

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

**Redução de NO com CO sobre catalisadores de CuO, Fe₂O₃ e CuO-Fe₂O₃
suportados em TiO₂, ZrO₂ e TiO₂-ZrO₂ - Efeito do vapor de água na atividade e
seletividade a N₂**

William Nova Castelblanco

Orientador: *Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González*

São Carlos-SP
Abril de 2013

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

**Redução de NO com CO sobre catalisadores de CuO, Fe₂O₃ e CuO-Fe₂O₃
suportados em TiO₂, ZrO₂ e TiO₂-ZrO₂ - Efeito do vapor de água na atividade e
seletividade a N₂**

William Nova Castelblanco

Orientador: *Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González*

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

São Carlos-SP
Abril de 2013

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

N935m

Nova Castelblanco, William.

Redução de NO com CO sobre catalisadores de CuO, Fe₂O₃ e CuO-Fe₂O₃ suportados em TiO₂, ZrO₂ e TiO₂-ZrO₂ : Efeito do vapor de água na atividade e seletividade a N₂ / William Nova Castelblanco. -- São Carlos : UFSCar, 2013. 116 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Catálise heterogênea. 2. Redução de NO. 3. Abatimento de NO/CO. 4. Vapor d'água. 5. Óxido de ferro. 6. Óxidos mistos. I. Título.

CDD: 660.2844 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **WILLIAM NOVA CASTELBLANCO** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 26 DE ABRIL DE 2013.

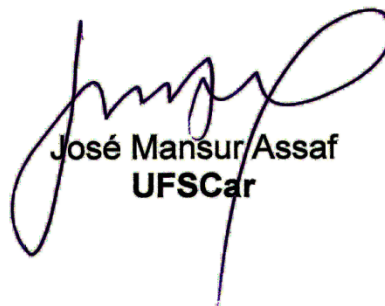
BANCA EXAMINADORA:



Ernesto Antonio Urquieta-González
Orientador, UFSCar



Rodolfo Eugenio Roncolatto
CENPES/PETROBRAS



José Mansur Assaf
UFSCar

*Para Diana Esperanza Sandoval, o sol de meus dias;
aos meus pais Ana Lucia Castelblanco e Luís Eduardo Nova;
à minha irmã Milena Nova Castelblanco;
ao meu filho Juan Daniel Nova Ruiz.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ernesto A. Urquieta-González pela orientação, incentivo, simpatia, contribuições e paciência no auxílio das atividades e discussões sobre o andamento desta dissertação.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química pelo seu espírito inovador e empreendedor na tarefa de multiplicar seus conhecimentos, especialmente aos Professores Alberto Colli Badino Jr., Antônio José Gonçalves da Cruz e Dermeval José Sartori.

Aos companheiros do grupo: Alano, Tatiane Zanotello, Deise, Cristiane, Kele e Genoveva, pelo apoio e conselhos.

Aos amigos da Colômbia pelos momentos compartilhados.

Aos membros da banca examinadora pela disposição em contribuir com a melhoria deste trabalho.

À minha noiva pela paciência, espera e o amor que me fornece cada dia.

À minha mãe e irmã porque são parte da minha fortaleza.

Ao meu filho pelo carinho e paciência.

Ao DEQ e LabCat/UFSCar pela infraestrutura.

À CAPES e ao CENPES/PETROBRAS pelo apoio financeiro.

E a DEUS, pela oportunidade e privilégio que me foram dados ao compartilhar esta experiência e frequentar este curso.

"O que sabemos é uma gota e o que ignoramos é um oceano"

Isaac Newton

RESUMO

A combustão de derivados do petróleo gera grandes emissões de NO_x , SO_x e outros fortes poluentes da atmosfera. O abatimento de NO_x pode ser realizado por meio da redução catalítica não seletiva com CO, onde os metais nobres suportados têm sido os mais empregados, com a desvantagem de seu elevado custo. Óxidos de metais de transição apresentam boa atividade nessa reação, no entanto, têm baixo desempenho na presença de SO_2 , O_2 e vapor de água. Assim, este trabalho teve como objetivo preparar, caracterizar e avaliar catalisadores a base de CuO, Fe_2O_3 e CuO- Fe_2O_3 suportados em TiO_2 , ZrO_2 ou suas misturas, na redução de NO a N_2 com CO na presença ou ausência de vapor de água. Dados de DRX, adsorção de N_2 e RTP- H_2 mostraram que os suportes mistos e seus catalisadores, que foram preparados via síntese sol-gel *in-situ*, apresentaram áreas superficiais específicas entre 30 e 60 m^2/g , com as espécies de Cu ou Fe altamente distribuídas, tendo essas últimas maior interação com a titânia. Refinamento de Rietveld mostrou formação preferencial de titanato de zircônia, evidenciando a estreita interação dessas espécies nos suportes mistos. Todos os catalisadores foram altamente ativos na redução de NO a N_2 . Em temperaturas inferiores 500 °C os catalisadores de CuO foram mais ativos e seletivos à formação de N_2 que o Fe_2O_3 , com a formação de N_2O sendo favorecida com o aumento de zircônia no suporte. A 600 °C, a alta conversão de NO a N_2 sobre CuO não foi influenciada pelo conteúdo de TiO_2 no suporte. Nessa temperatura, o aumento do teor de titânia provocou nos catalisadores de Fe_2O_3 uma queda significativa na conversão de NO a N_2 . A presença de vapor de água durante a redução de NO com CO a 600 °C provocou sobre CuO queda significativa da conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 sobre o suporte com maior conteúdo de titânia. Nos catalisadores de Fe_2O_3 puro, o vapor de água anulou completamente a atividade para a redução de NO a N_2 , mas manteve-se a conversão de CO a CO_2 . Os catalisadores de CuO e CuO- Fe_2O_3 sobre suporte contendo alto teor de zircônia apresentaram alto potencial para o abatimento de NO_x na presença de vapor de água em temperaturas superiores a 500 °C.

Palavras-chave: Redução de NO_x , CO, vapor de água, CuO, Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 .

ABSTRACT

The combustion of petroleum fuels produces large emissions of NO_x , SO_x and other strong atmospheric pollutants. The abatement of NO_x can be achieved by the nonselective catalytic reduction of NO with CO, for that, supported noble metals have been the most commonly used, with high cost as disadvantage. Transition metal oxides show good activity for this reaction, however, they have poor performance in the presence of SO_2 , O_2 and water steam. Thus, this study aimed to prepare, characterize and evaluate catalysts based on CuO, Fe_2O_3 and CuO- Fe_2O_3 supported on TiO_2 , ZrO_2 and their mixtures, in the reduction of NO to N_2 with CO in the presence or absence of water steam. XRD data, N_2 adsorption and H_2 -TPR showed that mixed oxides and their catalysts, prepared by sol-gel *in-situ*, presented specific surface areas between 30 to 60 m^2/g , with Cu or Fe species highly distributed, having the last greater interaction with titanium. Rietveld refinement showed preferential formation of zirconium titanate, then showing a close interaction of these species in the mixed supports. All catalysts were highly active in the reduction of NO to N_2 . At temperatures below 500 °C a CuO catalysts were more active and selective for the formation of N_2 than Fe_2O_3 , with the formation of N_2O being favored with the increase of zirconium in the support. At 600 °C, the high conversion of NO to N_2 on CuO was not influenced by the content of TiO_2 in the support. Also at 600 °C, an increasing in the content of titanium in the Fe_2O_3 catalysts resulted in a significant drop in the conversion of NO to N_2 . The presence of water steam during the reduction of NO with CO at 600 °C caused a significant decrease in the conversion of NO to N_2 and CO to CO_2 on the CuO catalyst on the support with higher titanium content. The water steam completely eliminates the activity for the reduction of NO to N_2 on Fe_2O_3 catalysts, but keeping a high conversion of CO to CO_2 . The CuO and CuO- Fe_2O_3 catalysts on zirconium-rich supports showed high potential for the abatement of NO_x in the presence of water steam at temperatures above 500 °C.

Keywords: NO_x reduction, CO, water steam, CuO, Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 .

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Distribuição de tamanho de partícula em emissões de particulados.	23
Figura 2.2 Ciclo das espécies reativas de nitrogênio na atmosfera.	28
Figura 2.3 Esquema das reações NO-NO ₂ com COV's.	29
Figura 2.4 Esquema das reações NO _x para as condições de uma atmosfera limpa (sem COV's).	29
Figura 2.5 Esquema geral de uma síntese sol-gel <i>in situ</i> de catalisadores à base de um óxido metálico.	46
Figura 5.1 Difractogramas de raios X dos suportes puros e mistos de TiO ₂ e ZrO ₂ .	64
Figura 5.2 Refinamento pelo método de Rietveld das amostras a) ₂₅ TiO ₂ - ₇₅ ZrO ₂ , b) ₅₀ TiO ₂ - ₅₀ ZrO ₂ e c) ₇₅ TiO ₂ - ₂₅ ZrO ₂ .	65
Figura 5.3 Difractogramas de raios X dos catalisadores de CuO, Fe ₂ O ₃ e CuO-Fe ₂ O ₃ suportados em ₂₅ TiO ₂ - ₇₅ ZrO ₂ .	68
Figura 5.4 Difractogramas de raios X dos catalisadores de CuO, Fe ₂ O ₃ e CuO-Fe ₂ O ₃ suportados em ₅₀ TiO ₂ - ₅₀ ZrO ₂ .	69
Figura 5.5 Difractogramas de raios X dos catalisadores de CuO, Fe ₂ O ₃ e CuO-Fe ₂ O ₃ suportados em ₇₅ TiO ₂ - ₂₅ ZrO ₂ .	69
Figura 5.6 Difractogramas de raios X dos catalisadores de CuO-Fe ₂ O ₃ suportados em a) ZrO ₂ e b) TiO ₂ .	70
Figura 5.7 Difractogramas de raios X dos catalisadores de CuO suportados e de CuO mássico.	70
Figura 5.8 Difractogramas de raios X dos catalisadores de Fe ₂ O ₃ suportados e de Fe ₂ O ₃ mássico.	71
Figura 5.9 RTP-H ₂ de CuO mássico e dos catalisadores à base de CuO.	72
Figura 5.10 RTP-H ₂ de Fe ₂ O ₃ mássico e dos catalisadores à base de Fe ₂ O ₃ .	74
Figura 5.11 Difractogramas de raios X de catalisadores de Fe ₂ O ₃ , do TiO ₂ e Fe ₂ TiO ₅ .	75
Figura 5.12 RTP-H ₂ de mistura física de CuO e Fe ₂ O ₃ mássicos e dos catalisadores de CuO-Fe ₂ O ₃ suportados em TiO ₂ -ZrO ₂ .	76
Figura 5.13 RTP-H ₂ de mistura física de CuO e Fe ₂ O ₃ mássicos e dos catalisadores de CuO-Fe ₂ O ₃ suportados em ZrO ₂ ou TiO ₂ .	77
Figura 5.14 Curvas de ATG, dATG e ATD do gel precursor do suporte ₂₅ TiO ₂ - ₇₅ ZrO ₂ .	80
Figura 5.15 Curvas de ATG, dATG e ATD dos géis precursores dos catalisadores de a) CuO, b) Fe ₂ O ₃ e c) CuO-Fe ₂ O ₃ suportados em ₂₅ TiO ₂ - ₇₅ ZrO ₂ .	80
Figura 5.16 Curvas de ATG, dATG e ATD do gel precursor do suporte ₅₀ TiO ₂ - ₅₀ ZrO ₂ .	81
Figura 5.17 Curvas de ATG, dATG e ATD dos géis precursores dos catalisadores de a) CuO, b) Fe ₂ O ₃ e c) CuO-Fe ₂ O ₃ suportados em ₅₀ TiO ₂ - ₅₀ ZrO ₂ .	81
Figura 5.18 Curvas de ATG, dATG e ATD do gel precursor do suporte ₇₅ TiO ₂ - ₂₅ ZrO ₂ .	82
Figura 5.19 Curvas de ATG, dATG e ATD dos géis precursores dos catalisadores de a) CuO, b) Fe ₂ O ₃ e c) CuO-Fe ₂ O ₃ suportados em ₇₅ TiO ₂ - ₂₅ ZrO ₂ .	82
Figura 5.20 Curvas de ATG, dATG derivada ATG e ATD do gel precursor	

do suporte TiO_2 .	83
Figura 5.21 Curvas de ATG, dATG e ATD do gel precursor do catalisador a)CuO, b)Fe ₂ O ₃ e c)CuO-Fe ₂ O ₃ suportados em TiO_2 .	83
Figura 5.22 Curvas de ATG, dATG e ATD do gel precursor do suporte ZrO_2 .	84
Figura 5.23 Curvas de ATG, dATG e ATD do gel precursor do catalisador a)CuO, b)Fe ₂ O ₃ e c)CuO-Fe ₂ O ₃ suportados em ZrO_2 .	84
Figura 5.24 Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do suporte $_{25}\text{TiO}_2$ - $_{75}\text{ZrO}_2$.	86
Figura 5.25 Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do suporte $_{50}\text{TiO}_2$ - $_{50}\text{ZrO}_2$.	86
Figura 5.26 Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do suporte $_{75}\text{TiO}_2$ - $_{25}\text{ZrO}_2$.	87
Figura 5.27 Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do suporte TiO_2 .	87
Figura 5.28 Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do suporte ZrO_2 .	88
Figura 5.29 Conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 sobre carbetto de silício (SiC)	89
Figura 5.30 Conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 sobre o suporte: (a) $_{25}\text{TiO}_2$ - $_{75}\text{ZrO}_2$ e catalisadores: (b) CuO; (c) Fe ₂ O ₃ e (d) CuO-Fe ₂ O ₃ , suportados sobre $_{25}\text{TiO}_2$ - $_{75}\text{ZrO}_2$.	91
Figura 5.31 Conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 sobre o suporte: (a) $_{50}\text{TiO}_2$ - $_{50}\text{ZrO}_2$ e os catalisadores: (b) CuO; (c) Fe ₂ O ₃ e (d) CuO-Fe ₂ O ₃ , suportados sobre $_{50}\text{TiO}_2$ - $_{50}\text{ZrO}_2$.	92
Figura 5.32 Conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 sobre o suporte: (a) $_{75}\text{TiO}_2$ - $_{25}\text{ZrO}_2$ e os catalisadores: (b) CuO; (c) Fe ₂ O ₃ e (d) CuO-Fe ₂ O ₃ , suportados sobre $_{75}\text{TiO}_2$ - $_{25}\text{ZrO}_2$.	93
Figura 5.33 Conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 sobre o suporte (a) TiO_2 e os catalisadores (b) CuO; (c) Fe ₂ O ₃ e (d) CuO-Fe ₂ O ₃ , suportados sobre TiO_2 .	94
Figura 5.34 Conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 sobre o suporte (a) ZrO_2 e os catalisadores (b) CuO; (c) Fe ₂ O ₃ e (d) CuO-Fe ₂ O ₃ , suportados sobre ZrO_2 .	95
Figura 5.35 Conversão de (a) NO a N_2 e (b) CO a CO_2 sobre os catalisadores de CuO, Fe ₂ O ₃ e CuO-Fe ₂ O ₃ em função do teor de TiO_2 no suporte na temperatura de 600 °C.	97
Figura 5.36 Efeito do vapor de água na conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 nos catalisadores: (a) CuO; (b) Fe ₂ O ₃ e (c) CuO-Fe ₂ O ₃ suportados sobre $_{25}\text{TiO}_2$ - $_{75}\text{ZrO}_2$.	99
Figura 5.37 Efeito do vapor de água na conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 sobre os catalisadores: (a) CuO; (b) Fe ₂ O ₃ e (c) CuO-Fe ₂ O ₃ suportados sobre $_{50}\text{TiO}_2$ - $_{50}\text{ZrO}_2$.	100
Figura 5.38 Efeito do vapor de água na conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 sobre catalisadores: (a) CuO; (b) Fe ₂ O ₃ e (c) CuO-Fe ₂ O ₃ suportados sobre $_{75}\text{TiO}_2$ - $_{25}\text{ZrO}_2$.	101
Figura 5.39 Efeito do vapor de água na conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 sobre os catalisadores: (a) CuO; (b) Fe ₂ O ₃ e (c) CuO-Fe ₂ O ₃ suportados sobre TiO_2 .	103
Figura 5.40 Efeito do vapor de água na conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 sobre os catalisadores: (a) CuO; (b) Fe ₂ O ₃ e (c) CuO-Fe ₂ O ₃ suportados sobre ZrO_2 .	104

Figura 5.41 Efeito do vapor de água na conversão de (a) NO a N₂ e (b) CO a CO₂ sobre os catalisadores de CuO, Fe₂O₃ e CuO-Fe₂O₃ em função do teor de TiO₂ no suporte na temperatura de 600 °C.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Valores dos coeficientes da relação estequiométrica 4.1 utilizados para determinar as quantidades molares na preparação dos catalisadores.	49
Tabela 5.1 Teor de Cu nos catalisadores à base de CuO.	60
Tabela 5.2 Teor de Fe nos catalisadores à base de Fe ₂ O ₃ .	60
Tabela 5.3 Teor de Cu e Fe nos catalisadores contendo CuO e Fe ₂ O ₃ .	61
Tabela 5.4 Teor de Ti e Zr no suporte puro $_{25}\text{TiO}_2\text{-}_{75}\text{ZrO}_2$ e nos catalisadores.	61
Tabela 5.5 Teor de Ti e Zr no suporte puro $_{50}\text{TiO}_2\text{-}_{50}\text{ZrO}_2$ e nos catalisadores.	62
Tabela 5.6 Teor de Ti e Zr no suporte puro $_{75}\text{TiO}_2\text{-}_{25}\text{ZrO}_2$ e nos catalisadores.	62
Tabela 5.7 Composição molar (%) dos catalisadores.	63
Tabela 5.8 Parâmetros de cela unitária das fases Zr _{0.6} Ti _{0.4} O ₂ , ZrTiO ₄ , Zr _{0.3} Ti _{0.7} O ₂ , TiO ₂ e ZrO ₂ usados no refinamento de Rietveld.	66
Tabela 5.9 Parâmetros de cela unitária resultantes do refinamento de Rietveld do suporte $_{25}\text{TiO}_2\text{-}_{75}\text{ZrO}_2$.	66
Tabela 5.10 Parâmetros de cela unitária resultantes do refinamento de Rietveld do suporte $_{50}\text{TiO}_2\text{-}_{50}\text{ZrO}_2$.	67
Tabela 5.11 Parâmetros de cela unitária resultantes do refinamento de Rietveld do suporte $_{75}\text{TiO}_2\text{-}_{25}\text{ZrO}_2$.	67
Tabela 5.12 Teores de cada fase no suporte $_{25}\text{TiO}_2\text{-}_{75}\text{ZrO}_2$.	67
Tabela 5.13 Teores de cada fase no suporte $_{50}\text{TiO}_2\text{-}_{50}\text{ZrO}_2$.	68
Tabela 5.14 Teores de cada fase no suporte $_{75}\text{TiO}_2\text{-}_{25}\text{ZrO}_2$.	68
Tabela 5.15 Consumo de H ₂ para os catalisadores de CuO.	73
Tabela 5.16 Consumo de H ₂ para os catalisadores de Fe ₂ O ₃ .	74
Tabela 5.17 Consumo de H ₂ para os catalisadores bimetálicos CuO-Fe ₂ O ₃ .	77
Tabela 5.18 Perda de massa observado nas análises de ATG dos géis dos diferentes suportes.	78
Tabela 5.19 Propriedades texturais de suportes e catalisadores.	88

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 Padrões brasileiros de qualidade do ar.	21
Quadro 2.2 Óxidos de Nitrogênio (NO_x).	24
Quadro 2.3 Principais fontes naturais dos poluentes atmosféricos.	25
Quadro 2.4 Características dos principais catalisadores da RCS-NH₃.	32
Quadro 2.5 Atividade de alguns catalisadores na presença de interferentes.	37

LISTA DE ABREVIATURAS

ACAC	Acetilacetona
ATG	Análise termogravimétrica.
BET	Método de determinação da área superficial reportado por BRUNAUER, EMMETT e TELLER.
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente.
COV	Compostos Orgânicos Voláteis.
DRX	Difração de Raios X.
FCC	Fluid Catalytic Cracking, Craqueamento Catalítico em Leito Fluido.
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X.
GSAS	General Structure Analysis System.
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Sources.
MAA	Média aritmética anual.
MGA	Média geométrica anual.
ppb	Partes por bilhão.
ppm	Partes por milhão.
RCNS	Redução Catalítica Não Seletiva.
RCNS-CO	Redução Catalítica Não Seletiva com monóxido de Carbono.
RCNS-H ₂	Redução Catalítica Não Seletiva com hidrogênio.
RCS	Redução Catalítica Seletiva.
RCS-HC	Redução Catalítica Seletiva com Hidrocarbonetos.
RCS-NH ₃	Redução Catalítica Seletiva com Amônia.
RCS-ureia	Redução Catalítica Seletiva com ureia.
RTP	Redução à temperatura programada.
RTP-H ₂	Redução com hidrogênio à temperatura programada.
TCD	Thermal Conductivity Detector, Detector de Condutividade Térmica.
TPR	Temperature Programed Reduction.
TPZ	Propóxido de zircônio (IV)
TTIP	Tetra isopropóxido de titânio (IV)
TWC	three-way catalysts, catalisadores de três vias.
WGS	water-gas shift reaction, reação de deslocamento gás-água.

SUMÁRIO

Capítulo 1 INTRODUÇÃO	18
Capítulo 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 POLUIÇÃO DO AR	20
2.1.1 Poluente atmosférico	20
2.1.2 Padrões de Qualidade do ar	20
2.1.3 Fontes de poluição e principais poluentes do ar	22
2.1.4 Fontes de Poluição	25
2.2 ÓXIDOS DE NITROGÊNIO NO _x	26
2.2.1 Fontes de NO _x	26
2.2.2 Efeitos da contaminação por NO _x	27
2.2.3 Princípios do abatimento dos NO _x	29
2.3 ABATIMENTO CATALÍTICO DE NO	30
2.3.1 Decomposição do NO	30
2.3.2 Redução Catalítica Seletiva de NO (RCS)	30
2.3.3 Redução catalítica não seletiva de NO (RCNS)	33
2.4 EFEITO DO VAPOR DE ÁGUA NA RCNS DE NO COM CO	38
2.4.4 Inibição de catalisadores pelo efeito da água	39
2.5 SUPORTES DE TiO ₂ -ZrO ₂	43
2.6 MÉTODO SOL-GEL <i>IN-SITU</i>	44
Capítulo 3 OBJETIVOS	47
Capítulo 4 MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1 REAGENTES UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DE SUPORTES E CATALISADORES	48
4.2 PREPARAÇÃO DE SUPORTES E CATALISADORES	48
4.3 CARACTERIZAÇÃO DE SUPORTES E CATALISADORES	50
4.3.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)	50
4.3.2 Difratomia de Raios X (DRX)	50
4.3.4 Medidas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio	56
4.3.5 Análises Termogravimétricas (ATG) e Térmica Diferencial (ATD)	57
4.3.6 Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H ₂)	58
4.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA	59
Capítulo 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1 CARATERIZAÇÃO	60
5.1.1 Análise Química	60
5.1.2 Difração de raios X	63
5.1.3 Redução com H ₂ à temperatura programada (RTP-H ₂)	71

5.1.4	Análises termogravimétrica e térmica diferencial	78
5.1.5	Adsorção/Dessorção de nitrogênio	85
5.2	AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES	89
5.1.6	Avaliação da atividade na reação de NO com CO	89
4.3.4	Efeito da presença de vapor de água na reação NO com CO	98
Capítulo 6 CONCLUSÕES		106
Capítulo 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		109

Capítulo 1 INTRODUÇÃO

Os constituintes atmosféricos, quando se encontram em quantidades ou concentrações fora dos níveis estabelecidos pela legislação brasileira, podem tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde humana, à fauna e à flora. O ar poluído tem como principais contaminantes o monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), ozônio (O_3), material particulado (MP), óxidos de enxofre (SO_x), dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4). O óxido nítrico (NO) é um contaminante originado nas atividades humanas, principalmente na queima de combustíveis que contêm nitrogênio. Dentre os principais problemas que esse contaminante ocasiona encontram-se a chuva ácida e a geração de ozônio troposférico (FLAGAN; SEINFELD, 1988; COX; BLASZCZAK, 1999; BUSCA et al., 2005). Dessa maneira, nos últimos anos, as tecnologias de abatimento catalítico para a diminuição da concentração do NO na atmosfera vêm sendo muito estudadas. Dentre essas tecnologias, pode se destacar a redução catalítica não seletiva de NO na presença de CO, com formação de N_2 e/ou N_2O . Essa reação é um processo vantajoso devido à presença tanto de NO como de CO nos gases de exaustão, que são resultantes da combustão. Tem-se reportado muitos catalisadores para a redução de NO com CO, que incluem óxidos metálicos suportados, óxidos mássicos e mistos e sistemas zeolíticos. Usualmente, os catalisadores comerciais empregados nessa reação são à base de metais nobres. Em razão dos altos custos dos metais preciosos, Pt, Pd e Rh, as pesquisas nesta área estão sendo desenvolvidas com a utilização de perovskitas e óxidos de metais de transição, como o Cu, Fe, Co, suportados em óxidos de Ti, Zr, Ce, Al ou zeólitas. Por outro lado, a baixa estabilidade dos catalisadores na presença de interferentes tais como SO_2 , O_2 e vapor de água, presentes, também, nos gases de exaustão, tem impossibilitado a sua aplicação comercial em motores de combustão interna ou em fontes fixas (PARVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998; ROY; HEGDE; MADRAS, 2009)..

No contexto discutido, a pesquisa apresentada nesta dissertação foi centralizada na preparação e caracterização de catalisadores à base de óxidos de cobre, ferro e cobre-ferro suportados em óxidos mistos de titânia e zircônia, com o propósito de verificar o efeito da presença de vapor de água durante a redução de NO a N_2 utilizando CO como agente redutor.

Para a preparação dos catalisadores se utilizou o método sol-gel *in situ* pelas vantagens que fornece em termos de estabilidade, menor risco de contaminação e facilidade da síntese. A respeito dos suportes utilizados, estes foram uma mistura de óxidos de TiO_2 e ZrO_2 (proporções molares Ti/Zr iguais a 1/3, 1/1 e 3/1). Esse tipo de óxido misto tem apresentado resultados atraentes como suporte de catalisadores em reações de desidrociclicização de parafinas aromáticas, hidrogenação de ácidos carboxílicos a álcoois e oxidação fotocatalítica de acetona (SOHN; LEE, 2007). A preparação do óxido misto $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, assim como dos catalisadores pelo método sol-gel tem sido reportada por vários autores (SHAM et al., 1998; ANDRIANAINARIVELO et al., 1997). A síntese sol-gel *in situ* de catalisadores difere do método tradicional por incorporar o sal precursor da fase ativa durante a preparação do sol do suporte.

Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), redução com hidrogênio a temperatura programada (RTP- H_2), termogravimetria (TGA) e espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX). A redução de NO com CO foi realizada de 150 a 700 °C e, para os testes com vapor de água (10% V/V), a temperatura foi fixada em 600 °C.

Capítulo 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLUIÇÃO DO AR

2.1.1 Poluente atmosférico

Entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (BRASIL-CONAMA-03/90, 1990).

Os poluentes do ar podem existir na forma gasosa ou como partículas suspensas. As concentrações são normalmente expressas em massa por unidade de volume ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar) ou como uma relação de volume da mistura ($1 \text{ ppm} = 10^{-6} \text{ V/V}$, $1 \text{ ppb} = 10^{-9} \text{ V/V}$) (HARRISON, 2001).

Os poluentes diretamente emitidos das fontes para a atmosfera são chamados de primários, tais como material particulado, CO, NO, CO₂ ou dióxido de enxofre. Em contraste, os poluentes secundários não são diretamente emitidos pela fonte, sendo formados na atmosfera, como o ácido sulfúrico ou o ácido nítrico, que são gerados a partir do dióxido de enxofre e dióxido de nitrogênio, respectivamente. Outro poluente secundário é o ozônio, que se forma na atmosfera pela ocorrência de reações fotoquímicas (HARRISON, 2001).

2.1.2 Padrões de Qualidade do ar

Os padrões de qualidade do ar definem legalmente o limite máximo para a concentração de um poluente na atmosfera, que garanta a proteção da saúde e do meio ambiente. Os padrões de qualidade do ar são baseados em estudos científicos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada.

Os padrões brasileiros foram estabelecidos pelo IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e aprovados pelo CONAMA - Conselho Nacional de

Meio Ambiente, por meio da Resolução CONAMA 03/90.

De acordo com a resolução BRASIL-CONAMA-03/90 (1990), são estabelecidos dois tipos de padrões de qualidade do ar: os primários e os secundários. São padrões primários de qualidade do ar concentrações de poluentes que, se ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população, as quais podem ser entendidas como os níveis máximos toleráveis, constituindo-se em metas de curto e médio prazo. Por outro lado, são padrões secundários de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e ao meio ambiente, as quais podem ser entendidas como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo.

As substâncias regulamentadas são partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio. Os padrões nacionais de qualidade do ar são apresentados no Quadro 2.1.

Quadro 2.1 Padrões brasileiros de qualidade do ar.

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Padrão Secundário $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Partículas totais em suspensão	24 horas ¹	240	150
	MGA	80	60
Partículas inaláveis	24 horas ¹	150	150
	MAA	50	50
Fumaça	24 horas ¹	150	100
	MAA	60	40
SO ₂	24 horas ¹	365	100
	MAA	80	40
NO ₂	24 horas ¹	320	190
	MAA	100	100
CO	1 hora ¹	40.000	40.000
		35 ppm	35 ppm
	8 horas ¹	10.000	10.000
		9 ppm	9 ppm
O ₃	1 hora ¹	160	160

Fonte: BRASIL-CONAMA-03/90, 1990

2.1.3 Fontes de poluição e principais poluentes do ar

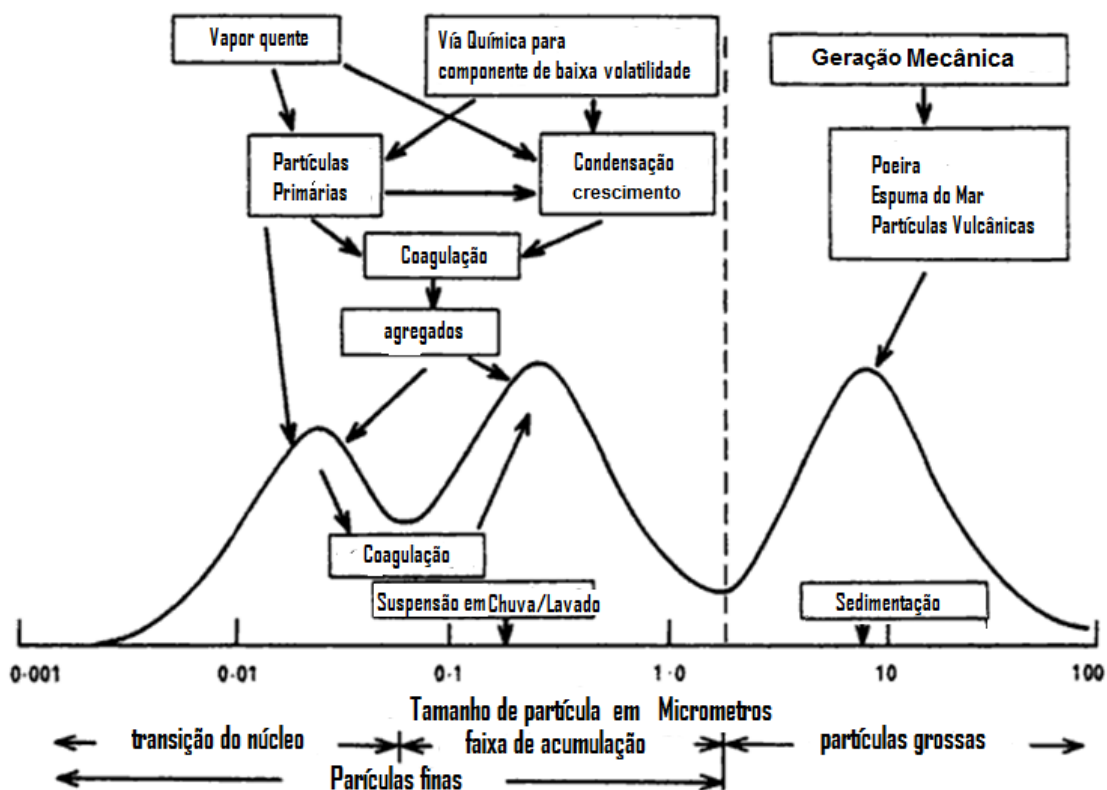
O crescimento das emissões de contaminantes e observações feitas sobre a qualidade do ar têm permitido identificar os principais causadores do aumento da poluição. Dentre esses contaminantes se destacam o monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), ozônio (O_3), material particulado (MP), óxidos de enxofre (SO_x) dióxido de Carbono (CO_2) e Metano (CH_4) (SKALSKA; MILLER; LEDAKOWICZ, 2010).

O monóxido de carbono não tem cor nem cheiro e tem uma vida útil de 30 a 90 dias na troposfera. Medições indicam que a concentração de CO é maior no hemisfério norte do que no hemisfério sul, sendo os valores máximos em locais próximos à superfície nas latitudes médias do Norte. A maior concentração é observada durante a primavera e a menor entre o verão e o outono. As maiores fontes de geração de CO são a oxidação do metano pelo radical hidroxila, a combustão de derivados de petróleo e a queima de biomassa (SEINFELD; PANDIS, 2006).

O ozônio (O_3) é um gás oxidante, reativo e produzido naturalmente na atmosfera terrestre. 90% do ozônio encontra-se na estratosfera onde possui um papel fundamental na absorção da radiação ultravioleta emitida pelo sol. Além do mais, o ozônio na troposfera gera diversos problemas respiratórios em seres humanos e outras espécies, por isso, é classificado como um poluente. O ozônio é um contaminante secundário produzido pela reação de NO_2 com O_2 na presença de raios ultravioleta (HARRISON, 2001).

Os materiais particulados consistem de partículas que são muito diferentes em suas características, podem ser substâncias orgânicas e inorgânicas, com diâmetros variando desde menos de 10 nm para mais de 100 μm . Uma representação esquemática da distribuição de tamanho de partícula é mostrada na Figura 2.1 (HARRISON, 2001).

Figura 2.1 Distribuição de tamanho de partícula em emissões de particulados.



Fonte: (HARRISON, 2001)

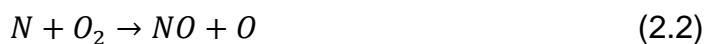
Os óxidos de enxofre são definidos como um conjunto que inclui o monóxido de enxofre (SO), dióxido de enxofre (SO₂), trióxido de enxofre (SO₃) e monóxido de dióxido de enxofre (S₂O). Destes, só o SO₂ está presente na troposfera baixa em concentrações relevantes para considerações ambientais (EPA, 2008a). O tempo de residência do SO₂ é baixo (25 horas) e desaparece por processos de deposição úmida ou seca (FIGUERUELO; DÁVILA, 2004).

O metano é um hidrocarboneto gasoso, incolor, inodoro e inflamável, produzido pela decomposição de material orgânico e pela carbonização do carvão. O metano é usado como combustível ou como reagente em sínteses químicas (HANKS, 1986).

O NO e o NO₂ são os mais abundantes óxidos de nitrogênio (Quadro 2.2). Eles são frequentemente agrupados na designação NO_x, mas através de técnicas analíticas pode-se distinguir claramente entre eles. Destes o NO₂ é o composto mais tóxico e irritante (FLAGAN; SEINFELD, 1988; COX; BLASZCZAK, 1999; BUSCA et al., 2005). O N₂O é também do grupo dos NO_x, ele tem um longo período de vida, entre 100 e 150 anos e é produzido abundantemente por fontes biológicas.

O N_2O é levemente reativo, reage com O_3 para formar NO e O_2 ou N_2O_2 , é um gás que contribui para o efeito estufa, sendo um iniciador da destruição da camada de ozônio estratosférico.

Dos óxidos de nitrogênio, o NO é o principal contaminante gerado nos processos de combustão, surge em altas temperaturas na reação entre N_2 e O_2 , e da oxidação orgânica do nitrogênio em combustíveis. A oxidação de N_2 com O_2 ocorre pelo mecanismo de Zeldovich (equações 2.1; 2.2 e 2.3):



O NO é gerado até o limite de oxigênio disponível no ar em temperaturas acima de 1300 K (COX; BLASZCZAK, 1999). A reação (2.1) tem uma energia de ativação relativamente alta para poder quebrar as fortes ligações de N_2 , e é considerada como etapa limitante da produção de NO . A reação (2.2) representa a oxidação de compostos nitrogenados no combustível e a Equação (2.3) representa a formação do NO pela reação do nitrogênio com radicais livres OH^\cdot (reações com compostos orgânicos voláteis) (FLAGAN; SEINFELD, 1988).

Quadro 2.2 Óxidos de Nitrogênio (NO_x).

Fórmula	Nome	Valência do N	Propriedades
N_2O	Óxido nitroso	1	Gás incolor
NO	Óxido nítrico	2	Gás incolor, ligeiramente solúvel em água
N_2O_2	Dióxido de dinitrogênio		
N_2O_3	Trióxido de dinitrogênio	3	Sólido preto, solúvel em água.
NO_2	Dióxido de nitrogênio	4	Gás avermelhado, decompõe-se em água.
N_2O_4	Tetróxido de dinitrogênio		
N_2O_5	Pentóxido de dinitrogênio	5	Sólido branco, descompõe-se em água.

