

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

Catalisadores à base de CuO, Fe₂O₃ ou CuO-Fe₂O₃ suportados sobre γ -Al₂O₃, ZrO₂ ou ZrO₂/ γ -Al₂O₃ para a redução de NO com CO

Mestrando: Nilson do Espírito Santo Pires Neto

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González

São Carlos - SP, Março de 2014

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

Catalisadores à base de CuO, Fe₂O₃ ou CuO-Fe₂O₃ suportados sobre γ -Al₂O₃, ZrO₂ ou ZrO₂/ γ -Al₂O₃ para a redução de NO com CO

Mestrando: Nilson do Espírito Santo Pires Neto

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte de requisitos necessários à obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração em Pesquisa de Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González

São Carlos - SP, Março de 2014

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

P667cb

Pires Neto, Nilson do Espírito Santo.

Catalisadores à base de CuO, Fe₂O₃ ou CuO-Fe₂O₃ suportados sobre γ -Al₂O₃, ZrO₂ ou ZrO₂/ γ -Al₂O₃ para a redução de NO com CO / Nilson do Espírito Santo Pires Neto. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
99 f.

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

1. Catálise. 2. Redução de NO. 3. Monóxido de carbono.
4. Sol-gel. 5. Óxido de ferro. 6. Óxido de cobre. I. Título.

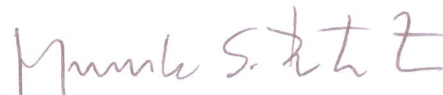
CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
NILSON DO ESPÍRITO SANTO PIRES NETO APRESENTADA AO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SÃO CARLOS, EM 31 DE MARÇO DE 2014.

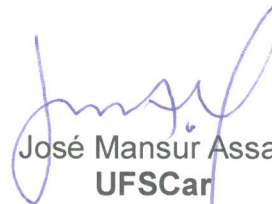
BANCA EXAMINADORA:



Ernesto Antonio Urquieta-González
Orientador, UFSCar



Marcelo da Silva Batista
UFSJ



José Mansur Assaf
UFSCar

RESUMO

Os óxidos de nitrogênio NO, N₂O e NO₂, denominados de NO_x, são fortes causadores da poluição atmosférica e, para minimizar suas emissões utilizam-se processos catalíticos. A redução de NO com CO tem a vantagem de abater simultaneamente ambos poluentes. Nessa reação, são utilizados catalisadores à base de metais nobres, mas, a sua escassez e alto custo têm direcionado pesquisas para a sua substituição por óxidos de metais de transição, os que mostram potencial para essa reação. Além de ativos, esses catalisadores devem ser seletivos à produção de N₂, estáveis em altas temperaturas e sobre tudo estáveis na presença dos interferentes O₂, H₂O e SO₂. Neste trabalho foram preparados catalisadores de Fe₂O₃, CuO ou Fe₂O₃-CuO suportados em γ -Al₂O₃, ZrO₂ ou ZrO₂/ γ -Al₂O₃. Os suportes foram preparados via sol-gel, utilizando alcóxidos metálicos como precursores e, a introdução das fases ativas, efetuada via impregnação utilizando nitratos de Fe(III) ou Cu(II). Os suportes e catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), fisissorsão de nitrogênio, redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂) e a sua atividade avaliada através da redução de NO a N₂ com CO, entre 100 e 600°C, na ausência ou presença de interferentes. A síntese sol-gel resultou em suportes γ -Al₂O₃ e ZrO₂/ γ -Al₂O₃ de alta área superficial, permitindo uma adequada distribuição de CuO e Fe₂O₃, os que não apresentaram picos de DRX. Os catalisadores foram bastante ativos na redução de NO a N₂, com os bimetálicos sendo ligeiramente mais seletivos à formação de N₂. Na presença de SO₂ os catalisadores Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ e Fe₂O₃/ZrO₂/ γ -Al₂O₃ foram mais estáveis. A presença de O₂ provocou significativa queda na conversão de NO, favorecendo a oxidação direta do CO. Na presença de H₂O ou de todos os interferentes simultaneamente, a queda da conversão de NO a N₂ sobre todos os catalisadores analisados foi total, com exceção ao catalisador de CuO/ZrO₂, que foi mais resistente na presença de vapor de água.

Palavras chaves: redução de NO, CO, sol-gel, γ -Al₂O₃, ZrO₂, Fe₂O₃, CuO.

ABSTRACT

NO, NO₂ and N₂O nitrogen oxides, named NO_x, strongly contribute to the air pollution and to minimize their emissions are used catalytic processes. The catalytic reduction of NO with CO has the advantage to simultaneously abate both pollutants. For that reaction are used noble metal based catalysts, but due to their scarcity and high cost, many research have been established to their substitution by transition metal oxides, which have high potential to catalyze that reaction. Those new catalysts beside to be active to the NO reduction with CO, they must be highly selective to N₂ formation, stable at high temperatures and especially resistant to the presence of the interfering compounds (O₂, SO₂ and H₂O). In this work were prepared Fe₂O₃, CuO or Fe₂O₃-CuO catalysts supported on γ -Al₂O₃, ZrO₂ or ZrO₂/ γ -Al₂O₃. The supports were prepared via synthesis sol-gel using metallics alkoxides as precursors and the active phases introduced by impregnation of Fe(III) or Cu(II) nitrates. The obtained solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption/desorption measurements, hydrogen temperature programmed reduction (H₂-TPR) and their activity evaluated by the reduction of NO with CO between 100 to 600°C in the presence or absence of SO₂, O₂ and H₂O. The synthesis via sol-gel resulted in γ -Al₂O₃ and ZrO₂/ γ -Al₂O₃ supports with high specific surface area that allowed adequately distribute the CuO and Fe₂O₃ oxides, which did not present X ray diffraction peaks. The catalysts were considerably active in the reduction of NO with CO, with the bimetallic ones being slightly more selective to N₂ formation. In the presence of SO₂, the Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ and Fe₂O₃/ZrO₂/ γ -Al₂O₃ catalysts showed more catalytic stability. The presence of O₂ led to a significantly NO conversion loss due to the direct CO oxidation by O₂. In the presence of H₂O or of all the interfering compounds, the NO conversion loss was more pronounced, except the CuO/ZrO₂, that was more resistant in the presence of H₂O.

Key words: NO reduction, CO, sol-gel, γ -Al₂O₃, ZrO₂, Fe₂O₃, CuO.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Fontes de poluentes atmosféricos.....	16
Figura 2.2 Fontes de poluição (indústria e veículos) em São Paulo NO ano de 2006.....	17
Figura 2.3 Comparação da energia de ativação de reação com e sem catalisador.	23
Figura 2.4 Estrutura cristalina de perovskitas.....	31
Figura 2.5 Fases polimórficas da alumina.....	34
Figura 2.6 Fases polimorfos de zircônia.....	36
Figura 2.7 Esquema do processo sol-gel com diferentes transformações de fases.	41
Figura 4.1 Unidade de teste catalítico.....	55
Figura 5.1 DRX dos catalisadores à base de óxidos de Fe e Cu suportados em Al.	58
Figura 5.2 DRX dos catalisadores à base de óxidos de Fe ou Cu suportados em Zr.	59
Figura 5.3 DRX dos catalisadores à base de óxidos de Fe, Cu ou Fe-Cu suportados em ZrAl.....	60
Figura 5.4 Isotermas de fisissorção de nitrogênio para suportes: a) Al e b) ZrAl. .	61
Figura 5.5 Isotermas de fisiossorção de nitrogênio para os catalisadores: a) Fe/Al; b) Fe/ZrAl; c) Cu/ZrAl; d)1Fe-3Cu/ZrAl e d) Fe/Zr.	63
Figura 5.6 RTP-H ₂ dos óxidos mássicos Fe, Cu ou Fe-Cu.	67
Figura 5.7 RTP-H ₂ dos catalisadores à base dos óxidos: a) Fe e Cu; b) Fe-Cu, suportados em Al.....	69
Figura 5.8 RTP-H ₂ dos catalisadores de Fe, Cu ou Fe-Cu suportados em Zr.....	71
Figura 5.9 RTP-H ₂ dos catalisadores: a) Fe ou Cu; b) Fe-Cu suportados em ZrAl.	72
Figura 5.10 Conversão de NO e CO sobre os suportes: a) Al, b) Zr ou c) ZrAl.....	74
Figura 5.11 Conversão de NO e CO sobre os óxidos: a) FE; b) Cu suportados em	

Al.	76
Figura 5.12 conversão de NO e CO sobre: a) 1Fe-3Cu/Al; b) 3Fe-1Cu/Al e 2Fe-2Cu/Al.....	78
Figura 5.13 Conversão de NO e CO para óxidos de Fe, Cu a) ou Fe-Cu b) suportados em Zr.....	80
Figura 5.14 Conversão de NO e CO sobre óxidos de Fe ou Cu suportado em ZrAl.	81
Figura 5.15 Conversão de NO e CO sobre: a) 1Fe-3Cu/ZrAl; b) 3Fe-1Cu/ZrAl e 2Fe-2Cu/ZrAl.	82
Figura 5.16 Conversão de NO a N ₂ e CO a CO ₂ na presença de O ₂ , SO ₂ ou H ₂ O para os catalisadores: a) Fe/Al; b) 2Fe-2Cu/Al.	84
Figura 5.17 Conversão de NO a N ₂ e CO a CO ₂ na presença de O ₂ , SO ₂ ou H ₂ O para os catalisadores: a) Fe/ZrAl; b) 3Fe-1Cu/Al.....	86
Figura 5.18 Conversão de NO a N ₂ e CO a CO ₂ na presença de O ₂ , SO ₂ ou H ₂ O para os catalisadores: a) Fe/Zr; b) Cu/Zr.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Os reagentes utilizados na reação.	44
Tabela 4.2 Quantidade de catalisador utilizado.....	49
Tabela 4.3: Nomenclatura dos catalisadores.	51
Tabela 5.2 Propriedades texturais dos suportes e atalisadores obtidos por meio de medidas de fisissorção de N ₂	66

LISTA DE FLUXOGRAMA

Fluxograma 4.1: Sequência de preparação de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	46
Fluxograma 4.2: Sequências de preparação de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	47
Fluxograma 4.3: Sequência de preparação de ZrO_2	48
Fluxograma 4.4: Sequência de impregnação dos catalisadores	50

