZ, R. D.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. Sol-Gel preparation of supported metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 35, n. 3, p. 293-317, 1997.

GONZÁLEZ-REYES, L. et al. Temperature effects during Ostwald ripening on structural and bandgap properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by sonochemical synthesis. **Materials Science and Engineering: B**, v. 175, n. 1, p. 9-13, 2010.

GOSCIANSKA, J. et al. Meso-macroporous zirconia modified with niobia as support for platinum--Acidic and basic properties. **Catalysis Today**, v. 152, n. 1-4, p. 33-41, 2010.

GRADON, B.; LASEK, J. Investigations of the reduction of NO to N<sub>2</sub> by reaction with Fe. **Fuel**, v. 89, n. 11, p. 3505-3509, 2010.

GUERRERO, S. et al. Sodium-promoted NO adsorption under lean conditions over Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 1, p. 38-42, 2009.

GUO, X. et al. The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO<sub>2</sub> for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 345, n. 1-2, p. 60-68, 2011.

HARDING, R. H.; PETERS, A. W.; NEE, J. R. D. New developments in FCC catalyst technology. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, n. 1-2, p. 389-396, 2001.

HE, H. et al. An investigation of NO/CO reaction over perovskite-type oxide  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$  (B = Cu or Ag) catalysts synthesized by reverse microemulsion. **Catalysis Today**, v. 126, n. 3-4, p. 290-295, 2007.

HECK, R. M. Catalytic abatement of nitrogen oxides-stationary applications. **Catalysis Today**, v. 53, n. 4, p. 519-523, 1999.

HEINSOHN, R. J.; KABEL, R. L. **Sources and control of air pollution**. New Jersey: Prentice Hall, c1999. 696 p.

HERRANZ, T. et al. Carbon oxide hydrogenation over silica-supported iron-based catalysts: Influence of the preparation route. **Applied Catalysis A: General**, v. 308, p. 19-30, 2006.

HERRERO, M. et al. Nanosize cobalt oxide-containing catalysts obtained through microwave-assisted methods. **Catalysis Today**, v. 128, n. 3-4, p. 129-137, 2007.

HU, Y. et al. Influence of supports on the activities of copper oxide species in the low-temperature NO+CO reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 1, p. 61-69, 2001.

HUANG, Y.-Y.; SACHTLER, W. M. H. The effect of catalyst pore structure on liquid phase catalysis: Hydrogenation of styronitrile over ruthenium supported on mesoporous sulfated zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 163, n. 1-2, p. 245-254, 1997.

HUNG, I. M. et al. Preparation of mesoporous cerium oxide templated by tri-block copolymer for solid oxide fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 2-3, p. 745-748, 2004.

HUNG, W.-C. et al. Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron ion-doped  $\text{TiO}_2$  prepared by the sol-gel method. **Chemosphere**, v. 66, n. 11, p. 2142-2151, 2007.

IDAKIEV, V. et al. Complete benzene oxidation over gold-vanadia catalysts supported on nanostructured mesoporous titania and zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 243, n. 1, p. 25-39, 2003.

IDAKIEV, V. et al. Gold catalysts supported on mesoporous zirconia for low-temperature water-gas shift reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, n. 3-4, p. 178-186, 2006.

ILIEVA, L. et al. NO reduction by CO over gold catalysts based on ceria supports, prepared by mechanochemical activation, modified by  $\text{Me}^3$  (Me = Al or lanthanides):

Effect of water in the feed gas. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n. 1-2, p. 286-294, 2009.

ILIOPOULOU, E. F. et al. Effect of Rh-based additives on NO and CO formed during regeneration of spent FCC catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 3, p. 165-175, 2004.

IMELIK, B.; VÉDRINE, J. C. **Catalyst characterization: physical techniques for solid materials**. Plenum Press, 1994.

JACOBS, G. et al. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 233, n. 1–2, p. 263-281, 2002.

JANAS, J. et al. Role of tetrahedral Co(II) sites of CoSiBEA zeolite in the selective catalytic reduction of NO: XRD, UV-vis, XAS and catalysis study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 1-2, p. 196-203, 2009.

JARQUIN-LÓPEZ, G. et al. Analytical and experimental research for decreasing nitrogen oxides emissions. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, n. 8-9, p. 1614-1621, 2009.

JENSEN, H. et al. XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders. **Applied Surface Science**, v. 246, n. 1-3, p. 239-249, 2005.

