

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

CATALISADORES À BASE DE FERRO, VANÁDIO E MOLIBDÊNIO
SUPORTADOS EM TITANATOS LAMELARES E TiO_2 COMERCIAL NA
APLICAÇÃO DA REAÇÃO DE NO COM NH_3

GUILHERME MARTINS GROSSELI

São Carlos - SP
2011

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

GUILHERME MARTINS GROSSELI

CATALISADORES À BASE DE FERRO, VANÁDIO E MOLIBDÊNIO
SUPORTADOS EM TITANATOS LAMELARES E TIO₂ COMERCIAL NA
APLICAÇÃO DA REAÇÃO DE NO COM NH₃

Dissertação 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 Mestre em Engenharia Química

Orientador:

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez

São Carlos - SP
2011

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

G878cb

Grosseli, Guilherme Martins.

Catalisadores à base de ferro, vanádio e molibdênio suportados em titanatos lamelares e TiO_2 comercial na aplicação da reação de NO com NH_3 / Guilherme Martins Grosseli. -- São Carlos : UFSCar, 2011.
100 f.

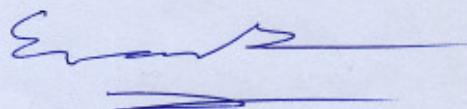
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Catalisadores. 2. RCS- NH_3 . 3. Titanato lamelar. 4. Dióxido de titânio. 5. Abatimento de NO. I. Título.

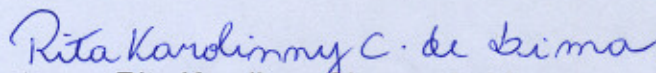
CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **GUILHERME MARTINS GROSSELI** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 27 DE OUTUBRO DE 2011.

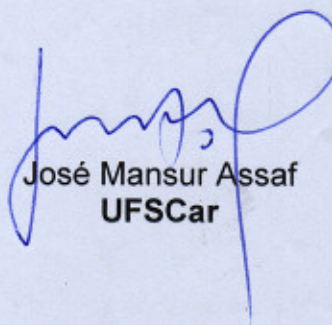
BANCA EXAMINADORA:



Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez
Orientador, UFSCar



Rita Karolinny Chaves de Lima
UFC



José Mansur Assaf
UFSCar

Dedico este trabalho aos meus pais José Augusto e Mariângela e a minha irmã Marcela. A minha esposa Mariana, cujo carinho e incentivo me mantiveram fortalecido nesta empreitada.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez pela orientação, confiança e oportunidade para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, por propiciarem mais esta conquista na minha vida. A vocês minha eterna gratidão, amor e respeito. À minha irmã, pelo companheirismo e lealdade sempre que precisei.

A minha esposa e grande amor Mariana, pelo companheirismo, amor e respeito. Pela compreensão nos momentos difíceis, sendo meu porto seguro nos momentos em que mais precisei. Por todo apoio, incentivo e confiança. Pela presença e amor a mim confiado.

Ao Claudio, Viviane e Daniel, que acreditaram e me motivaram na elaboração deste trabalho.

Ao grande amigo Rômulo Cardoso, pelos ensinamentos, amizade e ajuda incondicional.

Aos colegas de trabalho Alano, Deise, Kele, Marcos, Magmir, Alexandre pela convivência e pelas risadas. Em especial a Cristiane, pela ajuda e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos Oscar e Adilson pelos momentos de descontração e ajuda sempre que precisei.

Aos amigos do Departamento de Química, em especial a Doraí, por todo seu apoio e ensinamentos compartilhados.

Ao professor e amigo Dr. Oswaldo Garcial Junior, *in memoriam*, que sempre será para mim um exemplo de pessoa, docente e pesquisador científico.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

“O sábio, para ser feliz, olha abaixo de si e jamais acima, a não ser para elevar sua alma até o infinito.”

Allan Kardec

RESUMO

A minimização das emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) é assunto de alto interesse pois causam graves problemas ambientais afetando a saúde humana, à flora e à fauna. Para abater os NO_x , a redução catalítica desses compostos a N_2 vem adquirindo grande relevância, podendo ocorrer na ausência ou presença de um agente redutor. A redução catalítica seletiva utilizando amônia como agente redutor (RCS- NH_3) tem-se mostrado um dos processos mais atrativos, sendo mundialmente aplicado no controle de emissão do NO_x pelas indústrias, devido a sua alta eficiência, seletividade e baixo custo. Para a obtenção de catalisadores mais eficientes para essa reação, diversos estudos tem sido desenvolvidos. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é preparar, via impregnação úmida, catalisadores à base de vanádio, molibdênio e ferro suportados em TiO_2 comercial e titanatos lamelares (TL) com alto (A-TL) ou (B-TL) baixo teor de sódio, e aplicá-los na redução de NO com NH_3 . Foi verificado estudado também o efeito da temperatura de calcinação nos titanatos com baixo teor de sódio. Resultados de DRX e medidas de adsorção de N_2 confirmaram a formação de TL de estrutura mesoporosa e de alta área superficial específica. Após a adição dos metais aos suportes TiO_2 e TL, foi observada uma queda significativa nos valores das áreas superficiais específicas, atribuída ao preenchimento dos poros pelos óxidos metálicos. O RTP- H_2 indicou menor redutibilidade dos metais suportados nos titanatos lamelares frente ao suporte TiO_2 comercial. Os catalisadores suportados em TL com alto teor de sódio apresentaram atividade catalítica inferior quando comparados aos catalisadores suportados em TiO_2 comercial. No entanto, os catalisadores suportados nos titanatos com baixo teor de sódio apresentaram resultados promissores na conversão do NO a N_2 . Os catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{B-TL}$ registraram queda parcial na atividade quando na presença do SO_2 , que se regenera parcialmente na ausência do composto. Na presença de água, ambos catalisadores apresentaram queda na conversão, sendo que, na retirada deste composto, o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ apresentou parcial regeneração, ao passo que, o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{B-TL}$, sofreu desativação irreversível.

Palavras-chave: RCS- NH_3 , titanato lamelar, titânia, abatimento do NO_x .

ABSTRACT

The minimization of emissions of nitrogen oxides (NO_x) is a subject of great interest because they cause serious environmental problems affecting human health, flora and fauna. To break down the NO_x catalytic reduction of these compounds to N_2 has acquired great importance and may occur in the absence or presence of a reducing agent. The selective catalytic reduction using ammonia as a reducing agent (NH_3 -SCR) has been shown to be one of the most attractive, being used worldwide to control NO_x emissions by industries due to its high efficiency, selectivity and low cost. To obtain more efficient catalysts for this reaction, several studies have been developed. In this context, the objective of this work is to prepare, by wet impregnation, catalysts based on vanadium, molybdenum and iron supported on commercial TiO_2 and lamellar titanates (TL) with high (A-TL) or low-sodium (B-TL), and apply them to the reduction of NO with NH_3 . It was also studied the effect of calcination temperature in titanates with low sodium content. Results of XRD and adsorption of N_2 measurements confirmed the formation of TL mesoporous structure and high specific surface area. After the addition of metal to TiO_2 and TL, it was observed a significant decrease in the values of specific surface areas, attributed to the filling of pores by metal oxides. The RTP- H_2 showed lower reducibility of metals supported on the lamellar titanates and commercial TiO_2 support. The catalysts supported TL with high sodium content showed lower catalytic activity compared to commercial catalysts. However, the catalysts supported on titanates with low sodium content showed promising results in the conversion of NO to N_2 . The catalysts $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{B-TL}$ showed loss of activity in the presence of SO_2 , which partially regenerates in the absence of the compound. In the presence of water, both catalysts showed a decline in the conversion, With the removal of H_2O the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ showed partial regeneration, while the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{B-TL}$ suffered irreversible deactivation.

Keywords: RCS- NH_3 , titania, NO_x abatement, layered titanates

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estruturas cristalinas do (a) anatásio, (b) rutilo e (c) brookita	27
Figura 2.2 – Estruturas lamelares vistas na direção cristalográfica “b”: (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$; (b) $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ e (c) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. O contorno da célula unitária é destacado em vermelho	28
Figura 2.3 – Sequência de empilhamento das camadas corrugadas.....	29
Figura 2.4 – Morfologias das nanopartículas: (a) nanofio/nanobastão; (b) nanotubo, (c) nanofita e (d) nanofolha (aberta ou em ênfase de enrolamento)	30
Figura 4.1 – Representação da unidade de testes catalíticos.....	41
Figura 5.1 – Difratoograma de raios X do suporte TiO_2 comercial. (A) anatase e (R) rutilo.....	43
Figura 5.2 – Difratoograma de raios X do titanato lamelar com alto teor de sódio (A-TL) não calcinado: (T) Trititanato de sódio	45
Figura 5.3 – Difratoograma de raios X do titanato (A-TL) após calcinação a 500°	46
Figura 5.4 – (a) Difratoograma de raios X dos catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$; (b) ampliação do difratograma do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ para evidenciar o pico referente ao óxido de ferro.....	47
Figura 5.5 – Difratoograma de raios X dos catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{A-TL}$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{A-TL}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{A-TL}$, $\text{MoO}_3/\text{A-TL}$ e do suporte A-TL calcinado a 500°C	47
Figura 5.6 - Termogramas de redução com H_2 do catalisador $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$	49
Figura 5.7 - Termogramas de redução com H_2 dos catalisadores: (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e (b) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{A-TL}$	50
Figura 5.8 - Termogramas de redução com H_2 do catalisador: (a) $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e (b) $\text{MoO}_3/\text{A-TL}$	52

Figura 5.9 - Termogramas de redução com H ₂ dos catalisadores: (a) V ₂ O ₅ /TiO ₂ e (b) V ₂ O ₅ /A-TL.....	54
Figura 5.10 - Termogramas de redução com H ₂ dos catalisadores: (a) Fe ₂ O ₃ -MoO ₃ /TiO ₂ e (b) Fe ₂ O ₃ -MoO ₃ /A-TL.....	56
Figura 5.11 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do A-TL não calcinado.....	58
Figura 5.12 – Distribuição do diâmetro dos poros (BJH) do A-TL não calcinado.....	58
Figura 5.13 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do suporte A-TL após calcinação a 500°C.....	59
Figura 5.14 - Distribuição do diâmetro dos poros pelo método BJH do suporte A-TL após calcinação a 500°C.....	59
Figura 5.15 – Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio do suporte TiO ₂ comercial.....	61
Figura 5.16 – Distribuição do diâmetro dos poros pelo método BJH da titânia comercial.....	61
Figura 5.17 – Conversão de NO a N ₂ sobre o catalisador V ₂ O ₅ /TiO ₂ em função da temperatura.....	64
Figura 5.18 – Conversão de NO a N ₂ sobre o catalisador Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ em função da temperatura.....	65
Figura 5.19 – Conversão de NO a N ₂ sobre o catalisador Fe ₂ O ₃ -MoO ₃ /TiO ₂ em função da temperatura.....	65
Figura 5.20 – Conversão de NO a N ₂ sobre o catalisador MoO ₃ /TiO ₂ em função da temperatura.....	66
Figura 5.21 – Conversão de NO a N ₂ sobre os catalisadores V ₂ O ₅ /TiO ₂ , V ₂ O ₅ -MoO ₃ /TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ -MoO ₃ /TiO ₂ e MoO ₃ /TiO ₂ em função da temperatura.....	67
Figura 5.22 – Conversão de NO a N ₂ sobre o catalisador V ₂ O ₅ /A-TL em função da temperatura.....	68
Figura 5.23 – Conversão de NO a N ₂ sobre o catalisador Fe ₂ O ₃ -MoO ₃ /A-TL em função da temperatura.....	68

Figura 5.24 – Conversão de NO a N ₂ sobre o catalisador Fe ₂ O ₃ /A-TL em função da temperatura.....	69
Figura 5.25 – Conversão de NO a N ₂ sobre o catalisador MoO ₃ /A-TL em função da temperatura.....	69
Figura 5.26 – Conversão de NO a N ₂ sobre os catalisadores V ₂ O ₅ /A-TL, Fe ₂ O ₃ /A-TL, Fe ₂ O ₃ -MoO ₃ /A-TL e MoO ₃ /A-TL em função da temperatura.....	70
Figura 5.27 – Difrátogramas de raios X do suporte titanato lamelar: (a) titanato lamelar pós-síntese sem calcinar: (b) titanato lamelar com baixo teor de sódio (B-TL): (c) B-TL calcinado a 400°C: (d) B-TL calcinado a 500°C.	73
Figura 5.28: Difrátograma de raios X para o catalisador Fe ₂ O ₃ /B-TL calcinado a: (a) 400°C e (b) 500°C.	74
Figura 5.29: Difrátograma de raios X para o catalisador V ₂ O ₅ -MoO ₃ /B-TL calcinado a: (a) 400°C e (b) 500°C.	75
Figura 5.30: Termogramas de redução com H ₂ do catalisador Fe ₂ O ₃ /B-TL calcinados a: (a) 400°C e (b) 500°C.....	76
Figura 5.31: Termogramas de redução com H ₂ do catalisador V ₂ O ₅ -MoO ₃ /B-TL calcinado a: (a) 400°C e (b) 500°C.....	77
Figura 5.32 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do B-TL não calcinado.....	78
Figura 5.33 - Distribuição do diâmetro dos poros (BJH) do B-TL não calcinado.....	79
Figura 5.34 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do B-TL calcinado a 400°C.....	79
Figura 5.35 - Distribuição do diâmetro dos poros (BJH) do B-TL calcinado a 400°C.....	80
Figura 5.36 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do B-TL calcinado a 500°C.....	80
Figura 5.37 - Distribuição do diâmetro dos poros (BJH) do B-TL calcinado a 500°C.....	81
Figura 5.38: Conversão de NO a N ₂ sobre o catalisador V ₂ O ₅ -MoO ₃ /B-TL calcinado a 400°C e 500°C.....	83

Figura 5.39: Conversão de NO a N ₂ sobre o catalisador Fe ₂ O ₃ /B-TL calcinado a 400°C e 500°C.....	84
Figura 5.40: Conversão de NO a N ₂ sobre o catalisador Fe ₂ O ₃ /B-TL e V ₂ O ₅ -MoO ₃ /B-TL, calcinados a 400°C e 500°C.....	85
Figura 5.41: Conversão de NO a N ₂ para o catalisador Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , na presença de SO ₂ e vapor de água a 400°C.....	86
Figura 5.42: Conversão de NO a N ₂ para o catalisador Fe ₂ O ₃ /B-TL, na presença de SO ₂ e vapor de água a 400°C.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição do ar puro.....	4
Tabela 2.2. Fontes, características e efeitos dos principais poluentes da atmosfera.....	6
Tabela 2.3. Relação entre qualidade do ar e efeitos à saúde.....	7
Tabela 2.4. Padrões nacionais de qualidade do ar.....	9
Tabela 2.5: Padrões para fixação de critérios em episódios de poluição do ar.....	10
Tabela 5.1 – Valores mássicos nominais dos metais presentes nos catalisadores.	42
Tabela 5.2 – Valores mássicos experimentais dos metais presentes nos catalisadores.....	43
Tabela 5.3 – Resultados para a medida de adsorção de nitrogênio para o A-TL.....	60
Tabela 5.4 – Resultados das medidas de adsorção de N ₂ para a titânia comercial.....	62
Tabela 5.5 – Resultados para a medida de adsorção de nitrogênio para os catalisadores V ₂ O ₅ /TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , MoO ₃ /TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ -MoO ₃ /TiO ₂ e V ₂ O ₅ -MoO ₃ /TiO ₂	62
Tabela 5.6 – Resultados para a medida de adsorção de nitrogênio para os catalisadores V ₂ O ₅ /A-TL, Fe ₂ O ₃ /A-TL, MoO ₃ /A-TL e Fe ₂ O ₃ -MoO ₃ /A-TL.....	63
Tabela 5.7 – Valores mássicos nominais dos metais presentes nos catalisadores suportados em B-TL.	72
Tabela 5.8 – Valores mássicos experimentais dos metais presentes nos catalisadores suportados em B-TL.	72
Tabela 5.9 – Resultados para a medida de adsorção de nitrogênio para o B-TL.....	81
Tabela 5.10 – Resultados para a medida de adsorção de nitrogênio para os catalisadores V ₂ O ₅ -MoO ₃ /B-TL, Fe ₂ O ₃ /B-TL, calcinados a 400°C e 500°C.....	82

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Poluição Atmosférica	4
2.1.1. Principais Fontes de Poluentes Atmosféricos.....	5
2.1.2. Padrões de Qualidade do Ar	8
2.2. Óxidos de Nitrogênio	10
2.2.1. Abatimento dos Óxidos de Nitrogênio	16
2.2.2. Decomposição Direta do NO	16
2.2.3. Redução Catalítica do NO com HC	17
2.2.4. Redução Catalítica do NO com H ₂	18
2.2.5. Redução Catalítica de NO com CO	18
2.2.6. Redução Catalítica Seletiva de NO com NH ₃	20
2.2.7. Catalisadores para a Redução de NO com NH ₃	22
2.3. Titânia e Titanatos	26
3. OBJETIVO.....	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1. Síntese do Suporte	36
4.1.1. Síntese dos Titanatos Lamelares (TL).....	36
4.2. Preparação dos Catalisadores.....	37
4.2.1. Catalisadores Suportados em TiO ₂ e TL	37
4.3. Caracterização dos Materiais.....	37
4.3.1. Análise Química.....	37

4.3.2. Difractometria de Raios X.....	38
4.3.3. Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada	39
4.3.4. Medidas de Adsorção de Nitrogênio	39
4.3.5. Avaliação dos Catalisadores.....	40
4.3.6. Determinação da Atividade Catalítica	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1. Catalisadores suportados em TiO ₂ comercial e A-TL	42
5.1.1. Análise Química	42
5.1.2. Difractometria de Raios X (DRX).....	43
5.1.2. Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada	48
5.1.3. Medidas de Fisissorção de Nitrogênio.....	57
5.1.4. Avaliação Catalítica	63
5.2 - Estudo do Efeito do Teor de Sódio no Titanato Lamelar e da Temperatura de Calcinação.....	71
5.2.1. Análise Química.....	71
5.2.2. Difractometria de Raios X (DRX).....	72
5.2.3. Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada	75
5.2.4. Medidas de Fisissorção de Nitrogênio	78
5.2.5. Avaliação Catalítica	82
5.2.6. Estudo da Reação de NO com NH ₃ na Presença de SO ₂ e Vapor de Água	85
6. CONCLUSÕES.....	88
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

1. INTRODUÇÃO

O ar, tal como a água e o solo, é um recurso indispensável para a vida na Terra. Através de ciclos naturais, seus constituintes são consumidos ou reciclados. A atmosfera tem, assim, uma certa capacidade depuradora que, em condições naturais, garante a eliminação dos materiais nela descarregados pelos seres vivos (Cónsul et al, 2004).

O desequilíbrio deste sistema natural conduz à acumulação na atmosfera de substâncias nocivas à vida, fazendo nascer a necessidade de uma ação de prevenção ou de saneamento artificial que, conforme o caso, seja capaz de assegurar a manutenção da qualidade do ar (Cónsul et al, 2004.).

A poluição do ar constitui um dos maiores problemas nas áreas urbanas devido à concentração elevada de potenciais fontes emissoras de gases poluentes (Chaloulakou et al., 2004). A principal fonte de poluição atmosférica são os processos de combustão de hidrocarbonetos fósseis utilizados como fontes de energia em usinas e automóveis, entre outros sistemas. Os principais contaminantes do ar gerados na combustão são os óxidos de enxofre (principalmente SO_2), material particulado, monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados e os óxidos de nitrogênio (NO_x) (Skalska et al., 2010).

Na maioria das grandes cidades, os veículos automotores desempenham um papel crítico nos níveis de poluição do ar por NO_x , e constituem, sem dúvida, as fontes de emissões mais significativas desses gases (Atkinson, 2000). Embora as indústrias contribuam em menor escala, os NO_x por elas gerados são centralizados geralmente em pequenas áreas. Isso contribui consideravelmente para a grande concentração local desses poluentes e para o conseqüente desenvolvimento de diversos problemas ambientais, tais como chuva ácida, formação de *smog* fotoquímico urbano, aquecimento global e diminuição da camada de ozônio (Stockwell & Kelkar, 2004). No âmbito das emissões industriais de NO_x , destacam-se os processos das refinarias de petróleo, especialmente o

craqueamento catalítico fluido (FCC, na sigla em inglês). As unidades de FCC podem contribuir com cerca de 50% do total de NO_x emitido em uma refinaria (Harding, 2001).

Devido aos problemas ecológicos e danos à saúde causados pelos óxidos de nitrogênio emitidos na atmosfera, foram estabelecidas leis que regulamentam a emissão de NO_x , sendo que, há uma significativa variação entre os países com respeito aos tipos de poluentes e limites empregados (Roy et al., 2009). Com isso, nas últimas décadas, diversas tecnologias de controle foram desenvolvidas com o intuito de minimizar o problema da poluição causada por compostos nitrogenados (Gomez-Garcia et al., 2005). Nesse contexto, a catálise oferece soluções técnicas atrativas e tem se mostrado como uma das ferramentas mais vantajosas e econômicas para o controle das emissões de gases poluentes (Indovina et al., 2000).

De acordo com esta conjuntura, é importância a busca por novos catalisadores para a reação que visam diminuir as emissões de NO_x na atmosfera, preservando a qualidade do ar, impedindo eventuais prejuízos a saúde e ao meio ambiente.

Dentre um conjunto significativo de materiais, composto de titânio vem ganhando interesse como suporte de espécies para a reação de redução do NO_x . O dióxido de titânio (TiO_2), devido às suas singulares propriedades químicas, fotoindutoras e semicondutoras, aliadas a fatores atrativos como estabilidade química e térmica, bem como custo e toxicidade relativamente baixos, tem sido bastante investigado. Entre os titanatos, interessam em particular, os titanatos de metais alcalinos de constituição lamelar, cuja característica de estrutura mesoporosa, reúne duas importantes propriedades, alta área específica e facilidade de troca iônica, que proporciona potencial aplicação em catálise heterogênea (Morgado Jr., 2007).

Nesse contexto, o presente trabalho visa o desenvolvimento de catalisadores de óxidos metálicos de ferro, vanádio ou molibdênio, suportados em

titânia ou titanatos lamelares preparados pelo método de impregnação úmida. Os titanatos lamelares foram preparados pelo método hidrotérmico em meio básico (NaOH), variando-se o teor de sódio na estrutura dos mesmos.

Os catalisadores, assim como os suportes, foram caracterizados por difratometria de raios X, análise química, redução com hidrogênio a temperatura programada e fisissorção de nitrogênio. Os catalisadores foram avaliados na reação de redução do NO a N₂ utilizando NH₃ como agente redutor e na presença de oxigênio. Foi também estudado a estabilidade dos catalisadores para a reação de interesse na presença de SO₂ e H₂O.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Poluição Atmosférica

O ar puro é considerado uma exigência básica para a saúde e o bem-estar do ser humano. Assim, a poluição atmosférica representa uma ameaça significativa para a saúde em todo o mundo (WHO, 2005).

O nível de poluição atmosférica é determinado pela quantificação das substâncias poluentes presentes no ar. Conforme a Resolução CONAMA Nº 3 de 28/06/1990, considera-se poluente atmosférico “qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”.

Os constituintes gasosos da atmosfera e seus níveis, quando o ar é considerado limpo, são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Composição do ar puro (Reeve, 1999).

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

O estado de poluição do ar é geralmente expresso como “Qualidade do Ar” (QA). A qualidade do ar é uma medida das concentrações de poluentes gasosos e do tamanho ou número de partículas presentes no ambiente. Como anteriormente referido, a poluição do ar tem implicações para uma série de questões contemporâneas, incluindo (Monks et al., 2009):

- a saúde humana (geração de câncer, doenças respiratórias, alergias);
- ecossistemas (perda de biodiversidade);
- patrimônio (deprecação de edifícios).

Os problemas de poluição do ar não são recentes. Em 1952, ocorreu o evento mais crítico de que se tem notícia: cerca de 4 mil pessoas morreram em Londres por causa da poluição do ar (Skalska et al., 2010). Nos Estados Unidos, um dos eventos mais críticos ocorreu em 1948, na cidade de Donora, Pensilvânia, matando 30 pessoas e deixando cerca de 6 mil internadas com problemas respiratórios. Em 1963, na cidade de Nova York, 300 pessoas morreram e milhares tiveram problemas diversos causados pela poluição do ar. A Organização Mundial de Saúde estima que 2,4 milhões de pessoas morrem a cada ano por doenças atribuídas diretamente à poluição do ar, com 1,5 milhão delas devido à poluição em lugares fechados (WHO, 2002).

2.1.1. Principais Fontes de Poluentes Atmosféricos

Os fatores que determinam o acúmulo de substâncias tóxicas na atmosfera podem ser de origem natural (como tempestades de areia, queimadas e atividades vulcânicas) ou antropogênica (causados pelas atividades do homem, como a queima de combustíveis fósseis em indústrias e automóveis e incineração de resíduos). Os fatores antropogênicos são, de longe, os mais importantes e podem ser oriundos de fontes estacionárias ou móveis. As fontes estacionárias geram emissões provenientes da queima de combustíveis em indústrias, termoelétricas, incineradores de resíduos etc. As fontes móveis, por outro lado, são constituídas pelos diversos meios de transporte, dos quais se pode destacar os

caminhões, ônibus e automóveis. A Tabela 2.2 relaciona o poluente atmosférico com as principais fontes de emissão, assim como os efeitos causados ao meio ambiente.

Tabela 2.2. Fontes, características e efeitos dos principais poluentes da atmosfera (CETESB, 2010).

Poluente	Características	Principais Fontes	Efeitos Gerais ao Meio Ambiente
Monóxido de Carbono (CO)	Gás incolor, inodoro e insípido.	Combustão incompleta em veículos automotores.	
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	Gás marrom avermelhado, com odor forte e muito irritante. Pode levar à formação de ácido nítrico, nitratos (o qual contribui para o aumento das partículas inaláveis na atmosfera) e compostos orgânicos tóxicos	Processos de combustão envolvendo veículos automotores, processos industriais, usinas térmicas que utilizam óleo ou gás, incinerações.	Pode levar à formação de chuva ácida, danos à vegetação e à colheita.
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	Gás incolor, com forte odor, semelhante ao gás produzido na queima de palitos de fósforos. Pode ser transformado a SO ₃ , que na presença de vapor de água, passa rapidamente a H ₂ SO ₄ . É um importante precursor dos sulfatos, um dos principais componentes das partículas inaláveis.	Processos que utilizam queima de óleo combustível, refinaria de petróleo, veículos a diesel, produção de polpa e papel, fertilizantes.	Pode levar à formação de chuva ácida, causar corrosão aos materiais e danos à vegetação
Ozônio (O ₃)	Gás incolor, inodoro nas concentrações ambientais e o principal componente da névoa fotoquímica.	Não é emitido diretamente para a atmosfera. É produzido fotoquimicamente pela radiação solar sobre os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis.	Danos às colheitas, à vegetação natural, plantações agrícolas; plantas ornamentais.
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	Partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem etc. Faixa de tamanho < 100 µm	Processos industriais, veículos motorizados (exaustão), poeira de rua ressuspensa, queima de biomassa. Fontes naturais: pólen, aerossol, marinho e solo.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo.
Partículas Inaláveis (MP ₁₀) e Fumaça	Partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem etc. Faixa de tamanho < 10 µm (MP ₁₀)	Processos de combustão (indústria e veículos automotores), aerossol secundário (formado na atmosfera).	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo.

Os óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de

carbono (CO), material particulado (MP) e compostos orgânicos voláteis (VOCs) são, por sua toxicidade e frequência de ocorrência, os principais poluentes que afetam a qualidade do ar. A Tabela 2.3 indica a relação entre a qualidade do ar e os efeitos causados a saúde de acordo com os níveis de concentração dos poluentes.

Tabela 2.3. Relação entre qualidade do ar e efeitos à saúde (CETESB, 2010).