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO BIBIOGRÁFICA	15
2.1 Poluição atmosférica.....	15
2.1.1 <i>Efeitos decorrentes da poluição atmosférica</i>	17
2.2 Formação antrópica de óxidos de nitrogênio (NO _x)	18
2.2.1 <i>O óxido nítrico (NO)</i>	20
2.2.2 <i>O dióxido de nitrogênio (NO₂)</i>	20
2.2.3 <i>O óxido nitroso (N₂O)</i>	21
2.3 Monóxido de carbono (CO).....	21
2.4 Abatimento de óxidos de nitrogênio	22
2.4.1 <i>Decomposição direta de NO</i>	23
2.4.2 <i>Redução catalítica seletiva de NO com amônia (NH₃)</i>	24
2.4.3 <i>Redução catalítica seletiva de NO com hidrocarbonetos (HC)</i>	26
2.4.4 <i>Redução catalítica não seletiva de NO com hidrogênio (H₂)</i>	26
2.4.5 <i>Redução catalítica não seletiva de NO com CO</i>	27
2.4.5.1 <i>Mecanismo de redução de NO com CO</i>	28
2.4.5.2 <i>Catalisadores à base de metais nobres</i>	29
2.4.5.3 <i>Óxidos mistos mássico</i>	30
2.4.5.2 <i>Catalisadores à base de óxidos de metais de transição</i>	31
2.5 Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	33
2.6 O dióxido de zircônio (ZrO ₂).....	35
2.7 Óxidos mistos de alumina-zirconia (ZrO ₂ -Al ₂ O ₃)	38
2.8 Preparação de suportes e catalisador via sol-gel.....	40

2.9 Reação na presença de interferente e desativação	41
3. OBJETIVO GERAL	43
3.1 Objetivos específicos	43
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	44
4.1 Materiais	44
4.2 Testes catalíticos	45
4.3 Preparação de catalisadores de Fe ₂ O ₃ , CuO, e Fe ₂ O ₃ -CuO e suportados em γ -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ e ZrO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	45
4.3.1 Preparação do suporte γ -Al ₂ O ₃	45
4.3.2 Preparação do suporte ZrO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	47
Fonte: Acervo pessoal	47
4.3.3 Preparação do suporte ZrO ₂	48
4.3.4 Impregnação de catalisador.....	49
4.4 Técnicas de Caracterização.....	52
4.4.1 Difração de raios X (DRX)	52
4.4.2 Medidas de fisissorção de N ₂	52
4.4.3 Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H ₂).....	53
4.5 Avaliação Catalítica.....	54
4.5.1 Atividade dos catalisadores baseadas nas conversões de NO e CO	55
5. Resultados e discussão	57
5.1 Difração de raios X (DRX)	57
5.2 Medidas de fisissorção de N ₂	61
5.3 Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H ₂).....	66
5.4 Atividade dos catalisadores na redução de NO a N ₂ com CO	73
5.5 Redução de NO com CO na presença de O ₂ , H ₂ O e SO ₂	83

6. CONCLUSÕES.....	90
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

1. INTRODUÇÃO

A poluição do ar tornou-se um problema ambiental dos mais relevantes que se enfrentam na atualidade. O crescimento industrial, o aumento do número de veículos nos grandes centros urbanos, a queima de combustíveis fósseis para geração de energia, o desmatamento para conceder áreas para a agricultura e outros fins têm sido as principais causas do aumento da poluição. Dentre os poluentes lançados para a atmosfera, estão os óxidos de nitrogênio (NO_x). O óxido nítrico (NO), o dióxido de nitrogênio (NO_2) e o óxido nitroso (N_2O), são os NO_x emitidos em maior quantidade (CUNHA, 2009; SKALSKA; MILLER; LADAKOWICZ, 2010). Essas substâncias contribuem para a ocorrência do fenômeno de *smog* fotoquímico, para a formação da chuva ácida, para a destruição de camada de ozônio e também para o agravamento do aquecimento global. Diante desse cenário, órgãos regulamentadores têm imposto sérias restrições à emissão dos NO_x . Para atender esses requisitos, diversas tecnologias têm sido aplicadas para diminuir a emissão desses gases. A tecnologia envolvendo o uso de catalisadores vem sendo empregada para minimizar a emissão de NO gerado em processos de combustão, por meio de sua redução a N_2 (BOWMAN, 1992; GOMEZ; PITCHON; KIENNEMANN, 2005; ARAÚJO, 2006). A redução catalítica de NO pode acontecer na presença ou ausência de agente redutor como, amônia (NH_3), hidrocarbonetos (HC), hidrogênio (H_2) ou monóxido de carbono (CO) (BOWMAN, 1992; GOMEZ; PITCHON; KIENNEMANN, 2005). O uso de CO como agente redutor tem certa vantagem porque elimina simultaneamente os dois poluentes (HAMADA; HANEDA, 2011). Vários catalisadores têm sido testados nessa reação, sendo que catalisadores à base de metais nobres suportados destacam-se por ter alta atividade para redução de NO com CO ; porém o seu elevado custo, aliado a sua escassez tem limitado o seu uso em grande escala. Como alternativa, vem sendo estudado óxidos de metais de transição mássicos ou suportados para a referida reação (BRAVO, 2006; SOUNAK; HEGDE; MADRAS, 2009).

Estudos mostram que catalisadores à base de CuO e Fe_2O_3 apresentam boa atividade para a redução de NO com CO , porém quando estes atuam na presença dos

interferentes H_2O , SO_2 e O_2 o seu desempenho pode ser reduzido (SILVA, 2008). Nesse contexto tem-se estudado vários suportes para melhorar a dispersão, resistência na presença dos interferentes e resistência térmica destes catalisadores. Como suportes vem sendo utilizados óxidos simples (SiO_2 , MnO , ZrO_2 , Al_2O_3 , zeólitas, TiO_2 , CeO_2) ou misturas desses óxidos ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$). Nesse contexto, o presente trabalho teve como finalidade preparar catalisadores à base de óxido de cobre (CuO), óxido de ferro (Fe_2O_3) ou mistura deles ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}$), suportados em gama-alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), zircônia (ZrO_2) ou mistura desses óxidos ($\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Os suportes foram preparados via sol-gel e os precursores das fases ativas introduzidos sobre o suporte via impregnação. Os suportes e os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), medidas de fisissorção de nitrogênio, redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP- H_2). O desempenho dos catalisadores foi avaliado na redução do NO a N_2 com CO na ausência ou presença dos interferentes H_2O , SO_2 e O_2 .

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poluição atmosférica

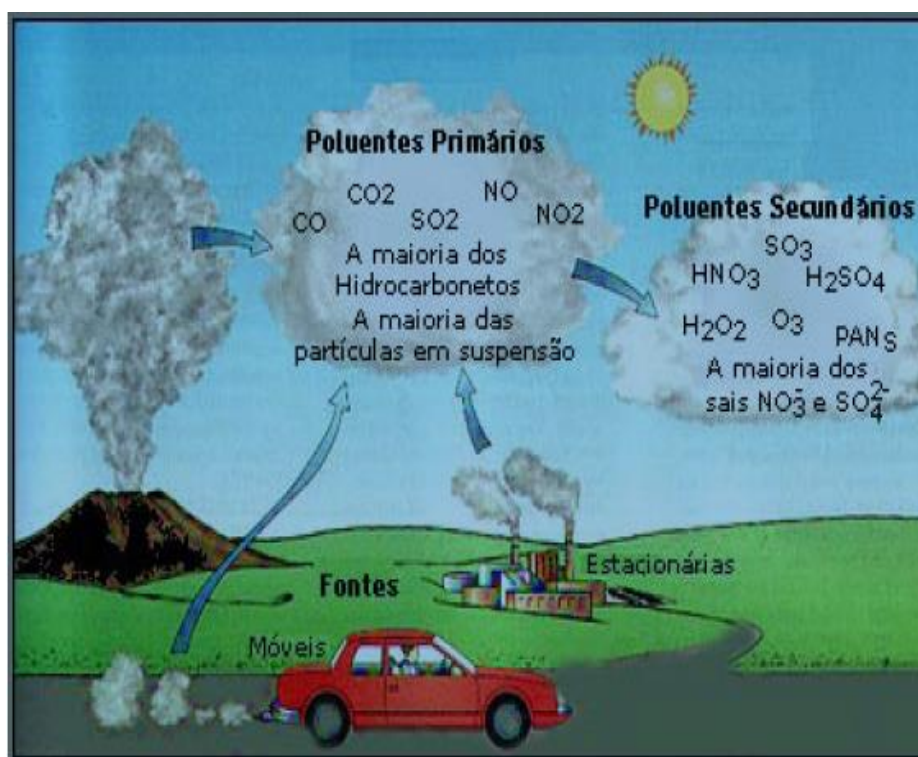
A poluição atmosférica está relacionada a diversas substâncias, que pela sua concentração tornam o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, originando danos em materiais, animais e plantas, lesando a segurança e o gozo das propriedades e atividades normais da comunidade (MIRANDA, 2008). Essas substâncias são originárias da natureza, através de processos microbiológicos nos solos e oceanos, relâmpagos ou vulcânicos e, também, pela ação humana (ARAUJO, 2006).

As principais fontes de poluição são geralmente causadas pela ação do homem, que ao utilizar recursos para satisfazer as necessidades da sociedade, emite grande quantidade de poluentes para a atmosfera. Essas necessidades são supridas através de atividades que ocorrem na agricultura, indústrias, usinas de geração de energia, uso de carvão, refinarias de petróleo (fontes estacionárias de poluentes) e veículos motorizados (fontes móveis de poluentes) (CUNHA, 2009).

As fontes de poluição geram diversas substâncias tóxicas dentre elas, óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), material particulado (fuligem), hidrocarbonetos (HC) e compostos orgânicos voláteis (COVs) (MIRANDA, 2008; CUNHA, 2009).

Os poluentes atmosféricos são classificados em primários (aqueles emitidos diretamente das fontes poluidoras) e secundários (produzidos na atmosfera pela interação de dois ou mais poluentes primários por meio de reações químicas) conforme apresentado na Figura 2.1 (CÓNSUL, 2007; MIRANDA, 2008; SILVA, 2013).