Fonte: (COX; BLASZCZAK, 1999)

2.1.4 Fontes de Poluição

2.1.4.1 Fontes Naturais

As fontes naturais (Quadro 2.3), envolvem processos biológicos, geológicos, raios e queima de biomassa como são os incêndios florestais. A geração natural dos contaminantes não representa mais do que 20% da concentração na atmosfera (COX; BLASZCZAK, 1999; HARRISON, 2001; MANAHAN, 2007).

Quadro 2.3 Principais fontes naturais dos poluentes atmosféricos.

Fonte	Processo	Contaminante
Biológica	- Decomposição da clorofila e vegetais.	CO, CH ₄
	- Metabolismo de micro-organismos marinhos na ausência de oxigênio.	H ₂ S, SO ₂ , (CH ₃) ₂ S, CO
	- Metabolismo de plantas e leveduras	NO
Geológica	Vulcões	CO, CO ₂ , MP, NO _x , SO _x
Acidentes	- Queimas de biomassa, incêndios florestais.	CO, CO ₂ , MP, NO _x , SO _x
	- Raios	NO

Fonte: (COX; BLASZCZAK, 1999; HARRISON, 2001; MANAHAN, 2007)

2.1.4.2 Fontes Antropogênicas

São aquelas geradas pela atividade humana, podendo ser fontes fixas ou móveis. Existem diferenças significativas entre as mudanças temporais das emissões naturais e as relacionadas aos humanos. As emissões humanas são caracterizadas por diferentes respostas a nível mundial conforme taxas de crescimento do uso da energia em sistemas de transporte e sistemas industriais. As emissões de poluentes vêm mostrando declínio (na Europa e nos Estados Unidos) uma vez que ações regulatórias foram impostas nas últimas décadas, enquanto as emissões em regiões como o Sudeste Asiático e em outros países em

desenvolvimento mostram um grande aumento nos últimos anos (WU et al., 2008). O crescimento nas emissões de poluentes associados ao crescimento industrial, transporte e agricultura começou no final do século 19 e acelerou acentuadamente após a segunda guerra mundial. Enquanto as emissões antropogênicas de SO₂, NO_x, CH₄ e CO₂ dobraram nos primeiros 50 anos do século 20, a próxima duplicação levou cerca da metade desse tempo, seguida por outra, que levou o último quarto do século. Durante o século 20, o negro de fumo (BC) dobrou e as partículas primárias de carbono orgânico (OC) aumentaram em cerca de 40%. As principais fontes do BC e OC incluem combustível sólido no setor residencial e a queima a céu aberto da biomassa. O crescimento nos últimos anos no consumo de diesel no transporte levou a um crescimento rápido das emissões de BC. Nas últimas décadas do século 20 observou-se um decréscimo ou estabilização das emissões globais de poluentes atmosféricos primários. Entretanto, nos dias atuais teme-se por um aumento, devido às taxas de crescimento sem precedentes das economias asiáticas, principalmente China e Índia (WU et al., 2008).

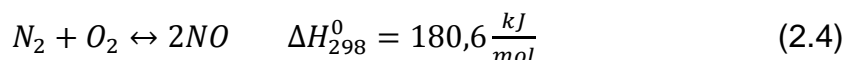
2.2 ÓXIDOS DE NITROGÊNIO NO_x

2.2.1 Fontes de NO_x

Como comentado, a principal fonte de óxidos de nitrogênio é de origem antropogênica, sendo a queima de combustíveis a principal delas. O uso de veículos automotores movidos a diesel ou gasolina produzem cerca de 50 % de todo o NO_x lançado na atmosfera. As fontes fixas são representadas por caldeiras de usinas termoeletricas com 20 % de emissões de NO_x; 30 % são gerados em caldeiras industriais, motores estacionários a diesel, incineradores, turbinas a gás, fabricação do ferro, aço, cimento, vidro, refinarias de petróleo e fábricas de ácido nítrico (COX; BLASZCZAK, 1999; SKALSKA; MILLER; LEDAKOWICZ, 2010).

As emissões anteriormente mencionadas são geralmente resultantes de três processos: NO_x **térmico**, gerado pela oxidação do nitrogênio atmosférico em temperaturas acima de 1300 K (Equação 2.4, via mecanismo Zeldovich: equações 2.1 e 2.2); NO_x **instantâneo**, gerado pelas reações do nitrogênio atmosférico e radicais de hidrocarbonetos (Equação 2.3) e NO_x de **combustão** gerado na queima do nitrogênio contido nos combustíveis (COX; BLASZCZAK,

1999; LEE et al., 2003; NORMANN et al., 2009).



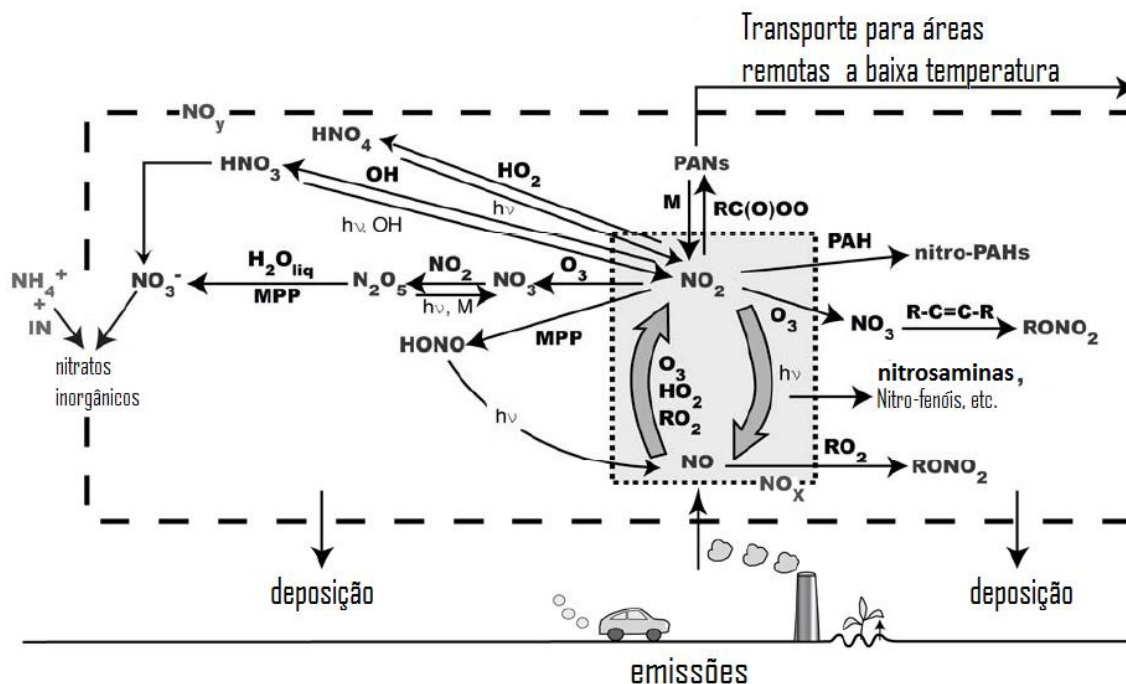
Em particular, a reação térmica pode ser catalisada por materiais em contato com a chama, alguns dos quais atuam como promotores de formação de NO, outros como inibidores. A quantidade de NO_x térmico após a combustão depende da temperatura de reação máxima nas câmaras de combustão e, portanto, do projeto da câmara de combustão. A decomposição de NO do ponto de vista termodinâmico é altamente favorecida, mas não ocorre espontaneamente por razões cinéticas (BUSCA et al., 2005).

2.2.2 Efeitos da contaminação por NO_x

Como se verifica na Figura 2.2, os óxidos de nitrogênio são a maior fonte de poluentes do ar, sendo os responsáveis pela produção da chuva e neve ácida, pelo smog fotoquímico, pela destruição da camada de ozônio estratosférico e contribuem para o efeito estufa (INOMATA; SHIMOKAWABE; ARAI, 2007).

Os NO_x produzem a chuva ácida ao se solubilizar em água, formando ácido nítrico (HNO₃) e ácido nitroso (HNO₂). Tais ácidos, mediante neutralização, produzem deposições de nitritos e nitratos gerando o processo conhecido como eutrofização (COX; BLASZCZAK, 1999).

Figura 2.2 Ciclo das espécies reativas de nitrogênio na atmosfera.



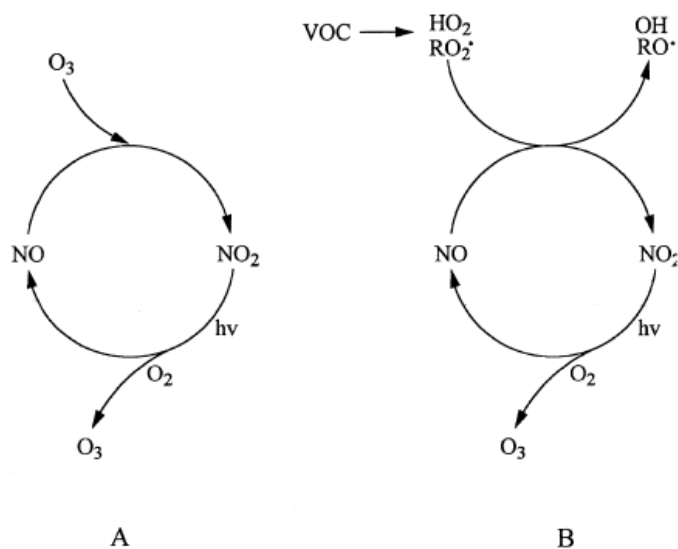
Fonte: EPA (2008b)

A reação de oxidação de NO_2 com O_2 (Equação 2.5) na presença de luz é reversível, contudo, este equilíbrio (Figura 2.3) é interrompido pela reação entre o NO e os COV's (compostos orgânicos voláteis), reciclando o dióxido de nitrogênio que por sua vez voltará a produzir ozônio troposférico (Figura 2.4). A redução de ozônio na troposfera depende da concentração de NO e é determinada pela quantidade de radicais HO_2 dos COV's (ATKINSON, 2000; MONKS et al., 2009).



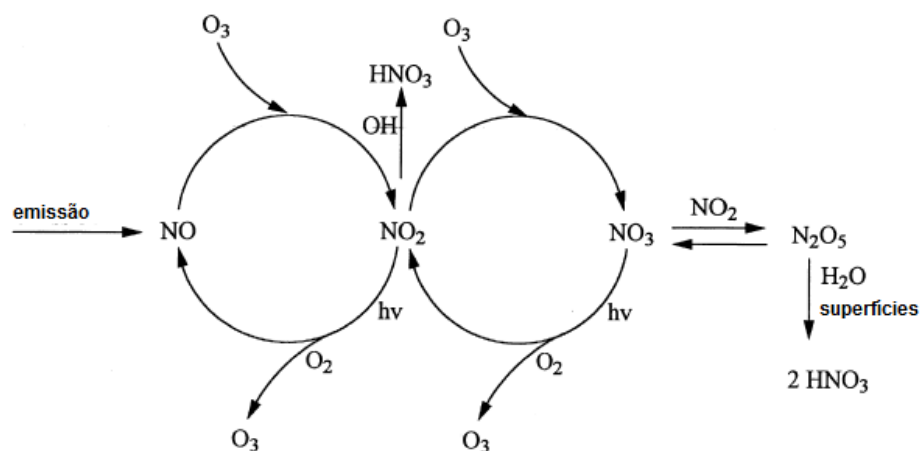
O NO na presença dos COV's gera radicais livres, que formam o NO_2 . A luz solar, o clima quente e o NO_2 favorecem o incremento do O_3 troposférico e compostos orgânicos oxidantes, como os aldeídos e os peroxiacetilnitratos (PAN), originando o smog fotoquímico.

Figura 2.3 Esquema das reações NO-NO₂ com COV's.



Fonte: ATKINSON (2000)

Figura 2.4 Esquema das reações NO_x para as condições de uma atmosfera limpa (sem COV's).



Fonte: ATKINSON (2000)

2.2.3 Princípios do abatimento dos NO_x

A emissão dos óxidos de nitrogênio pode ser prevenida durante sua formação na combustão através do controle das condições operacionais desse processo, e, também, logo após a combustão ou na saída das unidades de combustão via processos de abatimento catalítico, os quais serão abordados a seguir.

2.3 ABATIMENTO CATALÍTICO DE NO

Nos últimos anos os esforços para abater os óxidos de nitrogênio têm dirigido especial atenção às tecnologias de decomposição ou redução catalítica. O NO é termodinamicamente instável, no entanto não se decompõe por ter uma energia de ativação muito alta (364 kJ/mol). Então, utiliza-se catálise para diminuir a energia de ativação e, assim, facilitar à sua decomposição (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009).

2.3.1 Decomposição do NO

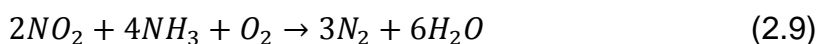
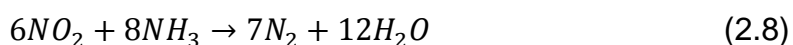
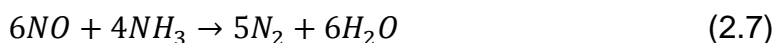
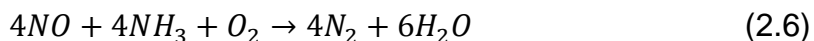
A decomposição do NO a N₂ e O₂ é um dos métodos mais atrativos devido ao fato de não necessitar o uso de agentes redutores. O NO é dissociado sobre metais e apresenta adsorção molecular à temperatura ambiente sobre metais nobres, mas sua dissociação depende da temperatura da superfície, do plano cristalino e de defeitos superficiais. Dentre as principais fases ativas, encontram-se os metais nobres (tais como Pt ou Rh suportados em óxidos de titânia ou céria), óxido de cobalto e zeólitas trocadas com cobre (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009).

2.3.2 Redução Catalítica Seletiva de NO (RCS)

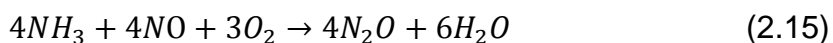
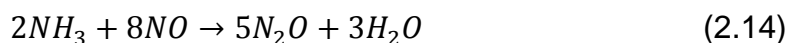
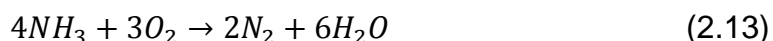
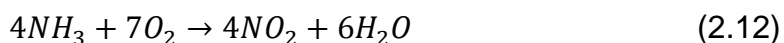
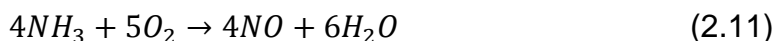
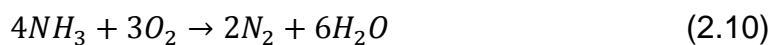
A RCS foi o primeiro método aplicado no abatimento de NO_x em fontes estacionárias. Utiliza-se, neste processo, um agente redutor seletivo como a amônia (RCS-NH₃), hidrocarbonetos (RCS-HC) ou ureia (RCS-ureia) em emissões de unidades de geração de energia ou na redução seletiva de N₂O com hidrocarbonetos nos gases da saída de plantas de ácido nítrico (GRANGER, 2007). Estes métodos catalíticos são os mais utilizados na indústria (IWAMOTO et al., 1986; YOGO et al., 1993).

2.3.2.1 RCS de NO na presença de amônia (RCS-NH₃)

As reações nesse processo estão representadas pelas equações 2.6 a 2.9 e ocorrem em uma faixa estreita de temperatura.



Reações secundárias não desejadas podem ter lugar como resultado da natureza do catalisador, conteúdo de oxigênio e temperatura.



Na ausência de catalisadores a redução dos NO_x ocorre com velocidade satisfatória na faixa de temperatura de 1075-1175 K, no entanto, a oxidação de NH₃ para NO e NO₂ (reações 2.11 e 2.12) tem lugar a temperaturas acima de 1200 K com a diminuição instantânea da sua taxa de redução. A presença de catalisadores influencia a temperatura da reação, que pode cair para a

faixa de 355 K para 425 K nos sistemas mais ativos (PARVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998).

No processo RCS-NH₃ é importante operar próximo da relação estequiométrica NH₃/NO_x (Equação 2.7). Um excesso de oxigênio pode reduzir a seletividade do catalisador para N₂ e favorecer a formação de N₂O (reações 2.15 e 2.16) ou aumentar a ocorrência da reação da amônia para formar NO e NO₂ (PARVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998; ROY; HEGDE; MADRAS, 2009) No Quadro 2.4 se apresentam catalisadores utilizados na RCS de NO com NH₃.

Quadro 2.4 Características dos principais catalisadores da RCS-NH₃.

Catalisador	Característica
Baixa temperatura (LT) Baseados em Pt 423-573 K	Faixa de temperatura de trabalho estreita e baixas temperaturas de reação, não tolera o enxofre
Temperatura intermediária VNX TM (V ₂ O ₅ /TiO ₂) 533-700 K	São utilizados amplamente, tem 10 -15 anos de uso, tolera enxofre
Alta temperatura (HT) ZNX TM (zeólitas) 618-863 K	Conversões de NO _x maiores, pouca emissão de amônia, Tolerar enxofre até 698 K.

Fonte: (VOGT et al., 1988)

2.3.2.2 RCS de NO na presença de hidrocarbonetos (RCS-HC)

O primeiro catalisador reportado possuindo atividade na RCS-HC na presença de oxigênio foi a zeólita ZSM-5 trocada com cátions Cu²⁺ (IWAMOTO; HAMADA, 1991; IWAMOTO et al., 1981). Posteriormente, foram reportados outros cátions trocados com zeólitas ZSM-5 (Co, Ni, Cr, Fe, Mn, Ga, In), que são também ativos nesta reação na faixa de temperatura entre 250-550°C, na presença de alcanos ou olefinas como agentes redutores (AMIRIDIS; ZHANG; FARRAUTO, 1996).

Outros catalisadores à base de óxidos de metais de transição suportados sobre Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂ ou TiO₂ são também ativos na RCS-HC, entretanto apresentam baixa estabilidade na presença de SO₂, O₂ e vapor de água (HECK; FARRAUTO, 2001).

2.3.3 Redução catalítica não seletiva de NO (RCNS)

A redução de NO com H₂ ou CO não pode ser considerada como seletiva devido à geração simultânea de outros compostos não desejados como o N₂O ou NH₃ (no caso da redução com hidrogênio). Os catalisadores utilizados são à base de metais nobres ou óxidos de metais de transição, suportados ou não, óxidos mistos tipo perovskita, zeólitas (contendo metais compensando carga) e ligas metálicas.

2.3.3.1 RCNS de NO com hidrogênio (RCNS-H₂)

A redução de NO com H₂ é comumente utilizada na eliminação de NO no escapamento de automóveis. Nesses locais podem existir três fontes de hidrogênio:

- Hidrogênio molecular;
- Hidrocarbonetos com conteúdo ativo de hidrogênio e
- Hidrogênio gerado na reação de deslocamento gás-água (PARVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998).

As reações 2.16 a 2.18 descrevem os produtos da RCNS-H₂.

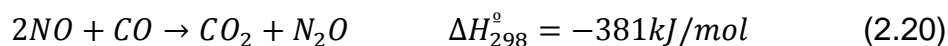
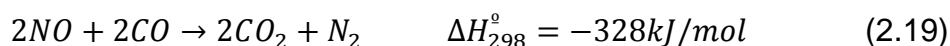


A RCNS-H₂ não é muito atrativa pela baixa eficiência quando comparada com a RCS-NH₃ em atmosferas ricas em oxigênio. Muitos artigos têm publicado o uso da platina como o metal ativo seguido por paládio, ródio e irídio (HAMADA; HANEDA, 2012).

A formação do NH₃ é um dos maiores obstáculos na aplicação prática da RCNS-H₂ para a eliminação de NO_x nos gases de exaustão em automóveis (PARVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998).

2.3.3.2 RCNS de NO com monóxido de carbono (RCNS-CO)

O CO é um dos redutores mais práticos do NO uma vez que está presente nos gases de exaustão de veículos e indústrias e é relativamente fácil de se produzir. Dessa forma, a redução de NO com CO é a reação primária nos catalisadores de três vias (TWC, three-way catalysts). O abatimento de NO com CO é representado pela Equação 2.19, (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009). Uma segunda reação entre NO e CO pode ocorrer e levar à formação de N₂O (Equação 2.20) e, por esse motivo, este tipo de redução denomina-se não seletiva a N₂.



Catalisadores para a RCNS-CO, conforme já mencionado, têm recebido muita atenção pelo aspecto prático: a presença dos dois poluentes nos gases de exaustão, tanto em fontes móveis quanto em fixas. Os catalisadores empregados na reação são usualmente metais nobres (HE et al., 2007), mas, devido ao seu alto custo, são realizados grandes esforços para a utilização de óxidos de metais de transição (CHENG et al., 2009). O óxido de cobre tem sido apontado como um substituto em potencial (CHEN et al., 2009) e, independente do suporte utilizado, esse óxido é ativo nessa reação. Entretanto, de maneira geral, para a redução de NO com CO tem sido reportada a seguinte ordem de reatividade para óxidos de metais de transição suportados: Fe₂O₃ > CuCr₂O₄ > CuO > Cr₂O₃ > NiO > Pt > Co₃O₄ > Al₂O₃-(5SiO₂) > MnO, com boa seletividade para N₂ e CO₂ nos catalisadores de Fe₂O₃ e Cr₂O₃. No entanto, a estabilidade destes materiais é baixa. O excesso de oxigênio diminui fortemente a atividade. O mesmo ocorre na presença de vapor de água (PARVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998; WOJCIECHOWSKA; LOMNICKI, 1999).

As perovskitas são conhecidas por ter uma alta estabilidade térmica, devido à alta temperatura utilizada na sua preparação, o que resulta em sólidos com área superficial específica muito baixa (<10m²/g). Apesar disso, as reatividades das perovskitas são relativamente elevadas. A ordem de atividade de perovskitas contendo metais de transição é Co > Ni e Cu > Fe > Mn > Cr. O outro

cátion formador da estrutura da perovskita tem um efeito considerável sobre a atividade do metal de transição (PARVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998; YOGO et al., 1993; SKALSKA; MILLER; LEDAKOWICZ, 2010).

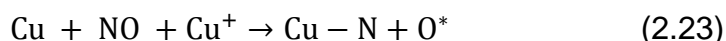
SILVA, (2008), estudou catalisadores de óxidos de Cu, Fe, e Co, utilizando as zeólitas USY e ZSM-5 como suporte e os avaliou na redução de NO com CO. Os catalisadores que obtiveram melhor desempenho na reação foram os compostos por óxidos de ferro suportados em HZSM-5 ou HUSY.

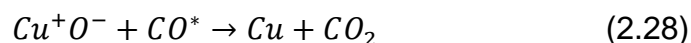
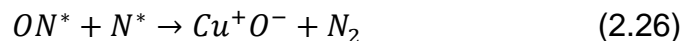
Catalisadores nobres bimetálicos são frequentemente mais ativos, estáveis e resistentes ao envenenamento do que sistemas com um só metal (CASTILLO; MORAN-PINEDA; GÓMEZ, 2001). Como exemplo se destacam os sistemas de Pd e Rh usados amplamente nos catalisadores de três vias para automóveis.

A Pt exibe boa atividade, mas suportada em uma zeólita é pouco ativa. O óxido de Co é muito ativo quando suportado em ZSM-5, Beta, ZSM-11, ferrierita, mordenita (MOR); moderadamente nas zeólitas L e Erionita e menos ativo quando suportado na zeólita Y. Na ZSM-5, a zeólita mais estudada, a ordem de atividade foi: Rh>Ru>Pd>Cu>Co>Fe>Pt>Ni>Mn (YOGO et al., 1993; PARVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998).

2.3.4 Mecanismo da redução de NO com CO

Um mecanismo geral da redução de NO com CO sobre catalisadores de óxido de cobre pode ser descrito através das equações 2.21 a 2.29 (CENTI; PERATHONER, 1995; XIAOYUAN, J.; GUANGHUI, D., 2004). Nessas equações a letra S representa um cátion de Cu²⁺ e * representa a espécie adsorvida no Cu.





Sobre o mecanismo, existem algumas controvérsias, pois têm sido reportados mecanismos monomoleculares e bimoleculares para a reação. No primeiro caso, a molécula de NO adsorvida é dissociada na superfície, formando um átomo de oxigênio que reagirá com a molécula de CO (Equação 2.23). No mecanismo bimolecular o NO adsorvido reage diretamente com a molécula adsorvida de CO. Estudos cinéticos da reação confirmam o mecanismo dissociativo unimolecular, pela presença de átomos de nitrogênio e oxigênio depois da dissociação do NO adsorvido (Equação 2.26). Os átomos de nitrogênio são os responsáveis pela formação de espécies de isocianato (Equação 2.29), as quais não participam na formação de N_2 , N_2O e CO_2 (WOJCIECHOWSKA; LOMNICKI, 1999; CENTI; PERATHONER, 1995).

2.3.5 Efeito de substâncias interferentes na redução de NO com CO

Os interferentes são substâncias que estão presentes normalmente nos gases de exaustão em processos de combustão e tem um efeito negativo sobre a estabilidade e atividade dos catalisadores durante a reação de redução de NO com CO.

Os interferentes mais comuns (Quadro 2.5), são SO_2 , O_2 e o vapor de água, e a instabilidade dos catalisadores está determinada pelas concentrações destas substâncias.

Quadro 2.5 Atividade de alguns catalisadores na presença de interferentes.

Interferente	Alta Influencia na atividade	Baixa influência na atividade	Referência
O ₂	Ru, Pd, Ru/ZSM-5	Ir/Al ₂ O ₃ , Ru/Al ₂ O _{3(modificada)} , Ce (suporte).	HANEDA; HAMADA, (2010); LI; LUO; WEI, (2011).
SO ₂ (forma sulfatos e sulfetos nos sítios ativos)	Metais Nobres, Perovskitas, Fe/ ZSM-5	Rh ou Cu/Al ₂ O _{3(modificada)} , Ir/WO ₃	HANEDA; HAMADA, (2010).
H ₂ O (compete com O NO pelos sítios ativos (em geral ocorre resistência em baixas concentrações de H ₂ O))	Óxidos Suportados, Perovskitas, metais nobres (desativação em altas concentrações de H ₂ O)	Cu, Fe/ ZSM-5, Cu/SiNb ₃ O ₈	WEN; HE, (2002); LI; LUO; WEI, (2011), TAYLOR, (1973).

Fonte: HANEDA; HAMADA, (2010).; WEN; HE, (2002); LI; LUO; WEI, (2011).; TAYLOR, (1973).

Na literatura, os catalisadores suportados mais estudados na presença de O₂, SO₂ e vapor de água são metais nobres como paládio (Pd), platina (Pt), ródio (Rh), irídio (Ir), rutênio (Ru); ligas de Pt-Pd; óxidos de cobre (Cu) ou Ferro (Fe) e perovskitas como LaCoO₃, LaMnO₃. Os suportes mais utilizados tem sido: alumina (Al₂O₃), óxido de titânio (TiO₂), óxido de cério (CeO₂), óxido de zircônia (ZrO₂). Os metais nobres oferecem conversões elevadas de NO a N₂, mas não são resistentes aos interferentes, principalmente SO₂, mas a Pt mostra melhor desempenho em relação a outros metais nobres frente ao SO₂. A atividade de irídio e rutênio, modificados com sódio e suportados em alumina é adequada e oferece boa resistência ao efeito do O₂ e SO₂ (HANEDA; HAMADA, 2010; LI; LUO; WEI, 2011).

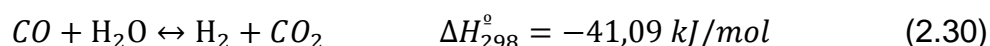
Além dos interferentes, muitos outros fatores influem na estabilidade, por exemplo, a preparação, a natureza dos suportes, a dispersão das espécies ativas entre outras (HANEDA; HAMADA, 2010).

2.4 EFEITO DO VAPOR DE ÁGUA NA RCNS DE NO COM CO

De maneira geral, a mudança de comportamento dos catalisadores na presença de vapor de água é justificada pela geração de H₂ devido à ocorrência da reação de deslocamento gás-água (WGS), além da formação de ácido isociânico e NH₃ (SMITH et al., 2010; DASARI; MUNCRIEF; HAROLD, 2012).

2.4.1 A reação WGS

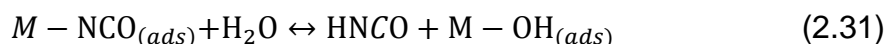
A reação de deslocamento gás-água (Equação 2.30) é usada tradicionalmente na produção de hidrogênio, para ser utilizado em diversos processos tais como a produção de amônia, em refinarias de petróleo e recentemente na geração de energia e transporte. A reação é reversível e moderadamente exotérmica (CALLAGHAN, 2006; SMITH et al., 2010).



A reação WGS pode ser catalisada tanto por metais como por óxidos metálicos. Existem duas rotas para catalisar a reação: catálise de alta e baixa temperatura. O ferro e o crômio (tipicamente misturas de Fe₂O₃ e Cr₂O₃) têm sido os metais mais usados na catálise em altas temperaturas e o cobre em baixas temperaturas. Em alta temperatura, dependendo do catalisador empregado, a reação ocorre entre 310 e 450 °C. Para a reação em baixa temperatura (200 a 250 °C) são usados CuO-ZnO e Cr₂O₃/Al₂O₃. A reação em baixa temperatura é restringida pelo ponto de orvalho da mistura dos gases. Os catalisadores, tanto para a reação em alta como em baixa temperatura, devem ser ativados por processos de redução com H₂ em atmosfera diluída (CALLAGHAN, 2006; THOUCHPRASITTHAI; LUENGNARUEMITTHAI; PONGSTABODEE, 2013; SMITH et al., 2010). Nos catalisadores de baixa temperatura a reação WGS é controlada pela termodinâmica (equilíbrio químico) e nos catalisadores de alta temperatura a reação é controlada pela cinética (energia de ativação) (SMITH et al., 2010).

2.4.2 Formação do ácido isociânico (HNCO)

O ácido isociânico é produzido pela adsorção de NO sobre a superfície do catalisador ocorrendo a quebra da ligação de nitrogênio, com a posterior adsorção do CO no sítio ativo e formação do NCO^- , o qual reage com a água presente formando o HNCO (Equação 2.31) (CANT; CHAMBERS e LIU., 2003).

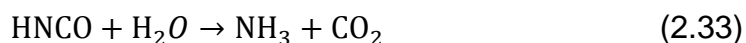


2.4.3 Formação de NH_3

O NH_3 no contexto da reação de NO com CO pode ser obtido pela reação de NO com H_2 (Equação 2.32), este último resultante da reação WGS (Equação 2.30) (DASARI; MUNCRIEF; HAROLD, 2012).



O NH_3 é, também, obtido pela reação entre HNCO (formado conforme a Equação 2.31) e a água (Equação 2.33) (DASARI; MUNCRIEF; HAROLD, 2012).



2.4.4 Inibição de catalisadores pelo efeito da água

Um dos primeiros possíveis mecanismos propostos para a desativação dos catalisadores na presença de água foi dado por KOBYLINSKI; TAYLOR (1973) trabalhando sobre catalisadores de Fe_2O_3 e Cr_2O_3 suportados em Al_2O_3 . As reações de deslocamento gás-água (WGS) ocorrem mais rapidamente no óxido de ferro do que no óxido de cromo. O H_2 produzido é ativo para a redução de NO, ou pelo menos em parte, para formar NH_3 . Uma vez que esses catalisadores foram ativados por aquecimento a 500 °C, espera-se a formação de íons Cr^{+3} insaturados coordenados na superfície do óxido de cromo, que são os sítios ativos

para a adsorção de NO. Na presença de água, esta compete com o NO pelos mesmos sítios. Qualquer efeito da água sobre a taxa de redução de NO depende das forças relativas da interação de cada uma dessas espécies (NO e H₂O) com os íons de Cr⁺³. A geração de um Cr⁺³ é também acompanhada pela geração de um sítio vizinho O⁻² insaturado. Isso permite a possibilidade de adsorção dissociativa de água como H⁺ e OH⁻, o próton está associado com o sítio O⁻² e a hidroxila com o sítio Cr⁺³. Esse processo produz uma camada superficial de grupos hidroxila, a qual desativa o catalisador.

UEDA e HARUTA (1999) mostraram que ouro suportado em NiO/Fe₂O₃ apresenta alta atividade para a reação de NO com CO. Essa elevada atividade dos catalisadores de ouro foi mantida na presença de vapor de água. Esses autores mostraram, também, que os catalisadores de ouro têm atividades mais elevadas a baixas temperaturas frente a catalisadores de Rh, Pt e Pd modificados com sódio.

O efeito da água sobre a redução catalítica de NO sobre catalisadores de Pt e Rh suportados em Al₂O₃-ZrO₂ foi atribuído, também, à adsorção competitiva entre a água e o NO pelos sítios metálicos ativos (CASTILLO; MORAN-PINEDA; GÓMEZ, 2001).

WEN e HE (2002) prepararam por coprecipitação catalisadores CuMgAl₂O₃, CeMgAl₂O₃ e CuCeMgAl₂O₃ e verificaram que o catalisador composto por Cu e Ce mostrou uma atividade significativamente alta para a redução de NO com CO na presença de H₂O e uma boa resistência ao envenenamento por SO₂. Esse comportamento foi atribuído por esses autores ao efeito sinérgico do cobre e da céria, que está ausente nos catalisadores contendo somente Cu ou Ce. Durante a calcinação a 750 °C, alguns íons Ce⁺⁴ na rede podem ser trocados por íons de cobre, o que resulta na produção de um maior número de íons Cu⁺ e vacâncias de oxigênio que são lugares ativos para a adsorção de CO e NO, respectivamente. Tal conclusão está baseada no rendimento melhorado do catalisador Cu-Ce, no aumento da concentração de Cu com os defeitos da superfície e no tamanho similar dos íons de Cu⁺ e Ce⁺⁴. O pré-tratamento sob fluxo somente com 2% e 5% de H₂O do catalisador Cu/Si-Nb₃O₄ antes da reação melhorou sua atividade e a seletividade para N₂ (WANG et al., 2002). A presença de H₂O na mistura de reação (NO+CO) promoveu a redução de NO a N₂ consideravelmente em temperaturas mais altas, mas reduziu a seletividade para N₂ levemente em temperatura inferior.

Para o catalisador pré-tratado com 10% V/V de H₂O a conversão de NO diminuiu.

Testes sobre Pt-Ba/ γ -Al₂O₃ mostraram uma possível formação de hidrogênio proveniente da reação WGS (Equação 2.30). O H₂ ou CO não foi detectado durante a formação de N₂, por isso, é razoável assumir que o H₂ atua como um agente redutor. Isso é suportado pelo fato de que não existem sinais de envenenamento do Pt por CO ou por formação de isocianatos (SCHOLZ et al., 2007). Esses autores confirmaram que, a temperaturas acima de 250 °C, a reação procede como WGS, por conseguinte, H₂ é liberado, atuando posteriormente como agente redutor em lugar de CO (SCHOLZ et al., 2008).

Em trabalhos de ILIEVA et al. (2007, 2008), foi verificado que a adição de água na alimentação melhora significativamente a atividade de redução de NO por CO no catalisador Au/CeO₂-Al₂O₃ devido à produção de hidrogênio por WGS para atuar como redutor do NO, mantendo a seletividade de 100% a N₂ acima de 200°C.

KOCI et al. (2009) prepararam catalisadores Pt-Rh/Ba/CeO₂/ γ -Al₂O₃ e verificaram que durante a reação de NO com CO na presença de 5% de H₂O houve, em temperaturas menores que 450 °C, a formação de amônia. Segundo esses autores, sob alta concentração, o CO reage com a água gerando H₂ (reação WGS). H₂O, CO, NO e H₂ reagem para formar isocianatos (HNCO), os quais após hidrólise formam NH₃. Acima de 450 °C a seletividade a N₂ foi favorecida. Resultados semelhantes foram reportados por NEYERTZ et al. (2009), os quais verificaram, também, a formação de amônia durante a reação de NO com CO na presença de H₂O sobre um catalisador Pd/ γ -Al₂O₃.

Em trabalho semelhante, CANT, CHAMBERS e LIU (2003) verificaram sobre um catalisador Pt/SiO₂, a formação também de amônia entre 300 °C e 400 °C via isocianatos, com um rendimento de até 50%. Sob excesso de água, a atividade de um catalisador de Pt/Al₂O₃ para a hidrólise dos isocianatos foi suficiente para transformar tudo em NH₃, com um rendimento superior a 75% em temperaturas acima de 280 °C, em que a conversão de NO tornou-se completa. Um catalisador de Pt/CeO₂ comportou-se de forma semelhante ao de Pt/Al₂O₃. Por outro lado, um catalisador de Pd/SiO₂ produziu HNCO em concentrações muito inferiores às produzidas sobre Pt/SiO₂ devido à sua maior atividade para a reação de CO com NO e, por conseguinte, menor atividade para a reação de CO + H₂O (WGS).