JIAO, X.; CHEN, D.; XIAO, L. Effects of organic additives on hydrothermal zirconia nanocrystallites. **Journal of Crystal Growth**, v. 258, n. 1–2, p. 158-162, 2003.

JOHN T, Y., JR. Chemisorption on surfaces — an historical look at a representative adsorbate: carbon monoxide. **Surface Science**, v. 299–300, n. 0, p. 731-741, 1994.

JONGSOMJIT, B. et al. Co-Support Compound Formation in Titania-Supported Cobalt Catalyst. **Catalysis Letters**, v. 94, n. 3, p. 209-215, 2004.

JONGSOMJIT, B.; SAKDAMNUSON, C.; PRASERTHDAM, P. Dependence of crystalline phases in titania on catalytic properties during CO hydrogenation of Co/TiO<sub>2</sub> catalysts. **Materials Chemistry and Physics**, v. 89, n. 2–3, p. 395-401, 2005.

KANG, M.; SONG, M. W.; LEE, C. H. Catalytic carbon monoxide oxidation over CoO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> composite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 251, n. 1, p. 143-156, 2003.

KAUFMANN, T. G. et al. Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels. **Catalysis Today**, v. 62, n. 1, p. 77-90, 2000.

KIM, K.-H.; IHM, S.-K. Characteristics of titania supported copper oxide catalysts for wet air oxidation of phenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 3, p. 610-616, 2007.

KNAPP, R. et al. Water–gas shift catalysts based on ionic liquid mediated supported Cu nanoparticles. **Journal of Catalysis**, v. 276, n. 2, p. 280-291, 2010.

KOBYLINSKI, T. P.; TAYLOR, B. W. The catalytic chemistry of nitric oxide : I. The effect of water on the reduction of nitric oxide over supported chromium and iron oxides. **Journal of Catalysis**, v. 31, n. 3, p. 450-458, 1973.

KONSOLAKIS, M. et al. Novel doubly-promoted catalysts for the lean NO<sub>x</sub> reduction by H<sub>2</sub> + CO: Pd(K)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(TiO<sub>2</sub>). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 68, n. 1-2, p. 59-67, 2006.

KÖPPEL, R. A.; STÖCKER, C.; BAIKER, A. Copper- and Silver–Zirconia Aerogels: Preparation, Structural Properties and Catalytic Behavior in Methanol Synthesis from Carbon Dioxide. **Journal of Catalysis**, v. 179, n. 2, p. 515-527, 1998.

KORHONEN, S. T. et al. Isobutane dehydrogenation on zirconia-, alumina-, and zirconia/alumina-supported chromia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 333, n. 1, p. 30-41, 2007.

KUMAR, M. S. et al. On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO<sub>x</sub> catalysts: new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach. **Journal of Catalysis**, v. 227, n. 2, p. 384-397, 2004.

KUMARI, L. et al. Synthesis, microstructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructures. **Ceramics International**, v. 35, n. 6, p. 2401-2408, 2009.

LABAKI, M. et al. Thermal analysis and temperature-programmed reduction studies of copper-zirconium and copper-zirconium-yttrium compounds. **Thermochimica Acta**, v. 427, n. 1-2, p. 193-200, 2005.

LAGUNA, O. H. et al. Fe-doped ceria solids synthesized by the microemulsion method for CO oxidation reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 3–4, p. 621-629, 2011.

LENDZION-BIELUN, Z.; BETTAHAR, M. M.; MONTEVERDI, S. Fe-promoted CuO/CeO<sub>2</sub> catalyst: Structural characterization and CO oxidation activity. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 14, p. 1137-1142, 2010.

LI, J. et al. Fischer–Tropsch synthesis: effect of small amounts of boron, ruthenium and rhenium on Co/TiO<sub>2</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 223, n. 1–2, p. 195-203, 2002.

LI, K. et al. A comparative study of CuO/TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, CuO/TiO<sub>2</sub> and CuO/SnO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 449-452, 2009.

\_\_\_\_\_. Direct conversion of methane to synthesis gas using lattice oxygen of CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> complex oxides. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 3, p. 512-518, 2010.

LI, Q. et al. Selective catalytic reduction of NO with CO over  $\text{CuO}_x$ -carbonaceous materials. **Catalysis Communications**, v.17, n. 1, p. 8-12, 2012.

LIOTTA, L. F. et al. Structural and morphological investigation of a cobalt catalyst supported on alumina-baria: effects of redox treatments on the activity in the NO reduction by CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 52, n. 1, p. 1-10, 2004.

