

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

**Catalisadores de Fe_2O_3 , NiO e Fe_2O_3 - NiO Suportados *in situ* em $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ e
 $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$ – Avaliação na Redução de NO com CO**

BRUNA GONÇALVES DE SOUZA

São Carlos/SP

2014

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

Catalisadores de Fe_2O_3 , NiO e Fe_2O_3 - NiO Suportados *in situ* em $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$ – Avaliação na Redução de NO com CO

BRUNA GONÇALVES DE SOUZA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

São Carlos/SP

2014

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar

S729cf Souza, Bruna Gonçalves de.
Catalisadores de Fe_2O_3 , NiO e Fe_2O_3 - NiO suportados *in situ* em $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$ – avaliação na redução de NO com CO / Bruna Gonçalves de Souza. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
88 f.

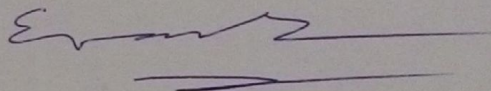
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Catálise. 2. Síntese. 3. Sol-Gel. 4. Redução de NO. I. Título.

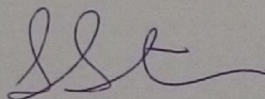
CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE
BRUNA GONÇALVES DE SOUZA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 28 DE MARÇO DE 2014.

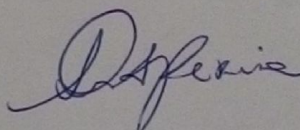
BANCA EXAMINADORA:



Ernesto Antonio Urquieta-González
Orientador, UFSCar



Iêda Maria Garcia dos Santos
UFPB



Cristiane Alves Sierra Pereira
UFSCar

Aos meus pais Rosilene e Vilson,

Ao meu irmão Lucas,

À toda minha família.

AGRADECIMENTOS

À Deus pelas maravilhas que realiza em minha vida todos os dias, por Seu infinito amor e amparo. À Virgem Maria pela constante intercessão, por me formar em Seu ventre e me acolher sob a proteção de Seu véu sagrado.

À minha família, pelo apoio e confiança que me acompanham em todos os momentos, e principalmente aos meus pais, Vilson e Rosilene, pela educação e princípios passados.

Aos amigos do MUR (Ministério Universidades Renovadas) e da equipe Consagra-te, por sonharem junto comigo a conclusão desse trabalho e por, principalmente, me ajudarem a manter o foco em Deus nos momentos de dificuldades. Em especial, agradeço à amiga Livia Massula, simplesmente pela sua presença nos momentos em que eu mais precisei de apoio.

Aos colegas de laboratório: Thiago Lima, Alano Neto, José Roberto, Kele Carvalho, William Nova, Marcos Martins, Genoveva Cahui, Nilson Neto e em especial, Cristiane Sierra, que sempre se mostrou disposta a me ajudar e acompanhou todo o andamento da pesquisa.

Aos professores e técnicos do DEQ pela disposição em me ajudar a encontrar caminhos e soluções alternativas, e pelo conhecimento transmitido. Agradeço especialmente à Prof. Dra. Nádia Machado, da Universidade Estadual de Maringá (UEM) pelo incentivo para que eu ingressasse em uma pós-graduação e pela confiança nos resultados da minha carreira.

Ao Prof. Dr. Ernesto Urquieta pela orientação e incentivo no decorrer desses anos e pela preocupação com o meu crescimento profissional.

Aos membros da banca examinadora Prof. Dr. Ary da Silva Maia– UFPB (qualificação), Profa. Dra. Iêda Maria G. dos Santos UFPB (defesa) e Dra. Cristiane Alves Sierra-Pereira – DEQ/UFSCar (qualificação e defesa) pela disposição em contribuir para o aperfeiçoamento do presente trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

*“Ninguém disse que seria fácil,
apenas que valeria a pena.”*

RESUMO

O crescente uso de combustíveis fósseis em motores de combustão e usinas de geração de energia vem causando um grande aumento na emissão de óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio (NO_x) e monóxido de carbono na atmosfera, o que gera sérios problemas ambientais. No abatimento de NO_x , em particular, utiliza-se processos catalíticos e uma alternativa promissora é a redução dos NO_x utilizando CO como agente redutor sobre catalisadores à base de óxidos de metais de transição suportados. Nessa direção, a pesquisa teve por objetivo preparar catalisadores à base de Fe_2O_3 , NiO ou Fe_2O_3 - NiO suportados em céria-zircônia (proporções molares entre Ce e Zr iguais a 1:1 e 1:4), incorporando o sal precursor do metal no sol do suporte (adição *in situ*). Dados de DRX e MET indicaram a formação de uma solução sólida CeO_2 - ZrO_2 com estrutura cúbica tipo fluorita, não se observando picos de difração de raios X intensos dos óxidos de Fe ou Ni, o que foi interpretado como uma consequência de uma adequada distribuição desses óxidos nos suportes. Os resultados do refinamento de Rietveld confirmaram os dados de DRX, indicando uma composição mássica baixa para os óxidos de Fe e/ou Ni. A adição de Fe_2O_3 e/ou NiO levou à uma diminuição do tamanho médio de cristalitos, causando um aumento na S_{BET} dos catalisadores em relação ao suporte puro. Medidas de fisissorção de N_2 mostraram que os catalisadores apresentaram mesoporosidade considerável, que foi atribuída à adição de Tween 80 durante a preparação sol-gel, além do mais, resultados de RTP- H_2 corroboraram que a redução de Fe_2O_3 ocorre em temperaturas menores quando na presença de NiO . Os catalisadores apresentaram comportamento satisfatório na redução de NO a N_2 com CO, indicando que o método sol-gel se mostrou adequado na sua preparação, sendo o sólido 0,90Fe - 1Ce:1Zr o que atingiu maiores valores de conversão de CO a CO_2 e de NO a N_2 em menores temperaturas. Em comparação aos catalisadores de NiO , os de Fe_2O_3 foram mais seletivos à formação de N_2 . Quando em contato com os interferentes O_2 e H_2O , a conversão NO a N_2 foi consideravelmente afetada e na presença de SO_2 , essa conversão não se alterou significativamente. Quando avaliados na presença simultânea de O_2 , SO_2 e H_2O , os catalisadores apresentaram quedas de conversão de NO a N_2 mais consideráveis.

Palavras-chave: sol-gel *in situ*, NiO , Fe_2O_3 , CeO_2 - ZrO_2 , redução de NO a N_2 , CO.

ABSTRACT

The increasing use of fossil fuels in combustion engines and power generation plants has caused a large increase in the emission of sulfur oxides, nitrogen oxides (NO_x) and carbon monoxide into the atmosphere which creates serious environmental problems. Catalytic processes are used in the abatement of NO_x and a promising alternative is the reduction of NO_x using CO as reducing agent on catalysts containing supported transition metal oxides. Taking this into account, the aim of this study was to prepare catalysts based on Fe_2O_3 , NiO or Fe_2O_3 -NiO supported on ceria-zirconia (molar ratios Ce:Zr equal to 1:1 and 1:4), incorporating the metal precursor salt in the sun of the support (*in situ* addition). The results of XRD data, Rietveld refinement and TEM indicated the formation of a solid solution CeO_2 - ZrO_2 with cubic structure fluorite type; furthermore, it was not observed diffraction peaks of intense X-ray of Fe or Ni oxide as a consequence of a proper distribution of these oxides in the supports. The addition of Fe_2O_3 and/or NiO led to a decrease of the average crystallite size, causing an increase in S_{BET} of the catalysts compared to the pure support. N_2 physisorption measurements showed that the catalysts showed significant mesoporosity, which was attributed to the addition of Tween 80 during the sol-gel preparation, moreover, RTP- H_2 results confirm that the Fe_2O_3 reduction occurs at lower temperatures in the presence NiO. In addition, the catalysts showed satisfactory performance in the reduction of NO to N_2 with CO, suggesting that the sol-gel method is adequate in their preparation. Furthermore, the catalyst 0,90Fe - 1Ce:1Zr reached the highest values of CO conversion to CO_2 and NO to N_2 at lower temperatures. The Fe_2O_3 catalysts were more selective to N_2 formation compared to those containing NiO. In conclusion, the conversion NO to N_2 was significantly affected when in contact with O_2 and H_2O interferences; however, this conversion did not change significantly in the presence of SO_2 . The catalysts showed a more significant reduction in conversion of NO to N_2 when evaluated in the simultaneous presence of O_2 , SO_2 and H_2O .

Keywords: sol-gel *in situ*, NiO, Fe_2O_3 , CeO_2 - ZrO_2 , reduction of NO to N_2 , CO.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 - Emissões relativas por tipo de fonte – RMSP.	21
Figura 4-1 - Fluxograma da síntese dos suportes e catalisadores.	41
Figura 4-2 - Representação da unidade de testes catalíticos.	45
Figura 5-1 - Difratoograma de raios X dos suportes 1Ce:1Zr e 1Ce:4Zr.	48
Figura 5-2 - (a) Difratoogramas de raios X dos catalisadores de NiO suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr; (b) Ampliação para evidenciar os picos referentes ao NiO.	49
Figura 5-3 - Difratoogramas de raios X dos catalisadores de Fe ₂ O ₃ suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr.	50
Figura 5-4 - (a) Difratoogramas de raios X dos catalisadores bimetálicos suportados sobre 1Ce:1Zr; (b) Ampliação para evidenciar os picos referentes ao NiO.	51
Figura 5-5 - (a) Difratoogramas de raios X dos catalisadores bimetálicos suportados sobre 1Ce:4Zr; (b) Ampliação para evidenciar os picos referentes ao NiO.	52
Figura 5-6 - Refinamento de Rietveld para: (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.	Error!
Bookmark not defined.	
Figura 5-7 - Refinamento de Rietveld para: (a) 0,30Fe _{0,60} Ni - 1Ce:1Zr; (b) 0,45Fe _{0,45} Ni - 1Ce:1Zr; (c) 0,60Fe _{0,30} Ni - 1Ce:1Zr; (d) 0,45Fe _{0,45} Ni - 1Ce:4Zr.	Error! Bookmark not defined.
Figura 5-8 - Padrão de difração de elétrons: (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.	56
Figura 5-9 - Fisissorção de N ₂ dos suportes: (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.	57
Figura 5-10 - Fisissorção de N ₂ dos catalisadores de NiO suportados em: (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.	58
Figura 5-11 - Fisissorção de N ₂ dos catalisadores de Fe ₂ O ₃ suportados em: (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.	58
Figura 5-12 - Fisissorção de N ₂ dos catalisadores bimetálicos suportados em 1Ce:1Zr.	59
Figura 5-13 - Fisissorção de N ₂ dos catalisadores bimetálicos suportados em 1Ce:4Zr.	60
Figura 5-14 - Perfis de RTP-H ₂ dos suportes 1Ce:1Zr e 1Ce:4Zr.	62
Figura 5-15 - Perfis de RTP-H ₂ dos catalisadores de NiO suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr.	64
Figura 5-16 - Perfis de RTP-H ₂ dos catalisadores de Fe ₂ O ₃ suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr.	65

Figura 5-17 - Perfis de RTP-H ₂ dos catalisadores bimetálicos suportados em 1Ce:1Zr.	66
Figura 5-18 - Perfis de RTP-H ₂ dos catalisadores bimetálicos suportados em 1Ce:4Zr.	67
Figura 5-19 - Conversão de NO a N ₂ e de CO a CO ₂ sobre os suportes (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.	68
Figura 5-20 - Conversão de NO a N ₂ e de CO a CO ₂ sobre CeO ₂	69
Figura 5-21 - Conversão de NO a N ₂ e de CO a CO ₂ sobre os catalisadores de NiO suportados em (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.	70
Figura 5-22 - Conversão de NO a N ₂ e de CO a CO ₂ sobre os catalisadores de Fe ₂ O ₃ suportados em (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.	71
Figura 5-23 - Conversão de NO a N ₂ e de CO a CO ₂ sobre: (a) catalisadores de Fe ₂ O ₃ suportados em CeO ₂ ; (b) Fe ₂ O ₃ mássico.	72
Figura 5-24 - Conversão de NO a N ₂ e de CO a CO ₂ para os catalisadores bimetálicos suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr.	74
Figura 5-25 - Conversão de NO a N ₂ e CO a CO ₂ na presença de O ₂ , SO ₂ e vapor de água para os catalisadores de NiO suportados a 500 °C em (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.	76
Figura 5-26 - Conversão de NO a N ₂ e CO a CO ₂ na presença de O ₂ , SO ₂ e vapor de água para os catalisadores de Fe ₂ O ₃ suportados a 500 °C em (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.	77
Figura 5-27 - Conversão de NO a N ₂ e CO a CO ₂ na presença de O ₂ , SO ₂ e vapor de água para os catalisadores de NiO e Fe ₂ O ₃ suportados a 500 °C em (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.	79

LISTA DE QUADROS

Quadro 2-1 Limites máximos de emissão de poluentes para veículos leves de passageiros.....	19
Quadro 2-2 Estimativa de emissão das fontes de poluição do ar na RMSP.....	20

LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1 - Suportes e catalisadores estudados.....	42
Tabela 5-1 - Resultados de análise química por FRX para os suportes e catalisadores.	47
Tabela 5-2 - Tamanho médio dos cristalitos do suporte nos catalisadores suportados em 1Ce:1Zr.	51
Tabela 5-3 - Tamanho médio dos cristalitos do suporte nos catalisadores suportados em 1Ce:4Zr.	53
Tabela 5-4 - Composição mássica das fases nos suportes determinada por refinamento de Rietveld.	Error! Bookmark not defined.
Tabela 5-5 - Composição mássica das fases nos catalisadores determinada por refinamento de Rietveld.	Error! Bookmark not defined.
Tabela 5-6 - Valores de S_{BET} , D_p e V_p do suporte 1Ce:1Zr e catalisadores suportados em 1Ce:1Zr.	61
Tabela 5-7 - Valores de S_{BET} , D_p e V_p do suporte 1Ce:4Zr e catalisadores suportados e 1Ce:4Zr.	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACAC	Acetilacetona
Al ₂ O ₃	Alumina
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CHO	Aldeídos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTAB	Brometo de Cetiltrimetilamônio
CeO ₂	Céria
CIF	Crystallographic Information File
CO	Monóxido do carbono
COD	Crystallographic Open Database
Co ₃ O ₄	Óxido de cobalto
CuO	Óxido de cobre
D _p	Diâmetro dos poros
DRX	Difratometria de raios X
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro
FRX	Fluorescência de raios X
GHSV	<i>Gross Hourly Space Velocity</i>
GNV	Gás natural veicular
GSAS	General Structure Analysis System
H ₂	Hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HC	Hidrocarbonetos
HCl	Ácido clorídrico
HF	Ácido fluorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais e Renováveis
ICSD	Inorganic Crystallographic Structure Database
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada

KOH	Hidróxido de potássio
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MP	Material Particulado
N ₂	Nitrogênio
NH ₃	Amônia
NiO	Óxido de níquel
NO	Óxido nítrico
NO _x	Óxidos de nitrogênio
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
N ₂ O	Óxido nitroso
N ₂ O ₃	Trióxido de dinitrogênio
N ₂ O ₄	Tetróxido de dinitrogênio
N ₂ O ₅	Pentóxido de nitrogênio
O ₂	Oxigênio
PROCONVE	Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos
PROMOT	Programa de Controle de Poluição do Ar por Motocicletas
RCS	Redução catalítica seletiva
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
RTP-H ₂	Redução com hidrogênio à temperatura programada
S _{BET}	Área superficial específica calculada pelo método de BET
SO _x	Óxidos de enxofre
SO ₂	Dióxido de enxofre
TCD	Detector de condutividade térmica
TiO ₂	Titânia
TPZ	Tetrapropóxido de zircônio
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
USY	Zeólita Y ultra estabilizada
V _p	Volume dos poros
ZrO ₂	Zircônia
ZSM-5	<i>Zeolite Socony Mobil n°5</i>

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	14
1 INTRODUÇÃO.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Poluição atmosférica.....	18
2.2 Contaminação do ar por óxidos de nitrogênio.....	21
2.2.1 <i>Abatimento dos óxidos de nitrogênio</i>	23
2.2.1.1 Decomposição direta de NO.....	23
2.2.1.2 Redução catalítica seletiva de NO com NH ₃	24
2.2.1.3 Redução catalítica seletiva de NO com hidrocarbonetos.....	25
2.2.1.4 Redução catalítica não-seletiva de NO com H ₂	25
2.2.1.5 Redução catalítica de NO com CO.....	25
2.3 Mecanismo da reação de NO com CO.....	26
2.4 Catalisadores para a redução catalítica do NO com CO.....	28
2.4.1 <i>Óxido de Ferro</i>	29
2.4.2 <i>Óxido de Níquel</i>	29
2.4.3 <i>Aplicações da céria como suporte catalítico</i>	30
2.4.4 <i>Aplicações da zircônia como suporte catalítico</i>	31
2.4.5 <i>Aplicações da céria-zircônia como suporte catalítico</i>	32
2.5 Redução catalítica de NO com CO na presença de interferentes.....	34
2.6 O método sol-gel <i>in situ</i> para a preparação de suportes e catalisadores.....	35
2.7 Síntese de materiais mesoporosos preparados pelo método sol-gel.....	37
3 ESTADO DA ARTE E OBJETIVOS.....	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1 Reagentes utilizados na síntese dos suportes e catalisadores.....	40
4.2 Preparação dos suportes.....	40
4.3 Preparação dos catalisadores.....	41

4.4	Caracterização de suportes e catalisadores	42
4.4.1	<i>Fluorescência de raios X (FRX)</i>	42
4.4.2	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	42
4.4.3	<i>Refinamento de Rietveld</i>	43
4.4.4	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	43
4.4.5	<i>Fisissorção de nitrogênio</i>	43
4.4.6	<i>Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂)</i>	44
4.5	Avaliação da atividade e seletividade dos catalisadores.....	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	Caracterização de suportes e catalisadores	47
5.1.1	<i>Fluorescência de raios X (FRX)</i>	47
5.1.2	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	48
5.1.3	<i>Refinamento de Rietveld</i>	53
5.1.4	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	55
5.1.5	<i>Fisissorção de nitrogênio</i>	56
5.1.6	<i>Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂)</i>	62
5.2	Avaliação do desempenho catalítico	67
5.2.1	<i>Reação de NO com CO</i>	67
5.2.2	<i>Avaliação catalítica na presença de interferentes</i>	75
6	CONCLUSÕES	80
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as questões ambientais vêm recebendo atenção especial, o que acarretou no estabelecimento de diversas leis ambientais com o objetivo de reduzir a quantidade de poluentes lançados ao ar. Dentre as fontes de emissão, o uso crescente de combustíveis fósseis em motores de combustão e usinas de geração de energia contribuiu consideravelmente para o agravamento da poluição atmosférica.

A preocupação com o abatimento dos óxidos de nitrogênio justifica-se pelos problemas ambientais que estes acarretam, além de causar severos danos à saúde humana (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009). O termo NO_x relaciona-se principalmente aos óxidos nítrico (NO), nitroso (N_2O) e dióxido de nitrogênio (NO_2).

Dentre as alternativas para o abatimento de NO_x , os processos catalíticos se destacam por envolver custos menores e o uso de catalisadores cada vez mais eficientes. Esses processos permitem reduzir NO a N_2 na ausência ou presença de um agente redutor, tais como amônia (NH_3), hidrocarbonetos (HC), hidrogênio (H_2) ou monóxido de carbono (CO) (SREEKANTH; SMIRNIOTIS, 2008).

O uso do monóxido de carbono como agente redutor é promissor, pois com a redução de NO haverá o abatimento de dois poluentes simultaneamente. Como é conhecido, o CO também causa severos danos à saúde humana e é emitido em concentrações consideráveis em motores de combustão e processos de queima de combustíveis fósseis em geral (SKALSKA; MILLER; LEDAKOWICZ, 2010).

Os catalisadores mais utilizados para a reação de redução de NO com CO são metais nobres ou óxidos de metais de transição suportados em sílica, alumina, titânia, zircônia ou céria. Óxidos mistos do tipo perovskitas também têm demonstrado potencial como catalisadores para essa reação, sendo reportados como substituintes promissores dos metais nobres (LIMA et al., 2009). Os suportes são geralmente de origem comercial e, na maior parte das vezes, preparados pelo método de precipitação, sendo que a introdução da fase ativa no suporte é normalmente realizada via impregnação.

A dispersão otimizada das espécies ativas, bem como a natureza do suporte tem um papel fundamental no aumento da atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores (SANTOS et al., 2010; WARD; HO, 1995). Para que um catalisador seja eficiente na redução de NO com CO é necessário que este

promova principalmente a adsorção dissociativa de NO e que possua características de oxirredução ao longo da reação (LONDON; BELL, 1973).

O método sol-gel tem atraído considerável atenção para a preparação de catalisadores à base de óxidos metálicos, pois permite que os constituintes sejam misturados de maneira a gerar uma distribuição uniforme das fases ativas sobre o suporte (DE LA ROSA et al., 2008).

Dentre as linhas de pesquisa do grupo ao qual o presente trabalho pertence, a redução de NO com CO tem sido estudada, sendo avaliado o desempenho de diferentes catalisadores como óxidos de metais de transição suportados em zeólitas (SILVA, 2008; SOARES, 2012), assim como suportados sobre outros óxidos (SIERRA-PEREIRA, 2012). A partir dos diferentes estudos, verificou-se a necessidade de se averiguar o comportamento de catalisadores suportados em óxidos mistos, a fim de avaliar a influência da composição do suporte. Foi sugerido também o desenvolvimento de catalisadores em que a fase ativa fosse composta de uma mistura de óxidos (SIERRA-PEREIRA, 2013). Em relação à forma de preparação, o método sol-gel *in situ* tem levantado interesse em estudos desenvolvidos na UFSCar, os quais em decorrência de suas melhorias sobre propriedades texturais e de oxirredução dos sólidos, levam à formação de catalisadores com melhor dispersão das fases ativas e conseqüentemente, com uma maior atividade catalítica.

No contexto apresentado, o estudo atual teve por objetivo preparar catalisadores à base de Fe_2O_3 , NiO ou Fe_2O_3 -NiO suportados em CeO_2 - ZrO_2 , com proporções molares CeO_2 : ZrO_2 iguais a 1:1 e 1:4 com a adição do precursor da fase ativa durante a preparação do suporte via processo sol-gel (adição *in situ*). A atividade dos catalisadores foi avaliada na reação de redução de NO a N_2 , utilizando CO como agente redutor. Posteriormente foi avaliado o efeito da adição de O_2 , SO_2 e/ou vapor de água, substâncias que interferem na atividade dos catalisadores para essa reação. Os catalisadores e suportes foram caracterizados por fluorescência de raios X, difratometria de raios X, refinamento por Rietveld, fisissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de transmissão e redução com hidrogênio à temperatura programada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poluição atmosférica

O ar torna-se poluído quando se verifica que a concentração de determinadas substâncias está acima dos níveis estabelecidos por legislações ambientais, tornando-o nocivo aos seres humanos, animais ou vegetais. Esse quadro é comum principalmente em grandes centros urbanos e regiões industrializadas (SEINFELD; PANDIS, 2006). A qualidade do ar é diretamente influenciada pela distribuição e intensidade das emissões de poluentes atmosféricos de origem veicular e industrial. As emissões veiculares desempenham um papel de destaque no aumento dos níveis de poluição do ar dos grandes centros urbanos, ao passo que as emissões industriais afetam significativamente a qualidade do ar em regiões mais específicas (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2014).

Os poluentes são classificados como primários e secundários. Os poluentes primários são os emitidos diretamente de sua fonte de poluição, enquanto os secundários são aqueles que resultam de reações químicas entre os poluentes primários e outros componentes atmosféricos (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Os poluentes atmosféricos podem ter origem a partir de fontes naturais ou antropogênicas, sendo esta última a mais comum. A queima de combustíveis fósseis usados em usinas de geração de energia, veículos e outros processos de combustão representam a principal fonte de poluição causada pelo homem (BRAGA et al., 2005).

As fontes de poluição são classificadas como fontes estacionárias e fontes móveis, de acordo com a forma de emissão ao meio ambiente (BRAGA et al., 2005). Como exemplo de fonte estacionária há o processo de incineração de resíduos orgânicos; veículos, motocicletas e locomotivas são considerados como fontes móveis (MARQUES; RAMOS, 2005).

O crescimento do número de veículos automotores vem contribuindo para a degradação ambiental, o que deve ser controlado por meio da adoção de medidas de controle da poluição veicular, direta ou indiretamente. Com o objetivo de reduzir e controlar a contaminação atmosférica por fontes móveis, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA criou os Programas de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores: PROCONVE (automóveis) e PROMOT (motocicletas) fixando prazos, limites máximos de emissão e estabelecendo

exigências tecnológicas para veículos automotores, nacionais e importados. No Quadro 2-1 são encontrados alguns limites máximos de emissão de poluentes para veículos automotores para a categoria de veículos leves de passageiros (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS E RENOVÁVEIS, 2014).

Quadro 2-1 - Limites máximos de emissão de poluentes para veículos leves de passageiros.

Poluentes	Limites	
	Desde 01/01/2009	A partir de 01/01/2014
Monóxido de carbono (CO em g km ⁻¹)	2,00	1,30
Hidrocarbonetos (HC em g km ⁻¹)	0,30 ⁽¹⁾	0,30 ⁽¹⁾
Óxidos de nitrogênio (NO _x em g km ⁻¹)	0,12 ⁽²⁾ ou 0,25 ⁽³⁾	0,08
Material particulado ⁽³⁾ (MP em g km ⁻¹)	0,05	0,025
Aldeídos ⁽²⁾ (CHO em g km ⁻¹)	0,02	0,02

(1) Aplicável somente a veículos movidos a GNV.

(2) Aplicável somente a veículos movidos a gasolina ou etanol.

(3) Aplicável somente a veículos movidos a óleo diesel.

Fonte – Adaptado de IBAMA, 2014.

O monitoramento dos poluentes atmosféricos na região metropolitana de São Paulo (RMSP) foi realizado pela CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – em 2012. O Quadro 2-2 apresenta dados estimados sobre as emissões das fontes de poluição do ar na RMSP.

Quadro 2-2 - Estimativa de emissão das fontes de poluição do ar na RMSP.