Figura 2.1 Fontes de poluentes atmosféricos.



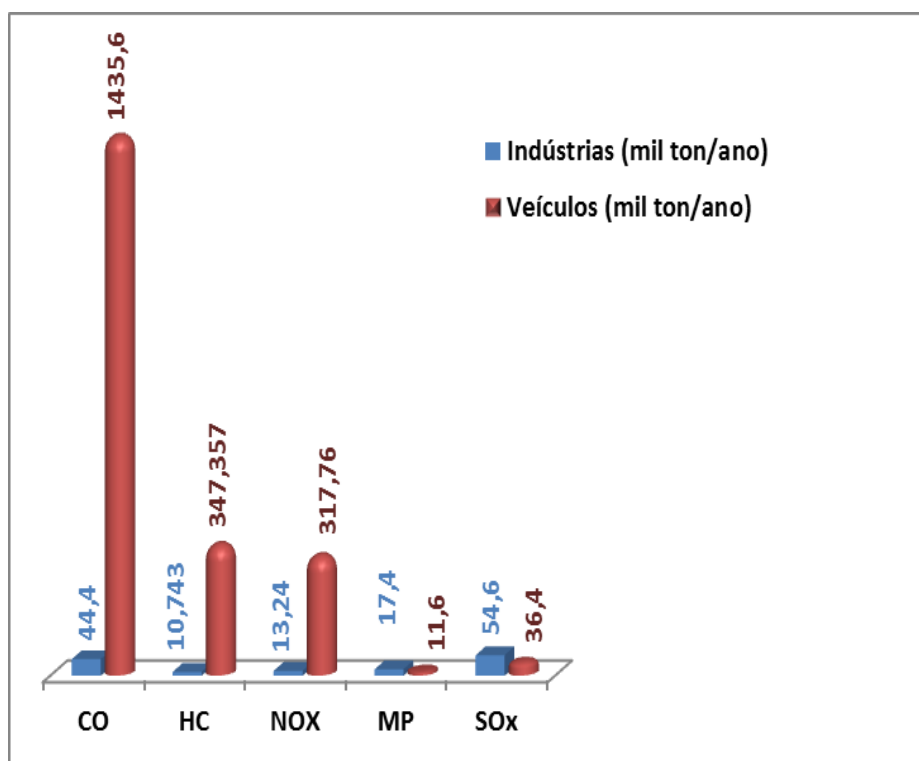
Fonte: Signoretti (2008).

Os países desenvolvidos são os maiores responsáveis pela emissão de poluentes, pois possuem grande número de indústrias. Estima-se que 21 milhões ton/ano de NO_x são emitidos nos Estados Unidos, sendo que a maior parte (95%) provém de fontes de energia e veículos motorizados (GÓMEZ; PITCHON; KIENNEMANN 2005; GOLDSTEIN; MITCHELL, 2011)

Somente na região metropolitana de São Paulo, concentram-se aproximadamente 2000 indústrias de alto potencial poluidor e uma frota composta de aproximadamente 7,3 milhões de veículos, segundo estimativa feita em 2006 (SIGNORETTI, 2008). A Figura 2.2 apresenta números de emissão dos poluentes monitorados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) a partir de fontes móveis e estacionárias na região metropolitana de São Paulo. Observa-se na

Figura que os veículos são responsáveis pela maior quantidade de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e óxido de nitrogênio (NO_x), enquanto que materiais particulados (MP) e óxidos de enxofre (SO_x) foram emitidos em maior quantidade pela indústria.

Figura 2.2 Fontes de poluição (indústria e veículos) em São Paulo no ano de 2006.



Fonte: Adaptado de Signoretti (2008)

2.1.1 Efeitos decorrentes da poluição atmosférica

A emissão dos gases poluentes no ar tem originado graves problemas ecológicos. As consequências da poluição atmosférica são inúmeras, envolvendo aspectos toxicológicos, sociais e econômicos (MIRANDA, 2008). O impacto provocado

pela poluição se desdobra em vários níveis, podendo ser local, regional ou global (atravessa a fronteira do país) (REIS, 2013).

Em algumas cidades a qualidade do ar tem se tornado sinônimo de ameaça constante para saúde e bem estar das pessoas, assim como para animais e plantas (SIGNORETTI, 2008). Além disso, o efeito da poluição tem gerado consequências direta ou indireta nas doenças relacionadas à respiração, alteração na fotossíntese nas plantas, corrosão e descoloração dos materiais, alteração na vida dos seres vivos, chuva ácida, destruição da camada de ozônio, efeito estufa e aumento de nível do mar provocado pelo degelo (MIRANDA, 2008; SIGNORETTI, 2008).

Diante desse cenário foram criadas normas ambientais que regulam emissões dos gases poluentes para resguardar a saúde pública e o meio ambiente. São exemplos, as normas e acordos resultantes das conferências realizadas na Basileia, Roterdão, Estocolmo, ECO 92, protocolos de Kyoto e Montreal (MEDEIROS; STEINER, 2010). No Brasil as normas são regulamentadas pelo CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente).

2.2 Formação antrópica de óxidos de nitrogênio (NO_x)

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) são resultantes de combustão de combustíveis fósseis ou biomassa que contém nitrogênio na sua composição. De todo o NO_x emitido para a atmosfera, 40% derivam de combustíveis fósseis como gasolina e óleo diesel e 48% provém de usinas termoelétricas, de gás natural ou de carvão. O restante é originário de fontes naturais (SOUZA, 2012). O NO corresponde a 95% de todo NO_x gerado, sendo os outros 5% correspondentes a NO_2 e N_2O (SIGNORETTI, 2008; SOUNAK; HEGDE; MADRAS, 2009).

Durante o processo de combustão há formação de três categorias de NO_x conforme as condições reacionais: NO_x térmico, combustível ou instantâneo

(GALLEGO; MARTINS; GALLO, 2000).

O NO térmico é formado pela reação entre nitrogênio e oxigênio do ar durante o processo de combustão em temperaturas superiores a 1500 °C. As principais reações de formação de NO térmico foram propostas por Zeldovich (equação 2.1 e 2.2) (GALLEGO; MARTINS; GALLO, 2000).



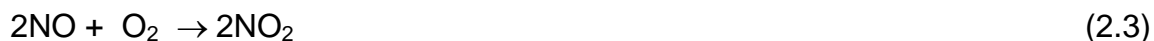
O NO combustível é formado a partir da reação entre oxigênio e o nitrogênio contido nos combustíveis durante o processo de combustão. O processo de formação de NO combustível é influenciado pela quantidade de nitrogênio presente nos combustíveis e da relação ar/combustível. Os combustíveis que contêm alto teor de nitrogênio tendem a formar maior quantidade de NO. Alta concentração de NO combustível também é obtida a baixa temperatura (750-950°C) (GALLEGO; MARTINS; GALLO, 2000).

O NO instantâneo é formado pela reação de combustão entre nitrogênio atmosférico e radical de compostos orgânicos (CH). O termo *NO instantâneo* foi proposto por Fenimore (GALLEGO; MARTINS; GALLO, 2000), devido à sua rápida velocidade de formação frente a chama. Nessa reação, inicialmente há formação de HCN, que é posteriormente oxidado para formar o NO. Estima-se que cerca de 90% de HCN participe na formação de NO instantâneo (GALLEGO; MARTINS; GALLO, 2000).

2.2.1 O óxido nítrico (NO)

O NO é um gás praticamente inofensivo. Como foi comentado anteriormente, a maior parte de NO_x gerado é composto por NO.

Na atmosfera o NO pode oxidar-se facilmente formando poluentes secundários de nitrogênio através de reação com oxigênio ou com ozônio, contribuindo para a formação do *smog* fotoquímico (equações 2.3 e 2.4) (CÓNSUL, 2007). O produto resultante dessa reação (poluente secundário) também pode reagir com radicais livres (hidroxilas) para formar ácido nítrico e, conseqüentemente, contribuindo para a formação de chuva ácida (equação 2.5) (GARCIA, 2003).



2.2.2 O dióxido de nitrogênio (NO₂)

O dióxido de nitrogênio é um gás extremamente tóxico. Quando inalado atinge os alvéolos pulmonares, no qual se transforma em ácido nitroso (HNO₂) e ácido nítrico (HNO₃) que irrita o tecido pulmonar ao se dissociar, originando tosse e dificuldade de respirar. A exposição numa concentração entre 100-500 ppm pode ocasionar a morte devido à contração brônquica, edema pulmonar e insuficiência respiratória (CÓNSUL, 2007). Como descrito pela equação (2.5), a presença desse gás na atmosfera contribui para formação de chuva ácida.

Na troposfera (camada mais baixa da atmosfera) a presença de ozônio em concentrações elevadas é prejudicial, devido sua irritabilidade e toxicidade. Este gás

pode resultar da fotólise de NO_2 , conforme descrito nas equações 2.6 e 2.7, onde E representa a energia do fóton (GARCIA, 2003).



2.2.3 O óxido nitroso (N_2O)

A emissão anual de N_2O é de cerca de 4,7 milhões ton/ano (GÓMEZ, PITCHON, KIENNEMANN, 2005). Esse NO_x é menos reativo que os demais óxidos de nitrogênio, e conseqüentemente mais estável (CONSUL, 2007). Devido à sua baixa reatividade, seu processo de decomposição é muito lento, razão pela qual tem um longo período de duração na atmosfera, que segundo a estimativa é de 120 anos. É um gás que contribui significativamente para o aquecimento global (ARAUJO, 2006). Apesar desses efeitos, em concentrações adequadas é utilizado nos hospitais como anestésico (CONSUL, 2007).

2.3 Monóxido de carbono (CO)

O monóxido de carbono (CO) é um gás resultante da queima incompleta nos processos de combustão. Nas grandes cidades os automóveis são responsáveis por cerca de 95% da emissão de todo o CO gerado. Em motores com sistema de combustão bem ajustado a formação de CO é baixa, com a maioria sendo oxidada a dióxido de carbono (CO_2), enquanto que, sistemas que operam em baixas temperaturas ou que estejam mal ajustados, há formação de grande quantidade de CO. Nos

ambientes fechados a origem de CO é comumente associada à fumaça de cigarro e lareiras (SILVA, 2008).