LIU, J. et al. The highly active catalysts of nanometric  $\text{CeO}_2$ -supported cobalt oxides for soot combustion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 1-2, p. 185-195, 2008.

LIU, L. et al. In situ FT-infrared investigation of CO or/and NO interaction with  $\text{CuO/Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$  catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n. 3-4, p. 578-586, 2009.

\_\_\_\_\_. Correlation of structural characteristics with catalytic performance of  $\text{CuO/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  catalysts for NO reduction by CO. **Journal of Catalysis**, v. 275, n. 1, p. 45-60, 2010.

LIU, Y. et al. A large pore-size mesoporous zirconia supported cobalt catalyst with good performance in Fischer–Tropsch synthesis. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 6, p. 945-949, 2007.

LONDON, J. W.; BELL, A. T. A simultaneous infrared and kinetic study of the reduction of nitric oxide by carbon monoxide over copper oxide. **Journal of Catalysis**, v. 31, n. 1, p. 96-109, 1973.

MACHOCKI, A. et al. Nano- and micro-powder of zirconia and ceria-supported cobalt catalysts for the steam reforming of bio-ethanol. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 17, p. 5551-5558, 2010.

MANAHAN, Stanley E. **Environmental chemistry**. 6 ed. Boca Raton: Lewis, 1994. 811 p.

MARQUES, J. J.; RAMOS, A L. D.; "Ar Puro e Ar Poluído e Principais Poluentes Atmosféricos"; Controle de Poluição do Ar e Poluição Sonora; Curso de Engenharia Ambiental, Aracaju, 2005.

MASSA, P. et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solutions over  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$  and  $\text{WO}_3/\text{CeO}_2$  catalyst systems. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 7, p. 1533-1538, 2008.

MONKS, P. S. et al. Atmospheric composition change - global and regional air quality. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 33, p. 5268-5350, 2009.

MORÁN-PINEDA, M. et al. Synthesis, characterization and catalytic activity in the reduction of NO by CO on alumina-zirconia sol-gel derived mixed oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 21, n. 2, p. 79-88, 1999.

MOURA, A.P. et al.. Synthesis and characterization of NiO plates through thermal decomposition of Ni(OH)<sub>2</sub> precursor by microwave heating. In: 11th International Conference on Advanced Materials, 2009, Rio de Janeiro, - RJ, Anais.

MUNTEANU, G.; ILIEVA, L.; ANDREEVA, D. Kinetic parameters obtained from TPR data for  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems. **Thermochimica Acta**, v. 291, n. 1-2, p. 171-177, 1997.

NAGAOKA, K.; TAKANABE, K.; AIKA, K.-I. Influence of the reduction temperature on catalytic activity of Co/TiO<sub>2</sub> (anatase-type) for high pressure dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 255, n. 1, p. 13-21, 2003.

NAKATSUJI, T. et al. A selective NO<sub>x</sub> reduction on Rh-based catalysts in lean conditions using CO as a main reductant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, n. 1-2, p. 61-70, 2008.

NETO, A. V. D. S.; SARTORATTO, P. P. C.; RANGEL, M. D. C. Preparation of Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub>-CaO and Ni/SiO<sub>2</sub>-MgO catalysts for methane steam reforming. In: FÁBIO BELLOT NORONHA, M. S. A. E. F. S.-A. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. Volume 167, 2007. p.475-480.

NIEMANTSVERDIET, Johannes W. **Spectroscopy in catalysis: an introduction**. 2 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. 312 p.

NORMANN, F. et al. High-temperature reduction of nitrogen oxides in oxy-fuel combustion. **Fuel**, v. 87, n. 17-18, p. 3579-3585, 2008.

NUR, H. Modification of titanium surface species of titania by attachment of silica nanoparticles. **Materials Science and Engineering: B**, v. 133, n. 1-3, p. 49-54, 2006.

OKAMOTO, Y.; GOTOH, H. Copper-zirconia catalysts for NO-CO reactions. **Catalysis Today**, v. 36, n. 1, p. 71-79, 1997. ISSN 0920-5861.

OKAMOTO, Y. et al. Surface copper-TiO<sub>2</sub> interaction species for NO · CO reactions. **Applied Surface Science**, v. 121-122, n. 0, p. 509-512, 1997a.