Categoria	Combustível	Emissão (1000 t ano ⁻¹)						
		CO	HC	NO _x	MP	SO _x		
MÓVEIS	Automóveis	Gasolina	57,29	7,06	7,83	0,03	1,28	
		Etanol	13,09	1,51	1,10	nd	na	
		Flex	19,33	2,72	1,89	0,02	0,69	
	Evaporativa	-	na	7,51	na	na	na	
	Comerciais	Gasolina	6,83	0,84	0,92	0,01	0,24	
		Etanol	1,21	0,15	0,11	nd	na	
	Leves	Flex	1,48	0,21	0,14	0,002	0,08	
		Diesel	0,41	0,10	2,28	0,05	0,06	
	Evaporativa	-	na	0,81	na	na	na	
	Caminhões	Leves		0,21	0,06	1,18	0,04	0,02
		Médios	Diesel	0,55	0,17	3,09	0,12	0,06
		Pesados		4,28	1,02	24,31	0,58	0,60
	Ônibus	Urbanos		2,52	0,65	14,26	0,41	0,06
		Rodoviários	Diesel	0,58	0,15	3,33	0,09	0,08
	Motocicletas	Gasolina	25,85	3,78	0,74	0,05	0,08	
Flex		0,15	0,03	0,01	<0,001	<0,001		
Total emissão veicular (2011)			133,78	26,75	61,20	1,40	3,25	
FIXA	Operação de Processo Industrial (2008)		4,18 ¹	4,7 ¹	15,43 ¹	3,06 ¹	5,59 ¹	
	(Nº de indústrias inventariadas)		(62)	(121)	(161)	(198)	(146)	
	Base de combustível líquido (2009) (18 empreendimentos)		-	3,40 ²	-	-	-	
TOTAL GERAL			137,96	34,85	76,63	4,46	8,84	

1 – Ano de referência do inventário: 2008.

2 – Ano de referência do levantamento: 2009.

nd – não disponível.

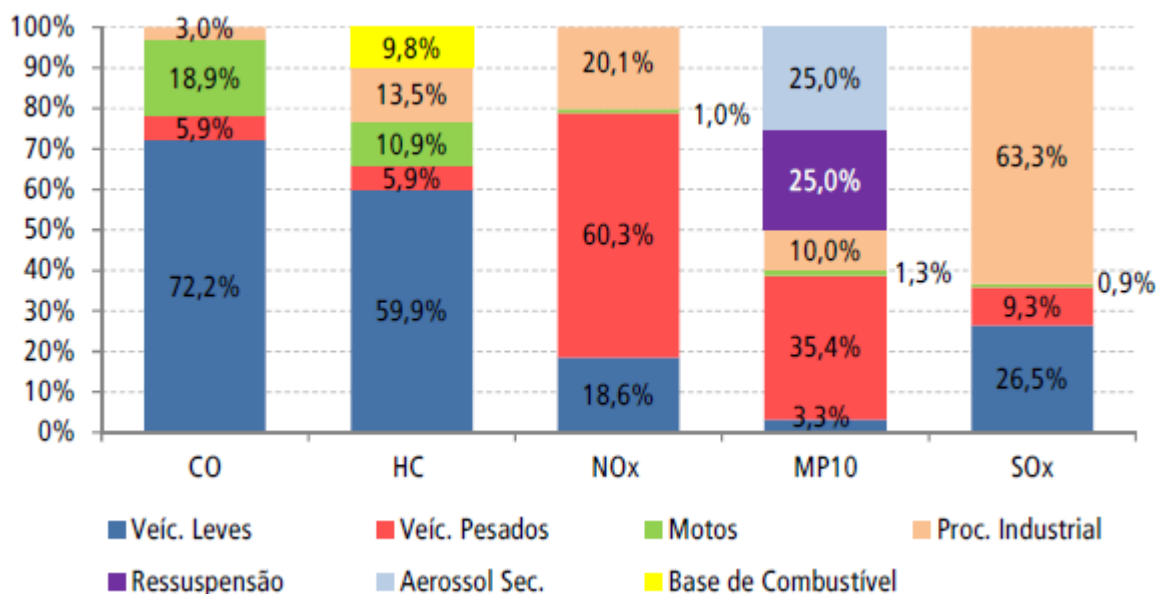
na – não aplicável.

Fonte – Adaptado de CETESB, 2014.

No ano de 2012, as fontes móveis e fixas foram responsáveis pela emissão atmosférica de aproximadamente 138 mil t ano⁻¹ de CO, 35 mil t ano⁻¹ de HC, 77 mil t ano⁻¹ de NO, 5 mil t ano⁻¹ de MP e 9 mil t ano⁻¹ de SO_x, como foi descrito no Quadro 2-2. Além disso, observa-se que os automóveis e motocicletas são as principais fontes de emissão de monóxido de carbono e hidrocarbonetos, sendo os automóveis a gasolina os maiores emissores de CO.

A Figura 2-1 apresenta um gráfico com dados sobre a contribuição relativa de cada fonte de poluição do ar na RMSP.

Figura 2-1 - Emissões relativas por tipo de fonte – RMSP.



Fonte – Adaptado de CETESB, 2014.

Nota-se pela Figura 2-1 que os veículos são responsáveis por 97% e 80% das emissões de CO e NO_x, respectivamente. Destacam-se também as emissões de NO_x dos veículos pesados, equivalentes a 60,3% do total das emissões desses óxidos.

2.2 Contaminação do ar por óxidos de nitrogênio

No ar são encontrados diversos compostos nitrogenados, tais como óxido nitroso (N₂O), óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂), ácido nítrico (HNO₃) e amônia (NH₃). Além desses compostos, também podem ser encontrados trióxido de dinitrogênio (N₂O₃), tetróxido de dinitrogênio (N₂O₄) e pentóxido de nitrogênio (N₂O₅) (SEINFELD; PANDIS, 2006).

O termo NO_x comumente refere-se aos óxidos NO, N₂O e NO₂, que representam majoritariamente a concentração de compostos nitrogenados na atmosfera. A queima de combustíveis fósseis tem sido considerada como a principal causadora do aumento das concentrações de NO_x no ar, tendo origem em unidades de geração de energia e em emissões de veículos (SKALSKA; MILLER; LADOKOWICZ, 2010).

Os NO_x são responsáveis por graves problemas ambientais como o “smog” fotoquímico, chuva ácida, formação de ozônio troposférico e destruição da camada de ozônio. As fontes antropogênicas primárias de emissão de NO_x incluem

veículos e indústrias (55%) e processos comerciais de combustão (45%). As emissões provenientes destes últimos consistem de 95% de NO e 5% de NO₂, podendo variar nas fontes automotivas dependendo do tipo de combustível utilizado. As fontes naturais, responsáveis por emissões significativamente inferiores comparadas às antropogênicas, são a oxidação da amônia, raios e atividades vulcânicas (SKALSKA; MILLER; LADOKOWICZ, 2010).

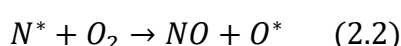
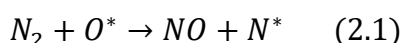
Dentre os principais compostos nitrogenados, o óxido nítrico é considerado como um dos principais poluentes atmosféricos, sendo gerado tanto por fontes naturais quanto por fontes antropogênicas, como por exemplo, em processos de queima de combustíveis fósseis (SEINFELD; PANDIS, 2006). O NO pode causar danos à saúde humana, mesmo em concentrações baixas. Pode-se citar a irritação nos olhos e na garganta e, por ser instável, reage prontamente com o oxigênio para formar NO₂. Além disso, pode levar a uma lesão pulmonar grave. O NO também reage com a hemoglobina e reduz a eficiência no transporte de oxigênio pelo organismo (SKALSKA; MILLER; LEDAKOWICZ, 2010).

O NO₂ também é emitido em processos de queima de combustíveis, porém em quantidades menores que o NO, sendo formado pela oxidação do óxido nítrico. É considerado um gás com alto poder de oxidação, extremamente corrosivo, de coloração avermelhada e odor irritante, quando em alta concentração. (SEINFELD; PANDIS, 2006). A exposição a baixas doses de NO₂ pode causar pneumonias e edemas pulmonares em humanos (BAIRD, 1995; SEILER; SIGEL; SIGEL, 1988).

O N₂O é um gás incolor e quimicamente inerte à temperatura ambiente, emitido em sua maior parte por fontes naturais, como resultado da ação de bactérias presentes no solo. É comumente aplicado em cirurgias e em odontologia devido ao seu poder anestésico e analgésico (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Os óxidos NO_x podem ser formados por três mecanismos distintos: NO_x térmico, NO_x instantâneo e NO_x de combustão.

No processo de geração de NO_x térmico ocorre a oxidação do nitrogênio gasoso pelo O₂, seguindo o mecanismo de Zeldovich (COOPER; ALLEY, 2002):



A velocidade de formação de NO é controlada principalmente pela equação 2.1 e aumenta exponencialmente com a temperatura, sendo significativa a temperaturas acima de 1500 °C (COOPER; ALLEY, 2002).

NO_x de combustão é um processo no qual ocorre a oxidação do nitrogênio presente em combustíveis como o carvão e derivados de petróleo de alto peso molecular. A formação de NO_x nesse caso depende das condições locais de combustão, assim como da relação ar/combustível e do teor de nitrogênio no combustível (COOPER; ALLEY, 2002).

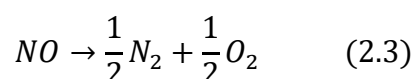
No processo NO_x instantâneo, ocorre a reação de fragmentos de hidrocarbonetos com o nitrogênio atmosférico. Essas reações ocorrem com altas velocidades de formação. As reações de formação de NO_x instantâneo ocorrem em faixas de temperatura entre 900 °C e 1300 °C (JARQUIN-LÓPEZ et al., 2009).

2.2.1 Abatimento dos óxidos de nitrogênio

Diversas pesquisas científicas estão sendo desenvolvidas para o controle da emissão dos NO_x, devido ao aumento de suas concentrações na atmosfera. As reações para o abatimento catalítico de NO podem ocorrer pela sua decomposição direta ou pela presença de agentes redutores, sendo os mais comuns: amônia, hidrocarbonetos, hidrogênio e monóxido de carbono.

2.2.1.1 Decomposição direta de NO

O processo catalítico de decomposição de NO atrai muita atenção nas pesquisas recentes, pois não necessita da adição de outro reagente, além de ser seletivo à formação de N₂ e O₂, formando eventualmente N₂O. Esse processo é termodinamicamente favorável a altas temperaturas, e pode ser representado pela equação 2.3 (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009).



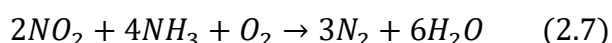
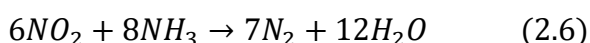
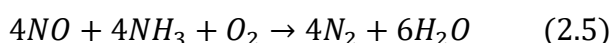
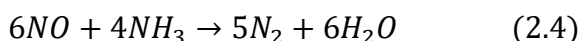
Os catalisadores que apresentam maior atividade para a decomposição de NO a N₂ e O₂ são à base de cobre trocado em zeólitas do tipo ZSM-5 e óxidos de bário e magnésio. A desvantagem da utilização desses catalisadores é a sua

desativação quando em presença de outros componentes gasosos, como O₂, SO₂, e vapor de água (GOTO; ISHIHARA, 2011).

2.2.1.2 Redução catalítica seletiva de NO com NH₃

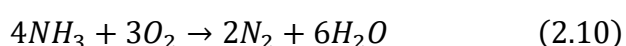
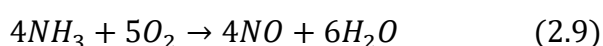
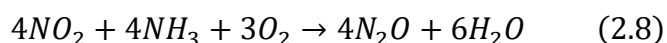
Um dos métodos de abatimento de NO mais eficientes em fontes de emissão estacionárias é a sua redução catalítica seletiva (RCS) com NH₃, processo aplicado no tratamento de emissões gasosas de várias indústrias, como por exemplo, em plantas de produção de ácido nítrico.

Esse processo é seletivo à formação de N₂ e H₂O, ocorrendo tanto na presença, quanto na ausência de O₂. As principais reações que representam a RCS do NO com NH₃, são apresentadas pelas equações 2.4 a 2.7.



A eficiência da redução catalítica seletiva com amônia pode chegar a 85%. Os catalisadores mais utilizados em plantas industriais são os constituídos por óxidos de molibdênio e vanádio suportados em titânia.

A desvantagem desse processo é que conforme a natureza do catalisador, o teor de oxigênio no meio, a temperatura de reação e a presença de gases ácidos, podem ocorrer reações secundárias, nas quais a amônia reage com O₂ para formar N₂, NO ou N₂O, ou até mesmo a reação de amônia com o NO para formar N₂O. Em todas as reações ocorre formação de água (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998). As equações 2.8 a 2.10 representam essas reações.



Uma alternativa recente para a redução das emissões de óxidos de nitrogênio presentes nos gases de escape dos veículos movidos a diesel é o aditivo ARLA 32, uma solução de uréia de alta pureza utilizada em reações catalíticas

seletivas de NO. Quando aquecido no escapamento, o reagente ARLA 32 decompõe-se em amônia e CO₂. É uma alternativa de custo eficaz para se adequar aos padrões de emissões de NO_x, tecnologia que já está em uso em alguns países (AIR1, 2014).

2.2.1.3 Redução catalítica seletiva de NO com hidrocarbonetos

A principal vantagem desse processo é o uso de um redutor com composição similar ao encontrado em exaustões gasosas de combustão. Reações indesejáveis podem ocorrer, entretanto, geralmente o hidrocarboneto reage preferencialmente com o óxido de nitrogênio formando nitrogênio gasoso (HECK, 1999).

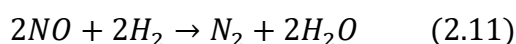
Os hidrocarbonetos mais utilizados nessa reação são o propano, propeno e n-decano. Os catalisadores mais estudados têm sido à base de prata ou platina suportados em alumina, ou à base de cobre ou cobalto, com os seus cátions trocados em zeólitas (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009).

2.2.1.4 Redução catalítica não-seletiva de NO com H₂

O hidrogênio é outro agente redutor usado na redução catalítica do NO, sendo bastante estudado devido à sua presença em misturas gasosas de exaustores. Essa reação é classificada como não seletiva, pois geralmente leva à formação também de amônia ou óxido nitroso (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009).

Os catalisadores mais utilizados nesse processo são aqueles à base de metais nobres como Rh, Pt e Pd, pois apresentam as maiores seletividades para a formação de N₂. Os óxidos de metais de transição como Co e Cu suportados em aluminossilicatos e zeólitas também são estudados (PÂRVULESCU et al., 1998).

A equação 2.11 representa esse processo de redução:



2.2.1.5 Redução catalítica de NO com CO

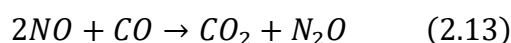
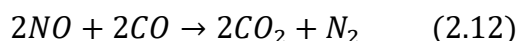
O monóxido de carbono é um agente importante para a redução de NO, pois ambos os reagentes estão presentes em misturas gasosas provenientes de fontes móveis ou estacionárias, sendo possível a sua remoção simultânea.

O CO é um gás danoso aos organismos vivos, pois possui a capacidade de se complexar fortemente com a hemoglobina do sangue, impedindo o transporte de oxigênio para as células (SKALSKA; MILLER; LEDAKOWICZ, 2010).

Exaustões automotivas representam uma fonte de risco de emissão de CO, visto que se o sistema de combustão não estiver bem ajustado, pode haver uma emissão significativa desse poluente na atmosfera. Essa situação geralmente se dá em sistemas com temperatura ou concentração de oxigênio insuficientes para a combustão completa (GÓMEZ-GARCÍA; PITCHON; KIENNEMANN, 2005).

2.3 Mecanismo da reação de NO com CO

A redução de NO com CO é representada pelas equações 2.12 e 2.13.



A redução de NO com CO é considerada como não seletiva, já que pode haver tanto a formação de N₂ (equação 2.12), quanto de N₂O (equação 2.13). Um fator que influenciará na formação de N₂ ou N₂O é a forma de adsorção das moléculas de NO sobre o catalisador. Se a adsorção for dissociativa, a reação 2.12 é favorecida. Por outro lado, se a adsorção ocorrer de forma molecular, a reação 2.13 prevalece, havendo a formação do subproduto indesejável N₂O (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009).

A forma de adsorção da molécula de NO pode estar relacionada ao óxido metálico ou metal utilizado e à temperatura de reação. No ferro ocorre a adsorção dissociativa, enquanto que no níquel ocorre a adsorção molecular em temperaturas inferiores a 200 K e dissociativa em temperaturas superiores a 200 K (BROWN; KING, 2000).

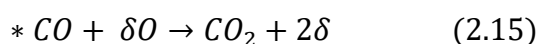
A dissociação do NO sobre superfícies de metais ou óxidos metálicos apresenta algumas dificuldades práticas. Trata-se de um processo que ocorre a altas temperaturas, o que não é favorável. Além disso, o acúmulo de O sobre superfícies oxidadas pelo NO retarda seu processo de dissociação, devido à competição entre as moléculas de NO e O pelos mesmos sítios catalíticos. Assim, se torna necessária a presença de um agente redutor para eliminar o O da superfície ativa do catalisador. Esse efeito de “auto-envenenamento” por O durante a dissociação do NO se torna

mais lento em metais nobres suportados sobre céria, o que pode ser atribuído ao “spillover” de O do metal nobre para a céria reduzida (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009).

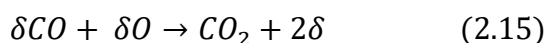
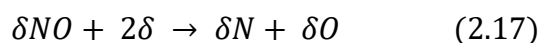
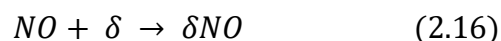
Wang et al. (2008) estudaram catalisadores de NiO suportados em céria e, a partir de seus resultados, foi sugerido um mecanismo para a reação de NO com CO. Segundo os autores, a reação envolve três etapas sequenciais:

- i) redução de NiO pelo CO e formação de vacâncias de O;
- ii) adsorção dissociativa de NO sobre as vacâncias de O;
- iii) retirada de átomos de O superficiais pelo CO.

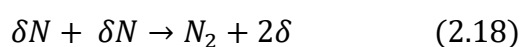
Primeiramente, o contato do catalisador Ni/CeO₂ com as moléculas de CO leva à geração de CO₂ e à regeneração dos sítios ativos (indicados por “ δ ”), como é descrito pelas equações 2.14 e 2.15.



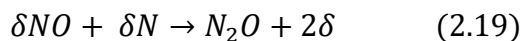
A interação do catalisador Ni/CeO₂ com as moléculas de NO sobre a amostra previamente reduzida pelo CO resulta na formação de N₂ e CO₂. Os átomos superficiais de oxigênio resultantes da dissociação de NO em sítios reduzidos reagem com moléculas de CO superficiais para a produção de CO₂, conforme descrito pelas equações 2.16, 2.17 e 2.15.



Por sua vez, os átomos de N reagem na superfície do catalisador para a formação de N₂, como descrito pela equação 2.18.



Devido ao consumo de átomos de N superficiais e ao acúmulo de NO adsorvido, a reação descrita pela equação 2.19 torna-se significativa, resultando na formação de N₂O.



Embora seja formado CO₂ como produto, acredita-se que a contribuição dessas reações para o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera seja muito pequena (GRADON; LASEK, 2010).

2.4 Catalisadores para a redução catalítica do NO com CO

Diferentes tipos de catalisadores estão sendo estudados para a reação de redução do NO com CO, sendo que os mais utilizados são os óxidos de metais de transição e os metais nobres mássicos ou suportados sobre zeólitas ou outros óxidos metálicos. Dentre esses catalisadores, os que recebem mais atenção recentemente são os metais nobres suportados em alumina ou zeólitas (MANTRI; AGHALAYAM, 2007). Os óxidos mistos do tipo perovskita também se destacam na redução de NO com CO, o que se deve a características como sua facilidade de síntese, baixo custo e alta estabilidade térmica. Porém, por apresentarem baixa área superficial (< 10 m² g⁻¹) quando preparadas por rotas de síntese convencionais, as perovskitas têm sua eficiência como catalisador limitada nesses processos (LIMA et al., 2009).

A escolha do catalisador para a reação deve levar em conta alguns aspectos: estado de oxidação inicial do metal que compõe a fase ativa; habilidade do metal em adsorver as moléculas de NO e propiciar sua dissociação em átomos de N e O; e bom potencial redox. A escolha do suporte catalítico deve levar em consideração a capacidade em estabilizar e promover a distribuição da fase ativa sobre o catalisador; sua área superficial específica; e principalmente não formar soluções sólidas que não possuam boas propriedades de oxirredução (LONDON; BELL, 1973).

Apesar de serem mais estudados e utilizados, os catalisadores de metais nobres suportados possuem algumas desvantagens, como: (i) alto custo; (ii) sinterização da fase metálica ativa, causando perda da atividade do catalisador e (iii) formação de produtos não seletivos, como o N₂O e NO₂ (SREEKANTH; SMIRNIOTIS, 2008; ROY; HEGDE; MADRAS, 2009).

Uma alternativa à substituição dos metais nobres é o uso dos óxidos de metais de transição. Porém, estes apresentam algumas dificuldades relacionadas à distribuição da fase ativa, pois tendem a formar aglomerados sobre os suportes catalíticos, o que dependerá de características destes como a S_{BET} , além do teor de óxido sobre a sua superfície (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998). Logo, tem se verificado a necessidade de aperfeiçoar os métodos de preparo desses catalisadores, a fim de melhorar a sua dispersão sobre a superfície do suporte.

A seguir serão tratadas as aplicações do óxido de ferro e níquel e dos suportes céria, zircônia e céria-zircônia na reação de redução de NO com CO.

2.4.1 Óxido de Ferro

O óxido de ferro suportado em TiO_2 é usado como catalisador para o abatimento de NO, apresentando um bom desempenho catalítico, principalmente na presença de SO_2 e alta seletividade à formação de N_2 (SIERRA-PEREIRA; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2014).

Okamoto et al. (2000) estudaram catalisadores de Fe/ZrO_2 preparados pelo método de impregnação, para a redução de NO com CO. Os autores reportaram alta atividade catalítica para os catalisadores de Fe_2O_3 a 250 °C. Além disso, o Fe_2O_3 interage fracamente com a ZrO_2 , quando comparado às espécies catiônicas de Fe^{3+} , o que facilita os processos de oxirredução durante a redução de NO com CO.

Soares (2012) sintetizou catalisadores à base de ferro trocado ou depositado sobre a zeólita ferrierita e os avaliou na redução de NO a N_2 utilizando CO como agente redutor. Os resultados dos testes catalíticos indicaram que as amostras começaram a apresentar atividade a partir da temperatura de 250 °C. Além disso, aquelas contendo teor de ferro próximo a 9% foram as mais ativas na reação estudada. Resultados de caracterização apontaram também a estrutura cristalina de ferro na forma de hematita para as amostras com teor de ferro próximo ou superior a 5% e para a amostra trocada a 80 °C, sendo que os íons trocados foram oxidados a Fe_2O_3 durante a calcinação.

2.4.2 Óxido de Níquel

Wang et al. (2008) estudaram catalisadores de óxido de níquel (7% m/m) suportado em CeO_2 , TiO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a redução de NO com CO. A atividade do catalisador NiO/CeO_2 foi superior à dos catalisadores NiO/TiO_2 e $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A

amostra NiO/CeO₂ iniciou sua atividade a 150 °C e atingiu 100% de conversão de NO a N₂ em 250 °C. A conversão de NO a N₂ a 500 °C foi de 98% e 80% para as amostras NiO/ γ -Al₂O₃ e NiO/TiO₂, respectivamente.

Moura et al. (2009) avaliaram o comportamento de mesoplasmas de NiO preparadas por tratamento hidrotérmico em micro-ondas, com posterior calcinação em diferentes temperaturas, para a reação de redução de NO com CO. Os resultados mostraram a ocorrência de conversões de NO a N₂ e CO a CO₂ próximas a 90% a 300 °C.

Pérez-Hernández et al. (2011) estudaram catalisadores de NiO suportados em zircônia, céria-zircônia ou céria, sendo os dois primeiros sintetizados via sol-gel e o último sintetizado por precipitação. Os suportes foram impregnados com uma solução de NiCl₂.6H₂O para alcançar um teor de Ni igual a 3%. Testes catalíticos apontaram o catalisador Ni/CeO₂ como o de melhor desempenho na reforma a vapor do metanol para a produção de H₂, com alta conversão de metanol em temperaturas inferiores a 300 °C, alcançando 100% de conversão em 375 °C. Já a amostra Ni/ZrO₂ apresentou conversão inferior a 10% em 300 °C, chegando a 70% em 375 °C. Além disso, foi verificada uma maior área superficial de BET para o material suportado em céria, em comparação àquele suportado em zircônia. Resultados de DRX mostraram picos de difração bem definidos referentes ao NiO, com exceção do catalisador Ni/CeO₂, indicando uma alta dispersão sobre o suporte para essa amostra. Perfis de RTP-H₂ mostraram que o aumento do teor de CeO₂ no suporte levou a uma menor temperatura de redução para os catalisadores Ni/CeO₂-ZrO₂, o que indica uma interação mais forte entre as espécies de Ni e o suporte.

2.4.3 Aplicações da céria como suporte catalítico

Como já havia sido comentado, a céria tem características que a tornam atrativa para aplicação em algumas reações catalíticas, como na remoção de particulados gerados em motores a diesel, sensores e estocagem de oxigênio, células combustíveis e em reações de oxirredução. Assim como a zircônia, a céria tem a capacidade de armazenamento de oxigênio, o que torna algumas reações possíveis mesmo com oscilação da concentração de oxigênio. Outra característica da céria é sua propriedade de promover interações entre a fase ativa do catalisador e o suporte e de favorecer a dispersão dos metais (ADAM; THANKAPPAN, 2010; LENDZION-BIELUN; BETTAHAR; MONTEVERDI, 2010).

Utilizados amplamente em exaustões automotivas, os catalisadores de três vias permitem o controle das emissões de NO_x quando a relação ar/combustível estiver próxima da estequiométrica. Esses catalisadores são formados por um suporte, geralmente alumina modificada com TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 ou $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ e metais nobres, sendo os mais utilizados Pd, Pt e Rh. Quando a concentração de oxigênio é baixa, alguns átomos de oxigênio são doados pela céria, gerando vacâncias em seu interior. Novos átomos de oxigênio provenientes de moléculas de NO ou H_2O restabelecem a sua estrutura inicial, gerando N_2 ou H_2 , ou ainda, pelo aumento da concentração de O_2 no meio (TROVARELLI et al., 1999).

Zhang et al. (2007) estudaram o desempenho catalítico da prata e/ou cobalto suportados em céria na redução de NO com CO. O catalisador Ag-Co/ CeO_2 mostrou atividade catalítica superior em relação aos demais, atingindo conversão de 100% de NO a N_2 a 250 °C, o que foi explicado como resultado do efeito sinérgico entre Ag e Co. A estabilidade na reação de NO com CO sobre o catalisador bimetálico foi também satisfatória, sendo que não houve desativação após 50 h em teste. Resultados de difratometria de raios X identificaram a fase fluorita como a única forma cristalina presente para a CeO_2 . Os autores verificaram que a amostra Ag/ CeO_2 mostrou uma melhoria na atividade em temperaturas inferiores a 300 °C, quando preparada por precipitação, em relação à céria pura.

Spasova et al. (2011) concluíram que a adição de céria em catalisadores de cobre e cobalto suportados em alumina foi satisfatória para a redução de NO com CO, sendo que o óxido de cério influenciou na capacidade de adsorção dos reagentes cobre e cobalto. Foi relatado também que a céria facilita as reações de óxi-redução dos metais que compõem a fase ativa.