Qualidade	MP ₁₀ (µg/m ³)	O ₃ (µg/m ³)	CO (ppm)	NO ₂ (µg/m ³)	SO ₂ (µg/m ³)	Fumaça (µg/m ³)	Significado
Boa	0-50	0-80	0-4,5	0-100	0-80	0-60	Praticamente não há riscos à saúde.
Regular	>50-150	>80-160	>4,5 - 9	>100 - 320	>80-365	>60-150	Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas), podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço.
Inadequada	>150 e <250	>160 e <200	>9 e <15	>320 e <1130	>365 e <800	>150 e <250	Toda a população pode apresentar sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta. Pessoas de grupos sensíveis podem apresentar efeitos mais sérios na saúde.
Má	≥250 e <420	≥200 e <800	≥15 e <30	≥1130 e <2260	≥800 e <1600	≥250 e <420	Toda a população pode apresentar agravamento dos sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta e ainda apresentar falta de ar e respiração ofegante.
Péssima	≥420	≥800	≥30	≥2260	≥1600	≥420	Toda a população pode apresentar sérios riscos de manifestações de doenças respiratórias e cardiovasculares. Aumento de mortes prematuras em pessoas de grupos sensíveis

Os poluentes são classificados como primários e secundários. Os *primários* são aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão. São exemplos desse tipo de poluente o dióxido de enxofre (SO₂), os óxidos de nitrogênio (NO_x), o monóxido de carbono (CO) e alguns particulados, como poeira. Os *secundários* são aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes ou entre estes e constituintes naturais do ar. Por exemplo, o SO₃ (formado pelo SO₂ e O₂ no ar) pode reagir com o vapor de água para produzir o ácido sulfúrico, que precipita originando a “chuva ácida” (Baird, 1995).

2.1.2. Padrões de Qualidade do Ar

Os padrões de qualidade do ar, segundo publicação da Organização Mundial da Saúde (OMS) de 2005, variam de acordo com a abordagem adotada para balancear riscos à saúde, viabilidade técnica, considerações econômicas e vários outros fatores políticos e sociais, que, por sua vez, dependem, entre outras coisas, do nível de desenvolvimento e da capacidade nacional de gerenciar a qualidade do ar. As diretrizes recomendadas pela OMS levam em conta esta heterogeneidade e, em particular, reconhecem que, ao formularem políticas de qualidade do ar, os governos devem considerar cuidadosamente suas circunstâncias locais antes de adotarem os valores propostos como padrões nacionais.

Os padrões de qualidade do ar podem ser divididos em primários e secundários.

São padrões primários de qualidade do ar as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo. São padrões secundários de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Podem ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo.

O objetivo do estabelecimento de padrões secundários é criar uma base para uma política de prevenção da degradação da qualidade do ar. Devem ser aplicados às áreas de preservação (por exemplo: parques nacionais, áreas de proteção ambiental, estâncias turísticas etc.).

Os parâmetros regulamentados são: partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio. Os padrões nacionais de qualidade do ar fixados na Resolução CONAMA Nº 03 de 28/06/90 são apresentados na tabela 2.4.

Tabela 2.4. Padrões nacionais de qualidade do ar (CETESB, 2010).

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 ₂	24 h (*)	365	100
	MA anual	80	40
CO	1 h (*)	40.000	40.000
	8 h (*)	10.000	10.000
O ₃	24 h(*)	160	160
Fumaça	24 h	150	100
	MA anual	60	40
Partículas inaláveis (<10 μm)	24 h	150	150
	MA anual	50	50
NO ₂	1 h (*)	320	190
	MA anual	100	100

(*) Não pode ser excedido mais de uma vez ao ano
 MG – média geométrica; MA – média aritmética
 MP – material particulado

A Resolução Conama apresenta, também, a relação entre as concentrações de poluentes e o estado de qualidade do ar, com a finalidade de prever um episódio crítico de poluição do ar 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. A qualidade do ar está dividida em três níveis: *Atenção*, *Alerta* e *Emergência*. Os níveis são caracterizados de acordo com o efeito sobre a saúde humana e as

precauções a serem tomadas. As concentrações de poluentes e o estado de qualidade do ar são mostrados na tabela 2.5.

Tabela 2.5: Padrões para fixação de critérios em episódios de poluição do ar (Resolução CONAMA 03/90).

Parâmetro	Níveis		
	Atenção	Alerta	Emergência
SO ₂ (µg/m ³) – 24 h	800	1600	2100
MP (µg/m ³) – 24 h	375	625	875
SO ₂ x MP (µg/m ³) – 24h	65000	261000	393000
CO (ppm) – 8 h	15	30	40
O ₃ (µg/m ³) – 1h	400	800	1000
Inalantes (µg/m ³) – 24h	250	420	500
Fumaça (µg/m ³) – 24 h	250	420	500
NO ₂ (µg/m ³) – 1 h	1130	2260	3000

2.2. Óxidos de Nitrogênio

O NO_x constitui um grupo de gases altamente reativos, cuja composição é formada de nitrogênio e oxigênio em proporções variadas. Entre os NO_x, o NO, NO₂ e N₂O são os que apresentam maior impacto quanto à poluição ambiental. Mais de 95 % das emissões de NO_x apresentam-se sob a forma de óxido nítrico (NO) (Cónsul et al, 2004). Eles podem ser gerados naturalmente, mediante transformações microbianas no solo ou por descargas elétricas na atmosfera. Com relação às emissões de origem antropogênica, estas resultam principalmente da queima, a altas temperaturas, de combustíveis fósseis em instalações fixas, de veículos automotores, e também através de plantas de ácido nítrico (Armor, 1997).

O óxido nitroso (N₂O), também conhecido como “gás hilariante”, é muito usado em medicina como anestésico. É produzido principalmente na natureza pela atividade microbiana, entretanto seu nível de concentração na atmosfera aumenta gradativamente, oriundo das atividades antropogênicas (Li & Armor, 1993a, b). Essas atividades liberam por volta de 4,7 a 7 milhões de toneladas por ano de N₂O (Gomez-Garcia et al., 2005). O N₂O contribui para a diminuição do ozônio troposférico devido a sua capacidade de reagir com o oxigênio atômico e formar óxido nítrico (Harrison, 1995). Além disso, o óxido nitroso é responsável por um terço

do aquecimento global quando comparado ao metano, já que uma molécula de N₂O causa um aumento no efeito estufa equivalente à 270 moléculas de CO₂ (Baird, 1995). O óxido nitroso pode reagir com um átomo de oxigênio radicalar resultando em duas moléculas de óxido nítrico (Equação 2.1)



O dióxido de nitrogênio (NO₂) é o mais tóxico dos óxidos de nitrogênio. Tal como a maioria dos gases irritantes, é capaz de induzir alterações permanentes no organismo dos seres humanos, especialmente no sistema respiratório. A inalação desse gás provoca imediatamente ardência nos olhos, no nariz e nas mucosas em geral. Em caso de intoxicação grave, a inalação provoca edema pulmonar, hemorragias alveolares e insuficiência respiratória, podendo causar morte. Se a exposição for aguda, porém não fatal, doenças como traqueítes e bronquites crônicas, enfisema pulmonar, espessamento da barreira alvéolo-capilar e broncopneumonias químicas ou infecciosas podem ser contraídas (Armor, 1997).

O óxido nítrico (NO) é um gás incolor a temperatura ambiente que, quando puro, é praticamente inofensivo e não oferece riscos à saúde humana (Armor, 1997). No entanto, o NO pode oxidar-se facilmente formando dióxido de nitrogênio (NO₂), através da reação com oxigênio, com ozônio e até com radicais peróxidos presentes na atmosfera (Equações 2.2, 2.3 e 2.4, respectivamente) (Alloway, 1994).



O NO também pode diminuir as concentrações de ozônio na estratosfera, contribuindo com a destruição da camada de ozônio (Harrison, 1995). O O₃ na estratosfera atua como filtro solar impedindo ou reduzindo a passagem da radiação ultravioleta do sol, principal causa do câncer de pele. No entanto, na

troposfera a presença de ozônio em concentrações elevadas é prejudicial (valores maiores que 20-50 ppb) devido a seu alto poder oxidante, levando à formação de radicais nitratos que por sua vez, reagem rapidamente com a luz solar (Atkinson, 2000):



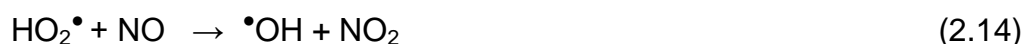
O ozônio é formado fotoquimicamente pela fotólise do NO_2 e, por sua vez, reage rapidamente com NO (Atkinson, 2000):



Estas reações resultam em um fotoequilíbrio entre NO , NO_2 e O_3 . Contudo, pode acontecer a degradação de compostos orgânicos voláteis (COVs, principalmente metano, isoprenos, monoterpenos, sesquiterpenos e compostos oxigenados como metanol e 2-metil-3-buten-2-ol). Estes são introduzidos na troposfera pelas plantas, por fontes de combustão, estocagem e transporte de combustível, por emissões industriais etc., levando à formação de radicais RO_2^\bullet e HO_2^\bullet que reagem com o NO oxidando-o a NO_2 que, posteriormente, sofre fotólise para formar O_3 (Atkinson, 2000):



A formação fotoquímica de ozônio e a sua decomposição fotoquímica na troposfera dependem da concentração de NO e estão determinadas pela velocidade de reação dos radicais HO₂[•] e RO₂[•] com NO₂ (Atkinson, 2000):



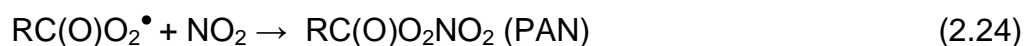
O NO_x pode também reagir com radicais hidróxidos provenientes da água e formar ácido nítrico. Este comportamento é análogo ao do dióxido de enxofre na formação do ácido sulfúrico, sendo esses dois óxidos os principais responsáveis pelo fenômeno da chuva ácida (Cónsul et al, 2004.).

Os óxidos de nitrogênio também participam na formação do “smog” fotoquímico, um aerossol branco irritante aos olhos e mucosas, constituído por produtos resultantes da interação de compostos orgânicos e óxidos de nitrogênio, entre eles, aldeídos, nitratos de alquila, ozônio e nitratos de peroxiacila (Harrison, 1995).

O nitrato de peroxiacila (PAN) é um dos produtos mais tóxicos formados, atuando como reservatório de óxidos de nitrogênio devido à elevada estabilidade na camada troposférica. Sua formação aumenta consideravelmente, quando as emissões gasosas provêm dos automóveis movidos a álcool. O álcool favorece também a formação de aldeídos, preferencialmente acetaldeído.

Os radicais [•]OH reagem com aldeídos formando radicais acila e peróxiacila, que interagem posteriormente com NO₂, dando lugar ao PAN:





Na atmosfera, é possível verificar a reação entre N_2 e O_2 formando NO (BAIRD, 1995), segundo a equação:



Na temperatura média da atmosfera, a constante de equilíbrio desta reação é muito baixa, o que indica pouca formação de produto. Dessa forma, é possível inferir 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).

Como já dito anteriormente, quase todo NO_x gerado a partir da combustão em fontes estacionárias é emitido como NO (Gomez-Garcia et al., 2005). Três tipos de reações, cada uma com características particulares, são responsáveis pela formação de NO_x durante o processo de combustão: (1) NO_x térmico, formado pela combinação do nitrogênio atmosférico com o oxigênio a altas temperaturas; (2) NO_x de combustão, formado pela oxidação do nitrogênio contido nos combustíveis; e (3) NO_x instantâneo, que é formado pela reação entre fragmentos de hidrocarbonetos derivados dos combustíveis e o nitrogênio atmosférico (Gomez-Garcia et al., 2005).

No NO_x térmico, a maioria do NO é formada pela reação entre nitrogênio e oxigênio, seguindo o mecanismo estabelecido por Zeldovich (Roy et al., 2009):



A taxa de formação de NO térmico é essencialmente controlada pela reação (2.26) e aumenta exponencialmente com a temperatura (Roy et al., 2009). Esta reação ocorre em temperaturas acima de 1000 °C e só é considerada rápida quando as temperaturas estão entre 2900 e 3600 °C (Roy et al., 2009; Cooper et al., 2002).

No NO_x instantâneo, forma-se produtos como HCN e H₂CN. Estes compostos nitrogenados podem ser posteriormente oxidados a NO em um determinado intervalo de temperatura. O NO pode, ainda, reagir com o oxigênio, formando NO₂ ou N₂O (Roy et al., 2009):



As reações de formação de NO_x instantâneo ocorrem em temperaturas entre 900 °C e 1300 °C (Normann et al., 2008). A formação do NO_x instantâneo é proporcional ao número de átomos de carbono presentes por unidade de volume e é independente da identidade do hidrocarboneto de origem. A quantidade de HCN formada aumenta com a concentração de radicais dos hidrocarbonetos. O NO_x instantâneo pode ser formado em uma quantidade significativa a baixa temperatura e alta relação ar/combustível (Roy et al., 2009).

O NO_x de combustão resulta da queima de combustíveis que contenham nitrogênio orgânico em sua composição. A formação de NO_x por esse mecanismo é dependente das condições locais de combustão, da relação ar/combustível e, também, do teor de compostos nitrogenados no combustível (Roy et al., 2009).

2.2.1. Abatimento dos Óxidos de Nitrogênio

Nos últimos anos, houve um crescente investimento nas pesquisas por soluções que minimizem o problema da poluição causado pelas emissões de NO_x. Nesse cenário, a catálise oferece alternativas econômicas e tecnicamente atrativas.

Segundo Pârvulescu et al. (1998), as reações que resultam na transformação de NO podem ser aceleradas por um grande número de catalisadores e são classificadas em quatro categorias:

- redução catalítica seletiva de NO com NH₃, comum em plantas químicas industriais e estações de geração de energia;
- redução catalítica de NO na presença de CO e/ou H₂, típica de sistemas de controle de poluição automotiva;
- redução catalítica seletiva de NO na presença de hidrocarbonetos, método que ainda não alcançou uso industrial;
- decomposição direta de NO, na qual se elimina a necessidade do uso de agentes redutores.

2.2.2. Decomposição Direta do NO

A decomposição direta do óxido nítrico a nitrogênio e oxigênio (Equação 2.30) apresenta-se como uma alternativa relevante, devido à ausência de agente redutor na reação de redução do NO e ao fato de a reação ser termodinamicamente favorável.



O óxido de cobalto (Co₃O₄) é considerado um dos óxidos metálicos mais ativos na reação de decomposição do NO (Roy et al., 2009).

Iwanomoto & Hamada (1991) investigaram a decomposição direta de NO em zeólitas trocadas com Cu, como Cu-ZSM-5, preparadas por troca iônica, mantendo a razão Cu²⁺/Al³⁺ menor que 0,5. Cheung et al. (1996) concluíram que a atividade catalítica do Cu em uma matriz zeolítica para a decomposição de NO está

ligada ao par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

2.2.3. Redução Catalítica do NO com HC

A redução catalítica seletiva do NO por hidrocarbonetos (HC) é uma alternativa promissora no abatimento dos óxidos de nitrogênio. A principal vantagem da RCS-HC é o uso de um gás com composição similar à encontrada em exaustões gasosas de combustão (Pârvulescu et al., 1998).

Vários hidrocarbonetos podem ser utilizados na RCS-HC, como o metano, propano, etano e etileno (Skalska et al., 2010). O primeiro catalisador ativo para a reação de RCS-HC, descrito na literatura, foi a zeólita Cu-ZSM-5 (Iwanomoto & Hamada, 1991). As zeólitas trocadas com metais são a classe de catalisadores mais estudada pelos pesquisadores para a reação de NO com hidrocarbonetos (Pârvulescu et al., 1998). Kikuchi et al. (1996) estudaram zeólitas trocadas com diversos metais, como Co, Ni, Cr, Fe, Mn, Ga e In. Demonstraram que esses catalisadores são ativos para essa reação. Martens et al. (1998) estudaram a redução de NO_2 a N_2 em diferentes temperaturas, sobre zeólitas ferrierita (FER) e mordenita (MOR) contendo 5 % (m/m) dos metais: Ag, Co, Cu e 1% (m/m) de Pt. As zeólitas contendo prata apresentaram alta atividade, destacando-se o catalisador Ag/H-FER, que converteu mais de 60% do NO_2 em N_2 no intervalo de 250 °C a 450 °C.

Segundo Armor (1997), zeólitas contendo cobalto e gálio, como Co-ZSM-5, Ga-ZSM-5 e Co-FER, na presença de CH_4 como agente redutor apresentaram alta atividade catalítica no intervalo de temperatura entre 300°C e 600 °C e em condições de altas velocidades espaciais. Entretanto, muitos desses catalisadores apresentam baixa estabilidade hidrotérmica devido à desaluminização e perda da fase ativa (Pârvulescu et al., 1998; Busca et al., 2005).

Outros catalisadores têm sido estudados para a reação de RCS-HC, utilizando como suporte Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 e MgO e como fase ativa óxidos dos metais Co, Ni, Cu, Fe, Sn, Ga, In e Ag (Burch et al., 2002).

2.2.4. Redução Catalítica do NO com H₂

Outro processo empregado para o abatimento dos óxidos de nitrogênio é a utilização de hidrogênio como agente redutor. O interesse por este tipo de reação está associado à remoção do NO proveniente da exaustão dos motores automotivos. Nas exaustões automotivas, há três fontes de hidrogênio: a primeira se deve à presença de hidrogênio molecular, a segunda é o vapor d'água que é convertido a H₂ na reação de *shift* pelo mesmo catalisador que reduz NO e a terceira é o hidrogênio ativo contido nos hidrocarbonetos (Pârvulescu et al., 1998).

O hidrogênio é também utilizado nos catalisadores de três vias (TWC, na sigla em inglês) na redução de NO, assim como o CO, por ser um dos constituintes dos gases de exaustão dos veículos (Cónsul et al, 2004.). Os principais produtos desta reação são N₂ e H₂O. No entanto, essa reação é considerada como não seletiva, pois, geralmente, acompanha a formação de NH₃ e N₂O (Pârvulescu et al., 1998). A formação de NH₃ e N₂O é vista como um dos obstáculos para a aplicação prática do H₂ no tratamento de exaustões gasosas.

Os catalisadores utilizados para essa reação são óxidos de metais de transição e metais nobres suportados. Os catalisadores de metais nobres suportados são preferidos devido à alta conversão a baixa temperatura e à alta seletividade a N₂. Os principais metais nobres utilizados são Pt, Pd, Rh, Ru e Os (Pârvulescu et al., 1998; Roy et al., 2009). Granger et al. (2006) estudaram catalisadores de Pt, Rh e Pd suportados em alumina e constataram que a atividade dos catalisadores para a reação de NO com hidrogênio segue a ordem: Pt/Al₂O₃ > Pd/Al₂O₃ > Rh/Al₂O₃.

2.2.5. Redução Catalítica de NO com CO

A reação de NO com CO ocorre formando dióxido de carbono e nitrogênio como produtos (Equação 2.31) (Wu et al., 2000).



Esse tipo de reação ocorre no controle de emissões de veículos automotores. Os chamados catalisadores de três vias permitem a redução do NO_x emitido pelos motores a gasolina convencionais, sempre que a relação ar/combustível é mantida perto da estequiométrica. Atualmente, esses catalisadores são formados por um suporte, geralmente alumina modificada com promotores como óxido de cério, zircônia, céria/zircônia e por metais nobres, sendo os mais utilizados Pd, Pt e Rh. A alumina, por sua vez, é suportada sobre um monolito cerâmico, geralmente de cordeirita (Lima, 2008).

Na busca por catalisadores ativos na redução de NO com CO os materiais que mais atraem a atenção de pesquisadores são óxidos metálicos mássicos e óxidos de metais suportados.

Nesse contexto, os catalisadores à base de óxidos metálicos foram os primeiros a serem estudados. De acordo com Lima (2008), óxidos de diferentes metais de transição suportados sobre alumina (95%) e sílica (5%), foram estudados na redução de NO com CO, demonstrando as reatividades na seguinte ordem: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CuCr}_2\text{O}_4 > \text{Cu}_2\text{O} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{NiO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MnO} > \text{V}_2\text{O}_5$. Os resultados mostraram uma boa seletividade a N_2 e CO_2 para os catalisadores contendo Fe_2O_3 ou Cr_2O_3 suportados.

Catalisadores a base de metais nobres suportados também foram desenvolvidos, como o ródio, paládio e platina. Estes metais são os mais empregados, especialmente no controle das emissões automotivas (Lima, 2008) (Funabiki et al., 1991). Outro metal empregado e que apresenta alta atividade é o rutênio, no entanto, este sofre desativação na presença de pequenas quantidade de oxigênio (Lima, 2008)

No que diz respeito aos óxidos de metais de transição suportados em zeólitas, tem-se que, geralmente, a atividade desses materiais é menos efetiva quando comparada aos óxidos de metais suportados em óxidos (Lima, 2008).

2.2.6. Redução Catalítica Seletiva de NO com NH₃

As emissões dos óxidos de nitrogênio provenientes da combustão em fontes estacionárias, principalmente nas estações de geração de energia, aquecedores industriais, plantas de ácido nítrico, entre outras, representam um dos maiores problemas ambientais.

Embora as modificações no processo de combustão serem amplamente utilizadas na tentativa de diminuir as emissões de NO_x, o pós-tratamento dos gases de exaustão faz-se necessário para cumprir os limites de emissões impostos pelos órgãos ambientais. Entre os métodos de tratamento utilizados para efluentes gasosos, a redução catalítica seletiva utilizando amônia como agente redutor (RCS-NH₃) tem-se mostrado como o melhor processo desenvolvido até agora e é mundialmente empregado no controle de emissões de NO_x das indústrias devido à sua alta eficiência, seletividade e baixo custo (Bosch & Janssen, 1988; Busca et al., 1998).

A redução catalítica seletiva consiste na reação de redução do NO_x pelo NH₃, sobre um catalisador, produzindo água e nitrogênio, de acordo com as equações:

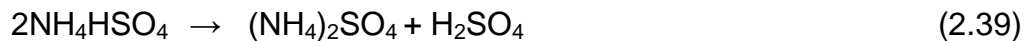
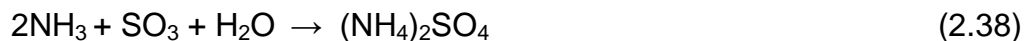


A reação (2.32) acontece muito rapidamente sobre o catalisador, entre 250°C e 450°C, sob excesso de oxigênio e considerando a relação estequiométrica da reação (NH₃/NO=1/1). O termo “seletivo” refere-se à habilidade da amônia de reagir seletivamente com o NO_x ao invés de ser oxidada pelo oxigênio para formar N₂, N₂O e NO. Esta é uma característica particular da amônia e que outros agentes redutores como, o monóxido de carbono e hidrocarbonetos, não possuem (Forzatti, 2001).

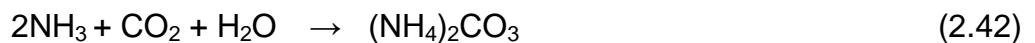
No caso de combustíveis contendo enxofre, o SO₂ é produzido durante a combustão, juntamente com uma pequena porcentagem de SO₃. O SO₂ ainda pode ser oxidado a SO₃ sobre o catalisador.



Esta reação é altamente indesejável, pois o SO₃ reage com a água presente nos gases de combustão e com amônia para formar ácido sulfúrico e sulfatos de amônio, NH₄HSO₄ e (NH₄)₂SO₄. Os sulfatos de amônio podem se depositar e acumular sobre a superfície do catalisador, causando a sua desativação. A deposição desses sais sobre o catalisador depende das concentrações de SO₃ e de NH₃ na presença de excesso de água, e geralmente ocorre em temperaturas menores que 300 °C (ForzaTLi., 2001).



Outros sais indesejados, como NH₄Cl e (NH₄)₂CO₃, podem ser formados dependendo da presença de gases ácidos como HCl e CO₂ (Pârvulescu et al., 1998).



Os sais resultantes destas reações (2.37 a 2.42) têm propriedades corrosivas e podem, desta forma, danificar equipamentos e prejudicar o seu funcionamento. Além disso, em temperaturas menores que 200°C, pode ocorrer também a formação de nitrato de amônio pela reação entre NO₂ e NH₃ (Pârvulescu et al., 1998; Forzatti et al., 2001).

Na ausência de catalisador, a redução de NO_x com NH_3 ocorre com velocidades de conversão satisfatórias em temperaturas na faixa de 800°C a 900°C , enquanto que a oxidação de NH_3 para NO_x ocorre em temperaturas acima de 927°C (entre 1052°C e 1202°C), nas quais a velocidade de redução de NO_x decai abruptamente (Pârvulescu et al., 1998). A velocidade da reação sem catalisador é muito baixa em temperaturas abaixo de 800°C - 900°C . Na presença de catalisador, a temperatura de reação que conduz a uma velocidade de conversão aceitável depende da natureza do catalisador e pode estar na faixa de 82°C a 152°C para os sistemas mais ativos (Pârvulescu et al., 1998).

No processo, é fundamental garantir uma razão molar NH_3/NO próxima da razão requerida pela estequiometria da reação (Equação 2.32), ou seja, $\text{NH}_3/\text{NO}=1$. O grau de redução de NO_x e a quantidade de NH_3 residual nos gases efluentes após a RCS podem ser controlados pela razão NH_3/NO e pelo volume do catalisador. Para razões molares NH_3/NO menores do que 1, a conversão do NO_x aumenta linearmente com o aumento da razão molar, e a velocidade da reação depende da concentração de amônia. Para razões molares NH_3/NO maiores do que 1, a velocidade de reação também é dependente da concentração de amônia (Gomez-Garcia et al., 2005).

2.2.7. Catalisadores para a Redução de NO com NH_3

Bosch & Janssen (1988) inventariaram os catalisadores à base de óxidos que são ativos para a redução seletiva de NO_x com amônia: V_2O_5 , Fe_2O_3 , CuO , Cr_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , CeO_2 , La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 e Yb_2O_3 . Testes catalíticos realizados com estes óxidos indicaram que o óxido de vanádio é o catalisador mais ativo e mais seletivo.

A deposição de vanádia ou outros óxidos metálicos sobre determinados suportes conduz a um aumento da atividade catalítica. A natureza do suporte também é um fator importante. Shikada et al. (1981) avaliaram os catalisadores contendo vanádio suportados em titânia, sílica e alumina, observando que a ordem de atividade para o óxido de vanádio suportado é $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

> SiO_2 . Foi reportado também que o V_2O_5 , quando suportado, apresenta maior atividade catalítica do que o óxido de vanádio mássico. Estudos revelaram que as fases ativas suportadas em TiO_2 na forma anatase apresentaram um desempenho catalítico melhor do que o que tiveram quando suportadas sobre a forma cristalina rutilo ((Busca et al., 2005).

Os catalisadores industriais utilizados para o processo RCS- NH_3 são constituídos de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ ou $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$. Os teores dos metais variam de 0,5% a 3% (m/m) para o óxido de vanádio e de 6% a 10% (m/m) para o óxido de molibdênio ou óxido de tungstênio. Os catalisadores são comumente preparados pelo método de impregnação úmida ou pelo método de impregnação a umidade incipiente (Busca et al., 2005).

O TiO_2 na forma anatase é utilizado como suporte devido a sua resistência na presença de sulfatos, e também, com já dito, por conferir maior atividade catalítica.. No entanto, o TiO_2 -anatase tende a converter-se em rutilo, fase termodinamicamente mais estável. Essa transformação de fase anatase-rutilo é favorecida de acordo com as condições de pressão e de temperatura. O V_2O_5 também contribui para a ocorrência desta transição de fase, além de favorecer o processo de sinterização do suporte e a diminuição da área superficial específica. (Busca et al., 2005).

Segundo Busca et al. (2005), o V_2O_5 é a fase ativa do catalisador na reação de redução de NO_x com NH_3 , mas também é responsável pela oxidação do SO_2 a SO_3 em correntes gasosas contendo enxofre. A atividade dos catalisadores na redução de NO_x com NH_3 é descrita por uma relação quase linear entre o teor de vanádio e a conversão do NO_x , enquanto que a velocidade de oxidação do SO_2 cresce mais que linearmente com o aumento do teor de vanádio (Forzatti, 2001)

O WO_3 ou MoO_3 atuam como promotores estruturais nos catalisadores para a RCS- NH_3 , aumentando o intervalo de temperatura da reação e reduzindo a oxidação do SO_2 (Forzatti, 2001).