O maior problema relacionado ao monóxido de carbono é a sua periculosidade. Este gás incolor e inodoro, quando respirado se combina com a hemoglobina ocupando os sítios do oxigênio (afinidade da hemoglobina com CO é 250 vezes maior do que com O₂) presente no sangue para formar carboxiemoglobina fazendo com que ocorra a diminuição da capacidade de transporte de oxigênio a diferentes partes do corpo. Uma concentração acima de 4000 ppm pode ocasionar a morte (EVANS, 1999).

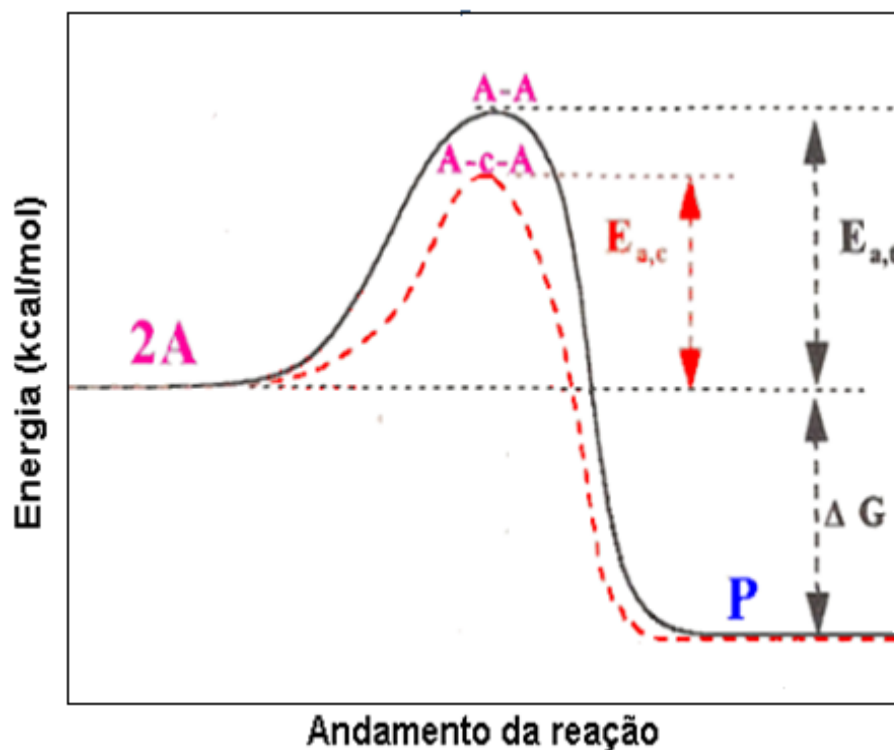
Apesar de toxicidade causada pelo monóxido de carbono, o mesmo tem sido frequentemente utilizado nas indústrias como agente redutor para remover oxigênio de alguns compostos para formar CO₂, como na produção de Ferro e Níquel metálico, redução de NO, também usado para sínteses de várias substâncias orgânicas como, metanol, ácido acético, ácido fórmico e plásticos (EVANS, 1999).

2.4 Abatimento de óxidos de nitrogênio

Regulamentações ambientais cada vez mais rigorosas vêm sendo implementadas em diversos países têm impulsionado o desenvolvimento de técnicas para diminuir as emissões de NO_x nos gases efluentes industriais e veículos automotivos (BOWMAN, 1992; ARAÚJO, 2006). A catálise heterogênea é uma opção atrativa para abatimento de NO_x, por ser eficiente e mais econômica.

O NO_x originário de fontes poluidoras não se decompõe espontaneamente devido a essa reação possuir uma alta energia de ativação (~ 335 kJ/ mol). Neste contexto, usa-se catálise heterogênea para diminuir sua energia de ativação, facilitando a sua decomposição em produto inofensivo para o meio ambiente (Figura 2.2) (CÓNSUL, 2007; SOUNAK; HEGDE; MADRAS, 2009). Os catalisadores utilizados nesse processo são geralmente nanopartículas de espécies metálicas (metais nobres, óxidos metais de transição e peroviskitas) depositadas em suportes porosos de óxidos com grande superfície de contato (PAIVA, 2010).

Figura 2.3 Comparação da energia de ativação de reação com e sem catalisador.



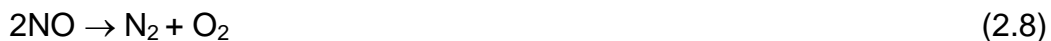
Fonte: Cardoso (2012)

O método mais utilizado para a redução de NO_x é a redução catalítica seletiva que usa amônia (NH₃) e hidrocarbonetos (HC) como agente redutor de NO para formar majoritariamente N₂, H₂O ou CO₂. Além desses métodos é utilizada também redução catalítica não seletiva, utilizando agentes redutores como H₂ e CO para reagir com o NO (PARVULESCU; GRANDE; DEMON, 1998; GÓMEZ; PITCHON; KIENNEMANN 2005). A redução catalítica não seletiva de NO a N₂ pode ocorrer com formação de produtos indesejados, tais como N₂O ou NH₃.

2.4.1 Decomposição direta de NO

Nesse processo de redução, o NO se decompõe diretamente na presença de

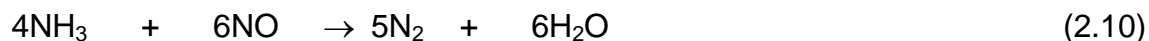
catalisador formando N_2 e O_2 (equação 2.8), porém, sem a intervenção de um agente redutor. Todavia neste tipo de decomposição pode ocorrer também a formação de N_2O (equação 2.9) e o envenenamento do sítio catalítico resultante do oxigênio libertado pela molécula NO (SOUNAK; HEGDE; MADRAS, 2009). Diante disso necessita-se de altas temperaturas de operação (para converter o N_2O a N_2) ou um agente redutor para remover o oxigênio na superfície e recuperar a atividade do catalisador (SILVEIRA, 2006).

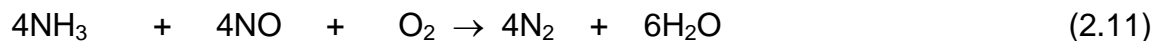


Os catalisadores normalmente utilizados nessa reação são metais nobres (Pt ou Rh suportados em óxidos de titânia ou céria), cobre compensando cargas em zeólitas e óxido de cobalto mássico (SOUNAK; HEGDE; MADRAS, 2009).

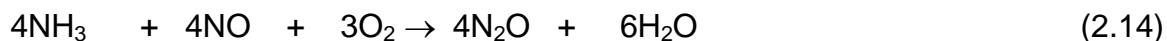
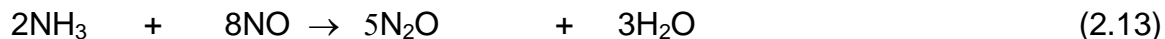
2.4.2 Redução catalítica seletiva de NO com amônia (NH_3)

Considera-se a redução catalítica de NO com NH_3 na presença ou ausência de oxigênio como sendo uma reação seletiva, porque o produto majoritariamente formado é N_2 e H_2O (equações 2.10 e 2.11). Porém fatores como natureza do catalisador, excesso de oxigênio ou temperatura de reação, podem contribuir para formação de produtos indesejáveis (equações 2.13 e 2.14) (GALLEGO; MARTINS; GAALLO, 2000; GOMES; PITCHON; KIENNEMANN, 2005).





Reações secundárias indesejáveis que podem ocorrer.



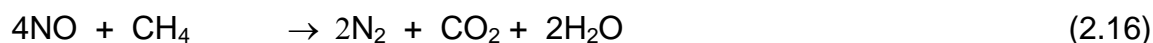
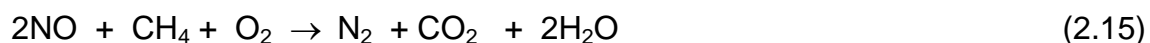
Na ausência de catalisador a oxidação de NH_3 é muito lenta e ocorre acima de 927°C . Na presença do catalisador a temperatura de reação situa-se na faixa de 160 e 450°C para os sistemas mais ativos. Nesse processo, a razão entre o NH_3/NO_x deve ser próximo ao estequiométrico. Um excesso de oxigênio pode diminuir a seletividade do catalisador e favorecer a formação de N_2O (NETO, 2009).

Apesar da amônia ser um excelente redutor para o NO , existem vários inconvenientes relacionados ao seu uso, tais como alto custo e o controle durante o processamento, para evitar a sua emissão junto com os gases de combustão, pois a emissão de amônia causa outros danos ambientais (GALLEGO; MARTINS; GAALLO, 2000). Geralmente o seu uso é mais comum nas fontes de poluentes fixas, como plantas de geração de energia (GÓMEZ; PITCHON; KIENNEMANN 2005).

Os principais catalisadores comerciais utilizados para redução de NO com NH_3 tem sido a base de óxido de tungstênio (WO_3) ou trióxido de molibdênio (MoO_3) em conjunto com pentóxido de vanádio (V_2O_5) suportados em dióxido de titânio (TiO_2) (CÓNSUL et al., 2004).

2.4.3 Redução catalítica seletiva de NO com hidrocarbonetos (HC)

O sistema catalítico usando HC como agente redutor do NO é uma alternativa promissora, uma vez que permite a utilização de HC presente nos gases de exaustões. Conforme apresentado nas equações 2.15 e 2.16 a reação com metano, produz nitrogênio, dióxido de carbono e água (TANABE, 2006). Nesse processo, além de metano, usam-se geralmente propano e etano (SOUNAK; HEGDE; MADRAS, 2009). Apesar do metano (CH₄) ser menos reativo, apresenta certas vantagens, por ser mais abundante e barato (FERREIRA et al., 2007).