Segundo HANEDA e HAMADA (2010), a atividade de catalisadores de Ir/SiO₂ e Ir/WO₃/SiO₂ na redução de NO a N₂ com CO na presença de O₂ foi fortemente dependente da concentração de H₂O coexistente no gás de reação. Esses catalisadores, na presença de O₂, mostraram que a atividade foi significativamente aumentada pela presença simultânea de H₂O a temperaturas inferiores a 400 °C. A melhoria mais significativa da atividade de redução de NO pela coexistência de O₂ e H₂O foi alcançada com Ir/WO₃/SiO₂. Por outro lado, quando a reação de NO+CO+O₂ foi realizada á temperatura de 400 °C ou superior, as conversões de NO sobre Ir/WO₃/SiO₂ foram muito semelhantes na ausência ou presença de H₂O. A caracterização estrutural por difratometria de raios X e espectroscopia Raman sugeriu que o efeito da promoção de H₂O é atribuível à formação de sítios ativos modificados de Ir no estado reduzido, consistente com a ideia do H₂ ser produzido in situ pela reação WGS.

DASARI, MUNCRIEF e HAROLD (2012) verificaram que, sobre catalisadores de Pt-BaO/Al₂O₃, as conversões de NO e CO na presença de água dependem da concentração de CO alimentado ao sistema. Em concentrações baixas de CO e a 270 °C ocorre a formação de N₂O. Sob de excesso de água, a seletividade para a formação de NH₃ aumenta (Equação 2.33), devido à reação de NO com o H₂ produzido pela reação WGS (Equação 2.32 e 2.30).

A presença de O₂ e vapor de água inibiu fortemente a atividade do óxido de ferro suportado sobre HUSY e HZSM-5 na redução de NO com CO. Esse resultado evidenciou que o vapor de água desativa os sítios metálicos ativos e o O₂ favoreceu a oxidação direta de CO a CO₂ em detrimento da sua oxidação via redução de NO (SILVA, 2008).

O sólido Cu/ZrO₂ preparado pelo método sol-gel *in-situ* (SIERRA-PEREIRA,2012) foi o que apresentou melhor comportamento na presença de SO₂ e vapor de água com redução de seu desempenho inicial em cerca de 25%. Um outro catalisador de ferro sobre titânia de origem comercial foi testado sem ter nenhuma alteração apreciável quando da adição de SO₂ e vapor de água, mas com uma menor atividade quando comparado ao catalisador de cobre suportado em zircônia (SIERRA-PEREIRA, 2012).

2.5 SUPORTES DE TiO₂-ZrO₂

A fase TiO₂ anátase, preferida para uso como suporte ou catalisador, tem baixa estabilidade térmica devido à transformação da fase anátase para rutilo em temperaturas próximas a 500 °C. Nesse contexto tem se dado muita atenção aos suportes de óxidos mistos. Em comparação à titânia, a ZrO₂ apresenta melhor estabilidade térmica, acidez de superfície única e propriedades de alcalescência. A ZrO₂ é um semicondutor, o que significa que pode produzir vacâncias de elétrons e assim ter forte interação com o componente ativo. A mistura de óxidos TiO₂-ZrO₂ tem sido apontada como suporte de vários catalisadores para aplicações diversas como desidrociclicização de parafinas a aromáticos, hidrogenação de ácidos carboxílicos a álcool e oxidação foto-catalítica de acetona , além disso é um excelente suporte do catalisador MoO₃ e NiSO₄ para dimerização de etileno e catálise ácida (SOHN; LEE, 2007).

Esse óxido misto pode ser obtido pelo método sol-gel que é uma rota de preparação de óxidos metálicos. Para preparar soluções sólidas de óxidos binários ou multicomponente pelo método sol-gel, deve-se considerar as velocidades de hidrólise e condensação das moléculas precursoras usadas. A diferença na reatividade pode ser controlada por pré-hidrólise do precursor menos reativo ou por modificação química dos precursores (SOHN e LEE, 2007).

A preparação do sólido TiO₂-ZrO₂ pelo método sol-gel tem sido reportada por vários pesquisadores. SHAM et al. (1998), sintetizaram Zr₅Ti₇O₂₄ com diferentes relações ZrO₂/TiO₂ obtendo um estudo térmico-difratométrico dos materiais. Esse estudo mostrou que a cristalização tem lugar a 662°C para relações ZrO₂/TiO₂ de 39/61 e 60/40. ANDRIANAINARIVELO et al. (1997) sintetizaram ZrTiO₄ pelo método sol-gel não hidrolítico e constataram que o ponto de cristalização esteve em torno de 700°C para todas as amostras derivadas de diferentes precursores, entretanto, as áreas superficiais específicas apresentaram baixos valores.

O óxido misto TiO₂-ZrO₂ é um material ácido-base bifuncional, sendo mais ácido que TiO₂ ou ZrO₂ individualmente. Em particular, o óxido que contém igual quantidade de TiO₂ e ZrO₂ mostra a máxima quantidade de sítios ácidos e básicos (ZOU e LIN, 2004).

As vacâncias de oxigênio conferem propriedades de oxido-redução

além de favorecer processos de adsorção sobre a superfície de TiO_2 e ZrO_2 . A adsorção é importante para compreender a reatividade da superfície porque a presença de prótons (H^+) e grupos hidroxila (OH^-) induz características de acidez ou basicidade de Brønsted (ZIOILLI e JARDIM, 1998).

As vacâncias de oxigênio encontram-se ordenadas na estrutura cristalina a baixas temperaturas e, portanto, são praticamente imóveis. Porém, com o aumento da temperatura, as vacâncias adquirem mobilidade suficiente para passar para um estado desordenado na sub-rede aniônica. Essa transição do estado ordenado para o desordenado se dá por meio de uma transformação estrutural de fase, sendo que a fase de alta temperatura e alta condutividade é também a de mais alta simetria cristalina. As vacâncias aniônicas são geradas por meio da substituição parcial do cátion da matriz (hospedeiro) por outro de valência diferente (aliovalente). No caso de óxidos com deficiência de oxigênio, o cátion aliovalente deve possuir valência inferior ao cátion hospedeiro para a criação de vacâncias de oxigênio como defeito complementar (MUCCILLO, 2008).

2.6 MÉTODO SOL-GEL *IN-SITU*

O processo sol-gel representa uma alternativa bastante promissora na preparação de catalisadores. Esse processo é usado na preparação de vidros e cerâmicas e consiste na preparação de um sol seguido da remoção do solvente para formar um gel que será o precursor do material. Um sol é uma dispersão de partículas coloidais, pequenas o suficiente para permanecerem suspensas por movimento Browniano, em fase líquida. Um gel é um material consistente de pelo menos duas fases, de modo que a fase sólida forma a rede que imobiliza a fase líquida. No processo sol-gel a solução precursora pode incluir alcóxidos metálicos, soluções salinas metálicas e outras soluções contendo complexos metálicos (GUGLIELMI; CARTURAN, 1988; BRINKER; SCHERER, 1990).

Os precursores mais comumente usados numa síntese sol-gel são alcóxidos metálicos, os quais reagem com a água através de reações de hidrólise e condensação até produzir um óxido metálico amorfo. O álcool produzido durante a reação de hidrólise é retirado durante o processo. O produto das transições que ocorrem no processo sol-gel é conhecido como alcogel, o qual, após a remoção do

solvente mediante um tratamento térmico convencional, resulta num xerogel e, se a remoção for por secagem supercrítica o resultado é um aerogel. A remoção do solvente dos poros de alcogel tem efeitos texturais importantes nas propriedades do produto final. Os aerogéis têm baixa densidade e são excelentes isolantes térmicos e acústicos quando colocados entre placas de vidro. Os aerogéis são menos densos que os xerogéis e após calcinação têm uma área superficial maior e são usualmente microporosos. Os xerogéis podem ser usados como suporte de catalisadores (BRINKER et al., 1994).

O método sol-gel *in situ* na preparação de catalisadores difere do método tradicional por incorporar a fase ativa no sol de síntese do suporte (Figura 2.5). Os catalisadores preparados por este método resultam em materiais porosos com a fase ativa altamente dispersa (SIERRA-PEREIRA, 2012; TSENG et al., 2004).

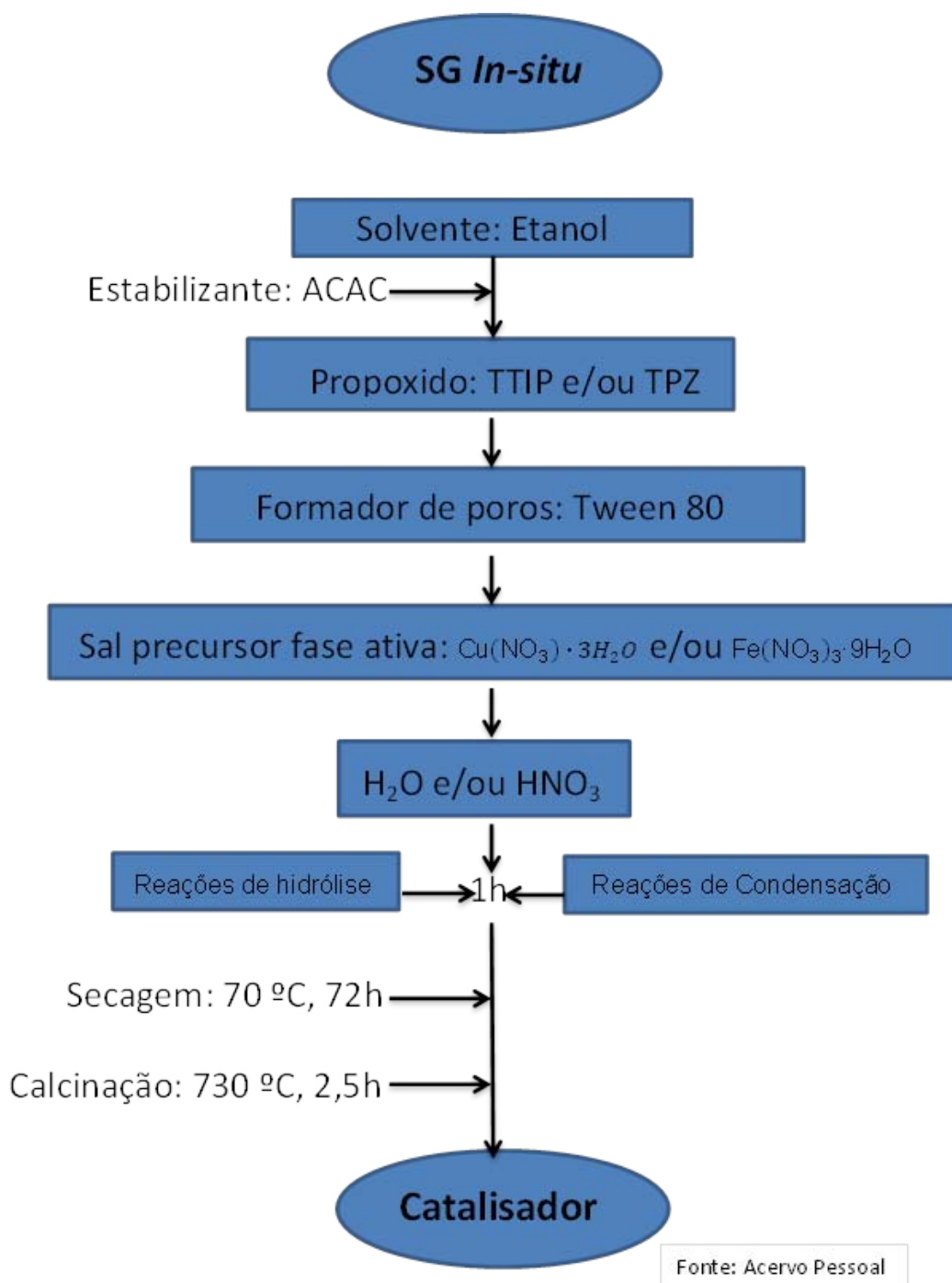
A preparação via sol-gel "*in-situ*" para os catalisadores sólidos comparada com os métodos de preparação tradicionais, como a precipitação ou impregnação, apresenta vantagens, principalmente no controle das propriedades da superfície, obtendo-se materiais porosos com altas áreas superficiais específicas, homogêneos e com menores riscos de contaminação ao diminuir as etapas de preparação (PÉREZ,2007; SIERRA-PEREIRA, 2012).

BARRERA et al. (2002) prepararam suportes mistos de TiO_2 e ZrO_2 avaliando o efeito dos parâmetros de síntese evidenciado no uso de aditivos e estabilizantes. Óxidos mistos de titânia e zircônia foram elaborados pelo método sol-gel no trabalho de Pérez et. al. (2007), os que mostrarem altas áreas superficiais em baixas temperaturas comparados com TiO_2 e ZrO_2 puros. Os materiais obtidos apresentam menor grau de cristalinidade dependendo da proporção de óxido de titânia no suporte. Suportes com conteúdos equi-molares de óxido resultaram ser amorfos a 500 °C, o que proporcionou uma maior área superficial.

A porosidade dos suportes pode ser controlada em uma síntese sol-gel com ajuda de aditivos, principalmente copolímeros formadores de poros. Diversos óxidos metálicos mesoporosos têm sido preparados pelo método sol-gel. Yang et al. (1999), sintetizaram por esse método TiO_2 , ZrO_2 , CuO , Fe_2O_3 , NiO , dentre outros óxidos. Esses autores utilizaram copolímeros triblocos como agentes formadores de poros e, na maioria dos casos, sais inorgânicos foram utilizados

como fonte dos metais. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão revelaram que a utilização de copolímeros tribloco levou à formação de sólidos contendo mesoporos ordenados.

Figura 2.5 Esquema geral de uma síntese sol-gel *in situ* de catalisadores à base de um óxido metálico.



Capítulo 3 OBJETIVOS

Considerando as características, propriedades e os diferentes comportamentos que se apresentam sobre catalisadores ativos na reação de redução de NO com CO e a dificuldade que existe frente à estabilidade dos mesmos quando na presença de interferentes da reação como SO₂, O₂ e H₂O, verifica-se a necessidade de desenvolver catalisadores mais econômicos e resistentes a esses compostos, especialmente ao vapor de água. Assim, o objetivo deste trabalho foi o de analisar o efeito desse último composto sobre catalisadores à base de óxidos de Cu, Fe ou do óxido misto Cu-Fe suportados sobre óxidos puros e mistos de Ti e Zr.

Os objetivos específicos foram:

- Preparar via síntese sol-gel óxidos puros e mistos de Ti-Zr que atuem como suportes das fases ativas (óxidos de Cu, Fe e Cu-Fe);
- Caracterizar os catalisadores e suportes para se buscar adequada sustentação ao seu comportamento catalítico;
- Avaliar a atividade dos diferentes catalisadores sob condições de reação e operação preestabelecidas;
- Verificar a estabilidade e o comportamento dos catalisadores na presença de vapor de água.

Capítulo 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresentam-se os métodos empregados para a preparação e caracterização de catalisadores à base de óxido de cobre, óxido de ferro e óxido misto de cobre-ferro suportados em óxidos mistos de titânia e zircônia e sua avaliação na redução de NO com CO na ausência ou presença de vapor de água.

4.1 REAGENTES UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DE SUPORTES E CATALISADORES

Tetra isopropóxido de Titânio (IV) (TTIP)	Sigma-Aldrich-97%
Propóxido de zircônio (IV) (TPZ)	Sigma-Aldrich-70%
Acetilacetona (ACAC)	Sigma-Aldrich-99%
Etanol absoluto	Quemis 99%
Ácido Nítrico	Quemis 65%
Nitrato de cobre (II) tri-hidratado	Sigma-Aldrich
Nitrato de ferro (III) nona-hidratado	Sigma-Aldrich
Tween 80	Sigma-Aldrich

4.2 PREPARAÇÃO DE SUPORTES E CATALISADORES

Para a síntese dos suportes, acetil-acetona (ACAC) foi adicionada a etanol permanecendo sob agitação por 5 min. Posteriormente, adicionaram-se propóxido de zircônio (TPZ) seguido de tetra-isopropóxido de titânio (TTIP) nas quantidades necessárias em mol para se obter suportes mistos conforme a estequiometria definida pela relação descrita em 4.1. Após agitação por 5 min, adicionou-se o agente formador de poros Tween 80 e a solução de ácido nítrico 0,25 mol/L e, finalmente, a água para se iniciar as reações de hidrólise e condensação. Os reagentes foram adicionados nas proporções dadas na relação 4.1 e quantidades descritas na Tabela 4.1. Após 1 h sob agitação, o gel formado foi secado em estufa a 70 °C por 72 h e posteriormente calcinado por 2,5 h a 730 °C.

A preparação dos catalisadores foi realizada diretamente durante a síntese sol-gel dos diferentes suportes. Os sais metálicos precursores (nitratos de ferro e de cobre nona e tri hidratados respetivamente) foram diluídos previamente em etanol nas relações molares determinadas pela relação 4.1 justo antes da adição da água e sob agitação (Figura 2.5). Após 5 minutos agregou-se a água e seguiu-se o processo da mesma forma que nos suportes.

$$[A \cdot \text{Ti} : B \cdot \text{Zr} : (A + B) \cdot 65,66 \cdot \text{Etanol} : (B) \cdot 0,0219 \cdot \text{ACAC} : (A + B) \cdot 1,08 \cdot \text{Tween80} : (A + B) \cdot x \cdot \text{Cu} : (A + B) \cdot y \cdot \text{Fe} : (A + B) \cdot 0,05 \cdot \text{HNO}_3 : (A + B) \cdot 1,66 \cdot \text{H}_2\text{O}] \quad (4.1)$$

Tabela 4.1 Valores dos coeficientes da relação estequiométrica 4.1 utilizados para determinar as quantidades molares na preparação dos catalisadores.

Nome do Catalisador	A	B	x	y
ZrO ₂	---	1	---	---
₂₅ TiO ₂ - ₇₅ ZrO ₂	1	3	---	---
₅₀ TiO ₂ - ₅₀ ZrO ₂	1	1	---	---
₇₅ TiO ₂ - ₂₅ ZrO ₂	3	1	---	---
TiO ₂	1	---	---	---
CuO-(₂₅ TiO ₂ - ₇₅ ZrO ₂)	1	3	0,10660	---
CuO-(₅₀ TiO ₂ - ₅₀ ZrO ₂)	1	1	0,09628	---
CuO-(₇₅ TiO ₂ - ₂₅ ZrO ₂)	3	1	0,08625	---
Fe ₂ O ₃ -(₂₅ TiO ₂ - ₇₅ ZrO ₂)	1	3	---	0,10560
Fe ₂ O ₃ -(₅₀ TiO ₂ - ₅₀ ZrO ₂)	1	1	---	0,09540
Fe ₂ O ₃ -(₇₅ TiO ₂ - ₂₅ ZrO ₂)	3	1	---	0,08545
CuO-Fe ₂ O ₃ -(₂₅ TiO ₂ - ₇₅ ZrO ₂)	1	3	0,05330	0,05281
CuO-Fe ₂ O ₃ -(₅₀ TiO ₂ - ₅₀ ZrO ₂)	1	1	0,04814	0,04770
CuO-Fe ₂ O ₃ -(₇₅ TiO ₂ - ₂₅ ZrO ₂)	3	1	0,04312	0,04273
CuO-(TiO ₂)	1	---	0,07572	---
CuO-(ZrO ₂)	---	1	0,1171	---
Fe ₂ O ₃ -(TiO ₂)	1	---	---	0,07502
Fe ₂ O ₃ -(ZrO ₂)	---	1	---	0,11607
CuO-Fe ₂ O ₃ -(TiO ₂)	1	---	0,03786	0,03751
CuO-Fe ₂ O ₃ -(ZrO ₂)	---	1	0,05858	0,05804

Fonte: Acervo Pessoal

4.3 CARACTERIZAÇÃO DE SUPORTES E CATALISADORES

4.3.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) é uma das técnicas analíticas mais utilizadas para a determinação e quantificação de elementos químicos em catalisadores. Dentre os elementos traços, os mais favoráveis à determinação por FRX, em função de limites de detecção e abundância são Ba, Ce, Cr, Cu, Ga, La, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr.

A fluorescência de raios X dos elementos presentes numa amostra ocorre quando esta é atingida por raios oriundos de um tubo de raios X. Ao incidirem nos átomos da amostra, esses raios X primários ejetam elétrons das camadas próximas do núcleo. As vacâncias assim criadas são imediatamente preenchidas por elétrons das camadas mais externas e simultaneamente há emissão de raios X (fluorescentes ou secundários), cuja energia corresponde à diferença entre as energias dos níveis e subníveis das transições eletrônicas envolvidas. A análise é realizada num espectrômetro de fluorescência de raios X, que contém a fonte de excitação, um tubo de raios X, o porta-amostras e os sistemas de detecção e processamento de dados.

Os teores de Cu, Fe, Ti e Zr de suportes e catalisadores foram determinados via fluorescência de raios X (FRX) em um equipamento Shimadzu modelo RayNY EDX-720 no Laboratório de Caracterização Estrutural no DEMA/UFSCar.

4.3.2 Difratomia de Raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X é de importância primordial na identificação qualitativa e quantitativa de compostos cristalinos. Quando a radiação de raios X alcança a superfície do cristal em qualquer ângulo de incidência θ , uma fração dos raios é espalhada pela camada de átomos da superfície. A porção não espalhada penetra na segunda camada de átomos e a radiação difratada sai com um ângulo igual ao da entrada.

A intensidade da radiação difratada é função da distância entre os planos do cristal, da estrutura do material e do ângulo de incidência. A análise de

DRX consiste de uma varredura desde ângulos menores até ângulos maiores. A radiação difratada é receptada por um detector, obtendo-se um difratograma que representa a intensidade dessa radiação difratada em função do ângulo 2θ .

A lei de Bragg indica a relação entre o ângulo da radiação difratada 2θ , o espaçamento d_{hkl} e o comprimento de onda λ da radiação de raios X (Equação 4.2), sendo n um número inteiro.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (4.2)$$

As informações que se pode obter do difratograma são:

- Espaçamento entre os planos cristalinos;
- Dimensões da cela unitária e tipo de rede cristalina;
- Intensidade das reflexões;
- Identificação dos compostos cristalinos;
- Análise quantitativa de misturas cristalinas;
- Determinação de tamanhos de cristal pela equação de Scherrer utilizando a largura a meia altura dos picos de difração.

Geralmente, para identificar as fases presentes na amostra utiliza-se a base de dados do Joint Committee for Powder Diffraction Sources (JCPDS) do International Centre for Diffraction Data, que contém informações de diversos compostos orgânicos e inorgânicos (GUINIER, 1994).

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Catálise do DEQ/UFSCar utilizando o método do pó em um difratômetro Rigaku (Multiflex), com tubo de Cu e filtro de Ni, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.1542$ nm). A velocidade do goniômetro utilizada foi de $0,02^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$, com variação do ângulo na faixa de 5 a $80^\circ (2\theta)$.

4.3.3 Refinamento de Rietveld

O refinamento de Rietveld é um modelo matemático que permite a determinação de estruturas cristalinas (ESTEVE; CANO; OCHANDO, 2004), fazendo uso de dados de difração de raios X ou nêutrons, pelo método do pó. A estrutura cristalina é refinada de forma que o difratograma calculado com base na estrutura

cristalina proposta aproxime-se “o máximo possível” do difratograma observado. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo a passo com incremento $^{\circ}2\theta$ constante (ESTEVE; CANO; OCHANDO, 2004).

A função a minimizar, S_y , é descrita na Equação 4.3 onde $y^{(o)}$ e $y^{(c)}$ são a intensidade observada e calculada do ponto i -ésimo do conjunto de dados, e w_i a ponderação estabelecida para cada ponto.

$$S_y = \sum_{i=1}^{i=n} w_i \left[y_i^{(o)} - y_i^{(c)} \right]^2 \quad (4.3)$$

São necessários dois tipos de dados para obter as intensidades calculadas. Por um lado, precisa-se dos parâmetros que permitam calcular as intensidades das diferentes reflexões: parâmetros de rede, grupo espacial, posições atômicas, fatores de agitação térmicos (isotrópicos ou anisotrópicos) e fatores de ocupação para cada uma das fases presentes na amostra. Esses parâmetros, sem incluir os valores da cela unitária, englobam-se como o conjunto denominado parâmetros atômicos. Por outro lado, tem-se um grupo de parâmetros que afetam todo o difratograma e que permitem distribuir as intensidades das reflexões em cada um dos pontos do difratograma (ESTEVE; CANO; OCHANDO, 2004). Este conjunto de variáveis, denominado parâmetros globais, são:

- Fator de escala do difratograma;
- Parâmetros de descrição do fundo (background);
- Deslocamento do zero;
- Parâmetros que descrevem a forma dos picos;
- Fatores de escala de cada fase para misturas de compostos cristalinos;
- Coeficientes que corrigem os efeitos da orientação preferente;
- Parâmetros que corrigem a absorção em superfícies rugosas;
- Valores da cela unitária.

Com esse método, cada ponto $y^{(o)}$ é um dado observado. Durante o refinamento, os parâmetros atômicos e os globais são otimizados com um procedimento de mínimos quadrados até o melhor ajuste possível (ESTEVE; CANO; OCHANDO, 2004).. Obtém-se a intensidade calculada $y^{(c)}$, para cada ponto 2θ , através da soma das contribuições de todas as reflexões (k) com intensidade neste ponto do difratograma, além da contribuição do “background” do difratograma em

dito ponto, a Equação 4.4 descreve o cálculo de $y^{(c)}$.

$$y_i^{(c)} = b(2\theta_i) + S_\alpha \sum m_k [F_k]^2 h(2\theta_i - 2\theta_k) Lp(2\theta_i) P_k \quad (4.4)$$

Onde $b(2\theta_i)$ é a contribuição do “background”, e S_α o fator de escala da fase pura estudada. k representa os índices de Miller para uma reflexão dada; m_k é a multiplicidade da reflexão k ; $h(2\theta_i - 2\theta_k)$ é a função que descreve a forma da reflexão; $Lp(2\theta_i)$ contém os fatores de correção de Lorentz e polarização; P_k é a função que pode corrigir os efeitos da orientação preferencial, e, por último, F_k é o fator de estrutura para a reflexão k -ésima. Na Equação 4.5 a soma está estendida para os n átomos que definem a estrutura cristalina do composto (ESTEVE; CANO; OCHANDO, 2004).

$$F_k = \sum f_n^0 e^{\left(\frac{-B \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)} e^{[2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)]} \quad (4.5)$$

O uso da Equação 4.4 pode ser estendido a uma amostra que contenha m fases cristalinas por meio de um somatório que inclua as contribuições de todas as fases (Equação 4.6) (ESTEVE; CANO; OCHANDO, 2004).

$$y_i^{(c)} = y_b(2\theta_i) + \sum_{i=1}^m S_i \sum m_k [F_k]^2 h(2\theta_i - 2\theta_k) Lp(2\theta_i) P_k \quad (4.6)$$

Índices R ou Critérios de Refinamento

Em uma análise de Rietveld tem-se uma incerteza sobre $y_i^{(o)}$, denominada de $\sigma[y_i^{(o)}]$, ou incerteza padrão (SCHWARZENBACH et al., 1989 vide LEITE, W., 2012). O significado de $\sigma[y_i^{(o)}]$ é que se pode conhecer o valor verdadeiro de intensidade, $y_i^{(c)}$, por uma medida realizada infinita vezes de $y_i^{(o)}$ de forma que $y_i^{(c)} = y_i^{(o)} \pm \sigma[y_i^{(o)}]$ (LEITE, W., 2012).

Por outro lado o valor esperado de $y_i^{(o)}$, é dado por $\sigma^2[y_i^{(o)}] = \langle (y_i^{(o)} - \langle y_i^{(o)} \rangle)^2 \rangle$, onde $\langle y_i^{(o)} \rangle$ é o valor médio de $y_i^{(o)}$. Quando as intensidades são medidas diretamente por contagens de fótons individuais ou de neutros no detector, o valor esperado reduz-se a $\sigma^2[y_i^{(o)}] = y_i^{(o)}$, ou seja, a incerteza padrão depende da raiz quadrada da intensidade observada (LEITE, W., 2012).

Como exposto anteriormente, a função minimização é ponderada pela função peso w_i , e a função peso nesse caso, é o inverso da incerteza padrão $w_i = 1/\sigma^2[y_i^{(o)}]$ (LEITE, W., 2012).

O primeiro índice R de discordância é o R_{wp} , dado pela Equação 4.7, originado da função minimização e normalizado pelas intensidades observadas. Este índice avalia a qualidade do refinamento calculando a diferença percentual da intensidade calculada e observada ponto a ponto (LEITE, W., 2012).

$$R_{wp}^2 = \frac{S_y}{\sum_{i=1}^{i=n} w_i [y_i^{(o)}]^2} \quad (4.7)$$

No caso de um modelo ideal o valor médio de S_y , pode ser igual a $\sigma^2[y_i^{(o)}]$, e o valor esperado de S_y é igual a um. O que se poderia obter com este modelo ideal é, portanto, o melhor valor possível que jamais pode ser obtido para um conjunto de dados reais, o melhor valor possível para R_{wp} é chamado de R -esperado, ou simplesmente R_{esp} , esse dado pela Equação 4.8 (LEITE, W., 2012).

$$R_{esp}^2 = \frac{N}{\sum_{i=1}^{i=n} w_i [y_i^{(o)}]^2} \quad (4.8)$$

Onde N é o número de pontos de coletados.

Das grandezas R_{wp} e R_{esp} , pode-se atribuir um fator de qualidade do refinamento “Goodness of fit”, dado pela Equação 4.9

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{esp}} \quad (4.9)$$

Também é definido o índice R_p dado pela Equação 4.10, este índice avalia a qualidade do refinamento calculando a diferença porcentual de intensidade calculada e observada ponto a ponto (LEITE, W., 2012).

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} [y_i^{(o)} - y_i^{(c)}]}{\sum_{i=1}^{i=n} [y_i^{(o)}]} \quad (4.10)$$

O índice R_f , dado pela Equação 4.11, esse é relacionado com a onda espalhada pela estrutura cristalina em uma dada direção.

$$R_f = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \left| \sqrt{I_k y_i^{(o)}} - \sqrt{I_k y_i^{(c)}} \right|}{\sum_{i=1}^{i=n} \left| \sqrt{I_k y_i^{(o)}} \right|} \quad (4.11)$$

Onde I_k é Intensidade integrada da k-ésima reflexão de Bragg (LEITE, W., 2012).

Para realizar o refinamento foi necessário o uso do software GSAS e os difratogramas obtidos pelo método de pó, no difratômetro antes descrito, além das informações dos parâmetros atômicos e cela unitária tomadas de TROITZSCH; CHRISTY; ELLIS (2005). Para os refinamentos foi estabelecido como parâmetro de qualidade $\chi^2 \leq 9$ e $R_f^2 \leq 0.1$ (LEITE, W., 2012; YOUNG, R.A. 1993) para assegurar a minimização da diferença entre os dados observados e os dados calculados.

4.3.4 Medidas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

A técnica de fisissorção de N₂ é utilizada na determinação da área superficial específica e do volume e distribuição do diâmetro de poros de suportes e catalisadores. Essa técnica baseia-se na adsorção de nitrogênio a 77 K. As isotermas obtidas (que representam o volume de nitrogênio fisissorvido no sólido em função da pressão relativa do nitrogênio, correspondem ao processo de adsorção e dessorção do gás no sólido, produzindo histerese quando a isoterma de adsorção não coincide com a de dessorção. Para a determinação da área superficial, o método de BET é amplamente usado, embora apresente limitações importantes principalmente em sólidos microporosos. Tal metodologia permite estimar a área da superfície a partir do volume de N₂ adsorvido. Para a determinação do volume do gás adsorvido (V_m) usam-se os volumes adsorvidos obtidos em pressões parciais de adsorvato (N₂ em uma mistura N₂/He entre 5 e 20%).

Na Equação 4.12, V é o volume de gás adsorvido (sob um conjunto de condições padrão). A uma pressão parcial P, V_m é o volume de gás necessário para formar uma monocamada, P_s a pressão de saturação do nitrogênio a 77 K e C uma constante relacionada com a energia de adsorção (BRUNAUER, EMMETT, E TELLER, 1938).

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_s} \quad (4.12)$$

É possível determinar as variáveis V_m e C fazendo um ajuste linear com os dados obtidos da adsorção de N₂ em diferentes pressões parciais (P). A Equação 4.12 deve gerar uma linha que intercepta em 1/V_mC com inclinação C-1/V_mC e ordenada na origem, V_m.

Um dos métodos utilizados na análise da mesoporosidade é o método BJH (Barret, Joyner e Halenda). Nessa análise, assume-se que os poros têm uma forma cilíndrica e o raio do tubo capilar é igual à soma do raio Kelvin e a espessura da película adsorvida nas paredes dos poros. Para determinar a espessura da camada adsorvida, t, como uma função de P/V_s utiliza-se o ramo da isoterma de dessorção obtida experimentalmente e presume-se que a espessura da camada

adsorvida nos poros é a mesma que a espessura da camada adsorvida sobre uma superfície plana e que todos os poros são enchidos com uma pressão relativa igual a 1,0. Os cálculos computacionais iniciam-se a uma pressão relativa de 0,967 até uma pressão relativa de 0,4, dessa forma, poros com raio maior do que 30 nm são ignorados. Poros grandes podem representar até 10% do volume total de condensado, mas, geralmente, o seu número é reduzido em comparação com o número de poros menores, de modo que não contribuem significativamente com a distribuição do tamanho dos poros. Quando a pressão do ambiente é reduzida, os poros maiores esvaziam o condensado do seu capilar e ocorre uma diminuição na espessura da camada adsorvida (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951; ROBENS et al., 1999).

Essa técnica foi utilizada para a determinação da área superficial específica, do volume e distribuição do diâmetro de poro dos suportes e catalisadores preparados. As medidas foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196 °C), em um equipamento da Micromeritics (ASAP 2020) instalado no LabCat/DEQ/UFSCar. Para a eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos, a amostra foi acondicionada no porta-amostra e tratada sob vácuo à temperatura de 200°C. Em seguida, a amostra foi transferida para a unidade de adsorção e a análise é realizada a pressões relativas (P/P_0) variadas entre 0 e 1.

4.3.5 Análises Termogravimétricas (ATG) e Térmica Diferencial (ATD)

A análise termogravimétrica é uma técnica que mede a variação da massa de um sólido quando sujeito a um tratamento térmico em uma atmosfera dada (O_2 , N_2 , H_2). As variações de temperatura nem sempre implicam em uma alteração da massa da amostra, no entanto existem mudanças térmicas que ocorrem com alteração da massa, tais como a decomposição, sublimação, redução, adsorção, dessorção e vaporização. A análise termogravimétrica tem provado ser uma ajuda inestimável para a análise quantitativa, uma vez que as diferentes regiões da curva de perda de massa em função da temperatura podem determinar a estabilidade térmica da amostra original, dos produtos intermediários e dos produtos finais. Outras aplicações referentes à determinação da composição de misturas

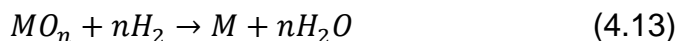
complexas e à determinação da pureza e da estabilidade térmica de reagentes analíticos são estudar o comportamento dos materiais sob vácuo ou utilizando atmosfera de gases diferentes (HARVEY; RODRÍGUEZ; RUIZALVAR, 2002).

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos à mesma programação de controle de temperatura. Na DTA, durante o aquecimento, as temperaturas da amostra e da referência se mantêm muito próximas, até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a da referência (IMELIK; VÉDRINE, 1994).

Para os precursores dos catalisadores de CuO e Fe₂O₃ nos diferentes suportes, as análises foram realizadas na faixa de temperatura de 25 °C a 1000°C em atmosfera oxidante em uma balança Thermal Analyst 2100 TA Instruments instalada no LabCat/DEQ/UFSCar.

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

Essa técnica, baseia-se na redução com H₂ de espécies metálicas oxidadas, com aumento programado de temperatura. É dependente do estado de oxidação, do tamanho da partícula e da sua natureza química. A equação geral de redução com H₂ de um óxido de metal é descrita pela Equação 4.13, onde M é a espécie metálica que é reduzida pelo hidrogênio. O estado de oxidação M é igual a 2n.



As análises de RTP-H₂ foram realizadas utilizando um equipamento Micromeritics modelo AutoChem 2920 instalado no LabCat/DEQ/UFSCar. Para isso, 50 mg de amostra foram acondicionados em um reator de quartzo tipo “U” e aquecidos sob fluxo de nitrogênio (30 mL/min) até 200°C por 0,5 h (taxa de aquecimento de 10°C/min). Após o pré-tratamento, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e novamente aquecida entre a temperatura ambiente e

1000°C (10°C/min), 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.

4.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A avaliação dos catalisadores foi realizada por meio da reação de NO com CO em sistema de avaliação instalado no Laboratório de Reações Especiais do DEQ/UFSCar. Foi utilizado um reator tubular de leito fixo com 100 mg de catalisador misturado com 100 mg de carvão de silício (para evitar pontos quentes). O reator era alimentado por uma vazão contínua de 50 mL /min, resultante da mistura das vazões 25 mL/min de NO (1 % em He V/V) e 25 mL/min de CO (1 % em He V/V). Os sólidos foram avaliados entre 150 e 700 °C, utilizando uma rampa de aquecimento de 10°C/min e uma permanência em cada temperatura (patamar) de 15 minutos para conseguir analisar 3 pontos. Na análise de produtos foi utilizado um cromatógrafo a gás Shimadzu GC-17A equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e duas colunas empacotadas (Porapak N e 13X) para a separação dos gases de reação. A coluna Porapak N separa N₂O e CO₂ e a 13X separa O₂, N₂, NO e CO, sendo estes últimos direcionados para o TCD.