Há grande interesse em se desenvolver catalisadores ativos para a RCS de NO com NH₃ que trabalhem em temperaturas menores que 250°C, mas o fator limitante desta tecnologia consiste na necessidade da ausência total de SO_x nos gases, pois nesta faixa de temperaturas há formação de sulfato de amônio que desativa o catalisador. Uma segunda limitação se deve ao fato de que o nitrato de amônio pode ser formado em temperaturas menores que 150°C, causando diversos problemas no sistema (Busca et al., 2005)

Peña et al. (2004) avaliaram a atividade de catalisadores contendo óxidos de metais de transição (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu) suportados em titânia na redução catalítica de NO_x com NH₃. Os catalisadores foram preparados por impregnação via úmida, mantendo um teor de 20% (m/m) do metal. Foi evidenciado que o desempenho catalítico na reação, conduzida a baixa temperatura (aproximadamente 150°C), decresceu de acordo com a seguinte ordem: Mn>Cu>Cr>Co>Fe>V>Ni, sendo que o Mn/TiO₂ apresentou ~90% de conversão. Foram realizados testes na presença de vapor de água, constatando-se que não houve queda significativa na atividade do Mn/TiO₂. Wu et al. (2008), ao preparar catalisadores de óxido de manganês suportado em TiO₂ promovidos com óxido de ferro, cobre, níquel ou cromo, encontraram que a adição de promotor teve um efeito positivo na conversão de NO a N₂ sobre os catalisadores referidos acima, já que a temperatura de conversão caiu em até 60°C para o caso de óxido de ferro, alcançando 90% de conversão a 88 °C. Resultados semelhantes foram encontrados por Kim et al. (2010), os quais ao estudar duas metodologias de preparação diferentes, impregnação via úmida e sol-gel, para a adição de ferro ao óxido de manganês suportado em titânia.

O óxido de cério também tem sido utilizado como fase ativa na reação de RCS-NH₃ devido a sua capacidade de armazenar e liberar oxigênio e por sua propriedade redox (Ce⁴⁺/Ce³⁺). Xu et al. (2008) avaliaram CeO₂/TiO₂ como catalisador na redução de NO na presença de NH₃. Os autores encontraram que o catalisador apresentou alta atividade no intervalo de temperaturas de 275°C-400°C e a uma velocidade espacial de 50.000 h⁻¹. Foi demonstrado, também, que o catalisador suportado em TiO₂ apresenta pequena diminuição na atividade catalítica

na presença de excesso de oxigênio e SO_2 a temperatura de 300°C . Chen et al. (2010), ao preparar catalisadores de $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ promovidos com tungstênio observaram que a adição do promotor proporcionou um aumento da atividade do catalisador em até quatro vezes no intervalo de 200°C a 500°C , quando comparado com o catalisador na ausência do tungstênio. Catalisadores de óxidos mistos de cério-titânio foram preparados pelo método sol-gel e avaliados na redução catalítica do NO com amônia como redutor, obtendo uma conversão de 98,6% de NO e 100% de seletividade a nitrogênio no intervalo de temperaturas de 300°C - 400°C , a uma velocidade espacial de 50.000 h^{-1} (Gao et al., 2010).

O emprego de zeólitas para a reação de redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio utilizando amônia como agente redutor tem despertado a atenção dos pesquisadores. Pârvulescu et al. (1998) relataram que os primeiros autores a estudar zeólitas para a RCS de NO com NH_3 foram Seiyama et al. (1977), utilizando a zeólita Y trocada com diferentes metais, como cobalto, platina, paládio, ferro ou níquel. Para esses metais, foi encontrada a seguinte ordem de atividade: $\text{Co(II)-Y} > \text{Cu(II)-Y} > \text{Pt(II)-Y} > \text{Pd(II)-Y} > \text{Fe(III)-Y} > \text{Ni(II)-Y} > \text{Co(III)-Y}$. Esses mesmos autores estudaram o comportamento do cobre trocado com as zeólitas Y, X e A, concluindo que a atividade da zeólita Y foi superior às demais. Este comportamento foi atribuído às diferenças na difusividade molecular dentro das zeólitas.

Segundo Brandenberger et al. (2011), diferentes íons metálicos (como Fe, Cu, Cr, Co, Ni, Mn, Ag, La, Zn, Ce) tem sido trocados com zeólitas e argilas pilarizadas para a aplicação na reação de RCS de NO com NH_3 , destacando os metais Fe, Cu, Cr, Ce e Ag que apresentaram maior atividade catalítica. No entanto, para reações em temperaturas mais elevadas houve um declínio na atividade catalítica dos catalisadores contendo ferro, cobre e cromo em relação ao catalisador contendo prata (Rahkamaa-Tolonen et al., 2005). As zeólitas trocadas com manganês mostraram-se pouco ativas na redução de NO a N_2 , assim como as trocadas com cobalto, lantânio ou níquel, as quais também não apresentaram atividade significativa (Brandhorst et al., 2005 ; Brandenberger et al., 2011).

Os catalisadores de ferro trocado na zeólita ZSM-5 tem-se apresentado como uma alternativa para a redução de NO a N₂ devido a sua promissora atividade e boa estabilidade, sendo superior ao catalisador comercial à base de vanádio e tungstênio (ou molibdênio) suportado em titânia (Long & Yang, 1999). As zeólitas trocadas com cobre também apresentam atividade na reação de RCS de NO com NH₃, no entanto, apresentam baixa estabilidade hidrotérmica e promovem a oxidação do NH₃ a óxidos de nitrogênio.

2.3. Titânia e Titanatos

Tanto as titânias quanto os titanatos lamelares são constituídos pelas mesmas unidades básicas - os octaedros de TiO₆, que se conectam por vértices e arestas e se arranjam de variadas maneiras no espaço dando origem aos diferentes polimorfos de TiO₂ e distintas formas de titanatos lamelares.

Os quatro polimorfos mais conhecidos do TiO₂ são o anatásio e o rutilo (tetragonais), a brookita (ortorrômbica) e o TiO₂(B) (monoclínico). As estruturas dos três primeiros são apresentadas na Figura 2.1 e diferem entre si pelos padrões de construção das cadeias octaédricas (Diebold, 2003). O rutilo é a fase termodinamicamente mais estável, porém, cineticamente, o anatásio é a fase mais provável, já que sua transformação em rutilo a temperatura ambiente é tão lenta que, na prática, é desprezível. São necessárias temperaturas acima de 600°C, dependendo da pressão, para promover essa transformação de fase que envolve a difusão dos átomos no estado sólido, no conhecido processo de nucleação e crescimento cristalino. O conhecimento da conversão do anatásio em rutilo é de grande relevância, pois o tipo de fase cristalina é um dos parâmetros críticos determinantes na aplicação destes materiais. Além da temperatura e pressão, outros fatores, como a concentração de defeitos na rede e superfície (dependente do método de síntese e presença de dopantes/impurezas) bem como o tamanho de partícula do anatásio, influenciam na velocidade de transformação à rutilo (Carp et al, 2004). A brookita é o polimorfo menos estudado e de menor aplicabilidade.

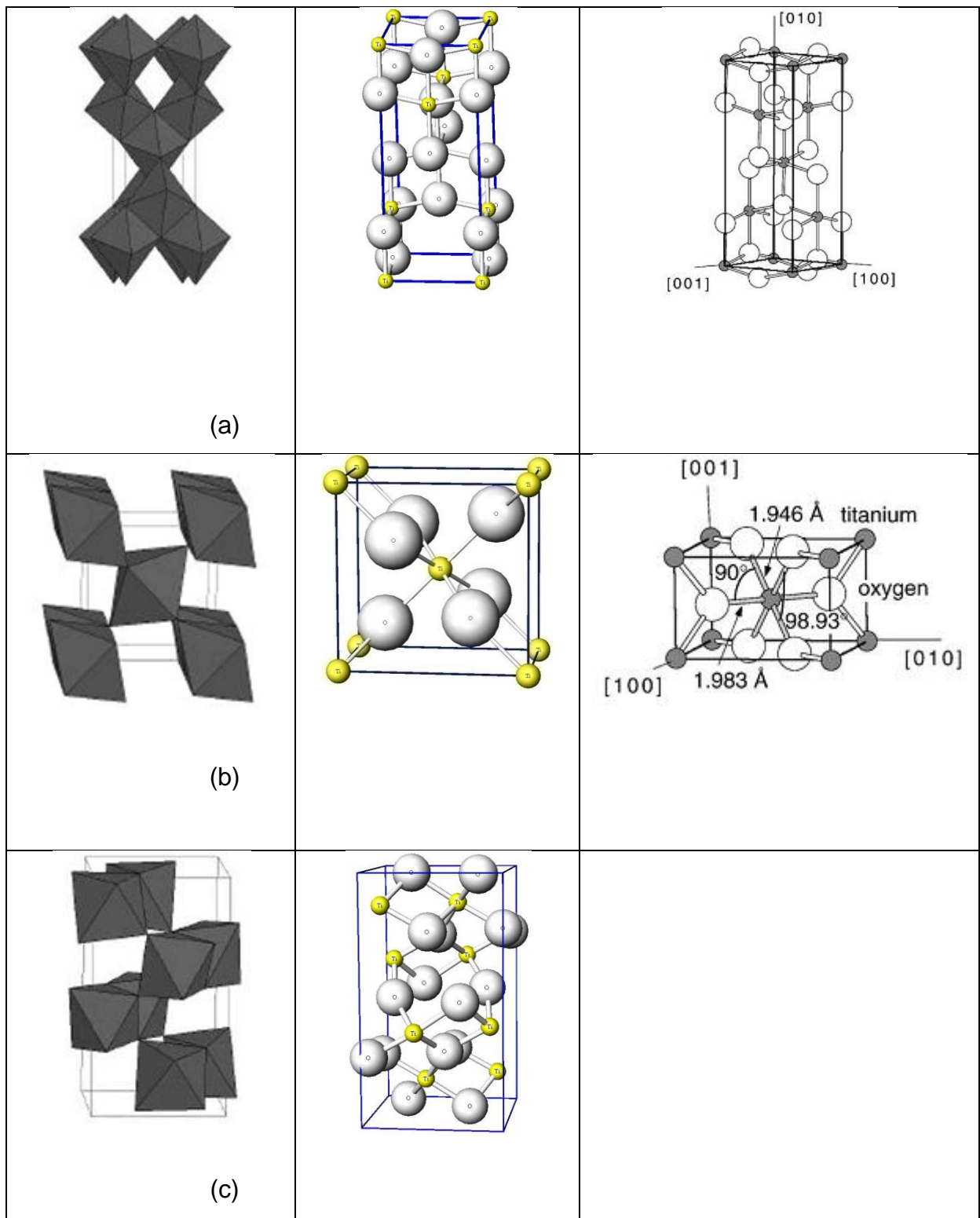


Figura 2.1 - Estruturas cristalinas do (a) anatásio, (b) rutilo e (c) brookita (Morgado, 2007).

A maioria dos titanatos de metal alcalino pertence à série $A_2Ti_nO_{2n+1}$. Os membros desta série ($n = 2$ a 8) formam redes lamelares construídas de

octaedros de TiO_6 , cujos espaços interlamelares são ocupados pelos cátions de metal alcalino (A) mantendo a neutralidade de cargas. Suas estruturas cristalinas são bem conhecidas, apresentando todas estrutura monoclinica.

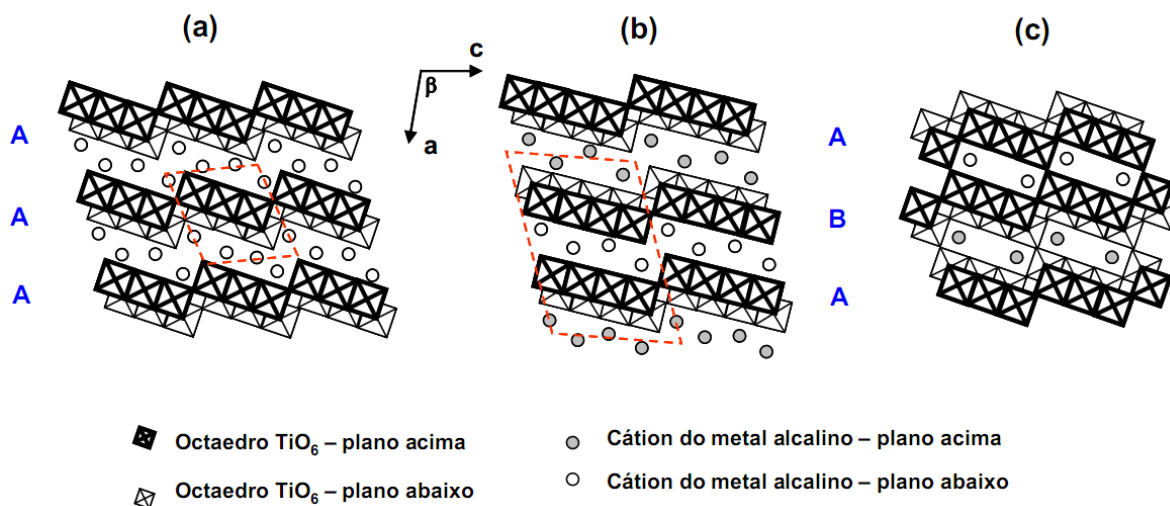


Figura 2.2 – Estruturas lamelares vistas na direção cristalográfica “b”: (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$; (b) $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ e (c) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. O contorno da célula unitária é destacado em vermelho (Morgado, 2007).

Conforme ilustrado nas Figuras 2.2a e 2.2b, tais estruturas se caracterizam por cadeias de unidades octaédricas compartilhadas por suas arestas em um nível abaixo e acima, formando uma camada em ziguezague que se alonga na direção b (Figura 2.3). Estas cadeias têm largura de “n” octaedros e se unem a outras por suas extremidades para formar uma estrutura em degraus (Raveau, 1987). O tamanho dos degraus (n octaedros) é definido pelo tipo de cátion monovalente e pela razão $\text{A}^+/\text{Ti}^{4+}$. O empilhamento das camadas se dá na direção “a” com os cátions de compensação entre as lamelas. São representantes desta família o bititanato de potássio $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ (Andersson & Wadsley, 1961), o trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Andersson & Wadsley, 1961), o tetratitanato de potássio $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (Marchand et al, 1980). Os cátions podem ser trocados por prótons sem a perda da estrutura lamelar, formando-se, assim, os respectivos derivados protônicos: $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Izawa et al, 1982), $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ (Sazaki et al, 1985), e $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sazaki et al, 1992). Nestes últimos, a água de hidratação é introduzida junto com o próton no espaço interlamelar, aumentando sua distância e, conseqüentemente, o interesse

ainda maior em suas propriedades de intercalação.

A estrutura do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ difere dos demais titanatos lamelares, inclusive do $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, por um deslocamento relativo das camadas, cuja magnitude é $b/2$ (Figura 2.3). Enquanto o trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ apresenta uma seqüência de empilhamento do tipo AAA (Figura 2.3), no tetratitanato $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ a seqüência é ABA (Fig.2.3), assim como é a do trititanato protônico $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Feist & Davies, 1992). Devido a essa característica, o próton passa a ocupar posição diferente da do sódio no espaço interlamelar do trititanato. Porém, o que realmente diferencia o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ do seu derivado protônico é a distância entre as camadas: 0,84 nm (\sim "a", plano (100)) e 0,78 nm (\sim "a/2", plano (200)), respectivamente.

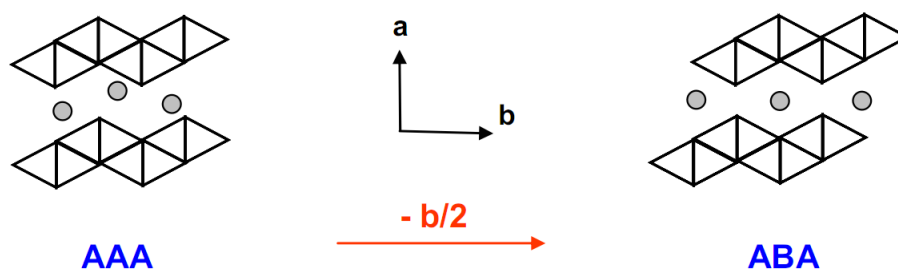


Figura 2.3 – Sequência de empilhamento das camadas corrugadas (Morgado, 2007)

Embora da mesma série e apresentando as mesmas características básicas de construção, os membros com menor relação metal alcalino / titânio ($n = 6$ a 8), tal como o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Anderson & Wadsley, 1962), se classificam na família das estruturas lamelares tipo túnel que se formam pela conexão de octaedros de camadas opostas unindo as lamelas. Conforme ilustrado na Figura 2.2c, o hexatitanato de sódio pode ser interpretado como uma forma condensada da estrutura em degraus de três octaedros (Figura 2.2a); portanto, é possível que haja as transformações de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ em $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Peng & Liu, 1995; Sauvet et al., 2004) e de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ em $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Feist & Davies, 1992). A transformação de trititanato (Figura 2.2a) em hexatitanato (Figura 2.2c) ocorre através de um pequeno deslocamento atômico interno, sem alterar a coerência da rede cristalina. Vale mencionar que as estruturas em túnel, por serem condensadas, não acomodam água interlamelar e apresentam potencial de troca iônica muito menor que a das

estruturas lamelares abertas da série $A_2Ti_nO_{2n+1}$ ($n < 6$).

A lista de compostos inorgânicos sintetizados na forma de lamelas rapidamente se ampliou, alcançando, inclusive, a família dos óxidos de metal de transição (Remskar, 2004).

Estes compostos lamelares podem caracterizar por diferentes conformações espaciais. Como ilustrado na Figura 2.4, os nanofios são caracterizados por uma morfologia alongada, com clara definição da direção de crescimento. No entanto, sua seção transversal não é necessariamente uniforme e bem definida. Eventualmente, podemos nos referir a nanobastões como uma variação dos nanofios com menor relação comprimento/diâmetro (razão de aspecto) e maior rigidez. Os nanotubos exibem morfologia unidimensional conforme definida para os nanofios, porém vazada (oca), com paredes simples ou multilamelares. A nanofita, embora ainda unidimensional, tem uma das faces bem definida ao longo de seu comprimento. As nanofolhas são definidas como estruturas bidimensionais com espessura muito fina, de ordem sub-nanométrica, e comprimento variável, podendo estar sobrepostas, curvadas ou parcialmente enroladas.

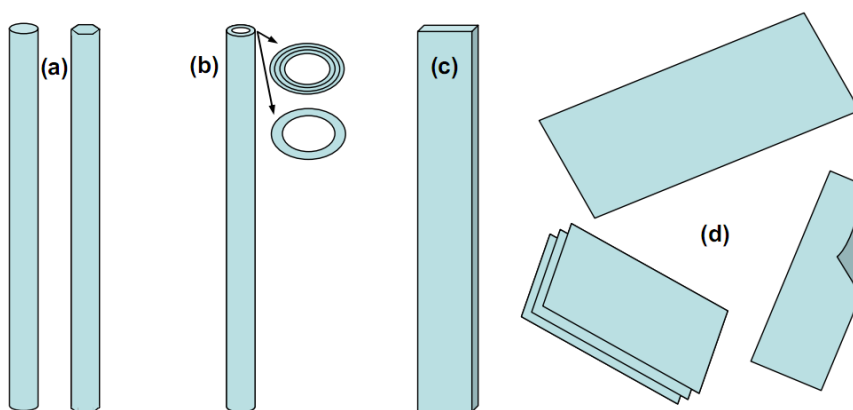


Figura 2.4 – Morfologias das nanopartículas: (a) nanofio/nanobastão; (b) nanotubo, (c) nanofita e (d) nanofolha (aberta ou em ênfase de enrolamento) (Morgado, 2007)

Nos últimos dez anos, a síntese de titânias e titanatos com diferentes dimensões e estruturas tem sido buscada por vários grupos de pesquisa usando técnicas diferenciadas. A primeira síntese foi relatada por Hoyer (1996), usando

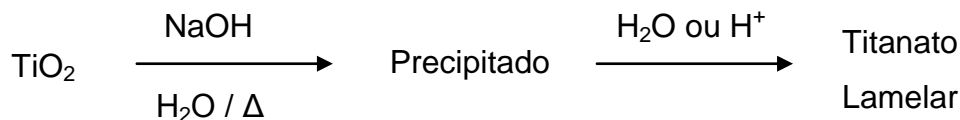
elaborada técnica de replicação que consistia em duas etapas: (i) polimerização de metil-metacrilato sobre nanoporos de alumina; (ii) deposição eletroquímica de titânia sobre o molde polimérico em forma de varetas, com formação de titanatos com 70-100nm de diâmetro interno. A partir daí, duas abordagens de síntese passaram a dominar as investigações posteriores: (i) síntese por moldagem química e (ii) síntese eletroquímica por anodização de Ti^0 . No primeiro caso, materiais de nanoporos cilíndricos bem definidos ou grandes moléculas de surfactantes agem, respectivamente, como moldes ou direcionadores de polimerização de espécies precursoras de titânia, geralmente obtidas pelo método sol-gel, que irão se depositar nos moldes ou polimerizar em formato nanotubular.

Imai e colaboradores (1999, 2002) reportaram a síntese de compostos lamelares na forma de tubos de titânia com 100nm-200nm de diâmetro por deposição direta sobre um *template* poroso de alumina (PAO), a partir da hidrólise de uma solução de tetrafluoreto de titânio e posterior dissolução química seletiva do *template*. Michailowski et al (2001) sintetizaram arranjos de titania nanotubular com menor diâmetro na faixa de 50nm-70nm, também a partir de PAO, impregnando seus poros diretamente com isopropóxido de titânio e decompondo-o termicamente. Recentemente, foram reportados como *template* de titanatos lamelares na forma de nanotubos, cristais de $CaCO_3$ em forma de agulha que, após a deposição do derivado sol-gel de Ti, eram removidos com ácido acético (Gao et al., 2006).

Tais processos de fabricação de titanatos lamelares na forma de nanotubos, embora efetivos em termos de síntese e controle morfológico, são limitados do ponto de vista de aplicação industrial devido à sua complexidade e/ou ao alto custo envolvido, seja pelo uso de reagentes caros, direcionadores químicos e *templates* que não são reaproveitados, ou por requererem processos eletroquímicos de custosa manutenção lidando com eletrólitos caros e corrosivos.

Uma alternativa bastante atrativa surgiu com a primeira síntese direta de titanatos lamelares sem o uso de moldes ou *templates*, introduzida por T. Kasuga et. al (1998; 1999), através de um método extraordinariamente simples, consistindo, basicamente, no tratamento hidrotérmico de óxido de titânio (comercial ou

sintetizado) em meio aquoso alcalino (NaOH), seguido de lavagem com água e/ou ácido diluído:



Kasuga et al (1998), Chen et al (2003) e Yuan & Su (2004) investigaram o efeito da concentração de NaOH (2,5M-20M), constatando que os maiores rendimentos de TL eram obtidos em torno de 10M-15M NaOH. Portanto o uso de NaOH como reagente alcalino na concentração de 10M no meio reacional é, sem dúvida, o preferido pelos pesquisadores. Outros parâmetros importantes são o tempo e a temperatura em que a reação acontece. Thorne et al. (2005) verificaram que o rendimento de TL apresentava um máximo tanto em função da temperatura quanto do tempo de reação. Temperaturas de reação entre 60°C e 210°C foram testadas, sendo reportado que os melhores rendimentos foram obtidos no intervalo de temperatura entre 110°C e 180°C. O tempo de reação variou de 12 horas até vários dias, com máximo rendimento entre 30 e 40 horas (Wu et al., 2006).

Diferentes fontes de óxidos de titânio foram utilizadas como matérias-primas, mais ou menos cristalinas: anatásio, rutilo ou mistura dos dois, obtidas comercialmente ou sintetizadas a partir de métodos sol-gel ou precipitação seguida de calcinação. Um número expressivo de trabalhos utilizou como material de partida a titânia nanocristalina comercial P-25, fornecida pela Degussa, que é constituída aproximadamente, de 75% de anatásio e 25% de rutilo como nanosfera de ~30nm-40nm, havendo em todos os casos formação abundante de TL.

Ma et al. (2005) constataram menor taxa de formação de titanatos lamelares nanoestruturados partindo de anatásio comercial com maior tamanho de partícula (200nm vs 10 nm) e Nakahira et al. (2004) concluíram que as diferenças nas taxas de formação de TL estão mais relacionadas ao tamanho de partícula da titânia de partida do que da fase cristalina, pois mostraram que, a partir de titânia P-25 com 25% de rutilo e tamanho médio de cristalito de ~40nm, formava-se TL mais rapidamente do que a partir de 100% de anatásio com tamanho médio de 200nm.

Menzel et al. (2006) compararam o uso desta titânia mista (P-25) com o de um anatásio nanocristalino (~5nm) e, no outro extremo com o de um rutilo microcristalino (> 1µm), revelando que a titânia mista P-25 foi a única que conduziu à formação específica titanatos lamelares na forma tubular sob as mesmas condições reacionais.

A etapa de separação e lavagem do precipitado de titanatos lamelares na forma de tubos também apresenta alguma variação de trabalho para trabalho. Alguns apenas removem o excesso de NaOH usando intensa lavagem com água, ao passo que outros utilizam soluções de ácidos diluídos (0,1-1M), geralmente ácido clorídrico ou nítrico. Kasuga et al. (1999) propuseram que a lavagem com solução ácida era uma etapa crucial no mecanismo de formação do TL nanotubular. No entanto, trabalhos posteriores evidenciaram a formação destes compostos mesmo na ausência de solução ácida na lavagem, sendo mais provável que os titanatos lamelares na forma de tubos sejam formados durante o tratamento hidrotérmico em meio alcalino, contrariando a hipótese feita por Kasuga.

Chen (2002) e Zhang et. al (2005) fizeram lavagens do produto alcalino apenas com água e também com solventes anidros (etanol, acetona) com baixa capacidade de trocar Na⁺ por H⁺, e ainda assim obtiveram alto rendimento de dos titanatos lamelares nanotubulares, sem alterações de morfologia. Chen et al. (2003) e Kukovecz et al. (2005) também sintetizaram titanatos lamelares nanotubulares sem o uso de ácido na lavagem aquosa. Morgado et al. (2007) e Ferreira et al. (2006) confirmaram o grande rendimento na formação de nanotubos nas amostras lavadas somente com água. Lan et al. (2005) provaram a presença dos titanatos lamelares na forma de nanotubos por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) mesmo na amostra coletada diretamente do meio reacional sem qualquer lavagem.

Os titanatos lamelares nanoestruturados têm sido objeto de investigações devido à facilidade destes nanomateriais se formarem em estruturas unidimensionais, capacidade de troca iônica e alta área específica. As primeiras publicações indicando as possíveis aplicações dos titanatos lamelares foram

reportadas por Uchida et al. (2002) e Sun & Li (2003) estudando as propriedades fotovoltaicas, óticas e magnéticas destes nanomateriais.

Os titanatos lamelares apresentam importantes atrativos para o uso em processos catalíticos. Além de exibirem uma estrutura mesoporosa com alta área específica, também apresentam alta capacidade de troca iônica, podendo suportar alta concentração de fase ativa distribuída homoganeamente. No entanto, devido a sua estabilidade térmica relativamente baixa, o domínio de reações catalíticas em que pode ser aplicado é restrito. Idakiev et al. (2005) investigaram a atividade do ouro suportado em TL (Au-TL) para a reação de *shift* $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ a 140°C - 300°C , relatando-se menor desempenho do TL em relação a um TiO_2 . Outro trabalho mostrou que o óxido de rutênio hidratado suportado em TL apresentou alta atividade e estabilidade para reação de oxidação seletiva de álcool por oxigênio a 117°C (Bavykin et al., 2005). B. Zhu et al. (2006, 2007) têm desenvolvido catalisadores de Au-TL, Au-Cu/TL e Cu-TL para a oxidação de CO em baixa temperatura (150°C), apresentando resultados promissores. Tsai & Teng (2004) prepararam titanatos lamelares com cobre e verificaram sua maior atividade na redução catalítica seletiva de NO por NH_3 em comparação com a TiO_2 de partida, impregnada com a mesma quantidade de metal (1% Cu) e calcinada na mesma temperatura de 400°C . Tal resultado foi atribuído a uma melhor dispersão do cobre no catalisador.