2.4.4 Aplicações da zircônia como suporte catalítico

Destaca-se o uso da zircônia como catalisador, suporte catalítico, assim como em materiais dielétricos, sensores químicos, células-combustível e materiais fotocatalíticos (SREETHAWONG et al., 2013). Apresenta propriedades importantes como baixa condutividade térmica, resistência à corrosão, resistência mecânica, condutividade iônica e propriedades ácido-base (SHUKLA; SEAL, 2005).

Esse óxido é um potencial suporte de catalisadores por apresentar características de ácido e/ou base fracos e ter a propriedade de armazenar e liberar oxigênio do meio conforme ocorrem oscilações de sua concentração (TYAGI et al.,

2006). O uso da zircônia, como promotor ou suporte, em catalisadores para abatimento de NO_x aumenta a resistência térmica e reduz a migração de metais (CHUAH et al., 1996).

A zircônia pode se apresentar sob três formas cristalinas à pressão atmosférica, de acordo com a temperatura de sua obtenção: fase monoclinica (m- ZrO_2) que é estável da temperatura ambiente até 1170 °C; fase tetragonal (t- ZrO_2) estável entre 1175 °C e 2370 °C; e a fase cúbica (c- ZrO_2) estável de 2370 °C até temperaturas próximas à fusão do óxido (SHUKLA; SEAL, 2005).

A fase cúbica da zircônia, assim como a tetragonal, apresenta facilidade na troca de oxigênio, sendo por esse motivo interessante para aplicação em reações de oxirredução (LABAKI et al., 2005). Assim como a monoclinica, a fase tetragonal é utilizada como suporte catalítico ou catalisador (MERCERA et al., 1990). No entanto, a fase monoclinica é mais estável termodinamicamente do que a fase tetragonal, não havendo mudança de fase cristalina durante a maioria das reações catalíticas que empregam altas temperaturas (CERRATO et al., 1997). A fase tetragonal é mais indicada para reações catalíticas de desidratação e a fase monoclinica é mais empregada em reações de desidrogenação (ARDIZZONE; BIANCHI, 1999).

É importante se observar a interação do suporte catalítico com a fase ativa do catalisador, sendo que a zircônia é menos reativa com as fases metálicas ativas utilizadas, o que é uma vantagem sobre o uso de sílica e alumina como suportes, os quais podem formar silicatos e aluminatos dos metais que compõe a fase ativa, espécies de difícil redução e portanto, pouco ativas em reações como desidrogenação, redução e oxidação catalítica (WYRWALSKI et al., 2007).

Esposito et al. (2010) sintetizaram catalisadores de óxido de cobre suportados em zircônia via método sol-gel *in situ* para aplicação na reforma a vapor de metanol. Resultados de difratometria de raios X mostraram que houve formação da fase tetragonal da zircônia quando os géis precursores foram calcinados a 600 °C. Os catalisadores apresentaram alta atividade na reação estudada. Os autores reportaram que o método sol-gel resultou em elevadas áreas superficiais, além de uma satisfatória dispersão de Cu no suporte ZrO_2 .

2.4.5 Aplicações da céria-zircônia como suporte catalítico

Em muitas reações catalíticas, a facilidade de redução Ce^{4+} para Ce^{3+} proporciona uma alta capacidade de armazenamento de oxigênio (ZHANG et al.,

2010). No entanto, por não apresentar estabilidade térmica satisfatória, além de ter uma tendência à sinterização, não se torna interessante o uso da céria pura como suporte (ADAMOWSKA et al., 2009). Catalisadores suportados em sistemas binários formados pela CeO_2 em adição a outro óxido vêm sendo estudados a fim de sanar a problemática da sinterização. Destes, o sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ é o mais intensamente estudado (ZHANG et al., 2010).

A aplicação de óxidos mistos de céria-zircônia como suporte de catalisadores para a redução de NO com CO tem favorecido a melhora da atividade catalítica, o que tem sido atribuído às propriedades de cada óxido (ZHANG et al., 2010). Além do mais, a incorporação de Zr^{4+} na rede da céria cria uma alta concentração de defeitos, o que evita a sinterização das partículas e leva ao aumento da estabilidade térmica dos catalisadores (LI et al., 2012).

Além das vantagens já citadas, a incorporação de Zr^{4+} à céria também influencia em sua capacidade de redução. A presença de Zr^{4+} diminui a energia necessária para a redução de Ce^{4+} , aumentando assim a redutibilidade da céria e a mobilidade de oxigênio (ZHANG et al., 2010). Em consequência, o óxido binário $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ interfere no comportamento de oxirredução das espécies ativas, reduzindo a temperatura necessária para que a reação aconteça (ADAMOWSKA et al., 2009).

Liu et al. (2010) estudaram catalisadores de CuO, preparados por impregnação, suportados no óxido misto céria-zircônia, sintetizados pelo método de co-precipitação. Os catalisadores foram avaliados na redução de NO com CO, sendo o teor de CuO e a proporção molar entre Ce e Zr variados. Os autores concluíram que a dispersão do CuO sobre a $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ é influenciada pela estrutura cristalina do suporte e, conseqüentemente pela razão molar entre Ce e Zr. Os catalisadores mais ativos na reação estudada foram aqueles suportados em $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ de proporções molares iguais a 1:1 e 1:4.

Em um estudo com catalisadores à base de óxidos de cobre ou ferro suportados em ZrO_2 , CeO_2 ou $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, todos os catalisadores apresentaram conversões de NO e CO maiores que 80% à temperatura de 350 °C. Além disso, as curvas de conversão do NO a N_2 estiveram consideravelmente acima daquelas de CO a CO_2 , indicando que os catalisadores eram também ativos na decomposição direta do NO (ALBUQUERQUE, 2006).

Catalisadores de Fe_2O_3 , NiO ou $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ suportados in situ sobre o óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ foram sintetizados e avaliados na redução de NO com CO.

Nesse trabalho foi verificada alta atividade catalítica em temperaturas superiores a 350 °C, destacando-se o catalisador contendo ferro como o mais seletivo ao N₂. Não foram verificados picos de difração referentes aos óxidos de ferro ou níquel, indicando uma alta dispersão no suporte. Resultados de DRX apontaram a formação de uma solução sólida entre as espécies de Ce e Zr, o que levou à contração da célula unitária da céria e redução do tamanho de cristalitos desse composto. Análises de RTP-H₂ indicaram que houve um maior consumo de H₂ em menores temperaturas para o suporte céria-zircônia, em comparação à céria pura. Foi sugerido pelos autores que a razão para esse comportamento pode estar relacionado ao aumento da área BET, presença de cristalitos menores e aumento na mobilidade de oxigênio nas soluções de céria-zircônia (SIERRA-PEREIRA; SOUZA; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

2.5 Redução catalítica de NO com CO na presença de interferentes

São encontrados na literatura muitos estudos relacionados à reação de redução catalítica de NO por CO, utilizando-se catalisadores à base de óxidos de metais de transição. No entanto, há a necessidade de pesquisas a respeito do comportamento desses catalisadores, buscando alta atividade e seletividade na reação, quando na presença de interferentes como O₂, SO₂ e H₂O, compostos geralmente identificados em emissões efluentes de gases.

Silva (2008) preparou catalisadores à base de cobre, cobalto ou ferro utilizando as zeólitas USY e ZSM-5 como suporte e os avaliou na reação de NO com CO. Os catalisadores compostos por óxido de ferro suportados em HZSM-5 ou HUSY, preparados via impregnação, obtiveram os melhores desempenhos na reação estudada, sendo então avaliados na presença de O₂, SO₂ ou vapor de água. Resultados apontaram que os interferentes O₂ e vapor de água inibiram fortemente a redução de NO com CO, o que evidencia a desativação dos sítios metálicos ativos pelo vapor de água, além do favorecimento da oxidação direta de CO a CO₂, devido ao O₂ presente, em detrimento de sua oxidação por meio da redução de NO. A conversão de NO a N₂ não foi afetada significativamente na presença de SO₂.

Sierra-Pereira e Urquieta-González (2014) avaliaram o efeito dos mesmos interferentes na atividade e seletividade para a reação de NO com CO sobre catalisadores de CuO e Fe₂O₃ suportados em titânia. Os catalisadores à base de Fe₂O₃ apresentaram melhor atividade para a redução de NO a N₂ com CO e elevada seletividade à formação de N₂, em temperaturas abaixo de 450 °C, comparados aos

catalisadores de CuO. Além disso, foi verificado que as conversões de NO a N₂ e de CO a CO₂ não foram alteradas significativamente quando na presença de O₂, SO₂ e vapor de água, a temperatura fixa de 500 °C. Os autores concluíram que o catalisador de Fe₂O₃ sobre TiO₂ é altamente adequado para aplicação no abatimento de NO.

2.6 O método sol-gel *in situ* para a preparação de suportes e catalisadores

Mesmo diante de tantas pesquisas relatadas em relação a diferentes tipos de catalisadores para a redução de NO com CO, ainda são necessários estudos a respeito do método de preparação. O método sol-gel tem se destacado, para o preparo desses sólidos, devido a algumas vantagens em relação a outros métodos.

O método de preparação sol-gel se dá pela formação de um sol seguida da formação de um gel. Tem-se como vantagem desse método a introdução de diferentes componentes em uma única etapa de preparação, possibilitando assim o controle da composição e estrutura a nível molecular. Além disso, é possível preparar suportes ou catalisadores à base de óxidos puros ou mistura de óxidos (WARD; HO, 1995).

A preparação de catalisadores pelo método sol-gel diferencia-se das demais por permitir a adição do precursor do metal da fase ativa pela adição direta durante o processo (adição *in situ*). A adição *in situ* melhora a distribuição da fase ativa no suporte e, desse modo, seu desempenho catalítico (WARD; HO, 1995).

O processo sol-gel inicia-se com a mistura dos reagentes, quando ocorre a dispersão de partículas coloidais (diâmetros entre 1 e 100 nm) em um líquido. Em seguida, o precursor alcóxido metálico utilizado começa a polimerizar-se, devido às reações de hidrólise e condensação que passam a ocorrer (REGALBUTO, 2007). A fase cristalina do suporte ou do catalisador obtida pelo método sol-gel depende do precursor metálico (DE LA ROSA et al., 2008). Alguns metais apresentam dificuldades para se apresentar na forma de alcóxidos, e por isso os sais metálicos podem ser seus substituintes, apresentando vantagens por serem mais baratos e de fácil manipulação (BRINKER; SCHERER, 1990).

As reações de hidrólise e condensação são excessivamente rápidas, o que leva a propriedades texturais dos sólidos pouco interessantes para serem aplicados como catalisadores. Logo, são necessárias adições de estabilizantes para inibir tais reações, como por exemplo, ácido acético, glicóis e acetilacetona (ZHAO et al., 2000). Porém, as reações de hidrólise e condensação ainda deverão ocorrer, e

por esse motivo, são adicionados catalisadores como HCl, H₂SO₄, HF, KOH, ácido oxálico, amônia, dentre outros, com o intuito de induzir essas reações, agora de maneira controlada (GONZALEZ; LOPEZ; GOMEZ, 1997).

As velocidades das reações de hidrólise e condensação estão diretamente relacionadas à acidez do meio. Quando um catalisador ácido é utilizado, a hidrólise tem uma maior velocidade que a condensação, enquanto que o inverso ocorre ao se utilizar um catalisador básico. O resultado final dessa etapa influenciará na estrutura da suspensão coloidal formada (STÖBER; FINK; BOHN, 1968).

A partir da colisão de pequenos aglomerados resultantes da condensação, há a formação de um único aglomerado, representando o processo de gelificação. O ponto onde o gel é formado é relacionado ao valor da viscosidade apresentado pelo sol (BRINKER; SCHERER, 1990).

Na sequência, há a etapa de secagem do gel, que pode se dar sob diferentes condições. Quando esta ocorre por métodos convencionais, forma-se o xerogel, que apresenta área superficial e volume de poros muito baixo. Quando se tem condições de secagem supercríticas, se obtém os aerogéis, que são géis com alta área superficial, boa estrutura de poros e baixa densidade (WARD; HO, 1995).

Sierra-Pereira et al. (2009) avaliaram catalisadores de CuO, Fe₂O₃ ou Co₃O₄ suportados *in situ* sobre sílica mesoporosa, preparada pelo método sol-gel, na reação de NO com CO. Os catalisadores contendo óxido de cobre apresentaram conversão de 100% na temperatura de reação de 400 °C. As atividades inferiores dos demais catalisadores foi justificada pela alta interação das espécies de Fe e Co com o suporte de sílica, verificada através dos resultados de redução com hidrogênio à temperatura programada. Em trabalho posterior, os autores realizaram uma comparação entre catalisadores contendo óxido de cobre suportados *in situ* e um catalisador de óxido de cobre preparado por impregnação (SIERRA-PEREIRA, 2012). Resultados desse último trabalho apontaram maiores conversões de NO e de CO a menores temperaturas para os catalisadores preparados pelo método sol-gel *in situ*, mostrando o potencial da técnica.

Sierra-Pereira (2012) preparou catalisadores de CuO, Fe₂O₃ ou Co₃O₄ suportados em TiO₂, CeO₂ ou ZrO₂ pelo método de impregnação ou via sol-gel *in situ*. Os catalisadores foram testados na redução de NO com CO. Os testes mostraram que os catalisadores sintetizados via método sol-gel *in situ* foram tão ativos quanto os catalisadores sintetizados por impregnação, sendo aqueles à base de CuO ou Fe₂O₃,

os mais ativos. Com relação às propriedades físico-químicas e texturais, resultados de DRX identificaram picos de difração referentes aos óxidos metálicos com baixa intensidade, ou até mesmo ausentes, para os catalisadores suportados sobre céria, para ambos os métodos empregados de síntese. A autora concluiu que houve uma alta dispersão sobre o suporte. A zircônia sintetizada pelo método sol-gel apresentou padrão de difração característico da estrutura tetragonal, o que foi justificado pela utilização do agente estabilizante acetilacetona durante a síntese. O diâmetro médio de poros, calculado pela equação de Scherrer evidenciou para os catalisadores suportados em CeO₂ e ZrO₂ que a preparação pelo método sol-gel levou à formação de partículas menores quando comparado ao método de precipitação. Dados de fisissorção de nitrogênio mostraram que a área superficial específica da céria preparada via método sol-gel foi 50% maior do que aquela obtida por precipitação, o que foi relacionado à presença do agente formador de poros Pluronic P123 no precursor do catalisador.

2.7 Síntese de materiais mesoporosos preparados pelo método sol-gel

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classificou os sólidos porosos de acordo com o diâmetro médio dos poros, denominando-os de macroporosos quando esses diâmetros são maiores que 50 nm, mesoporosos quando esse valor se encontra entre 2-50 nm e microporosos quando são menores ou iguais a 2 nm (SING et al., 1985).

Os materiais mesoporosos ordenados têm sido extensivamente estudados desde a descoberta dos silicatos mesoporosos ordenados pelos cientistas da *Mobil Oil Corporation* em 1992. Recentemente, a síntese de materiais mesoporosos têm atraído interesse devido a características únicas como uma alta área superficial específica e elevado volume de poros (CHEN et al., 2011).

O método sol-gel tem sido largamente aplicado na preparação de sólidos mesoporosos, uma vez que permite que as suas propriedades texturais sejam moldadas por meio da introdução de agentes formadores de poros, como o ácido cítrico e surfactantes iônicos ou não iônicos (WARD; HO, 1995). Essa técnica leva à formação de óxidos mesoporosos com cristalinidade, morfologia e estrutura de poros controláveis, alta área superficial e espessura da parede dos poros controlada. Os surfactantes desempenham um papel vital para dirigir a formação da estrutura mesoporosa através de uma organização por micelas na solução (CHEN et al., 2011).

Tada et al. (2007) prepararam catalisadores contendo óxido de cobre suportados em CeO_2 , utilizando brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como agente formador de mesoporos. Nesses catalisadores, a introdução do precursor de CuO foi realizada durante a síntese do suporte. Por meio de análise de microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que a morfologia do sólido preparado com o surfactante foi mais uniforme quando comparado ao catalisador preparado por rotas convencionais.

Chen et al. (2011) sintetizaram nanopartículas de ZrO_2 utilizando o Tween 20 como direcionador de poros pelo método sol-gel, partindo de um precursor alcóxido de zircônio com a adição de acetilacetona. Os autores verificaram alta área superficial específica e elevado volume de poros, além de uma inibição do crescimento de partículas durante os processos de hidrólise e condensação, em decorrência da adição do Tween 20. Resultados também indicaram a formação de estrutura cristalina mesoporosa da fase tetragonal da zircônia, com estreita distribuição de tamanho de poros.

Sreethawong et al. (2013) prepararam nanopartículas mesoporosas de zircônia pelo método sol-gel, utilizando cloridrato de laurilamina como formador de poros. Resultados de difratometria de raios X identificaram a fase tetragonal como a única forma cristalina presente da ZrO_2 , sem quaisquer impurezas de fase. As nanopartículas de ZrO_2 também apresentaram tamanho uniforme e estreita faixa de distribuição de tamanho de poros, indicando sua homogeneidade. Essa estrutura relativamente definida de poros foi atribuída à utilização do cloridrato de laurilamina como direcionador de poros.

3 ESTADO DA ARTE E OBJETIVOS

Conforme abordado, diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de reduzir a emissão de óxidos de nitrogênio para a atmosfera, sendo a maioria deles voltada para o uso de catalisadores, que é a alternativa com maior potencial. Dentre os agentes redutores de NO, o uso de CO é estratégico, já que é possível remover dois poluentes em uma única etapa de tratamento do efluente gasoso.

Devido ao elevado custo dos metais nobres, óxidos de metais de transição vêm sendo alvo de diversas pesquisas atualmente para o abatimento de NO_x. Esses catalisadores são tradicionalmente preparados pelo método de impregnação do suporte, sendo este normalmente de origem comercial ou obtidos via precipitação e método sol-gel. A utilização do método sol-gel permite também a introdução da fase ativa durante a síntese do suporte ou posteriormente por impregnação do sal que compõe a fase ativa.

Nesse contexto, o objetivo geral do presente trabalho é o estudo de catalisadores à base de óxido de ferro, óxido de níquel ou óxidos de ferro-níquel suportados em céria-zircônia, com diferentes proporções molares entre CeO₂ e ZrO₂, adicionando-se o precursor do metal da fase ativa de forma direta (adição *in situ*) durante a preparação do suporte.

Os objetivos específicos se relacionam ao estudo da influência do teor metálico e do suporte sobre a atividade e seletividade dos catalisadores para a redução de NO a N₂ com CO, entendimento das características físico-químicas e texturais dos sólidos, além da avaliação da influência dos interferentes da reação O₂, SO₂ ou H₂O.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo serão discutidos a preparação dos suportes e catalisadores pelo método sol-gel *in situ*, assim como os métodos de caracterização utilizados e forma de avaliação catalítica adotada na reação de NO com CO. Por fim, será apresentado o método de avaliação dos catalisadores quando na presença dos interferentes O₂, SO₂ e vapor de água.

4.1 Reagentes utilizados na síntese dos suportes e catalisadores

- | | |
|--|-------------------|
| ○ Acetilacetona (ACAC) | Sigma-Aldrich 99% |
| ○ Ácido nítrico (HNO ₃) | Quemis 65% |
| ○ Etanol absoluto | Quemis 99% |
| ○ Nitrato de cério hexa-hidratado (Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O) | Aldrich 99% |
| ○ Nitrato de ferro (III) nona-hidratado (Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O) | Sigma-Aldrich |
| ○ Nitrato de Níquel (II) hexa-hidratado (Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O) | Fluka |
| ○ Tetrapropóxido de zircônio (TPZ) | Sigma-Aldrich 70% |
| ○ Tween 80 | Sigma-Aldrich |

4.2 Preparação dos suportes

Foram sintetizados suportes de céria-zircônia com proporções molares CeO₂:ZrO₂ iguais a 1:1 ou 1:4. Primeiramente adicionou-se 1,62 mL de ACAC à um volume de 40 mL de etanol absoluto e manteve-se sob agitação por 5 min. Foi adicionado lentamente um volume de TPZ (5 mL para 1Ce:1Zr ou 8 ml para 1Ce:4Zr) à solução anterior, a qual foi mantida sob agitação por 5 min. Em seguida, foi adicionada uma outra solução contendo Ce(NO₃)₃.6H₂O, dissolvida previamente em etanol (6,95 g para 1Ce:1Zr ou 2,78 g para 1Ce:4Zr), permanecendo o sistema sob agitação por mais 5 min. Uma solução contendo 34,5 g de Tween 80 – C₆₄H₁₂₄O₂₆, utilizado como agente formador de poros, dissolvida em 20 mL de etanol foram ainda acrescentados. A mistura foi mantida sob agitação por 5 min e na sequência, 1 ml de uma solução de ácido nítrico com concentração igual a 1 mol L⁻¹ foi misturada para promover as reações de hidrólise e condensação. A mistura final foi mantida sob agitação por 1 h. A mistura resultante foi transferida para estufa a temperatura de 60 °C, e mantida até secagem completa do solvente. O sólido resultante foi submetido à calcinação à 500 °C por 2,5 h (taxa de aquecimento igual a 2 °C min⁻¹).

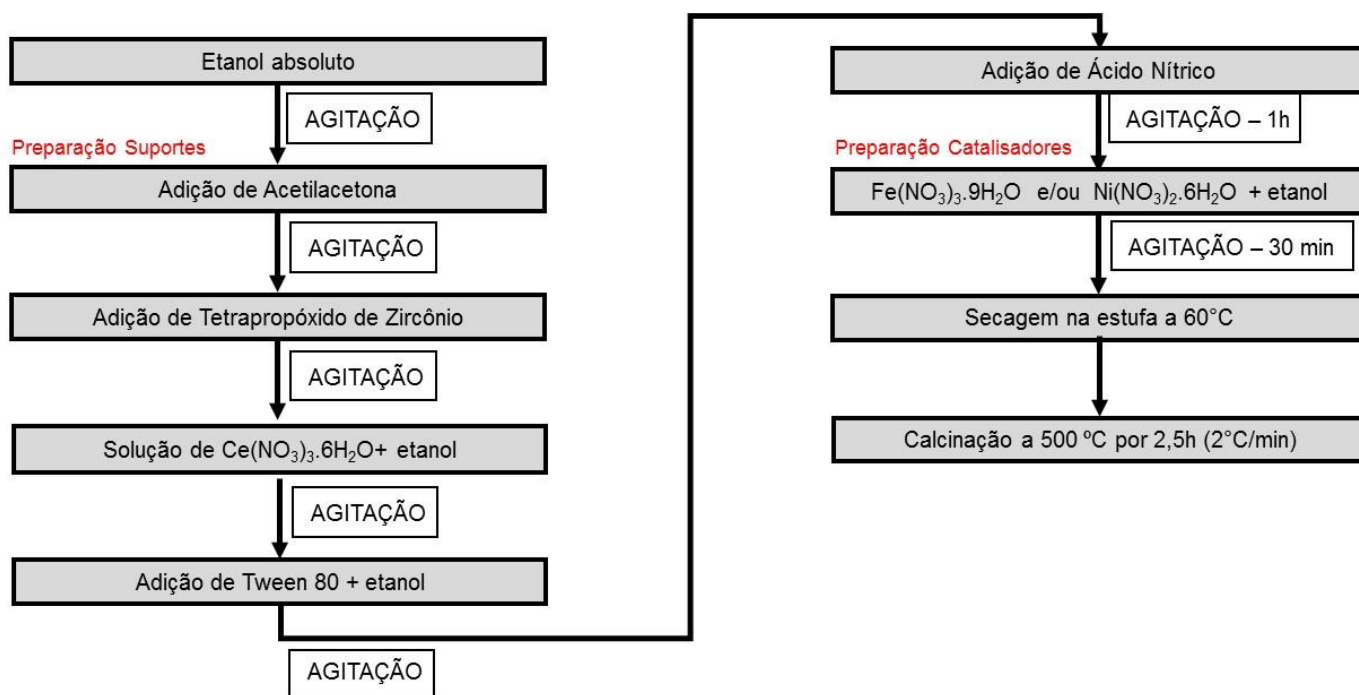
4.3 Preparação dos catalisadores

Para a preparação dos catalisadores via método sol-gel *in situ*, após 1 h da introdução do Tween 80, a massa necessária de $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ e/ou $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ dissolvida em 20 ml de etanol absoluto foi adicionada (adição *in situ*), permanecendo sob agitação por 30 min. Os catalisadores foram secos e calcinados nas mesmas condições dos suportes.

O teor metálico nominal mássico de Fe e Ni nos catalisadores monometálicos foi respectivamente de 5,3% e 5,0% m/m, o que corresponde a 0,90 mmols. Os catalisadores bimetálicos foram sintetizados com base em três proporções molares (mmol) entre Fe e Ni: 0,30Fe:0,60Ni; 0,45Fe:0,45Ni e 0,60Fe:0,30Ni. As amostras foram preparadas com proporções molares $\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2$ iguais a 1:1 ou 1:4 para os catalisadores monometálicos, assim como para os bimetálicos. Além disso, o número total de mols da fase ativa no catalisador foi mantido em 0,90 mmol para ambos os catalisadores.

A Figura 4-1 ilustra as etapas do procedimento de preparação dos suportes e catalisadores.

Figura 4-1 - Fluxograma da síntese dos suportes e catalisadores.



Fonte – Acervo pessoal.

Na Tabela 4-1 é mostrada a relação dos materiais preparados, além dos teores nominais mássicos de Ce, Zr, Ni e Fe. Os catalisadores foram designados por XFeYNi - WCe:TZr, em que X se refere ao teor molar de níquel (mmol), Y ao teor molar de ferro (mmol), e WCe:TZr à relação molar entre céria e zircônia no suporte.

Tabela 4-1 – Suportes e catalisadores estudados.

Amostra	Ce (%m/m)	Zr (%m/m)	Ni (%m/m)	Fe (%m/m)
1Ce:1Zr	47,5	30,9	-	-
1Ce:4Zr	21,1	54,8	-	-
0,90Ni - 1Ce:1Zr	44,5	29,3	5,3	-
0,90Ni - 1Ce:4Zr	20,0	52,0	5,3	-
0,90Fe - 1Ce:1Zr	45,1	29,4	-	5,0
0,90Fe - 1Ce:4Zr	20,1	52,1	-	5,0
0,30Fe0,60Ni - 1Ce:1Zr	45,3	29,3	3,5	1,7
0,45Fe0,45Ni - 1Ce:1Zr	45,3	29,3	2,7	2,5
0,60Fe0,30Ni - 1Ce:1Zr	45,1	29,3	1,8	3,3
0,30Fe0,60Ni - 1Ce:4Zr	20,0	52,1	3,5	1,7
0,45Fe0,45Ni - 1Ce:4Zr	20,0	52,1	2,7	2,5
0,60Fe0,30Ni - 1Ce:4Zr	20,0	52,1	1,8	3,3

Fonte – Acervo pessoal.