Como catalisador tem sido reportado óxidos à base de metais de transição (Fe³⁺, Cu²⁺ e Co³⁺) trocados em zeólitas (FAU, HZSM-5, HUSY, FER, MFI) (TANABE, 2006; FERREIRA et al., 2007)

2.4.4 Redução catalítica não seletiva de NO com hidrogênio (H₂)

A redução catalítica de NO com H₂ é considerada não seletiva, devido à formação de outros compostos nitrogenados, como NH₃, N₂O juntamente com o N₂ (equações 2.17, 2.18 e 2.19) (SOUNAK; HEGDE; MADRAS, 2009). Todavia essa reação apresenta certa relevância porque H₂ pode estar presente nos gases de exaustão. Nos motores de combustão interna existem três fontes de H₂: o hidrogênio molecular, o H₂ originário da reação de deslocamento gás água e por último o H₂ reativo presente nos hidrocarbonetos (CASTELBLANCO, 2013). Os catalisadores utilizados

nesse processo são à base de metais nobres e óxidos de metais de transição (Fe_2O_3 , CuO , Co_3O_4 , NiO) suportados.



2.4.5 Redução catalítica não seletiva de NO com CO

A redução catalítica de NO com CO é uma das reações que tem despertado o interesse em catálise. O CO é um dos redutores mais práticos para a remoção de NO, que se encontra presente na exaustão de veículos automotores e indústrias. Esse processo apresenta certa vantagem, uma vez que elimina ambos poluentes simultaneamente. O processo decorrente dessa reação pode resultar em formação de N_2 , N_2O e CO_2 conforme se representa nas equações 2.20 e 2.21 (HANEDA; HAMADA, 2011). A formação de N_2O como intermediário nessa reação coloca a mesma na categoria de redução catalítica não seletiva.



Na literatura é reportado o emprego diversos tipos de catalisadores para redução de NO com CO, tais como óxidos mistos tipo perovskita, metais nobres e óxidos de metais de transição (SOUZA, 2012). Entretanto a baixa estabilidade dos catalisadores na presença O_2 , H_2O e SO_2 que estão presentes nos gases efluentes ainda são empecilhos a ser superados. Nesse sentido o suporte desempenha uma função

importante nos catalisadores (BERGAMACHI, 2005). Os suportes utilizados normalmente funcionam de modo a auxiliar ou suprir as qualidades que a fase ativa carece, como por exemplo, a baixa estabilidade térmica, ou a propensão à desativação, devido as condições de reação (DAMYANOVA, et. al. 2002; CÓN SUL, 2007). Estes suportes são geralmente óxidos com grande área superficial específica de modo distribuir melhor a fase ativa, com boa estabilidade térmica, hidrotérmica e resistência mecânica (BERGAMACHI, 2005).

Dentre os suportes mais estudados destacam-se SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 . Contudo, nem todos os suportes apresentam propriedades adequadas, sendo que alguns destes suportes apresentam baixa área superficial específica, baixa estabilidade térmica e preços elevados, tornando-os inviáveis em aplicações industriais (DAMYANOVA, et al. 2002). Diante desses entraves, óxidos mistos, como $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ são utilizados para obter suportes com melhores propriedades daquelas dos óxidos individuais (BASTON, 2007).

2.4.5.1 Mecanismo de redução de NO com CO

A adsorção de NO sobre a superfície metálica pode ocorrer de forma dissociativa ou molecular, dependendo do metal. Fatores como temperatura de reação, cobertura dos sítios catalíticos, plano cristalino preferencial, defeitos nas superfícies e mobilidade do oxigênio, influenciam a forma de adsorção do NO (SOUNAK; HEGDE; MADRAS, 2009).

Durante a reação de redução de NO com CO, o catalisador tende a ser oxidado pelo NO e reduzido pelo CO, através de transferência e remoção de oxigênio no catalisador (GARCIA, 2003; BRAVO, 2006). Como consequência o comportamento de catalisador pode ser resumido em:

- a) Estado inicial do catalisador antes da reação

- b) Afinidade do catalisador com o NO e o CO
- c) Propriedade redox do catalisador (tendência de ser reduzido pelo CO e oxidado pelo NO).

Para que essa reação ocorra são necessários dois sítios ativos livres na superfície do catalisador, uma para a adsorção do CO e outro para a adsorção do NO. O NO ao se dissociar, leva à formação de $N_{\text{adsorvido}}$ e $O_{\text{adsorvido}}$. O N_{ads} pode reagir com NO_{ads} a baixa temperaturas e formar N_2O_{ads} ou ainda dois átomos de N_{ads} podem reagir e produzir N_2 (equações 2.22 a 2.25). O CO_{ads} regenera os sítios ativos pela remoção (SILVEIRA, 2006) de O_{ads} que foi liberado pelo NO, para formar CO_2 , (equações 2.26 e 2.27) (XIAOYUAN et al., 2004; BRAVO, 2006; TANABE, 2007).



2.4.5.2 Catalisadores à base de metais nobres

Os catalisadores à base de metais nobres como platina, paládio, ródio e irídio foram os primeiros a serem estudados na redução de NO. Estes apresentam alta atividade catalítica comparado aos demais catalisadores contendo óxidos à base de metais de transição. O desempenho dos catalisadores nobres foi explicado por ter uma maior facilidade de adsorver moléculas na sua superfície, maior atividade à baixa temperatura e resistência à presença de interferentes.

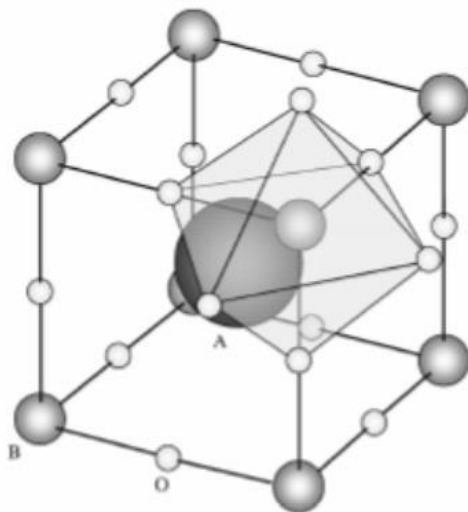
Não obstante as vantagens mencionadas, a produção comercial destes catalisadores torna-se limitado devido a sua pouca disponibilidade aliado ao seu alto custo (BERGAMACHI, 2005; CHEN et al., 2008; HAIQIN, 2010). No entanto quando estes são suportados em outros óxidos metálicos, apresentam um menor custo (RANGEL; CARVALHO, 2003).

Nos automóveis são usados nos chamados catalisadores de três vias (do inglês TWC (*Three way catalysts*)), denominação dada devido à eliminação dos três poluentes (NO_x, HC e CO). O TWC é constituído basicamente por três metais nobres (Pt, Pd, Rh), outros óxidos metálicos (alumina, céria e zircônia) e aditivos com a finalidade de melhorar a performance desses metais. Pt e Pd têm por finalidade converter o monóxido de carbono, hidrocarbonetos ou NO_x, enquanto que Ródio é mais eficiente na conversão de NO_x (BRAVO, 2006).

2.4.5.3 Óxidos mistos mássico

Óxidos mistos como as perovskitas tem sido também utilizados para a redução de NO com CO. Este sólido apresenta estrutura cristalina de forma geral ABO₃ (Figura 2.3), onde o sítio A representa íons de terra raras, metais alcalinos, alcalinos terrosos ou íons volumosos dodecaordenados (número de coordenação 12) e o sítio B representa íons de metais de transição de grupos 3d, 4d e 5d (SOUZA, 2012). Esse catalisador apresenta baixo custo, e alta estabilidade térmica (TANABE, 2006).

Figura 2.4 Estrutura cristalina de perovskitas.



Fonte: Silva, (2008).

2.4.5.2 Catalisadores à base de óxidos de metais de transição

Vários estudos têm sido realizados no sentido de investigar catalisadores com propriedades catalíticas adequadas e baixo custo, em substituição aos catalisadores à base de metais nobres. Os óxidos de metais de transição são potenciais candidatos para a redução de NO com CO (BERGAMACHI, 2005).

Os orbitais d e f semipreenchidos presentes na estrutura eletrônica dos metais de transição, fazem deles ótimos catalisadores (www.fuguitang.com). O cobre e o ferro que fazem parte deste grupo de metais são bons catalisadores. A hematita (Fe₂O₃) e óxido cúprico (CuO) são as formas oxidadas desses dois metais comumente observados nos catalisadores após a preparação, quer seja na forma pura ou composta.

De acordo com experimentos realizados com óxidos metálicos de transição para redução de NO com CO, os sistemas contendo ferro ou cobre apresentaram atividades superiores em relação aos outros óxidos, conforme segue: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CuCr}_2\text{O}_4 > \text{CuO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{NiO} > \text{Pt} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Al}_2\text{O}_3 - (5\text{SiO}_2) > \text{MnO}$ (PÂRVULESCU; GRANDE; DELMON, 1998). Entretanto as desvantagens desses materiais estão relacionadas à baixa estabilidade na presença dos interferentes. Dessa forma o desafio é reforçar suas propriedades estruturais e catalíticas de modo a torná-los mais resistentes e eficientes (AMIN et. al., 2011).

Silva (2008), estudou catalisadores de Cu, Co ou Fe, trocados ou suportados em zeólitas para a redução de NO com CO na presença dos interferentes O_2 , SO_2 e H_2O . Dentre eles, em condições ideais o óxido de Fe suportado em HUSY ou ZSM-5 foram os mais ativos e seletivos, porém na presença de O_2 e H_2O a redução do NO foi fortemente inibida, favorecendo a formação de CO_2 . Contudo na presença de SO_2 apresentaram somente uma leve alteração nas conversões de NO e CO.

Castelblanco (2013), estudou os óxidos de CuO, Fe_2O_3 ou $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ suportados via sol-gel *in situ* em TiO_2 , ZrO_2 e $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ para a redução de NO a N_2 com CO, além do efeito da presença de vapor de água na atividade e seletividade desses óxidos. Todos os catalisadores foram ativos para a redução de NO a N_2 , porém os catalisadores de CuO foram os mais ativos e seletivos do que os catalisadores de Fe_2O_3 e $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ em temperaturas inferiores a 500°C . Na presença de vapor de água os catalisadores de CuO apresentaram uma parcial desativação nos suportes de ZrO_2 , e $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ com exceção do suporte TiO_2 onde a desativação foi total para todos os catalisadores. O catalisador Fe_2O_3 independente do suporte apresentou queda na conversão de NO e favorecimento da conversão de CO. Segundo o autor a perda de atividade estaria relacionada com o bloqueio dos sítios catalíticos por hidroxilas originando posteriormente NH_3 e isocianato (RCNO).