OKAMOTO, Y. et al. Zirconia-supported copper catalysts for NO-CO reactions Surface copper species on zirconia. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 93, n. 21, p. 3879-3885, 1997b.

\_\_\_\_\_. Physicochemical characterization of Fe/ZrO<sub>2</sub> catalysts for NO-CO reaction. **Journal of Catalysis**, v. 192, n. 2, p. 412-422, 2000.

OHTZUKA, H. Effects on transition metal promoters on the thermal stability of sulfated zirconia. **Catalysis Letters**, v. 90, n. 3-4, p. 213-219, 2003.

LOUDAR, J. Sulfur adsorption and Poisoning of metallic catalysis. **Catalysis reviews**, v. 22, n. 2, p. 171-195, 1980.

PALERMO, A. et al. Electrochemical Promotion by Na of the Platinum-Catalyzed Reaction between CO and NO. **Journal of Catalysis**, v. 161, n. 1, p. 471-479, 1996.

PÂRVULESCU, V. I.; GRANGE, P.; DELMON, B. Catalytic removal of NO. **Catalysis Today**, v. 46, n. 4, p. 233-316, 1998.

PATEL, A. et al. Selective catalytic reduction of NO by CO over CuO supported on SBA-15: Effect of CuO loading on the activity of catalysts. **Catalysis Today**, v. 166, n. 1, p. 188-193, 2011.

PAVASUPREE, S. et al. Preparation and characterization of mesoporous MO<sub>2</sub> (M=Ti, Ce, Zr, and Hf) nanopowders by a modified sol-gel method. **Ceramics International**, v. 31, n. 7, p. 959-963, 2005.

PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981-2017, 2001.

PEREIRA, A. L. C. et al. Effect of iron on the properties of sulfated zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, n. 1-2, p. 187-198, 2008.

PEREIRA, I. S. **Remoção de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> nas unidades de FCC: uso de aditivos a base de espinelos de cobre e manganês**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2009. 105 p. Dissertação. Departamento de Engenharia Química, 2009.

PÉREZ-ALONSO, F. J. et al. Chemical Structures of Coprecipitated Fe-Ce Mixed Oxides. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 9, p. 2329-2339, 2005.

PETERS, M. S.; JEN LIANG, W. Catalytic reduction of nitric oxide with carbon monoxide by rare earth oxides. **Atmospheric Environment**, v. 11, n. 5, p. 459-463, 1977.

PIZZIO, L. R. Mesoporous titania: effect of thermal treatment on the texture and acidic properties. **Materials Letters**, v. 59, n. 8-9, p. 994-997, 2005.

QI, G.; YANG, R. T. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over iron and manganese oxides supported on titania. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 44, n. 3, p. 217-225, 2003.

RAMASWAMY, V. et al. Structural and spectral features of nano-crystalline copper-stabilized zirconia. **Catalysis Today**, v. 97, n. 1, p. 63-70, 2004.

RAO, K. N. et al. Supported copper-ceria catalysts for low temperature CO oxidation. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 10, p. 863-866, 2010.

REEVE, R. N. **Environmental analysis**. John D. Barnes (Ed.). Chichester: John Wiley & Sons, 1999. 263 p.

REGALBUTO, J.; **Catalyst Preparation Science and Engineering**, LLC, France, 2007 474p.

RIBEIRO, D. M. **SrSnO<sub>3</sub>:Cu obtido pelo método dos precursores poliméricos, para a redução catalítica de NO na presença de CO**. João Pessoa: UFPb, 2011. 114 p. Tese. Departamento de Química, 2012.

ROY, S.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G. Catalysis for NO<sub>x</sub> abatement. **Applied Energy**, v. 86, n. 11, p. 2283-2297, 2009.

ROYER, S.; DUPREZ, D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. **ChemCatChem**, v. 3, n. 1, p. 24-65, 2011.

SAKKA, S. **Sol-gel science and technology: processing, characterization and applications**, Kluwer Academic Publishers, 791p.

SÁNCHEZ ESCRIBANO, V. et al. Characterization of cubic ceria–zirconia powders by X-ray diffraction and vibrational and electronic spectroscopy. **Solid State Sciences**, v. 5, n. 10, p. 1369-1376, 2003.

SANTOS, G. A. et al. Avaliação catalítica de materiais mesoporosos de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> na reação de conversão do NO com CO. In: XXII Congresso Iberoamericano de Catálise, 2010. Concón - Chile, Anais.

SÃO PAULO (Estado). Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de qualidade do ar do Estado de São Paulo**, 2010, 237 p.