3. OBJETIVO

Tendo em vista o crescente interesse no uso dos titanatos lamelares (TL) devido à sua estrutura mesoporosa que reúne duas importantes propriedades com potencial aplicação nas áreas de catálise, quais sejam, alta área específica e facilidade de troca iônica, foram desenvolvidos, neste trabalho, catalisadores à base de óxidos metálicos de ferro ou vanádio, promovidos por molibdênio e suportados em TiO_2 e TL, com o objetivo de avaliar a sua atividade na reação de redução de NO com NH_3 . Os estudos foram realizados na seguinte sequência:

- síntese do suporte, titanato lamelar, com alto teor de sódio (A-TL). Síntese do titanato lamelar com baixo teor de sódio (B-TL);
- preparação dos catalisadores pelo método de impregnação úmida;
- caracterização dos catalisadores através das técnicas de redução com hidrogênio a temperatura programada (RTP- H_2), fisissorção de nitrogênio, difratometria de raios-X (DRX), análise química;
- avaliação dos catalisadores;
- análise dos resultados experimentais obtidos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a preparação dos catalisadores foram utilizados dois suportes, TiO_2 comercial P25 Aeroxide Across (25% de rutilo e 75% de anatase) e titanatos lamelares (TL). Para a adição dos metais aos suportes, foi empregada a metodologia de impregnação úmida.

Reagentes utilizados para a preparação do suporte e dos catalisadores.

- TiO_2 P25 Aeroxide Across
- Hidróxido de sódio Merck
- Metavanadato de amônio ($\text{H}_4\text{NO}_3\text{V}$) Fluka
- Molibdato de amônio tetraidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) Fluka
- Nitrato férrico nonaidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich

4.1. Síntese do Suporte

4.1.1. Síntese dos Titanatos Lamelares (TL)

Dissolveu-se 3,0 g de TiO_2 P25 Aeroxide Across em 50 mL de uma solução de NaOH $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Essa solução foi preparada diretamente no próprio reator de teflon e mantida sob agitação por 30 min. Em seguida, o reator de teflon com a solução foi colocado em uma autoclave de inox, que foi, então, selada e mantida em estufa a 120°C por 12 horas. Após o tempo de reação, a autoclave foi resfriada e o produto resultante foi diluído em água desionizada e submetido a uma filtração a vácuo, para a eliminação do excesso de hidróxido de sódio.

Para a síntese do titanato lamelar com alto teor de sódio (A-TL), o sólido obtido na primeira filtração foi lavado com água desionizada repetidamente, até que o pH da solução resultante fosse igual a 7. Posteriormente, o sólido foi seco em estufa a 100°C por 15 horas.

Para a síntese do titanato lamelar com menor teor de sódio (B-TL), o sólido obtido na primeira filtração foi mantido sob agitação por quinze minutos em solução de HNO_3 1mol.L^{-1} , mantendo a relação 1g catalisador/125g HNO_3 . Posteriormente, foi realizada a filtração da suspensão. O sólido obtido foi lavado com água para eliminar o excesso de ácido nítrico. Essa operação foi realizada por três vezes. Em seguida, o sólido foi seco em estufa a 100°C por 15 horas.

4.2. Preparação dos Catalisadores

4.2.1. Catalisadores Suportados em TiO_2 e TL

Para a preparação dos materiais pelo método de impregnação úmida, as massas necessárias de $\text{H}_4\text{NO}_3\text{V}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidas em 40 mL de água desionizada. Em seguida, uma massa determinada do suporte foi adicionada à solução contendo o metal, sendo, então, o sistema mantido sob agitação constante a 60°C . Após a evaporação total da água, o sólido foi seco em estufa a 100°C por 15 horas. Os catalisadores suportados em TiO_2 e A-TL foram calcinados a 500°C (taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) e àqueles, suportados em B-TL, a 400°C e 500°C (taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), por 150 minutos em atmosfera oxidante para a obtenção dos óxidos metálicos. O teor mássico dos metais sobre o catalisador foi de 1,5% (m/m) de V_2O_5 , 6% (m/m) de MoO_3 e 7% (m/m) de Fe_2O_3 . Os suportes utilizados para a preparação dos catalisadores foram o TL sintetizado no laboratório e o TiO_2 comercial P25 Aeroxide Across.

4.3. Caracterização dos Materiais

4.3.1. Análise Química

A composição química das amostras contendo os metais foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica (EAA). Os teores de vanádio, molibdênio, ferro e sódio, foram determinados em um equipamento da marca Varian, modelo SpectrAA-200.

4.3.2. Difratometria de Raios X

A difração de raios X (DRX) é uma ferramenta bastante utilizada para identificar e caracterizar sólidos cristalinos, cujo átomos são organizados de uma forma periódica e tridimensional. Cada conjunto de planos atômicos no sólido cristalino gera um pico de difração observado em uma experiência de raios X (Cullity, 1967).

O método de difração de raios X é descrito pela relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda λ e pelo material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância interplanar d funcionam como redes de difração produzindo interferências de ordem n para os ângulos θ que satisfaçam a Lei de Bragg, como apresentado na Equação 4.1 (Cullity, 1967):

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (4.1)$$

Em que: λ : comprimento de onda;

d : distância entre os planos cristalinos;

θ : ângulo de Bragg.

Essa relação considera apenas a distância d entre os planos da família (hkl) que perfazem o ângulo θ com o feixe incidente que é igual ao do feixe difratado. Um dos mais importantes usos da DRX é a determinação qualitativa das fases presentes numa amostra.

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 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,1542\text{nm}$). A velocidade do goniômetro utilizada foi de $2^\circ(2\theta).\text{min}^{-1}$.

4.3.3. Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada

A redução com hidrogênio a temperatura programada (RTP-H₂) é uma técnica muito útil que proporciona uma rápida caracterização de catalisadores fornecendo informações sobre as espécies presentes no catalisador, seu estado de oxidação e seu grau de redução (Niemantsverdriet, 2000).

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 algum gás inerte, passa pelo mesmo. No equipamento de RTP-H₂, o progresso da reação é monitorado por um detector de condutividade térmica e o progresso da redução é verificado pela diminuição na concentração de H₂ no efluente gasoso (Delannay, 1984).

As análises de RTP-H₂ foram realizadas utilizando um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb modelo 2075. Para isso, 0,05 g de amostra foi acondicionado em uma cela de quartzo no formato U, aquecida sob fluxo de nitrogênio (30 mL.min⁻¹) até 200°C (taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹) e deixada nessa temperatura por 0,5 h. Após o pré-tratamento, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e, em seguida, aquecida sob fluxo de uma mistura de 5% de H₂ em N₂ (V/V). O consumo do agente redutor foi acompanhado utilizando-se um detector de condutividade térmica entre a temperatura ambiente e 1000°C.

4.3.4. Medidas de Adsorção de Nitrogênio

A fisissorção de nitrogênio foi utilizada para a determinação da área superficial específica e para determinação da distribuição de tamanho e volume dos poros dos suportes e catalisadores preparados.

As medidas foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196°C) em um equipamento da Micromeritics, ASAP 2020A. A amostra foi acondicionada no porta-amostra e tratada sob vácuo a temperatura de 200°C por 2 horas, para eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos. Em seguida, a

amostra foi transferida para a unidade de adsorção, onde o nitrogênio líquido entrou em contato com o reator contendo a amostra, a pressões relativas (p/p_0) variadas, na faixa onde o fenômeno de adsorção ocorre. A área superficial específica foi determinada pela equação de BET (Brunauer, Emmett & Teller) e a distribuição de tamanho dos poros foi determinada a partir das isotermas de dessorção de nitrogênio, pelo método BJH (Barrett, Joiner e Holenda).

4.3.5. Avaliação dos Catalisadores

O desempenho dos catalisadores foi avaliado na redução de NO a N_2 utilizando NH_3 como agente redutor. Nos ensaios, foi utilizado um reator tubular de leito fixo, contendo 100 mg de catalisador misturados com 100 mg de quartzo moído. A temperatura da reação foi variada entre 100°C e 500°C. Na realização dos testes, foram utilizados três cilindros com misturas de gases: um cilindro contendo uma mistura de NH_3/He (1% V/V), outro com NO/He (1% V/V) e um com O_2/He (10% V/V). Durante os testes, cada mistura passava por um sistema de controle de vazão mássica; em seguida, as três correntes gasosas eram misturadas e alimentadas ao reator contendo o catalisador. A proporção molar $NH_3:NO:O_2$ empregada foi de, aproximadamente, 1 : 1 : 8. Os valores de vazão efetivamente utilizados foram:

- 25,0 mL/min para o cilindro de NH_3 em hélio;
- 25,0 mL/min para o cilindro de NO em hélio;
- 19,0 mL/min para o cilindro de O_2 em hélio.

O efeito da adição de SO_2 e vapor de água sobre o desempenho dos catalisadores Fe_2O_3/TiO_2 e $Fe_2O/B-TL$ na reação em estudo foi também avaliado. Para cada ensaio realizado, foi adicionado ao fluxo gasoso 34 ppm de SO_2 e 0,5 ml/h de vapor de água (vaporizado e arrastado ao reator pela mistura gasosa total). A temperatura da reação foi mantida fixa em 400 °C para os testes com SO_2 e H_2O .

Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás Shimadzu (GC-17A) equipado com detector de condutividade térmica (TCD). NO e N_2 foram separados a 50 °C, usando duas colunas empacotadas conectadas em

série, uma Porapak N e uma peneira molecular 13X. A linha de ensaios catalíticos (Figura 4.1) está instalada no Laboratório de Reações Especiais do DEQ/UFSCar.

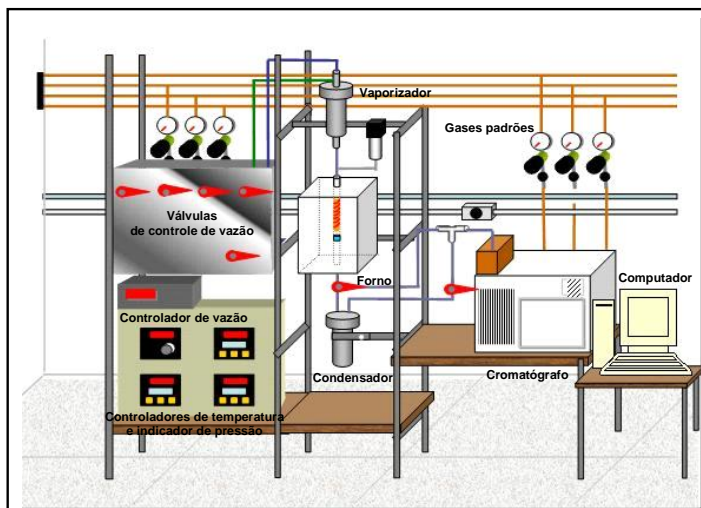


Figura 4.1 – Representação da unidade de testes catalíticos.

4.3.6. Determinação da Atividade Catalítica

A conversão de óxido nítrico a nitrogênio (X_{N_2}) foi calculada a partir da Equação 4.2.

$$X_{N_2} = \frac{[N_2]_{sai}}{[NO]_{entra}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Em que $[NO]_{entra}$ é a concentração de alimentação de óxido nítrico e $[N_2]_{sai}$ a concentração de nitrogênio medida na saída do reator.

Para o cálculo de conversão, foi estabelecida como parâmetro, a relação estequiométrica de um mol de NO para cada um mol de NH_3 , de acordo com a Equação 4.3:



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Catalisadores suportados em TiO₂ comercial e A-TL.

5.1.1. Análise Química

As Tabelas 5.1 e 5.2 indicam os valores dos teores mássicos nominais e experimentais, respectivamente, dos metais vanádio, molibdênio, ferro e sódio, presentes nos catalisadores suportados nos titanatos lamelares com alto teor de sódio e TiO₂ comercial.

Os resultados mostram que, os valores dos teores mássicos experimentais dos metais ferro, vanádio e molibdênio são menores que os teores mássicos nominais. Isso se deve a erros experimentais inerentes as etapas de preparação dos catalisadores. Observou-se também que, o teor de sódio presente na estrutura dos titanatos lamelares se encontra por volta de 6% (m/m).

Tabela 5.1 – Valores mássicos nominais dos metais presentes nos catalisadores.

Amostra	Teor mássico nominal (%)			
	Na	Fe	V	Mo
V ₂ O ₅ -MoO ₃ /TiO ₂	-	-	0,84	4,00
V ₂ O ₅ /TiO ₂	-	-	0,84	-
MoO ₃ /TiO ₂	-	-	-	4,00
F ₂ O ₃ -MoO ₃ /TiO ₂	-	5,00	-	4,00
F ₂ O ₃ /TiO ₂	-	5,00	-	-
V ₂ O ₅ /A-TL	-	-	0,84	-
MoO ₃ /A-TL	-	-	-	4,00
F ₂ O ₃ -MoO ₃ /A-TL	-	5,00	-	4,00
F ₂ O ₃ / A-TL	-	5,00	-	-

Tabela 5.2 – Valores mássicos experimentais dos metais presentes nos catalisadores.

Amostra	Teor mássico experimental (%)			
	Na	Fe	V	Mo
V ₂ O ₅ -MoO ₃ /TiO ₂	-	-	0,70	3,52
V ₂ O ₅ /TiO ₂	-	-	0,65	-
MoO ₃ /TiO ₂	-	-	-	3,60
F ₂ O ₃ -MoO ₃ /TiO ₂	-	4,20	-	3,69
F ₂ O ₃ /TiO ₂	-	4,26	-	-
V ₂ O ₅ /A-TL	6,32	-	0,69	-
MoO ₃ /A-TL	6,52	-	-	3,65
F ₂ O ₃ -MoO ₃ /A-TL	6,82	4,23	-	3,62
F ₂ O ₃ / A-TL	6,61	4,30	-	-

5.1.2. Difractometria de Raios X (DRX)

5.1.2.1. Suportes

A figura 5.1 mostra o difratograma da titânia comercial utilizada como suporte.

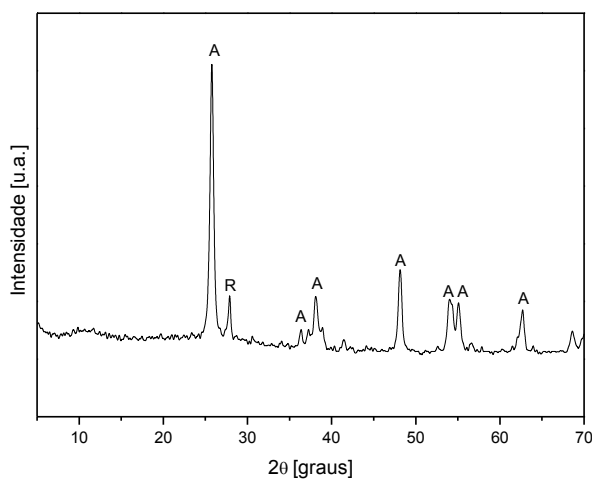


Figura 5.1 – Difratograma de raios X do suporte TiO₂ comercial. (A) anatase e (R) rutilo.

É possível verificar que a titânia comercial apresenta uma mistura de duas fases cristalinas, anatase e rutilo. Os picos em 2θ igual a $25,8^\circ$, $38,0^\circ$, $48,1^\circ$, $54,0^\circ$, $55,1^\circ$ e $62,7^\circ$ correspondem, respectivamente, à difração dos planos cristalográficos (101), (004), (200), (105), (211) e (204) para a fase cristalina anatase e o pico em 2θ igual a $27,8^\circ$ corresponde a difração do plano cristalográfico (110) para a fase cristalina rutilo [JCPDS 84-1282; 78-2485].

Na Figura 5.2, é mostrado o difratograma de raios X do suporte titanato lamelar com alto teor de sódio (A-TL), obtido pelo método hidrotérmico. Embora o difratograma apresente picos de difração alargados, o padrão é semelhante ao de titanatos lamelares $A_2Ti_nO_{2n+1}$ ($A = H, Na$) (Morgado et al., 2006). O primeiro pico de difração está em $10,8^\circ$ (2θ) e se refere ao plano cristalográfico (200), o qual é utilizado para o cálculo da distância interlamelar dos titanatos. Os picos de difração em $25,2^\circ$, $28,9^\circ$ e $48,9^\circ$ (2θ) são referentes respectivamente à difração nos planos cristalográficos (110), (211) e (020), os quais são atribuídos ao trititanato de sódio ($Na_2Ti_3O_7$) (JCPDS 72-0148; C.-K. Lee et al., 2007). Calculou-se a distância interlamelar ou interplanar pela lei de Bragg, sendo que para $2\theta=10,8^\circ$ tem-se que $d_{(200)}=0,819\text{nm}$. Este valor é muito próximo ao valor encontrado na literatura para o trititanato de sódio ($d_{(200)}=0,838\text{nm}$) (Morgado Jr., 2007).

Resultados semelhantes foram, também, obtidos por Papp et al. (2005) e Suetake et al. (2008) ao estudarem a síntese de titanatos lamelares pelo método hidrotérmico em meio alcalino.

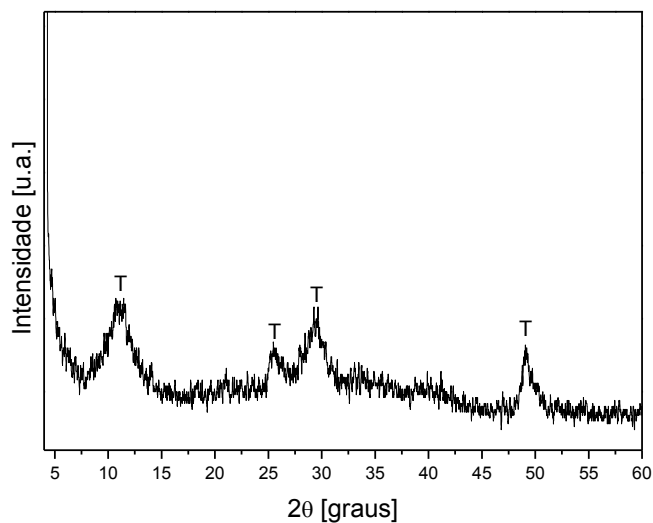


Figura 5.2 – Difratoograma de raios X do titanato lamelar com alto teor de sódio (A-TL) não calcinado: (T) Trititanato de sódio

A Figura 5.3 mostra o difratograma de raios X da amostra A-TL após calcinação a 500°C. É possível observar a presença de três picos principais em 11,3°, 24,6° e 48,7° (2θ). A análise do difratograma da amostra de A-TL calcinada (Figura 5.3) revelou o deslocamento do primeiro pico de difração para maiores valores de 2θ em relação ao do A-TL seco a 100°C (Figura 5.2). Calculou-se a distância interlamelar ou interplanar pela lei de Bragg, sendo que para $2\theta=11,3^\circ$ tem-se que $d_{(200)}= 0,783\text{nm}$. De acordo com Morgado Jr. (2007), essa diferença na distância interplanar de 0,819nm para 0,793nm, pode ser devida a uma contração do espaço lamelar, sugerindo a liberação de água intercalada.

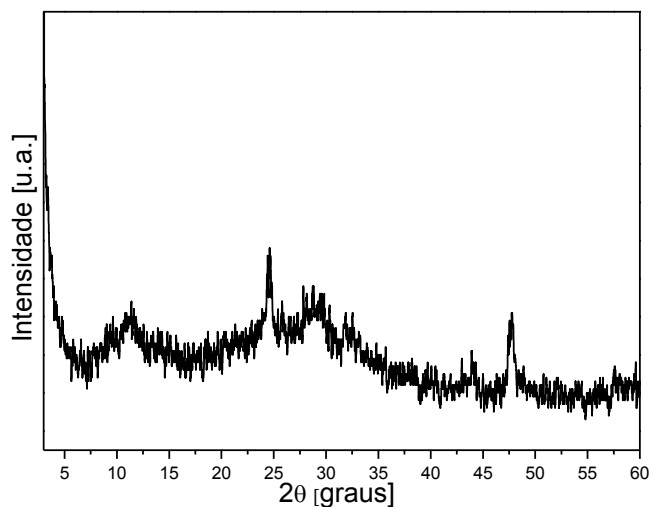


Figura 5.3 – Difratoograma de raios X do titanato (A-TL) após calcinação a 500°.

5.1.2.2. Catalisadores

Na figura 5.4, são apresentados os difratogramas de raios X, entre 5° e 70° (2θ), dos catalisadores calcinados à base de óxido de ferro, vanádio e molibdênio suportados em titânia comercial

Para os catalisadores contendo os metais suportados, foi possível observar apenas difração de baixa intensidade relativa à hematita para o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ em 2θ igual a 33,4°, correspondente ao plano cristalográfico (104) [JCPDS 80-2377].

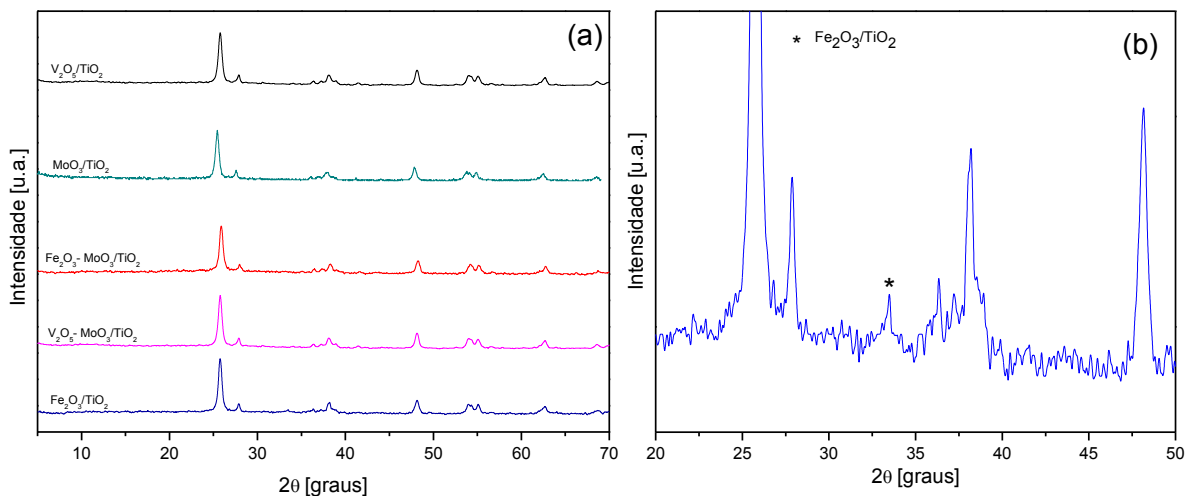


Figura 5.4 – (a) Difratoograma de raios X dos catalisadores Fe_2O_3/TiO_2 , V_2O_5/TiO_2 , $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$, MoO_3/TiO_2 e $Fe_2O_3-MoO_3/TiO_2$; (b) ampliação do difratoograma do catalisador Fe_2O_3/TiO_2 para evidenciar o pico referente ao óxido de ferro.

Os difratoogramas para os catalisadores contendo os óxidos (Fe, Mo, V) suportados em A-TL estão apresentados na Figura 5.5. Como se verifica nessa figura, não é possível identificar a presença de picos relacionados aos óxidos metálicos.

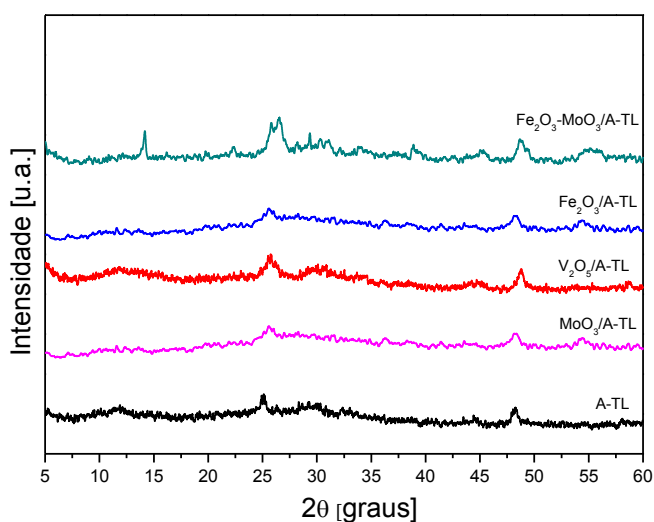


Figura 5.5 – Difratoograma de raios X dos catalisadores $Fe_2O_3/A-TL$, $V_2O_5/A-TL$, $Fe_2O_3-MoO_3/A-TL$, $MoO_3/A-TL$ e do suporte A-TL calcinado a $500^\circ C$.

Como se verificou nas Figuras 5.4 e 5.5 não foi possível identificar os picos de difração característicos dos óxidos metálicos, com exceção do óxido férrico, quando suportados em TiO_2 ou A-TL. A ausência destes picos pode ser explicada devido ao baixo teor de metal nos catalisadores, assim como sua alta dispersão no suporte. Resultados similares foram publicados por Giakoumelou et al. (2006), que prepararam catalisadores de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ com diferentes teores de metal, e por Liu et al. (2008), que preparam catalisadores de V_2O_5 suportados em titanatos lamelares para aplicação na oxidação de metanol. Esses autores, que também não identificaram picos de difração intensos, atribuíram esse resultado a uma boa dispersão do óxido no suporte, à baixa cristalinidade dos mesmos ou, ainda, à formação de cristalitos com tamanhos menores de 4,0nm. Chary et al. (2001) ao estudar catalisadores de molibdênio suportados em titânia, observaram que os picos de difração do óxido de molibdênio são identificados apenas em catalisadores com teores maiores que 7%(m/m) de MoO_3 . A ausência de difração característica do óxido de ferro também foi observada por Morgado et al. (2011), que prepararam catalisadores de Fe_2O_3 -TL e por Putluru et al. (2011) que prepararam catalisadores de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

5.1.2. Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada

A Figura 5.6 mostra o perfil do RTP- H_2 para a amostra V_2O_5 - $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, cuja composição assemelha-se à de um catalisador comercial utilizado atualmente. É possível observar a presença de dois picos de consumo de hidrogênio no intervalo de temperatura entre 300°C e 900°C, com máximo em 457°C e 770°C. Segundo reportado por Malleswara Rao et al. (2008), o pico em menor temperatura corresponde a redução simultânea do vanádio passa do estado de oxidação V^{+5} para V^{+3} e do molibdênio de Mo^{+6} para Mo^{+4} . O pico de maior temperatura (770°C) refere-se à redução do Mo^{+4} para Mo^0 .

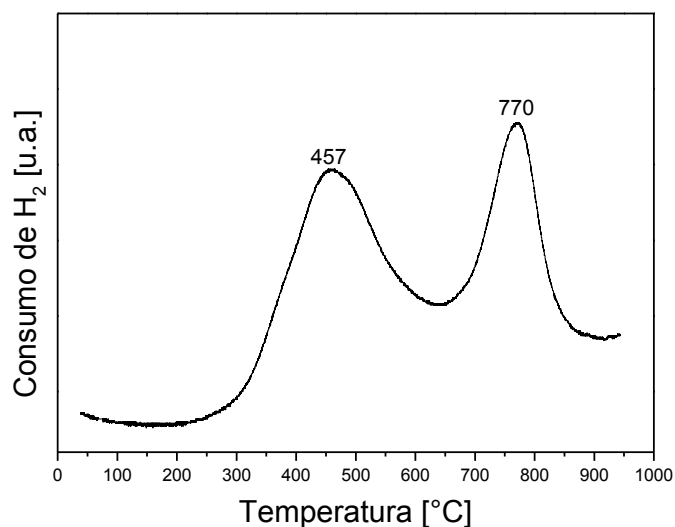


Figura 5.6 - Termogramas de redução com H₂ do catalisador V₂O₅-MoO₃/TiO₂

Os resultados de RTP-H₂ para os catalisadores Fe₂O₃/TiO₂ e Fe₂O₃/A-TL estão apresentados na Figura 5.7. O catalisador Fe₂O₃/TiO₂ apresentou três picos principais de redução entre 300°C e 1000°C, com máximos em 410°C, 500°C e 770°C (Figura 5.7a). Para o catalisador Fe₂O₃/A-TL, foi observado também a presença de dois picos de redução na região de 300°C a 1000 °C, com máximos em 510°C e 636°C e ombro em 526°C (Figura 5.7b). Esses picos de redução podem ser atribuídos à redução das espécies de ferro presentes no catalisador, podendo ser descrita pela redução consecutiva do Fe₂O₃ → Fe₃O₄ (FeO + Fe₂O₃) → Fe⁰ (Apostolescu et al., 2006 ; Sierra-Pereira et al., 2009).