Para os testes na presença da água, realizados à temperatura de 600 °C, água (para se atingir 10% V/V na corrente de alimentação) foi alimentada a um vaporizador, com o auxílio de uma bomba dosadora. O vapor de água foi conduzido até o reator por meio do fluxo gasoso de NO e CO.

Para o cálculo da conversão de NO a N₂ e CO a CO₂ foram utilizadas, respectivamente, as Equações 4.14 e 4.15. Nessas equações %NO_{conv} e %CO_{conv} são as conversões de NO a N₂ e CO a CO₂; [N₂] e [CO]_s as áreas cromatográficas de N₂ e CO na saída do reator e, [NO]_e e [CO]_e as áreas cromatográficas desses compostos na entrada do reator.

$$\%NO_{conv} = \frac{2*[N_2]}{[NO_e]} * 100\% \quad (4.14)$$

$$\%CO_{conv} = \frac{[CO_s]-[CO_e]}{[CO_e]} * 100\% \quad (4.15)$$

Capítulo 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características físicas e químicas e a avaliação dos catalisadores preparados (Tabela 4.1) na redução de NO a N₂ com CO na ausência ou presença de vapor de água são apresentadas e discutidas neste capítulo.

5.1 CARATERIZAÇÃO

5.1.1 Análise Química

Os teores de cobre e ferro (% m/m), determinados por espectroscopia de fluorescência de raios X estão apresentados na Tabela 5.1 para os catalisadores à base de óxido de Cu, na Tabela 5.2 para os à base de óxido de Fe e na Tabela 5.3 para os catalisadores bimetálicos contendo óxido de cobre e óxido de ferro. Como se verifica nessas tabelas, os valores experimentais do teor de cada metal foram, na maioria dos casos, próximos aos valores nominais utilizados na preparação dos catalisadores, com as diferenças existentes atribuídas ao erro intrínseco da determinação. Nos casos de maiores diferenças entre o valor determinado e o nominal, o erro deve ser atribuído a falhas na preparação do catalisador e/ou falhas na preparação da amostra para a análise por FRX.

Tabela 5.1 Teor de Cu nos catalisadores à base de CuO.

Catalisador	Nominal	Experimental
	% (m/m)	
CuO-(₂₅ TiO ₂ - ₇₅ ZrO ₂)	5,70	6,04
CuO-(₅₀ TiO ₂ - ₅₀ ZrO ₂)	5,70	6,82
CuO-(₇₅ TiO ₂ - ₂₅ ZrO ₂)	5,70	7,56

Fonte: Acervo Pessoal

Tabela 5.2 Teor de Fe nos catalisadores à base de Fe₂O₃.

Catalisador	Nominal	Experimental
	% massa (m/m)	
Fe ₂ O ₃ -(₂₅ TiO ₂ - ₇₅ ZrO ₂)	5,00	6,08
Fe ₂ O ₃ -(₅₀ TiO ₂ - ₅₀ ZrO ₂)	5,00	6,88
Fe ₂ O ₃ -(₇₅ TiO ₂ - ₂₅ ZrO ₂)	5,00	7,76

Fonte: Acervo Pessoal

Tabela 5.3 Teor de Cu e Fe nos catalisadores contendo CuO e Fe₂O₃.

Catalisador		Nominal	Experimental
		% massa (m/m)	
CuO-Fe ₂ O ₃ -(₂₅ TiO ₂ - ₇₅ ZrO ₂)	Cu	2,85	2,87
	Fe	2,50	3,07
CuO-Fe ₂ O ₃ -(₅₀ TiO ₂ - ₅₀ ZrO ₂)	Cu	2,85	3,36
	Fe	2,50	3,56
CuO-Fe ₂ O ₃ -(₇₅ TiO ₂ - ₂₅ ZrO ₂)	Cu	2,85	3,74
	Fe	2,50	4,11
CuO-Fe ₂ O ₃ -(TiO ₂)	Cu	2,85	3,06
	Fe	2,50	2,95
CuO-Fe ₂ O ₃ -(ZrO ₂)	Cu	2,85	2,34
	Fe	2,50	2,95

Fonte: Acervo Pessoal

Nas Tabelas 5.4, 5.5 e 5.6, apresentam-se as composições em termos dos teores de Ti e Zr dos suportes puros e dos catalisadores. Como se verifica nessas tabelas, os teores de Ti e Zr são, em geral, razoavelmente próximos aos valores nominais e as variações podem ser atribuídas ao erro intrínseco da análise por FRX.

Tabela 5.4 Teor de Ti e Zr no suporte puro ₂₅TiO₂-₇₅ZrO₂ e nos catalisadores.

Catalisador		Nominal	Experimental
		% massa (m/m)	
<i>₂₅TiO₂ - ₇₅ZrO₂</i>	Ti	10,65	11,88
	Zr	60,88	60,73
CuO-(₂₅ TiO ₂ - ₇₅ ZrO ₂)	Ti	10,04	10,15
	Zr	57,41	58,59
Fe ₂ O ₃ -(₂₅ TiO ₂ - ₇₅ ZrO ₂)	Ti	10,12	9,65
	Zr	57,83	55,67
CuO-Fe ₂ O ₃ -(₂₅ TiO ₂ - ₇₅ ZrO ₂)	Ti	10,08	9,60
	Zr	57,62	57,20

Fonte: Acervo Pessoal

Tabela 5.5 Teor de Ti e Zr no suporte puro $_{50}\text{TiO}_2\text{-}_{50}\text{ZrO}_2$ e nos catalisadores.

Catalisador		Nominal	Experimental
		% massa (m/m)	
$_{50}\text{TiO}_2\text{-}_{50}\text{ZrO}_2$	Ti	23,57	24,13
	Zr	44,92	51,23
$\text{CuO-(}_{50}\text{TiO}_2\text{-}_{50}\text{ZrO}_2)$	Ti	22,23	21,77
	Zr	42,36	47,81
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(}_{50}\text{TiO}_2\text{-}_{50}\text{ZrO}_2)$	Ti	22,39	23,41
	Zr	42,67	46,68
$\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-(}_{50}\text{TiO}_2\text{-}_{50}\text{ZrO}_2)$	Ti	22,31	24,23
	Zr	42,51	47,20

Fonte: Acervo Pessoal

Tabela 5.6 Teor de Ti e Zr no suporte puro $_{75}\text{TiO}_2\text{-}_{25}\text{ZrO}_2$ e nos catalisadores.

Catalisador		Nominal	Experimental
		% massa (m/m)	
$_{75}\text{TiO}_2\text{-}_{25}\text{ZrO}_2$	Ti	39,58	47,93
	Zr	25,14	23,55
$\text{CuO-(}_{75}\text{TiO}_2\text{-}_{25}\text{ZrO}_2)$	Ti	37,32	44,83
	Zr	23,71	18,39
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(}_{75}\text{TiO}_2\text{-}_{25}\text{ZrO}_2)$	Ti	37,60	45,64
	Zr	23,88	20,10
$\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-(}_{75}\text{TiO}_2\text{-}_{25}\text{ZrO}_2)$	Ti	37,46	44,37
	Zr	23,80	17,38

Fonte: Acervo Pessoal

Na Tabela 5.7 apresenta-se a composição molar de suportes e catalisadores.

Tabela 5.7 Composição molar (%) dos catalisadores.

Catalisador	(% suporte)		(% material ativo)	
	TiO ₂	ZrO ₂	CuO	Fe ₂ O ₃
25TiO ₂ -75ZrO ₂	27	73	----	----
50TiO ₂ -50ZrO ₂	47	53	----	----
75TiO ₂ -25ZrO ₂	80	20	----	----
CuO-(25TiO ₂ -75ZrO ₂)	22	68	10	----
CuO-(50TiO ₂ -50ZrO ₂)	42	48	10	----
CuO-(75TiO ₂ -25ZrO ₂)	75	16	9	----
Fe ₂ O ₃ -(25TiO ₂ -75ZrO ₂)	24	70	----	6
Fe ₂ O ₃ -(50TiO ₂ -50ZrO ₂)	46	48	----	6
Fe ₂ O ₃ -(75TiO ₂ -25ZrO ₂)	77	18	----	6
CuO-Fe ₂ O ₃ -(25TiO ₂ -75ZrO ₂)	22	70	5	3
CuO-Fe ₂ O ₃ -(50TiO ₂ -50ZrO ₂)	46	47	5	3
CuO-Fe ₂ O ₃ -(75TiO ₂ -25ZrO ₂)	76	16	5	3
CuO-Fe ₂ O ₃ -(TiO ₂)	92	----	5	3
CuO-Fe ₂ O ₃ -(ZrO ₂)	----	92	5	3

Fonte: Acervo Pessoal

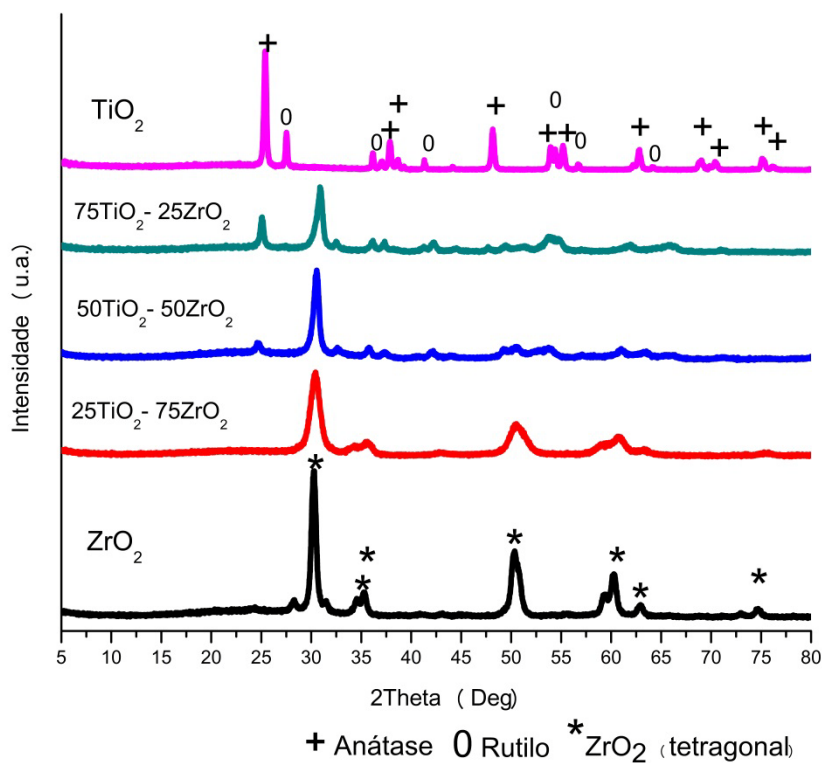
5.1.2 Difração de raios X

Nas Figuras 5.1, 5.3, 5.4 e 5.5 estão representados os difratogramas de raios X, obtidos entre 5 e 80 ($^{\circ}2\theta$), dos suportes puros e mistos (Figura 5.1) e dos catalisadores contendo óxido de cobre, óxido de ferro e dos bimetalícos contendo óxidos de cobre e ferro suportados em 25TiO₂-75ZrO₂ (Figura 5.3), 50TiO₂-50ZrO₂ (Figura 5.4) e 75TiO₂-25ZrO₂ (Figura 5.5). Na Figura 5.6 apresentam-se os difratogramas de raios X dos catalisadores bimetalícos contendo óxidos de cobre e ferro suportados em ZrO₂ e TiO₂.

Na Figura 5.1 verifica-se que os difratogramas de raios X dos suportes, que foram preparados via sol-gel, apresentam para a zircônia picos característicos em 30,24 $^{\circ}$; 34,57 $^{\circ}$; 35,30 $^{\circ}$; 50,24 $^{\circ}$; 60,25 $^{\circ}$; 62,90 $^{\circ}$ e 74,66 $^{\circ}$ ($^{\circ}2\theta$) (JCPDS-80-965), que se mostram com asteriscos (*), os que correspondem à fase da ZrO₂ com estrutura tetragonal. Para a titânia verificam-se as fases anátase (JCPDS-73-1764) (picos identificados com o símbolo +) e rutilo (JCPDS-65-192) (picos identificados com o símbolo 0). Para os difratogramas dos óxidos mistos de titânia e zircônia observa-se aparentemente a presença de fases segregadas de óxido de titânio (fase

anátase) e óxido de zircônia. Entretanto, uma análise mais cuidadosa dos difratogramas sugere a formação da estrutura do titanato de zircônia (ZrTiO_4) (JCPDS-80-1783).

Figura 5.1 Difratogramas de raios X dos suportes puros e mistos de TiO_2 e ZrO_2 .



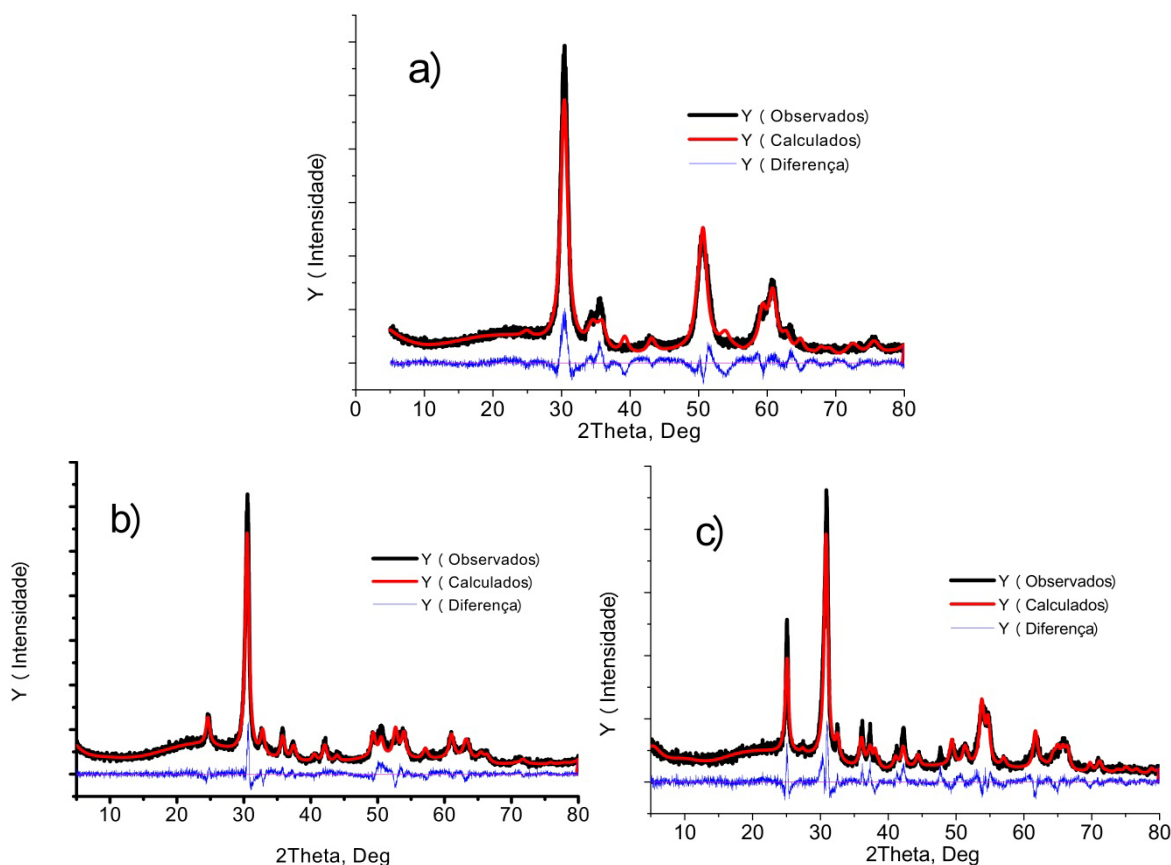
Fonte: Acervo Pessoal

Para verificar a presença da estrutura do titanato de zircônia, refinou-se o difratograma dos suportes $_{25}\text{TiO}_2$ - $_{75}\text{ZrO}_2$, $_{50}\text{TiO}_2$ - $_{50}\text{ZrO}_2$ e $_{75}\text{TiO}_2$ - $_{25}\text{ZrO}_2$ pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1969) com a estrutura de titanato de zircônia além das estruturas de óxido de titânia rutilo, titânia anátase e óxido de zircônia (Tabela 5.8) como possíveis fases segregadas do material. Foram refinados 37 parâmetros no software GSAS que resultou nos parâmetros de cela mostrados nas Tabelas 5.9 a 5.11. A Figura 5.2 representa os resultados do refinamento de Rietveld dos suportes estudados. Nessa figura, pode-se observar uma curva inferior que representa a diferença (Y_{dif}) entre os valores de intensidade observados ($Y^{(o)}$) e calculados ($Y^{(c)}$).

Do refinamento foi possível obter o fator de escala de cada fase presente na amostra, com o qual o software GSAS calculou a fração relativa em massa de cada fase, cujos resultados são apresentados nas Tabelas 5.12 a 5.14. De acordo com esses resultados a fase predominante foi o titanato de zircônia com

98,0%, 98,74% e 81,64% em $_{25}\text{TiO}_2\text{-}_{75}\text{ZrO}_2$, $_{50}\text{TiO}_2\text{-}_{50}\text{ZrO}_2$ e $_{75}\text{TiO}_2\text{-}_{25}\text{ZrO}_2$, respectivamente. Essa fase está acompanhada de baixos teores de fases segregadas de TiO_2 anátase e ZrO_2 tetragonal. Esse resultado é consistente com dados apresentados por TROITZSCH; CHRISTY et. al., (2005), os quais prepararam titanato de zircônio via sol-gel usando diferentes proporções molares de Ti e Zr. Nesse trabalho, quando os teores molares de Ti e Zr foram de 39 e 61% respectivamente, a fase com maior conteúdo em massa foi o titanato de zircônio com 97,1% e fases segregadas de TiO_2 e ZrO_2 .

Figura 5.2 Refinamento pelo método de Rietveld das amostras **a)** $_{25}\text{TiO}_2\text{-}_{75}\text{ZrO}_2$, **b)** $_{50}\text{TiO}_2\text{-}_{50}\text{ZrO}_2$ e **c)** $_{75}\text{TiO}_2\text{-}_{25}\text{ZrO}_2$.



Fonte: Acervo Pessoal

Tabela 5.8 Parâmetros de cela unitária das fases $Zr_{0.6}Ti_{0.4}O_2$, $ZrTiO_4$, $Zr_{0.3}Ti_{0.7}O_2$, TiO_2 e ZrO_2 usados no refinamento de Rietveld.

Composto	Fase	Simetria	a	b	c	Ref.
$Zr_{0.6}Ti_{0.4}O_2$	Titanato de Zircônio	<i>pbcn</i> Ortorrômbico	4,8495	5,4635	5,0462	TROITZSCH; CHRISTY; ELLIS (2005)
$Zr_{0.5}Ti_{0.5}O_2$ ou $ZrTiO_4$	Titanato de Zircônio	<i>pbcn</i> Ortorrômbico	4,7762	5,5010	5,0253	
$Zr_{0.3}Ti_{0.7}O_2$	Titanato de Zircônio	<i>pbcn</i> Ortorrômbico	4,7200	5,5078	5,0018	
TiO_2	Anátase	$I4_1/a2/c2/d$ Tetragonal	3,7850	3,7850	9,5140	JCPDS-73-1764
	Rutilo	$P_{42}/m21/n2/m$ Tetragonal	4,5937	4,5937	2,9581	JCPDS-65-192
ZrO_2	Oxido de Zircônio	$P_{42}/n21/m2/c$ Tetragonal	5,2130	4,9670	5,3180	JCPDS-80-965

Fonte: Acervo Pessoal

Tabela 5.9 Parâmetros de cela unitária resultantes do refinamento de Rietveld do suporte $_{25}TiO_2-_{75}ZrO_2$.

Composto	Fase	Simetria	a	b	c
$Zr_{0.6}Ti_{0.4}O_2$	Titanato de Zircônio	<i>pbcn</i> Ortorrômbico	5,0543	5,1992	5,2145
TiO_2	Anátase	$I4_1/a2/c2/d$ Tetragonal	3,7850	3,7850	9,5140
	Rutilo	$P_{42}/m21/n2/m$ Tetragonal	4,5937	4,5937	2,9581
ZrO_2	Oxido de Zircônio	$P_{42}/n21/m2/c$ Tetragonal	5,2122	4,9686	5,3214

Fonte: Acervo Pessoal

Tabela 5.10 Parâmetros de cela unitária resultantes do refinamento de Rietveld do suporte $_{50}\text{TiO}_2\text{-}_{50}\text{ZrO}_2$.

Composto	Fase	Simetria	a	b	c
ZrTiO ₄	Titanato de Zircônio	<i>pbcn</i> Ortorrômico	4,8228	5,4642	5,023
TiO ₂	Anátase	<i>I4₁/a2/c2/d</i> Tetragonal	3,7959	3,7959	9,5048
	Rutilo	<i>P₄₂/m21/n2/m</i> Tetragonal	4,5630	4,5630	3,0321
ZrO ₂	Oxido de Zircônio	<i>P₄₂/n21/m2/c</i> Tetragonal	5,1912	5,1358	5,2052

Fonte: Acervo Pessoal

Tabela 5.11 Parâmetros de cela unitária resultantes do refinamento de Rietveld do suporte $_{75}\text{TiO}_2\text{-}_{25}\text{ZrO}_2$.

Composto	Fase	Simetria	a	b	c
Zr _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	Titanato de Zircônio	<i>pbcn</i> Ortorrômico	4,6741	5,4997	4,9759
TiO ₂	Anátase	<i>I4₁/a2/c2/d</i> Tetragonal	3,8127	3,8127	9,4519
	Rutilo	<i>P₄₂/m21/n2/m</i> Tetragonal	4,5954	4,5954	2,9578
ZrO ₂	Oxido de Zircônio	<i>P₄₂/n21/m2/c</i> Tetragonal	5,5130	4,9670	5,3180

Fonte: Acervo Pessoal

Tabela 5.12 Teores de cada fase no suporte $_{25}\text{TiO}_2\text{-}_{75}\text{ZrO}_2$.

Fase	% Massa	Parâmetros de qualidade do refinamento
Zr _{0,6} Ti _{0,4} O ₂	98,00	X ² =7,210 Rf=0,089
Anátase	----	
Rutilo	----	
ZrO ₂	2,00	

Fonte: Acervo Pessoal

Tabela 5.13 Teores de cada fase no suporte $_{50}\text{TiO}_2\text{-}_{50}\text{ZrO}_2$.

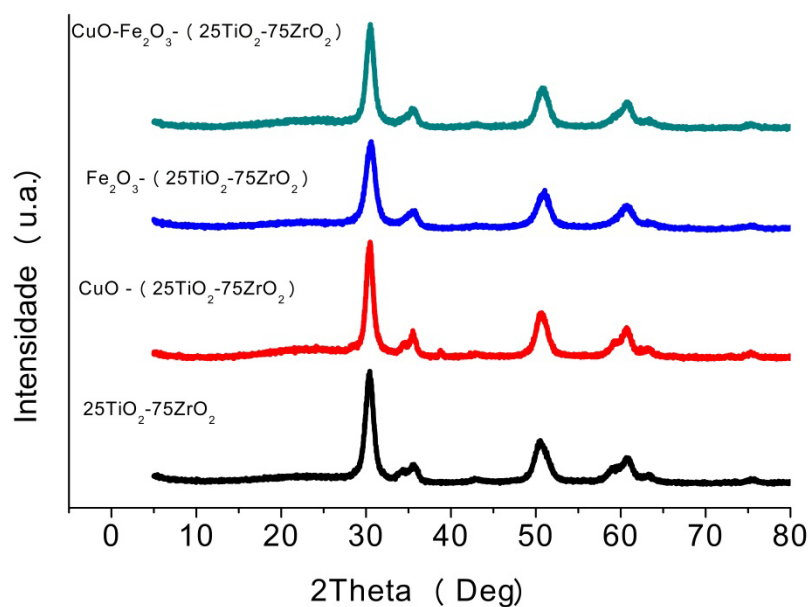
Fase	% Massa	Parâmetros de qualidade do refinamento
ZrTiO ₄	98,74	X ² =3,629 Rf=0,080
Anátase	0,034	
Rutilo	0,021	
ZrO ₂	1,245	

Fonte: Acervo Pessoal

Tabela 5.14 Teores de cada fase no suporte $_{75}\text{TiO}_2\text{-}_{25}\text{ZrO}_2$.

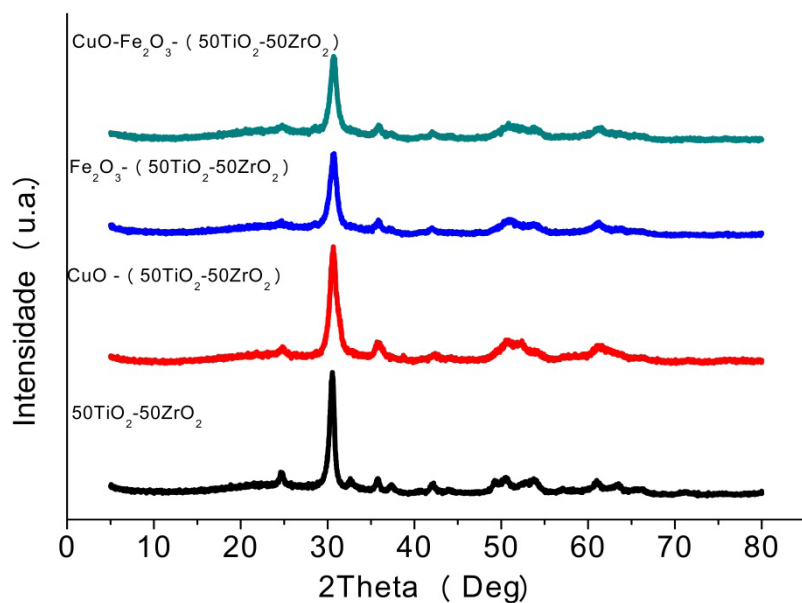
Fase	% Massa	Parâmetros de qualidade do refinamento
Zr _{0.3} Ti _{0.7} O ₂	81,64	X ² =4,689 Rf=0,088
Anátase	0,133	
Rutilo	0,050	
ZrO ₂	0,000012	

Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.3 Difratogramas de raios X dos catalisadores de CuO, Fe₂O₃ e CuO-Fe₂O₃ suportados em $_{25}\text{TiO}_2\text{-}_{75}\text{ZrO}_2$.

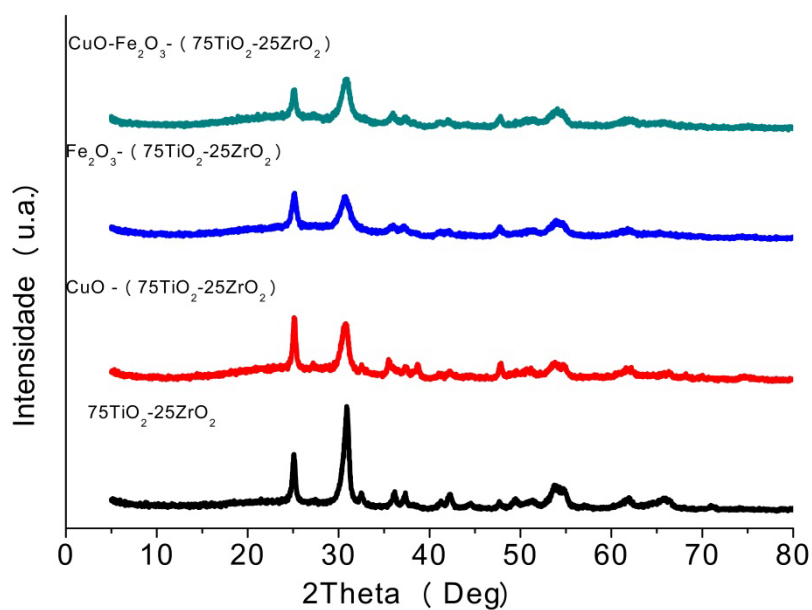
Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.4 Difratogramas de raios X dos catalisadores de CuO, Fe₂O₃ e CuO-Fe₂O₃ suportados em 50TiO₂-50ZrO₂.



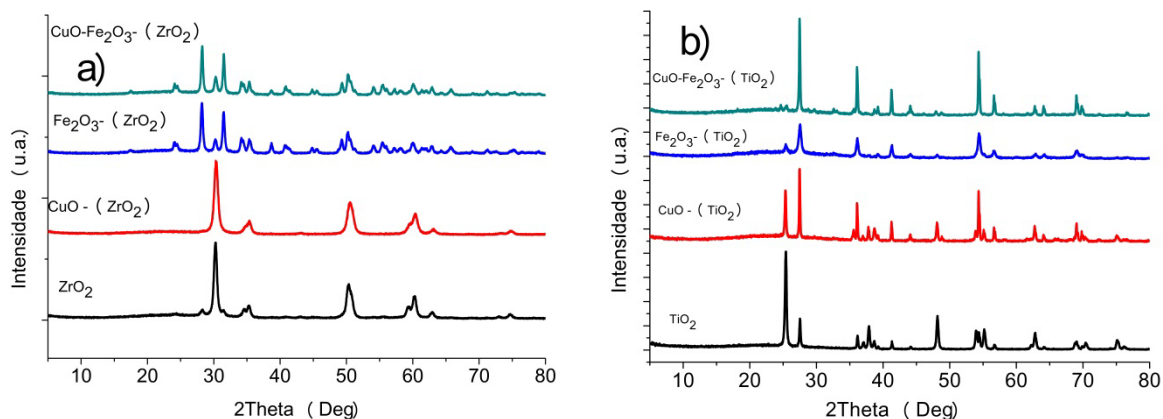
Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.5 Difratogramas de raios X dos catalisadores de CuO, Fe₂O₃ e CuO-Fe₂O₃ suportados em 75TiO₂-25ZrO₂.



Fonte: Acervo Pessoal

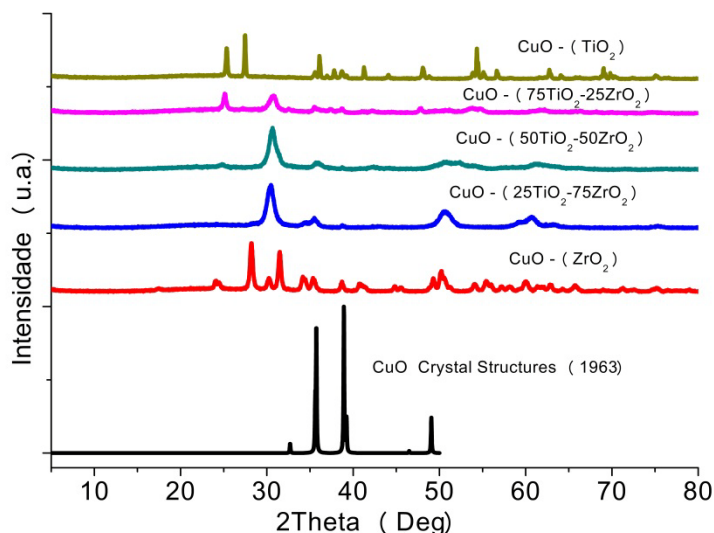
Figura 5.6 Difratomogramas de raios X dos catalisadores de $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ suportados em a) ZrO_2 e b) TiO_2 .



Fonte: Acervo Pessoal

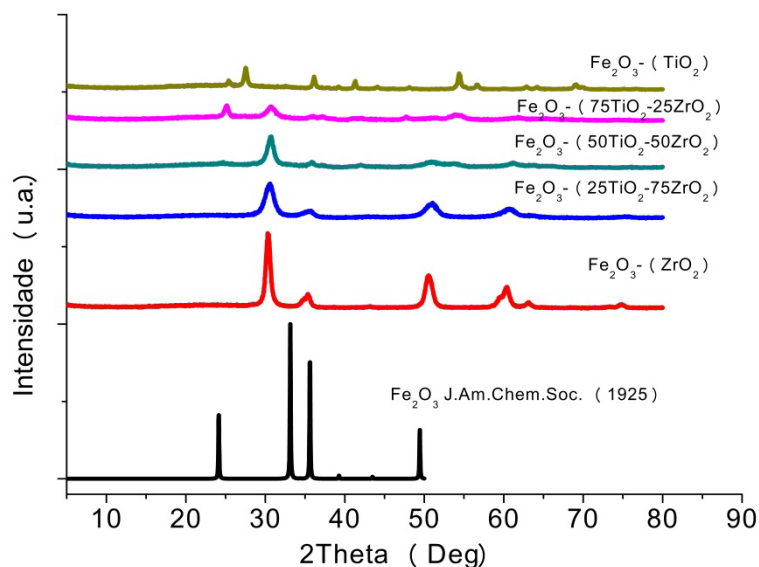
Nos difratogramas da maioria dos catalisadores preparados (Figuras 5.3 a 5.6) é possível observar picos de difração pouco resolvidos correspondentes aos óxidos de cobre (Figura 5.7) e ferro (Figura 5.8) sobre os diferentes suportes, o que é atribuído aos baixos teores desses óxidos nos catalisadores e também à sua alta dispersão consequente da adição dos seus sais precursores durante a síntese sol-gel do suporte. SIERRA-PEREIRA (2012) e outros autores (HUNG et al., 2007; YUNG; HOLMGREEN; OZKAN, 2007), ao não observar picos de difração característicos das fases ativas de catalisadores suportados, atribuíram tal resultado à boa distribuição das espécies ativas sobre o suporte, independente do método empregado na preparação dos catalisadores.

Figura 5.7 Difratomogramas de raios X dos catalisadores de CuO suportados e de CuO mássico.



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.8 Difratogramas de raios X dos catalisadores de Fe₂O₃ suportados e de Fe₂O₃ mássico.



Fonte: Acervo Pessoal

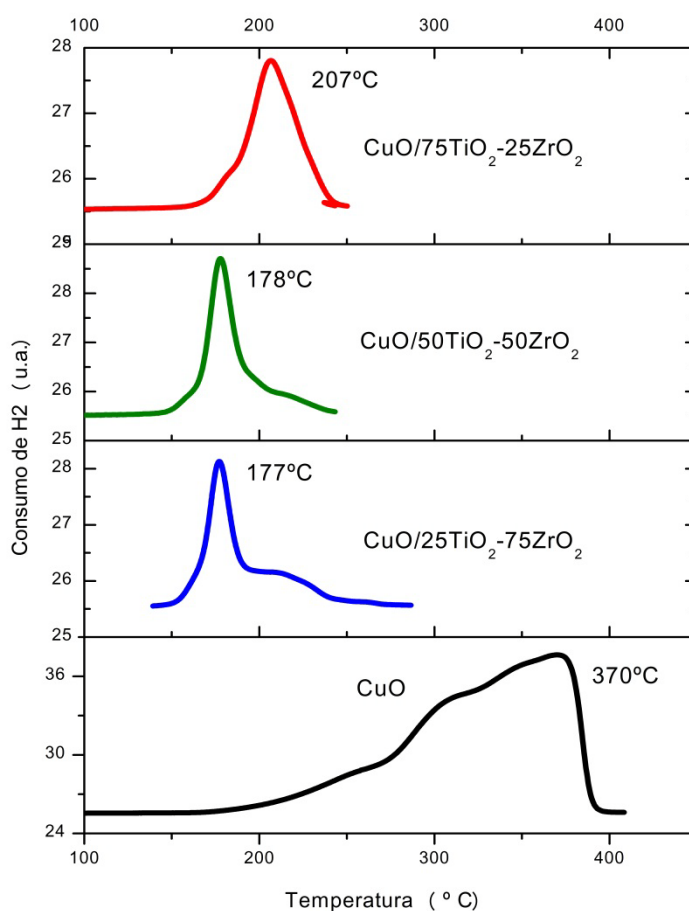
5.1.3 Redução com H₂ à temperatura programada (RTP-H₂)

A redução com H₂ à temperatura programada dos catalisadores de óxido de cobre nos diferentes suportes (Figura 5.9) mostra consumo de H₂ na faixa de temperatura entre 150 e 250 °C. Esse consumo relaciona-se à redução de Cu²⁺ a Cu⁰ do óxido CuO (Equação 5.1), o qual se encontra distribuído nos diferentes suportes do óxido misto TiO₂-ZrO₂ (Huang et al., 2001). Como se verifica também na Figura 5.9, a temperatura de máximo consumo de H₂ desloca-se de 206 °C no catalisador suportado em ₇₅TiO₂-₂₅ZrO₂ para 177 °C nos catalisadores com conteúdo de zircônia crescente (₅₀TiO₂-₅₀ZrO₂ e ₂₅TiO₂-₇₅ZrO₂). Esse resultado mostra que existe uma maior interação do CuO com o óxido de titânio, o que dificulta a sua redução (XIAOYUAN et al., 2004). Na Figura 5.9 mostra-se, também, o perfil de redução de CuO mássico, o qual apresenta o consumo de H₂ até em torno de 390 °C. Assim, o perfil de redução apresentado pelos catalisadores de CuO em temperaturas inferiores a 250 °C reforça a ideia colocada na análise da difração de raios X), que se refere a considerar que as partículas de CuO encontram-se altamente distribuídas no suporte (XIAOYUAN et al., 2004; OKAMOTO; GOTOH, 1997; GUTIÉRREZ-MARTÍNEZ; PÉREZ-HERNÁNDEZ, 2006).