SÁRKÁNY, J. N.; D'ITRI, J. L.; SACHTLER, W. M. H. Redox chemistry in excessively ion-exchanged Cu/Na-ZSM-5. **Catalysis Letters**, v. 16, n. 3, p. 241-249, 1992.

SARKAR, A. et al. A novel sol-gel synthesis of mesoporous ZrO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> mixed oxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 426-431, 2008.

SCHWARZ, J. A.; CONTESCU, C.; CONTESCU, A. METHODS FOR PREPARATION OF CATALYTIC MATERIALS. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 477-510, 1995.

SEILER, H.G.; SIGEL, H.; SIGEL, A. **Handbook on toxicity of inorganic compounds**. Hans G. Seiler; Helmut Sigel; Astrid Sigel. New York: Marcel Dekker, 1988. 1069 p.

SEINFELD, J. H. **Atmospheric chemistry and physics of air pollution**. New York: John Wiley, 1986. 738 p.

SHAHEEN, W. M. Thermal solid-solid interaction and catalytic properties of CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system treated with ZnO and MoO<sub>3</sub>. **Thermochimica Acta**, v. 385, n. 1-2, p. 105-116, 2002.

SHELEF, M.; GRAHAN, G. W. Why Rhodium in Automotive Three-Way Catalysts? **Catalysis Reviews Science and Engineering**, v. 36, n. 3, p. 433-457, 1994.

SHELEF, M.; OTTO, K. Appearance of N<sub>2</sub>O in the catalytic reduction of NO by CO. **Journal of Catalysis**, v. 10, n. 4, p. 408-412, 1968.

SHIMOKAWABE, M.; ASAKAWA, H.; TAKEZAWA, N. Characterization of copper/zirconia catalysts prepared by an impregnation method. **Applied Catalysis**, v. 59, n. 1, p. 45-58, 1990.

SIERRA-PEREIRA, C.A., SILVA-NETO, A.V., URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A. Catalisadores de Cu, Co ou Fe suportados *in situ* sobre sílica mesoporosa preparada pelo método sol-gel – Avaliação na redução de NO com CO In: 15<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Catálise-5<sup>o</sup> Congresso de Catálise do MERCOSUL, 2009, Armação de Búzios, - RJ, Anais.

SILVA, E. D. da. **Catalisadores a base de Cu, Co ou Fe trocados ou suportados em zeólita USY - avaliação na redução de NO com CO**. São Carlos: UFSCar, 2008. 105 p. Dissertação. Departamento de Engenharia Química, 2008.

SILVA-NETO, A. V.; SIERRA-PEREIRA, C. A.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Estudo do método de preparação de catalisadores de Cu, Fe e Co suportados sobre sílica mesoporosa preparada pelo método sol-gel – Avaliação na redução de NO com CO. In: XXII Congresso Iberoamericano de Catálise, 2010. Concón - Chile, Anais.

SING, K.S.W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems. **Pure & Appl.Chem.**, v. 57, n.4, p. 603-619, 1985.

SIMONOT, L.; GARIN, F. O.; MAIRE, G. A comparative study of LaCoO<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and a mix of LaCoO<sub>3</sub>—Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: II. Catalytic properties for the CO + NO reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 11, n. 2, p. 181-191, 1997.

SKALSKA, K.; MILLER, J. S.; LEDAKOWICZ, S. Trends in NO<sub>x</sub> abatement: A review. **Science of The Total Environment**, v. 408, n. 19, p. 3976-3989, 2010.

SOARES, M. M. São Carlos: UFSCar. Dissertação. Departamento de Engenharia Química, em andamento.

SONG, K. C.; PRATSINIS, S. E. The Effect of Alcohol Solvents on the Porosity and Phase Composition of Titania. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 231, n. 2, p. 289-298, 2000.

SREEKANTH, P.; SMIRNIOTIS, P. Selective Reduction of NO with CO Over Titania Supported Transition Metal Oxide Catalysts. **Catalysis Letters**, v. 122, n. 1, p. 37-42, 2008.

STEGENGA, S. et al. Nitric oxide reduction and carbon monoxide oxidation over carbon-supported copper-chromium catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 2, n. 4, p. 257-275, 1993.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62-69, 1968.

STORSÆTER, S. et al. Characterization of alumina-, silica-, and titania-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 236, n. 1, p. 139-152, 2005.