4.4 Caracterização de suportes e catalisadores

4.4.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A análise por fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica de caracterização que possibilita determinar os teores mássicos dos metais presentes na amostra. Os teores de Ce, Zr, Fe e Ni nos catalisadores foram determinados em um espectrômetro Shimadzu modelo RayNY EDX-720. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

4.4.2 Difractometria de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica de caracterização utilizada para identificar e caracterizar sólidos cristalinos. Assim, a técnica permite identificar as fases cristalinas presentes em cada amostra avaliada. As análises por DRX foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro Rigaku (multiflex) com tubo de Cu

e filtro de Ni operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). A velocidade do goniômetro utilizada foi de $2^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$, com variação do ângulo na faixa de 5 a $80^\circ (2\theta)$.

4.4.3 Refinamento de Rietveld

O método de Refinamento de Rietveld, aliado a dados de difração de raios X, foi utilizado para avaliar qualitativa e quantitativamente a estrutura cristalina das amostras estudadas. O método consiste em um ajuste do padrão de difração teórico com seu padrão de difração medido experimentalmente. As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Rigaku (Multiflex) operando com radiação $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 30mA e equipado com filtro de Ni. A coleta de dados foi realizada no intervalo de 5 a $80^\circ (2\theta)$, com passo de 0.02 s. Os refinamentos foram processados utilizando o programa GSAS (General Structure Analysis System) (LARSON; VON DREELE, 1994) e o método dos mínimos quadrados (PAWLEY, 1981). Os parâmetros cristalográficos dos óxidos de níquel e ferro foram extraídos do arquivo CIF (Crystallographic Information File), correspondentes à base de dados ICSD (Inorganic Crystallographic Structure Database) ou COD (Crystallographic Open Database).

4.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Essa técnica tem por objetivo verificar o tamanho das partículas dos suportes estudados. Para a obtenção das imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura, foi utilizado um microscópio eletrônico FEI Tecnai G20F20, instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. Imagens de difração de elétrons foram obtidas no mesmo microscópio, operado em modo transmissão, e a indexação dos planos cristalinos foi realizada por meio do programa JEMS.

4.4.5 Fisissorção de nitrogênio

Essa técnica destina-se à determinação da área superficial específica, distribuição e volume dos poros dos suportes e catalisadores preparados. As medidas foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, em um equipamento da Micromeritics (ASAP 2020). Para a eliminação de água fisicamente adsorvida, a amostra foi acondicionada no porta-amostra e tratada sob vácuo à temperatura de 200°C por 2 h. Em seguida, a mesma foi transferida para a unidade de adsorção, onde o nitrogênio gasoso, na temperatura do nitrogênio líquido, entra

em contato com a amostra a pressões relativas (P/P_0) variadas entre 0 e 1, faixa em que o fenômeno de adsorção ocorre. A área superficial específica foi determinada pela equação de BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e a distribuição de diâmetro dos poros determinada a partir da isoterma de dessorção de nitrogênio pelo método BJH (BARRET; JOYNER; HALENDA, 1951).

4.4.6 Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂)

Através da RTP-H₂ é possível obter informações a respeito das espécies redutíveis presentes no catalisador, sua temperatura de redução e seu estado de oxidação (NIEMANTSVERDIET, 2000). A técnica consiste em submeter um material oxidado a um aumento previsto de temperatura, ao mesmo tempo em que um gás redutor – normalmente hidrogênio diluído em um gás inerte – passa pela amostra. As análises de RTP-H₂ foram realizadas em um equipamento Micromeritics modelo AutoChem 2920. Para isso, 50 mg de amostra foram acondicionados em um reator de quartzo tipo “U”, e aquecidos sob fluxo de nitrogênio (20 mL min⁻¹) até 200 °C por 0,5 h (taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹). Após o pré-tratamento, a amostra foi resfriada até 25 °C e novamente aquecida entre 25 °C e 1000 °C (taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹), sob fluxo de uma mistura de 10% de H₂ em N₂ (V/V). O consumo do agente redutor foi acompanhado utilizando-se um detector de condutividade térmica.

4.5 Avaliação da atividade e seletividade dos catalisadores

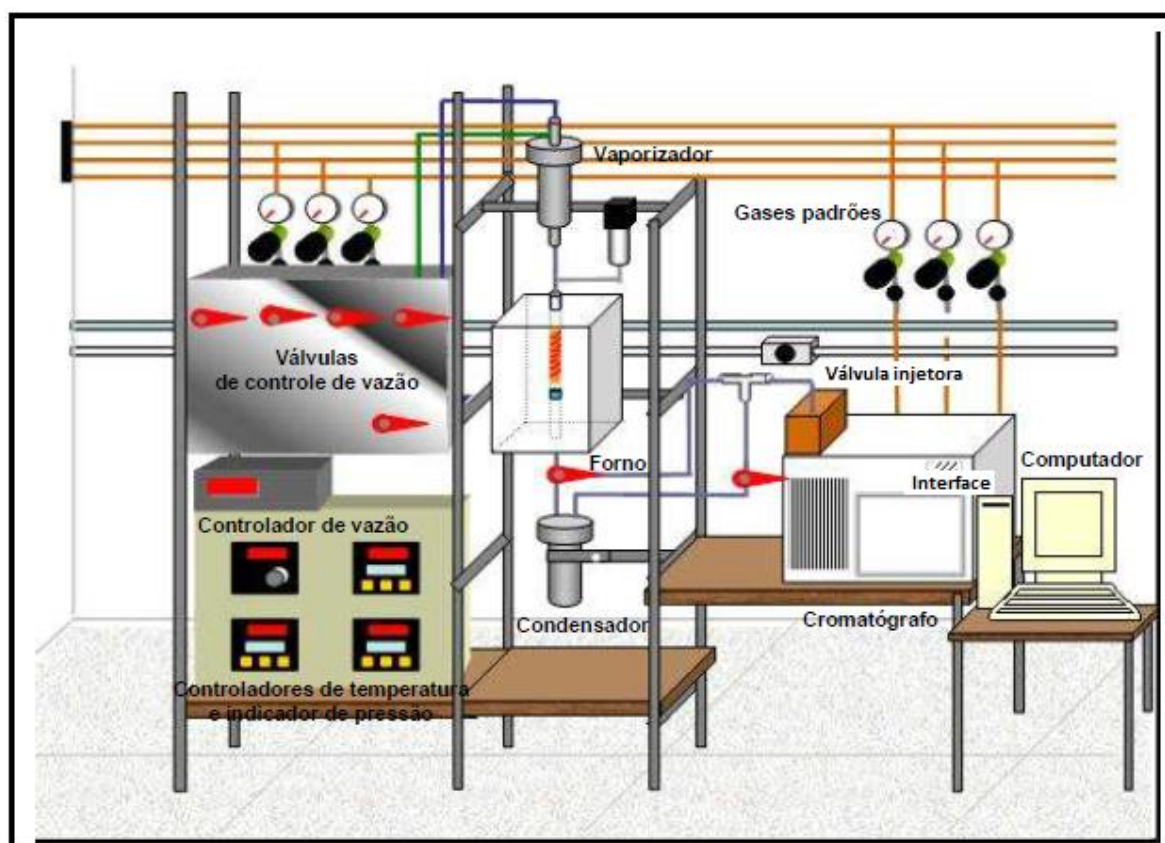
O desempenho catalítico foi avaliado na redução de NO a N₂ utilizando CO como agente redutor. As reações ocorreram em um reator de leito fixo, preparado previamente com 100 mg de catalisador misturados com 100 mg de carvão de silício (inerte). O reator foi alimentado com fluxo gasoso contínuo (50 mL min⁻¹), contendo 0,5% NO e 0,5% CO com balanço em He (V/V), a uma velocidade espacial, considerando o fluxo gasoso total (GHSV), igual a 75.000 h⁻¹. A temperatura da reação foi variada entre 100 °C e 500 °C, com intervalo de 50 °C. Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás Shimadzu (GC-17A) equipado com detector de condutividade térmica (TCD). NO, N₂ e CO foram separados a 50 °C, usando uma coluna empacotada contendo uma peneira molecular 13X.

Foi avaliado, também, o efeito da adição dos interferentes O₂, SO₂ ou H₂O sobre o desempenho dos catalisadores 0,90Ni - 1Ce:1Zr; 0,90Ni - 1Ce:4Zr; 0,90Fe - 1Ce:1Zr; 0,90Fe - 1Ce:4Zr; 0,45Fe0,45Ni - 1Ce:1Zr e 0,45Fe0,45Ni -

1Ce:4Zr. Em cada teste foi adicionado ao fluxo gasoso 0,12% (V/V) de O_2 ($1,2 \text{ mL min}^{-1}$); 34 ppm de SO_2 (5 mL min^{-1}) (concentração usualmente verificada em exaustões de plantas de FCC (EVANS; QUINN, 1993)); 10% (V/V) de vapor de água ($0,3 \text{ mL min}^{-1}$); assim como os três interferentes simultaneamente, os quais eram arrastados ao reator pelo fluxo gasoso de alimentação. A temperatura da reação foi mantida fixa em $500 \text{ }^\circ\text{C}$ para todos os ensaios com interferentes.

A Figura 4-2 representa esquematicamente a linha de testes catalíticos para redução de NO com CO e está instalada no Laboratório de Reações Especiais do Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

Figura 4-2 - Representação da unidade de testes catalíticos.



Fonte – Adaptado de Batista, 2002.

Durante o funcionamento da linha de reação, os gases passam por um painel onde estão instalados os controladores de fluxo mássico e indicadores de pressão de cada gás. Os gases seguem por um vaporizador ou são alimentados diretamente no reator, que está inserido num forno que contém um controlador de temperatura. A mistura gasosa efluente do reator passa então por uma válvula injetora

de seis vias (amostragem para o TCD), sendo analisada pelo cromatógrafo SHIMADZU modelo GC-17A, por um detector de condutividade térmica (TCD), acoplado por uma interface ao computador. Por fim, um software realiza a integração dos picos no cromatograma, para se obter a composição mássica da mistura de gases efluente.

A conversão de óxido nítrico e de monóxido de carbono foi calculada a partir das equações 4.1 e 4.2.

$$\text{Conversão NO a } N_2 = \frac{2 \cdot [N_2]_f}{[NO]_i} \cdot 100 \quad (4.1)$$

$$\text{Conversão CO} = \frac{[CO]_i - [CO]_f}{[CO]_i} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Onde, $[NO]_i$ e $[CO]_i = N^\circ$ de mols de alimentação de NO e CO;

$[N_2]_f$ e $[CO]_f = N^\circ$ de mols de N_2 e CO na saída do reator.

As concentrações têm unidade de mol.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização de suportes e catalisadores

5.1.1 Fluorescência de raios X (FRX)

Os teores mássicos de Ce, Zr, Ni e Fe nas amostras, determinados por fluorescência de raios X, são apresentados na Tabela 5-1. Em comparação aos valores nominais, os suportes e catalisadores estudados apresentaram valores próximos aos esperados, com as diferenças consideradas dentro do erro experimental da determinação e das metodologias utilizadas na preparação.

Tabela 5-1 - Resultados de análise química por FRX para os suportes e catalisadores.

Catalisador		Ce (%m/m)	Zr (%m/m)	Ni (%m/m)	Fe (%m/m)
1Ce:1Zr	Nominal	47,5	30,9	-	-
	Experimental	50,0	28,4	-	-
1Ce:4Zr	Nominal	21,1	54,8	-	-
	Experimental	23,3	52,6	-	-
0,90Ni – 1Ce:1Zr	Nominal	44,5	29,3	5,3	-
	Experimental	47,7	26,3	6,3	-
0,90Ni – 1Ce:4Zr	Nominal	20,0	52,0	5,3	-
	Experimental	22,5	48,6	6,1	-
0,90Fe – 1Ce:1Zr	Nominal	45,1	29,4	-	5,0
	Experimental	46,7	26,9	-	5,9
0,90Fe – 1Ce:4Zr	Nominal	20,1	52,1	-	5,0
	Experimental	21,5	49,8	-	5,7
0,30Fe0,60Ni – 1Ce:1Zr	Nominal	45,3	29,3	3,5	1,7
	Experimental	52,3	33,7	4,6	2,7
0,45Fe0,45Ni – 1Ce:1Zr	Nominal	45,3	29,3	2,7	2,5
	Experimental	53,0	33,4	3,4	3,7
0,60Fe0,30Ni – 1Ce:1Zr	Nominal	45,1	29,3	1,8	3,3
	Experimental	53,6	32,7	2,2	4,9
0,30Fe0,60Ni – 1Ce:4Zr	Nominal	20,0	52,1	3,5	1,7
	Experimental	27,4	57,4	5,1	2,8
0,45Fe0,45Ni – 1Ce:4Zr	Nominal	20,0	52,1	2,7	2,5
	Experimental	26,9	58,6	3,7	3,8
0,60Fe0,30Ni – 1Ce:4Zr	Nominal	20,0	52,1	1,8	3,3
	Experimental	27,5	57,8	2,4	5,2

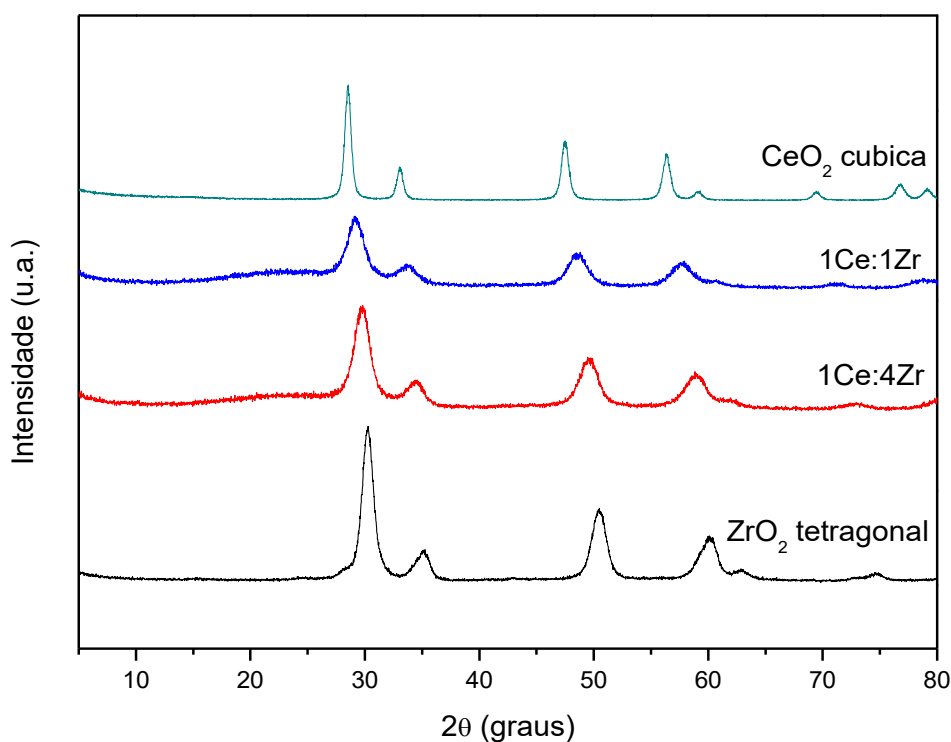
Fonte – Acervo pessoal.

5.1.2 Difractometria de raios X (DRX)

Na Figura 5-1 são apresentados os difratogramas de raios X dos suportes 1Ce:1Zr e 1Ce:4Zr, além dos DRX da céria cúbica e zircônia tetragonal (SIERRA-PEREIRA, 2012). O difratograma de raios X do suporte 1Ce:1Zr apresentou picos de difração em 2θ iguais a $29,2^\circ$, $33,6^\circ$, $48,6^\circ$ e $57,6^\circ$. Já a amostra 1Ce:4Zr exibiu picos de difração em 2θ iguais a $29,7^\circ$, $34,6^\circ$, $49,6^\circ$ e $58,9^\circ$.

Verifica-se que há um deslocamento dos picos dos óxidos mistos para ângulos maiores em relação à céria cúbica e para ângulos menores, em relação à zircônia tetragonal. Além disso, nota-se que tal deslocamento ocorre de forma coerente ao conteúdo de zircônia em direção aos picos da zircônia tetragonal.

Figura 5-1 - Difractograma de raios X dos suportes 1Ce:1Zr e 1Ce:4Zr.



Fonte – Acervo pessoal.

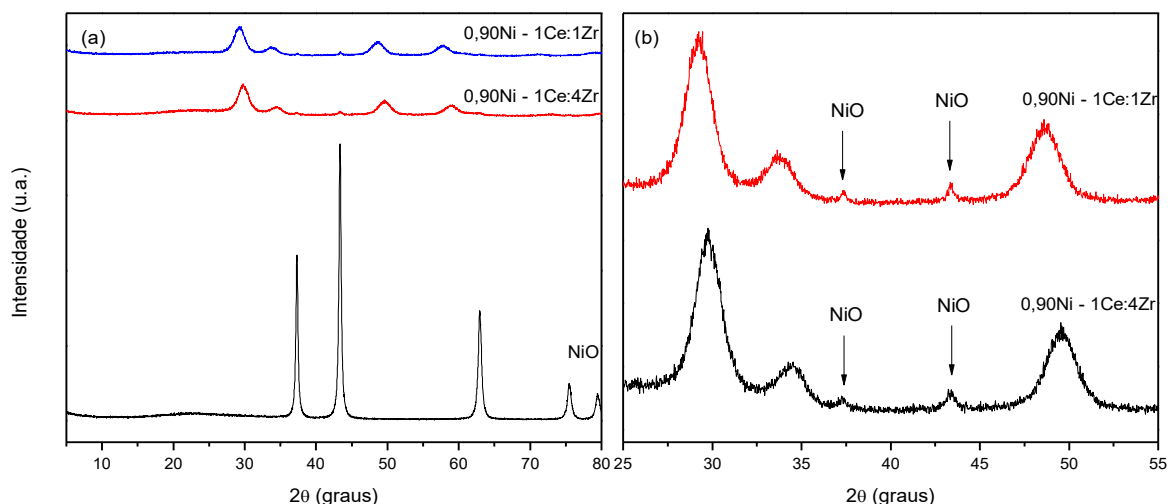
Soluções sólidas de céria-zircônia podem possuir três fases cristalinas estáveis: monoclinica, tetragonal ou cúbica; ou, ainda, fases cristalinas metaestáveis. Espera-se que nas soluções sólidas em que o teor molar de Ce for igual ou superior a 50%, a fase cristalina seja cúbica (XU; SONG; CHOU, 2012). Corroborando essa última afirmação, na Figura 5-1, se observa que ambos os suportes apresentaram

picos de difração característicos da estrutura cúbica da céria-zircônia referentes aos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311) [CRYSTMET 50-9511].

Kim et al. (2012) reportaram que os picos de céria com estrutura cúbica tipo fluorita nos óxidos mistos céria-zircônia são progressivamente deslocados para ângulos maiores conforme o teor de Zr aumenta. Isso se deve à contração da célula unitária da céria devido à inserção de Zr em sua estrutura, confirmando a formação de uma solução sólida $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ (ABDOLLAHZADEH-GHOM et al., 2011).

Na Figura 5-2 são apresentados os difratogramas de raios X dos catalisadores monometálicos de NiO suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr e, para fins de comparação é apresentado o DRX do óxido de níquel mássico. Verificou-se a ocorrência de picos de difração de baixa intensidade iguais a $37,5^\circ$ e $43,3^\circ$ (2θ), relacionados ao NiO [CRYSTMET 55-1955].

Figura 5-2 - (a) Difratogramas de raios X dos catalisadores de NiO suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr; (b) Ampliação para evidenciar os picos referentes ao NiO.



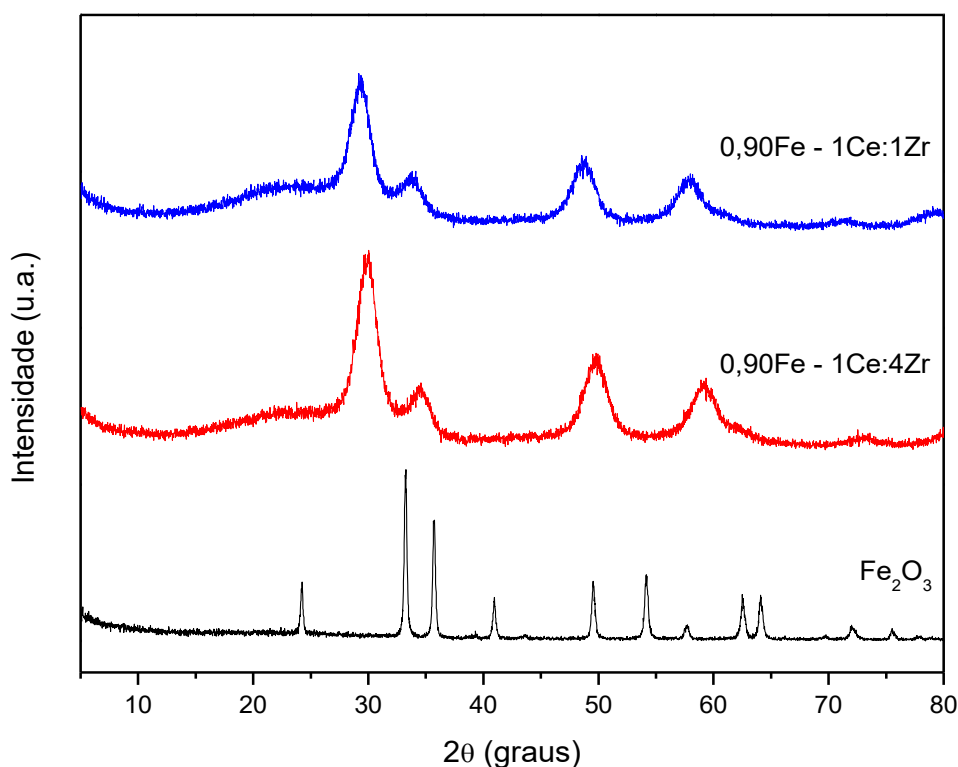
Fonte – Acervo pessoal.

Xu et al. (2012) sintetizaram catalisadores contendo 7% (m/m) de NiO suportados em céria-zircônia com diferentes proporções entre Ce e Zr e calcinação a 600°C . Foram identificados picos em 2θ pouco intensos referentes ao óxido de níquel, os quais se mantiveram fixos em $37,5^\circ$, $43,0^\circ$ e $62,5^\circ$, mesmo com o deslocamento dos picos da solução sólida céria-zircônia para ângulos maiores com a redução da razão Ce/Zr. Em comparação aos catalisadores contendo um menor teor de NiO,

foram observados picos de difração de NiO mais intensos, indicando que o aumento do teor de NiO interferiu negativamente na dispersão do metal sobre o suporte.

Na Figura 5-3 são apresentados os difratogramas de raios X dos catalisadores de Fe_2O_3 suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr, assim como o DRX do Fe_2O_3 mássico. Verifica-se no DRX do Fe_2O_3 mássico, que os seus picos de difração principais ocorrem em torno de 33° e 36° (2θ). Porém, esses picos não são observados nos difratogramas dos catalisadores, indicando a ausência ou então, o encobrimento pelo pico de difração em 2θ em aproximadamente $34,5^\circ$, presente nos suportes. A ausência de picos de difração referentes ao óxido de Fe pode ser atribuída à sua alta dispersão no suporte ou devido à presença de partículas com tamanho inferior ao detectado pela análise de DRX.

Figura 5-3 - Difratogramas de raios X dos catalisadores de Fe_2O_3 suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr.



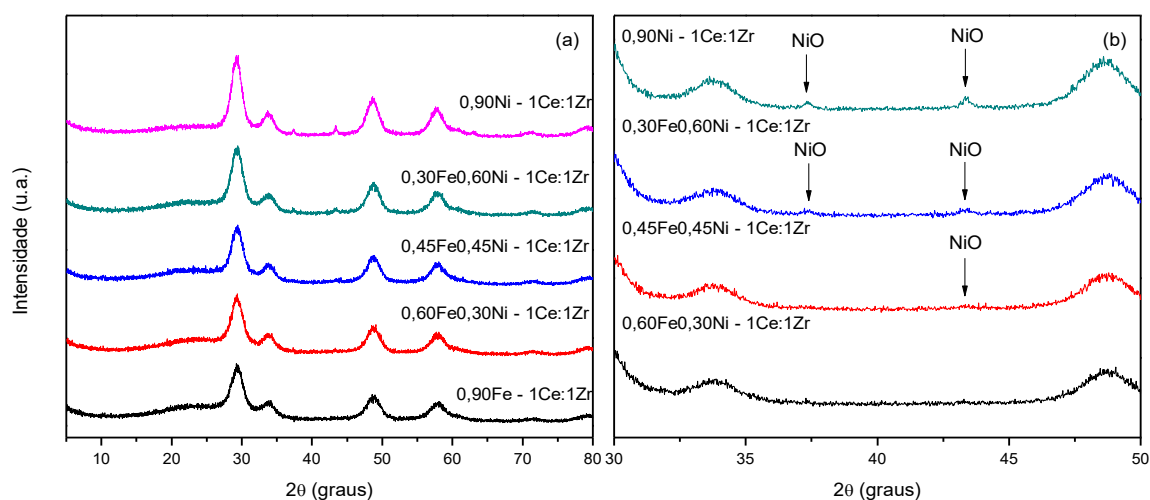
Fonte – Acervo pessoal.

Li et al. (2012) prepararam catalisadores Pd/Fe/CeZr com teores mássicos de Fe iguais a 0,5, 1,0, 2,5 e 5,0%, calcinados a 500°C . Semelhante ao

apresentado neste trabalho, não foram observados picos de difração de raios X característicos ao óxido de Fe.

Na Figura 5-4 são apresentados os difratogramas de raios X dos catalisadores bimetálicos suportados sobre 1Ce:1Zr e na Tabela 5-2 são mostrados os tamanhos médios de cristalitos para o suporte 1Ce:1Zr nos catalisadores.

Figura 5-4 - (a) Difratogramas de raios X dos catalisadores bimetálicos suportados sobre 1Ce:1Zr; (b) Ampliação para evidenciar os picos referentes ao NiO.



Fonte – Acervo pessoal.

Tabela 5-2 - Tamanho médio dos cristalitos do suporte nos catalisadores suportados em 1Ce:1Zr.

Catalisador	Tamanho de cristalito* (nm)
1Ce:1Zr	5,3
0,90Ni - 1Ce:1Zr	5,2
0,90Fe - 1Ce:1Zr	4,5
0,30Fe0,60Ni - 1Ce:1Zr	4,5
0,45Fe0,45Ni - 1Ce:1Zr	4,0
0,60Fe0,30Ni - 1Ce:1Zr	4,7

* Calculado a partir do pico de maior intensidade do suporte 1Ce:1Zr.