Albuquerque (2006), preparou catalisadores contendo 5% (m/m) de Fe_2O_3 , CuO ou $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ suportados em ZrO_2 , CeO_2 ou $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ para redução de NO com CO em plantas de FCC (craqueamento catalítico). Os suportes foram preparados via

precipitação com posterior impregnação úmida dos precursores dos óxidos metálicos, sendo que os suportes foram calcinados a 500°C e os catalisadores a 450°C. Os resultados mostraram que todos os catalisadores foram ativos para redução de NO com CO independente de suporte. Porém os catalisadores com misturas de óxidos (CuO-Fe₂O₃) foram mais ativos. Segundo o autor, a interação entre cobre e ferro gera novas espécies de sítios ativos favorecendo a velocidade da reação.

Conte (2007), estudou catalisadores de cobre ou cobalto suportados em CeO₂, TiO₂ ou CeO₂-TiO₂ (diferentes concentrações) para redução de NO com CO. Os catalisadores foram obtidos via impregnação com posterior calcinação a 500°C. Os resultados revelaram que todos os catalisadores foram ativos para conversão de NO a N₂ e CO a CO₂, independente do suporte. Os catalisadores de cobre suportado em CeO₂ e (50%)CeO₂-TiO₂(50%) foram mais ativos e seletivos.

Soares (2012) preparou catalisadores com 5 e 10%(m/m) de Fe trocadas a 80°C ou impregnadas em zeólita ferrierita (FER). Os catalisadores contendo 10%Fe mostraram boa atividade para redução de NO a N₂ com CO independente de método de preparação. O maior teor de óxido proporcionou ao catalisador melhor atividade. Ambas as amostras, impregnada ou trocada a 80°C apresentaram teor dos óxidos próximos. Na presença dos interferentes, o catalisador impregnado com 10% m/m de Fe₂O₃ mostrou-se resistente ao O₂ e SO₂. A conversão de NO inicial que era de 90% na presença de O₂ caiu para 70% mas aumentando para 95% a conversão de CO. Na presença de SO₂ apresentou uma leve queda na conversão de NO e manteve a conversão de CO. A queda de conversão mais pronunciada foi na presença da água.

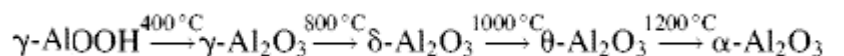
2.5 Óxido de alumínio (Al₂O₃)

O óxido de alumínio também conhecido como alumina é obtido através de desidratação (desidroxilação) do hidróxido de alumínio (gibbsita (Al(OH)₃, diásporo (AlO(OH)) ou boehmita (AlO(OH)) (BINI, 2009). Na natureza o alumínio é encontrado

na forma de bauxita (oxi-hidróxido de alumínio e outros óxidos) (SANTOS et al., 2008).

A alumina possui diversas fases cristalinas (PRIETO, 2007). De acordo com Rittidech; Tunkasiri (2012), a transformação da alumina segue caminho indicado na Figura 2.5.

Figura 2.5 Fases polimórficas da Alumina.



Fonte: Rittidech e Tunkasiri (2012)

Essas transformações de fase dependem do precursor e do tratamento térmico utilizado para sua estabilização, podendo passar por várias transições até atingir a fase mais estável (α -alumina) acima de 1200 °C (PRIETO, 2007). À medida que vai se aproximando da fase mais estável ela sofre diminuição crítica na sua área superficial (SOUZA, 2012). A escolha de uma dessas estruturas depende do processo em que a alumina será aplicada (CÓNSUL, 2007).

A alumina em particular gama-alumina é amplamente utilizada em diversos processos catalíticos, quer como suporte catalítico ou como parte de catalisador bifuncional para síntese da amônia, reforma de derivados de petróleo, hidroprocessamento, hidrocraqueamento e hidrotreatamento (PRIETO, 2007). Esse amplo uso se deve a características como baixo custo, alta área superficial, alta dureza, acidez e basicidade, boa estabilidade térmica e química, e resistência ao desgaste em alta temperatura (BERGAMACHI, 2005; CÓNSUL, 2007; SOUZA, 2012). A seguir são discutidas algumas aplicações de Al_2O_3 .

Haiqin et al.(2010) que prepararam CuO suportado em MnO modificado com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para redução de NO com CO, a 300°C observaram que os catalisadores foram ativos e seletivos a N_2 . Segundo os autores, o comportamento catalítico do material

está relacionado à redutibilidade do CuO e a temperatura de reação. O óxido de manganês modificado com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ promoveu a dispersão de CuO sobre o suporte.

Wu et al. (2010) prepararam óxido misto de Fe-Cu impregnado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial, com diversos teores de óxido de ferro (0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 11,13 e 15 mmol) e quantidade fixa de óxido de cobre (0,7mmol) para redução de NO com CO. Os catalisadores foram calcinados durante 5h a temperatura de 450°C. Os resultados mostraram que os óxidos de cobre e ferro foram dispersos no suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Quanto ao comportamento catalítico, os sólidos mostraram-se ativos e seletivos na redução de NO a N_2 e oxidação de CO a CO_2 , sendo que máxima conversão foi 100 % em torno de 300°C. Segundo os autores, o sinergismo entre óxidos mistos ferro e cobre, aliado à sua alta dispersão no suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram fatores determinantes para a alta atividade dos catalisadores.

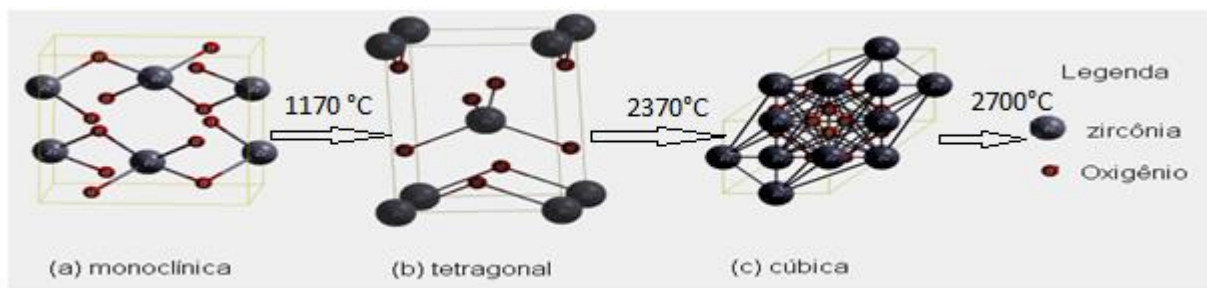
Sousa (2012) preparou catalisadores de irídio suportado em Al_2O_3 ou mistura de índio e alumina ($\text{In}/\text{Al}_2\text{O}_3$) para o abatimento de NO com CO na presença e na ausência de interferentes. Os suportes foram obtidos com calcinação direta dos sais precursores com posterior introdução de irídio via impregnação úmida e calcinados a 700°C. Todos os catalisadores mostraram-se ativos para redução de NO com CO. Porém os catalisadores suportados em Al_2O_3 pura apresentaram maior atividade na presença de O_2 e vapor de água.

2.6 O dióxido de zircônio (ZrO_2)

O dióxido de Zircônio (ZrO_2), também conhecido como zircônia é um dos materiais que vem despertando interesse nas áreas de ciência e tecnologia devido às suas propriedades térmica, mecânica e química. A mesma é encontrada na forma mais natural nos minerais badaleita e zicornita (ZrSiO_4) (BERGAMACHI, 2005). A zircônia possui três fases cristalinas distintas; na temperatura e pressão ambiente a fase é monoclinica, com o aumento da temperatura (1170°C) ocorre a transformação de fase

tornando-se tetragonal e, em torno de 2370°C a fase cristalina é cúbica, fundindo a cerca de 2700°C, conforme indicado na Figura (2.4) (SOUZA, 2012; MANIVASAKAN et.al. 2011).

Figura 2.6 Fases polimorfas de Zircônia.



Fonte: Gonçalves (2008).

As fases tetragonal e cúbica são de grande importância para aplicação em diversas tecnologias, obtendo destaque na catálise (MANIVASAKAN et al., 2011). Embora a fase monoclinica seja a fase estável a temperatura ambiente, há na literatura trabalhos que descrevem a formação da fase tetragonal em temperatura de calcinação de até 500°C (JIAO; CHEN; XIAO, 2003). Para reter as fases tetragonal ou cúbica a baixas temperaturas é necessário estabilizá-la para evitar transformações de fase ao resfriar. A transformação de fase da zircônia durante o aquecimento ou resfriamento, está associada à alteração de volume do material. Por exemplo a mudança de fase tetragonal para monoclinica tem uma expansão volumétrica nas partículas de 3 a 5%. Essas alterações podem causar ruptura nos materiais preparados tornando impossível o seu uso em muitas aplicações. Como estabilizante usa-se geralmente, óxidos de alumínio, de céria, de ítrio (BERGAMACHI, 2005) e alguns aditivos orgânicos como acetilacetona (ACAC) (RASHAD; BAILOUMY, 2008; JIAO; CHEN; XIAO, 2003; PORTO, 2005). O resultado desse processo é um material com excelentes propriedades tais como, alto ponto de fusão, alta resistência térmica, excelentes propriedades químicas e boa resistência mecânica (BERGAMACHI, 2005).

Como fase ativa ou como suporte de catalisador vem sendo empregado em muitas reações industriais importantes; como hidroprocessos, oxidação de álcoois; síntese de metanol e álcoois, hidrogenação de CO, componente do catalisador automotivo, reforma de derivados de petróleo e também a redução de NO_x (PORTO, 2005; BERGAMASCHI, 2005). Devido a vacâncias de oxigênio presentes na sua estrutura possui a capacidade de armazenar e liberar oxigênio o que confere também ao catalisador estabilidade.