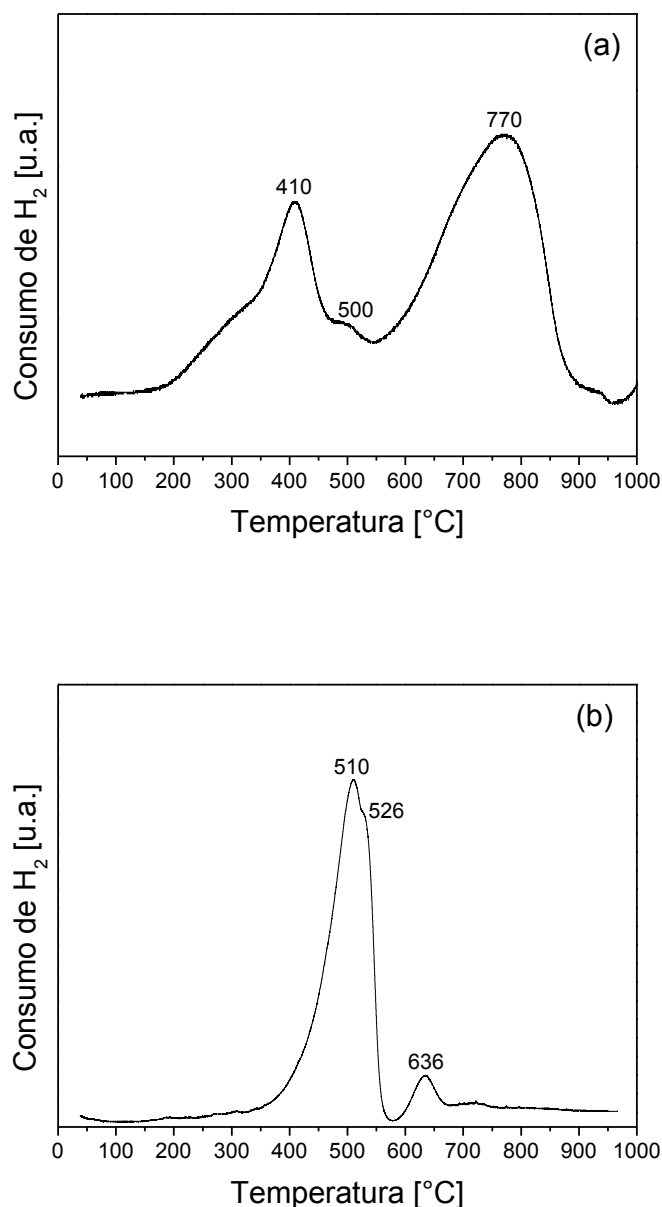


Figura 5.7 - Termogramas de redução com H₂ dos catalisadores: (a) Fe₂O₃/TiO₂ e (b) Fe₂O₃/A-TL

A Figura 5.8a apresenta o termograma de redução do catalisador MoO₃/TiO₂. É possível verificar, nessa figura, que ocorre redução entre 200°C e 900°C, com máximos em 401°C e 730°C. Chary et al, (2001), ao estudarem catalisadores com diferentes concentrações de MoO₃ suportados em TiO₂, observaram que as espécies Mo⁶⁺ encontram-se tetraédrica e octaedricamente coordenadas, sendo que o primeiro pico de redução a 401°C é referente à redução

destas espécies a Mo^{+4} ($\text{Mo}^{+6} \rightarrow \text{Mo}^{+4}$). O pico de redução a maior temperatura (730°C), por sua vez, é atribuído à redução do Mo^{+4} tetraedricamente coordenado a Mo^0 ($\text{Mo}^{+4} \rightarrow \text{Mo}^0$) (Malleswara Rao et al., 2008 ; Chary et al., 2001). O perfil de redução da amostra $\text{MoO}_3/\text{A-TL}$ ilustrado na Figura 5.8b, indica a presença de três picos de redução em 575°C , 682°C e 873°C . A presença dos dois picos em 575°C e 682°C pode ser atribuída à redução das espécies $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{4+}$ com alta interação com o suporte. O consumo de H_2 a maior temperatura é referente à redução das espécies $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^0$. Nota-se que também houve um deslocamento para valores maiores de temperatura quando comparado com o $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$. Esse comportamento pode ser atribuído ao efeito do suporte (Si-Ahmed et al., 2007).

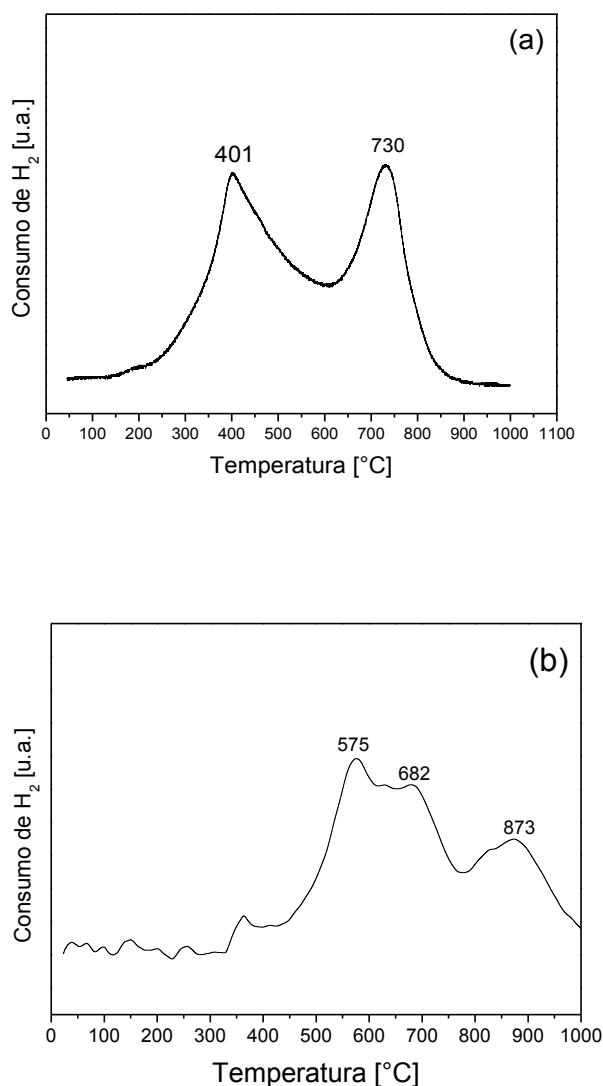


Figura 5.8 - Termogramas de redução com H₂ do catalisador: (a) MoO₃/TiO₂ e (b) MoO₃/A-TL.

Os perfis de redução dos catalisadores V₂O₅/TiO₂ e V₂O₅/A-TL estão ilustrados na Figura 5.9. O catalisador V₂O₅/TiO₂ apresentou dois picos de redução. O primeiro entre 280°C e 600°C com máximo em 427°C e o segundo entre 600°C e 900°C com máximo em 743°C. Os picos de redução do V₂O₅/A-TL foram deslocados para regiões de temperaturas mais elevadas quando comparados ao catalisador suportado em titânia comercial, sendo possível identificar três picos principais em 538°C, 615°C e 711°C.

Giakoumelou et al. (2006) e Komandur (1998), ao estudarem a atividade catalítica do óxido de vanádio suportado em titânia, sugeriram que o pico de redução a 427°C, apresentado na Figura 5.9a, é atribuído à redução das espécies monoméricas e poliméricas do vanádio presentes na superfície do catalisador, onde o vanádio passaria do estado de oxidação V^{+5} para V^{+3} . Komandur (1998) também ressaltou em seu trabalho que a temperatura de redução do óxido de vanádio está intimamente relacionada com a natureza do suporte.

Bulushev et al. (2001) ao pesquisarem a influência do metal alcalino nos óxidos de vanádio suportados em titânia, sugeriram que, para o catalisador $V_2O_5/A-TL$, o pico de redução em 538°C é atribuído à substituição do titânio por átomos da família dos metais alcalinos na ligação $Ti-O-V=O$ na etapa de síntese, e o pico a 615°C pode ser devido à formação de um sal de vanadato na superfície do catalisador, também na preparação. Já os picos em 743°C e 711°C, referentes aos catalisadores V_2O_5/TiO_2 e $V_2O_5/A-TL$, respectivamente, são devidos à redução de aglomerados de V_2O_5 formados na superfície do catalisador (Bulushev et al., 2001).

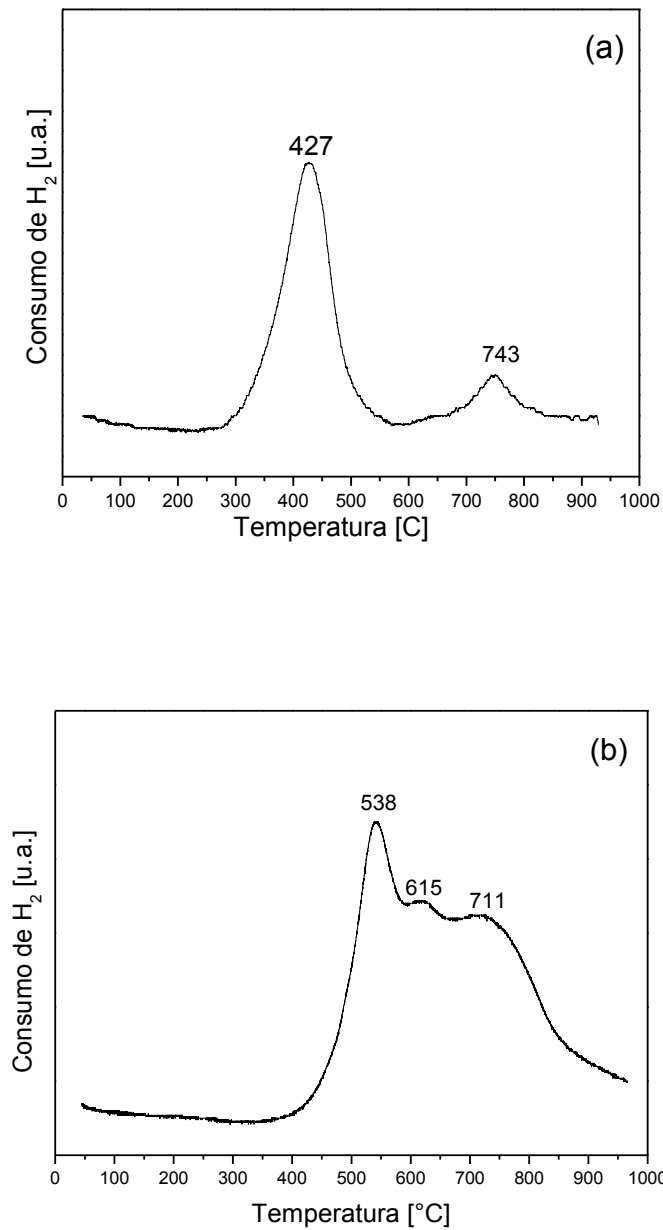


Figura 5.9 - Termogramas de redução com H₂ dos catalisadores: (a) V₂O₅/TiO₂ e (b) V₂O₅/A-TL.

Os termogramas de redução com hidrogênio obtidos dos catalisadores Fe₂O₃-MoO₃/TiO₂ e (b) Fe₂O₃-MoO₃/A-TL estão apresentados na Figura 5.10. Os picos de redução para a amostra Fe₂O₃-MoO₃/TiO₂ tiveram seus máximos em 465 °C e 860 °C, sendo o pico a menor temperatura atribuído à redução do Fe₂O₃ → Fe⁰ simultaneamente com a redução do Mo⁺⁶ → Mo⁺⁴, e o pico a maior temperatura, à

redução do $\text{Mo}^{+4} \rightarrow \text{Mo}^0$. (Apostolescu et al., 2006; Malleswara Rao et al., 2008) Verifica-se que há um deslocamento para a direita na redução do $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^0$ de 730°C para 860°C para os catalisadores suportados em titânia comercial (Figuras 5.8a e 5.10a). Spojakina et al. (2006), estudaram catalisadores de ferro e molibdênio suportados em titânia e verificaram que a adição do ferro em amostra de $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ promove um deslocamento na redução do molibdênio para regiões de maior temperatura .

O termograma de RTP- H_2 do $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{TL}$ mostrou a presença de quatro regiões de redução entre 450°C e 950°C . Os picos em 510°C , 589°C e 701°C podem ser atribuídos à redução das espécies de ferro presentes no catalisador, podendo ser descrita pela redução consecutiva do $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) $\rightarrow \text{Fe}^0$ (Apostolescu et al., 2006). Já o pico a maior temperatura, em 847°C , pode ser atribuído a redução do $\text{Mo}^{+4} \rightarrow \text{Mo}^0$.

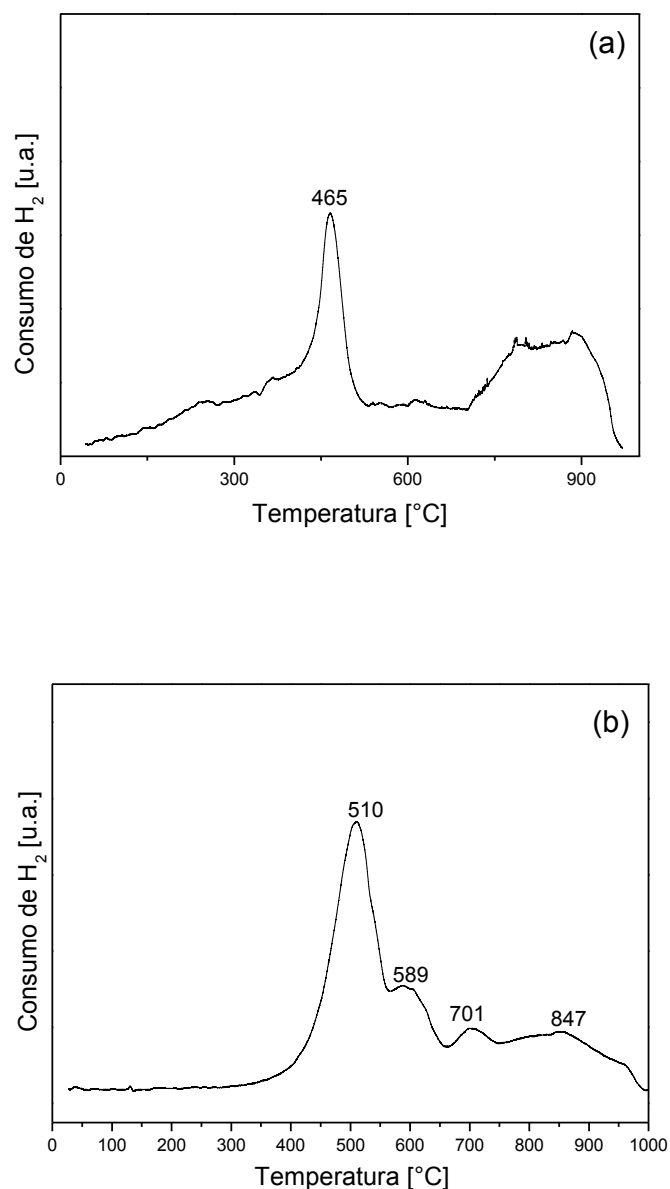


Figura 5.10 - Termogramas de redução com H₂ dos catalisadores: (a) Fe₂O₃-MoO₃/TiO₂ e (b) Fe₂O₃-MoO₃/A-TL.

Ao analisar os termogramas de redução dos catalisadores, é possível constatar que, quando os óxidos metálicos estão suportados em A-TL, os picos de redução tendem a deslocar-se para regiões de maior temperatura, quando comparados com aqueles contendo TiO₂ comercial como suporte. Uma das possíveis explicações está relacionada à presença do metal alcalino sódio no titanato lamelar, que interfere na redução dos metais, diminuindo suas

redutibilidades (Si-Ahmed et al., 2007). Esta queda na redutibilidade dos metais implica na menor disponibilidade das espécies ativas para a reação, ou então a uma menor reatividade destas espécies, interferindo negativamente na atividade catalítica.

Tang et al. (2010), ao estudar os efeitos dos íons Na^+ e Ca^+ em catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ para a redução de NO com NH_3 , observaram que o aumento da quantidade de íons alcalinos no catalisador provoca um aumento na temperatura de redução do vanádio, resultando numa queda da sua redutibilidade.

Chen et al. (2010) obtiveram resultados semelhantes ao pesquisar o efeito de metais alcalinos em catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ para redução de NO_x com NH_3 . Observaram que nos catalisadores dopados com Na^+ ou K^+ , os picos de redução das espécies de vanádio também deslocaram para regiões de maiores temperaturas com o aumento da quantidade dos íons alcalinos. Quando os catalisadores foram dopados com Mg^{2+} ou Ca^{2+} , o mesmo comportamento foi observado, contudo, o deslocamento dos picos foi mais sutil ao se comparar com o efeito dos íons Na^+ e K^+ . Assim, esses autores concluíram que a presença de metais no catalisador $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ pode interferir na facilidade de redução do vanádio.

5.1.3. Medidas de Fisissorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o A-TL não calcinado, mostradas na Figura 5.11 são típicas de sólidos mesoporosos ($2\text{nm} < \Phi < 50\text{nm}$), podendo ser classificados como isoterma do tipo IV, segundo a IUPAC. A distribuição dos diâmetros dos poros, obtida pelo modelo BJH, é mostrada na Figura 5.12, onde pode ser observada a predominância de poros com diâmetro de 3,5nm e 8nm, confirmando a característica mesoporosa do material.

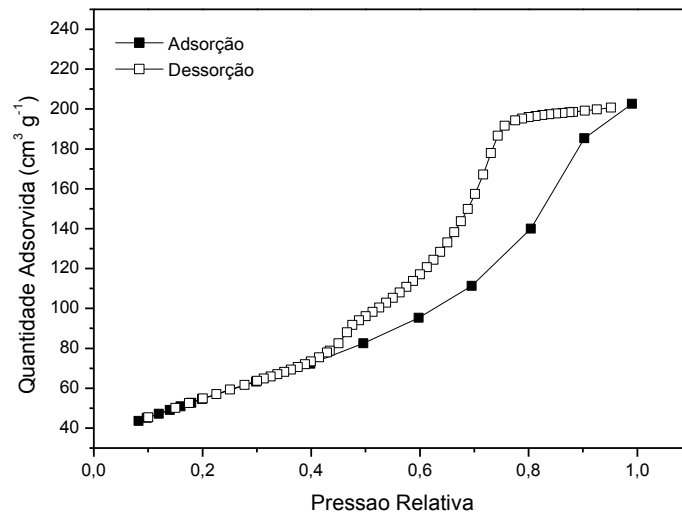


Figura 5.11 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do A-TL não calcinado.

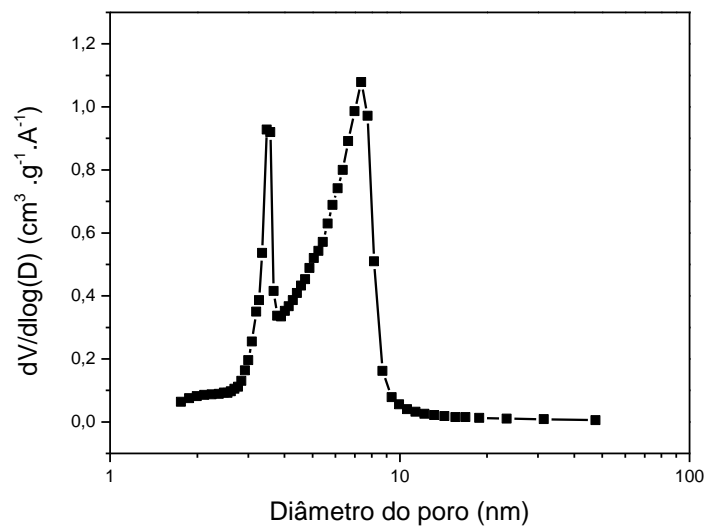


Figura 5.12 – Distribuição do diâmetro dos poros (BJH) do A-TL não calcinado.

Na Figura 5.13, são apresentadas as isothermas de adsorção-dessorção do A-TL após tratamento térmico a 500°C. Verifica-se nessa figura que, após a calcinação, houve uma modificação no perfil da histerese, deixando de ser predominantemente do tipo H3 e podendo ser, então, interpretada como uma mistura dos tipos H1 e H3, de acordo com a IUPAC. A histerese do tipo H1 é

caracterizada por dois ramos da isoterma quase paralelos, sendo, frequentemente, associados à materiais mesoporosos, consistindo de poros uniformes, como, por exemplo, poros cilíndricos encontrados na MCM-41 ou SBA-15 que são bem definidos e abertos nas duas extremidades (Morgado, 2006).

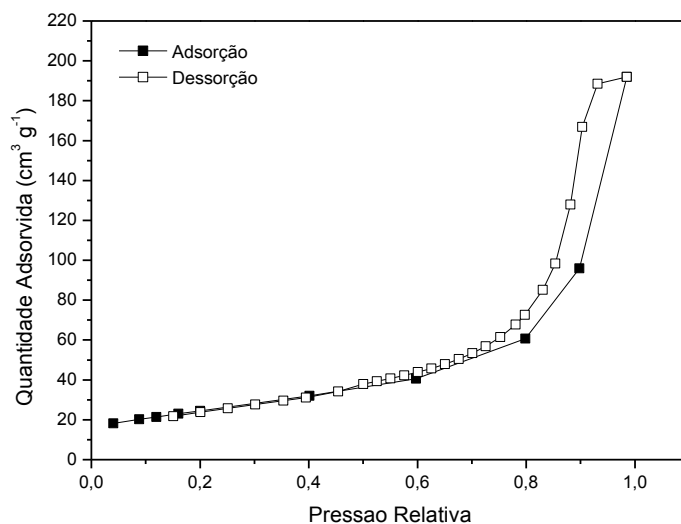


Figura 5.13 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do suporte A-TL após calcinação a 500°C.

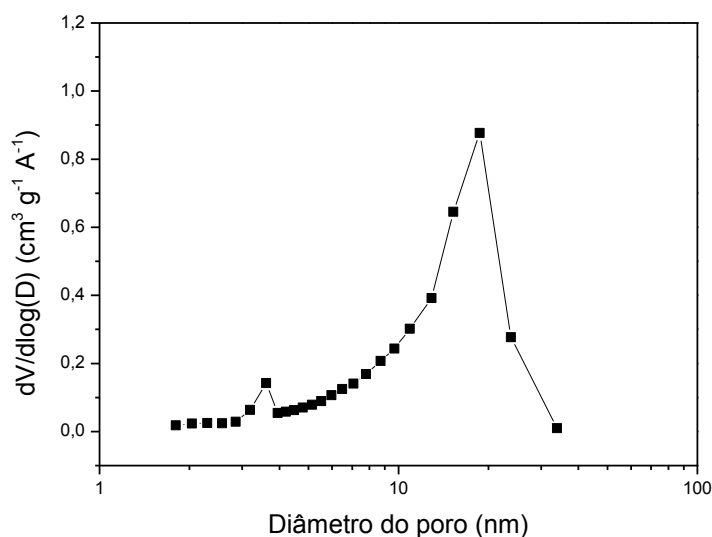


Figura 5.14 - Distribuição do diâmetro dos poros pelo método BJH do suporte A-TL após calcinação a 500°C.

Na Tabela 5.3, estão apresentados a área superficial específica (S_{BET}), o volume dos poros (V_p) e o diâmetro médio dos poros (D_p) do titanato lamelar antes e após a calcinação.

Tabela 5.3 – Resultados para a medida de adsorção de nitrogênio para o A-TL

Suporte	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)
A-TL não calcinado	200,6	0,31	3,5/8,0
A-TL após calcinação	87,5	0,29	3,5/18,0

A queda na área superficial específica após a calcinação, mostrada na Tabela 5.3, é semelhante àquela observada nos resultados de trabalhos publicados por Tsai & Teng (2004), Yoshida et al. (2005) e Yu et al. (2006). Ao analisar o comportamento da distribuição do diâmetro de poros para esse sólido (Figura 5.14), observa-se que, após o tratamento térmico, a distribuição do diâmetro dos poros é predominante em torno de 18 nm. Esse comportamento pode ser atribuído a modificações estruturais pelo efeito da temperatura (Morgado Jr., 2007).

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do suporte TiO_2 e a distribuição de tamanho de poros são mostradas nas Figuras 5.15 e 5.16, respectivamente.

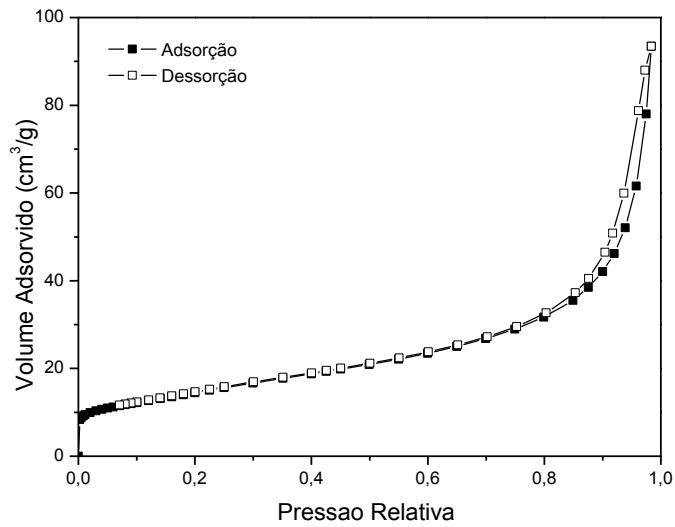


Figura 5.15 – Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio do suporte TiO_2 comercial

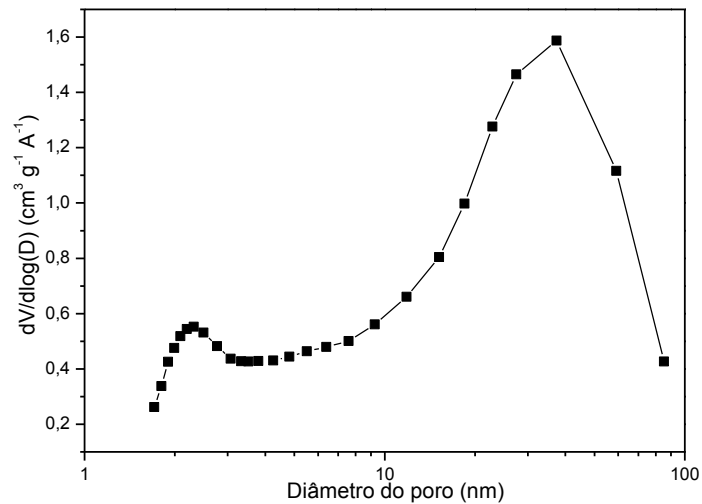


Figura 5.16 – Distribuição do diâmetro dos poros pelo método BJH da titânia comercial.

A isoterma da titânia pode ser classificada como do tipo II, típica de sólido poroso, segundo recomendação da IUPAC, de forma que a adsorção sempre cresce com a pressão do gás. A isoterma apresenta pequena histerese a altas pressões relativas. Com relação ao diâmetro dos poros, é possível observar uma

larga distribuição no tamanho de poros, podendo-se inferir que o sólido é predominantemente mesoporoso. A área superficial específica (S_{BET}), o volume dos poros (V_p), e o diâmetro médio de poros (D_p) da titânia estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Resultados das medidas de adsorção de N_2 para a titânia comercial.

Suporte	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)
TiO_2	52,4	0,144	2,4/40,0

Como pode ser verificado na Tabela 5.5, não houve variação significativa nos valores das áreas superficiais específica (S_{BET}) dos catalisadores suportados em TiO_2 comercial.

Tabela 5.5 – Resultados para a medida de adsorção de nitrogênio para os catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$

Catalisador	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
TiO_2	52,4
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	51,6
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	49,0
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	52,7
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$	51,6
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$	48,3

Ao contrário do observado para os catalisadores suportados em TiO_2 comercial, foi possível observar um decréscimo significativo da área superficial específica dos catalisadores suportados em A-TL quando comparados à área do suporte (Tabela 5.6). Essa diminuição pode ser devida à obstrução dos poros durante a impregnação do suporte com os metais (Sreekanth & Smirniotis, 2008).

Tabela 5.6 – Resultados para a medida de adsorção de nitrogênio para os catalisadores $V_2O_5/A-TL$, $Fe_2O_3/A-TL$, $MoO_3/A-TL$ e $Fe_2O_3-MoO_3/A-TL$.