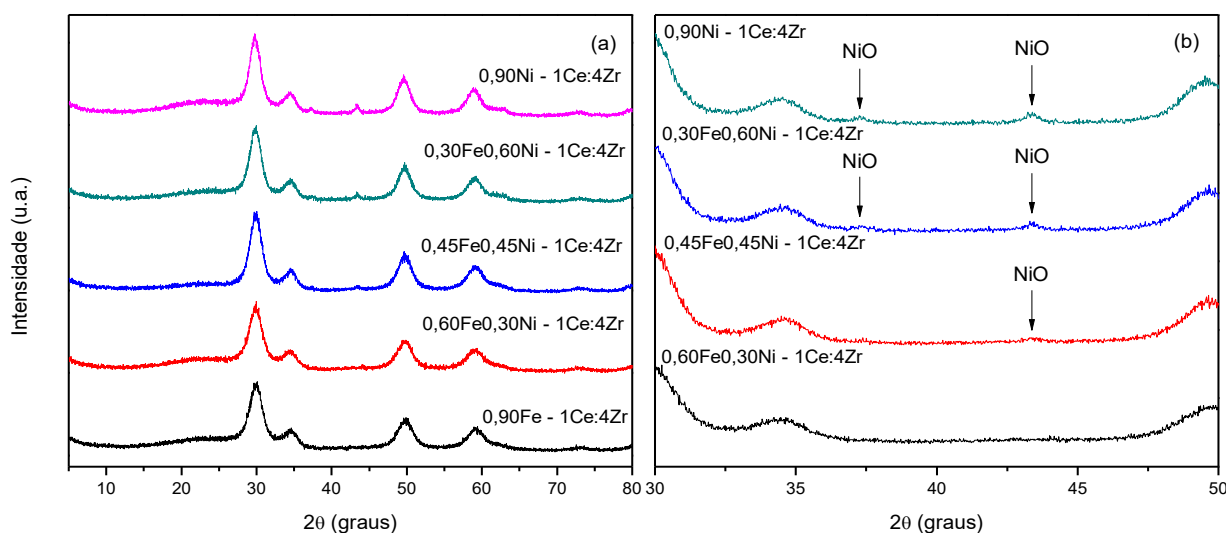
Fonte – Acervo pessoal.

Para todas as amostras, os mesmos picos de difração relacionados ao suporte são observados. Entretanto, se verifica uma diminuição na intensidade e um alargamento desses picos nos catalisadores bimetálicos, em relação aos monometálicos, como consequência da diminuição do tamanho médio de cristalito nesses sólidos (Tabela 5-2). Além disso, nos catalisadores 0,90Ni - 1Ce:1Zr e

0,30Fe0,60Ni - 1Ce:1Zr, e com menor intensidade em 0,45Fe0,45Ni - 1Ce:1Zr, foi verificada a ocorrência de picos de difração de intensidade muito baixa em 2θ iguais a $37,5^\circ$ e $43,3^\circ$, os quais se referem à difração nos planos cristalinos relacionados ao NiO. A ausência de picos de difração referentes ao óxido de Fe pode ser atribuída à sua alta dispersão no suporte.

Na Figura 5-5 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras suportadas sobre 1Ce:4Zr. Na Tabela 5-3 são mostrados os tamanhos médios de cristalitos para o suporte 1Ce:4Zr nos catalisadores.

Figura 5-5 - (a) Difratogramas de raios X dos catalisadores bimetálicos suportados sobre 1Ce:4Zr; (b) Ampliação para evidenciar os picos referentes ao NiO.



Fonte – Acervo pessoal.

Assim como para os catalisadores suportados em 1Ce:1Zr, nota-se nos DRX dos catalisadores suportados em 1Ce:4Zr a ocorrência dos mesmos picos de difração relacionados ao suporte (com maior deslocamento para ângulos maiores por aquele com maior teor de zircônia), além da diminuição na intensidade e o alargamento desses picos nos catalisadores bimetálicos, em decorrência da diminuição do tamanho médio de cristalito (Tabela 5-3). Além disso, nos catalisadores 0,90Ni - 1Ce:4Zr e 0,30Fe0,60Ni - 1Ce:4Zr, e com menor intensidade em 0,45Fe0,45Ni - 1Ce:4Zr, foi verificada a ocorrência de picos de difração com intensidade muito baixa relacionados ao NiO. Também nesse caso, não são observados picos de difração referentes ao óxido de Fe.

Tabela 5-3 - Tamanho médio dos cristalitos do suporte nos catalisadores suportados em 1Ce:4Zr.

Catalisador	Tamanho de cristalito* (nm)
1Ce:4Zr	5,5
0,90Ni - 1Ce:4Zr	5,0
0,90Fe - 1Ce:4Zr	4,4
0,30Fe0,60Ni - 1Ce:4Zr	3,9
0,45Fe0,45Ni - 1Ce:4Zr	3,9
0,60Fe0,30Ni - 1Ce:4Zr	4,4

* Calculado a partir do pico de maior intensidade do suporte 1Ce:4Zr.

Fonte – Acervo pessoal.

Os tamanhos médios de cristalitos dos suportes puros 1Ce:1Zr e 1Ce:4Zr, calculados pela equação de Scherrer (Tabelas 5-2 e 5-3), foram de 5,3 nm e 5,5 nm, respectivamente. Sierra-Pereira (2012) sintetizou céria pura com estrutura cúbica tipo fluorita pelo método sol-gel e obteve um tamanho de cristalito igual a 14 nm. Segundo Reddy e Khan (2005) a formação de uma solução sólida entre Ce e Zr reduz o crescimento dos cristais.

5.1.3 Refinamento de Rietveld

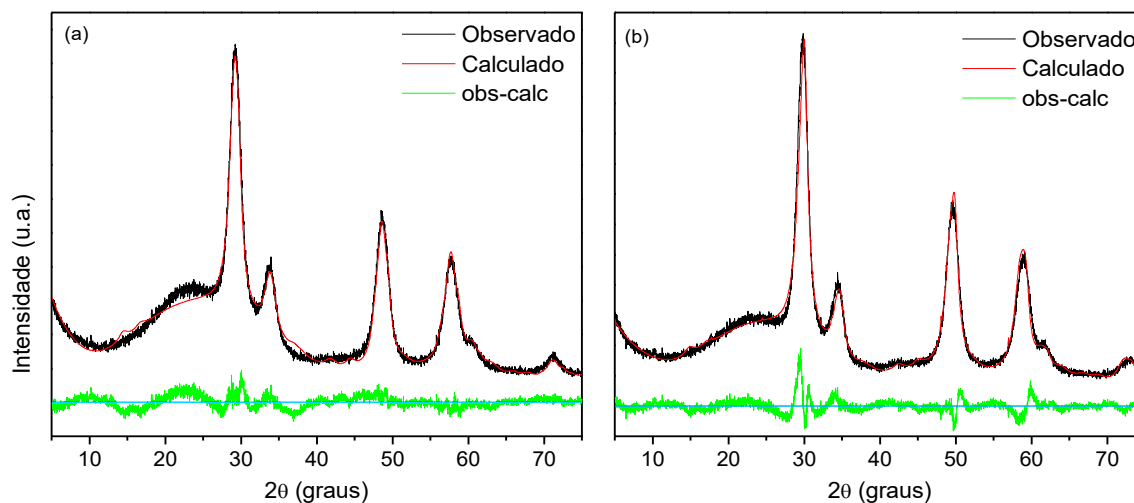
Na Tabela 5-4 são apresentados os valores referentes à composição mássica das fases presentes nos suportes obtida do Refinamento de Rietveld. Os parâmetros (χ^2 e R_{wp}), também mostrados na Tabela 5-4, evidenciaram que os difratogramas calculados e observados (Figura 5-6) são coincidentes, o que evidencia que o refinamento realizado foi satisfatório.

Tabela 5-4 - Composição mássica das fases nos suportes determinada por refinamento de Rietveld.

Suportes	Composição mássica (%)	χ^2	R_{wp} (%)
	CeO _{2cúb} : ZrO _{2tetra} : ZrO _{2mono} : CeZrO _{4cúb}		
1Ce:1Zr	5,14 : 9,21 : 0,11 : 85,54	1,36	8,06
1Ce:4Zr	0,21 : 26,73 : 0,07 : 72,99	1,25	7,31

Fonte – Acervo pessoal.

Figura 5-6 - Refinamento de Rietveld para: (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.



Fonte – Acervo pessoal.

Aneggi et al. (2012) prepararam suportes de céria-zircônia pelos métodos de precipitação ou co-precipitação, sendo as amostras calcinadas a temperaturas entre 500 e 1000 °C. Os suportes foram avaliados por meio do Refinamento de Rietveld, considerando-se as estruturas cristalinas cúbica, tetragonal e uma mistura de ambas. Semelhante aos resultados apresentados acima, esses autores verificaram que foi favorecida a formação da fase cúbica tipo fluorita para as amostras com um teor de cério maior que 40%. Além disso, a temperatura de calcinação não influenciou significativamente a distribuição global de fases.

Na Tabela 5-5 são apresentados os valores referentes à composição mássica das fases presentes nos catalisadores bimetálicos suportados sobre 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr, como se observa, os parâmetros (X^2 e R_{wp}) também se mostraram satisfatórios (Figura 5-7).

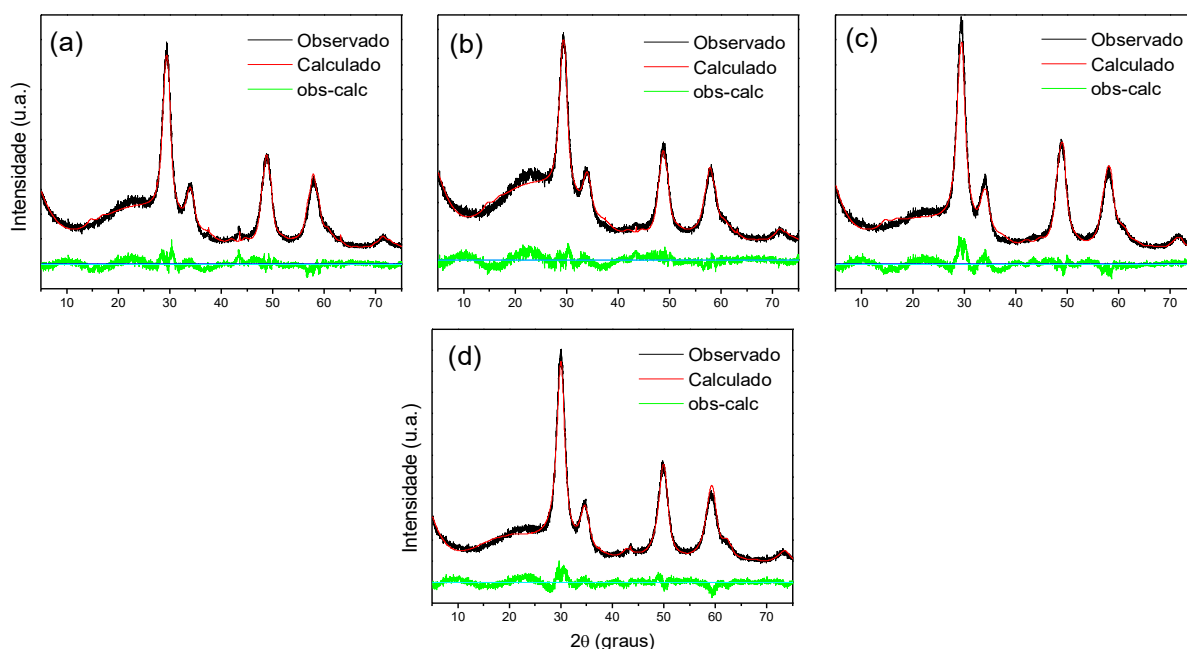
Tabela 5-5 - Composição mássica das fases presentes nos catalisadores determinada por refinamento de Rietveld.

Catalisadores	Composição mássica (%)						X^2	R_{wp} (%)
	CeO ₂ cúb	ZrO ₂ tetra	ZrO ₂ mono	CeZrO ₄ cúb	Fe ₂ O ₃ tri	NiO _{cúb}		
0,30Fe0,60Ni - 1Ce:1Zr	10,21	10,86	0,22	78,12	0,00	0,59	1,17	7,91
0,45Fe0,45Ni - 1Ce:1Zr	7,76	13,64	0,07	78,06	0,00	0,48	1,11	7,56
0,45Fe0,45Ni - 1Ce:4Zr	0,00	57,60	0,00	41,87	0,00	0,43	1,00	6,65
0,60Fe0,30Ni - 1Ce:1Zr	4,70	7,11	0,15	87,60	0,46	0,00	1,34	8,82

Fonte – Acervo pessoal.

Como se verifica da Tabela 5-5, o refinamento de Rietveld confirmou a presença de Fe_2O_3 somente na amostra 0,60Fe0,30Ni-1Ce:1Zr. Contudo, a presença de NiO foi identificada nas amostras 0,30Fe0,60Ni-1Ce:1Zr, 0,45Fe0,45Ni - 1Ce:1Zr e 0,45Fe0,45Ni - 1Ce:4Zr. Esses resultados confirmam os apresentados por DRX, indicando que os óxidos de ferro estão bem dispersos nos suportes, além de identificar a presença dos óxidos de níquel com baixa intensidade.

Figura 5-7 - Refinamento de Rietveld para: (a) 0,30Fe0,60Ni-1Ce:1Zr; (b) 0,45Fe0,45Ni-1Ce:1Zr; (c) 0,60Fe0,30Ni-1Ce:1Zr; (d) 0,45Fe0,45Ni-1Ce:4Zr.



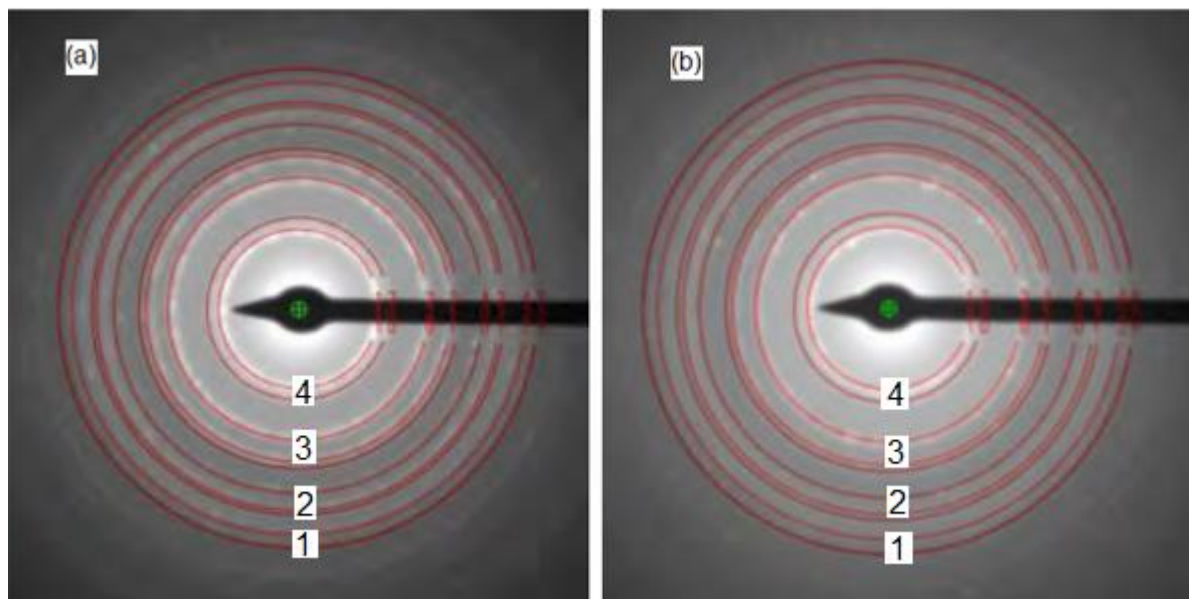
Fonte – Acervo pessoal.

5.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A partir de imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura, em campo claro e escuro (não apresentadas), para os suportes 1Ce:1Zr e 1Ce:4Zr, foi possível verificar que o tamanho médio das partículas foi da ordem de 5 nm, valores consistentes com as dimensões de tamanho de cristais calculados pela equação de Scherrer (Tabelas 5-2 e 5-3).

Na Figura 5-8 são apresentados os padrões de difração de elétrons dos suportes 1Ce:1Zr e 1Ce:4Zr.

Figura 5-8 - Padrão de difração de elétrons: (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.



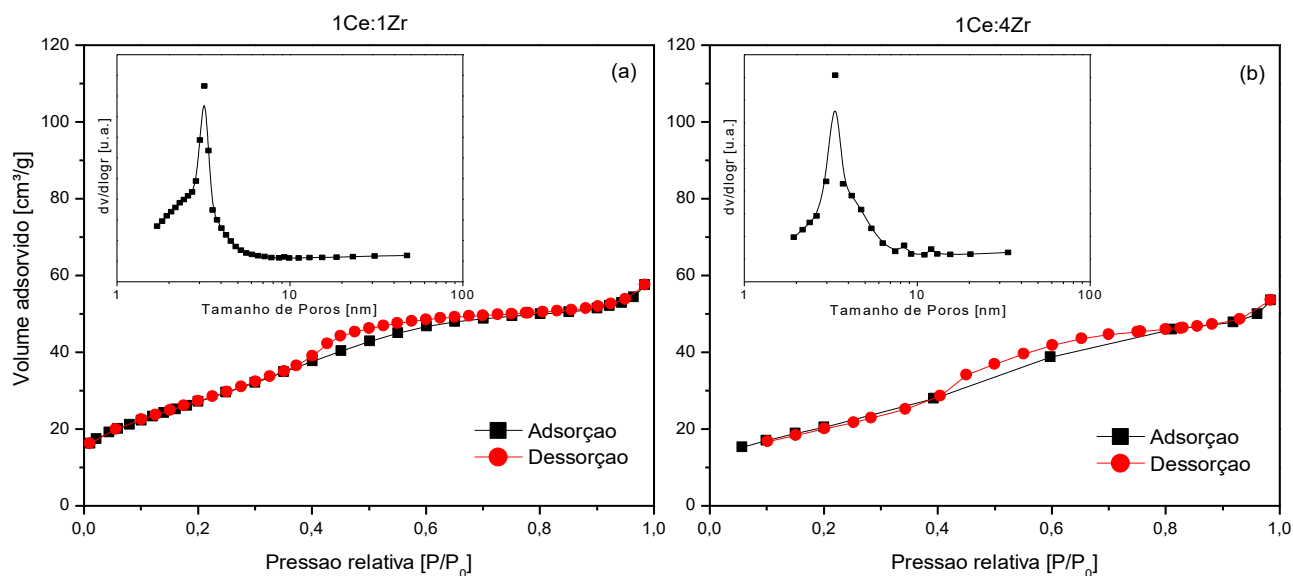
Fonte – Acervo pessoal.

Observa-se que o conjunto de anéis aponta a natureza policristalina da solução sólida céria-zircônia. Assim como observado nos resultados de DRX, os anéis numerados de 1 a 4 dos suportes foram indexados como estrutura cúbica tipo fluorita e correspondem à difração nos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311) com espaço d_{hkl} de 0,29, 0,25, 0,18 e 0,15 nm, respectivamente.

5.1.5 Fisissorção de nitrogênio

Na Figura 5-9 são apresentados os resultados das medidas de fisissorção de N_2 dos suportes 1Ce:1Zr e 1Ce:4Zr. Ambos os suportes apresentaram isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio que se classificam como do tipo IV e uma histerese pequena, típicas de sólidos mesoporosos. Esse resultado pode ser explicado pelo uso do Tween 80 como agente formador de poros.

Figura 5-9 - Fisissorção de N₂ dos suportes: (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.



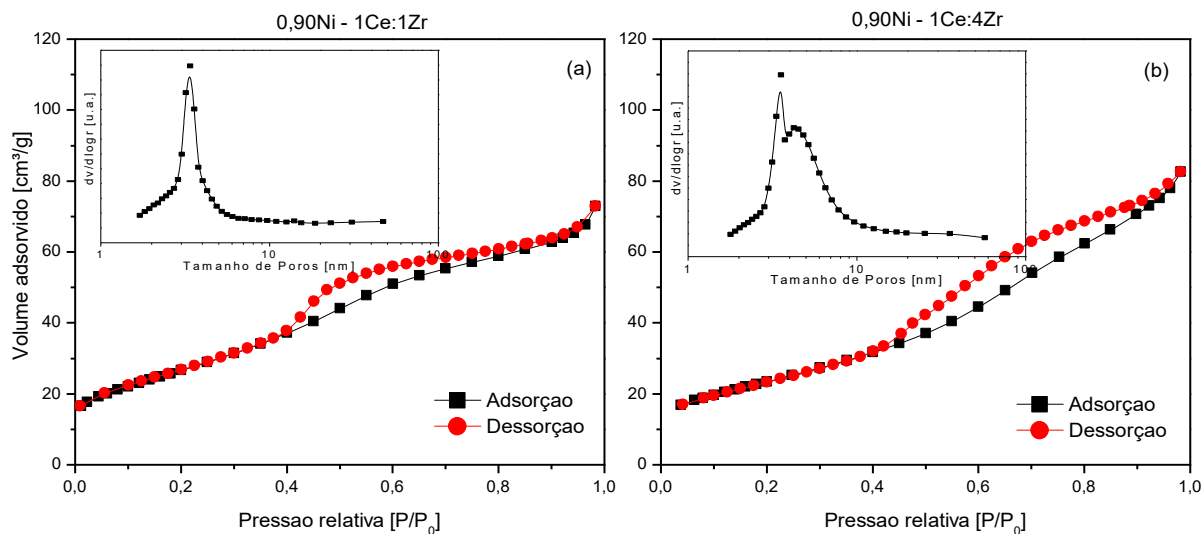
Fonte - Acervo pessoal.

Sierra-Pereira (2012) sintetizou CeO₂ e ZrO₂ por meio do método sol-gel *in situ*, utilizando Pluronic P123 com agente formador de mesoporos. Os sólidos apresentaram isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio que se classificam como do tipo IV.

Xu et al. (2012) sintetizaram catalisadores de NiO suportado em céria-zircônia com a adição ou não de Pluronic P123. Resultados de adsorção/dessorção de N₂ indicaram a formação de sólidos mesoporosos, consequente aumento na área superficial específica e volume dos poros, o que foi atribuído à utilização desse agente.

As isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos catalisadores contendo NiO suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr são mostradas na Figura 5-10. Assim como para os suportes puros, as isothermas podem ser classificadas como do tipo IV.

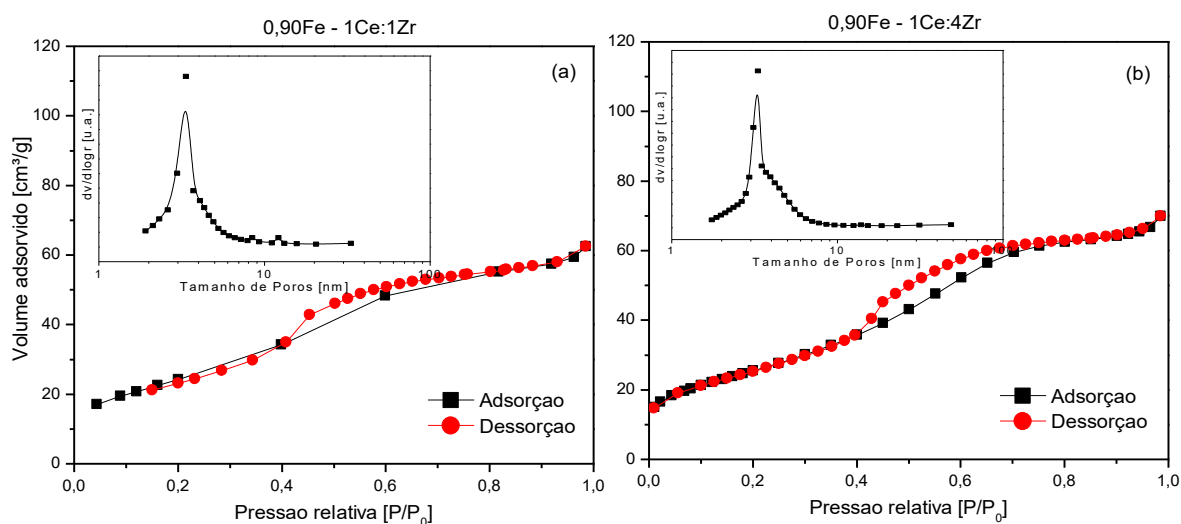
Figura 5-10 - Fisissorção de N₂ dos catalisadores de NiO suportados em: (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.



Fonte - Acervo pessoal.

Na Figura 5-11 são apresentados os resultados das medidas de fisissorção de N₂ dos catalisadores contendo Fe₂O₃ suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr. De forma semelhante aos suportes, foi verificada isoterma do tipo IV.

Figura 5-11 - Fisissorção de N₂ dos catalisadores de Fe₂O₃ suportados em: (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.