Sierra-Pereira (2012) preparou CuO, Fe₂O₃ e Co₃O₄ suportados em TiO₂, CeO₂ e ZrO₂ por via de *sol-gel in situ* ou impregnação para a redução de NO com CO e observou boa atividade para todos os catalisadores, independente de método de preparação. A menor atividade observada sobre o catalisador 4,5Cu-CeO₂ (método *sol-gel in situ*) foi atribuída a forte interação de CuO com a céria. Em contrapartida, o catalisador 6,5Cu/CeO₂ (impregnação) apresentou maior atividade. Segundo a autora a quantidade de óxido de cobre e o método utilizado para preparação alterou a distribuição da fase ativa e sua interação com o suporte, o que influenciou no comportamento dos catalisadores. O catalisador 6,5Cu/CeO₂ apresentou queda de atividade na presença de SO₂. Por outro lado, o catalisador 8,4Fe/TiC apresentou a maior atividade catalítica, não sofrendo alterações significativas mesmo na presença de SO₂ e H₂O (SIERRA-PEREIRA; URQUIETA-GONZALEZ, 2014).

O estudo feito com catalisadores de Fe₂O₃ ou CuO-Fe₂O₃ mássicos ou CuO impregnado em ZrO₂ na redução de NO com propano, denota que o catalisador suportado em ZrO₂ apresentou maior atividade para conversão de NO acima de 300°C. A atividade seguiu a seguinte ordem CuO/ZrO₂>CuO-Fe₂O₃>Fe₂O₃. A natureza da zircônia (vacâncias de oxigênio aliado a sua redutibilidade) e mobilidade entre ligação Cu-O, levou a maior reatividade desse catalisador na reação de redução de NO (FERREIRA et al., 2005).

Silva et al.,(2012) estudaram desempenho catalisadores CuO-Fe₂O₃ suportados em ZrO₂ para a redução de NO com CO. O suporte foi preparado por precipitação com posterior impregnação das fases ativa contendo 5% (m/m) de cada óxido calcinado a

500 °C. O catalisador apresentou alta conversão de NO e CO, alcançando a máxima conversão em torno 500°C (~100 %). O catalisador também mostrou-se resistente na presença de H₂O e SO₂, apresentando uma ligeira queda na conversão de NO(~15%) sendo que o CO praticamente permaneceu inalterável.

Jiao; Chen; Xiao, (2003) investigaram o efeito de aditivos orgânicos preparados hidrotermicamente nos nanocristalitos de óxidos de zircônia. Os autores concluíram que na presença de certos aditivos orgânicos, como álcoois poli-ídricos (glicerol e di e tri-etanolamina) estabilizou o óxido de zircônia na fase tetragonal. Na presença halogenetos de alquilo (iodometil, diclorometano) favoreceu a zircônia monoclinica.

2.7 Óxidos mistos de alumina-zirconia (ZrO₂-Al₂O₃)

O sistema ZrO₂-Al₂O₃ é uma classe de material bastante interessante para aplicação como suporte de catalisador. Com a mistura desses dois óxidos podem-se obter materiais com propriedades superiores do que cada um separadamente (PORTO, 2005).

Conforme já mencionado, a zircônia mostra um excelente efeito na atividade do catalisador, como boas propriedades térmicas, químicas e mecânicas, porém a sua baixa área superficial específica e seu alto custo são fatores que limitam sua utilização como suporte de catalisadores. Nesse contexto alumina desempenha o papel importante que é aumentar a área superficial da zircônia (BERGAMACHI, 2005). A adição de alumina também funciona como estabilizador da zircônia, impedindo a transformação da fase tetragonal para monoclinica. Por outro lado, a alumina apesar de possuir boa resistência térmica, dureza e alta área superficial, ela também é conhecida por interagir com a fase ativa, muitas vezes formando fases inativas. A adição de zircônia pode ajudar a suprimir a formação de compostos indesejados, com a adição das interessantes propriedades da zircônia, origina um material com excelentes propriedades para aplicação com suporte de catalisadores para vários processos

(PANSANGA et al., 2007; BATISTA et al., 2010; Almeida, 2012).

Porto (2005) estudou um catalisador de Pd no suporte de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ com teor 0,1 ou 0,5 % mol de Al_2O_3 . Os suportes foram preparados via precursor polimérico, enquanto que a fase ativa foi impregnada sobre o suporte e calcinado a 600°C . O desempenho do catalisador foi avaliado na redução de NO com CH_4 . Resultados revelaram alta área superficial e formação da zircônia tetragonal nos suportes que continham alumina, quando comparado à ZrO_2 pura que apresentou duas fases cristalinas: monoclinica maior proporção e tetragonal como a segunda fase. Segundo a autora, a adição da alumina levou a substituição de íons Zr^{4+} pelos íons Al^{3+} no suporte resultando a estabilização de zircônia tetragonal. No teste os catalisadores apresentaram boa atividade para redução de NO com CH_4 . O catalisador contendo 0,1 mol de Al apresentou maior atividade, pois se distribuiu de forma mais homogênea a fase ativa, uma vez que possuía maior área específica.

Bellido; Assaf (2009) estudaram o catalisador de Cu (1, 2, 5 % m/m) impregnado sobre os suportes de ZrO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e constataram que o catalisador contendo 5 % m/m $\text{Cu/ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ teve melhor desempenho na redução de NO com CO. Segundo os autores o efeito indutivo das vacâncias de oxigênio na ZrO_2 sobre as espécies de cobre e o seu grau de dispersão de cobre, ajudaram a minimizar desativação.

Quiang et al.(2012) estudaram efeito do suporte ZrO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre o catalisador óxido de cobre, testado na redução de NO com CO. Para o efeito de comparação o precursor do CuO foi introduzido no suporte de duas formas, via impregnação ou co-precipitação. Nos resultados obtidos, todos os catalisadores foram ativos para redução de NO a N_2 e CO a CO_2 independente da forma de preparação. Porém, com relação à estabilidade, o catalisador suportado em $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ teve melhor desempenho. Os autores associaram esse melhor desempenho à adição de ZrO_2 ao suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

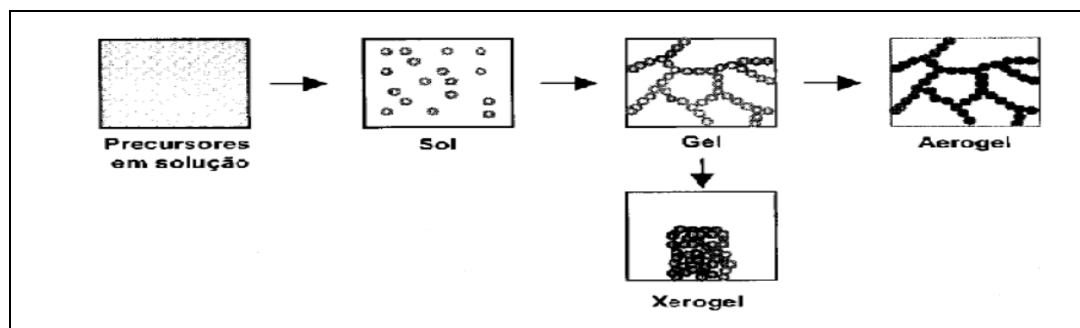
2.8 Preparação de suportes e catalisador via sol-gel

A atividade do catalisador depende de fatores como propriedade mecânica, química e textural. A alteração na forma de preparação do catalisador, muitas vezes pode influenciar tais propriedades (GOCMEZ, et al., 2010; ESPOSITO, 2011; JINGJIE et al., 2012).

A literatura descreve várias técnicas de preparação de suportes e catalisadores. Dentre elas o método sol-gel se destaca por ser uma forma simples e de fácil preparação (WENZHI, et al., 2011). Este método de preparação apresenta certas vantagens, principalmente baixa temperatura de preparação (25-100°C) evitando a decomposição térmica de espécies, boa homogeneidade e alto grau de pureza, e obtenção de sólidos com maior área superficial específica (SCARAMAL, 2010).

O processo consiste basicamente em preparar os materiais partindo inicialmente dos seus precursores que são na sua maioria alcóxidos metálicos ou sais de metais (nitratos, cloretos e acetatos), e dispersados em solventes para formar uma suspensão coloidal (sol). Essas partículas sofrem mudanças químicas desestabilizando a dispersão coloidal e levando à formação de aglomeradas em redes tridimensionais interconectadas (massa rígida) que é chamado gel (SCARAMAL, 2010, MEDEIROS, 2007). Com a remoção de solvente por meio da secagem e que leva ao encolhimento da rede do gel úmido formando o xerogel (50-500 m²/g), à temperatura e pressão atmosférica. O aerogel é formado quando a secagem ocorre sob condições supercríticas, obtendo géis de alta área superficial (100-1000 m² g⁻¹) (SCARAMAL, 2010).

Figura 2.7 Esquema do processo sol-gel com diferentes transformações de fases.



Fonte: Adaptado de Scaramal (2010).

As reações químicas envolvidas no processo sol-gel são hidrólise e policondensação inorgânica entre precursores metálicos e seus correspondentes solventes (SCARAMAL, 2010). A reação de hidrólise ocorre entre grupos hidroxilas e o metal presente no precursor alcóxido (equação 2.28) e a condensação ocorre com a reação de substituição nucleofílica (equações 2.29 e 2.30) (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).



2.9 Reação na presença de interferente e desativação

A desativação do catalisador é fenômeno resultante da alteração do estado do catalisador ocasionado pelo interferente presente no meio reacional, originando perda dos sítios ativos na sua superfície e como consequência diminuição de desempenho.

Essa perda de atividade pode ser associada aos mecanismos, químicos, térmicos ou mecânicos (BRAVO, 2006).

Na desativação química a perda mais pronunciada da atividade é denominada de envenenamento. Geralmente esse tipo de mecanismo ocorre quando se depositam sobre a superfície do catalisador os interferentes (produto, composto ou impureza) que bloqueiam os sítios catalíticos ativos, impedindo a adsorção de reagentes (PAIVA, 2010; BRAVO, 2006). Assim na combustão onde geram-se venenos que coexistem nos gases de exaustão tais como, dióxido de enxofre, água, oxigênio e dióxido de carbono, que diminuem a atividade do catalisador de forma reversível ou irreversível. A interação entre a fase ativa e o suporte do catalisador resultando numa fase inativa é outro exemplo de desativação química (HAMADA; HANEDA, 2011; PAIVA, 2010).