Na Tabela 5.15 são apresentados os consumos teóricos e experimentais de hidrogênio dos catalisadores suportados nos suportes de óxidos de titânia e zircônia e do CuO mássico, calculados com as quantidades determinadas por espectroscopia de fluorescência de raios X (Tabela 5.1). Pode-se verificar da Tabela 5.1 a similitude dos consumos de hidrogênio teóricos e experimentais em todos os catalisadores o que reforça a ideia da alta distribuição do CuO nos óxidos mistos, onde praticamente todo o CuO é reduzido a Cu^0 .

Figura 5.9 RTP- H_2 de CuO mássico e dos catalisadores à base de CuO.



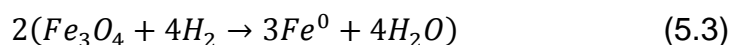
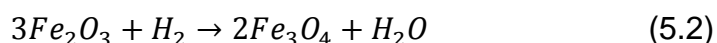
Fonte: Acervo Pessoal

Tabela 5.15 Consumo de H₂ para os catalisadores de CuO.

Catalisador	Consumo teórico de H ₂ (mmol)	Consumo Experimental de H ₂ (mmol)	Redução (%)
CuO	1,0952	1,0949	100
CuO-(₂₅ TiO ₂ - ₇₅ ZrO ₂)	0,0531	0,0502	94,5
CuO-(₅₀ TiO ₂ - ₅₀ ZrO ₂)	0,0584	0,0590	100
CuO-(₇₅ TiO ₂ - ₂₅ ZrO ₂)	0,0658	0,0658	100

Fonte: Acervo Pessoal

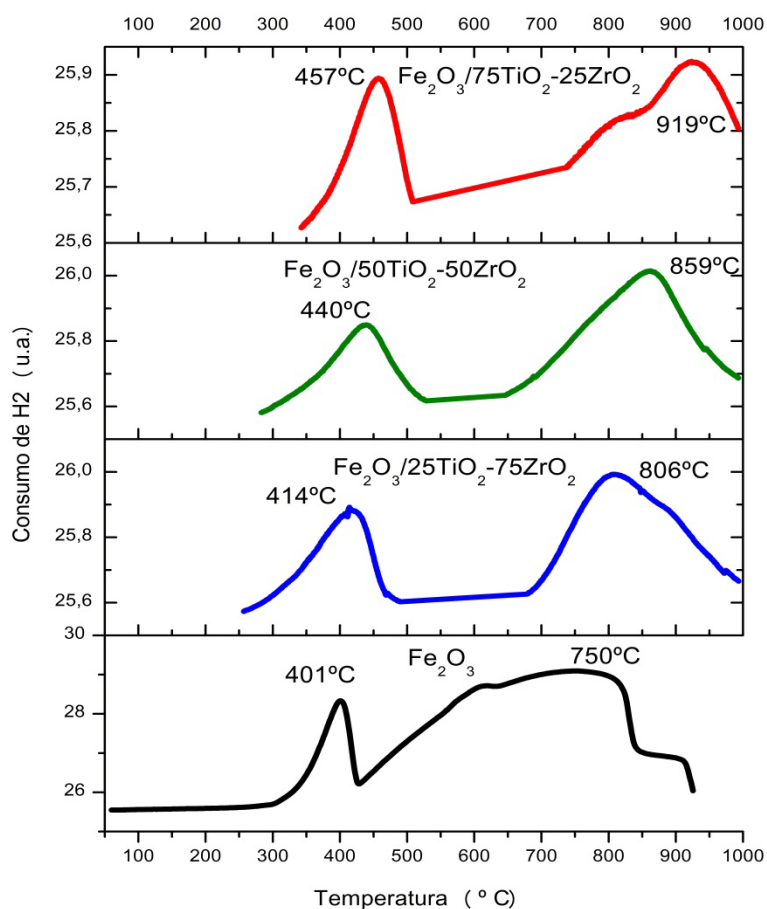
Os catalisadores de óxido de ferro apresentaram consumo de H₂ entre 280 °C e 970 °C (Figura 5.10). O primeiro pico ocorre em temperaturas entre 280 e 540 °C e relaciona-se com a redução parcial de Fe₂O₃ a FeO, com formação intermediária de Fe₃O₄ (Equação 5.2) (CHEN et al., 1996). O consumo de H₂ em temperaturas maiores que 550 °C relaciona-se com a redução do restante Fe₂O₃ a FeO e desse último a Fe⁰ (Equação 5.3). Na Figura 5.10 verifica-se, também, que com o aumento do teor de titânia ocorre um notório aumento da temperatura de máximo consumo de H₂ dos picos de redução que ocorrem acima de 550 °C (Tabela 5.16), o que mostra a maior interação da titânia com o óxido de ferro (GAO et al., 1993; MIN et al., 2012).



Comparando os difratogramas de raios X dos catalisadores de ferro (Figuras 5.3 a 5.5) com o padrão de raios X da estrutura da pseudobroquita (Fe₂TiO₅) é possível observar a existência de picos de difração nos catalisadores de óxido de ferro em questão localizados na mesma posição de alguns picos desse composto, sugerindo, assim, a formação de (Fe₂TiO₅) nos catalisadores de ferro e justificando o consumo de H₂ em temperaturas elevadas (MIN et al., 2012). A Tabela 5.16 mostra a dificuldade na redução do Fe₂O₃ e/ou Fe₂TiO₅ quando do aumento

do conteúdo de TiO_2 . Pode-se verificar que a redução não atinge o consumo teórico de H_2 em nenhum dos catalisadores. A maior redução do óxido de Fe foi para Fe_2O_3 suportado em $_{25}\text{TiO}_2$ - $_{75}\text{ZrO}_2$ enquanto os outros catalisadores precisam de temperaturas maiores para completar a redução do Fe_2O_3 e/ou Fe_2TiO_5 (Figura 5.10).

Figura 5.10 RTP- H_2 de Fe_2O_3 mássico e dos catalisadores à base de Fe_2O_3 .



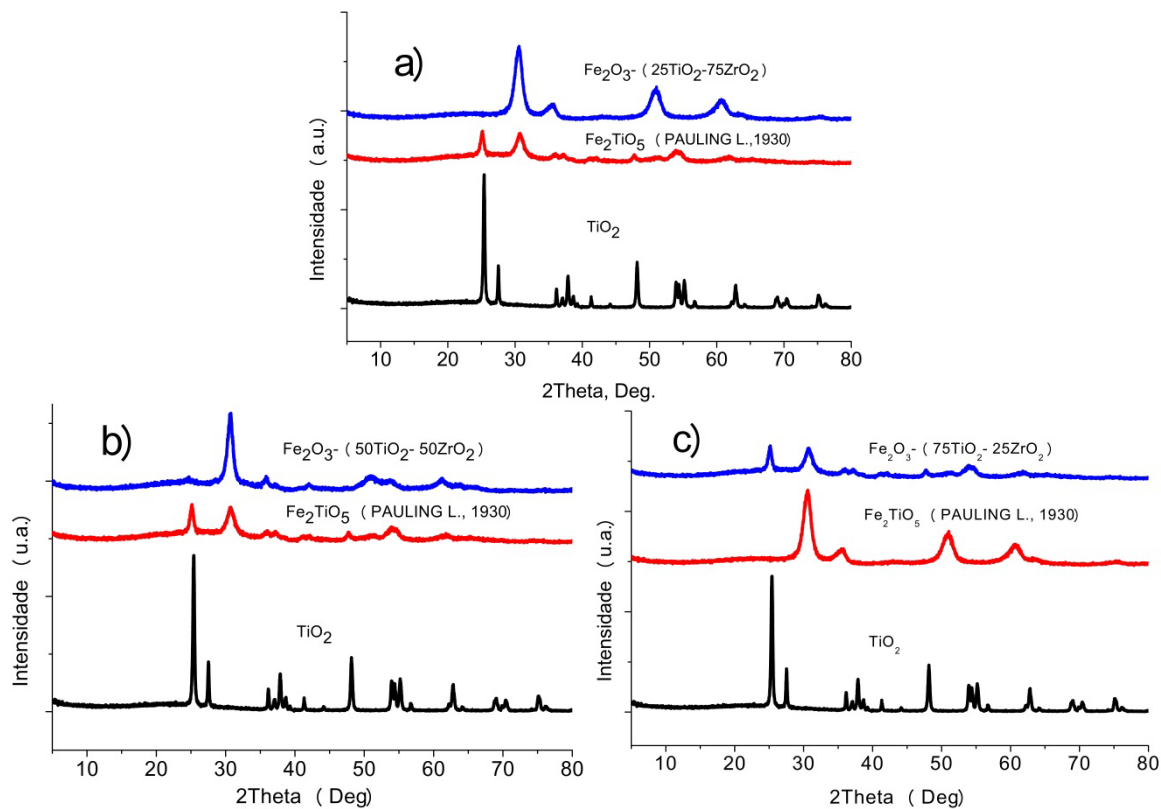
Fonte: Acervo Pessoal

Tabela 5.16 Consumo de H_2 para os catalisadores de Fe_2O_3 .

Catalisador	Consumo teórico de H_2 (mmol)	Consumo Experimental de H_2 (mmol)	Redução (%)
Fe_2O_3	1,0632	0,952	89,5
Fe_2O_3 - $(_{25}\text{TiO}_2$ - $_{75}\text{ZrO}_2)$	0,1799	0,154	85,7
Fe_2O_3 - $(_{50}\text{TiO}_2$ - $_{50}\text{ZrO}_2)$	0,2052	0,150	73,2
Fe_2O_3 - $(_{75}\text{TiO}_2$ - $_{25}\text{ZrO}_2)$	0,2328	0,124	53,6

Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.11 Difratomogramas de raios X de catalisadores de Fe_2O_3 , do TiO_2 e Fe_2TiO_5 .

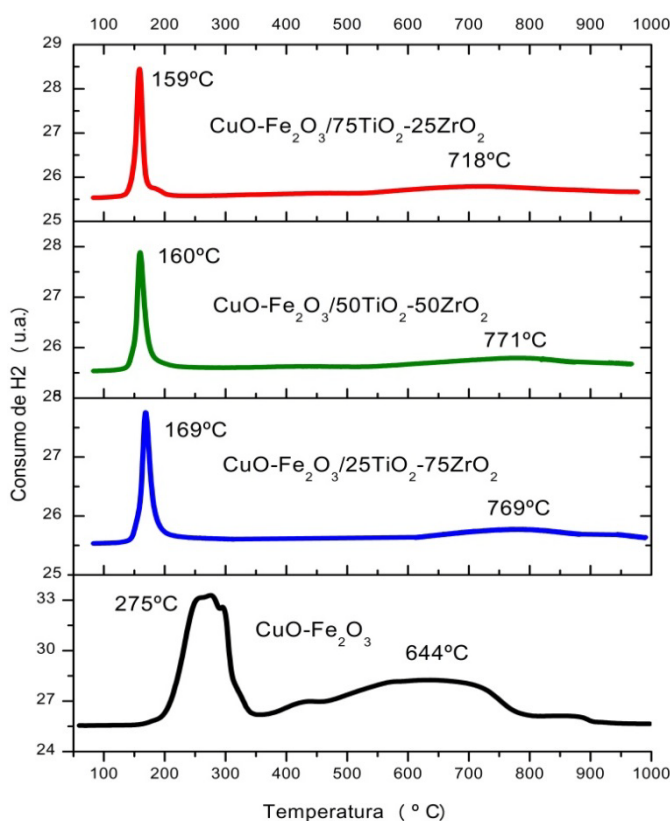


Fonte: Acervo Pessoal

Os RTP- H_2 dos catalisadores bimetálicos contendo CuO e Fe_2O_3 sobre os suportes mistos (Figura 5.12) apresentam picos de redução para Cu^{2+} em CuO a temperaturas inferiores a 200 °C, mostrando a facilidade de redução dessa espécie suportada sobre o óxido misto de zircônia-titânia quando comparado à redução de $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ mássico (Figura 5.12), que, como já discutido, deve ser consequência da sua alta distribuição no suporte, fato esse já sugerido quando da discussão dos resultados de DRX desses catalisadores. Neste caso, que trata de catalisador bimetálico Cu-Fe, deve considerar-se, também, um efeito sinérgico no processo de óxido-redução entre esses metais. WU et al. (2010) prepararam catalisadores de $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diferentes proporções de Fe_2O_3 e observaram que com o aumento do teor desse óxido, os picos de redução se deslocaram para menores temperaturas, apresentando um comportamento similar ao mostrado neste trabalho. O efeito sinérgico entre o CuO e Fe_2O_3 mostrado no trabalho de WU et al. (2010) é explicado pela distribuição do CuO sobre o Fe_2O_3 permitindo que o CuO seja mais

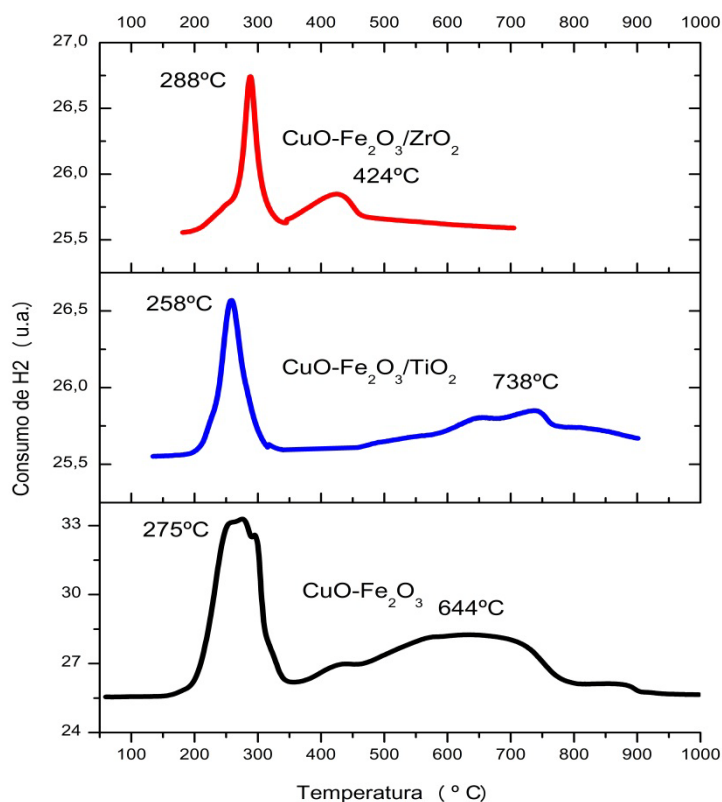
fácil de se reduzir. O efeito sinérgico na redução do Cu^{2+} ou Fe^{3+} sobre os suportes puros, TiO_2 ou ZrO_2 (Figura 5.12), é menos efetivo, resultando temperaturas de redução superiores quando comparado à sua redução sobre os suportes de óxido misto zircônia-titânia (Figura 5.12). Outro fator a considerar refere-se ao fato de os óxidos de TiO_2 e ZrO_2 apresentarem uma baixa área superficial e, assim, as partículas de CuO e Fe_2O_3 não se encontrarem adequadamente distribuídas. Com relação à redução de Fe^{3+} nesses catalisadores bimetálicos, os perfis de redução das Figuras 5.12 e 5.13 apresentam consumo de H_2 em temperaturas superiores a 350°C , o que ocorre em temperaturas significativamente maiores no suporte de TiO_2 puro (Figura 5.13), que como, já discutido, deve-se à maior interação entre o Fe e o TiO_2 (GAO et al., 1993; MIN et al., 2012). Sobre o suporte de zircônia pura a redução do ferro é facilitada (CHEN et al., 1996).

Figura 5.12 RTP- H_2 de mistura física de CuO e Fe_2O_3 mássicos e dos catalisadores de $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ suportados em $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.13 RTP-H₂ de mistura física de CuO e Fe₂O₃ mássicos e dos catalisadores de CuO-Fe₂O₃ suportados em ZrO₂ ou TiO₂.



Fonte: Acervo Pessoal

Na Tabela 5.17 se apresenta o consumo de H₂ para os catalisadores bimetálicos CuO-Fe₂O₃. Como se verifica, esses catalisadores apresentaram porcentagens de redução relativamente altas, o que pode ser atribuído ao efeito sinérgico na relação de oxido-redução entre cobre e ferro.

Tabela 5.17 Consumo de H₂ para os catalisadores bimetálicos CuO-Fe₂O₃.

Catalisador	Consumo teórico de H ₂ (mmol)	Consumo Experimental de H ₂ (mmol)	Redução (%)
CuO-Fe ₂ O ₃	1,1931	1,364	100
CuO-Fe ₂ O ₃ -(₂₅ TiO ₂ - ₇₅ ZrO ₂)	0,1214	0,102	84,2
CuO-Fe ₂ O ₃ -(₅₀ TiO ₂ - ₅₀ ZrO ₂)	0,1363	0,102	75,2
CuO-Fe ₂ O ₃ -(₇₅ TiO ₂ - ₂₅ ZrO ₂)	0,1568	0,118	75,6
CuO-Fe ₂ O ₃ -(TiO ₂)	0,1154	0,107	92,5
CuO-Fe ₂ O ₃ -(ZrO ₂)	0,1091	0,077	72,0

Fonte: Acervo Pessoal

5.1.4 Análises termogravimétrica e térmica diferencial

Nas Figura 5.14 a 5.23 são apresentados os resultados das análises termogravimétricas (ATG) dos géis precursores dos suportes $_{25}\text{TiO}_2\text{-}_{75}\text{ZrO}_2$, $_{50}\text{TiO}_2\text{-}_{50}\text{ZrO}_2$, $_{75}\text{TiO}_2\text{-}_{25}\text{ZrO}_2$, TiO_2 e ZrO_2 e catalisadores de CuO , Fe_2O_3 e $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ suportados. Nessas figuras é possível diferenciar 3 regiões de perda de massa, sendo primeiro evento entre 25 °C e 250 °C, atribuído à remoção da água adsorvida fisicamente e início da decomposição de compostos orgânicos; o evento entre 200 °C e 390 °C deve-se à decomposição e combustão do material orgânico (direcionador de poros tween 80 e estabilizante ACAC) onde acontece a maior perda de massa em todos os materiais, de fato confirmado pelas curvas da derivada da perda de massa (dATG); no terceiro evento entre 340 °C e 525 °C, relaciona-se à combustão do material orgânico remanescente e à desidroxilação das fases metálicas. As perdas de massa nessas regiões para cada suporte são mostradas na Tabela 5.18.

A curva ATD de suportes e catalisadores mostram cinco regiões onde ocorrem diferentes eventos térmicos. Os eventos endotérmicos entre 25 °C e 200 °C estão relacionados com a dessorção de água fisisorvida e ao início da decomposição de compostos orgânicos; outro evento endotérmico entre 200 °C e 300 °C é referente à continuidade da decomposição de compostos orgânicos; um evento exotérmico entre 300 °C e 370 °C correspondente à queima de material orgânico; um evento endotérmico representando desidroxilação em torno de 420 °C; e finalmente um evento exotérmico entre 450 °C e 540 °C relacionado com a queima de material orgânico remanescente e processo de cristalização do óxidos de titânia e zircônia (ZOU e LIN, 2004).

Tabela 5.18 Perda de massa observado nas análises de ATG dos géis dos diferentes suportes.

Suporte Região (°C)	$_{25}\text{TiO}_2\text{-}_{75}\text{ZrO}_2$	$_{50}\text{TiO}_2\text{-}_{50}\text{ZrO}_2$	$_{75}\text{TiO}_2\text{-}_{25}\text{ZrO}_2$	TiO_2	ZrO_2
25 -- 250	4%	10%	13%	9,17%	5,9%
250 -- 390	64%	57,1%	56,5%	54,4%	64,7%
390 -- 525	21,47%	25,3%	23,9%	20,9%	21,47%
Total perda de massa	89,47%	92,64%	93,47%	89,51%	92,1%

Fonte: Acervo Pessoal

Para os catalisadores de CuO, Fe₂O₃ e CuO-Fe₂O₃ suportados as curvas de ATG apresentam comportamentos similares aos observados para os géis dos seus respectivos suportes.

Os nitratos de cobre e ferro (Cu(NO₃)₂·3H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O) precursores dos óxidos de CuO e Fe₂O₃, espécies ativas dos catalisadores, apresentam diferentes temperaturas nas quais ocorrem a fusão, desidroxilação e cristalização, com eventos endotérmicos e exotérmicos que são influenciados pelo suporte. As reações de decomposição do nitrato de cobre são apresentadas nas equações 5.4 a 5.6 e do nitrato de ferro nas equações 5.7 a 5.9 (SIERRA-PEREIRA, 2012). Essas transformações (curvas ATD da Figura 5.15) relaciona-se a eventos endotérmicos entre 25 °C e 325 °C (dessorção de H₂O fusão e decomposição do material orgânico) e entre 410 °C e 425 °C (desidroxilação) e, a eventos exotérmicos entre 325 °C e 410 °C (combustão) e entre 425 °C e 500 °C (cristalização e combustão).

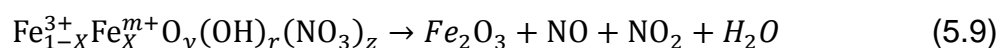
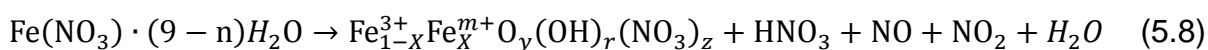
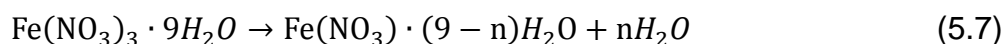
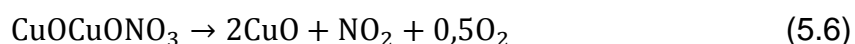
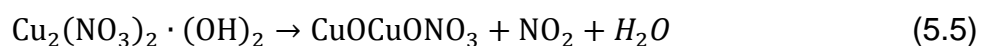
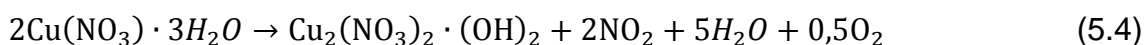
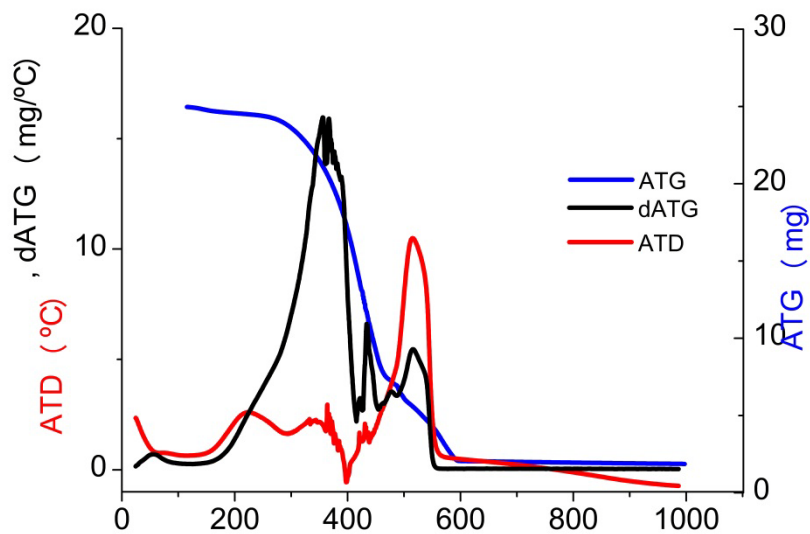
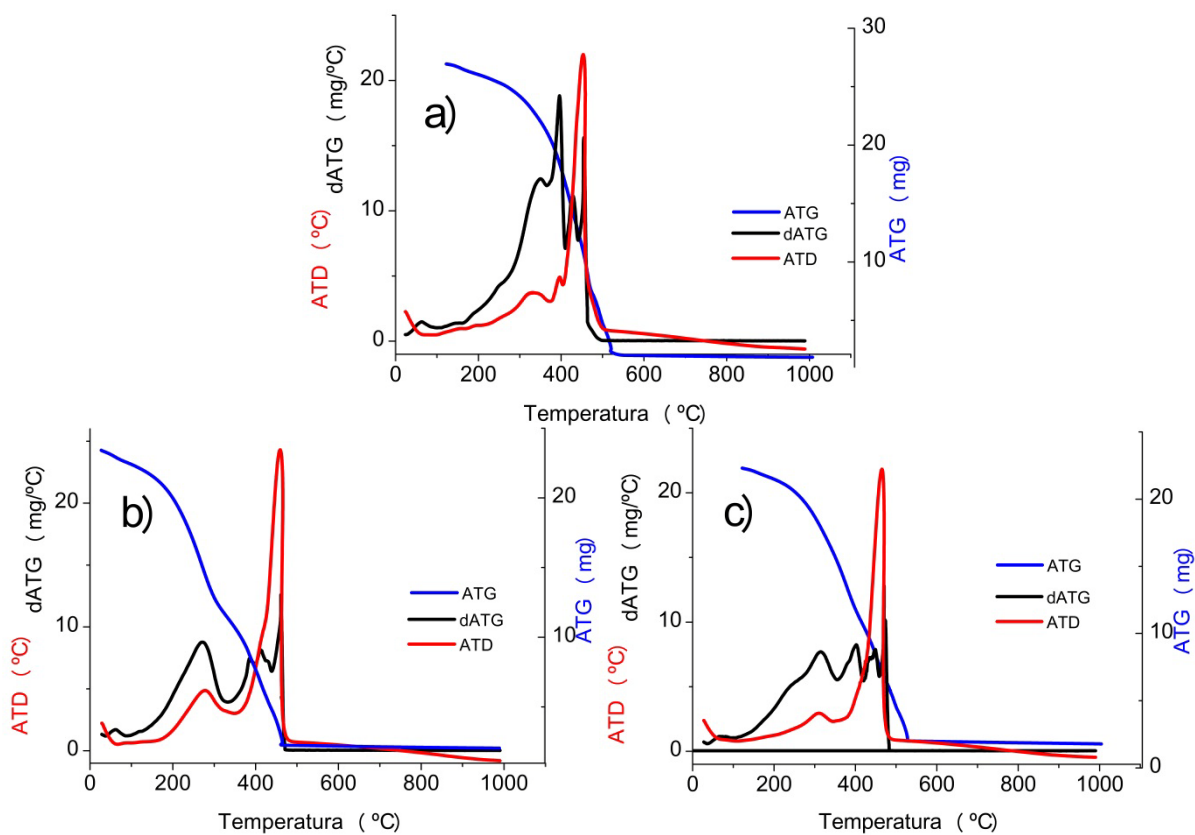


Figura 5.14 Curvas de ATG, dATG e ATD do gel precursor do suporte $_{25}\text{TiO}_2\text{-}_{75}\text{ZrO}_2$.



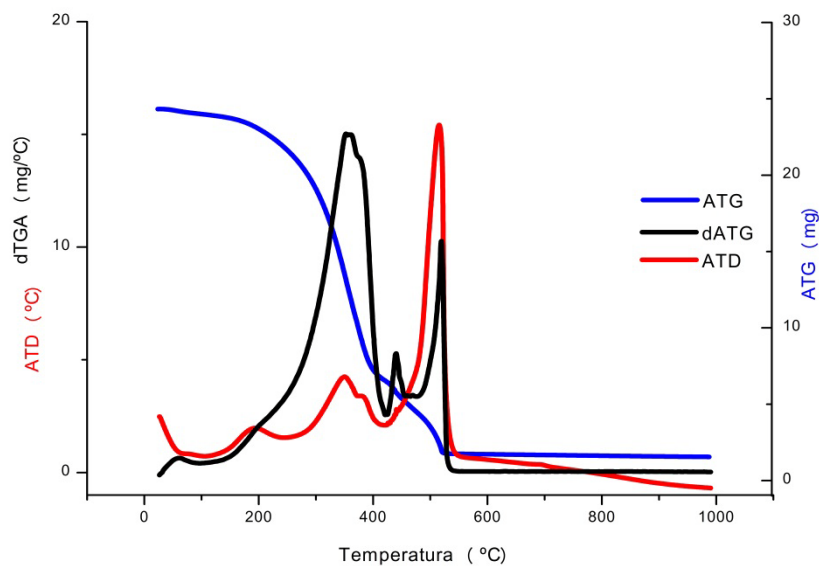
Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.15 Curvas de ATG, dATG e ATD dos géis precursores dos catalisadores de a) CuO , b) Fe_2O_3 e c) $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ suportados em $_{25}\text{TiO}_2\text{-}_{75}\text{ZrO}_2$.



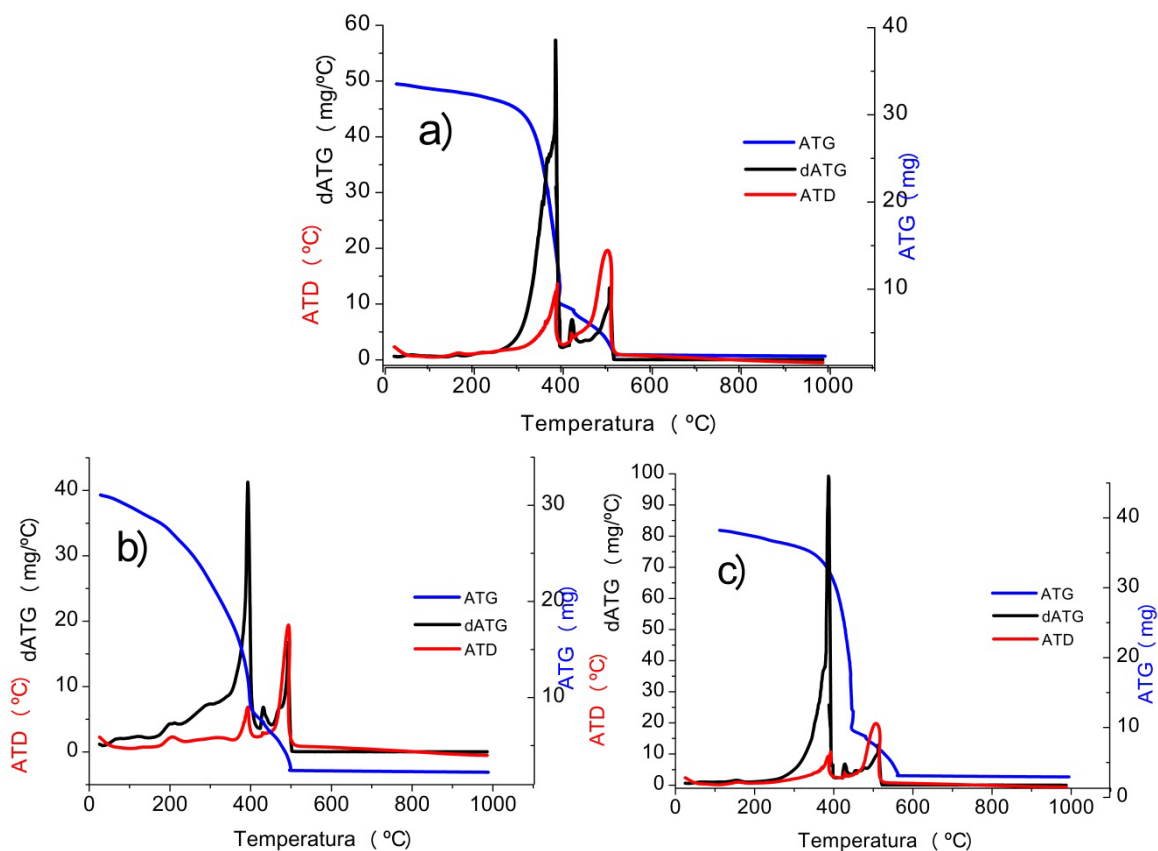
Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.16 Curvas de ATG, dATG e ATD do gel precursor do suporte $_{50}\text{TiO}_2\text{-}_{50}\text{ZrO}_2$.



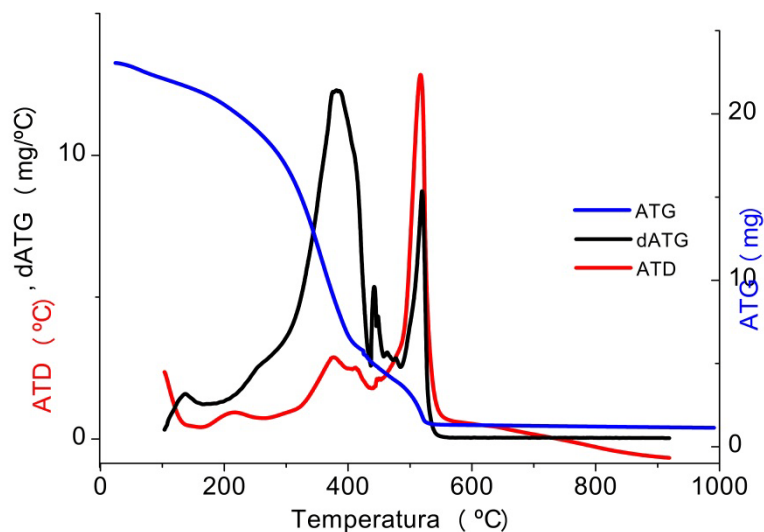
Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.17 Curvas de ATG, dATG e ATD dos géis precursores dos catalisadores de **a) CuO**, **b) Fe₂O₃** e **c) CuO-Fe₂O₃** suportados em $_{50}\text{TiO}_2\text{-}_{50}\text{ZrO}_2$.



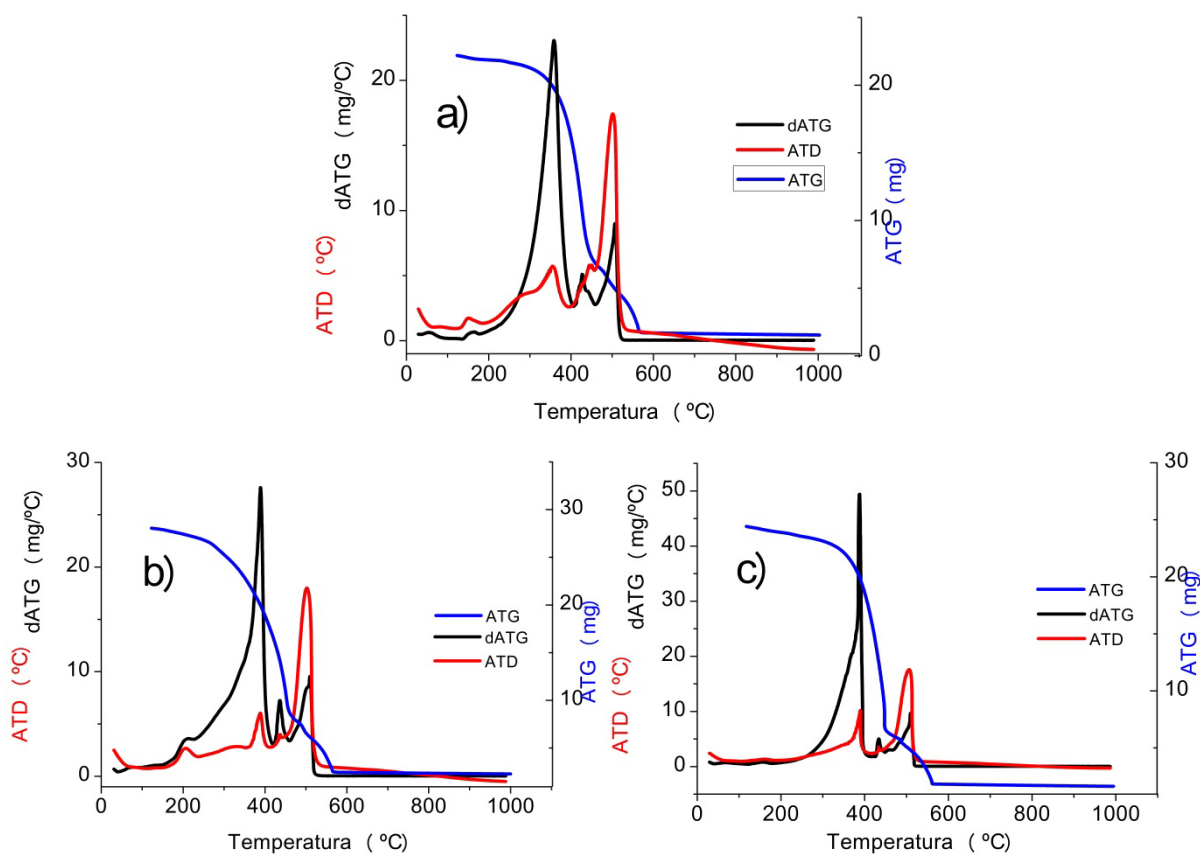
Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.18 Curvas de ATG, dATG e ATD do gel precursor do suporte $_{75}\text{TiO}_2\text{-}_{25}\text{ZrO}_2$.