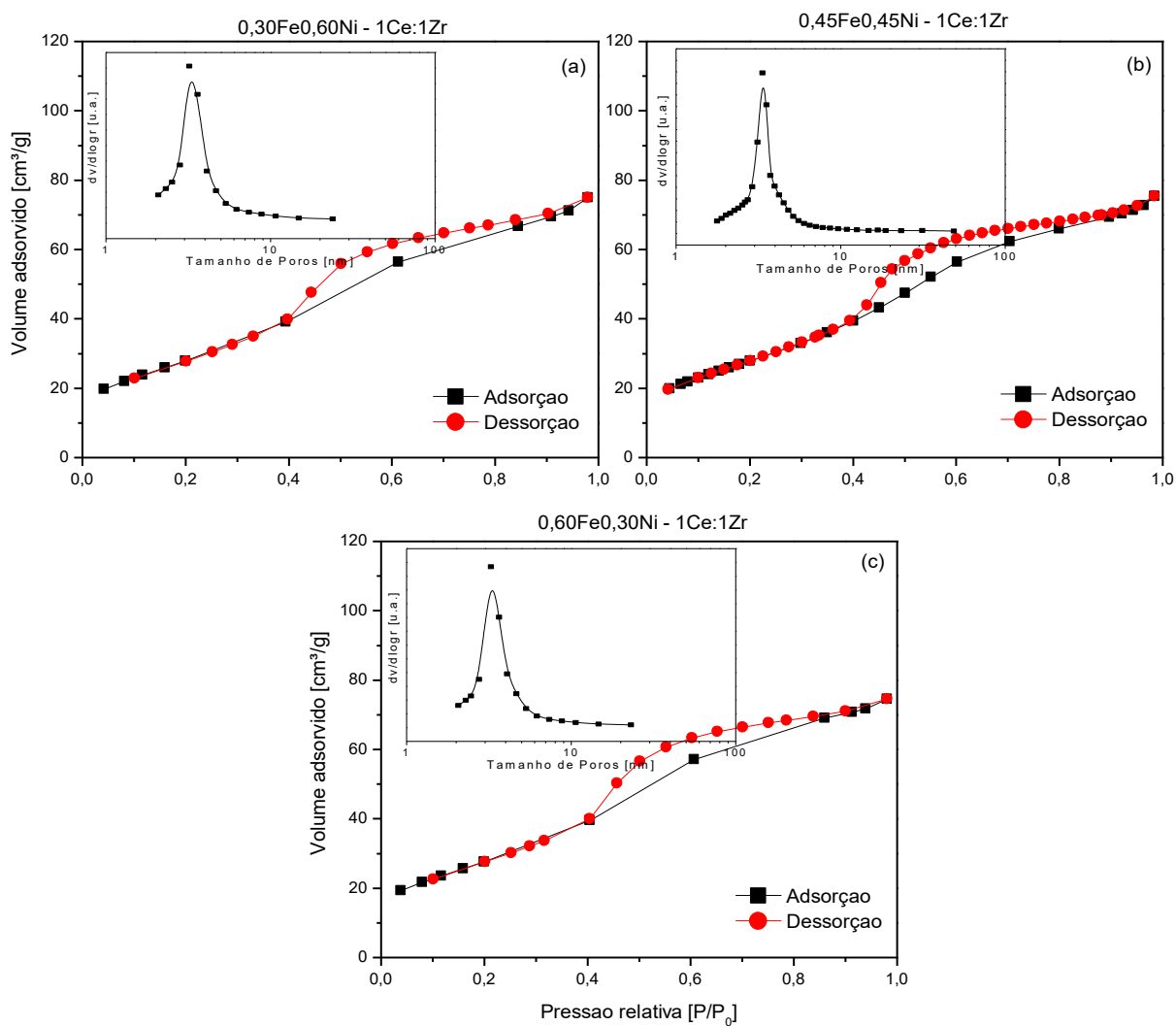


Fonte - Acervo pessoal.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos catalisadores contendo Fe₂O₃ e NiO suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr são mostradas nas Figuras

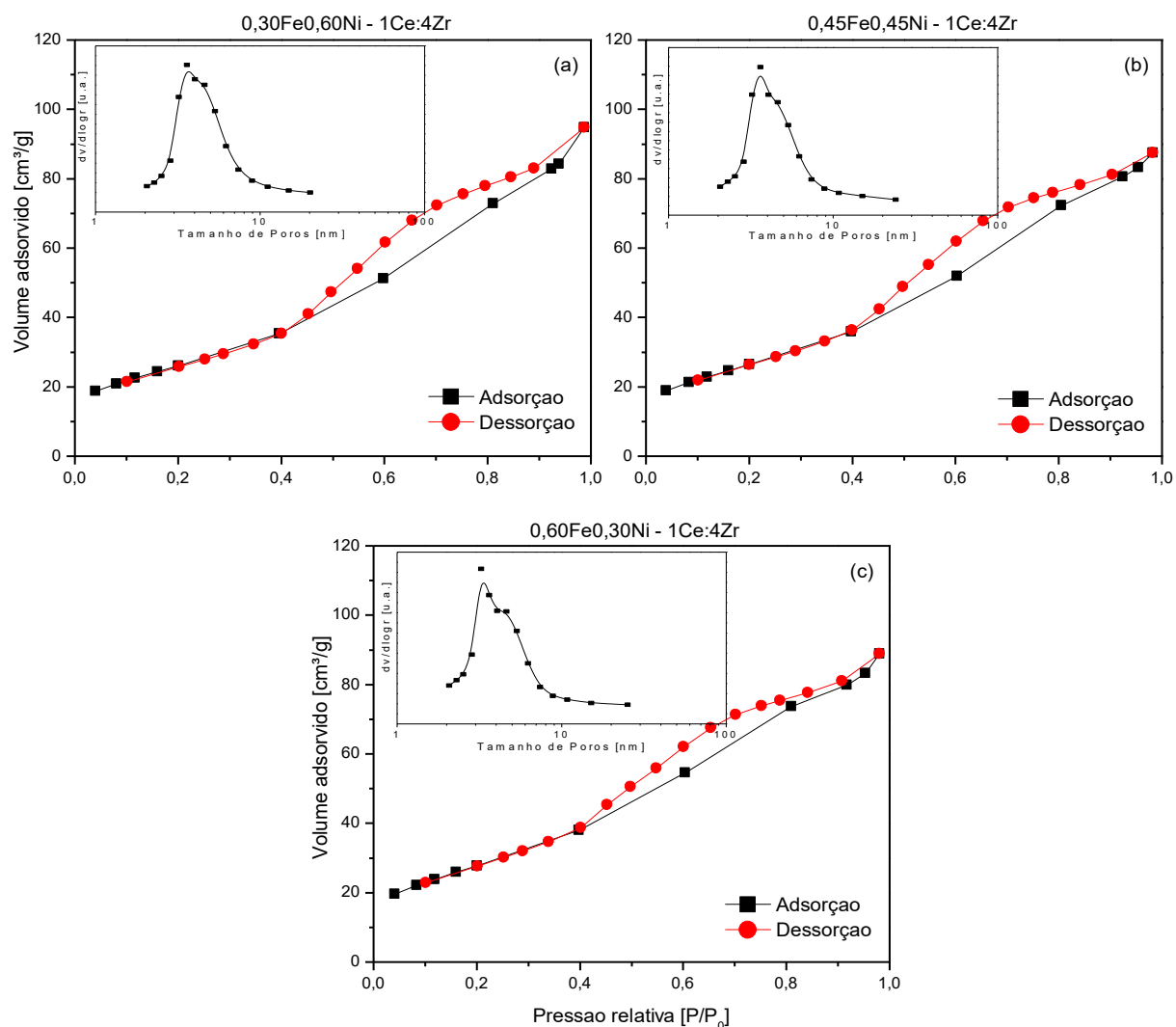
5-12 e 5-13. Assim como as demais amostras, os catalisadores bimetalicos apresentaram isotermas de adsorção do tipo IV, típicas de sólidos mesoporosos.

Figura 5-12 - Fisissorção de N₂ dos catalisadores bimetalicos suportados em 1Ce:1Zr.



Fonte - Acervo pessoal.

Figura 5-13 - Fisissorção de N₂ dos catalisadores bimetálicos suportados em 1Ce:4Zr.



Fonte - Acervo pessoal.

Na Tabela 5-6 são apresentados os valores de área superficial específica (S_{BET}), diâmetro (D_p) e volume dos poros (V_p) do suporte 1Ce:1Zr, assim como dos seus catalisadores.

Tabela 5-6 - Valores de S_{BET} , D_p e V_p do suporte 1Ce:1Zr e catalisadores suportados em 1Ce:1Zr.

Catalisador	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	D_p (nm)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)
1Ce:1Zr	99	3,2	0,09
0,90Ni - 1Ce:1Zr	96	3,4	0,11
0,90Fe - 1Ce:1Zr	88	3,5	0,10
0,30Fe0,60Ni - 1Ce:1Zr	102	3,3	0,11
0,45Fe0,45Ni - 1Ce:1Zr	101	3,4	0,12
0,60Fe0,30Ni - 1Ce:1Zr	100	3,3	0,11

Fonte – Acervo pessoal.

Os dados de fisissorção de nitrogênio para os suportes preparados mostram que as áreas superficiais específicas são maiores que as reportadas para CeO_2 e ZrO_2 puras (SIERRA-PEREIRA, 2012). Esse resultado pode ser explicado pelo menor tamanho médio de cristalito para a solução sólida, conforme constatado por meio dos resultados de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão.

Na Tabela 5-7 são apresentados os valores de área superficial específica (S_{BET}), diâmetro (D_p) e volume dos poros (V_p) do suporte 1Ce:4Zr, assim como dos seus catalisadores.

Tabela 5-7 - Valores de S_{BET} , D_p e V_p do suporte 1Ce:4Zr e catalisadores suportados e 1Ce:4Zr.

Catalisador	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	D_p (nm)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)
1Ce:4Zr	75	3,5	0,09
0,90Ni - 1Ce:4Zr	85	3,6	0,13
0,90Fe - 1Ce:4Zr	92	3,4	0,11
0,30Fe0,60Ni - 1Ce:4Zr	94	3,6	0,15
0,45Fe0,45Ni - 1Ce:4Zr	96	3,6	0,14
0,60Fe0,30Ni - 1Ce:4Zr	101	3,3	0,14

Fonte – Acervo pessoal.

Não foi observada uma alteração significativa em relação ao diâmetro médio e o volume de poros do suporte 1Ce:1Zr, comparado ao suporte 1Ce:4Zr. O mesmo pode-se dizer a respeito dos catalisadores suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr. A introdução dos óxidos de níquel e/ou ferro nos suportes também não levou a mudanças relevantes nesses parâmetros. Como se verifica das Tabelas 5-6 e 5-7, os suportes e catalisadores mostraram valores de área superficial específica

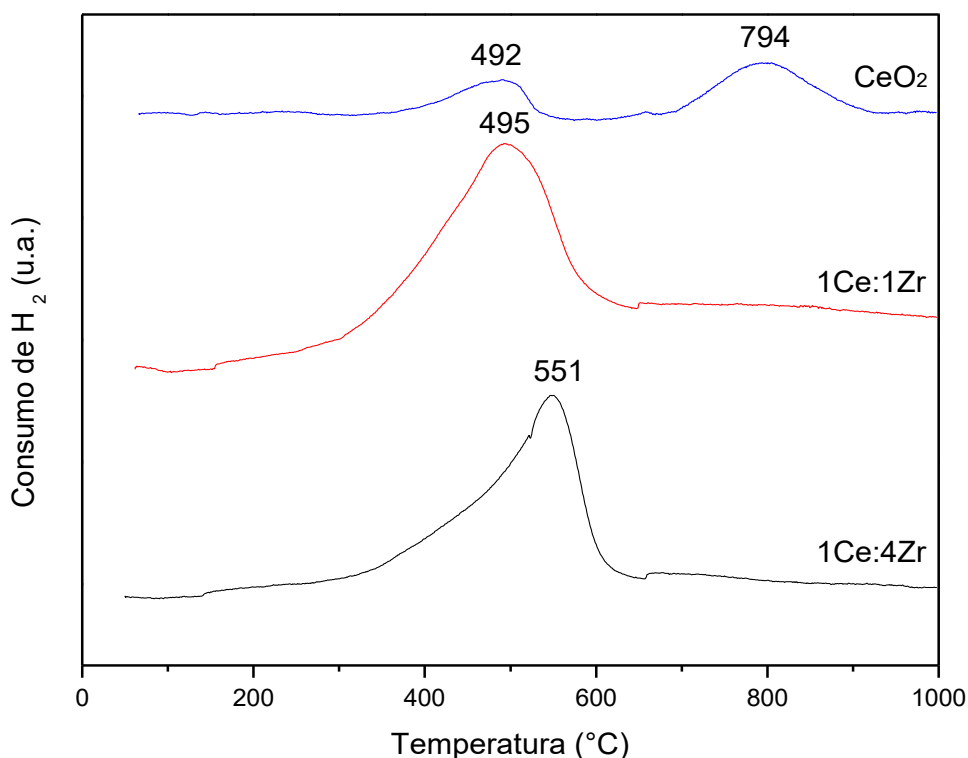
próximas, com as diferenças atribuídas a erros da determinação e metodologias utilizadas na preparação.

De maneira geral, a distribuição do diâmetro dos poros dos catalisadores suportados em 1Ce1Zr foi mais estreita do que a dos catalisadores suportados em 1Ce4Zr.

5.1.6 Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂)

Os perfis de redução com hidrogênio à temperatura programada dos suportes estudados são mostrados na Figura 5-14. As soluções sólidas 1Ce:1Zr e 1Ce:4Zr apresentaram um pico de redução entre 300 °C e 650 °C com máximo em torno de 500 °C e 550 °C, respectivamente, o qual pode ser atribuído à redução de íons Ce⁴⁺ a Ce³⁺, que foram mais facilmente reduzidos devido à presença de Zr (XU; SONG; CHOU, 2012). Por outro lado, um leve consumo de H₂ é constatado também entre 650 °C e 1000 °C, que se refere à redução da céria mássica (DAMYANOVA et al., 2008).

Figura 5-14 - Perfis de RTP-H₂ dos suportes 1Ce:1Zr e 1Ce:4Zr.



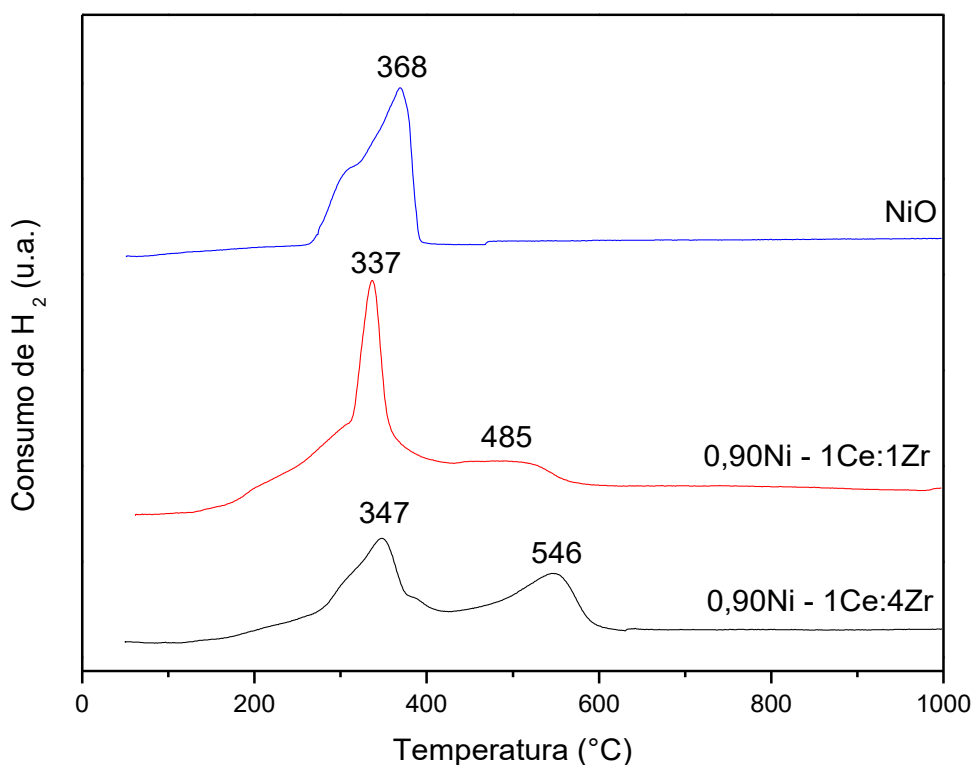
Fonte – Acervo pessoal.

O Ce^{4+} na céria formando solução sólida com zircônia é mais facilmente reduzido devido a uma maior quantidade de íons Ce^{4+} superficiais quando comparado à redução de Ce^{4+} na CeO_2 pura, na qual o consumo de H_2 foi maior em temperaturas superiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (SIERRA-PEREIRA, 2012), conforme observado na Figura 5-14. A razão para esse comportamento pode estar relacionada à presença de cristalitos menores e ao aumento da área superficial específica, que permite que um maior número de moléculas de H_2 entre em contato com íons Ce^{4+} , favorecendo sua redução a menores temperaturas (XU; SONG; CHOU, 2012). Além disso, vale ressaltar que a incorporação de Zr na rede da céria formando solução sólida diminui a energia necessária para a redução de íons Ce^{4+} , aumentando sua redutibilidade e a mobilidade de oxigênio (ZHANG et al., 2010).

Os perfis de redução com hidrogênio à temperatura programada dos catalisadores de NiO suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr são mostrados na Figura 5-15 e, para fins de comparação é apresentado o perfil de RTP- H_2 do óxido de níquel mássico.

Os catalisadores contendo NiO mostraram consumo de H_2 entre $130\text{ }^\circ\text{C}$ e $600\text{ }^\circ\text{C}$. Xu et al. (2012) prepararam catalisadores de NiO suportados em céria-zircônia e reportaram que o consumo de H_2 em temperaturas acima de $400\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser atribuída à redução de espécies de NiO com forte interação com o suporte. O consumo de H_2 acima de $400\text{ }^\circ\text{C}$ também é explicado pela redução de íons Ce^{4+} a Ce^{3+} superficiais, conforme verificado para os suportes puros.

Figura 5-15 - Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores de NiO suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr.



Fonte – Acervo pessoal.

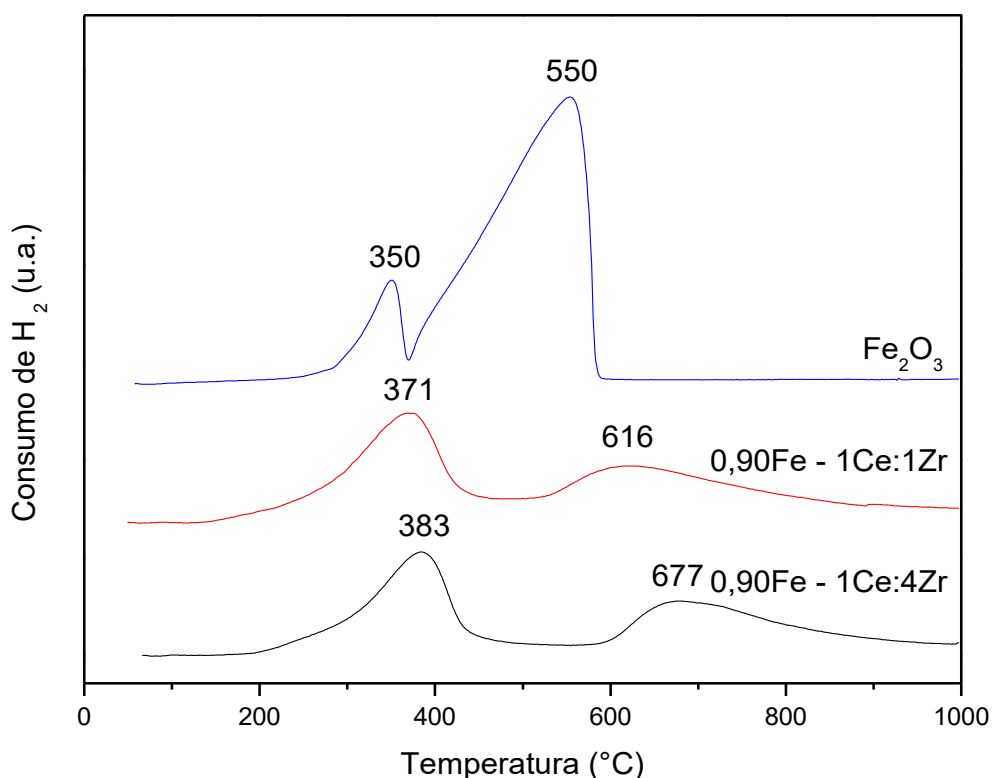
Resultados semelhantes foram reportados por Pérez-Hernández et al. (2011), os quais verificaram, para catalisadores de NiO sobre CeO₂-ZrO₂ com diferentes razões entre Ce/Zr, picos de redução a temperaturas próximas a 350 °C referentes à redução de NiO. Além disso, algumas amostras apresentaram leve redução acima de 500 °C, relacionada à redução parcial de Ce⁴⁺ a Ce³⁺. Os resultados mostraram que a temperatura de redução se deslocou para valores maiores com a diminuição da razão Ce/Zr, indicando uma interação mais forte entre as espécies de Ni e o suporte.

Os perfis de redução com hidrogênio à temperatura programada dos catalisadores de Fe₂O₃ suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr são mostrados na Figura 5-15. Nessa figura, é apresentado também o perfil de RTP-H₂ do óxido de ferro mássico. Os catalisadores de Fe₂O₃ apresentaram consumo de H₂ em praticamente toda a faixa de temperatura estudada.

É conhecido que o consumo de hidrogênio para a redução de Fe₂O₃ ocorre em temperaturas entre 260 °C e 340 °C, atribuído à redução de Fe₂O₃ a Fe₃O₄, enquanto que o consumo de H₂ entre 400 °C e 600 °C se relaciona à redução de

Fe_3O_4 a Fe^0 (MUNTEANU; ILIEVA; ANDREEVA, 1997). O deslocamento dos picos de redução para temperaturas maiores, verificado para os catalisadores de Fe_2O_3 , pode ser interpretado como resultado de uma maior interação do Fe_2O_3 com a céria-zircônia (CORBELLA; PALACIOS, 2007). Além disso, a redução dos suportes puros (Figura 5-14) pode estar ocorrendo simultaneamente à redução do óxido de ferro.

Figura 5-16 - Perfis de RTP- H_2 dos catalisadores de Fe_2O_3 suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr.



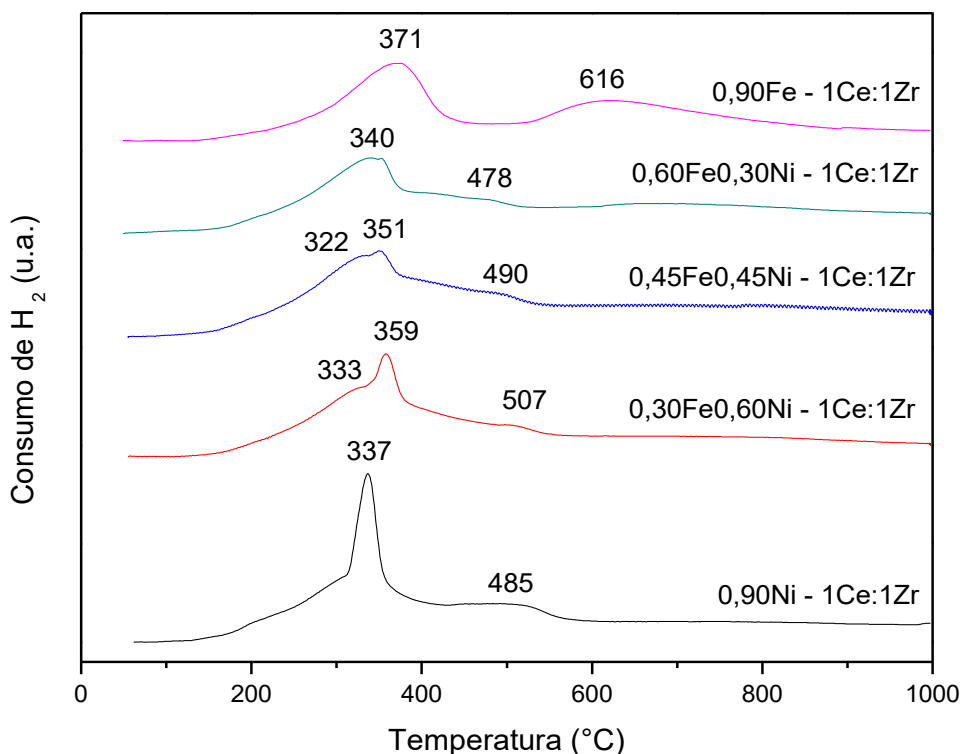
Fonte – Acervo pessoal.

Yamaguchi et al. (2011) estudaram catalisadores de Fe_2O_3 suportados em CeO_2 , ZrO_2 e $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ preparados pelo método de coprecipitação. Os autores avaliaram os catalisadores por RTP- H_2 e reportaram um deslocamento do segundo pico de redução de Fe_3O_4 a Fe^0 para temperaturas maiores, enquanto que o primeiro pico de redução de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 foi deslocado para temperaturas menores, em comparação à hematita mássica.

Na Figura 5-17 são apresentados os perfis de redução com hidrogênio à temperatura programada dos catalisadores bimetálicos suportados em 1Ce:1Zr e, para fins de comparação, são apresentados os perfis de RTP- H_2 dos catalisadores de NiO ou Fe_2O_3 suportados em 1Ce:1Zr.

Os catalisadores apresentaram perfis de redução semelhantes com consumo de hidrogênio entre 150 °C e 550 °C e entre 600 °C e 900 °C. O consumo de H₂ em temperatura acima de 550 °C se refere à redução da cérta mássica (LENDZION-BIELUN et al., 2010).

Figura 5-17 - Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores bimetálicos suportados em 1Ce:1Zr.

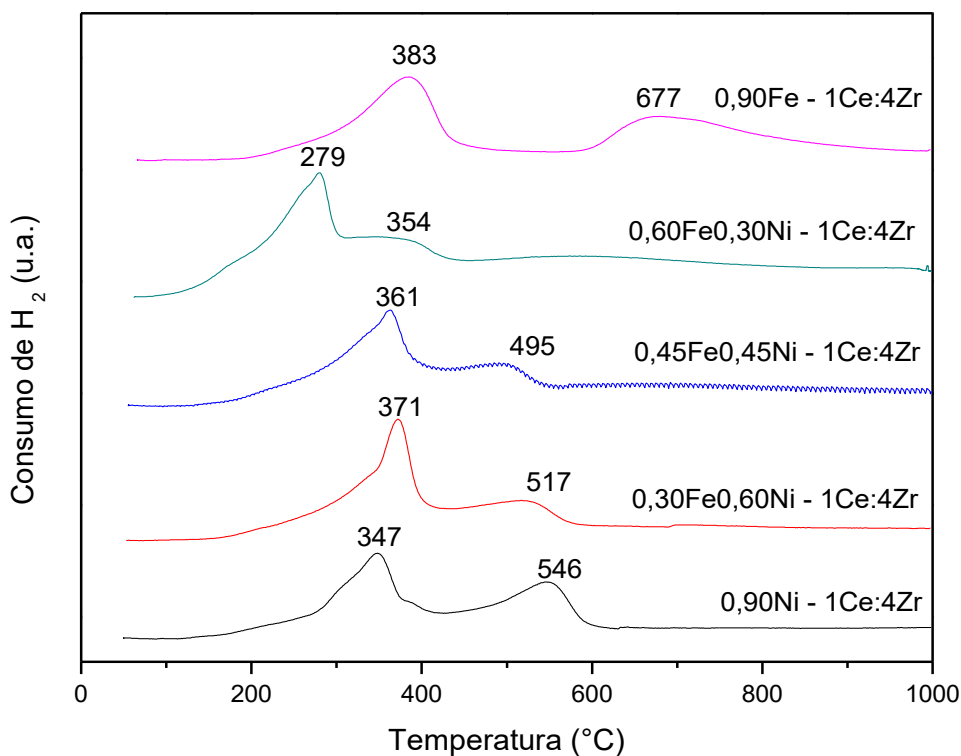


Fonte – Acervo pessoal.

Como verificado na Figura 5-17, os picos de redução dos catalisadores bimetálicos suportados em 1Ce:1Zr se deslocam para temperaturas maiores em relação à 0,90Ni - 1Ce:1Zr e, para temperaturas menores em relação à 0,90Fe - 1Ce:1Zr. A presença de NiO deve favorecer a redução de Fe₂O₃ a Fe₃O₄ (1° pico de redução), sendo finalmente reduzida a Fe⁰ (2° pico de redução). A redução de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ na cérta-zircônia ocorre simultaneamente à redução da espécie Fe₃O₄.