SUN, L. et al. An electrochemical strategy of doping Fe<sup>3+</sup> into TiO<sub>2</sub> nanotube array films for enhancement in photocatalytic activity. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 10, p. 1875-1880, 2009.

SUN, C. et al. Dispersion, reduction and catalytic performance of CuO supported on ZrO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> for NO removal by CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, n. 1–2, p. 206-220, 2011.

TADA, M. et al. Low-temperature PROX (preferential oxidation) on novel CeO<sub>2</sub>-supported Cu-cluster catalysts under fuel-cell operating conditions. **Chemical Communications**, n. 44, p. 4689-4691, 2007.

TANG, L. et al. Methane decomposition over ceria modified iron catalysts. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 15, p. 1215-1219, 2010.

TANG, C.-W.; WANG, C.-B.; CHIEN, S.-H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. **Thermochimica Acta**, v. 473, n. 1-2, p. 68-73, 2008.

TICHIT, D.; EL ALAMI, D.; FIGUERAS, F. Preparation and anion exchange properties of zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 145, n. 1-2, p. 195-210, 1996.

TORRE-ABREU, C. et al. Selective catalytic reduction of NO on copper-exchanged zeolites: the role of the structure of the zeolite in the nature of copper-active sites. **Catalysis Today**, v. 54, n. 4, p. 407-418, 1999.

TROVARELLI, A. et al. The utilization of ceria in industrial catalysis. **Catalysis Today**, v. 50, n. 2, p. 353-367, 1999.

TSENG, I. H.; WU, J. C. S.; CHOU, H.-Y. Effects of sol-gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> photoreduction. **Journal of Catalysis**, v. 221, n. 2, p. 432-440, 2004.

Tsoncheva, T. et al. Cobalt and iron oxide mesoporous zirconia: Preparation, characterization and catalytic behaviour in methanol conversion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 120, n. 3, p. 389-396, 2009.

TSONCHEVA, T. et al. Nanosized iron and chromium oxides supported on mesoporous CeO<sub>2</sub> and SBA-15 silica: Physicochemical and catalytic study. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 2, p. 523-530, 2010.

TYAGI, B. et al. Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Using Sol-Gel and Precipitation Techniques. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 25, p. 8643-8650, 2006.

VAN DE WATER, L. G. A. et al. Spatially resolved UV-vis microspectroscopy on the preparation of alumina-supported Co Fischer-Tropsch catalysts: Linking activity to Co distribution and speciation. **Journal of Catalysis**, v. 242, n. 2, p. 287-298, 2006.

WANG, A. et al. Unique properties of Ir/ZSM-5 catalyst for NO reduction with CO in the presence of excess oxygen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 40, n. 4, p. 319-329, 2003.

WANG, J. A. et al. Studies of sol-gel TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts for NO reduction by CO in an oxygen-rich condition. **Applied Surface Science**, v. 230, n. 1-4, p. 94-105, 2004.

WANG, Y. et al. Catalytic reduction of NO by CO over NiO/CeO<sub>2</sub> catalyst in stoichiometric NO/CO and NO/CO/O<sub>2</sub> reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 81, n. 1-2, p. 141-149, 2008.

WARD, D. A.; HO, E. I. Preparing catalytic materials by the sol-gel method. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 2, p. 421-433, 1995.

WEBER, R.S. Effect of local structure on the UV-visible absorption edges of molybdenum oxide clusters and supported. **Journal of Catalysis** v. 151, n. 2, p. 479-474, 1995.

WECKHUYSEN, B. M.; SCHOONHEYDT, R. A. Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 49, n. 4, p. 441-451, 1999.

WU, Y. et al. The role of redox property of La<sub>2-x</sub>(Sr,Th)<sub>x</sub>CuO<sub>4±λ</sub> playing in the reaction of NO decomposition and NO reduction by CO. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 155, n. 1-2, p. 89-100, 2000.

XIA, F. et al. Photocatalytic degradation of dyes over cobalt doped mesoporous SBA-15 under sunlight. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 1, p. 76-81, 2008.

XIAOYUAN, J. et al. Effects of CuO/CeO<sub>2</sub> and CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on NO + CO reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 197, n. 1-2, p. 193-205, 2003.

\_\_\_\_\_. Catalytic activities of CuO/TiO<sub>2</sub> and CuO-ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> in NO + CO reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 218, n. 2, p. 187-195, 2004.