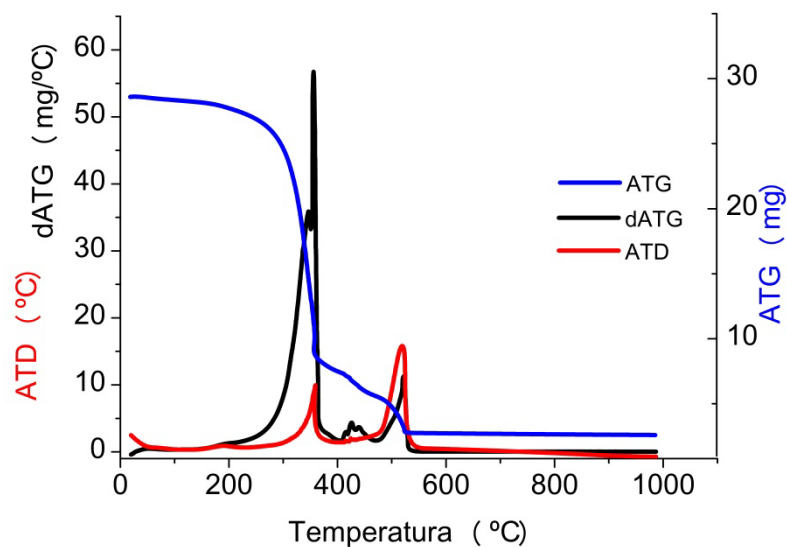
Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.19 Curvas de ATG, dATG e ATD dos géis precursores dos catalisadores de **a) CuO**, **b) Fe₂O₃** e **c) CuO-Fe₂O₃** suportados em $_{75}\text{TiO}_2\text{-}_{25}\text{ZrO}_2$.



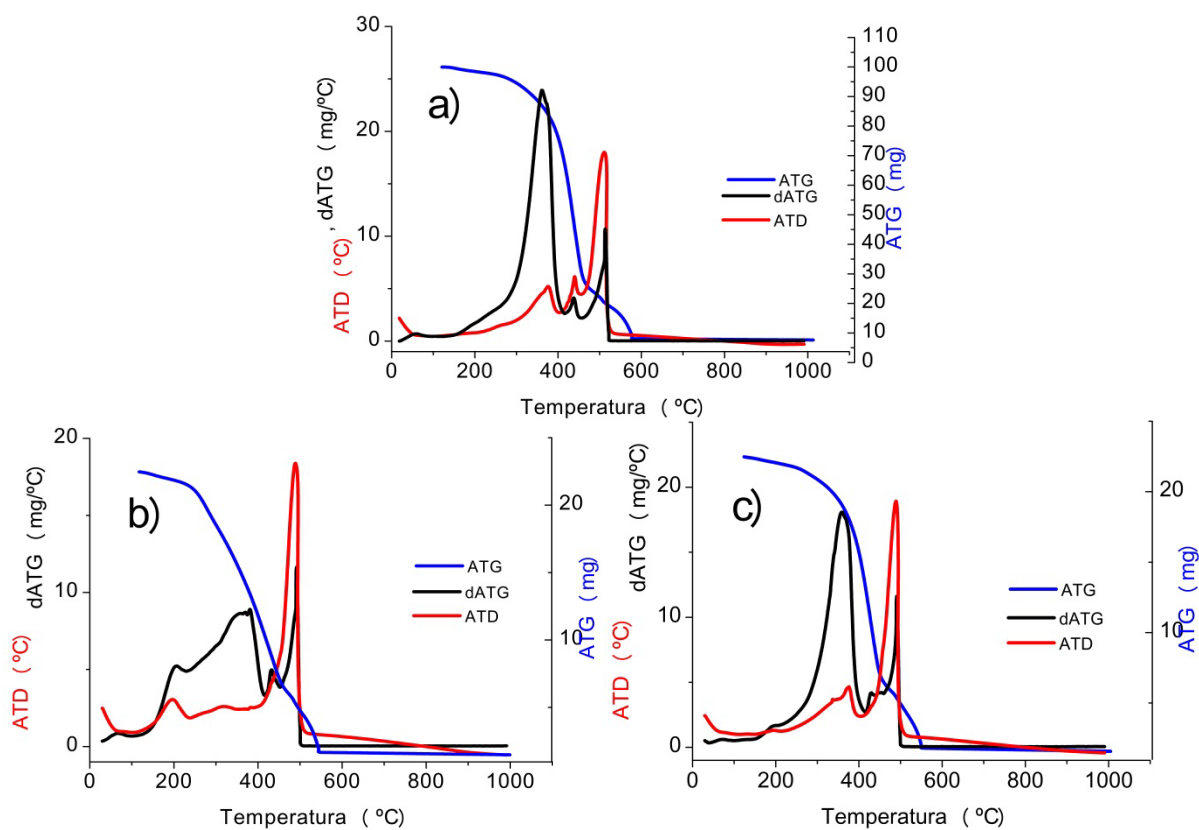
Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.20 Curvas de ATG, dATG derivada ATG e ATD do gel precursor do suporte TiO_2 .



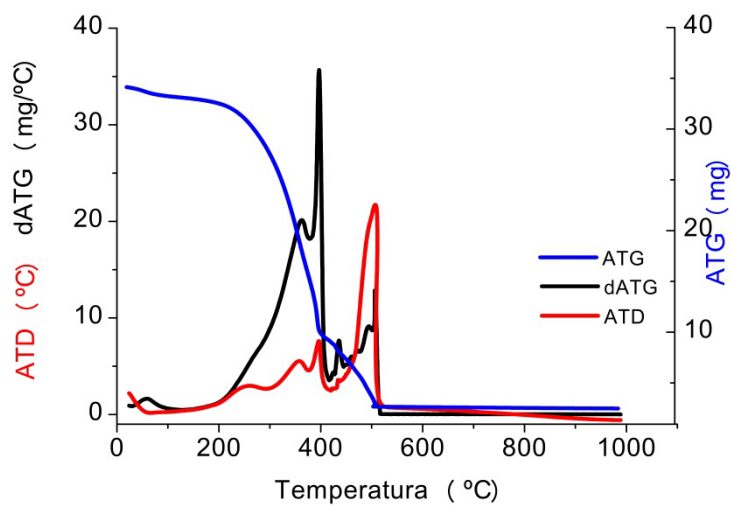
Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.21 Curvas de ATG, dATG e ATD do gel precursor do catalisador **a)** CuO , **b)** Fe_2O_3 e **c)** $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ suportados em TiO_2 .



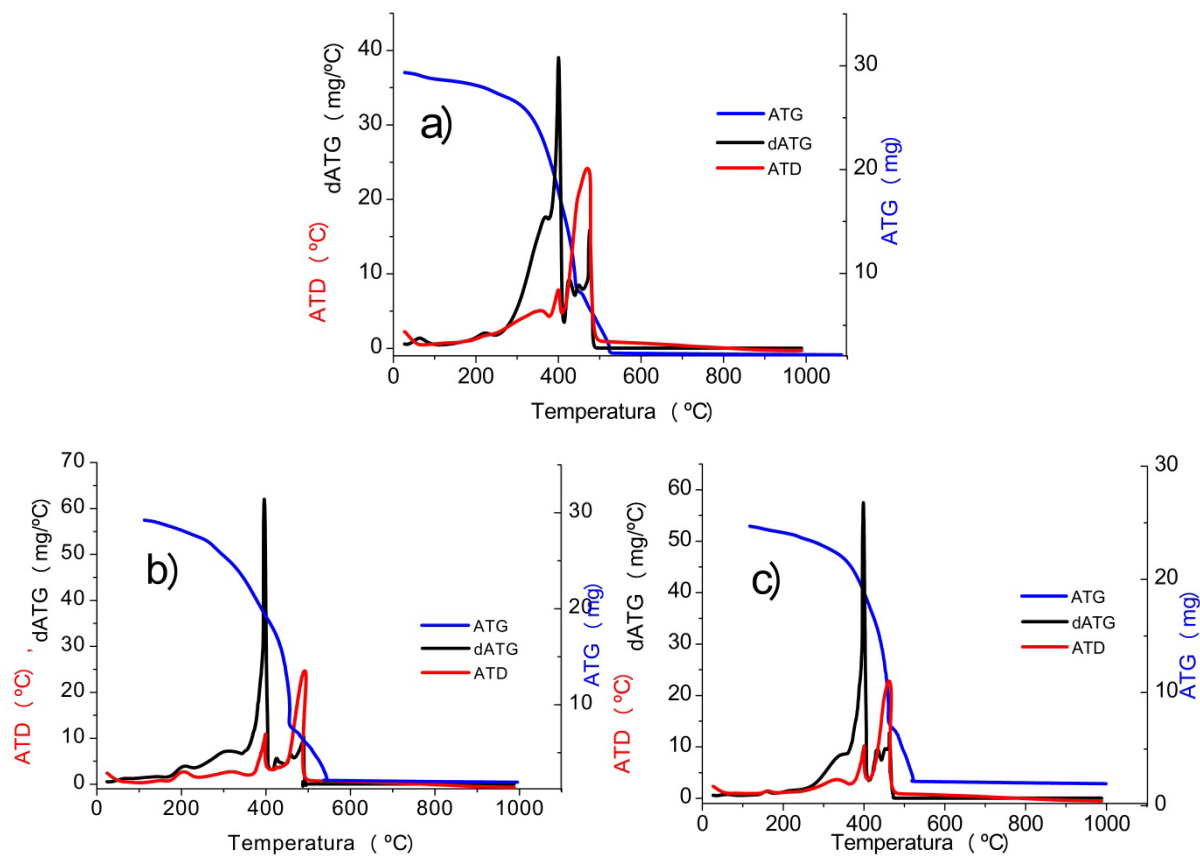
Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.22 Curvas de ATG, dATG e ATD do gel precursor do suporte ZrO_2 .



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.23 Curvas de ATG, dATG e ATD do gel precursor do catalisador **a)** CuO , **b)** Fe_2O_3 e **c)** $CuO-Fe_2O_3$ suportados em ZrO_2 .



Fonte: Acervo Pessoal

Em geral, o comportamento nas análises ATG, dATG e ATD dos precursores dos catalisadores e suportes avaliados foram bastante similares. No caso dos suportes mistos verificou-se perdas de massa e eventos térmicos deslocados a maiores temperaturas que os suportes de TiO_2 e ZrO_2 puros, indicando a formação de outras estruturas cristalinas a temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

5.1.5 Adsorção/Dessorção de nitrogênio

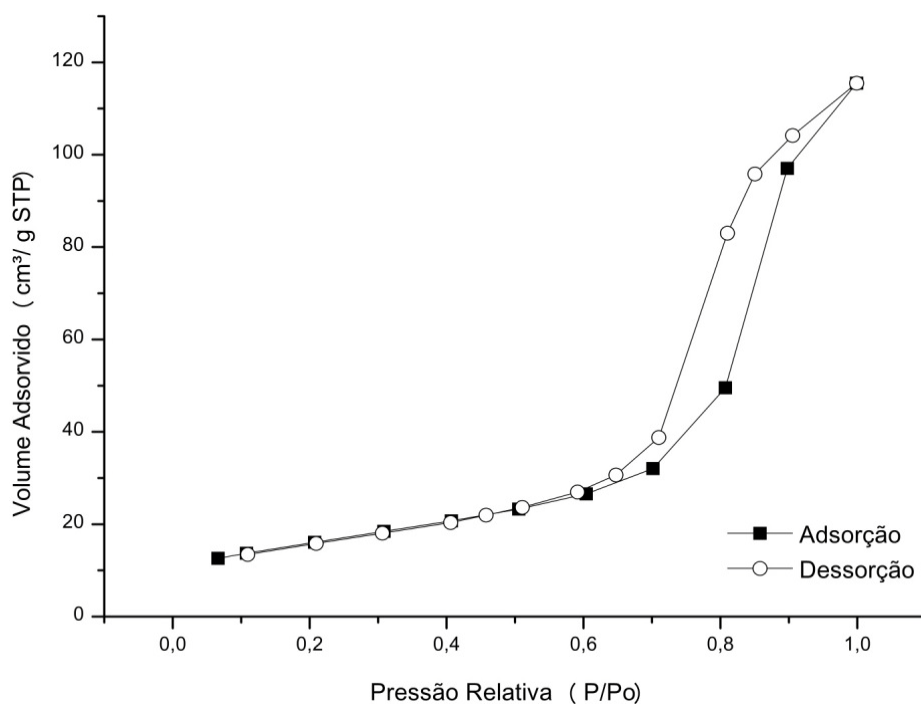
Nas Figuras 5.24 a 5.28 apresentam-se as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos suportes de titânia-zircônia e na Tabela 5.19 as áreas superficiais específicas, o volume e diâmetro médio de poros desses suportes. Como se verifica nessas figuras, os suportes de titânia, zircônia e titânia-zircônia apresentam isotermas do tipo IV, típica de materiais contendo mesoporos.

Os valores da área superficial específica dos suportes de titânia-zircônia foram, em geral, inferiores a $60\text{ m}^2/\text{g}$, resultado que deve ter sido influenciado pela alta temperatura ($730\text{ }^\circ\text{C}$) utilizada na calcinação do gel precursor. REDDY et al. (1998) prepararam óxidos mistos de TiO_2 e ZrO_2 pelo método de coprecipitação e impregnaram o sólido resultante com sal de Mo de forma a obter um catalisador com 4% de óxido após calcinação a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Os catalisadores preparados por esses autores apresentaram áreas máximas de $62\text{ m}^2/\text{g}$, valor próximo ao obtido neste estudo. É interessante observar na Tabela 5.16 que, devido à interação entre a titânia e a zircônia, no suporte misto ocorre uma estabilização da estrutura que resulta em áreas específicas mais altas do que as obtidas com os suportes de TiO_2 ou ZrO_2 puros (WEISSMAN; KO; KAYTAL, 1993).

O volume e o diâmetro médio dos poros dos suportes foram condizentes com os apresentados para esses materiais na literatura. BARRERA et al. (2011) prepararam óxidos mistos de TiO_2 e ZrO_2 pelo método sol-gel usando diferentes aditivos para o controle das propriedades texturais. Os sólidos obtidos nesse trabalho, quando calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$, apresentaram estrutura na sua maior parte amorfa, áreas específicas entre 180 e $300\text{ m}^2/\text{g}$ e volumes de poro entre $0,25$ e $0,40\text{ cm}^3/\text{g}$. Esses autores observaram uma perda de até 80% da área superficial e

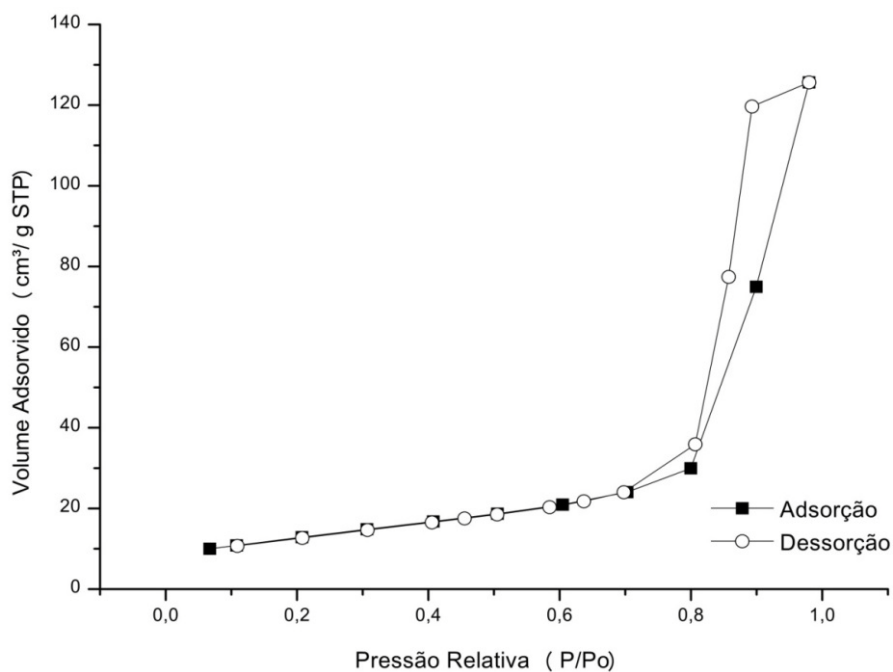
do volume de poro quando os géis foram calcinados no intervalo de 500 °C a 700 °C.

Figura 5.24 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do suporte $_{25}\text{TiO}_2\text{-}_{75}\text{ZrO}_2$.

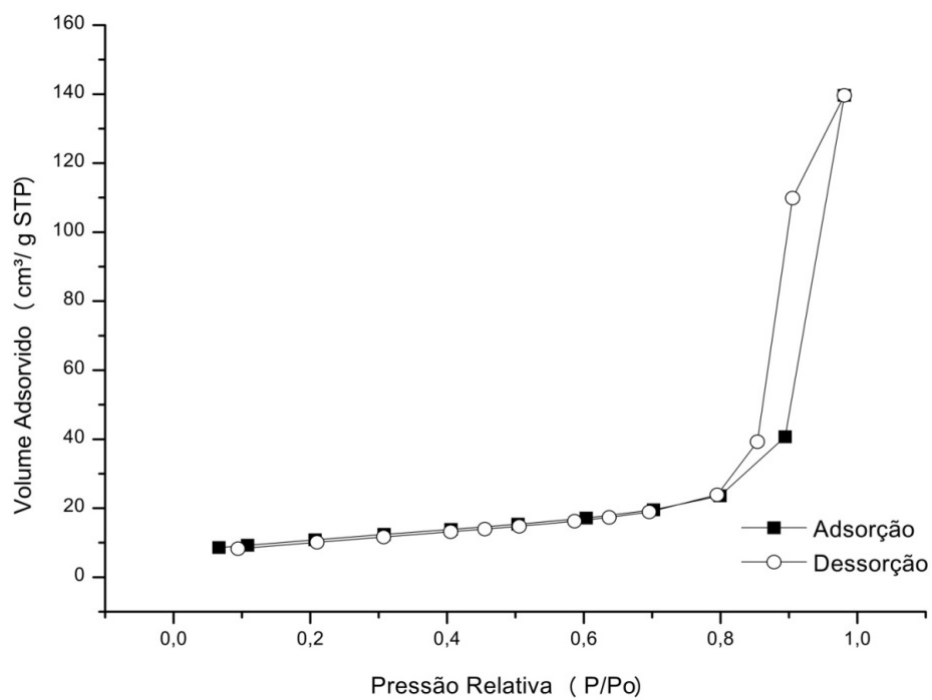


Fonte: Acervo Pessoal

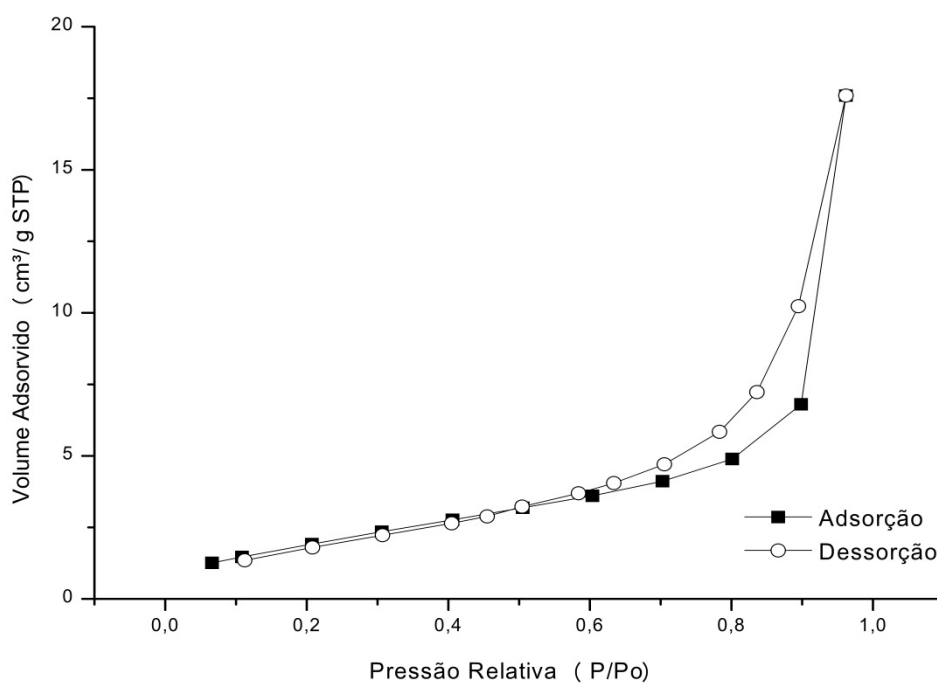
Figura 5.25 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do suporte $_{50}\text{TiO}_2\text{-}_{50}\text{ZrO}_2$.



Fonte: Acervo Pessoal

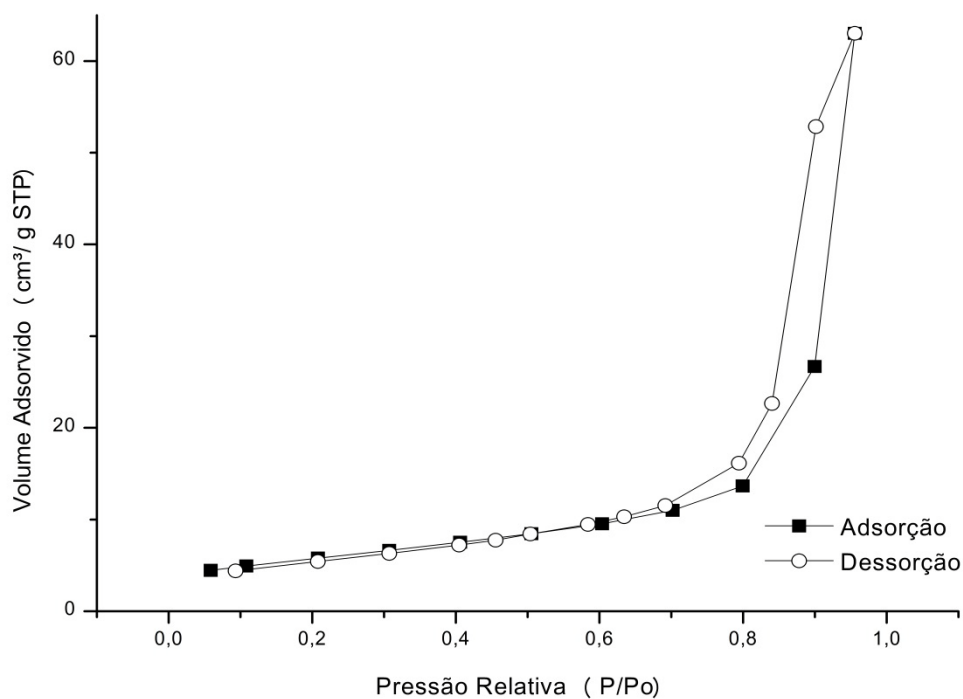
Figura 5.26 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do suporte $_{75}\text{TiO}_2\text{-}_{25}\text{ZrO}_2$.

Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.27 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do suporte TiO₂.

Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.28 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do suporte ZrO₂.



Fonte: Acervo Pessoal

Tabela 5.19 Propriedades texturais de suportes e catalisadores.

Suporte	S (BET (m ² /g))	V _p (cm ³ /g)	dp(nm)
₂₅ TiO ₂ - ₇₅ ZrO ₂	57	0,16	8,15
₅₀ TiO ₂ - ₅₀ ZrO ₂	46	0,18	11,7
₇₅ TiO ₂ - ₂₅ ZrO ₂	38	0,17	11,5
TiO ₂	8	0,015	6,48
ZrO ₂	20	0,082	10,9

Fonte: Acervo Pessoal

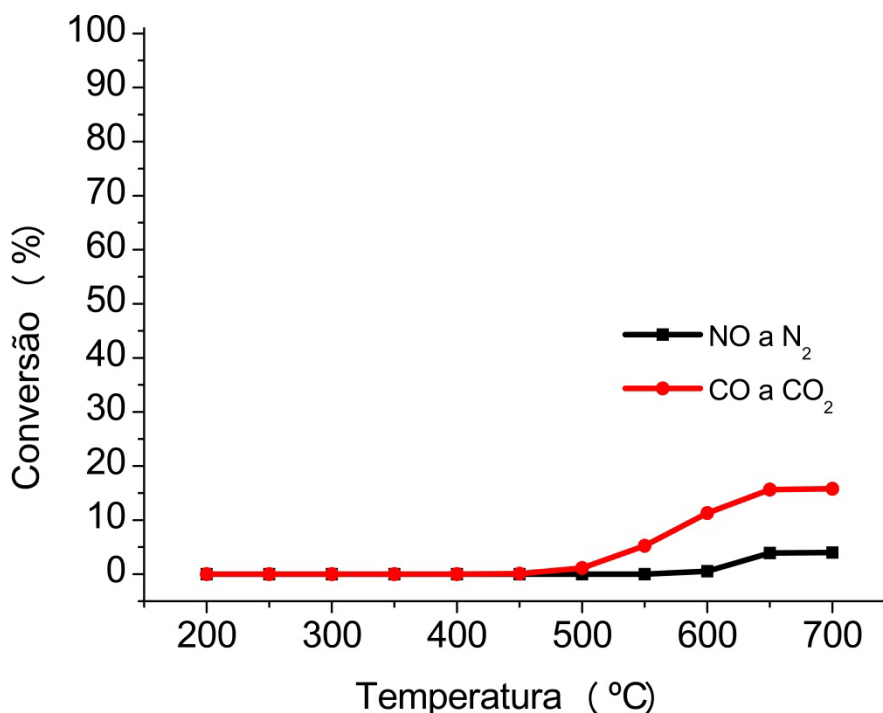
5.2 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.6 Avaliação da atividade na reação de NO com CO

Nas Figuras 5.29 a 5.34 é apresentada a conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 sobre carbeto de silício, sobre os catalisadores de CuO , Fe_2O_3 e $CuO-Fe_2O_3$ e sobre os suportes TiO_2 , ZrO_2 e suas misturas.

Da Figura 5.29 fica evidente que a conversão a N_2 e CO_2 sobre carbeto de silício usado nos testes para se manter a homogeneidade da temperatura durante a reação, é devida somente a efeitos térmicos que permitem a ocorrência das reações 2.19 e 2.20 (NO a N_2 , NO a N_2O , CO a CO_2). Comparando-se esses resultados com os resultados das Figuras 5.30 a 5.34 é possível afirmar que as conversões observadas são resultado das reações ocorrerem na superfície dos catalisadores. Por outro lado, é possível observar que a atividade catalítica dos suportes é, também, devida principalmente, a efeitos térmicos. Esse resultado reforça o fato de se ter conversões elevadas somente sobre os óxidos de cobre e ferro.

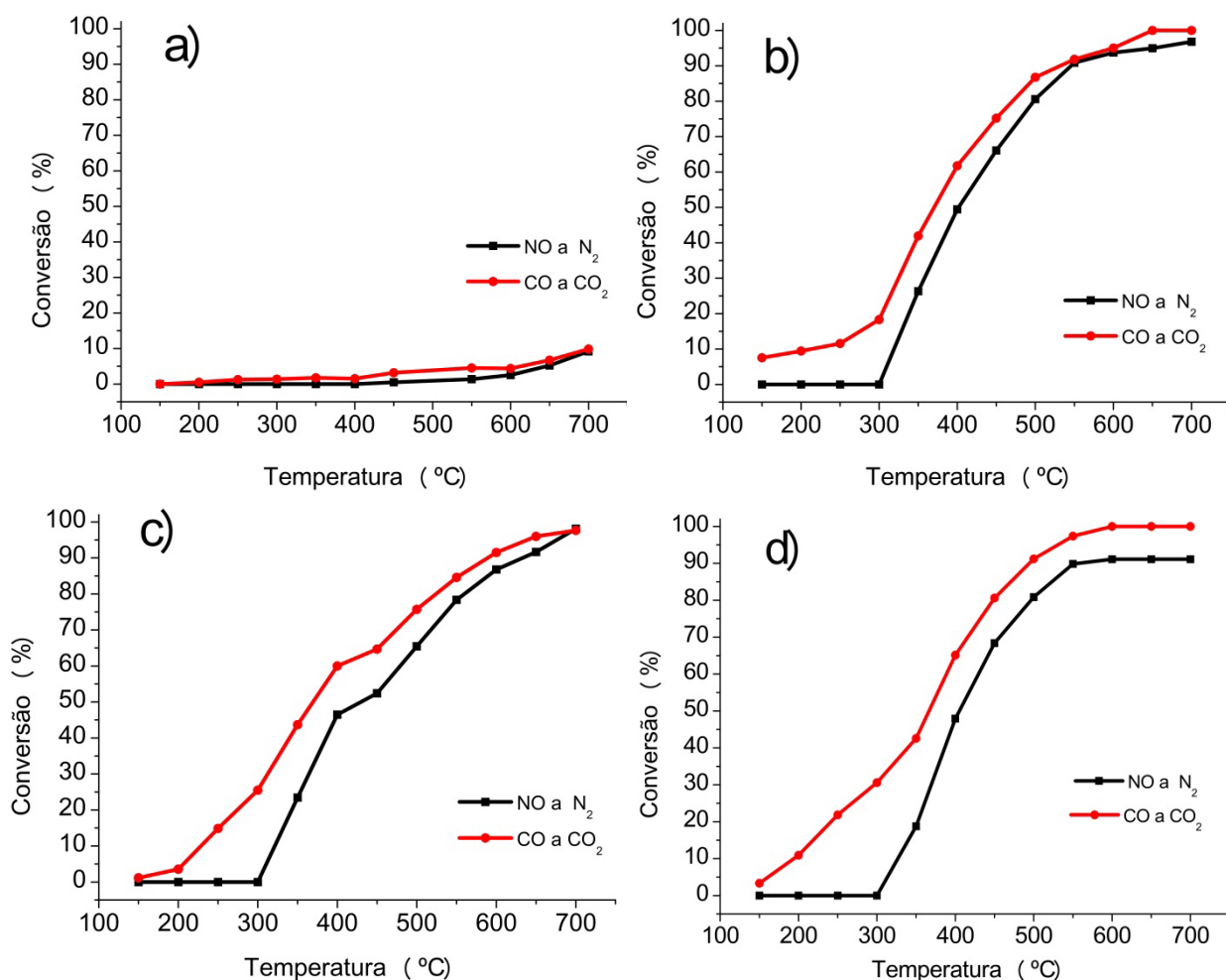
Figura 5.29 Conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 sobre carbeto de silício (SiC)



Fonte: Acervo Pessoal

Como se observa na Figura 5.30, os catalisadores de CuO (Figura 5.30a), Fe₂O₃ (Figura 5.30b) e CuO-Fe₂O₃ (Figura 5.30c) suportados sobre titânia-zircônia com razão de 25:75, apresentam atividade para a redução de NO a N₂ com CO praticamente nula em temperaturas inferiores a 300 °C. Entretanto, a atividade aumenta consideravelmente após essa temperatura, atingindo, a 600 °C, uma conversão próxima aos 90 %, independente da fase ativa. É interessante destacar que a taxa de aumento dessa atividade até 500 °C é maior nos catalisadores contendo CuO. Esses catalisadores são, também, muito ativos na oxidação do CO a CO₂ com NO, verificando-se conversão em todos os casos em temperaturas superiores a 150 °C. Na Figura 5.30 verifica-se, ainda, que nos catalisadores analisados a conversão de CO a CO₂ é sempre superior à conversão de NO a N₂, o que indica que uma parcela de NO está se reduzindo a N₂O. No entanto, essa diferença na conversão entre NO e CO é substancialmente diminuída com o aumento da temperatura, o que torna os catalisadores mais seletivos à produção de N₂. A formação de N₂O ocorre simultaneamente à produção de N₂ segundo a Equação 2.20, no entanto o N₂O decompõe em temperaturas inferiores a 660 °C sobre catalisadores de óxidos metálicos, sendo que, sobre CuO e Fe₂O₃ a temperatura de decomposição de N₂O oscila entre 340-410 °C e 280-460 °C, respectivamente (Winter et al., 1970). Segundo Okamoto et al. (1997) o N₂O é intermediário na redução de NO a N₂ na presença de CO.

Figura 5.30 Conversão de NO a N₂ e CO a CO₂ sobre o suporte: (a) $_{25}\text{TiO}_2\text{-}_{75}\text{ZrO}_2$ e catalisadores: (b) CuO; (c) Fe₂O₃ e (d) CuO-Fe₂O₃, suportados sobre $_{25}\text{TiO}_2\text{-}_{75}\text{ZrO}_2$.

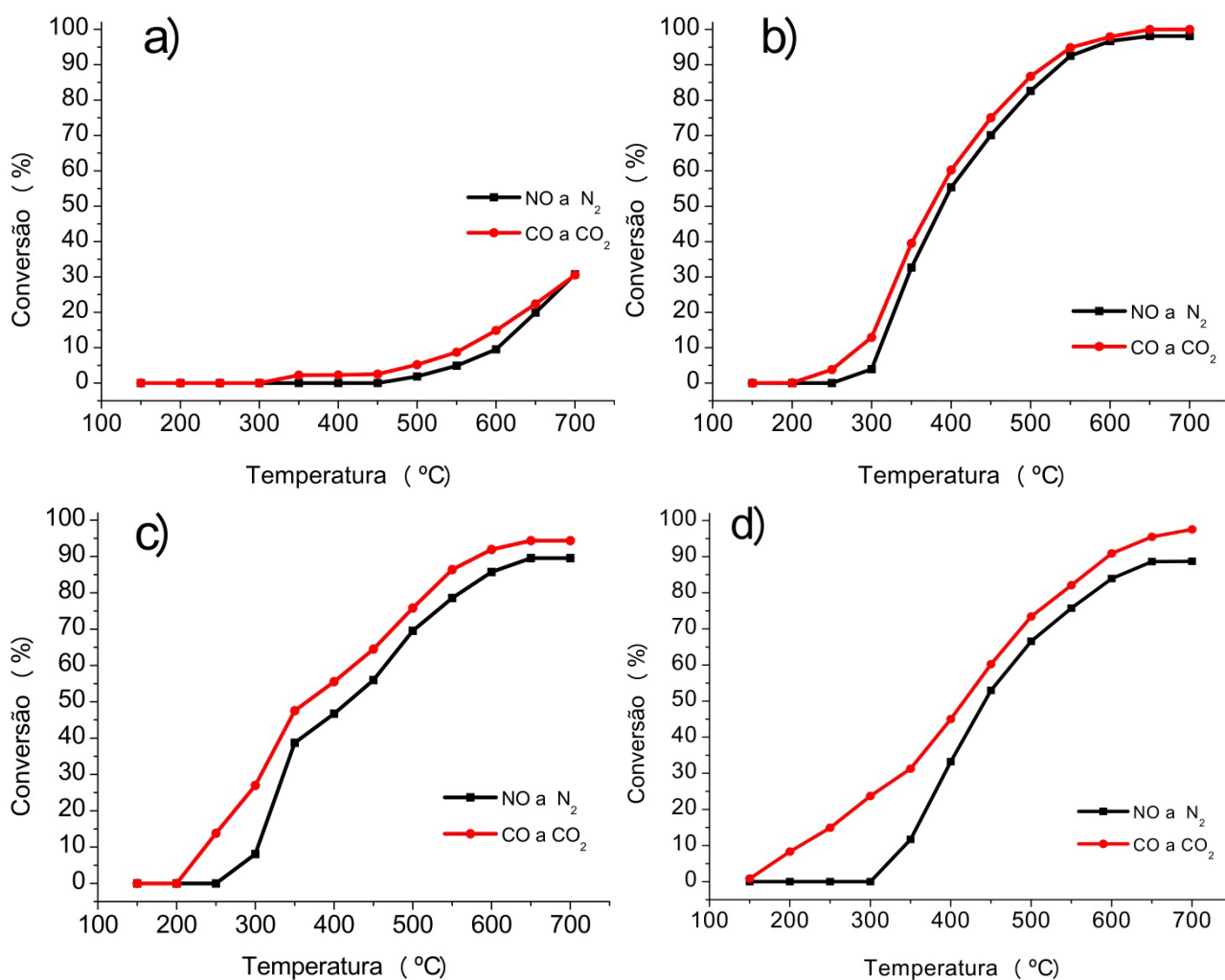


Fonte: Acervo Pessoal

Os catalisadores de CuO, Fe₂O₃ e CuO-Fe₂O₃ suportados sobre titânia-zircônia com razão de 50:50 (Figura 5.31) e sobre titânia-zircônia com razão de 75:25 (Figura 5.32) apresentam para a redução de NO a N₂ com CO, acima de 300 °C, atividades muito semelhantes às dos catalisadores suportados em $_{75}\text{TiO}_2\text{-}_{25}\text{ZrO}_2$, com as diferenças sendo atribuídas aos teores de fase ativa em cada catalisador (Tabela 5.7) e a erros intrínsecos dos diversos equipamentos que fazem parte do sistema de avaliação utilizado. Entretanto, ao observar as Figuras 5.30 a 5.32 verifica-se uma tendência à menor ocorrência da produção de N₂O com o aumento do teor de titânia no suporte, mais claramente evidenciado nas Figuras 5.30a e 5.31a para o catalisador de CuO. Esse resultado é similar ao obtido por XIAOYUAN et al. (2004), que trabalharam com catalisadores de CuO-ZrO₂/TiO₂ com diferentes quantidades tanto de CuO como de ZrO₂. Esses autores observaram um

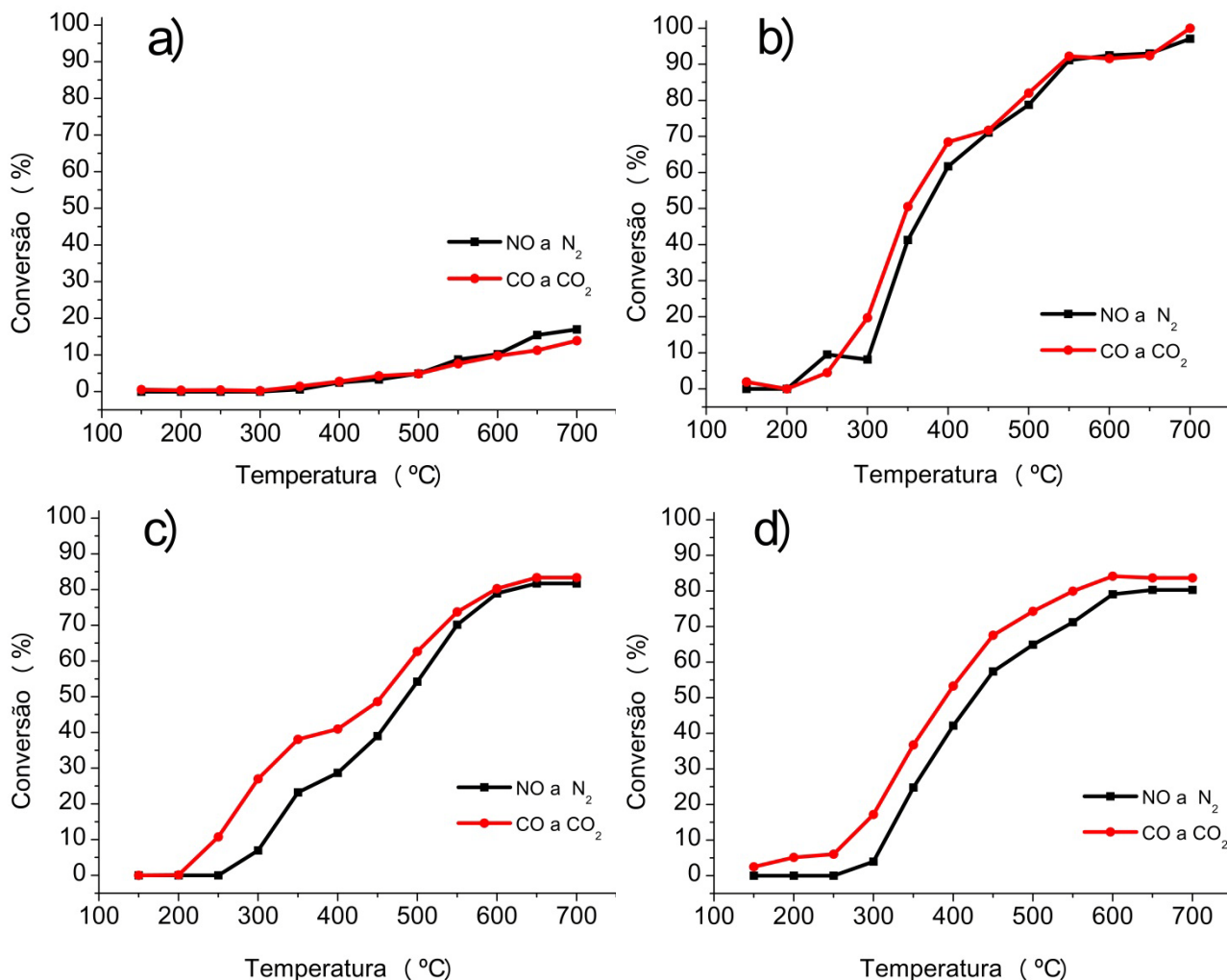
aumento na atividade com o aumento do teor de ZrO_2 até um 15% (m/m) e uma diminuição da seletividade a N_2 com o incremento desse óxido no catalisador. Os catalisadores de CuO na presença de pequenas quantidades de óxido de zircônia são seletivos a N_2 pela formação de espécies Cu^+/Cu^0 as quais favorecem a redução do N_2O a N_2 com o aumento da temperatura (Sun et al., 2011).