Na Figura 5-18 são apresentados os perfis de redução com hidrogênio à temperatura programada dos catalisadores bimetálicos suportados em 1Ce:4Zr. O deslocamento dos picos de redução para temperaturas maiores para os catalisadores suportados em 1Ce:4Zr, comparados àqueles suportados em 1Ce:1Zr, pode ser explicado por uma maior interação do metal com o suporte.

Figura 5-18 - Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores bimetálicos suportados em 1Ce:4Zr.



Fonte – Acervo pessoal.

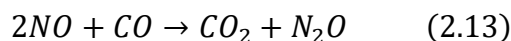
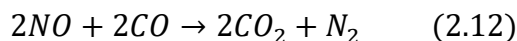
Assim como nos catalisadores bimetálicos suportados em 1Ce:1Zr, foi observado um deslocamento dos picos de redução para temperaturas maiores em relação à amostra contendo somente NiO e, para temperaturas menores em relação àquela contendo apenas Fe₂O₃, com exceção para o catalisador 0,60Fe0,30Ni - 1Ce:4Zr. Conforme já comentado, esse comportamento indica que a presença de NiO deve favorecer a redução das espécies de Fe, resultando na diminuição das temperaturas de redução.

5.2 Avaliação do desempenho catalítico

5.2.1 Reação de NO com CO

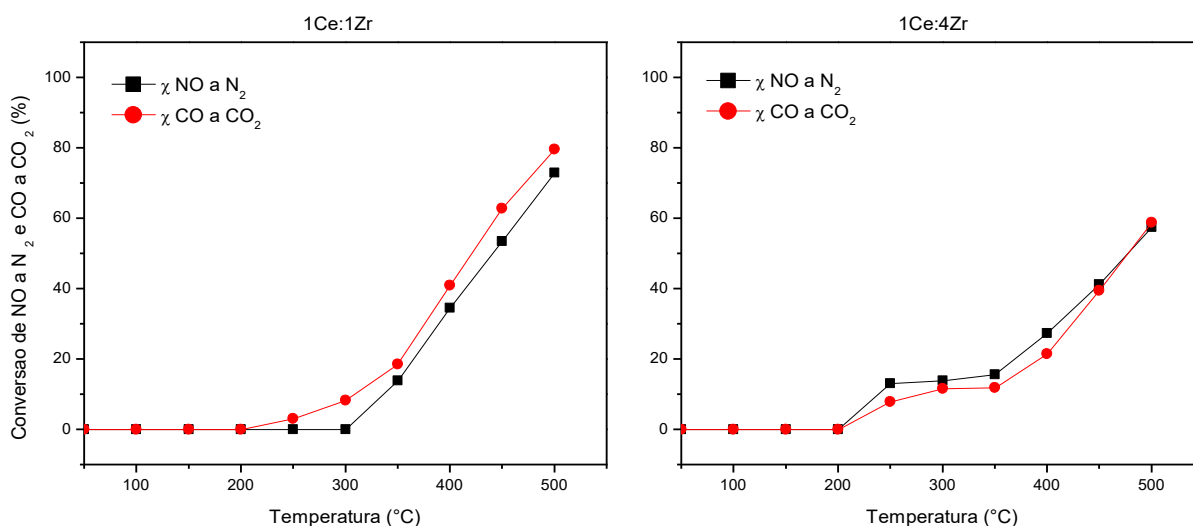
Como já mencionado, a redução de NO com CO pode levar à formação tanto de N₂, quanto de N₂O, sendo portanto uma reação não seletiva. Como as quantidades requeridas de NO e de CO para a formação de N₂ são equimolares (equação 2.12), para se obter boa seletividade a N₂, as conversões de NO e CO devem ser próximas. Quando as curvas de NO e de CO se afastam, devido a

conversões maiores de CO a CO₂ que de NO a N₂, deve haver a formação de N₂O simultaneamente à formação de N₂ (equação 2.13).



Na Figura 5-19 são apresentadas as conversões de NO a N₂ e de CO a CO₂ sobre os suportes puros 1Ce:1Zr e 1Ce:4Zr. A conversão de NO a N₂ foi observada a partir de 300 °C para 1Ce:1Zr e, a partir de 200 °C para 1Ce:4Zr, sendo que ambas aumentam com a temperatura atingindo, respectivamente, em 500 °C valores próximos a 80% e 55%. Além disso, os valores de conversão de NO a N₂ e de CO a CO₂ sobre 1Ce:1Zr e 1Ce:4Zr são muito próximos, o que evidencia uma alta seletividade desses suportes à formação de N₂. Nas temperaturas de reação estudadas, a zircônia não é ativa (SIERRA-PEREIRA, 2012) sendo que dessa maneira, as conversões de NO a N₂ e CO a CO₂ se devem à presença da céria.

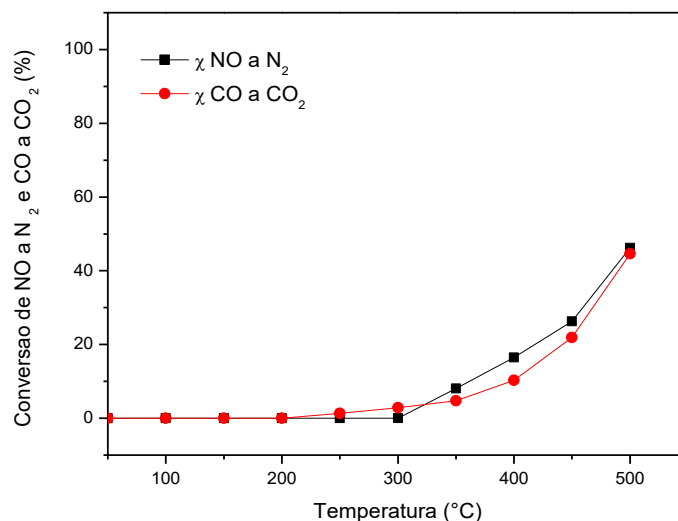
Figura 5-19 - Conversão de NO a N₂ e de CO a CO₂ sobre os suportes (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.



Fonte – Acervo pessoal.

Sierra-Pereira (2012) verificou a atividade para a reação de NO com CO sobre céria tipo fluorita preparada pelo método sol-gel e reportou uma conversão de 50% de NO e de CO a 500 °C utilizando um GHSV de 75.000 h⁻¹. Na Figura 5-20 são apresentadas a conversão de NO a N₂ e de CO a CO₂ sobre essa amostra, reportada pela autora.

Figura 5-20 - Conversão de NO a N₂ e de CO a CO₂ sobre CeO₂.



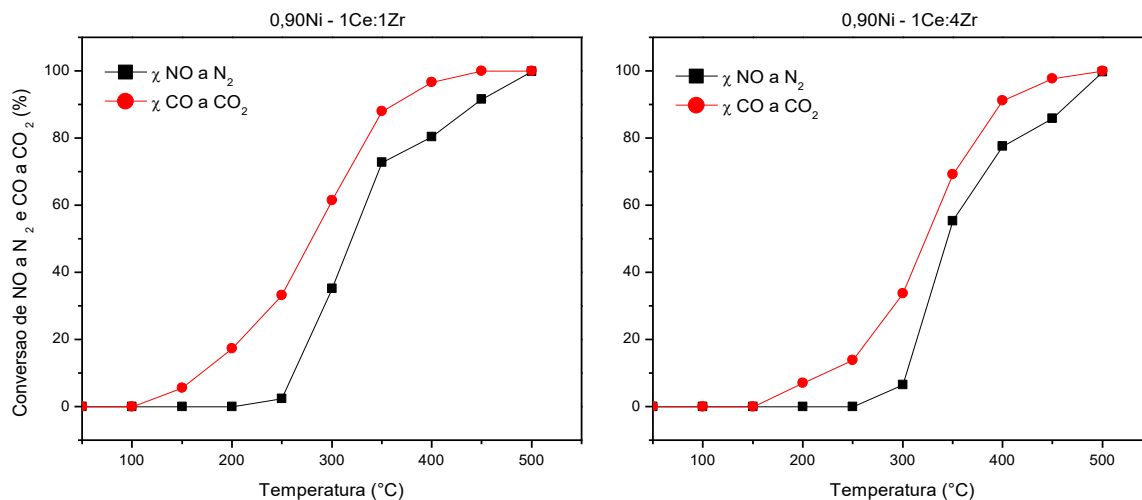
Fonte – Adaptado de Sierra-Pereira, 2012.

O aumento da atividade catalítica dos suportes estudados em relação à céria pura deve ser atribuído à inserção de Zr na rede da céria, pois este, além de inibir o crescimento dos cristais da céria, distorce sua estrutura cristalina, conforme evidenciado pelos resultados de DRX, levando ao aumento do número de vacâncias de oxigênio, o que, conforme verificado por medidas de RTP-H₂, melhora as propriedades redox do suporte.

Daturi et al. (2001), ao realizar estudos de adsorção de NO sobre CeO₂ e Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ pré-reduzidas, por meio da técnica de espectroscopia por refletância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier (DRIFTS), propuseram que o NO atua como um agente oxidante da superfície pré-reduzida, de forma que o oxigênio da molécula de óxido nítrico preenche vacâncias no suporte, enquanto o nitrogênio adsorvido reage com outro átomo de nitrogênio da vizinhança liberando uma molécula de N₂.

Na Figura 5-21 são apresentadas as conversões de NO a N₂ e de CO a CO₂ sobre os catalisadores de NiO suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr. Os catalisadores contendo NiO apresentaram conversão de CO a CO₂ a partir de 100 °C para Ni - 1Ce:1Zr e, a partir de 150 °C para Ni - 1Ce:4Zr. A conversão de NO a N₂ foi observada a partir de 250 °C para ambas as amostras. Os catalisadores contendo NiO atingiram em 500 °C, conversões de NO e de CO iguais a 100%.

Figura 5-21 - Conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 sobre os catalisadores de NiO suportados em (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.



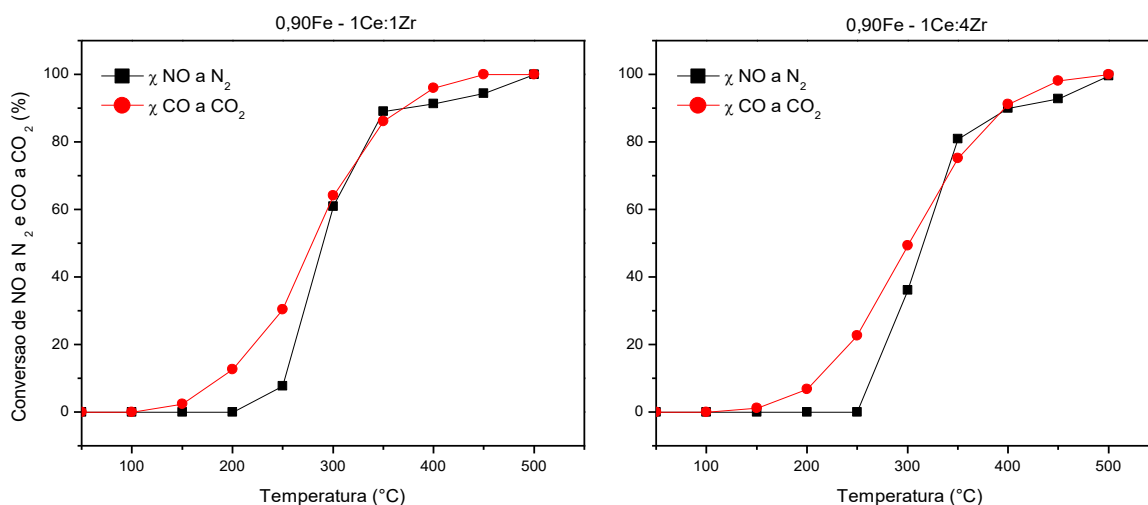
Fonte – Acervo pessoal.

Com a introdução de NiO na céria-zircônia, as conversões de NO a N_2 e de CO a CO_2 se iniciam em temperaturas menores, com valores superiores aos observados para os suportes puros (Figura 5-19), evidenciando a sua função catalítica para essa reação. Além disso, os valores de conversão de CO a CO_2 foram maiores durante toda a faixa de temperaturas e, portanto, a redução de NO com CO não foi completamente seletiva à formação de N_2 .

As conversões de NO a N_2 e de CO a CO_2 sobre os catalisadores de Fe_2O_3 suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr são apresentadas na Figura 5-22. As amostras apresentaram conversão de CO a CO_2 a partir de 150 °C. Entretanto, a conversão considerável de NO a N_2 se deu somente a 250 °C. Em 400 °C a conversão de NO a N_2 nesses catalisadores ultrapassava 90%, chegando a 100% em 500 °C.

Assim como para os catalisadores de NiO, com a introdução de Fe_2O_3 , a conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 se inicia em temperaturas menores, com valores superiores aos observados para os suportes puros.

Figura 5-22 - Conversão de NO a N₂ e de CO a CO₂ sobre os catalisadores de Fe₂O₃ suportados em (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.

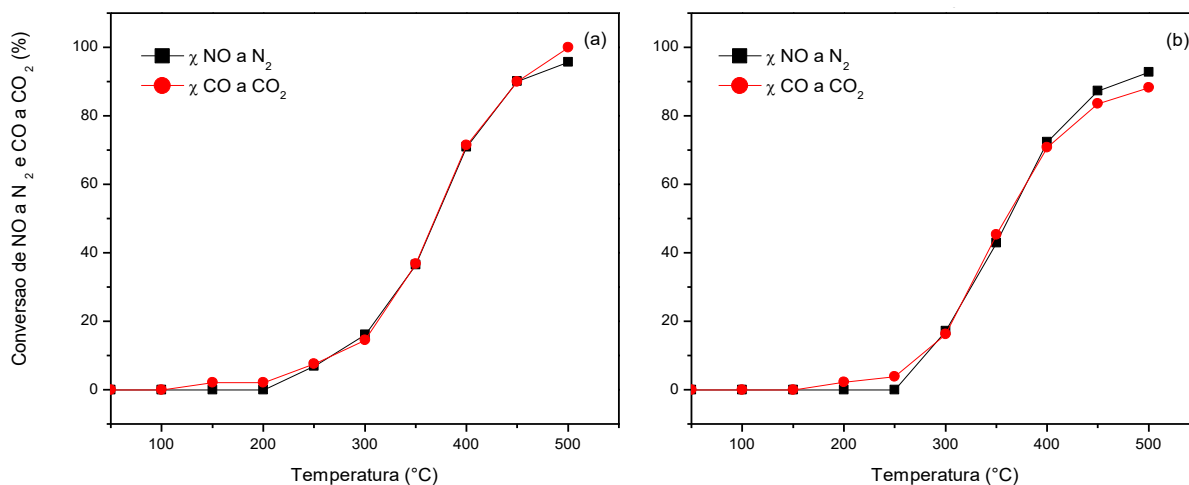


Fonte – Acervo pessoal.

No catalisador de Fe₂O₃ suportado em 1Ce:1Zr, a partir de 300 °C a conversão de CO a CO₂ esteve sempre próxima daquela do NO a N₂, indicando a ocorrência predominante da reação representada pela equação 2.12 (formação predominante de N₂). Abaixo de 300 °C, houve diferença significativa entre as conversões de NO e de CO, o que evidencia a formação simultânea de N₂ e N₂O. Já no catalisador de Fe₂O₃ suportado em 1Ce:4Zr, a redução foi seletiva a N₂ a partir de 350 °C.

Sierra-Pereira (2012) avaliou a atividade para a reação de NO com CO sobre Fe₂O₃ suportado em céria preparada pelo método sol-gel *in situ*. Na Figura 5-23 são apresentadas as conversões de NO a N₂ e de CO a CO₂ sobre esse catalisador, reportada pela autora, além dos resultados para o Fe₂O₃ puro, a fim de comparação.

Figura 5-23 - Conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 sobre: (a) catalisadores de Fe_2O_3 suportados em CeO_2 ; (b) Fe_2O_3 mássico.



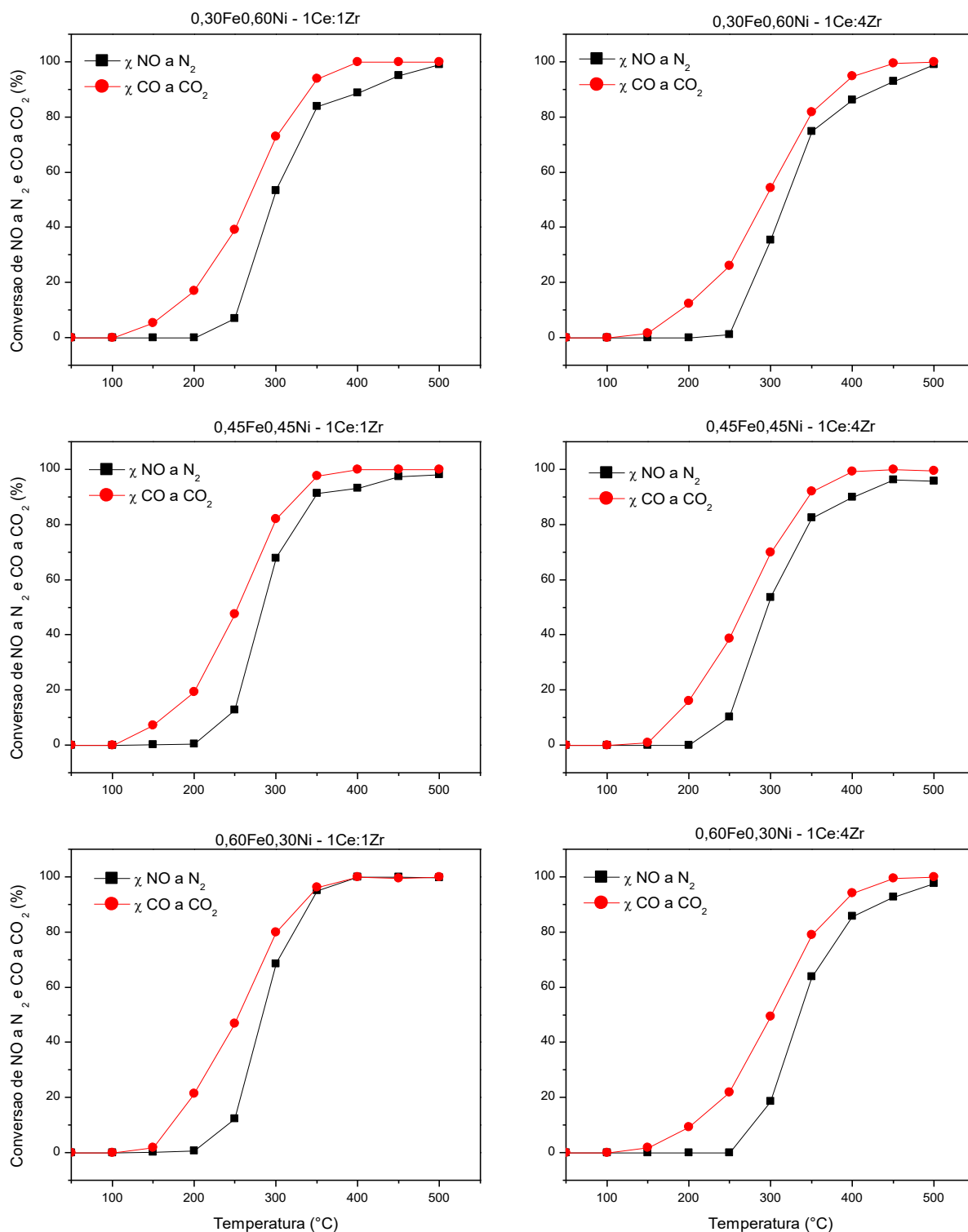
Fonte – Adaptado de Sierra-Pereira, 2012.

A partir da comparação entre as Figuras 5-22 e 5-23, observa-se que os catalisadores de Fe_2O_3 suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr apresentam maiores conversões de NO a N_2 e de CO a CO_2 em temperaturas inferiores, em relação aos catalisadores de Fe_2O_3 suportados em céria mássica (Figura 5-23a). Esse comportamento deve ser atribuído à inserção de Zr na rede da CeO_2 , levando ao aumento do número de vacâncias de oxigênio, assim como foi observado para os suportes puros (Figura 5-19). O catalisador de Fe_2O_3 mássico por sua vez, mostrou valores superiores dessas conversões em menores temperaturas, em relação àquele suportado em céria, devido à uma maior interação entre Fe e Ce, interferindo de forma negativa na redução dessas espécies e, dificultando a redução de NO pelo CO (SIERRA-PEREIRA, 2012).

Além de uma maior seletividade observada, o catalisador de Fe_2O_3 suportado em 1Ce:1Zr alcançou maiores conversões em menores temperaturas, em relação àquele suportado em 1Ce:4Zr. Na temperatura de reação igual a 300 °C, as conversões de CO a CO_2 e de NO a N_2 para 0,90Fe - 1Ce:1Zr estiveram próximas a 60%, enquanto que a amostra 0,90Fe - 1Ce:4Zr atingiu conversão de CO a CO_2 igual a 50% e de NO a N_2 igual a 40%. Esse resultado pode ser explicado pelos dados de RTP- H_2 , que indicaram uma maior interação do Fe_2O_3 com o suporte para o catalisador 0,90Fe - 1Ce:4Zr, o que dificultou a redução das espécies de Fe, interferindo negativamente na redução de NO com CO.

Na Figura 5-24 são apresentados os valores de conversão de NO a N₂ e de CO a CO₂ para os catalisadores bimetálicos suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr. As amostras apresentaram conversão de CO a CO₂ a partir de 100 °C. A conversão de NO a N₂ foi observada a partir de 200 °C para aqueles suportados em 1Ce:1Zr e, a partir de 250 °C para os catalisadores sobre 1Ce:4Zr, com exceção para a amostra 0,45Fe0,45Ni - 1Ce:4Zr, que iniciou sua atividade catalítica a partir de 200 °C. Todas as amostras atingiram em 500 °C, conversões de NO e de CO iguais a 100%.

Figura 5-24 - Conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 para os catalisadores bimetálicos suportados em 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr.



Fonte – Acervo pessoal.

Para os catalisadores suportados em 1Ce:1Zr, as curvas de conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 estiveram bastante distantes até 350 °C. No entanto, a

partir desta temperatura e com o aumento do teor de Fe, a reação foi se tornando mais seletiva à formação de N₂.

Assim como para as amostras de Fe₂O₃, observa-se valores maiores de conversão de CO a CO₂ e de NO a N₂ em menores temperaturas para os catalisadores bimetalicos suportados em 1Ce:1Zr, em comparação àqueles sobre 1Ce:4Zr. Por exemplo, o catalisador 0,45Fe0,45Ni - 1Ce:1Zr atingiu, em 300 °C, conversões de CO a CO₂ e de NO a N₂ próximas a 80% e 70%, respectivamente, enquanto que a amostra 0,45Fe0,45Ni - 1Ce:4Zr atingiu conversão de CO a CO₂ igual a 70% e de NO a N₂ igual a 55%. Esse comportamento é semelhante para os demais catalisadores bimetalicos, sempre mostrando conversões maiores para aqueles suportados sobre 1Ce:1Zr. Esse resultado também pode ser explicado pelos dados de RTP-H₂, que devido ao deslocamento dos picos de redução para temperaturas maiores para os catalisadores suportados em 1Ce:4Zr, indicaram uma maior interação dos metais com os suportes, o que dificulta na redução de NO com CO.

5.2.2 Avaliação catalítica na presença de interferentes

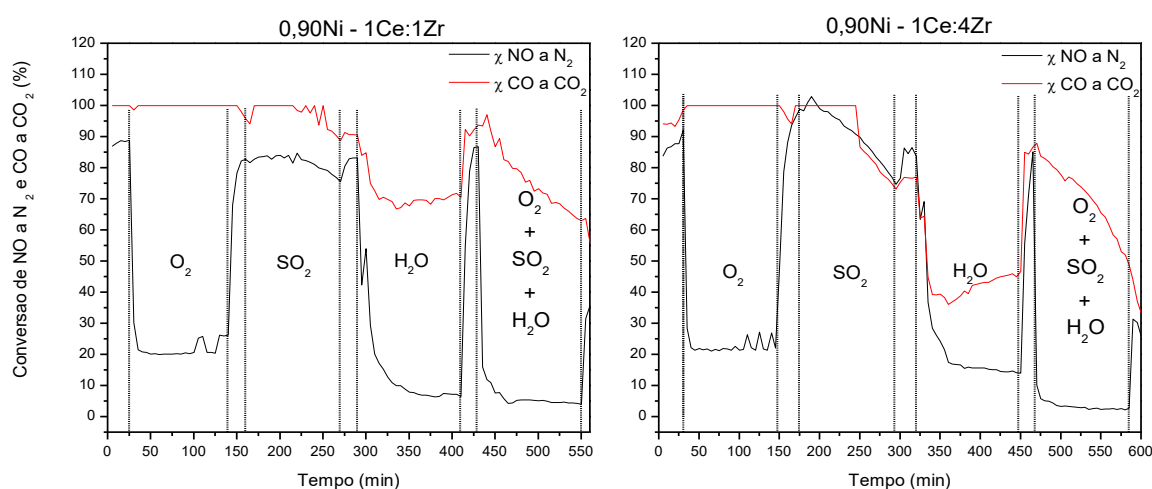
Na reação em estudo, foram selecionados alguns catalisadores para serem testados na presença de oxigênio, dióxido de enxofre e vapor de água. As amostras selecionadas foram: 0,90Ni - 1Ce:1Zr; 0,90Ni - 1Ce:4Zr; 0,90Fe - 1Ce:1Zr, 0,90Fe - 1Ce:4Zr, 0,45Fe0,45Ni - 1Ce:1Zr e 0,45Fe0,45Ni - 1Ce:4Zr. A temperatura de reação foi mantida fixa em 500 °C para os testes nessas condições.

Na Figura 5-25 são apresentados os resultados de conversão de NO a N₂ e CO a CO₂ na presença de O₂, SO₂ e vapor de água para os catalisadores Ni – 1Ce:1Zr e Ni – 1Ce:4Zr. Com a adição de 0,12% de O₂, logo nas primeiras medições houve uma queda na conversão de NO a N₂ de 90% para 20%, para ambos os catalisadores. No entanto, a conversão de CO a CO₂ se manteve em 100% na presença desse interferente. A presença de oxigênio favoreceu a oxidação direta do CO (equação 5.1), o que não impediu porém, que a conversão de NO com CO continuasse ocorrendo, já que o O₂ alimentado não era suficiente para a oxidação total de CO. Assim que o oxigênio deixou de ser fornecido e o He começou a ser alimentado, as conversões de NO a N₂ voltaram ao seu valor inicial após um período de reação.



Após a adição de 34 ppm de SO₂, a conversão de NO a N₂ foi reduzida a 75% para ambas as amostras. A conversão de CO a CO₂ se manteve constante por um intervalo de tempo, sendo reduzida a 90% e 75% para 0,90Ni – 1Ce:1Zr e 0,90Ni – 1Ce:4Zr, respectivamente. Logo após a retirada de SO₂ e o início da alimentação de He, as conversões de NO a N₂ retornaram a valores próximos àqueles iniciais. Entretanto, o mesmo não foi observado em relação à conversão de CO a CO₂.