Catalisador	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)
A-TL calcinado	87,5
$V_2O_5/A-TL$	55,6
$MoO_3/A-TL$	61,2
$Fe_2O_3/A-TL$	76,2
$Fe_2O_3-MoO_3/A-TL$	60,0

5.1.4. Avaliação Catalítica

Os dados da conversão de NO para N_2 em função da temperatura de reação para os catalisadores suportados em TiO_2 comercial estão apresentados nas Figuras 5.17-5.21.

É possível observar que para a amostra V_2O_5/TiO_2 a conversão de NO em N_2 (Figura 5.17) é de aproximadamente 12% no intervalo de 100°C a 200°C, havendo um aumento da atividade com o aumento significativo da temperatura a partir de 250°C, atingindo um patamar de 90% a 400°C. Resultados semelhantes foram encontrados por Casagrande et al. (1999) ao estudarem a reatividade do óxido de vanádio na RCS- NH_3 .

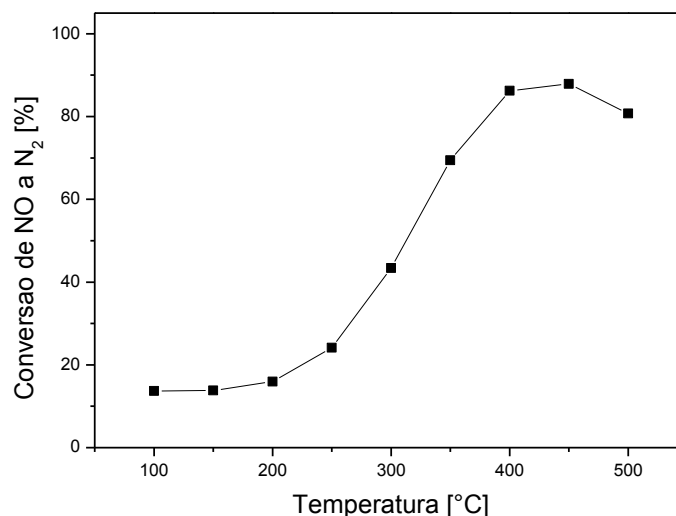


Figura 5.17 – Conversão de NO a N₂ sobre o catalisador V₂O₅ /TiO₂ em função da temperatura.

O catalisador à base de óxido de ferro suportado em titânia comercial atingiu máxima atividade a 400°C com 86% de conversão. Foi observado que houve um gradual crescimento da transformação do NO em N₂ com o aumento da temperatura, sendo registrada uma pequena queda na conversão para 79% em 500°C (Figura 5.18). Resultados semelhantes foram obtidos por Peña et al. (2004) e Kustov et al. (2007) ao estudarem o comportamento dos metais de transição na reação de redução do NO com NH₃.

Quando o MoO₃ foi adicionado ao catalisador contendo ferro, observou-se da Figura 5.19 crescente atividade catalítica no intervalo de temperatura de 250°C a 400°C, atingindo 80% de conversão a 350°C. Contudo, quando a temperatura alcança 500°C ocorreu uma acentuada queda para 51% na conversão do NO (Figura 5.19). Considerando a temperatura de reação de 500°C, a amostra Fe₂O₃-MoO₃/TiO₂ apresentou um decréscimo de 30% na conversão para o nitrogênio quando comparado com o catalisador contendo apenas ferro (Figura 5.18 e 5.19).

A conversão de NO para N₂ sobre o catalisador MoO₃/TiO₂ está apresentada na Figura 5.20, sendo possível observar uma crescente elevação na

conversão do NO a partir de 250°C, atingindo o máximo de 66% em 350°C. Já em temperaturas superiores a 350°C, é observada a queda na conversão do óxido nítrico até 30% a 500°C.

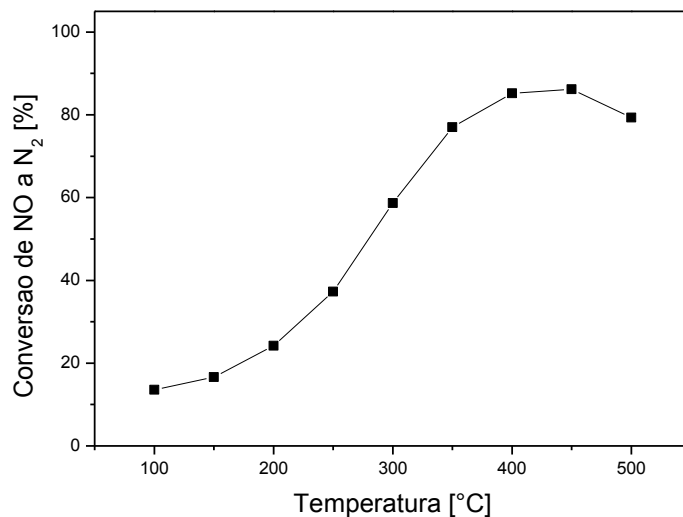


Figura 5.18 – Conversão de NO a N₂ sobre o catalisador Fe₂O₃/TiO₂ em função da temperatura.

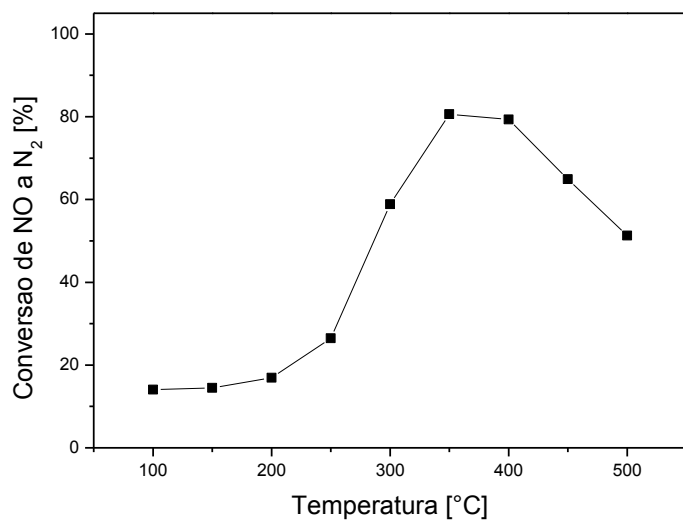


Figura 5.19 – Conversão de NO a N₂ sobre o catalisador Fe₂O₃-MoO₃/TiO₂ em função da temperatura.

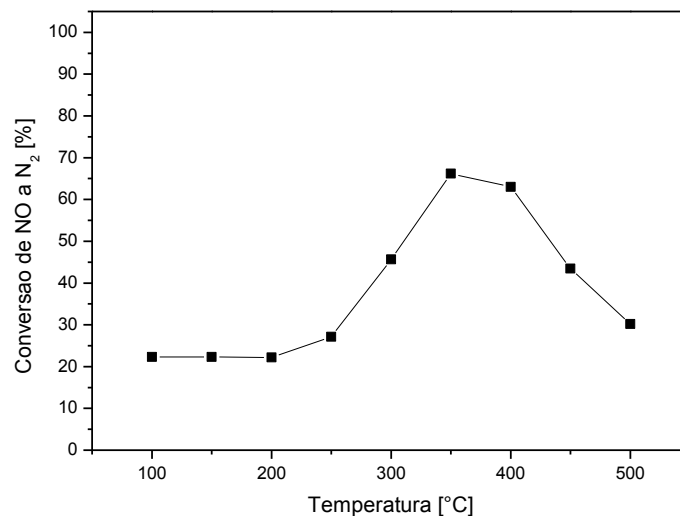


Figura 5.20 – Conversão de NO a N₂ sobre o catalisador MoO₃/TiO₂ em função da temperatura.

O desempenho do catalisador utilizado comercialmente (V₂O₅-MoO₃/TiO₂) está ilustrado na Figura 5.21, servindo de referência entre os catalisadores preparados neste trabalho. É possível observar que a formação de nitrogênio atinge um máximo de conversão de 90% a 350°C, seguido de uma significativa queda para 40% quando a temperatura atinge 500°C.

Ao se comparar o desempenho dos catalisadores suportados em TiO₂ comercial (Figura 5.21), foi observado que as amostras contendo ferro e ferro-molibdênio mostraram-se mais ativas do que o catalisador contendo apenas vanádio, para temperaturas de reação abaixo de 350°C. Considerando este mesmo intervalo de temperatura, a amostra V₂O₅-MoO₃/TiO₂ mostrou-se mais ativa na conversão do NO frente aos demais catalisadores. Acima desta temperatura, os catalisadores V₂O₅/TiO₂ e Fe₂O₃/TiO₂ converteram aproximadamente 85% do NO, mostrando-se superiores aos demais catalisadores, Fe₂O₃-MoO₃/TiO₂, V₂O₅-MoO₃/TiO₂ e MoO₃/TiO₂, que registraram uma brusca queda na atividade catalítica no mesmo intervalo de temperatura (350°C-500°C).

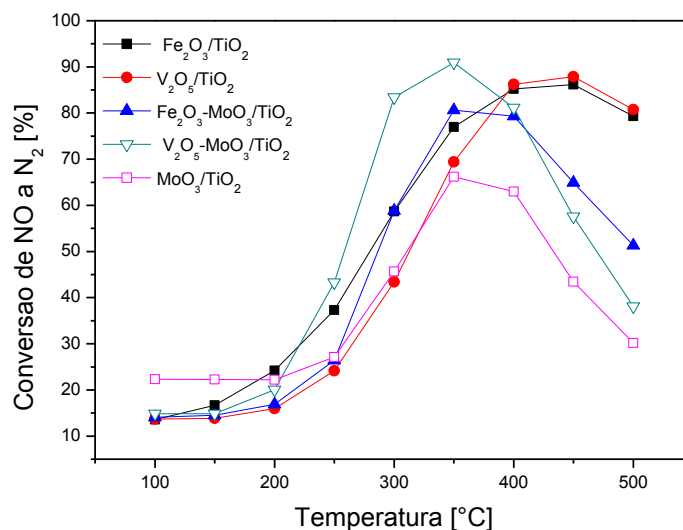


Figura 5.21 – Conversão de NO a N₂ sobre os catalisadores V₂O₅/TiO₂, V₂O₅-MoO₃/TiO₂, Fe₂O₃/TiO₂, Fe₂O₃-MoO₃/TiO₂ e MoO₃/TiO₂ em função da temperatura.

As conversões de NO a N₂ para os catalisadores suportados em A-TL estão apresentadas nas Figuras 5.22- 5.26.

O desempenho do catalisador V₂O₅/A-TL está indicado na Figura 5.22. De acordo com o gráfico, a conversão se mantém constante em, aproximadamente, 15% com o aumento da temperatura, podendo ser observado, em 500°C, um pequeno incremento para 23% pelo efeito do aumento da temperatura.

O gráfico de conversão de NO a N₂ da amostra Fe₂O₃-MoO₃/A-TL retrata um comportamento um pouco melhor do que o catalisador V₂O₅/A-TL, apresentando conversão praticamente constante, por volta de 20%, havendo um aumento para 40% na conversão do NO em 500°C (Figura 5.23).

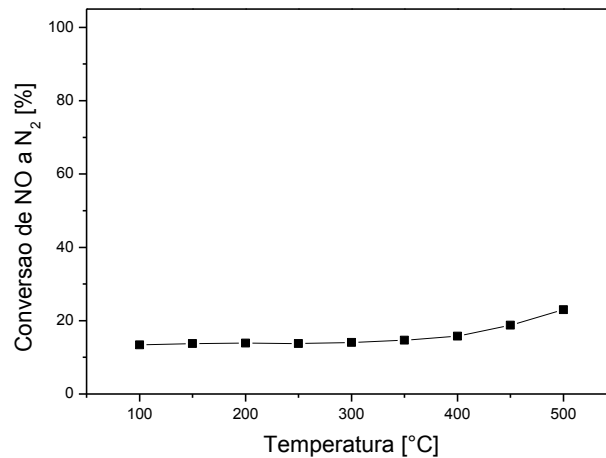


Figura 5.22 – Conversão de NO a N₂ sobre o catalisador V₂O₅ /A-TL em função da temperatura.

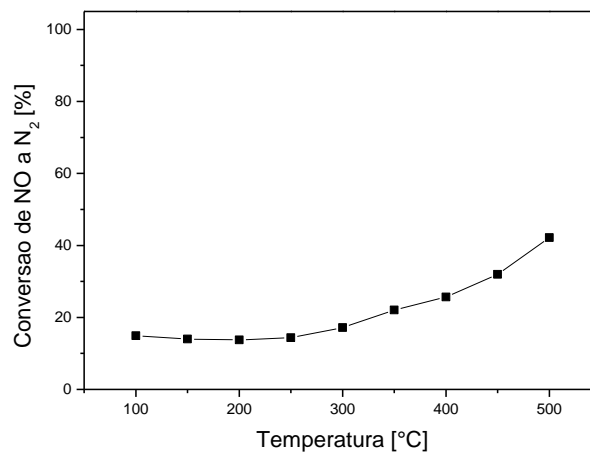


Figura 5.23 – Conversão de NO a N₂ sobre o catalisador Fe₂O₃-MoO₃/A-TL em função da temperatura.

O gráfico da atividade catalítica da amostra Fe₂O₃/A-TL está ilustrado na Figura 5.24. A conversão de NO em N₂ se mantém constante em, aproximadamente, 20% até 300°C. Nota-se que, acima desta temperatura, há um gradual aumento da conversão do NO, alcançando o patamar de 50% a 500°C.

O catalisador $\text{MoO}_3/\text{A-TL}$ apresenta grau de conversão do NO constante em, aproximadamente, 20% até 400°C, havendo um pequeno incremento para 34% em 500°C, pelo efeito da temperatura (Figura 5.25).

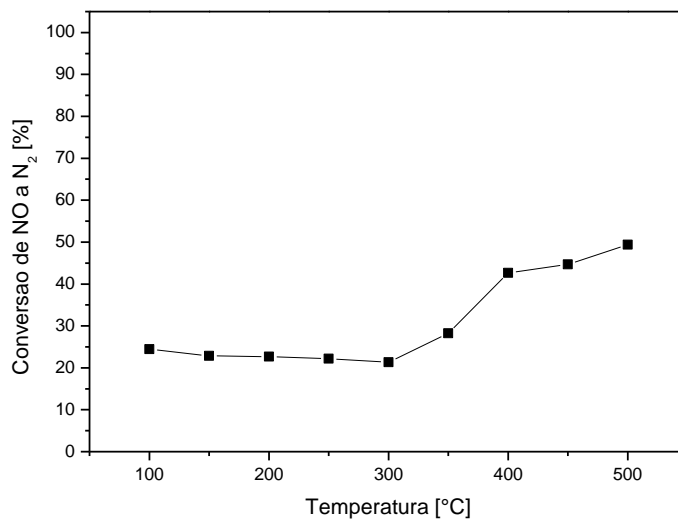


Figura 5.24 – Conversão de NO a N₂ sobre o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{A-TL}$ em função da temperatura.

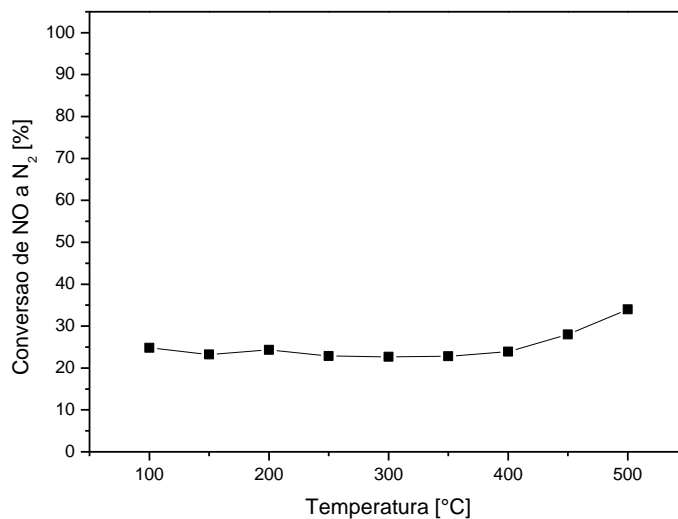


Figura 5.25 – Conversão de NO a N₂ sobre o catalisador $\text{MoO}_3/\text{A-TL}$ em função da temperatura.

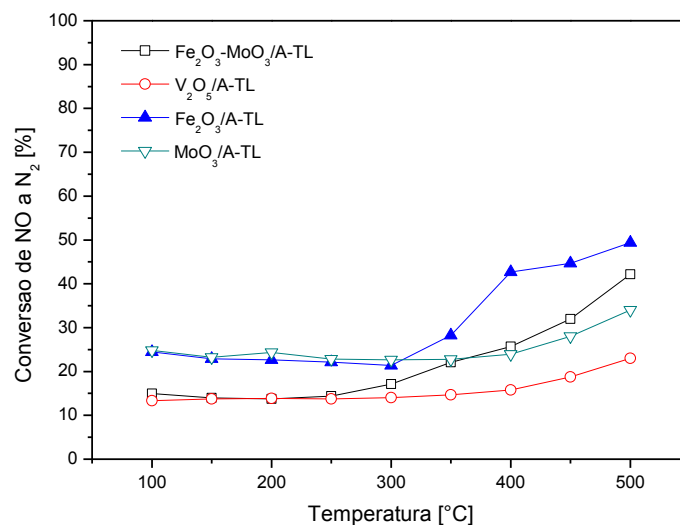


Figura 5.26 – Conversão de NO a N₂ sobre os catalisadores V₂O₅/A-TL, Fe₂O₃/A-TL, Fe₂O₃-MoO₃/A-TL e MoO₃/A-TL em função da temperatura.

Como mostrado na Figura 5.26, as conversões de NO para nitrogênio molecular se mostraram levemente diferentes, entre 15%-25%, até a temperatura de reação atingir 300°C para todos os catalisadores. No entanto, as amostras contendo ferro e ferro-molibdênio apresentaram uma significativa vantagem na conversão do NO quando a reação foi conduzida em temperaturas acima de 300°C, chegando a 50% e 42% de conversão em 500°C, respectivamente.

Os catalisadores suportados em A-TL apresentaram desempenho catalítico muito inferior aos suportados em titânia comercial. Tal constatação pode estar relacionada à presença do metal alcalino presente no A-TL. Tang et al. (2010) afirmam que o catalisador V₂O₅/TiO₂ pode ser desativado pela presença de metais alcalinos. Chen & Yang (1990) observaram que os íons de metais alcalinos causaram forte envenenamento no catalisador à base de vanádio para redução catalítica seletiva de NO com amônia, e que a força do envenenamento está diretamente relacionada com a basicidade dos íons. Chen et al. (2010), ao pesquisarem o efeito de metais alcalinos sobre catalisadores V₂O₅-WO₃/TiO₂ para a redução de NO_x com NH₃, concluíram que a presença destes metais causaram a redução na conversão de NO.

Dessa forma, a presença dos íons de metais alcalinos, no caso, íons Na^+ , pode desativar o catalisador, o que poderia explicar o inferior desempenho dos catalisadores com A-TL como suporte. Diversos autores relataram que tal desativação ocorre em função da diminuição dos sítios ácidos no catalisador, o que acarreta uma menor adsorção da amônia, afetando a conversão catalítica de NO (Lietti et al., 1993; Kamata et al., 1999).

Tendo em vista a avaliação catalítica dos materiais no abatimento do NO_x e, considerando os metais suportados nos titanatos lamelares, os catalisadores que apresentaram melhores desempenho frente aos outros metais, nesse suporte, foram os preparados com ferro. Nesse contexto, foram sintetizados catalisadores de ferro suportados em titanatos lamelares com baixo teor de sódio (B-TL), com o intuito de avaliar a presença do metal sódio na estrutura do suporte para a reação RCS- NH_3 . Além disso, foi feito o estudo da influência da temperatura de calcinação, 400°C e 500°C, para os novos materiais. Para fins de comparação, um catalisador semelhante ao comercial foi preparado sobre o titanato com baixo teor de sódio, e calcinado nas mesmas temperaturas.

5.2 - Estudo do Efeito do Teor de Sódio no Titanato Lamelar e da Temperatura de Calcinação

Nesta seção, procurou-se estudar quais os efeitos do teor de sódio da estrutura do titanato lamelar e, também, qual a influência da temperatura de calcinação. Para isso, os titanatos sintetizados foram submetidos a tratamento com solução ácida, promovendo a troca dos íons Na^+ interlamelares por H^+ . Os catalisadores avaliados foram $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{B-TL}$ e $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{B-TL}$, ambos calcinados a 400°C e 500°C, sendo que, a nomenclatura B-TL faz referência ao titanato lamelar com baixo teor de sódio.

5.2.1. Análise Química

As Tabelas 5.7 e 5.8 indicam os valores dos teores mássicos nominais e experimentais, respectivamente, dos metais vanádio, molibdênio, ferro e sódio,

presentes nos catalisadores suportados nos titanatos lamelares com baixo teor de sódio.

Os resultados mostram que, os valores dos teores mássicos experimentais dos metais ferro, vanádio e molibdênio são menores que os teores mássicos nominais. Isso se deve a erros experimentais inerentes as etapas de preparação dos catalisadores. Observou-se também que, o teor de sódio presente na estrutura dos titanatos lamelares se encontra por volta de 1% (m/m).

Tabela 5.7 – Valores mássicos nominais dos metais presentes nos catalisadores suportados em B-TL.

Amostra	Teor mássico nominal (%)			
	Na	Fe	V	Mo
V ₂ O ₅ -MoO ₃ /B-TL	-	-	0,84	4,00
F ₂ O ₃ /B-TL	-	5,00	-	-

Tabela 5.8 – Valores mássicos experimentais dos metais presentes nos catalisadores suportados em B-TL.

Amostra	Teor mássico experimental (%)			
	Na	Fe	V	Mo
V ₂ O ₅ -MoO ₃ /B-TL	1,05	-	0,72	3,57
F ₂ O ₃ /B-TL	1,20	4,35	-	-

5.2.2. Difractometria de Raios X (DRX)

Na Figura 5.27 difratograma (a) refere-se à difração de raios X do titanato lamelar como sintetizado (TL). É possível observar que, o primeiro pico de difração está em 10,2° (2θ) e se refere ao plano cristalográfico (200), o qual é atribuído à distância interlamelar dos titanatos. Os picos de difração em 24,5°, 28,3° e 48,4° (2θ) são referentes respectivamente à difração nos planos cristalográficos (110), (211) e (020), os quais são atribuídos ao trititanato de sódio (Na₂Ti₃O₇) (JCPDS 72-0148; C.-K. Lee et al., 2007). Calculou-se a distância interlamelar ou interplanar pela lei de Bragg, sendo que para 2θ=10,2° tem-se que d₍₂₀₀₎= 0,875nm.

Este valor é muito próximo ao valor encontrado na literatura para o trititanato de sódio ($d_{(200)}=0,838\text{nm}$) (Morgado Jr., 2007).

O difratograma do B-TL não calcinado está ilustrado na Figura 5.27 (difratograma b), no qual pode ser observado que o pico de difração referente ao plano cristalográfico (200) está em $9,6^\circ$ (2θ). Pela lei de Bragg, tem-se que, para $2\theta=9,6^\circ$ o valor da distância interplanar $d_{(200)}=0,916\text{nm}$. Esse aumento na distância interlamelar de $0,875\text{nm}$ para $0,916\text{nm}$ é devido a presença de água inserida entre as lamelas, que promove o espaçamento entre as mesmas (Morgado Jr., 2007).

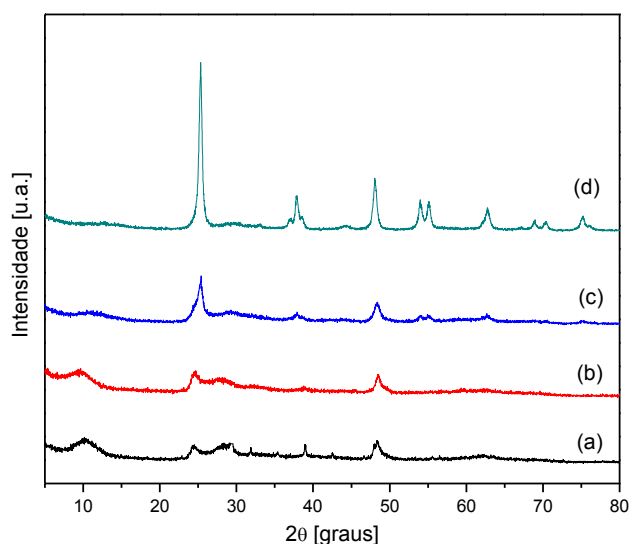


Figura 5.27 – Difratogramas de raios X do suporte titanato lamelar: (a) titanato lamelar pós-síntese sem calcinar; (b) titanato lamelar com baixo teor de sódio (B-TL); (c) B-TL calcinado a 400°C ; (d) B-TL calcinado a 500°C .

Os difratogramas (c) e (d) da Figura 5.27 refere-se ao suporte B-TL calcinado a 400°C e 500°C , respectivamente. No B-TL calcinado a 400°C , verifica-se um pico de difração com menor intensidade em $2\theta=11,0^\circ$, referente ao plano cristalográfico (200). A distância interlamelar $d_{(200)}$, calculada pela Lei de Bragg, é de $0,806\text{nm}$. Valor este muito próximo ao encontrado na literatura para o $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($d_{(200)}=0,787\text{nm}$) (Morgado Jr., 2007). Há também o aparecimento de um pico em $2\theta=25,7^\circ$, no qual é atribuída à difração do plano cristalográfico (101) da TiO_2 , da fase cristalina anatase.

Já para temperatura de calcinação de 500°C (difratograma (d) da Figura 5.27), observa-se a perda da estrutura lamelar e o surgimento da titânia anatase, com picos de difração em 2θ igual a 25,7°, 38,0°, 48,1°, 54,0°, 55,1° e 62,7°, que correspondem, respectivamente, aos planos cristalográficos (101), (004), (200), (105), (211) e (204) a fase cristalina anatase (JCPDS 84-1282).

As Figuras 5.28 e 5.29, mostram os difratogramas de raios X dos catalisadores contendo os metais suportados, sendo eles $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{B-TL}$ e $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{B-TL}$, calcinados a 400°C e 500°C. Não foi possível identificar picos de difração relacionados aos óxidos metálicos (Fe, V e Mo). Assim como já foi discutido para os demais catalisadores contendo os óxidos metálicos, a ausência dos picos pode ser explicada devido ao baixo teor de metal nos catalisadores, ou a alta dispersão destes óxidos metálicos no suporte (Liu et al., 2008).

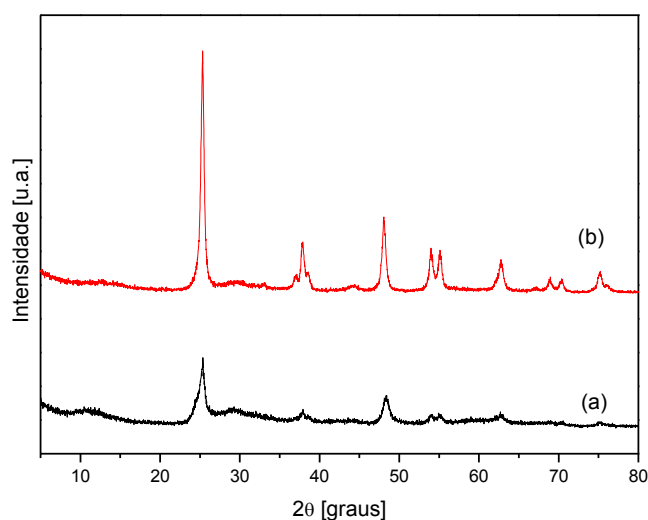


Figura 5.28: Difratograma de raios X para o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{B-TL}$ calcinado a: (a) 400°C e (b) 500°C.