Figura 5.31 Conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 sobre o suporte: **(a)** $_{50}TiO_2-_{50}ZrO_2$ e os catalisadores: **(b)** CuO ; **(c)** Fe_2O_3 e **(d)** $CuO-Fe_2O_3$, suportados sobre $_{50}TiO_2-_{50}ZrO_2$.



Fonte: Acervo Pessoal

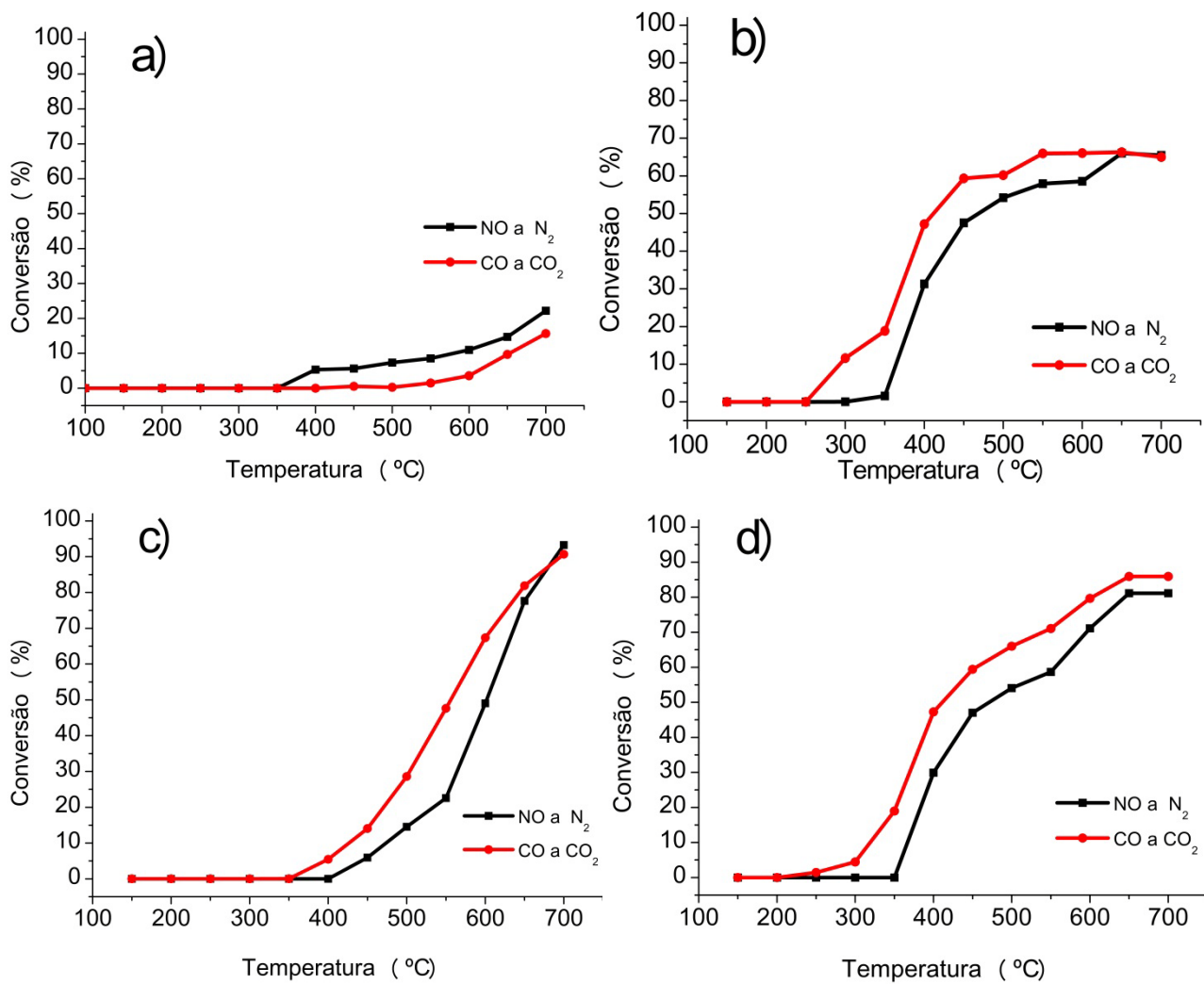
Figura 5.32 Conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 sobre o suporte: (a) $_{75}TiO_2-_{25}ZrO_2$ e os catalisadores: (b) CuO; (c) Fe_2O_3 e (d) CuO- Fe_2O_3 , suportados sobre $_{75}TiO_2-_{25}ZrO_2$.



Fonte: Acervo Pessoal

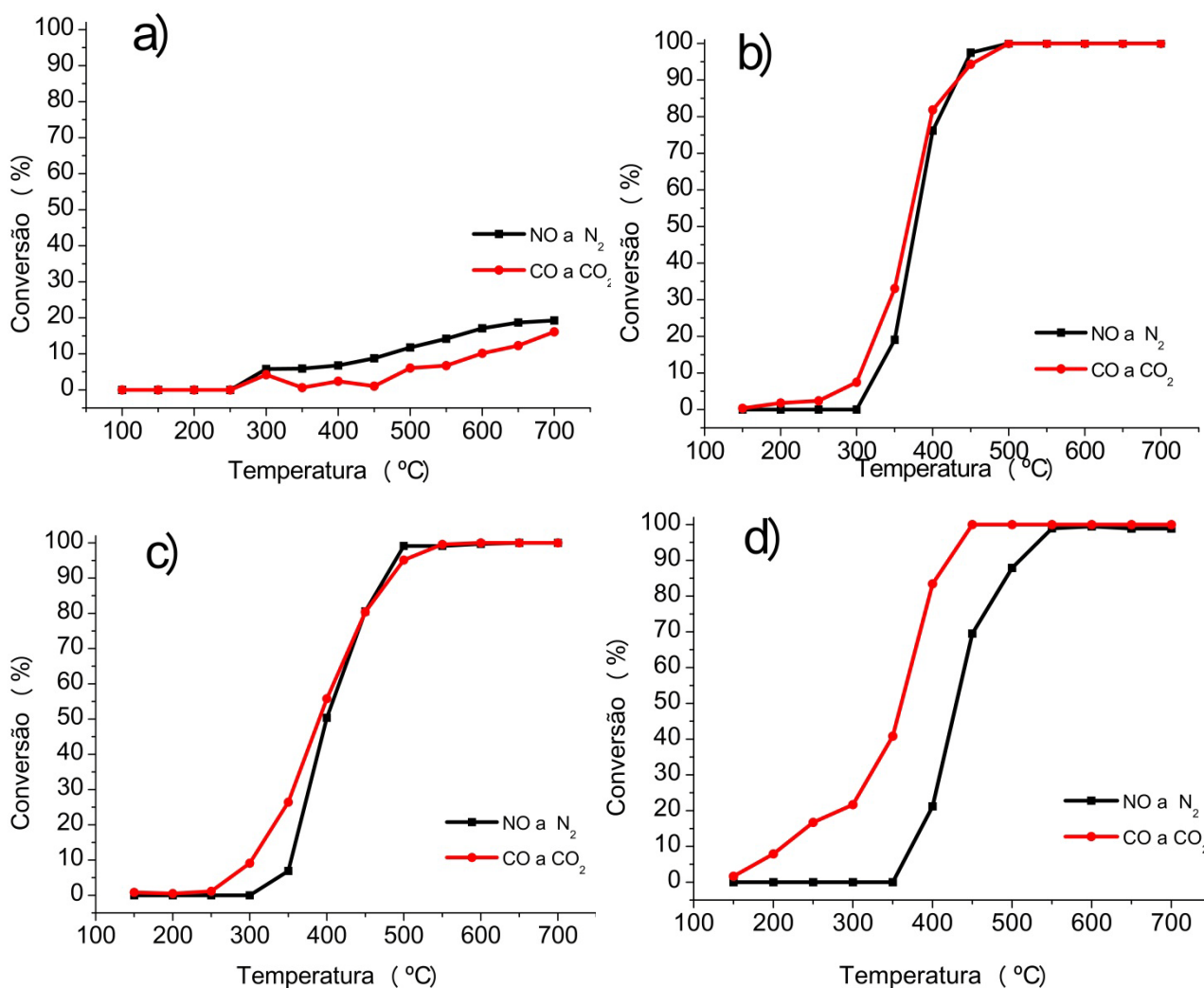
Para os catalisadores bimetálicos contendo CuO e Fe_2O_3 suportados em titânia (Figura 5.33d) ou zircônia (Figura 5.34d) puras, as atividades observadas foram condizentes com seus teores de fase ativa (Tabela 5.7) e as diferenças, como já comentado, podem ser resultantes de erros intrínsecos dos procedimentos experimentais utilizados. Observa-se claramente na Figura 5.34d a tendência verificada nos suportes mistos com mais teor de óxido de zircônia (Figuras 5.30d e 5.31d), nos quais a conversão de CO a CO_2 até 500 °C é notoriamente superior à conversão de NO a N_2 , consequência da ocorrência simultânea da redução de NO a N_2O .

Figura 5.33 Conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 sobre o suporte (a) TiO_2 e os catalisadores (b) CuO ; (c) Fe_2O_3 e (d) $CuO-Fe_2O_3$, suportados sobre TiO_2 .



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.34 Conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 sobre o suporte (a) ZrO_2 e os catalisadores (b) CuO; (c) Fe_2O_3 e (d) CuO- Fe_2O_3 , suportados sobre ZrO_2 .



Fonte: Acervo Pessoal

Pela análise da atividade apresentada para os diferentes catalisadores até em torno de 500 °C pode-se concluir que, independente do suporte, a taxa de aumento de atividade com a temperatura é mais acentuada nos catalisadores contendo CuO, essa fase apresenta menor tendência que o Fe_2O_3 para a ocorrência da redução de NO a N_2O com CO. A ocorrência dessa última reação é favorecida quando da presença de zircônia no suporte. Okamoto et al. (1997) estudaram catalisadores contendo espécies de cobre suportados em ZrO_2 . Esses autores concluíram que na reação de NO com CO, a adição de ferro na fase ativa melhorava a conversão de NO a baixa temperatura, mas reduzia a seletividade para obter N_2 formando N_2O .

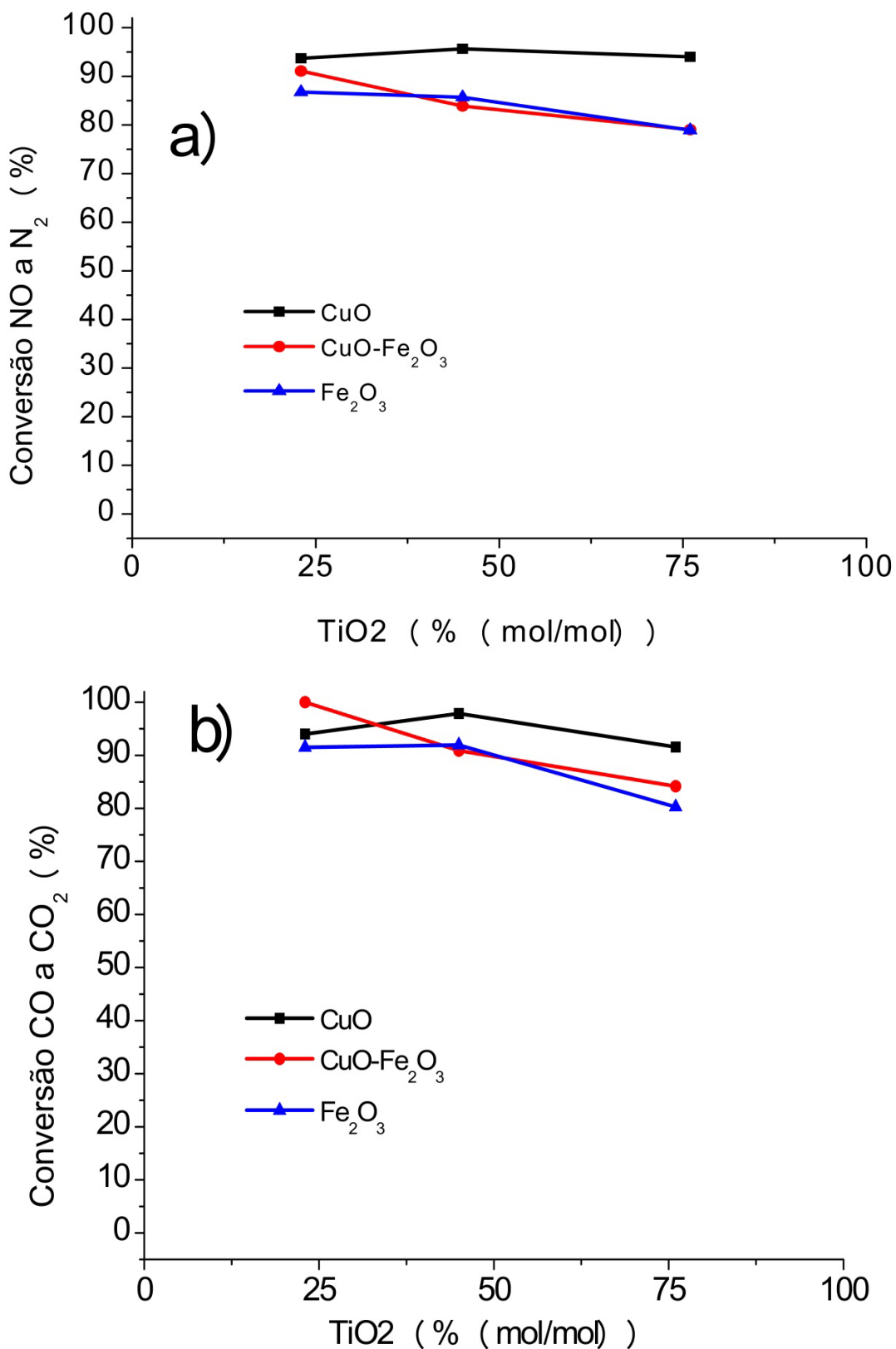
Na Figura 5.35 mostra-se o efeito da atividade para a conversão de NO a N₂ para catalisadores de CuO, Fe₂O₃ e CuO-Fe₂O₃ em função do teor de TiO₂ no suporte na temperatura de 600 °C. Como se observa dessa figura, a atividade do catalisador de CuO nos diferentes suportes mistos permanece praticamente constante, não sendo, portanto, influenciada pelo aumento do teor de TiO₂ nessa temperatura (600°C). Esse comportamento apresentado pelos catalisadores contendo CuO pode ser explicado pelo maior número de elétrons disponíveis em sua camada de valência, os que favorecem a redução do NO.

Para os catalisadores de Fe₂O₃ e CuO-Fe₂O₃ nos suportes mistos, verifica-se uma tendência à diminuição da atividade para a conversão de NO a N₂, com o aumento do teor de TiO₂ no suporte. Sun et al. (2011) estudaram catalisadores de Cu suportados em ZrO₂-TiO₂ ou em TiO₂ e reportaram que a introdução de zircônia na titânia melhora a estabilidade dos complexos de NO adsorvidos sobre o Cu. Além disso, a presença da ZrO₂ promove a redução do Cu²⁺ presente no CuO para espécies de Cu⁺/Cu⁰ que têm importante efeito sobre a redução de N₂O a N₂. A mistura de CuO e Fe₂O₃ tem um efeito importante para a atividade, pois, segundo Okamoto et al. (1997), o Cu apresenta maior sinergia com o Fe quando é suportado em ZrO₂ nesta reação frente a outros metais tais como Ni, Co, Mn, Ce.

Os resultados obtidos com os catalisadores com conteúdos menores de titânia são similares aos obtidos por SIERRA-PEREIRA (2012) que utilizou suportes de TiO₂ e ZrO₂ puros. Esse autor reportou melhor atividade dos óxidos de Fe ou Cu suportados em ZrO₂ para a redução de NO com CO, como de fato se observa no resultado da Figura 5.35a. Esse resultado nos mostra que a forma de adsorção do NO interfere nos produtos a serem formados.

Sun et al. (2011) usando CuO como catalisador propuseram que o NO ao se adsorver sobre CuO forma diferentes complexos que podem reagir com outra molécula de NO formando N₂O, que será decomposto a N₂ e O, conforme as Equações 2.26 e 2.27. Desse modo, o N₂O é considerado como um intermediário na redução de NO a N₂.

Figura 5.35 Conversão de **(a)** NO a N_2 e **(b)** CO a CO_2 sobre os catalisadores de CuO, Fe_2O_3 e CuO- Fe_2O_3 em função do teor de TiO_2 no suporte na temperatura de 600 °C.



Fonte: Acervo Pessoal

4.3.4 Efeito da presença de vapor de água na reação NO com CO

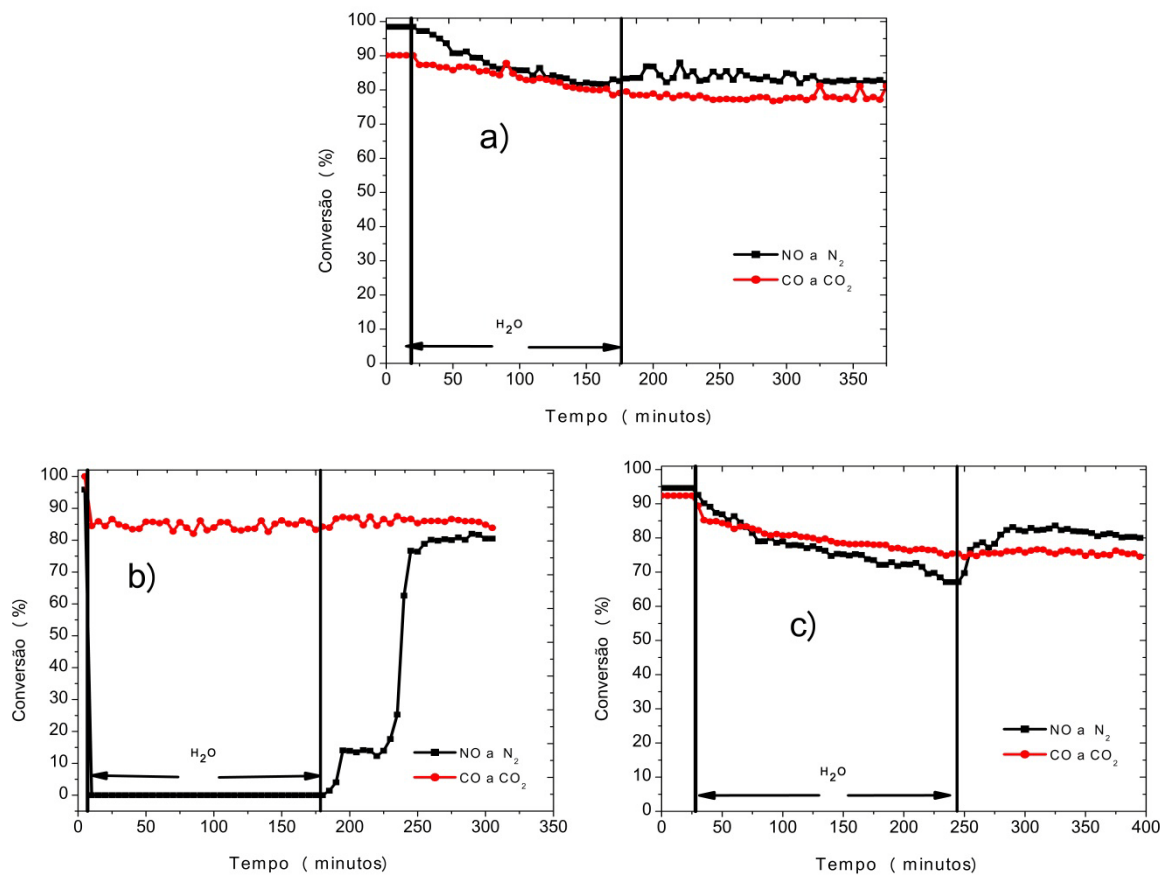
Na Figura 5.36a apresenta-se a conversão a 600 °C de NO a N₂ e CO a CO₂ durante a redução de NO com CO na presença de vapor de água (10 % V/V) sobre o catalisador de CuO suportado sobre ₂₅TiO₂-₇₅ZrO₂. Como se verifica dessa figura, o catalisador de CuO perde atividade parcialmente com o tempo em ambas as reações na presença desse interferente. Os sítios ativos são parcialmente inibidos pela adsorção competitiva do vapor de água sobre Cu²⁺ ou Cu⁺ que são os sítios ativos onde são adsorvidos o NO e o CO (WEN e HE. 2002).

No catalisador de Fe₂O₃ (Figura 5.36b), o vapor de água reduz fortemente a atividade para a redução de NO, mas mantém inalterada a conversão de CO a CO₂. Após a retirada do interferente, a conversão de NO a N₂ é praticamente recuperada após um período de 70 minutos. Nesse sistema, uma parte do NO pode ter sido convertida a NH₃ resultante de duas possíveis rotas; a primeira deriva da reação do NO com o H₂ (Equação 2.32) gerado pela reação WGS (Equação 2.30), e, a segunda pela geração de espécies isocianato (-NCO) adsorvidas na superfície do catalisador, as quais são intermediários da formação de NH₃ (equações 2.31 e 2.33). DASARI, MUNCRIEF e HAROLD (2012), da mesma forma que CANT, CHAMBERS e LIU (2003), KOCI et al. (2009) e NEYERTZ et al. (2009), verificaram a formação de NH₃ pelos mecanismos acima descritos sobre catalisadores de Pt-BaO/Al₂O₃, Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃ e Pt-Rh/Ba/CeO₂/γ-Al₂O₃.

Para o catalisador bimetálico contendo CuO e Fe₂O₃ (Figura 5.36c), o efeito do vapor de água na atividade para a conversão de NO a N₂ e de CO a CO₂ é semelhante ao registrado no catalisador de CuO. Houve queda gradativa da conversão de CO a CO₂ e NO a N₂. Após a retirada do vapor de água do sistema, a conversão de NO a N₂ é recuperada parcialmente. A diminuição da atividade para a conversão de NO a N₂ e de CO a CO₂ pode ser explicada em função da atuação individual das espécies de Cu⁺/Cu⁰ e de Fe³⁺/Fe²⁺ presentes nos óxidos de cobre e ferro no catalisador, pois, como foi mencionado, para os catalisadores monometálicos, os sítios ativos do cobre são inibidos parcialmente pelo H₂O, enquanto que nos sítios de Fe₂O₃ ocorre a reação WGS. Nos catalisadores de CuO e bimetálico a não recuperação da atividade, pode estar relacionada com o envenenamento dos sítios ativos pela adsorção de OH⁻ gerado pelas espécies isocianato (-NCO) adsorvidas na superfície que se hidrolisam com a água presente

no sistema (DASARI, MUNCRIEF e HAROLD., 2012).

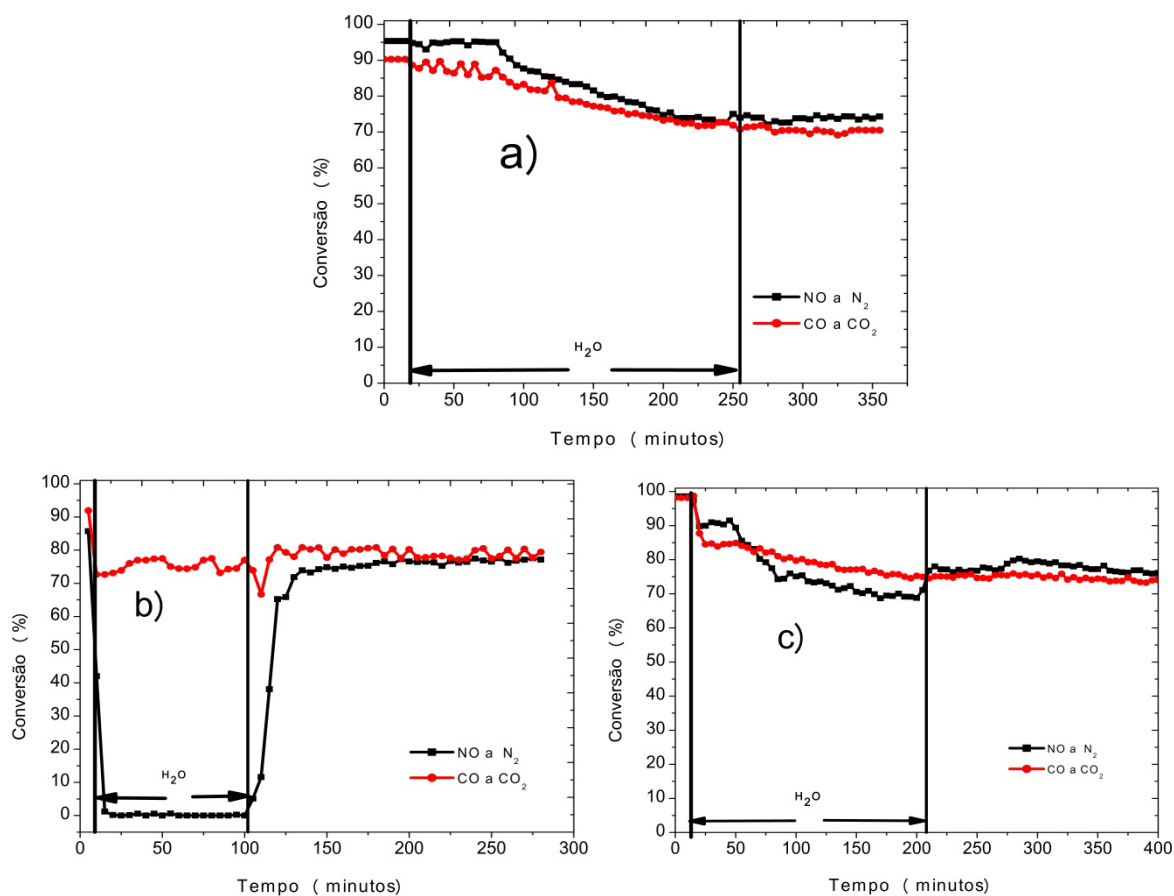
Figura 5.36 Efeito do vapor de água na conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 nos catalisadores: **(a)** CuO; **(b)** Fe_2O_3 e **(c)** CuO- Fe_2O_3 suportados sobre $_{25}TiO_2$ - $_{75}ZrO_2$.



Fonte: Acervo Pessoal

Para os catalisadores de CuO (Figura 5.37a) e Fe_2O_3 (Figura 5.37b) suportados sobre $_{50}TiO_2$ - $_{50}ZrO_2$, o efeito do vapor de água é similar ao observado quando esses catalisadores estão suportados sobre $_{25}TiO_2$ - $_{75}ZrO_2$ (Figuras 5.36a e 5.36b).

Figura 5.37 Efeito do vapor de água na conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 sobre os catalisadores: (a) CuO; (b) Fe_2O_3 e (c) CuO- Fe_2O_3 suportados sobre $_{50}TiO_2$ - $_{50}ZrO_2$.

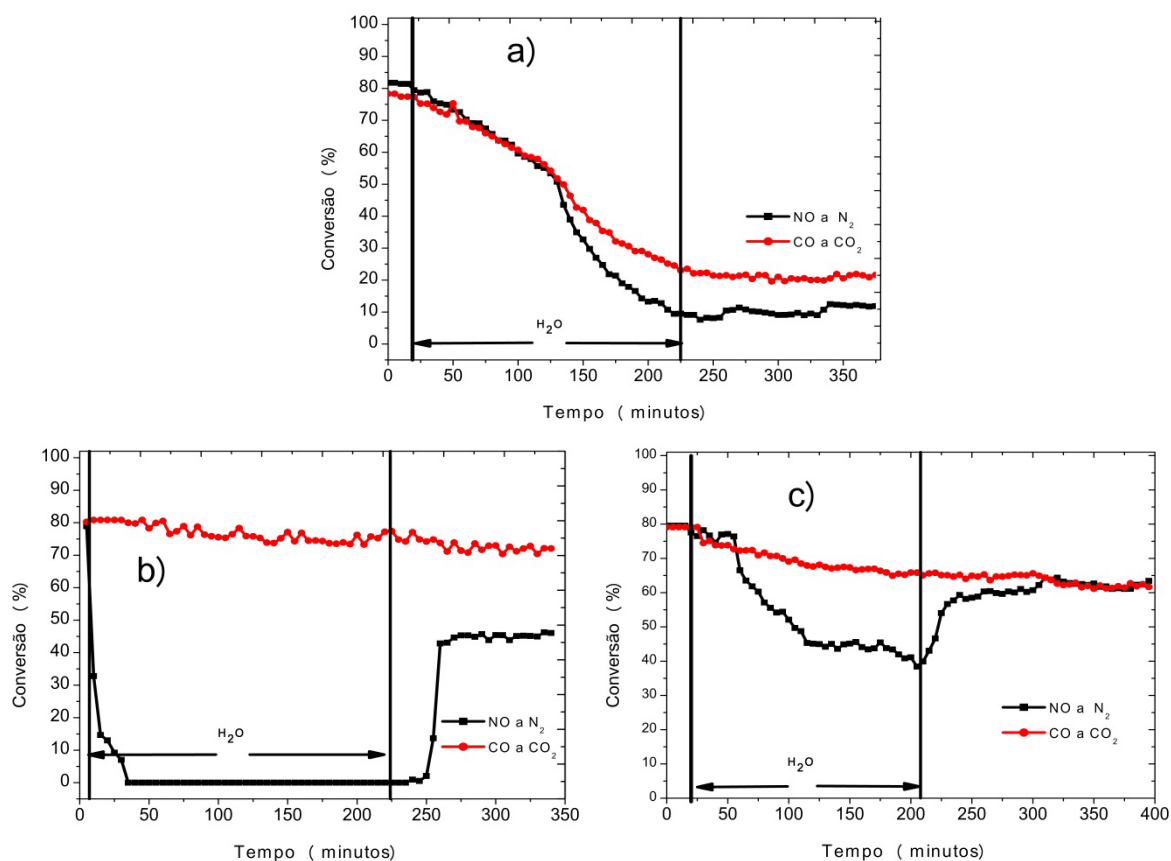


Fonte: Acervo Pessoal

A atividade catalítica do catalisador de CuO suportado em $_{75}TiO_2$ - $_{25}ZrO_2$ (Figura 5.38a) é visivelmente inibida, podem-se diferenciar duas regiões, a primeira entre 20 e 125 minutos onde a queda nas conversões de NO a N_2 e de CO a CO_2 são significativamente iguais, na segunda região compreendida entre 125 e 225 minutos é possível apreciar uma queda na atividade mais pronunciada especialmente para a conversão de NO a N_2 . Após a retirada do interferente as conversões de NO a N_2 e CO a CO_2 . No caso do catalisador de Fe_2O_3 (Figura 5.38b) suportado sobre $_{75}TiO_2$ - $_{25}ZrO_2$, o efeito do vapor de água é similar a esse catalisador suportado sobre $_{25}TiO_2$ - $_{75}ZrO_2$ (Figura 5.36b) e $_{50}TiO_2$ - $_{50}ZrO_2$ (Figura 5.37b), porém, a conversão do NO a N_2 , após a retirada do vapor de água tende a se estabilizar em torno de um valor intermediário menor que a sua conversão inicial. A conversão CO a CO_2 na presença de vapor de água nesse catalisador tem uma queda pouco significativa. O catalisador bimetálico (Figura 5.38c) apresenta comportamento similar ao catalisador bimetálico suportado sobre $_{25}TiO_2$ - $_{75}ZrO_2$ e $_{50}TiO_2$ - $_{50}ZrO_2$ (Figura 5.37c) entretanto, com queda de conversão de NO a N_2 mais acentuada.

Após a retirada do interferente, a conversão de CO a CO₂ continua a diminuir e a conversão de NO a N₂ se regenera parcialmente.

Figura 5.38 Efeito do vapor de água na conversão de NO a N₂ e de CO a CO₂ sobre catalisadores: (a) CuO; (b) Fe₂O₃ e (c) CuO-Fe₂O₃ suportados sobre ₇₅TiO₂-₂₅ZrO₂.



Fonte: Acervo Pessoal

As atividades nos catalisadores de CuO e Fe₂O₃ suportados sobre TiO₂ representadas nas Figuras 5.39a e 5.39b respectivamente são comparativamente similares aos comportamentos apresentados quando esses óxidos estão suportados em ₇₅TiO₂-₂₅ZrO₂ (Figuras 5.38a e Figura 5.38b). No entanto, a queda da conversão de NO a N₂ é total para o CuO e queda na conversão de CO a CO₂ é comparativamente menor tanto no CuO como no Fe₂O₃. Este comportamento está relacionado com o envenenamento por hidroxilação dos sítios ativos de cobre, e a reação WGS, que gera grupos isocianato e NH₃ nos sítios de Fe₂O₃. Além disso, deve considerar-se a área superficial específica muito baixa do TiO₂ pela calcinação a 730°C.

O comportamento do catalisador de CuO suportado em ZrO₂ na presença de vapor de água é distinto dos catalisadores que contêm quantidades

maiores do 25% em mol de TiO_2 no suporte, a conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 não foi afetada pela presença do interferente na reação. O catalisador de Fe_2O_3 sobre ZrO_2 apresentou duas regiões para a conversão de NO a N_2 a primeira até 150 minutos onde a conversão diminuiu até a 25% e a segunda aumentando e estabilizando-se em um valor próximo a 45% até a retirada do interferente, com a recuperação gradativa da atividade até atingir o 100% da conversão inicial. A conversão de CO a CO_2 sobre esse catalisador não foi afetada pela presença de vapor de água, mantendo-se inalterada.