XU, B.; DONG, L.; CHEN, Y. Influence of CuO loading on dispersion and reduction behavior of CuO/TiO<sub>2</sub> (anatase) system. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 94, n. 13, p. 1905-1909, 1998.

XU, W. et al. Selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> over a Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 6, p. 1453-1457, 2008.

XUE, L. et al. Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over CeO<sub>2</sub> promoted Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, n. 3-4, p. 167-174, 2007.

YANG, P. D. et al. Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 10, p. 2813-2826, 1999.

YANG, W. et al. Effect of CeO<sub>2</sub> preparation method and Cu loading on CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts for methane combustion. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 458-466, 2009.

YOONG, L. S.; CHONG, F. K.; DUTTA, B. K. Development of copper-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for hydrogen production under visible light. **Energy**, v. 34, n. 10, p. 1652-1661, 2009.

YU, Q. et al. Mesoporous ceria-zirconia-alumina nanocomposite-supported copper as a superior catalyst for simultaneous catalytic elimination of NO-CO. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 14-15, p. 1311-1317, 2011.

YUNG, M. M.; HOLMGREEN, E. M.; OZKAN, U. S. Cobalt-based catalysts supported on titania and zirconia for the oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide. **Journal of Catalysis**, v. 247, n. 2, p. 356-367, 2007.

ZHANG, H. et al. Catalytic performance of Ag-Co/CeO<sub>2</sub> catalyst in NO-CO and NO-CO-O<sub>2</sub> system. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 3, p. 612-618, 2007.

ZHAO, D. Y. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548-552, 1998.

ZHAO, J. et al. Synthesis of highly stabilized zirconia sols from zirconium n-propoxide-diglycol system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 261, n. 1-3, p. 15-20, 2000.

ZHAO, L. et al. Preparation of mesoporous titania film using nonionic triblock copolymer as surfactant template. **Applied Catalysis A: General**, v. 263, n. 2, p. 171-177, 2004.

ZHAO, X. J.; PETERS, A. W.; WEATHERBEE, G. W. Nitrogen chemistry and NO<sub>x</sub> control in a fluid catalytic cracking regenerator. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 11, p. 4535-4542, 1997.

ZHENG, X.-C. et al. The preparation and catalytic behavior of copper-cerium oxide catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 283, n. 1-2, p. 217-223, 2005.

ZHOU, R.-X. et al. Temperature-programmed reduction and temperature-programmed desorption studies of CuO/ZrO<sub>2</sub> catalysts. **Applied Surface Science**, v. 148, n. 3–4, p. 263-270, 1999.

ZHU, H.; DONG, L.; CHEN, Y. Effect of titania structure on the properties of its supported copper oxide catalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 357, n. 2, p. 497-503, 2011.

ZHU, H. et al. Characterization of copper oxide supported on ceria-modified anatase. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 219, n. 1, p. 155-164, 2004.

## APÊNDICE A

**Tabela A1** – Dados de conversão de NO a N<sub>2</sub> ( $\chi_{NO}$ ) e de CO a CO<sub>2</sub> ( $\chi_{CO}$ ) para os catalisadores XM/TiC e XM-TiSG entre 150 e 500°C.

Catalisador	150°C		200°C		250°C		300°C		350°C		400°C		450°C		500°C	
	$\chi_{NO}$	$\chi_{CO}$														
TiC	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TiSG	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,2
1,9Cu/TiC	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,7	0,0	5,4	7,0	6,2	7,4	8,2	12,8	12,4	16,7	19,9
4,7Cu/TiC	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	2,5	0,0	4,6	4,1	5,6	9,1	8,4	18,1	19,0	31,1	30,3
9,0Cu/TiC	0,0	0,0	0,0	3,7	0,0	11,8	0,0	15,4	9,3	19,6	18,6	29,0	37,9	50,9	53,8	64,5
5,9Cu-TiSG	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	0,4	0,0	0,0	14,6	6,0	26,8	23,9	44,4	42,7	43,3	45,3
1,7Fe/TiC	0,0	0,0	0,0	1,6	0,0	2,8	5,8	7,7	14,6	14,1	23,2	22,3	34,4	33,4	48,0	47,2
4,2Fe/TiC	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	3,5	6,1	9,6	20,0	21,2	30,9	30,6	44,9	44,6	58,8	57,3
8,0Fe/TiC	0,0	0,0	0,0	2,2	0,0	5,2	7,7	10,7	22,9	23,4	45,3	43,7	45,1	43,4	55,6	54,0
5,8Fe-TiSG	0,0	0,0	0,0	1,74	8,4	5,5	11,9	13,0	26,5	24,7	37,9	33,2	53,3	53,7	60,8	58,3
1,7Co/TiC	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	2,2	0,0	1,2	0,0	2,5	0,0	2,6	0,0	4,0	0,0	4,6
4,2Co/TiC	0,0	0,0	0,0	4,4	0,0	3,9	0,0	2,5	0,0	5,8	7,0	13,3	7,2	11,1	2,9	6,6
7,7Co/TiC	0,0	0,0	0,0	1,5	0,0	3,6	0,0	2,6	3,6	5,3	10,6	14,9	13,9	19,2	3,10	8,6
6,4Co-TiSG	0,0	0,0	0,0	2,2	9,4	9,6	10,0	7,3	10,9	6,9	11,7	7,2	14,4	13,3	17,9	14,4