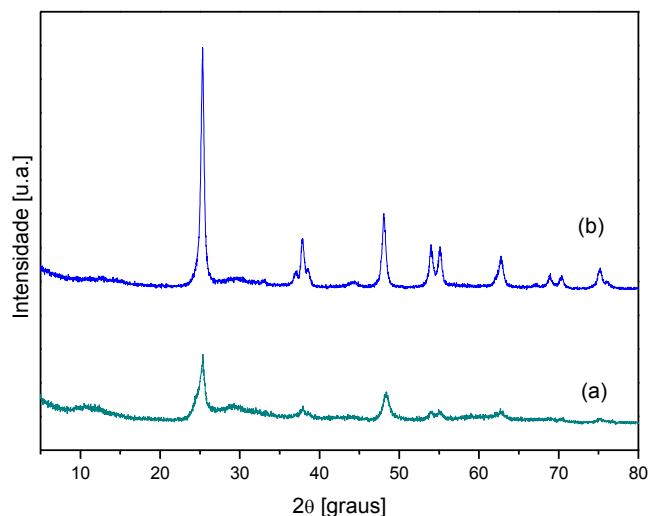


Figura 5.29: Difratoograma de raios X para o catalisador V_2O_5 - MoO_3 /B-TL calcinado a: (a) 400°C e (b) 500°C.

5.2.3. Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada

Os resultados de RTP- H_2 para o catalisador Fe_2O_3 /B-TL, calcinado em diferentes temperaturas, 400°C e 500°C, estão indicados na Figura 5.30. Para a amostra calcinada a 400°C, foram observados dois picos principais de redução entre 400°C e 700°C, com máximos em 415°C e 650°C (Figura 5.30a). O catalisador calcinado a maior temperatura, apresentou três picos de redução no intervalo de 350°C a 900°C, com máximos em 390°C, 597°C e 807°C (Figura 5.30b). É possível notar um deslocamento para a direita, para os picos indicados na região de maior temperatura de redução, em comparação ao termograma da Figura 5.30. Esses picos de redução podem ser atribuídos à redução das espécies de ferro presentes no catalisador, podendo ser descrita pela redução consecutiva do $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ ($FeO + Fe_2O_3$) $\rightarrow Fe^0$ (Apostolescu et al., 2006).

O termograma referente ao catalisador Fe_2O_3 /B-TL calcinado a 500°C (Figura 5.30b), apresenta perfil semelhante ao catalisador de ferro suportado em TiO_2 comercial (Fe_2O_3/TiO_2) indicado na Figura 5.7a. Esse comportamento pode ser devido ao suporte dos catalisadores, uma vez que a estrutura do titanato com baixo

teor de sódio, com o efeito da temperatura (500°C), sofreu alterações, transformando-se em TiO_2 na forma cristalina anatase (Figura 5.27d).

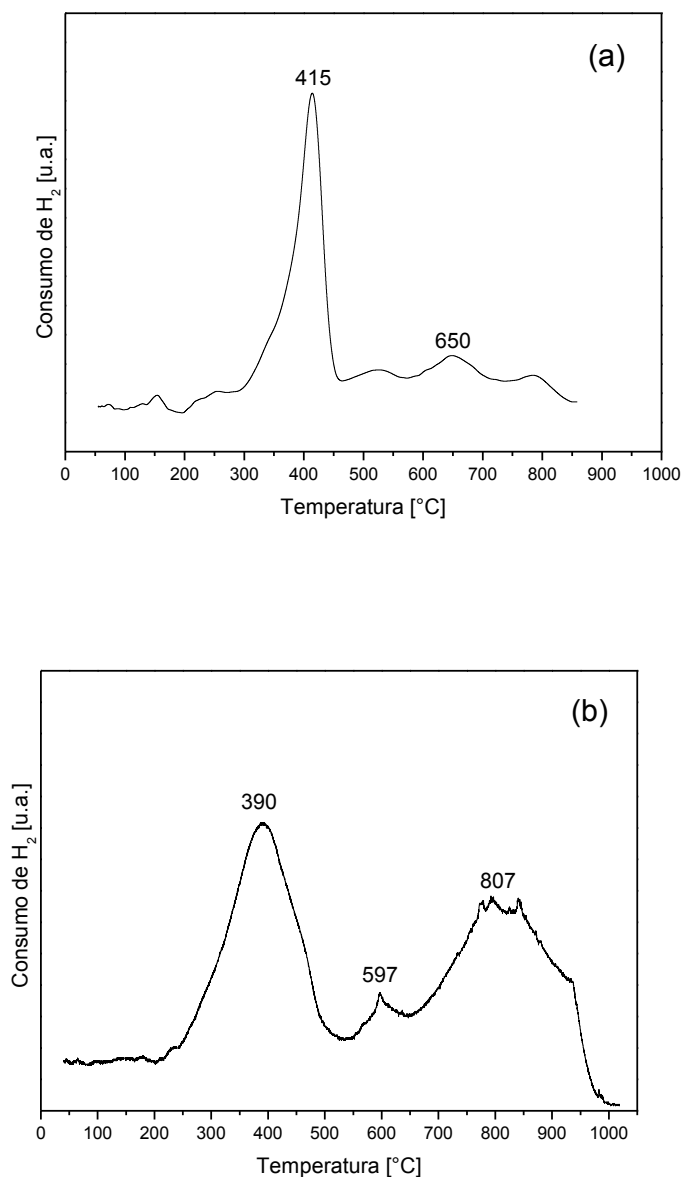


Figura 5.30: Termogramas de redução com H_2 do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{B-TL}$ calcinados a: (a) 400°C e (b) 500°C.

A figura 5.31 apresenta o termograma de redução do catalisador $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{B-TL}$, calcinados a 400°C e 500°C. Observa-se que o catalisador calcinado a

400°C apresentou picos de redução na região de 400°C a 800°C, com máximos em 442°C e 766°C (Figura 5.31a). Para o catalisador calcinado a 500°C, observou-se a presença de dois picos bem definidos de redução, a 538°C e 803°C. De acordo com Malleswara Rao et al. (2008), o pico em menor temperatura corresponde a redução dos dois óxidos metálicos, V_2O_5 e MoO_3 , em que o vanádio passa do estado de oxidação V^{+5} para V^{+3} e o molibdênio de Mo^{+6} para Mo^{+4} . O pico de maior temperatura refere-se à redução do Mo^{+4} para Mo^0 .

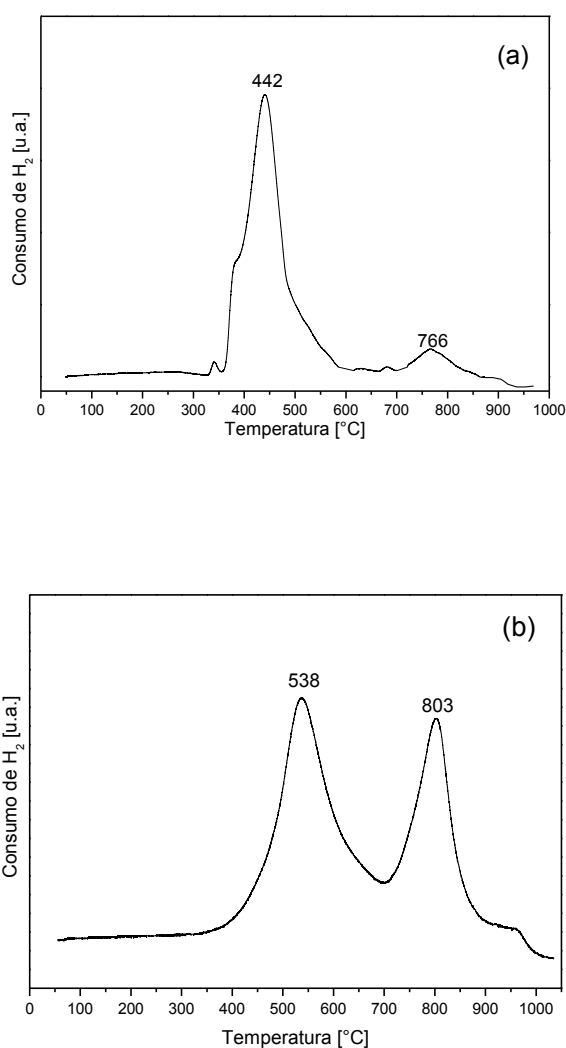


Figura 5.31: Termogramas de redução com H₂ do catalisador V_2O_5 - MoO_3 /B-TL calcinado a: (a) 400°C e (b) 500°C.

5.2.4. Medidas de Fisissorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para do suporte B-TL estão ilustradas nas Figuras 5.32, 5.34 e 5.36. É possível observar isotermas típicas de sólidos mesoporosos, interpretada como isotermas do tipo IV, de acordo com a IUPAC. As amostras não calcinadas e calcinadas a 400°C (Figuras 5.32 e 5.34) apresentaram perfil de histerese do tipo H3, no entanto, a amostra calcinada a 500°C exibiu histerese do tipo H1 (Figura 5.36), de acordo com a classificação da IUPAC.

Os resultados da distribuição de poros pelo método BJH (Figuras 5.33, 5.35, 5.37) mostraram que o B-TL não calcinado e calcinado a 400°C apresentaram distribuição do tamanho de poros em torno de 3nm e 20nm. O aumento da temperatura de calcinação, 500°C, levou a desaparecimento dos poros abaixo 10nm, enquanto a quantidade de poros acima deste valor aumentou, com valores em 30nm (Tabela 5.8).

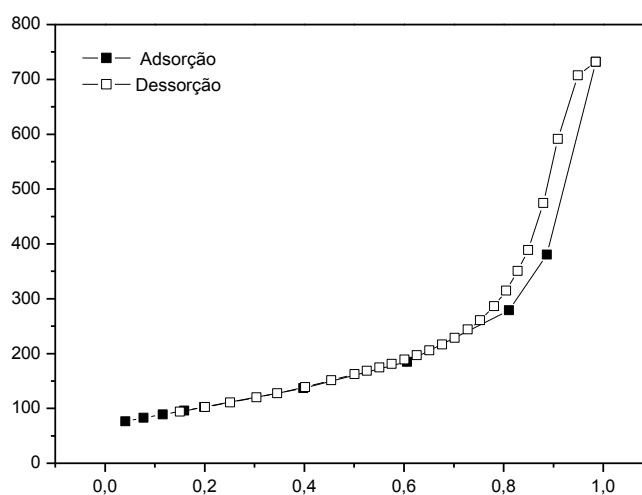


Figura 5.32 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do B-TL não calcinado.

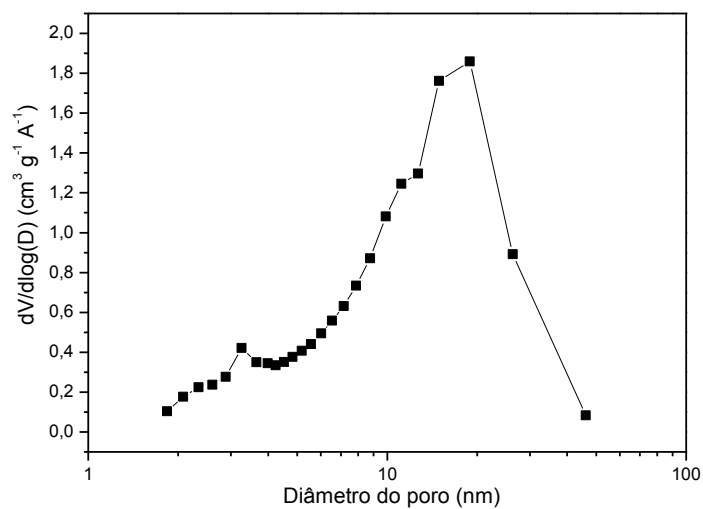


Figura 5.33 - Distribuição do diâmetro dos poros (BJH) do B-TL não calcinado.

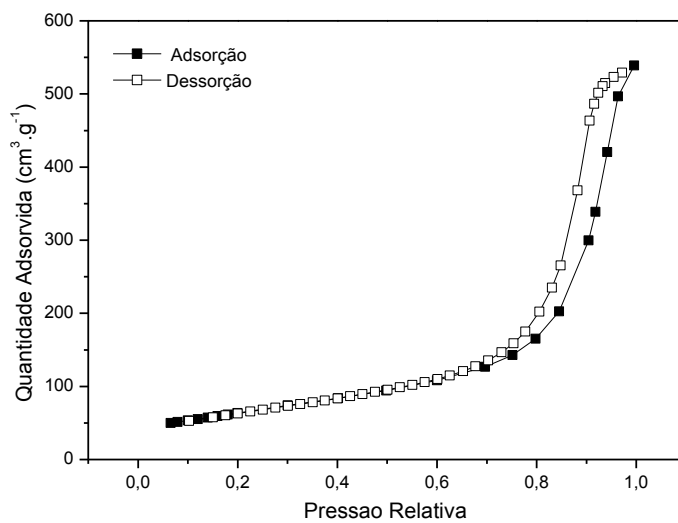


Figura 5.34 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do B-TL calcinado a 400°C

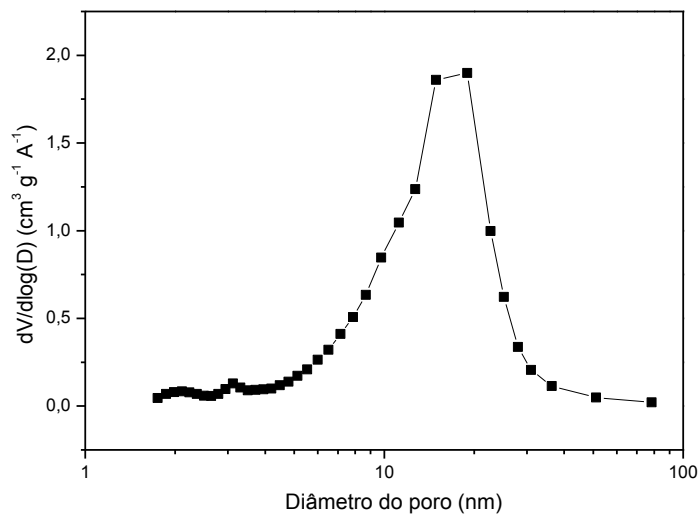


Figura 5.35 - Distribuição do diâmetro dos poros (BJH) do B-TL calcinado a 400°C.

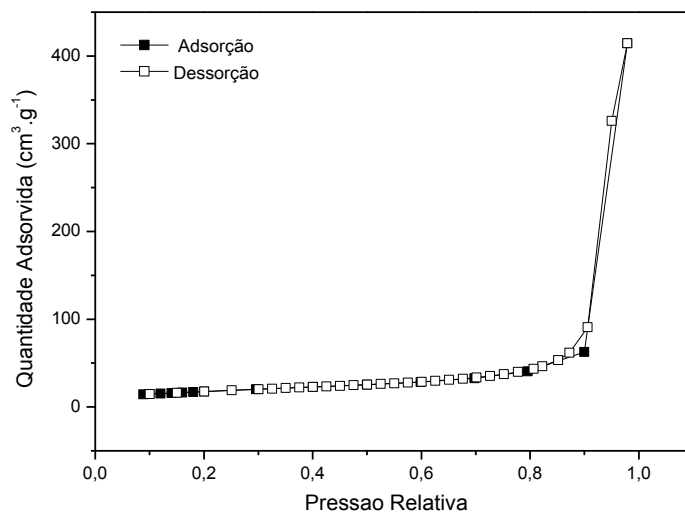


Figura 5.36 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do B-TL calcinado a 500°C

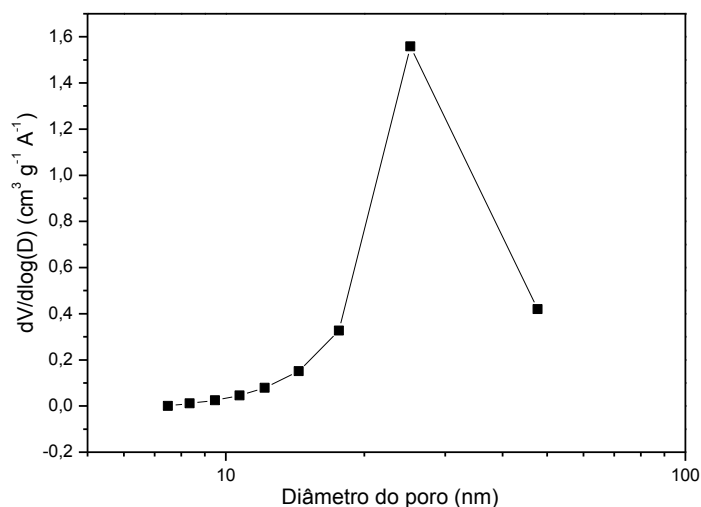


Figura 5.37 - Distribuição do diâmetro dos poros (BJH) do B-TL calcinado a 500°C.

A queda na área superficial específica com a temperatura de calcinação, mostrado na Tabela 5.9, está de acordo com trabalhos citados na literatura (Morgado Jr, 2007), sendo que, em temperaturas acima de 500°C, há uma queda abrupta da área específica, possivelmente associado ao colapso da estrutura lamelar do material.

Tabela 5.9 – Resultados para a medida de adsorção de nitrogênio para o B-TL

Suporte	S_{BET} (m².g⁻¹)	V_p (cm³.g⁻¹)	D_p (nm)
B-TL	365,72	1,13	3,0/20,0
B-TL (400°C)	230,26	0,83	3,0/20,0
B-TL (500°C)	63,00	0,64	30,0

Com a adição dos metais no suporte B-TL, verifica-se um diminuição da área superficial específica, quando comparado com o B-TL na ausência dos mesmos (Tabela 5.10). Tal comportamento foi mais evidenciado para as amostras calcinadas a 400°C. Isso se deve a impregnação dos óxidos metálicos nos suportes, causando a obstrução dos poros superficiais (Srekanth & Smirniotis, 2008).

Tabela 5.10 – Resultados para a medida de adsorção de nitrogênio para os catalisadores V_2O_5 - MoO_3 /B-TL, Fe_2O_3 /B-TL, calcinados a 400°C e 500°C.

Catalisador	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)
V_2O_5 - MoO_3 /B-TL (400°C)	167,3
V_2O_5 - MoO_3 /B-TL (500°C)	60,2
Fe_2O_3 /B-TL (400°C)	171,6
Fe_2O_3 /B-TL (500°C)	53,1

5.2.5. Avaliação Catalítica

Os dados de conversão de NO a N_2 em função da temperatura de reação para os catalisadores suportados B-TL estão apresentados nas Figuras 5.38 e 5.39.

A Figura 5.38 ilustra a avaliação do catalisador V_2O_5 - MoO_3 /B-TL em função das diferentes temperaturas de calcinação. Pode-se observar que a amostra calcinada a 400°C apresentou por volta de 30% de conversão a 100°C, sendo que, a partir de 200°C, houve um aumento gradativo na atividade do catalisador com o aumento da temperatura, atingindo 70% de conversão a 350°C, mantendo-se até 450°. No entanto, no instante em que a temperatura da reação alcança 500°C, a conversão do NO a N_2 decai para 48%. No caso do catalisador calcinado a 500°C, a atividade catalítica se mantém em 30% de conversão no intervalo de temperatura de 100°C a 300°C. A partir de 350°C há um pequeno aumento na transformação do NO a N_2 com o aumento da temperatura, atingindo o patamar de 48% a 500°C.

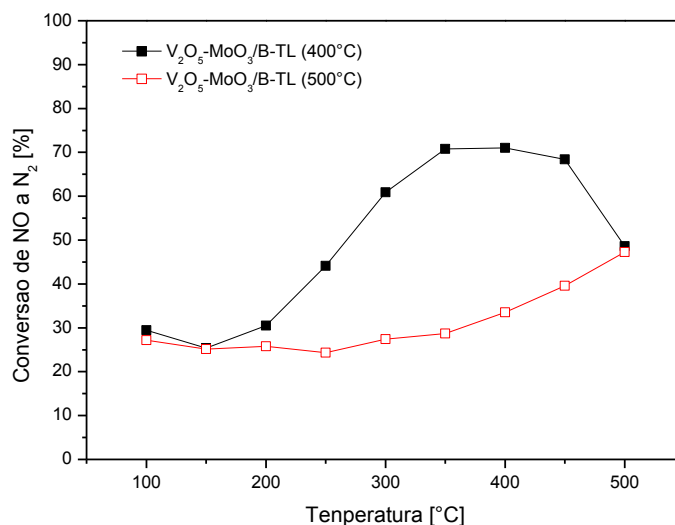


Figura 5.38: Conversão de NO a N₂ sobre o catalisador V₂O₅-MoO₃/B-TL calcinado a 400°C e 500°C.

A atividade catalítica dos catalisadores à base de óxido de ferro suportados em B-TL está indicada na Figura 5.39. Observa-se que, para o catalisador calcinado a 400°C, a conversão do NO a N₂ aumenta gradativamente com o incremento da temperatura, alcançando, por volta de 70% a 350°C, mantendo-se até 450°C, sendo, a partir daí, registrado um pequeno decréscimo para 66% a 500°C. Para o catalisador calcinado a 500°C, há também um aumento da atividade catalítica com o aumento da temperatura, porém, o percentual de NO convertido a N₂ é menor do que o material calcinado a menor temperatura, mantendo-se em aproximadamente 50% nas temperaturas acima de 350°C.

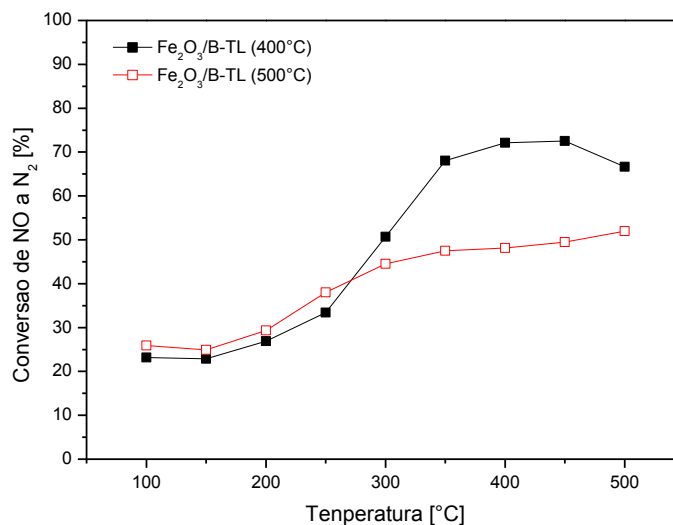


Figura 5.39: Conversão de NO a N₂ sobre o catalisador Fe₂O₃/B-TL calcinado a 400°C e 500°C.

De acordo com as Figuras 5.38 e 5.39, nota-se que as amostras calcinadas a menor temperatura, 400°C, apresentam desempenho catalítico mais elevado, quando comparadas com àquelas calcinadas a temperaturas maiores, 500°C. De acordo com os resultados do RTP-H₂ (Figuras 6.4 e 6.5), é evidenciado que, os catalisadores calcinados a 400°C apresentam picos de redução mais acentuados em temperaturas menores, mostrando que os metais estão mais susceptíveis a redução. Com isso, esse maior grau de redutibilidade indicaria que, a espécie ativa está mais disponível para reação, proporcionando valores maiores na atividade catalítica.

Em relação aos catalisadores Fe₂O₃/B-TL e V₂O₅-MoO₃/B-TL, calcinados a 400°C, aqueles contendo ferro se revelaram mais ativos em temperaturas elevadas, apresentando conversão 37% maior a 500°, do que o catalisador contendo vanádio e molibdênio (Figura 5.40). No entanto, no intervalo de 200°C a 300°C, ou seja, a temperaturas mais baixas, a amostra V₂O₅-MoO₃/B-TL se mostrou 40% mais eficiente na transformação do NO a N₂ em relação ao catalisador Fe₂O₃/B-TL (Figura 5.40).

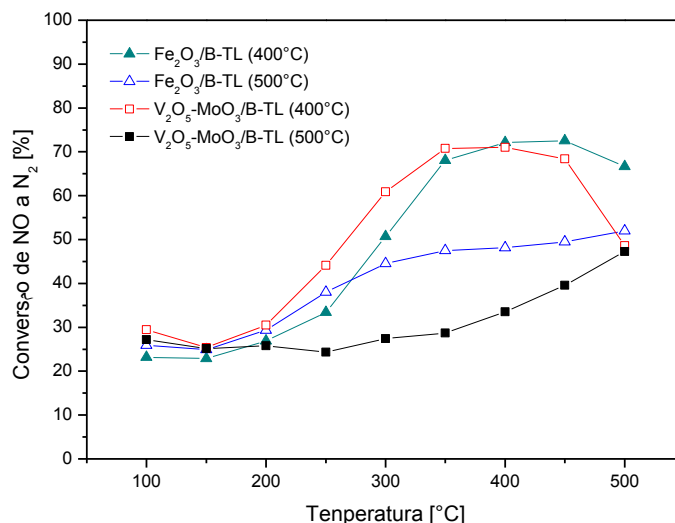


Figura 5.40: Conversão de NO a N₂ sobre o catalisador Fe₂O₃/B-TL e V₂O₅-MoO₃/B-TL, calcinados a 400°C e 500°C.

5.2.6. Estudo da Reação de NO com NH₃ na Presença de SO₂ e Vapor de Água

Nesta seção, foi avaliado o comportamento dos catalisadores na presença de dióxido de enxofre e vapor de água. Para tal pesquisa, foram selecionados os catalisadores Fe₂O₃/TiO₂ e Fe₂O₃/B-TL (calcinado a 400°C), pois, tais materiais apresentaram melhores resultados na conversão do NO a N₂ em temperaturas mais elevadas de reação, frente ao demais catalisadores.

Para a realização da análise, a temperatura da reação foi mantida constante em 400°C, até o término do teste. Foram adicionados SO₂ e H₂O, independentemente, e mantidos por 75 minutos cada. No intervalo de adição do SO₂ e da H₂O, o catalisador foi mantido na ausência desses compostos por 75min.

A Figura 5.41 mostra a atividade catalítica para o Fe₂O₃/TiO₂ na presença de SO₂ e água. Ao se avaliar o efeito do catalisador na presença de SO₂, observa-se que a conversão inicial de NO a N₂ de 80%, passou para 67% na presença do contaminante. Após a retirada da alimentação do SO₂, o valor da conversão sobe para 72%. Esse resultado indica que, a presença do dióxido de

enxofre no sistema causa a desativação do catalisador, diminuindo em 16% a atividade do mesmo. Nota-se também que, mesmo com a retirada do SO₂, o catalisador apresentou 72% de conversão, diferentemente da atividade inicial, causando uma desativação parcial do catalisador. Isso acontece, pois, a presença de SO₂ leva ao envenenamento do catalisador, já que sulfatos podem ser formados na superfície do catalisador e do suporte.

Ao avaliar a presença de vapor de água na atividade do catalisador, foi possível observar que, na ausência de água foi registrado 72% na conversão do NO a N₂, havendo uma queda para 56% quando o vapor de água foi adicionado no sistema. No instante em que a alimentação do vapor de água foi suspensa, houve um aumento na atividade do catalisador para 63%, mostrando que, apesar da água afetar o desempenho do catalisador, este não desativa completamente.

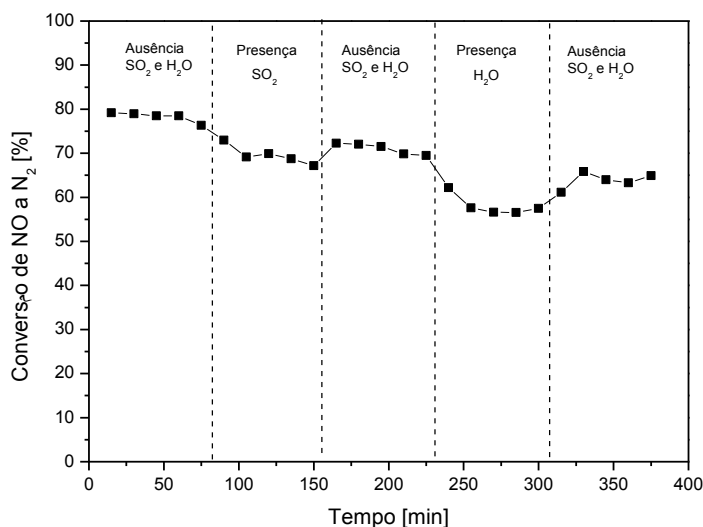


Figura 5.41: Conversão de NO a N₂ para o catalisador Fe₂O₃/TiO₂, na presença de SO₂ e vapor de água a 400°C.