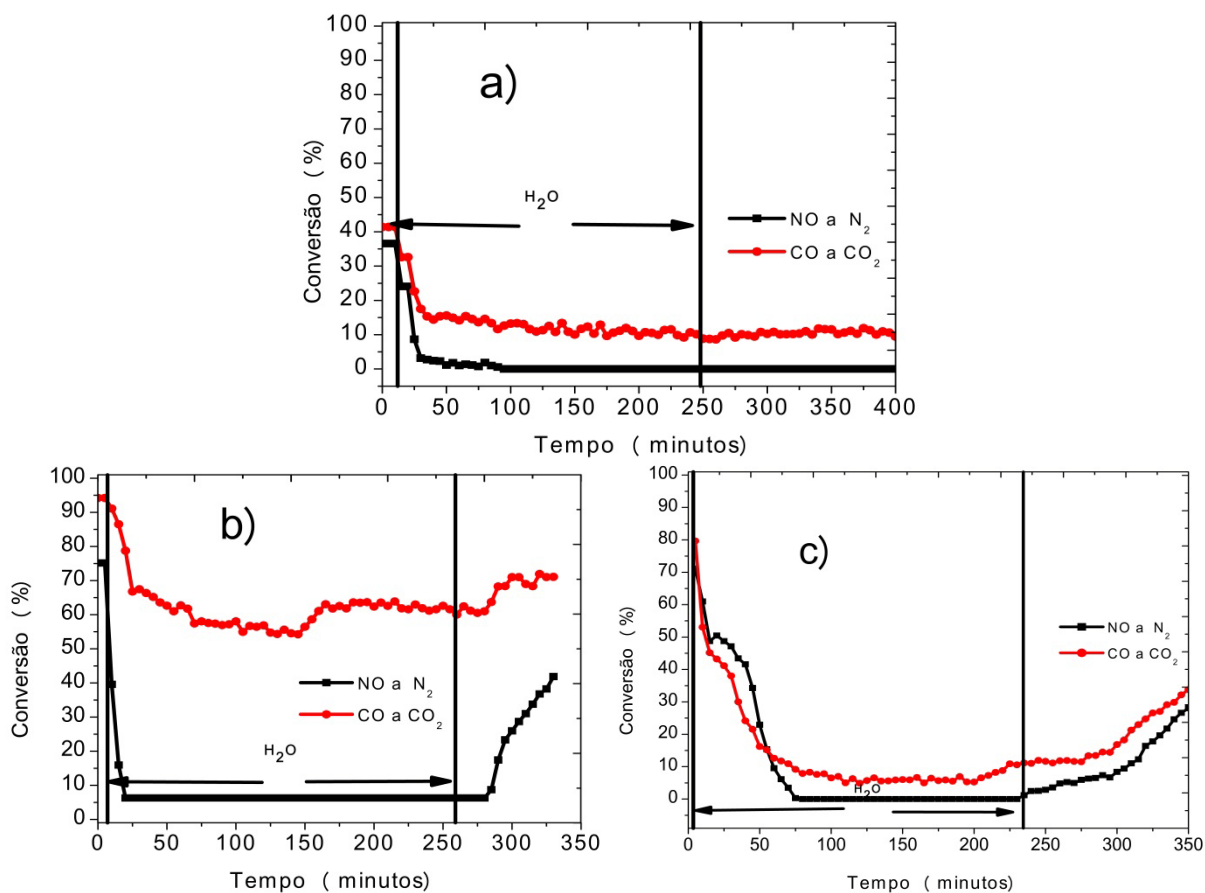
Para o catalisador bimetálico de CuO e Fe_2O_3 suportado sobre titânia pura (Figura 5.39c), a atividade para a conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 cai gradativamente para valores próximos de zero, e se recupera gradativamente com o tempo após o corte da alimentação de vapor de água. Por outro lado, o catalisador bimetálico de CuO e Fe_2O_3 suportado sobre zircônia pura (Figura 5.40c) mostra que na presença de vapor de água a sua atividade inicial na conversão de CO a CO_2 (próxima a 100%) é preservada e a conversão de NO a N_2 cai parcialmente e tende a se estabilizar num valor próximo a 75 %. Após a retirada do interferente, a atividade para a conversão de NO a N_2 é recuperada gradativamente até em torno de 95%.

Uma análise global dos resultados relacionados ao efeito do vapor de água pode ser resumida como segue:

- no catalisador monometálico de CuO sobre suporte misto com 50% ou 75 % de teor de zircônia, a perda de atividade para a conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 é parcial. Enquanto a este oxido suportado em ZrO_2 não exhibe mudanças na atividade catalítica tanto para NO como para CO. Sobre o suporte misto com 75 % de TiO_2 a perda de atividade é quase total, tendo conversão de NO a N_2 nula, quando suportado em TiO_2 puro;
- no catalisador monometálico de Fe_2O_3 , independente do suporte misto ou TiO_2 puro, a conversão de NO a N_2 cai completamente e a de CO a CO_2 se mantém muito próxima do seu valor inicial. O Fe_2O_3 teve uma queda de atividade na conversão de NO a N_2 menor quando suportado em ZrO_2 pura;
- no catalisador bimetálico contendo CuO e Fe_2O_3 , as atividades para a conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 caem, sendo a queda menos pronunciada quando esses óxidos depositam-se sobre zircônia pura ou no catalisador misto com

maior teor desse óxido.

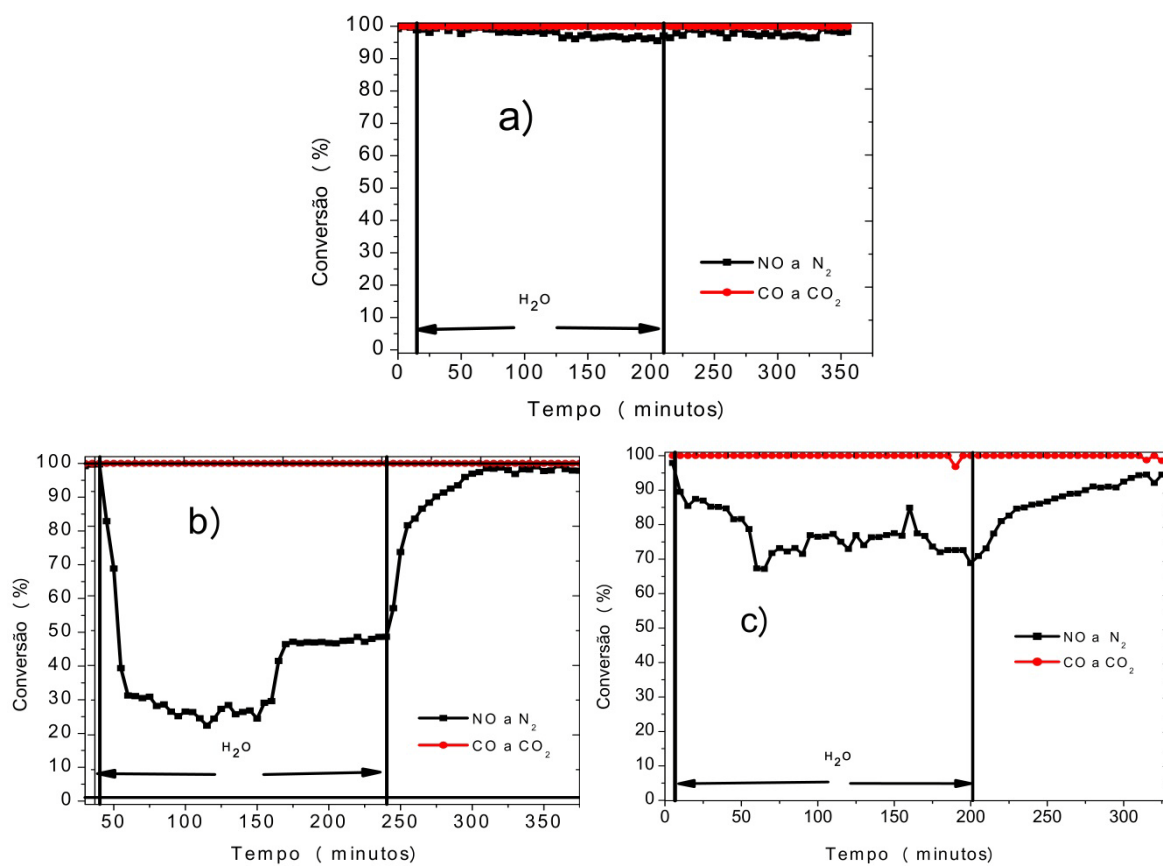
Figura 5.39 Efeito do vapor de água na conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 sobre os catalisadores: (a) CuO; (b) Fe_2O_3 e (c) CuO- Fe_2O_3 suportados sobre TiO_2 .



Fonte: Acervo Pessoal

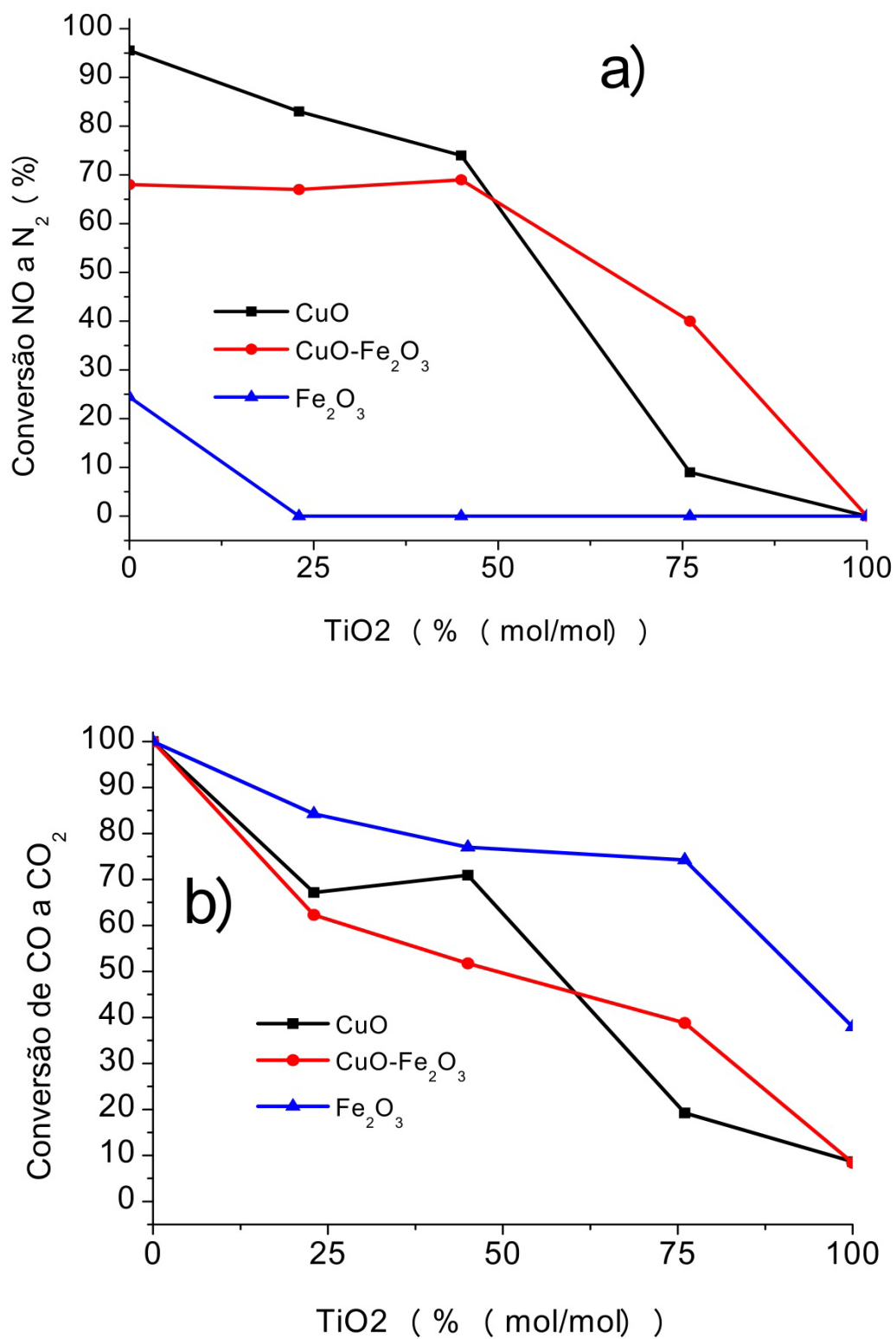
Esses comportamentos podem ser melhor observados na Figura 5.41, na qual se mostra o efeito do vapor de água na conversão de NO a N_2 após 3 h de reação na presença desse interferente em função do teor de TiO_2 no suporte nos diferentes catalisadores do estudo. Como se verifica, a conversão de NO anula-se sobre o catalisador contendo somente Fe_2O_3 , independente do teor de TiO_2 no suporte. Para os catalisadores contendo CuO, ocorre uma clara tendência à perda de atividade para a conversão de NO a N_2 com o aumento do teor de TiO_2 no suporte.

Figura 5.40 Efeito do vapor de água na conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 sobre os catalisadores: (a) CuO; (b) Fe_2O_3 e (c) CuO- Fe_2O_3 suportados sobre ZrO_2 .



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.41 Efeito do vapor de água na conversão de **(a)** NO a N_2 e **(b)** CO a CO_2 sobre os catalisadores de CuO, Fe_2O_3 e CuO- Fe_2O_3 em função do teor de TiO_2 no suporte na temperatura de 600 °C.



Capítulo 6 CONCLUSÕES

- Catalisadores à base de CuO, Fe₂O₃ e CuO-Fe₂O₃ foram preparados *in situ* durante a síntese sol-gel de óxidos de titânia e/ou zircônia. Esse procedimento diminuiu o número de etapas na preparação de catalisadores, com a consequente diminuição dos custos de produção. Resultados de DRX, adsorção de N₂ e RTP-H₂ mostraram que, apesar dos géis terem sido calcinados a 730 °C, suportes de TiO₂-ZrO₂ e seus catalisadores apresentaram áreas específicas entre 40 a 60 m²/g com as espécies de Cu ou Fe altamente distribuídas, tendo essas últimas maior interação com a titânia. O refinamento de Rietveld dos DRX dos suportes mistos mostraram a formação preferencial de titanato de zircônia, assim evidenciando a estreita interação dos óxidos de titânia e de zircônia.
- Nas condições reacionais utilizadas, todos os catalisadores foram altamente ativos na redução de NO a N₂ com CO e, independente do suporte, a taxa de aumento de atividade com a temperatura até 500 °C foi mais acentuada nos catalisadores contendo somente CuO, sendo esse óxido mais seletivo a N₂ que o Fe₂O₃. Nesse intervalo de temperatura a formação de N₂O foi favorecida com o aumento de zircônia no suporte. Entretanto, a 600 °C, a conversão de NO a N₂ sobre CuO nos diferentes suportes mistos (com valor em torno de 95%), não foi influenciada pelo conteúdo de TiO₂. Por outro lado, nessa temperatura, o aumento do teor de titânia no suporte dos catalisadores contendo Fe₂O₃, provocou uma forte queda na conversão de NO a N₂.
- A presença de vapor de água durante a redução de NO com CO a 600 °C provocou, no catalisador de CuO sobre o suporte com 50% ou 75 % de zircônia, uma queda parcial nas conversões de NO a N₂ e de CO a CO₂ e sobre o suporte com 75 % de titânia a perda de atividade do CuO foi quase total. No catalisador de Fe₂O₃, independente do teor de titânia ou zircônia no suporte, a presença de água anulou completamente a atividade para a redução de NO a N₂, mas manteve alta conversão de CO a CO₂. No catalisador CuO-Fe₂O₃, a atividade para a conversão de NO e CO caiu, com a queda sendo menos pronunciada quando esses óxidos depositaram-se sobre zircônia pura ou no suporte misto com maior teor desse composto. O conjunto de resultados apresentados permitiu identificar os catalisadores de CuO e CuO-Fe₂O₃ sobre suporte rico em zircônia como os de maior potencial para serem aplicados no abatimento de NO_x na

presença de vapor de água em temperaturas superiores a 500 °C.

Capítulo 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, sugerem-se estudos futuros que envolvam os seguintes aspectos:

- Fortalecer as pesquisas realizando a identificação dos possíveis produtos resultantes da reação de NO com CO na presença de vapor de água, tais como H₂ e NH₃.
- Implementar um planejamento de experimentos para se ter um maior controle das variáveis em estudo.
- Construir modelos matemáticos com ajuda de recursos computacionais para simular, antecipar e/ou controlar comportamentos em diferentes condições de operação.
- Avaliar catalisadores de óxidos mistos de cobre e ferro em diferentes proporções molares sobre óxido de zircônia.
- Avaliar catalisadores em regime transiente da composição de alimentação e estabelecer modelos cinéticos que permitam elucidar a forma como as diferentes variáveis intervêm no processo de abatimento de NO com CO.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMIRIDIS, M.; ZHANG, T.; FARRAUTO, R. Selective catalytic reduction of nitric oxide by hydrocarbons. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.l.], v.10, n.1, p.203–227, 1996.
- ANDRIANAINARIVELO, M.; CORRIU, R.; LECLERCQ, D.; MUTIN, P.; VIOUX, A. Nonhydrolytic sol–gel process: zirconium titanategels. **J. Mater. Chem.**, [S.l.], v.7, n.2, p.279–284, 1997.
- ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOX. **Atmospheric Environment**, [S.l.], v.34, n.12-14, p.2063–2101, 2000.
- AVGOUROPOULOS, G.; IOANNIDES, T. Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea–nitrate combustion method. **Applied Catalysis A: General**, [S.l.], v.244, n.1, p.155–167, 2003.
- BARRERA, M. C.; VINIEGRA, M.; ESCOBAR, J.; LOS REYES, J. A. de. Control de las propiedades texturales de ZrO₂-TiO₂ Sol-Gel. Efecto de parámetros de síntesis. **Revista de la Sociedad Química de México**, [S.l.], v.46, n.2, p.73–78, 2002.
- BARRETT, E.; JOYNER, L.; HALENDA, P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical society**, [S.l.], v.73, n.1, p.373–380, 1951.
- BRASIL-CONAMA-03/90. BRASIL. Resolução Conselho Nacional do Meio Ambiente nº3, de 22 de agosto de 1990. **LEX: diário oficial da união, Brasília, seção 1**. [S.l.]: Brasília, 1990. 15937–15939p.
- BRINKER, C.; SCHERER, G. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. [S.l.]: Academic Pr, 1990.
- _____, C.; SEHGAL, R.; HIETALA, S.; DESHPANDE, R.; SMITH, D.; LOY, D.; ASHLEY, C. Sol-gel strategies for controlled porosity inorganic materials. **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v.94, n.1, p.85–102, 1994.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v.60, n.2, p.309–319, 1938.
- BUSCA, G.; LARRUBIA, M.; ARRIGHI, L.; RAMIS, G. Catalytic abatement of NOX: chemical and mechanistic aspects. **Catalysis Today**, [S.l.], v.107, p.139–148, 2005.
- CALLAGHAN, C. A. Kinetics and catalysis of the water-gas-shift reaction: a microkinetic and graph theoretic approach. 2006. **Tese (Doutorado em Ciência da Computação) — WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE**.

CANT, N.; CHAMBERS, D.; LIU, I. The reduction of NO by CO in the presence of water vapour on supported platinum catalysts: formation of isocyanic acid (HNCO) and ammonia. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.I.], v.46, n.3, p.551–559, 2003.

CASTILLO, S.; MORAN-PINEDA, M.; GÓMEZ, R. Reduction of NO by CO under oxidizing conditions over Pt and Rh supported on Al₂O₃-ZrO₂ binary oxides. **Catalysis Communications**, [S.I.], v.2, n.10, p.295–300, 2001.

CENTI, G.; PERATHONER, S. Nature of active species in copper-based catalysts and their chemistry of transformation of nitrogen oxides. **Applied Catalysis A: General**, [S.I.], v.132, n.2, p.179–259, 1995.

CHEN, J.; ZHU, J.; ZHAN, Y.; LIN, X.; CAI, G.; WEI, K.; ZHENG, Q. Characterization and catalytic performance of Cu/CeO₂ and Cu/MgO-CeO₂ catalysts for NO reduction by CO. **Applied Catalysis A: General**, [S.I.], v.363, n.1, p.208–215, 2009.

CHEN, K.; FAN, Y.; HU, Z.; YAN, Q. Study on the Reduction Behavior of Zirconia Supported Iron Oxide Catalysts by Temperature-Programmed Reduction Combined with in Situ Mössbauer Spectroscopy. **Journal of Solid State Chemistry**, [S.I.], v.121, n.1, p.240–246, 1996.

CHENG, X.; ZHU, A.; ZHANG, Y.; WANG, Y.; AU, C.; SHI, C. A combined DRIFTS and MS study on reaction mechanism of NO reduction by CO over NiO/CeO₂ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.I.], v.90, n.3-4, p.395–404, 2009.

COX, L.; BLASZCZAK, R. **Nitrogen oxides (NOX) why and how they are controlled**. [S.I.]: DIANE Publishing, 1999.

DASARI, P.; MUNCRIEF, R.; HAROLD, M. Elucidating NH₃ formation during NO_x reduction by CO on Pt-BaO/Al₂O₃ in excess water. **Catalysis Today**, [S.I.], v.184, n.1, p.43–53, 2012.

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

EPA, U. Integrated science assessment for oxides of nitrogen and sulfur – Ecological criteria. **EPA/600/R-08/082F, National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development**, [S.I.], 2008.

EPA, U. Integrated science assessment for oxides of nitrogen - Health criteria. **EPA/600/R-08/071, National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development**, [S.I.], 2008.

ESTEVE, V.; CANO, V. J. E.; OCHANDO, L. E. **Perspectivas de la cristalografía ante el nuevo milenio**. [S.I.]: Universitat Jaume I, 2004. v.6.

FIGUERUELO, J.; DÁVILA, M. **Química física del ambiente y de los procesos medioambientales**. [S.I.]: Reverté, 2004.

FLAGAN, R.; SEINFELD, J. **Fundamentals of air pollution engineering**. [S.I.]: Prentice-Hall, Inc., 1988.

GAO, X.; SHEN, J.; HSIA, Y.; CHEN, Y. Reduction of supported iron oxide studied by temperature-programmed reduction combined with mössbauer spectroscopy and Xray diffraction. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, [S.I.], v.89, n.7, p.1079–1084, 1993.

GRANGER, P. Past and present in DeNO_x **catalysis: from molecular modelling to chemical engineering**. [S.I.]: Elsevier Science, 2007. v.171.

GUGLIELMI, M.; CARTURAN, G. Precursors for sol-gel preparations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [S.I.], v.100, n.1, p.16–30, 1988.

GUINIER, A. X-ray diffraction: in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. [S.I.]: **Dover publications**, 1994.

HAMADA, H.; HANEDA, M. A review of selective catalytic reduction of nitrogen oxides with hydrogen and carbon monoxide. **Applied Catalysis A: General**, [S.I.], 2012.

HANEDA, M.; HAMADA, H. Promotional role of H₂O in the selective catalytic reduction of NO with CO over Ir/WO₃/SiO₂ catalyst. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v.273, n.1, p.39–49, 2010.

HANKS, P. **Collins English Dictionary**. [S.I.]: Collins, 1986.

HARRISON, R. **Pollution: causes, effects and control**. [S.I.]: Springer Us/Rsc, 2001.

HARVEY, D.; RODRÍGUEZ, L.; RUIZALVAR, S. **Química Analítica Moderna**. [S.I.]: McGraw-Hill Interamericana de España, 2002.

HE, H.; LIU, M.; DAI, H.; QIU, W.; ZI, X. An investigation of NO/CO reaction over perovskite-type oxide La_{0.8}Ce_{0.2}B_{0.4}Mn_{0.6}O₃ (B=Cu or Ag) catalysts synthesized by reverse microemulsion. **Catalysis Today**, [S.I.], v.126, n.3-4, p.290–295, 2007.

HECK, R.; FARRAUTO, R. Automobile exhaust catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [S.I.], v.221, n.1, p.443–457, 2001.

HILL, R.; HOWARD, C. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, [S.I.], v.20, n.6, p.467–474, 1987.

HUANG, JING, YANFEI KANG, LIWEI WANG, TAILI YANG, YAO WANG, AND SHURONG WANG. Mesoporous CuO/Ti_xZr_{1-x}O₂ catalysts for low-temperature CO oxidation. **Catalysis Communications**, [S.I.], v.15, n.1, p. 41-45, 2011.

HUNG, W.-C.; FU, S.-H.; TSENG, J.-J.; CHU, H.; KO, T.-H. Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron ion-doped TiO₂ prepared by the sol-gel method. **Chemosphere**, [S.I.], v.66, n.11, p.2142-2151, 2007.

ILIEVA, L.; PANTALEO, G.; IVANOV, I.; NEDYALKOVA, R.; VENEZIA, A.; ANDREEVA, D. NO reduction by CO over gold based on ceria, doped by rare earth metals. **Catalysis Today**, [S.I.], v.139, n.3, p.168-173, 2008.

_____, L.; PANTALEO, G.; SOBCZAK, J.; IVANOV, I.; VENEZIA, A.; ANDREEVA, D. NO reduction by CO in the presence of water over gold supported catalysts on CeO₂-Al₂O₃ mixed support, prepared by mechanochemical activation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.I.], v.76, n.1, p.107-114, 2007.

IMELIK, B.; VÉDRINE, J. C. Catalyst Characterization: **physical techniques for solid materials**. [S.I.]: Springer, 1994.

INOMATA, H.; SHIMOKAWABE, M.; ARAI, M. An Ir/WO₃ catalyst for selective reduction of NO with CO in the presence of O₂ and/or SO₂. **Applied Catalysis A: General**, [S.I.], v.332, n.1, p.146-152, 2007.

IWAMOTO, M.; FURUKAWA, H.; MINE, Y.; UEMURA, F.; MIKURIYA, S.; KAGAWA, S. Copper (II) ion-exchanged ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for direct and continuous decomposition of nitrogen monoxide. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, [S.I.], n.16, p.1272-1273, 1986.

_____, M.; HAMADA, H. Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes. **Catalysis Today**, [S.I.], v.10, n.1, p.57-71, 1991.

IWAMOTO, M.; YOKOO, S.; SAKAI, K.; KAGAWA, S. Catalytic decomposition of nitric oxide over copper (II)-exchanged, Y-type zeolites. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, [S.I.], v.77, n.7, p.1629-1638, 1981.

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

KOCI, P.; PLAT, F.; STEPANEK, J.; BARTOVA, S.; MAREK, M.; KUBICEK, M.; SCHMEISSER, V.; CHATTERJEE, D.; WEIBEL, M. Global kinetic model for the regeneration of NO_x storage catalyst with CO, H₂ and C₃H₆ in the presence of CO₂ and H₂O. **Catalysis Today**, [S.I.], v.147, 2009.

LEE, Y.; YUN, K.; KIM, M.; HAN, C. Application of multivariate statistical process control to supervising NO_x emissions from large-scale combustion systems. **Computer Aided Chemical Engineering**, [S.I.], v.15, p.256-261, 2003.

LEITE, W. **Qualidade do refinamento do Método de Rietveld em amostras de solo.** [S.I.]: Ponta Grossa, Dissertação UEPG, 2012

LI, J.; LUO, G.; WEI, F. A multistage NO_x reduction process for a FCC regenerator. **Chemical Engineering Journal**, [S.I.], 2011.

LIMA, D. F. B.; ZANELLA, F. A.; LENZI, M. K.; NDIAYE, P. M. **Petrochemicals.** [S.I.]: InTech, 2012.

MAITY, S.; RANA, M.; BEJ, S.; ANCHEYTA-JUAREZ, J.; MURALI DHAR, G.; PRASADA RAO, T. TiO₂-ZrO₂ mixed oxide as a support for hydrotreating catalyst. **Catalysis Letters**, [S.I.], v.72, n.1, p.115-119, 2001.

MANAHAN, S. **Introducción a la química ambiental.** [S.I.]: Reverté, 2007.

MIN, K.-M.; PARK, K.-S.; LIM, A.-H.; KIM, J.-C.; KIM, D.-W. Synthesis of Pseudobrookite-type Fe₂TiO₅ Nanoparticles and Their Li-ion Electroactivity. **Ceramics International**, [S.I.], 2012.

MONKS, P.; GRANIER, C.; FUZZI, S.; STOHL, A.; WILLIAMS, M.; AKIMOTO, H.; AMANN, M.; BAKLANOV, A.; BALTENSPERGER, U.; BEY, I. et al. Atmospheric composition change-global and regional air quality. **Atmospheric Environment**, [S.I.], v.43, n.33, p.5268-5350, 2009.

MUCCILLO, E. **Oxygen-ion conductors: a brief review.** **Cerâmica**, [S.I.], v.54, n.330, p.129-144, 2008.

NEYERTZ, C.; VOLPE, M.; PEREZ, D.; COSTILLA, I.; SANCHEZ, M.; GIGOLA, C. NO reduction with CO in the presence and absence of H₂O over Pd/gamma-Al₂O₃ and Pd-VO_x/gamma-Al₂O₃ catalysts: the formation of HNCO, NH₃ and stable surface species. **Applied Catalysis A: General**, [S.I.], v.368, n.1-2, p.146-157, 2009.

NORMANN, F.; ANDERSSON, K.; LECKNER, B.; JOHNSON, F. Emission control of nitrogen oxides in the oxy-fuel process. **Progress in Energy and Combustion Science**, [S.I.], v.35, n.5, p.385-397, 2009.

OKAMOTO, Y.; KUBOTA, T.; OHTO, Y.; NASU, S. Physicochemical characterization of Fe/ZrO₂ catalysts for NO-CO reaction. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v.192, n.2, p.412-422, 2000.

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

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

REDDY, BENJARAM M., and BISWAJIT CHOWDHURY. Dispersion and Thermal Stability of MoO₃ on TiO₂-ZrO₂ Mixed Oxide Support. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v.179, n.2, P.413-419, 1998.

RIETVELD, H. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.** *Journal of Applied Crystallography*, [S.l.], v.2, n.2, p.65.71, 1969.

ROBENS, E.; KREBS, K.; MEYER, K.; UNGER, K. Standardization of sorption measurements and reference materials for dispersed and porous solids. **Studies in Surface Science and Catalysis**, [S.l.], v.120, p.95.116, 1999.

ROY, S.; HEGDE, M.; MADRAS, G. Catalysis for NO_x abatement. **Applied Energy**, [S.l.], v.86, n.11, p.2283.2297, 2009.

SCHOLZ, C.; MAES, B.; CROON, M. de; SCHOUTEN, J. Influence of reducing agent (CO, H₂, and C₂H₄) and of H₂O on NO_x reduction on a Pt-Ba/γ-Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, [S.l.], v.332, n.1, p.1.7, 2007.

_____, C.; NAUTA, K.; CROON, M. de; SCHOUTEN, J. Kinetic modeling of NO_x storage and reduction with different reducing agents (CO, H₂, and C₂H₄) on a Pt-Ba/γ-Al₂O₃ catalyst in the presence of CO₂ and H₂O. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v.63, n.11, p.2843.2855, 2008.

SEINFELD, J.; PANDIS, S. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. second.ed.** [S.l.]: Wiley New York, 2006.

SHAM, E.; ARANDA, M.; FARFAN-TORRES, E.; GOTTIFREDI, J.; MARTINEZ-LARA, M.; BRUQUE, S. Zirconium titanate from sol-gel synthesis: thermal decomposition and quantitative phase analysis. **Journal of Solid State Chemistry**, [S.l.], v.139, n.2, p.225.232, 1998.

SIERRA-PEREIRA, C. **Catalisadores de CuO, Fe₂O₃ ou Co₃O₄ Suportados em TiO₂, CeO₂ ou ZrO₂ Preparação via Sol-Gel in situ e Avaliação na Redução de NO a N₂ com CO.** [S.l.]: São Carlos, Teses UFSCar, 2012.

SILVA, E. **Catalisadores a Base de Cu, Co ou Fe Trocados Ou Suportados em Zeólita USY-Avaliação na redução de NO com CO.** [S.l.]: Sao Carlos, Dissertação UFSCar, 2008.

SKALSKA, K.; MILLER, J.; LEDAKOWICZ, S. Trends in NO_x abatement: a review. **Science of the Total Environment**, [S.l.], v.408, n.19, p.3976.3989, 2010.

SMITH, R.; LOGANATHAN, M.; SHANTHA, M. S. et al. A review of the water gas shift reaction kinetics. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, [S.l.], v.8, n.1, 2010.

SOHN, J.; LEE, S. Characterization of Supported NiSO₄ and Effect of TiO₂-ZrO₂ Composition on Catalytic Activity for Acid Catalysis. **Catalysis Letters**, [S.l.], v.118, n.3, p.203–210, 2007.

STOYANOVA, D.; CHRISTOVA, M.; DIMITROVA, P.; MARINOVA, J.; KASABOVA, N.; PANAYOTOV, D. Copper-cobalt oxide spinel supported on high-temperature aluminosilicate carriers as catalyst for CO-O₂ and CO-NO reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.l.], v.17, n.3, p.233–244, 1998.

SUN, C.; ZHU, J.; LV, Y.; QI, L.; LIU, B.; GAO, F.; SUN, K.; DONG, L.; CHEN, Y. Dispersion, reduction and catalytic performance of CuO supported on ZrO₂-doped TiO₂ for NO removal by CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.I.], v.103, n.1, p.206–220, 2011.

TAUSTER, S.; FUNG, S.; BAKER, R.; HORSLEY, J. Strong interactions in supported metal catalysts. **Science**, [S.I.], v.211, n.4487, p.1121–1125, 1981.

THOUCHPRASITICHAI, N.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; PONGSTABODEE, S. Water-gas shift reaction over Cu–Zn, Cu–Fe, and Cu–Zn–Fe composite-oxide catalysts prepared by urea-nitrate combustion. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S.I.], 2013.

TROITZSCH, U.; CHRISTY, A.; ELLIS, D. The crystal structure of disordered (Zr, Ti) O₂ solid solution including srilankite: evolution towards tetragonal ZrO₂ with increasing Zr. **Physics and Chemistry of Minerals**, [S.I.], v.32, n.7, p.504–514, 2005.

TSENG, I.; WU, J.; CHOU, H. et al. Effects of sol–gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO₂ in CO₂ photoreduction. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v.221, n.2, p.432–440, 2004.

UEDA, A.; HARUTA, M. Nitric oxide reduction with hydrogen, carbon monoxide, and hydrocarbons over gold catalysts. **Gold Bulletin**, [S.I.], v.32, n.1, p.3–11, 1999.

VOGT, E.; BOOT, A.; VAN DILLEN, A.; GEUS, J.; JANSSEN, F.; VAN DEN KERKHOF, F. Preparation and performance of a silica-supported V₂O₅ on TiO₂ catalyst for the selective reduction of NO with NH₃. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v.114, n.2, p.313–320, 1988.

WANG, X.; HOU, W.; WANG, H.; YAN, Q. Effect of water on the performance of silicapillared layered niobate-supported copper oxide catalyst for NO reduction by CO. **Catalysis Communications**, [S.I.], v.3, n.7, p.275–280, 2002.

WEISSMAN, J.; KO, E.; KAYTAL, S. Titania-zirconia mixed oxide aerogels as supports for hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [S.I.], v.94, n.1, p.45–59, 1993.

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**, [S.I.], v.37, n.1, p.75–82, 2002.

Winter, E. R. S. The decomposition of nitrous oxide on metallic oxides Part II. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v.19, n.1, p.32-40, 1970.

WOJCIECHOWSKA, M.; LOMNICKI, S. Nitrogen oxides removal by catalytic methods. **Clean Technologies and Environmental Policy**, [S.I.], v.1, n.4, p.237–247, 1999.

WU, S.; MICKLEY, L.; LEIBENSPERGER, E.; JACOB, D.; RIND, D.; STREETS, D. Effects of 2000–2050 global change on ozone air quality in the United States. **J. Geophys. Res.**, [S.I.], v.113, p.2000–2050, 2008.

WU, Y.; GAO, F.; LIU, B.; DAI, Y.; ZHU, H.; ZHOU, B.; HU, Y.; DONG, L.; HU, Z. Influence of ferric oxide modification on the properties of copper oxide supported on γ -alumina. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.I.], v.343, n.2, p.522–528, 2010.

XIAOYUAN, J.; GUANGHUI, D.; LIPING, L.; YINGXU, C.; XIAOMING, Z. Catalytic activities of CuO/TiO_2 and $\text{CuO-ZrO}_2/\text{TiO}_2$ in $\text{NO} + \text{CO}$ reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S.I.], v.218, n.2, p.187–195, 2004.

YOGO, K.; IHARA, M.; TERASAKI, I.; KIKUCHI, E. Selective catalytic reduction of nitric oxide by ethene on gallium ion-exchanged ZSM-5 under oxygen-rich conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.I.], v.2, n.1, p.L1–L5, 1993.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method, 1. International Union of Crystallography Monographs on Crystallography 5.** [S.I.]: New York, Oxford University Press, Oxford (1993).

YUNG, M. M.; HOLMGREEN, E. M.; OZKAN, U. S. Cobalt-based catalysts supported on titania and zirconia for the oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v.247, n.2, p.356–367, 2007.

ZHAO, X.; PETERS, A.; WEATHERBEE, G. Nitrogen Chemistry and NO_x Control in a Fluid Catalytic Cracking Regenerator. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.I.], v.36, n.11, p.4535–4542, 1997.

ZHU, H.; KIM, J.; IHM, S. Characteristics of $\text{Pt/WO}_3/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ catalysts for catalytic reduction of NO by CO . **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.I.], v.86, n.1-2, p.87–92, 2009.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO_2 . **Química Nova**, [S.I.], v.21, n.3, p.319–325, 1998.

ZOU, H.; LIN, Y. Structural and surface chemical properties of sol–gel derived TiO_2 - ZrO_2 oxides. **Applied Catalysis A: General**, [S.I.], v.265, n.1, p.35–42, 2004.