## APÊNDICE B

**Tabela B1** – Dados de conversão de NO a N<sub>2</sub> ( $\chi_{NO}$ ) e de CO a CO<sub>2</sub> ( $\chi_{CO}$ ) para os catalisadores XM/CeP e XM-CeSG entre 100 e 500°C.

Catalisador	100°C		150°C		200°C		250°C		300°C		350°C		400°C		450°C		500°C	
	$\chi_{NO}$	$\chi_{CO}$																
CeP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	5,4	12,2	14,0	30,5	30,5	54,8	57,7	74,6	77,0
CeSG	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	0,0	2,9	10,0	4,7	15,4	10,3	26,3	21,9	46,2	44,6
6,5Cu/CeP	5,2	17,1	6,6	24,1	24,7	50,3	66,2	84,5	90,0	95,3	98,2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
4,5Cu-CeSG	0,0	0,0	0,0	2,1	15,0	5,3	15,4	8,9	15,9	8,4	18,9	9,8	24,1	13,1	30,4	16,5	35,0	24,3
5,6Fe/CeP	0,0	0,0	0,0	0,0	3,7	14,5	27,3	46,1	68,2	76,2	87,2	90,9	91,7	94,5	96,1	100,0	98,7	100,0
5,9Fe-CeSG	0,0	0,0	0,0	2,1	0,0	2,1	7,0	7,6	16,2	14,5	36,6	36,8	70,9	71,5	90,1	90,0	95,7	100,0
5,2Co/CeP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	14,0	6,8	40,4	45,8	77,1	76,7	90,0	89,1	95,67	95,7	100,0	98,1	100,0
5,2Co-CeSG	0,0	0,0	0,0	1,8	14,2	10,0	15,5	15,2	16,1	17,5	25,4	35,9	57,9	64,1	80,3	84,4	91,9	94,6

## APÊNDICE C

**Tabela C1** – Dados de conversão de NO a N<sub>2</sub> ( $\chi$ NO) e de CO a CO<sub>2</sub> ( $\chi$ CO) para os catalisadores XM/ZrP e XM-ZrSG entre 100 e 500°C.

Catalisador	100°C		150°C		200°C		250°C		300°C		350°C		400°C		450°C		500°C	
	$\chi$ NO	$\chi$ CO																
ZrP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,4	0,0	0,8	0,0	1,2
ZrSG	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,6	1,8	2,4	3,8	1,0	6,8	6,1
4,7Cu/ZrP	0,0	0,0	0,0	4,0	0,0	4,4	5,9	9,5	10,0	12,8	18,7	22,0	42,8	44,4	67,0	67,5	79,3	81,2
5,5Cu-ZrSG	0,0	0,0	14,6	31,7	16,7	32,3	38,1	37,5	70,4	72,2	91,4	89,2	96,3	95,8	96,3	100,0	96,5	100,0
4,5Fe/ZrP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,6	9,1	27,0	32,2	67,4	68,8	90,7	94,3	97,5	100,0	98,9	100,0
6,3Fe-ZrSG	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	1,5	15,4	22,4	46,2	57,5	82,3	84,5	93,1	95,2	95,6	100,0	96,3	100,0
4,6Co/ZrP	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	1,4	0,0	3,6	5,6	11,4	12,7	22,8	12,1	19,3	23,4	29,1	36,1	40,1
6,0Co-ZrSG	0,0	0,0	0,0	11,0	0,0	12,8	15,1	16,2	19,1	26,2	19,8	29,4	25,3	33,9	38,5	42,9	55,4	56,9