Figura 5-25 - Conversão de NO a N₂ e CO a CO₂ na presença de O₂, SO₂ e vapor de água para os catalisadores de NiO suportados a 500 °C em (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.



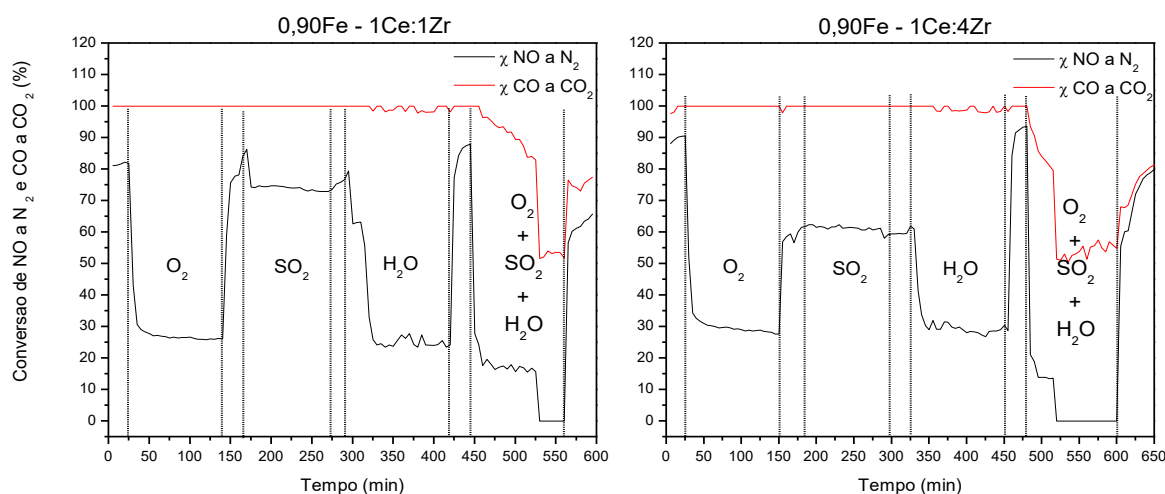
Fonte – Acervo pessoal.

Após a adição de vapor de água aos catalisadores, as conversões de NO a N₂ caíram abruptamente a 5% para 0,90Ni – 1Ce:1Zr e, a 15% para 0,90Ni – 1Ce:4Zr. Já as conversões de CO a CO₂ foram reduzidas de 90% a 65% para 0,90Ni – 1Ce:1Zr e de 75% a 35% para 0,90Ni – 1Ce:4Zr. Os resultados quando da adição de vapor de água podem ser explicados pela ocorrência da reação de deslocamento gás-água entre H₂O e CO, formando H₂ e CO₂, em competição à reação de NO com CO. Ambas as conversões de NO a N₂ e de CO a CO₂ foram restabelecidas aos valores iniciais com a suspensão da alimentação de vapor de água e o início da injeção de He. Os catalisadores também foram avaliados na presença de todos os interferentes simultaneamente, quando em geral, após a retirada da alimentação desses gases, não foi possível restituir os valores de conversão observados no início da reação. Foi observada uma redução nas conversões de NO a N₂ a 4% e 3% e de

CO a CO₂ a 63% e 50% para as amostras 0,90Ni – 1Ce:1Zr e 0,90Ni – 1Ce:4Zr, respectivamente.

Na Figura 5-26 são apresentados os resultados de conversão de NO a N₂ e CO a CO₂ na presença dos interferentes já citados para os catalisadores 0,90Fe – 1Ce:1Zr e 0,90Fe – 1Ce:4Zr. Com a adição de O₂, houve uma queda na conversão de NO a N₂ logo nas primeiras medições de 82% para 25% para 0,90Fe – 1Ce:1Zr e de 90% para 28% para 0,90Fe – 1Ce:4Zr. Assim que o oxigênio deixou de ser fornecido e o He passou a ser fornecido, os valores de conversão de NO a N₂ para 0,90Fe – 1Ce:1Zr voltaram aos seus valores iniciais após um período de reação. Porém, o mesmo não ocorreu para a amostra 0,90Fe – 1Ce:4Zr, já que foi possível alcançar no máximo uma conversão igual a 62%. Após a adição SO₂, a conversão de NO a N₂ não se alterou significativamente para ambas as amostras.

Figura 5-26 - Conversão de NO a N₂ e CO a CO₂ na presença de O₂, SO₂ e vapor de água para os catalisadores de Fe₂O₃ suportados a 500 °C em (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.



Fonte – Acervo pessoal.

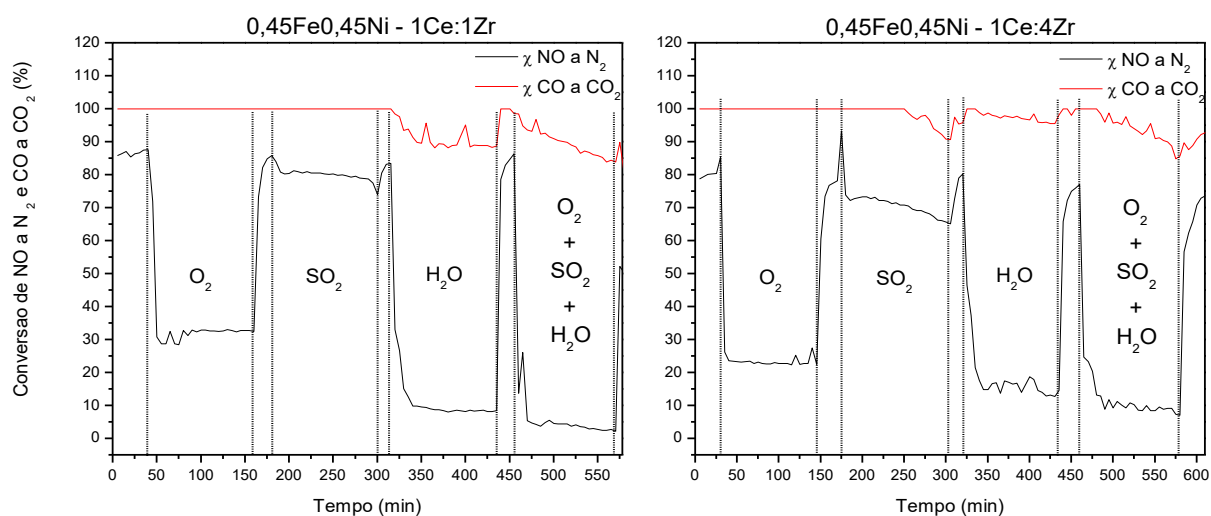
Após a adição de vapor de água aos catalisadores, as conversões de NO a N₂ foram reduzidas de 80% a 24% e de 62% a 27% para 0,90Fe – 1Ce:1Zr e 0,90Fe – 1Ce:4Zr, respectivamente. As conversões de NO a N₂ foram restabelecidas aos valores iniciais com a suspensão da alimentação de vapor de água e período em He. A conversão de CO a CO₂ se manteve em 100% na presença de O₂, SO₂ ou H₂O para ambos os catalisadores. Quando avaliados na presença de todos os interferentes simultaneamente, os catalisadores apresentaram as quedas mais significativas na

conversão. A conversão de NO a N₂ foi reduzida a 15% para 0,90Fe – 1Ce:1Zr, chegando a uma conversão nula após 85 min na presença dos três interferentes. Já para o catalisador 0,90Fe – 1Ce:4Zr, a conversão se reduziu a 13% chegando à 0% após 40 min em contato com os interferentes. Após a retirada da alimentação dos interferentes, foi possível restituir os valores de conversão de NO a N₂ a 65% e 79% para os catalisadores 0,90Fe – 1Ce:1Zr e 0,90Fe – 1Ce:4Zr respectivamente, valores próximos àqueles observados no início da reação. Apesar de não ter sido afetada pela adição de cada interferente separadamente, quando em contato com O₂, SO₂ e H₂O simultaneamente, a conversão de CO a CO₂ sofreu uma queda a aproximadamente 50% para ambas as amostras, se recuperando a 77% e 81% para 0,90Fe – 1Ce:1Zr e 0,90Fe – 1Ce:4Zr, respectivamente.

Wen e He (2002) estudaram catalisadores de óxido misto contendo cobre e cério e os avaliaram na redução de NO com CO na presença de O₂, SO₂ e vapor de água, em operações de FCC. Os resultados mostraram alta atividade catalítica na presença de O₂ e resistência satisfatória ao envenenamento dos catalisadores quando em contato com H₂O e SO₂. Os autores sugeriram que houve um efeito sinérgico entre os íons de Cu e Ce, o que levou à formação de vacâncias de oxigênio nas amostras, contribuindo para a adsorção dissociativa do NO.

Na Figura 5-27 são apresentados os resultados de conversão de NO a N₂ e CO a CO₂ na presença de O₂, SO₂ e vapor de água para os catalisadores 0,45Fe0,45Ni – 1Ce:1Zr e 0,45Fe0,45Ni – 1Ce:4Zr. A conversão de CO a CO₂ não sofreu quedas significativas com a adição dos interferentes, sendo que mantiveram-se constantes a 100% quando em contato com O₂. Com a adição dos demais interferentes, a conversão de CO a CO₂ foi reduzida a valores de no máximo próximos a 85% para ambas as amostras. Já a conversão de NO a N₂ foi afetada quando em contato com cada um dos interferentes e, principalmente na presença de todos eles simultaneamente, com exceção para o SO₂, cuja presença não causou quedas significativas nessa conversão.

Figura 5-27 - Conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 na presença de O_2 , SO_2 e vapor de água para os catalisadores de NiO e Fe_2O_3 suportados a 500 °C em (a) 1Ce:1Zr; (b) 1Ce:4Zr.



Fonte – Acervo pessoal.

Com a adição de O_2 , houve uma queda na conversão de NO a N_2 a aproximadamente 25% para os catalisadores, logo nas primeiras medições. Quando na presença de vapor de água, as conversões foram reduzidas a 8% e 13% para 0,45Fe0,45Ni – 1Ce:1Zr e 0,45Fe0,45Ni – 1Ce:4Zr, respectivamente. Assim como observado para os demais catalisadores, as maiores quedas na conversão de NO a N_2 ocorreram na presença de todos os interferentes simultaneamente, chegando a 8% e 3% para 0,45Fe0,45Ni – 1Ce:1Zr e 0,45Fe0,45Ni – 1Ce:4Zr. Após a suspensão da alimentação de cada interferente, os valores de conversão de NO a N_2 para ambos os catalisadores foram restabelecidos aos seus valores iniciais após um período de reação, com exceção para 0,45Fe0,45Ni – 1Ce:1Zr quando em contato com O_2 , SO_2 e vapor de água simultaneamente, que atingiu uma conversão igual a 53% com a remoção dos gases.

6 CONCLUSÕES

Os sólidos estudados apresentaram comportamento catalítico satisfatório na reação de NO com CO, indicando que o método sol-gel foi eficiente no preparo dos suportes e catalisadores. Dados de DRX e MET indicaram a formação de uma solução sólida $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ com estrutura cúbica tipo fluorita, não se observando picos de difração de raios X intensos dos óxidos de Fe ou Ni. Esses resultados foram confirmados por meio do Refinamento de Rietveld, o que pode ser interpretado como consequência de uma adequada distribuição dessas nos suportes. A adição de Fe_2O_3 e/ou NiO durante a preparação do sol da $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ conduziu a uma diminuição do tamanho médio de seus cristalitos o que levou a um aumento da área superficial específica dos catalisadores com relação ao suporte puro. Resultados de RTP- H_2 corroboraram que a redução de Fe_2O_3 ocorre em temperaturas menores quando na presença de NiO e medidas de fisissorção de nitrogênio mostraram que os catalisadores suportados em céria-zircônia preparados pelo método sol-gel *in situ* apresentaram mesoporosidade considerável, que foi atribuída à adição de Tween 80 ao sol do suporte.

Os valores de conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 sobre 1Ce:1Zr ou 1Ce:4Zr evidenciaram uma alta seletividade à formação de N_2 , porém, não alcançaram conversão total de NO e CO durante o intervalo de temperatura estudado. No entanto, após a adição de NiO e/ou Fe_2O_3 aos suportes, todas as amostras atingiram em 500 °C, conversões de NO a N_2 e de CO a CO_2 iguais a 100%. Com a introdução de NiO ou Fe_2O_3 na céria-zircônia, a conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 se iniciou em temperaturas menores, com valores superiores aos observados para os suportes puros, evidenciando a sua função catalítica para essa reação. Os valores de ambas as conversões para os catalisadores de NiO foram diferentes durante toda a reação e, portanto, a redução de NO com CO não se mostrou completamente seletiva à formação de N_2 . As amostras de Fe_2O_3 foram mais seletivas em comparação àquelas contendo NiO, sendo 0,90Fe - 1Ce:1Zr a que atingiu maiores valores de conversão de CO a CO_2 e de NO a N_2 em temperaturas menores. Dentre os catalisadores bimetálicos, foram verificadas conversões maiores de CO a CO_2 e de NO a N_2 em temperaturas menores para aqueles sobre 1Ce:1Zr, em comparação aos suportados em 1Ce:4Zr. Esse comportamento pode ser explicado pelas análises de RTP- H_2 , que indicaram uma maior interação dos metais com os suportes para estes

últimos, dificultando a redução de NO pelo CO. A amostra 0,60Fe0,30Ni - 1Ce:1Zr foi a que apresentou a maior seletividade à formação de N₂, a partir da temperatura de 350 °C.

Na presença de O₂, a conversão de NO a N₂ foi prejudicada, chegando a valores próximos de 25% para todas as amostras avaliadas. Por outro lado, a conversão de CO a CO₂ foi favorecida, devido à oxidação direta de CO a CO₂ pelo O₂. Após a adição de SO₂, a conversão de NO a N₂ e CO a CO₂ não se alterou significativamente para a maioria dos catalisadores. Os resultados, quando da adição de vapor de água, mostraram uma redução abrupta das conversões de NO a N₂, o que pode ser explicado pela ocorrência da reação de deslocamento gás-água entre H₂O e CO em competição à reação de NO com CO. No entanto, quando avaliados na presença de O₂, SO₂ e H₂O simultaneamente, os catalisadores apresentaram quedas mais significativas nas conversões de NO a N₂, levando a conversões nulas ou muito próximas de 0% para alguns dos catalisadores avaliados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOLLAHZADEH-GHOM, S.; ZAMANI, C.; ANDREU, T.; EPIFANI, M.; MORANTE, J.R. Improvement of oxygen storage capacity using mesoporous ceria–zirconia solid solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 108-109, p. 32-38, 2011.

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

ADAMOWSKA, M.; KRZTÓN, A.; NAJBAR, M.; CAMRA, J.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; DA COSTA, P. Ceria–zirconia-supported rhodium catalyst for NO_x reduction from coal combustion flue gases. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 535-544, 2009.

AIR1. **Sobre o Arla 32**. Disponível em: <<http://brasil.air1.info/>>. Acesso em: janeiro de 2014.

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

ANEGGI, E.; LEITENBURG, C. de; LLORCA, J.; TROVARELLI, A. Higher activity of Diesel soot oxidation over polycrystalline ceria and ceria-zirconia solid solutions from more reactive surface planes. **Catalysis Today**, v. 197, p.119-126, 2012.

ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C. L. Electrochemical features of zirconia polymorphs. The interplay between structure and surface OH species. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.465, p.136-141, 1999.

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

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

BATISTA, M. S. da. **Catalisadores Cu/ZMS-5 e Fe/ZMS-5 – Avaliação na Redução de NO a N₂ com Hidrocarbonetos**. São Carlos: UFSCar, 2002. 220p. Tese. Departamento de Engenharia Química, 2002.

BRAGA, Benedito et al. **Introdução à engenharia ambiental**. 2 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 318 p.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.

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

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

CERRATO, G.; BORDIGA, S.; BARBERA, S.; MORTERRA, C. A surface study of monoclinic zirconia (m-ZrO₂). **Surface Science**, v. 377-379, p. 50-55, 1997.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade do ar**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: janeiro de 2014.

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

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

COOPER, C. David; ALLEY, F. C. **Air pollution control: a design approach**. 3 ed. Long Grove: Waveland, 2002. 738 p.

CORBELLA, B.M.; PALACIOS, J.M. Titania-supported iron oxide as oxygen carrier for chemical-looping combustion of methane. **Fuel**, v.86 p.113-22, 2007.

DAMYANOVA, S.; PAWELEC, B.; ARISHTIROVA, K.; HUERTA, M.V.M; FIERRO J.L.G. Study of the surface and redox properties of ceria-zirconia oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 337, p. 86-96, 2008.

DATURI, M.; BION, N.; SAUSSEY, J.; LAVALLEY, J.-C.; HEDOUIN, C.; SEGUELONG, T.; BLANCHARD, G. Evidence of a lacunar mechanism for activity in ceria-based de NO_x catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, p. 252-255, 2001.

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

ESPOSITO, S.; TURCO, M.; BAGNASCO, G.; CAMMARANO, C.; PERNICE, P.; ARONNE, A.; Highly dispersed sol-gel synthesized Cu-ZrO₂ materials as catalysts for oxidative steam reforming of methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 372, p. 48-57, 2010.

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

GÓMEZ-GARCÍA, M. A.; PITCHON, V.; KIENNEMANN, A. Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials. **Environment International**, v. 31, n. 3, p. 445-467, 2005.

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

GOTO, K.; ISHIHARA, T. Direct decomposition of NO into N₂ and O₂ over Ba₃Y_{3.4}Sc_{0.6}O₉. **Applied Catalysis A: General**, n. 409-410, p. 66-73, 2011.

GRADON, B.; LASEK, J. Investigations of the reduction of NO to N₂ by reaction with Fe. **Fuel**, v. 89, p. 3505-3509, 2010.

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

IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS E RENOVÁVEIS. **Programas de controle de emissões veiculares**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/>>. Acesso em: janeiro de 2014.

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

KIM, J.-R.; LEE, K.-Y.; SUH, M.-J.; IHM, S.-K. Ceria–zirconia mixed oxide prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water as catalyst support. **Catalysis Today**, v. 185, p. 25-34, 2012.

LABAKI, M.; LAMONIER, J.F; SIFFERT, S.; ABOUKAÏS, A. Thermal analysis and temperature-programmed reduction studies of copper-zirconium and copper-zirconium-yttrium compounds. **Thermochimica Acta**, v. 427, p. 193-200, 2005.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General structure analysis system (GSAS)**. **Los Alamos National Laboratory Report LAUR**, v. 86, p. 748, 1994.

LENDZION-BIELUN, Z.; BETTAHAR, M. M.; MONTEVERDI, S. Fe-promoted CuO/CeO₂ catalyst: Structural characterization and CO oxidation activity. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 14, p. 1137-1142, 2010.

LI, G.; WANG, Q.; ZHAO, B.; ZHOU, R. A new insight into the role of transition metals doping with CeO₂–ZrO₂ and its application in Pd-only three-way catalysts for automotive emission control. **Fuel**, v. 92, p. 360–368, 2012.

LIMA, R. K. C. de.; BATISTA, M. S.; WALLAU, M.; SANCHES, E. A.; MASCARENHAS, Y. P.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. High specific surface area LaFeCo perovskites—Synthesis by nanocasting and catalytic behavior in the reduction of NO with CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 441-450, 2009.

LIU, L. et al. Correlation of structural characteristics with catalytic performance of CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts for NO reduction by CO. **Journal of Catalysis**, v. 275, n. 1, p. 45-60, 2010.

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

MANTRI, D.; AGHALAYAM, P. Detailed surface reaction mechanism for reduction of NO by CO. **Catalysis Today**, v. 119, p. 88-93, 2007.

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

MERCERA, P. D. L.; VAN OMMEN, J. G.; DOESBURG, E. B. M.; BURGGRAAF, A. J.; ROSS, J. R. H. Zirconia as a support for catalysts: Evolution of the texture and structure on calcination in air. **Applied Catalysis**, v. 57, p. 127-148, 1990.

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

MUNTEANU, G.; ILIEVA, L.; ANDREEVA, D. Kinetic parameters obtained from TPR data for α -Fe₂O₃ and Au/ α -Fe₂O₃ systems. **Thermochimica Acta**, v. 291, n. 1-2, p. 171-177, 1997.

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

OKAMOTO, Y. et al. Physicochemical characterization of Fe/ZrO₂ catalysts for NO-CO reaction. **Journal of Catalysis**, v. 192, n. 2, p. 412-422, 2000.

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

PAWLEY, G. S. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. **Journal of Applied Catalysis**, v. 14, p. 357-361, 1981.

PÉREZ-HERNÁNDEZ, R.; GUTIÉRREZ-MARTÍNEZ, A.; PALACIOS, J.; VEGA-HERNÁNDEZ, M.; RODRÍGUEZ-LUGO, V. Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts. **International journal of hydrogen energy**, v. 36, p. 6601-6608, 2011.

REDDY, B. M.; KHAN, A. Nanosized CeO₂-SiO₂, CeO₂-TiO₂, and CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxides: Influence of Supporting Oxide on Thermal Stability and Oxygen Storage Properties of Ceria. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 9, p. 155-171, 2005.

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

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

SANTOS, G.A.; SIERRA-PEREIRA, C.A.; NETO, A.V.S.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A.; SARTORATTO, PPC. Avaliação catalítica de materiais mesoporosos de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ na reação de conversão do NO com CO. In: XXII Congresso Iberoamericano de Catálise, 2010. Concón - Chile, Anais.

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

SEINFELD, J.H.; PANDIS, S.N. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. **New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.**, 2006, 1248p.

SHUKLA, S.; SEAL, S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilization in zirconia. **International Materials Reviews**, v.50, p.45-64, 2005.

SIERRA-PEREIRA, C. A. **Catalisadores de CuO, Fe₂O₃ ou Co₃O₄ Suportados em TiO₂, CeO₂ ou ZrO₂ – Preparação via Sol-Gel in situ ou Impregnação e Avaliação na Redução de NO com CO**. São Carlos: UFSCar, 2012. 164p. Tese. Departamento de Engenharia Química, 2012.

SIERRA-PEREIRA, C. A., SILVA-NETO, A. V., URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Catalisadores de Cu, Co ou Fe suportados *in situ* sobre sílica mesoporosa preparada pelo método sol-gel – Avaliação na redução de NO com CO In: 15º Congresso Brasileiro de Catálise-5º Congresso de Catálise do MERCOSUL, 2009, Armação de Búzios, - RJ, Anais.

SIERRA-PEREIRA, C. A.; SOUZA, B. G. de; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Redução de NO com CO sobre catalisadores de Fe₂O₃, NiO ou CuO suportados *in situ* sobre Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂. In: 17º Congresso Brasileiro de Catálise - 7º Congresso de Catálise do MERCOSUL, 2013, Gramado - RS, Anais.

SIERRA-PEREIRA, C. A.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Reduction of NO with CO on CuO or Fe₂O₃ catalysts supported on TiO₂ in the presence of O₂, SO₂ and water steam. **Fuel**, v. 118, p. 137-147, 2014.

SILVA, E. D. da. **Catalisadores a base de Cu, Co ou Fe trocados ou suportados em zeólita USY - avaliação na redução de NO com CO**. São Carlos: UFSCar, 2008. 105 f. Dissertação. Departamento de Engenharia Química, 2008.

SING, K.S.W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems. **Pure & Appl.Chem.**, v. 57, n.4, p. 603-619, 1985.

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.

SOARES, M. M. **Preparação de Catalisadores Fe/FER e Fe₂O₃/FER - Avaliação na Redução de NO com CO**. São Carlos: UFSCar, 2012. 96 f. Dissertação. Departamento de Engenharia Química, 2012.

SPASSOVA, I.; VELICHKOVA, N.; NIHTIANOVA, D.; KHRISTOVA, M.; Influence of Ce addition on the catalytic behavior of alumina-supported Cu-Co catalysts in NO reduction with CO. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.354, p.777-784, 2011.

SREEKANTH, P. M.; SMIRNIOTIS, P. G. Selective reduction of NO with CO over titania supported transition metal oxide catalysts. **Catalysis Letters**, v.42, p.122-137, 2008.

SREETHAWONG, T.; NGAMSINLAPASATHIAN, S.; YOSHIKAWA, S. Synthesis of crystalline mesoporous-assembled ZrO₂ nanoparticles via a facile surfactant-aided sol-gel process and their photocatalytic dye degradation activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 256-262, 2013.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62-69, 1968.

TADA, M. et al. Low-temperature PROX (preferential oxidation) on novel CeO₂-supported Cu-cluster catalysts under fuel-cell operating conditions. **Chemical Communications**, n. 44, p. 4689-4691, 2007.

TROVARELLI, A. et al. The utilization of ceria in industrial catalysis. **Catalysis Today**, v. 50, n. 2, p. 353-367, 1999.

TYAGI, B. et al. Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Using Sol-Gel and Precipitation Techniques. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 25, p. 8643-8650, 2006.

WANG, Y.; ZHU, A.; ZHANG, Y.; AU, C.T.; YANG, X.; SHI, C. Catalytic reduction of NO by CO over NiO/CeO₂ catalyst in stoichiometric NO/CO and NO/CO/O₂ reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.81, p.141-149, 2008.

WARD, D. A.; HO, E. I. Preparing catalytic materials by the sol-gel method. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 2, p. 421-433, 1995.

WEN, B.; HE, M. Study of the Cu-Ce synergism for NO reduction with CO in the presence of O₂, H₂O and SO₂ in FCC operation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.37, p.75-82, 2002.

WYRWALSKI, F.; LAMONIER, J.F.; SIFFERT, S.; ABOUKAÏS, A. Addition effects of cobalt precursor and zirconia support modifications for the design of efficient VOC oxidation catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.70, p.393-399, 2007.

XU, L.; SONG, H.; CHOU, L. Mesoporous nanocrystalline ceria-zirconia solid solutions supported nickel based catalysts for CO₂ reforming of CH₄. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 18001-18020, 2012.

YAMAGUCHI, D.; TANG, L.; WONG, L.; BURKE, N.; TRIMM, D.; NGUYEN, K; CHIANG, K. Hydrogen production through methane-steam cyclic redox processes

with iron-based metal oxides international. **Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 6646-6656, 2011.

ZHANG, H.; ZHU, A.; XINKUI, W.; WANG, Y.; SHI, C. Catalytic performance of Ag-Co/CeO₂ catalyst in NO-CO and NO-CO-O₂ system. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 3, p. 612-618, 2007.

ZHANG, R.; TEOH, W. Y.; AMAL, R.; CHEN, B.; KALIAGUINE, S. Catalytic reduction of NO by CO over Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ prepared by flame synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 272, p. 210-219, 2010.

ZHAO, J. et al. Synthesis of highly stabilized zirconia sols from zirconium npropoxide-diglycol system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 261, n. 1-3, p. 15- 20, 2000.