Ao se avaliar o efeito da presença do SO₂ e H₂O na atividade do Fe₂O₃/B-TL (Figura 5.42), constatou-se que, na ausência desses compostos, o catalisador apresentou 66% de conversão, no entanto, no instante em que o SO₂ foi inserido na alimentação do reator, a conversão decresceu para 49%. Portanto, a presença do dióxido de enxofre promoveu a que de 25% na conversão do NO a N₂,

devido à possível formação de sulfatos da superfície do catalisador, como dito anteriormente. Quando o SO_2 é removido do sistema, o catalisador se regenera parcialmente, atingindo 62% de conversão, podendo-se inferir que este contaminante não provoca a desativação irreversível do catalisador. Quando o vapor de água é inserido na alimentação do reator, é observada uma queda de 25% na conversão do NO a N_2 , que era inicialmente de 62%. Nota-se que, quando o vapor de água é removido do sistema, a conversão se manteve inalterada em 47%, o que indica que a presença de vapor de água provoca um efeito irreversível na atividade desse catalisador, ao contrário do SO_2 .

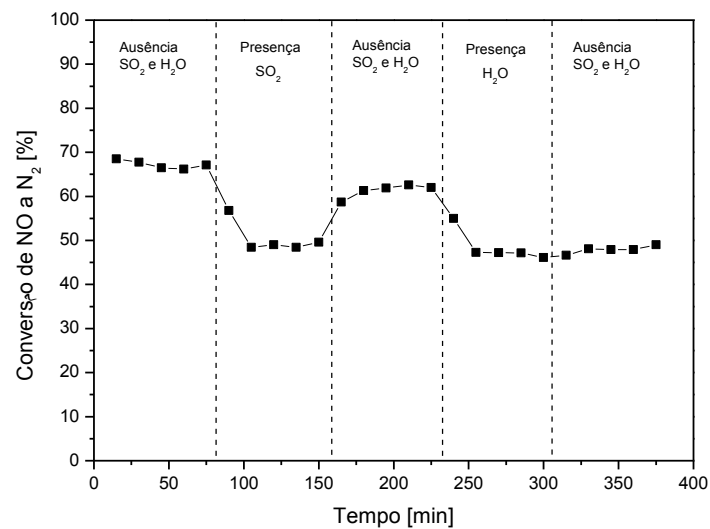


Figura 5.42: Conversão de NO a N_2 para o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{B-TL}$, na presença de SO_2 e vapor de água a 400°C .

6. CONCLUSÕES

Os resultados de DRX demonstraram que os titanatos lamelares com alto teor de sódio (A-TL) se mostraram resistentes ao efeito da temperatura, mantendo a estrutura lamelar na temperatura de calcinação de 500°C. Com relação aos titanatos lamelares com baixo teor de sódio (B-TL), observou-se que, para temperaturas de calcinação até 400°C, o material mantém a estrutura do tipo lamelar. No entanto, quando a temperatura atinge 500°C, a estrutura lamelar do material colapsa, transforma-se em titânia na forma cristalina anatase.

Os resultados de fisissorção de nitrogênio mostraram que, a área específica BET dos materiais sintetizados foram substancialmente maiores do que o TiO₂ de partida, chegando a valores até 7 vezes maiores no caso do B-TL. Entretanto, a área é reduzida significativamente com o teor de sódio. No entanto, para a temperatura de calcinação de 500°C, o A-TL apresentou área específica ligeiramente maior do que o B-TL, indicando o efeito estabilizador do sódio como cátion de intercalação.

Nas análises de DRX, não foram observadas a presença de picos característicos de difração dos óxidos metálicos suportados (Fe, V e Mo), podendo ser atribuído à presença de pequenos cristais finamente distribuídos sobre a superfície do suporte. Entretanto os resultados de RTP-H₂ permitiram evidenciar a presença dos óxidos de ferro, molibdênio e vanádio no catalisador.

Os catalisadores de metais suportados nos titanatos lamelares com alto teor de sódio (A-TL) apresentaram desempenho catalítico na redução do NO a N₂ muito inferior do que os catalisadores suportados em TiO₂ comercial. Como possíveis causas para este comportamento, destacam-se a menor redutibilidade dos óxidos metálicos suportados do A-TL, como evidenciado no RTP-H₂, menores valores de área superficial específica dos catalisadores suportado em A-TL frente aos suportados em TiO₂ e o possível efeito do metal sódio presente na estrutura do

titanato lamelar. Os catalisadores que obtiveram melhores atividades catalíticas, em relação ao demais, foram aqueles contendo ferro em sua composição.

Para os catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{B-TL}$ e $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{B-TL}$ foi notado que, aqueles calcinados a 400°C apresentarem atividades catalíticas superiores do que os calcinados a 500°C . Tal resultado pode ser atribuído a perda da estrutura lamelar do suporte dos catalisadores calcinados a 500°C , assim como o menor grau de redutibilidade dos óxidos metálicos presentes na superfície do mesmo.

Em relação ao efeito de SO_2 e vapor de água na atividade dos catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{B-TL}$, verificou-se que, ambos sofrem perda nos valores de conversão na presença de SO_2 , atribuída a adsorção de SO_2 e formação de sulfatos na superfície do catalisador. Quando o SO_2 é retirado da alimentação do reator, a conversão do NO a N_2 volta a aumentar, indicando que o catalisador consegue se regenerar parcialmente. Para adição da água, também foi registrado queda na conversão para ambos catalisadores, entretanto, o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, na ausência desse composto, restabeleceu parcialmente sua atividade, ao contrário do $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{B-TL}$, no qual a conversão não se altera, indicando que a água provoca um efeito irreversível na atividade desse catalisador.

Sugestões Para Trabalhos Futuros

De acordo com os resultados experimentais obtidos, sugere-se:

- Realizar análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), com o intuito verificar a morfologia dos titanatos lamelares com alto e baixo teor de sódio;
- Realizar análises de RAMAN com o objetivo de avaliar a presença do metal sódio na atividade catalítica;
- Sintetizar novos catalisadores de titanatos lamelares com a adição dos metais ativos, vanádio e ferro, *in situ*, pelo método hidrotérmico;
- Caracterizar os catalisadores sintetizados *in situ*, avaliando suas propriedades físicas e químicas;
- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores sintetizados *in situ* na reação de redução do NO com NH₃.
- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores sintetizados *in situ* na reação de redução do NO com NH₃ na presença de H₂O e SO₂.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B. J., AYRES, D. C. *Chemical principles of environmental pollution*, Blackie Academic & Professional, London, 1994.

ANDERSSON, S., WADSLEY, A.D., The crystal structures of $K_2Ti_2O_5$. *Acta Crystallographica*, v.15, p.663-669, 1961^a.

ANDERSSON, S., WADSLEY, A.D., The crystal structures of $Na_2Ti_3O_7$. *Acta Crystallographica*, v.14, p.1245-1249, 1961^b.

ANDERSSON, S., WADSLEY, A.D., The structures of $Na_2Ti_6O_{13}$ and of $Rb_2Ti_6O_{13}$ and the alkali metal titanates. *Acta Crystallographica*, v.15, p.194-201, 1962^a.

APOSTOLESCU, N., GEIGER, B., HIZBULLAH K., JAN, M.T., KURETI, S., REICHERT, D., SCHOTT, F., WEISWEILER, W. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.62, p.104–114, 2006.

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

ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x . *Atmospheric Environment*, v.34, p.2063-2101, 2000.

BAIRD, C., *Environmental Chemistry*. W. H. Freeman and Company, New York, 1995.

BAVYKIN, D.V. LAPKIN, A.A., PLUCINSKI, P.K., FRIEDRICH, J.M., WALSH, F.C., TiO_2 nanotube-supported ruthenium(II) hydrated oxide: a highly active catalyst for selective oxidation of alcohols by oxygen. *Journal of Catalysis*, v.235, p.10-17, 2005.

BOSCH, H., JANSSEN, F. Formation and control of nitrogen oxides. *Catalysis Today*, v. 2, p.369, 1988.

BRANDHORST, M. ET AL. ZAJAC, J., JONES, D.J., ROZIÈRE, J., WOMES, M., JIMENEZ-LÓPEZ, A., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., Cobalt-, Copper- and Iron-Containing Monolithic Aluminosilicate-Supported Preparations for Selective Catalytic Reduction of NO with NH_3 at low Temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.55, p.267–276, 2005

BULUSHEV, D. A., RAINONE, F., KIWI-MINSKER, L., RENKEN, A., Influence of Potassium Doping on the Formation of Vanadia Species in V/Ti Oxide Catalysts, *Langmuir*, v. 17, p. 5276-5282, 2001

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

BUSCA, G., LARRUBIA, M.A., ARRIGHI, L., RAMIS., G., Catalytic abatement of NO_x : chemical and mechanistic aspects. *Catalysis Today*, v.107-108, p.139-148, 2005.

BUSCA, G., LIETTI, L., RAMIS, G., BERTI, F., Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.18, p.1-36, 1998.

CARP, O. HUISMAN, C.L., RELLER, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, v.32, p.33-177, 2004.

CASAGRANDE, L., LIETTI, L., NOVA, I., FORZATTI, P., BAIKER, A., SCR of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅–MoO₃ catalysts: reactivity and redox behavior, *Applied Catalysis B: Environmental*, v.22 p. 63–77, 1999.

CETESB, Relatório da qualidade do ar no estado de São Paulo 2009. São Paulo, 2010.

CHALOULAKOU, A., MAVROIDIS, I., GAVRIIL, I., Compliance with the annual NO₂ air quality standard in Athens. Required NO_x levels and expected health implications, *Atmospheric Environment*, v.42, p.454–65, 2008

CHARY, K.V.R., REDDY, K.R., KUMAR, C.P., Dispersion and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on titania. *Catalysis Communication*, v. 2, p. 277-284, 2001.

CHEN, J.P., YANG, R. T. Mechanism of poisoning of the V₂O₅/TiO₂ catalyst for the reduction of NO by NH₃. *Journal of Catalysis*, v.125, p.411-420, 1990.

CHEN, L. JUNHUA, L., GE, M., The poisoning effect of alkali metals doping over nano V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst on selective catalytic reduction of NO_x by NH₃. *Chemical Engineering Journal*, v.170, p.531-537, 2010.

CHEN, L., LI, J., GE, M., ZHU, R., Enhanced activity of tungsten modified CeO₂/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia. *Catalysis Today*, v.153, p.77-83, 2010.

CHEN, Q., ZHOU, W., DU, G., PENG, L-M., Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment. *Advanced Materials*, v.14, n.17, p.1208-1211, 2002.

CHEN, Y-F. LEE, C-Y., YENG, M-Y., CHIU, H-T., Preparing titanium oxide with various morphologies. *Materials Chemistry and Physics*, v.81, p.39-44, 2003.

CHEUNG, T., BHARGAVA, S.K., HOBDA, M., FOGER, K., Adsorption of NO on Cu Exchanged Zeolites, an FTIR Study: Effects of Cu Levels, NO Pressure, and Catalyst Pretreatment. *Journal of Catalysis*, v.158, p.301–310, 1996.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, resolução CONAMA 03/90, Brasília, 1990.

CÓNSUL, J.M.D., THIELE, D., VESES, R.C., BAIBICH, M., DALLAGO, R.M., Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio, *Química Nova*, v. 27, p.432-440, 2004.

COOPER, C.D., ALLEY, F.C., Air pollution control: a design approach. 3 ed. Waveland, Long Grove, 2002.

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

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

DIEBOLD, U., The surface of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, v.48, p.53-229, 2003

FEIST, T.P., DAVIES, P.K., The soft chemical synthesis of TiO₂ (B) from layered titanates. *Journal of Solid State Chemistry*, v.101, p.275-295, 1992.

FERREIRA, O.P., SOUZA FILHO, A.G., MENDES FILHO, J., ALVES, O.L., Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion Exchange chemical reactions thermal decomposition processes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.17, p.393-402, 2006.

FORZATLI, P. Environmental catalysis for stationary applications *Catalysis Today*, v.62, p.51–65. 2000.

FORZATLI, P. Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis. *Applied Catalysis A: General*, v.222, p.221–236, 2001.

GAO, L-D., YUAN, L., WANG, J-X., CHEN, J.F., Preparation and characterization of titania nanotubes with mesostructures wall. *Material Letters*, v.60, p.3882-3886, 2006.

GAO, X., JIANG, Y., ZHONG, Y., LUO, Z., CEN, K., The activity and characterization of CeO₂-TiO₂ catalyst prepared by the sol-gel method for selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Journal of Hazardous Materials*, v.174, p.734-739, 2010.

GIAKOUMELOU, I., FOUNTZOULA, C., KORDULIS, C., BOGHOSIAN, S., Molecular structure and catalytic activity of V₂O₅/TiO₂ catalysts For the SCR of NO

by NH₃: In situ Raman spectra in the presence of O₂, NH₃, NO, H₂, H₂O, and SO₂. *Journal of Catalysis*, v. 239, p. 1–12, 2006

GOMEZ-GARCIA, M.A., PITCHON, V., KIENNEMANN, A., Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials, *Environment Internacional*. v.31 p.445, 2005

GRANGER, P. DHAINAUT, F., PIETRZIK, S., MALFOY, P., MAMEDE, A.S., LECLERCQ, L., LECLERCQ, G., An overview: Comparative kinetic behaviour of Pt, Rh and Pd in the NO + CO and NO + H₂ reactions. *Topic in Catalysis*, v.39, p.65–76, 2006.

GREGG, S.J. & SING, K.S.W. Adsorption, Surface Area, and Porosity. 2^a ed.; *Academic Press*: London, 1982.

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

HARRISON, R. M.; *Pollution: Causes, effects, and control*, 2th ed., The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1995.

HOYER, P., Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array. *Langmuir*, v.12, n.6, p.1411-1413, 1996.

IDAKIEV, V., YUAN, Z-Y., TABAKOVA, T., SU, B-L., Titanium oxide nanotubes as supports of nano-sized gold catalysts for low temperature water-gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General*, v.281, p.149, 2005.

IMAI, H., MATSUTA, M., SHIMIZU, K., HIRASHIMA, H., NEGISHI, N., Morphology transcription with TiO₂ using chemical solution. *Solid State Ionics*, v.151, p.183-187, 2002.

IMAI, H., TAKEI, Y., SHIMIZU, K., HIRASHIMA, H., Direct preparation of anatase TiO₂ nanotubes um porous alumina membranes. *Journal of Materials Chemistry*, v.9, p.2971-2972, 1999.

INDOVINA, V., CAMPA, M.C., PIETROGIACOMI, D., Sulphated-ZrO₂ prepared by impregnation with ammonium, sodium, or copper sulphate: catalytic activity for NO abatement with propene in the presence of oxygen *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.130, p. 1439-1444, 2000.

IWAMOTO, M., HAMADA H. Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes. *Catalysis Today*, v.10, p.57–61, 1991.

IZAWA, H., KIKKAWA, S., KOTZUMI, M., Ion Exchange and deydration of layred titanates: Na₂Ti₃O₇ and K₂Ti₄O₉. *Journal of Physical Chemistry B*, v.86, p.5023-5026, 1982.

Joint Committee on Powder Diffraction Standards-72-0148

Joint Committee on Powder Diffraction Standards 73-1398

Joint Committee on Powder Diffraction Standards 84-1282

Joint Committee on Powder Diffraction Standards 78-2485

KAMATA, H., TAKAHASHI, K., ODENBRAND, C.U.I., The role of K_2O in the selective reduction of NO with NH_3 over $V_2O_5(WO_3)/TiO_2$ commercial selective reduction catalyst. *Journal of Molecular A: Chemical*, v.139, p.189-198, 1999.

KASUGA, T., HIRAMATSU, M., HOSON, A., SEKINO, T., NIIHARA, K., Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, v.14, p.3160-3163, 1998.

KASUGA, T., HIRAMATSU, M., HOSON, A., SEKINO, T., NIIHARA, K., Titania Nanotubes prepared by chemical processing. *Advanced Materials*, v.11, n.15, p.1307-1311, 1999.

KIKUCHI, E., ORGURA, M., GOTO, Y., TERASAKI, I., Selective reduction of nitric oxide with methane on gallium and indium containing H-ZSM-5 catalysts: formation of active sites by solid-state ion exchange *Journal of Catalysis*, v.161, p.465 – 70, 1996.

KIM, Y.J., KWON, Y.J., NAM, I-S., CHOUNG, J.W., KIL, J.K., KIM, H-J., CHA, M-S., YEO, G-K., High deNO_x performance of Mn/TiO₂ catalyst by NH₃. *Catalysis Today*, v.151, p.244-250, 2010.

KOMANDUR, V. R. C., KISHAN, G., BHASKAR, T., SIVARAJ, C., Structure and Reactivity of Vanadium Oxide Catalysts Supported on Anatase TiO₂. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, p. 6792- 6798, 1998

KUKOVECZ, K., HODOS, M., HORVÁTH, E., RADNÓCZI, G., KÓNYA, Z., KIRICSI, I., Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes. *Journal of Physical Chemistry*, v.109, p.17781-17783, 2005.

KUNG, M. C., KUNG, H.H, . IR studies of NH₃, pyridine, CO, and NO adsorbed on transition metal oxides. *Catalysis Review*, v.27, p.425-460, 1985.

KUSTOV, A.L., RASMUSSEN, S.B., FEHRMANN, R., SIMONSEN, P., et al. Activity and deactivation of sulphated TiO₂- and ZrO₂-based V, Cu, and Fe oxide catalysts for NO abatement in alkali containing flue gases. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.76 p.9-14, 2007

LAN, Y., GAO, X., ZHU, H., ZHENG, Z., YAN, T., WU, F., RINGER, S.P., SONG, D., Titanate nanotubes and nanorods prepared from rutile powder. *Advanced Functional Materials*, v.15, p.1310-1318, 2005.

LEE, C.-K., WNAG, C.C., LYU, M.D., JUANG, L.C., LIU, S.S., HUNG, S.H., Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanatos. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 316, p. 562–569, 2007

LI, Y., ARMOR J. N. Selective catalytic reduction of NO_x with methane over metal exchange zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.2, p.239– 56, 1993b.

LI, Y., ARMOR, J. N. Simultaneous, catalytic removal of nitric oxide and nitrous oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.3, p.55– 60, 1993a.

LIETLI, L., FORZATTI, P., RAMIS, G., BUSCA, G, BREGANI, F., Potassium doped of vanadia/titania de-NO_x catalysts: Surface characterization and reactivity study. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.3, p.13-35, 1993.

LIMA, R.K.C., Perovskitas contendo lantânio, ferro e cobalto – melhoramento de propriedades texturais via síntese por nanomoldagem e avaliação como catalisadores na redução de NO com CO, Tese de Doutorado, UfSCar, 2008.

LIU, J., FU, Y., SUN, Q., SHEN, J., TiO₂ nanotubes supported V₂O₅ for the selective oxidation of methanol to dimethoxymethane. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 116, p. 614–621, 2008.

LONG, R.Q., YANG, R.T. Catalytic performance of Fe-ZSM-5 Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia. *Journal of Catalysis*, v.188, p.332–339, 1999

MA, Y., LI, Y., XIAO, X., ZHOU, X., LI, X., Sonication-hydrothermal combination technique for the synthesis of titanate nanotubes from commercially available precursors. *Materials Reserch Bulletin*, v.41, p.237, 2006.

MALLESWARA RAO, T.V., VICO-RUIZ, E., BAÑARES, M.A., DEO, G., Obtaining the best composition of supported V₂O₅–MoO₃/TiO₂ catalyst for propane ODH reaction. *Journal of Catalysis*, v.258, p.324-333, 2008

MARCHAND, R., BROHAN, L., TOURNOUX, M., TiO₂(B): a new form of titanium dioxide and potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇. *Materials Research Bulletin*, v.15, p.1129-1133, 1980.

MARTENS, J. A., CAUVEL, A., FRANCIS, A., HERMANS, C., JAYAT, F., REMY, M., KEUNG, M., LIEVENS, J., JACOBS, P.A., NO_x abatement in exhaust from lean-burn combustion engines by reduction of NO₂ over silver-containing zeolite catalysts. *Angewandte Chemie*, v.37, p.1901 – 1903, 1998.

MENZEL, R., PEIRÓ, A.M., DURRANT, J.R., SHAFFER, M.S.P., Impacto of hydrothermal processing conditions on high aspect ratio titanate nanostructures. *Chemistry of Materials*, v.18, p.6059-6068, 2006.

MONKS, P. S. Atmospheric composition change – global and regional air quality *Atmospheric Environment*, v.43, p.5268–5350, 2009.

MORGADO Jr., E. Estudo de titanatos nanoestruturados obtidos por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino. Tese de Doutorado, UFRN, 2007.

MORGADO Jr., E., ABREU, M.A.S., PRAVIA, O.R.C., MARINKOVIC, B.A., JARDIM, P.M., RIZZO, F.C., ARAÚJO, A.S., A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. *Solid State Sciences*, v. 8, p. 888–900, 2006.

MORGADO Jr., E. ABREU, M.A.S., MOURE, G.T., MARINKOVIC, B.A., JARDIM, P.M., ARAUJO, A.S., Characterization of nanostructures titanates obtained by alkali treatment of TiO₂-anatases with distinct crystal sizes. *Chemistry of Materials*, v.19, p.665-676, 2007.

MORGADO Jr., E. ABREU, M.A.S., MARINKOVIC, B.A., JARDIM, P.M., ROCHA, M.G.C., BARGIELA, P., , Studies on Fe-modified nanostructured trititanates. *Materials Chemistry and Physics*. v. 126, p. 118–127, 2011

MOULIJN, J., Catalysis and Automotive Pollution Control II. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.71, Elsevier, Amsterdam, 1991.

NAKAHIRA, A., KATO, W., TAMAI, M., ISSHIKI, T., NISHIO, K., ARITANI, H., Synthesis of nanotube from a layered H₂Ti₄O₉.H₂O in a hydrothermal treatment using various titânia sources. *Journal of Materials Science*, v.39, p.4239, 2004.

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

NORMANN, F., ANDERSSON, K., LECKNER, B., JOHNSON, F., High-temperature reduction of nitrogen oxides in oxy-fuel combustion. *Fuel*, v.87, p.3579, 2008.

PAPP, S., KÖRÖSI, L., MEYNE, V., COOL, P., VANSANT, E.F., DÉKÁNY, I., The influence of temperature on the structural behaviour of sodium tri- and hexatitanates and their protonated forms. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, p.1614–1619, 2005

PARVULESCU, V.I., GRANGE, P., DELMON, B., Catalytic removal of NO, *Catalysis Today*, v.46, p.233, 1998.

PEÑA, D.A., UPHADE, B.S., SMIRNIOTIS, P.G., TiO₂-supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ I.

Evaluation and characterization of first row transition metals. *Journal of Catalysis*, v.221, p.421-431, 2004.

PUTLURU, S.S.R., MOSSIN, S., RIISAGER, A., FEHRMANN, R., Heteropoly acid promoted Cu and Fe catalysts for the selective catalytic reduction of NO with ammonia, *Catalysis Today*, v.176, p.292-297, 2011

RAHKAMAA-TOLONEN, K. et al. The Effect of NO₂ on the Activity of Fresh and Aged Zeolite Catalysts in the NH₃-SCR Reaction. *Catalysis Today*, v.100, p.217–222. 2005

RAVEAU, B., structural relationships in lamellar oxides built up from edge-sharing octhedra. *Reviews in Inorganic Chemistry*, v.9, p.38-64, 1987

REEVE, R. N. *Environmental analysis*, John Wiley & Sons, Chichester, 1999.

REMSKAR, M., Inorganic Nanotubes. *Advanced Materials*, v.16, n.17, p.1497-1503, 2004.

ROY, S., HEGDE, M.S., MADRAS, G., Catalysis for NO_x abatement, *Applied Energy*, v.86, p.2283–2297, 2009.

SAZAKI, T. KOMATZU, Y., FUJIKI, Y., Protonated pentatitanate: preparation, characterization and cation intercalation. *Chemistry of Materials*, v.4, p.894-899, 1992.

SHIKADA, T., FUJIMOTO, K., KUNUGI, T., TOMINAGA, H., KANEKO, S., KUBO, Y., Reduction of nitric oxide with ammonia on vanadium oxide catalysts supported on homogeneously precipitated silica-titania, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 20, p.91, 1981.

SIERRA-PEREIRA, C.A. In: Anais do 15º Congresso Brasileiro de Catálise-5º Congresso de Catálise do MERCOSUL, Armação de Búzios, - RJ, 13 a 17 de setembro - 2009.

SI-HAMED, H., CALATAYUD, M., MINOT, C., LOZANO DIZ, E., LEWANDOWSKA, A.E., BAÑARES, M.A., Combining theoretical with experimental in situ studies on the effect of potassium on the structure and reactivity of titania-supported vanadium oxide catalyst. *Catalysis Today*, v.126, p.96-102, 2007.

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

SPOJAKINA, A. KRALEVA, E., JIRATOVA, K., PETROV, L., TiO₂-supported iron-molybdenum hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 288, p. 10–17, 2005.

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.

STOCKWELL, D. M., KELKAR, C. P. Reduction of NO_x emissions from FCCU regenerators with additives *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v.149, p.177-188, 2004.

SUETAKE, J., NOSAKA, A.Y., HODOUCHI, K., MATSUBARA, H., NOSAKA, Y., Characteristics of Titanate Nanotube and the States of the Confined Sodium Ions. *Journal of Physical Chemistry C*, v.112, p.18474-18482, 2008

SUN, X., LI, Y. Synthesis and Characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. *Chemistry: A European Journal*, v.9, n.10, p.2229-2238, 2003.

TANG, F., XU, B., SHI, H., QIU, J., FAN, Y., The poisoning effect of Na⁺ and Ca⁺ ions doped on the V₂O₅/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.94, p.71-76, 2010.

THORNE, A., KRUTH, A., TUNSTALL, D., IRVINE, J.T.S., ZHOU, W., Formation, structure and stability of titanate nanotubes and their proton conductivity. *Journal of Physical Chemistry B*, v.109, p.5439-5444, 2005.

TSAI, C.-C., TENG, H. Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment. *Chemistry of Materials*, v.16, p.4352-4358, 2004.

TSAI, C.-C., TENG, H., Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment. *Chemistry of Materials*, v.16, p. 4352-4358, 2004.

UCHIDA, S., CHIBA, R., TOMIHA, M., MASAKI, N., SHIRAI, M., Application of titania nanotubes to a dye-sensitized solar cell. *Electrochemistry*, v.70, p.418-420, 2002.

WHO, 2002. The world health report 2002 - Reducing Risks, Promoting Healthy Life.

WHO, 2005. Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide. World Health Organization, Geneva, Switzerland.

WU, D., LIU, J., ZHAO, X., LI, A., CHEN, Y., MING, N., Sequence of events from the formation of titanate nanotubes, nanofibers, nanowires and nanobelts. *Chemistry of Materials*, v.18, p.547-553, 2006.

WU, Y., ZHAO, Z., LIU, Y., YANG, X., The role of redox property of La_{2-x}(Sr,Th)_xCuO_{4±λ} playing in the reaction of NO decomposition and NO reduction by CO. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.155, p.89-100, 2000.

WU, Z., JIANG, B., LIU, Y., Effect of transition metal addition on the catalyst of manganese/titania for low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.79, p.347-355, 2008.

XU, W., YU, Y., ZHANG, C., HE, H., Selective catalytic reduction of NO by NH₃ over a Ce/TiO₂ catalyst. *Catalysis Communication*, v.9 p.1453, 2008.

YOSHIDA, R., SUZUKI, Y., YOSHIKAWA, S., Effects of synthetic conditions and heat-treatment on the structure of partially ion-exchanged titanate nanotubes. *Material Chemistry and Physics*, v. 91, p. 409-416, 2005.

YU, J., YU, H., CHENG, B., TRAPALIS, C., Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 249, p. 135-142, 2006.

YUAN, Z-Y., SU, B-L., Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids and Surface A*, v.241, p.173-183, 2004.

ZHANG, S., CHEN, Q., PENG, L.M., Structure and Formation of H₂Ti₃O₇ nanotubes in an alkali environment. *Physical Review*, v.B71, 014104, 2005.

ZHU, B., GUO, Q., HUANG, X., WANG, S., ZHANG, S., WU, S., HUANG, W., Characterization and catalytic performance of TiO₂ nanotubes-supported gold and copper particles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.249, p.211-217, 2006.

ZHU, B., ZHANG, X., WANG, S., ZHANG, S., WU, S., HUANG, W., Synthesis and catalytic performance of TiO₂ nanotubes-supported copper oxide for low-temperature CO oxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.102, p.333-336, 2007.