A desativação térmica geralmente ocorre quando o catalisador é exposto a altas temperaturas, tendo como consequência, a degradação ou sinterização.

A desativação mecânica ocorre normalmente pela abrasão entre as partículas dos catalisadores ou atrito da partícula e a parede do reator originando perda de material.

Em alguns casos de desativação é possível recuperar o catalisador, removendo os agentes de desativação e revertendo-se os efeitos negativos (regeneração). Contudo, isto só é possível no caso de desativação reversível. Em sistemas onde a desativação é irreversível, exige troca do catalisador (SILVA; LAJETER; AFONSO 1995).

3. OBJETIVO GERAL

- Avaliar o desempenho dos catalisadores CuO, Fe₂O₃, e CuO- Fe₂O₃ suportados em γ -Al₂O₃, ZrO₂ ou ZrO₂/ γ -Al₂O₃ para redução de NO com CO.

3.1 Objetivos específicos

- Analisar as propriedades de suportes e catalisadores: natureza das diferentes espécies ativas, a sua dispersão e interação com suporte.
- Analisar a influência dos suportes no desempenho dos catalisadores na redução de NO com CO.
- Avaliar comportamento dos catalisadores na presença dos interferentes (O₂, H₂O e SO₂).

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados na preparação dos catalisadores estão descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Os reagentes utilizados na reação.

Reagente	Fornecedor
Isopropóxido de Al 98%	SIGMA-ALDRICH
Propóxido de Zr 70%	QUEMIS
Álcool isopropílico 99,5%	QUEMIS
Acetilacetona (ACAC) 99%	SIGMA-ALDRICH
Álcool etílico 99 %	QUEMIS
Nitrato de Cobre tri-hidratado	FLUKRA
Nitrato de Ferro nona-hidratado	FLUKRA

Fonte: acervo pessoal

4.2 Testes catalíticos

- Monóxido de carbono 99,99%
- Monóxido de nitrogênio 99,98%
- Hélio 99,99%

4.3 Preparação de catalisadores de Fe_2O_3 , CuO , e Fe_2O_3-CuO e suportados em $\gamma-Al_2O_3$, ZrO_2 e $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$

A síntese dos suportes foi feita através do método sol-gel com posterior impregnação da fase ativa.

4.3.1 Preparação do suporte $\gamma-Al_2O_3$

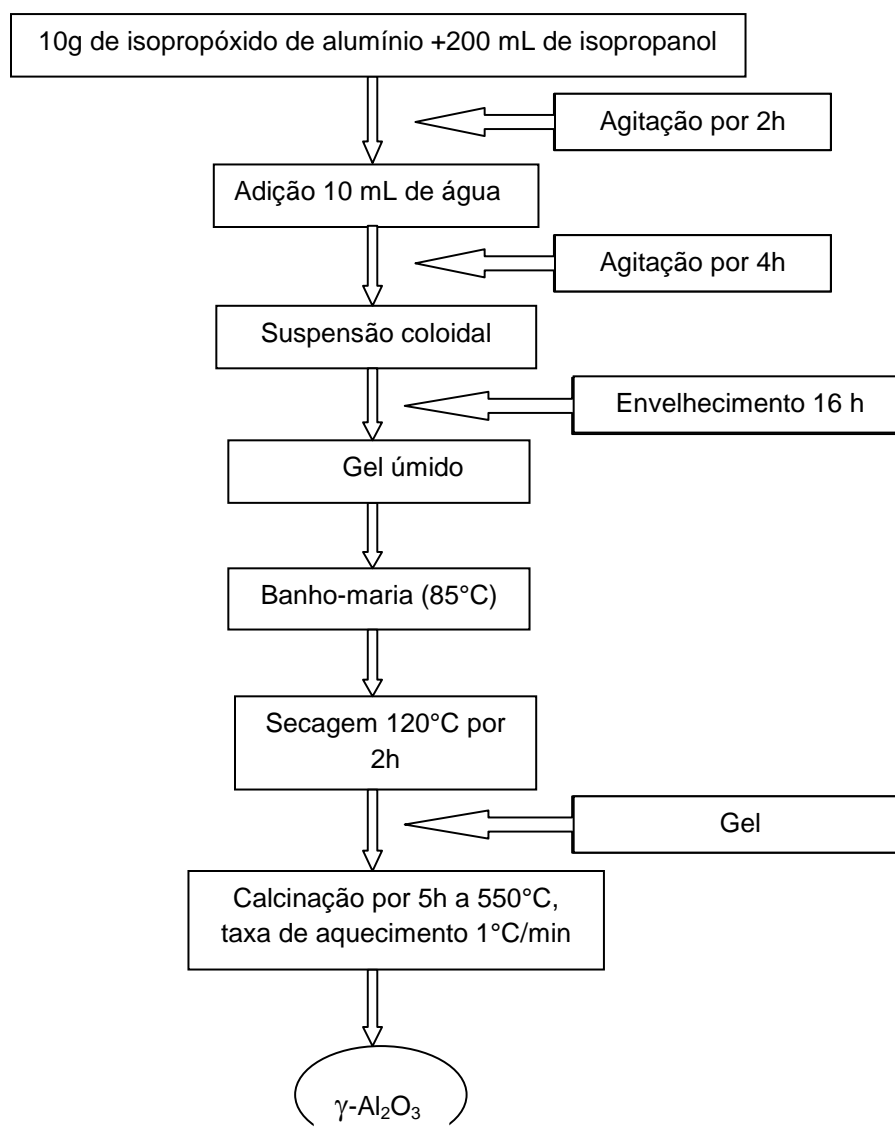
Os procedimentos para síntese de $\gamma-Al_2O_3$ foram baseados no método de preparação realizado por Zanotello (2013).

Foram pesadas 10 g de (isopropóxido de alumínio) e adicionado a 200 mL de álcool isopropílico. A mistura foi mantida sob agitação por 2 h a temperatura ambiente. Após esse período, 10 mL de água destilada foram adicionadas à mistura permanecendo sob agitação por mais 4 h, resultando numa suspensão coloidal. A suspensão resultante foi mantida em repouso por 16 h para formação de gel (envelhecimento).

Removeu-se o solvente por evaporação em banho-maria a temperatura de 85-90°C. O solvente remanescente foi removido com secagem na estufa a 120°C por 2 h.

O óxido de alumínio foi obtido pela calcinação do sólido resultante da secagem (gel) a 550°C, em mufla por 5 horas, com taxa de aquecimento de 1°C/min. O Fluxograma 4.1 apresenta os passos de preparação.

Fluxograma 4.1 Sequência de preparação de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

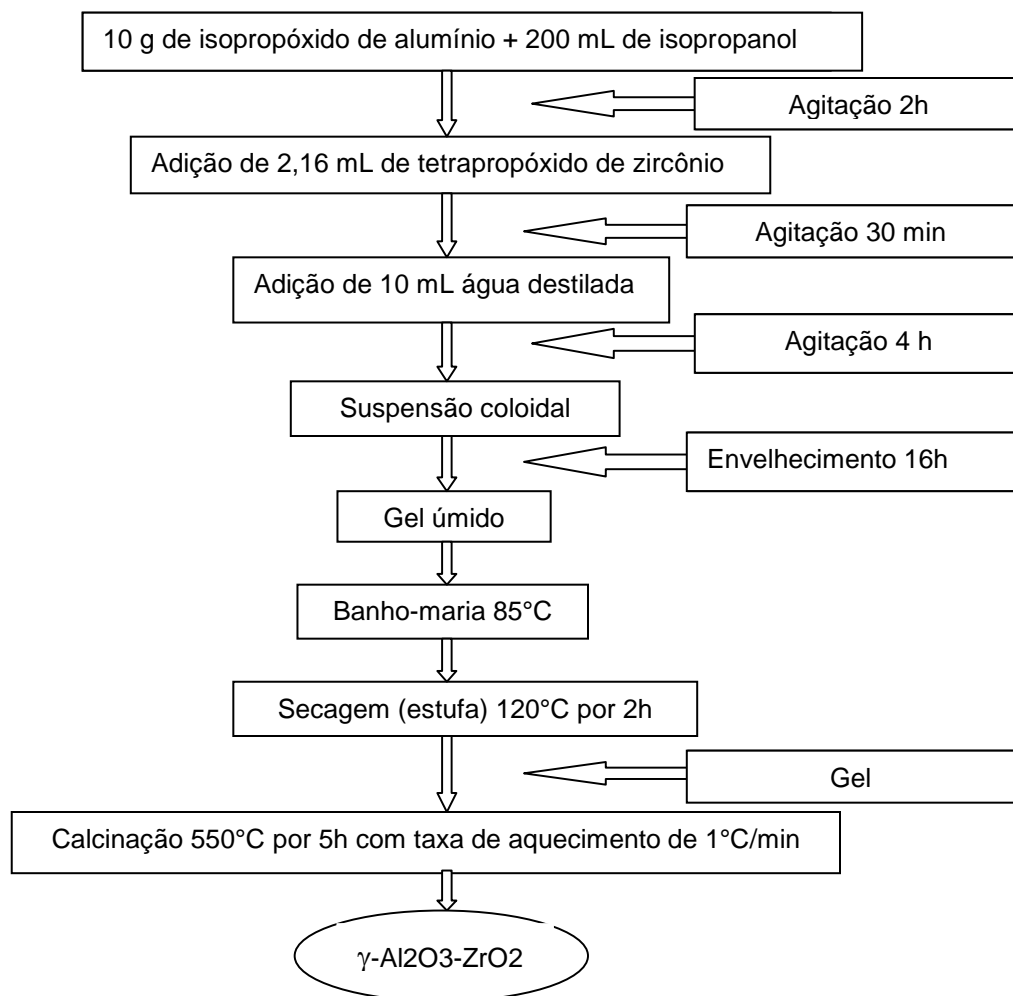


Fonte: Acervo pessoal

4.3.2 Preparação do suporte $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$

O suporte $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$ (Al/Zr=10), foi obtido com procedimento de preparação semelhante ao descrito no item anterior conforme mostra no fluxograma 4.2. Os componentes utilizados foram isopropóxido de alumínio, tetrapropóxido de zircônio, isopropanol e água destilada.

Fluxograma 4.2 Sequência de preparação de $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$

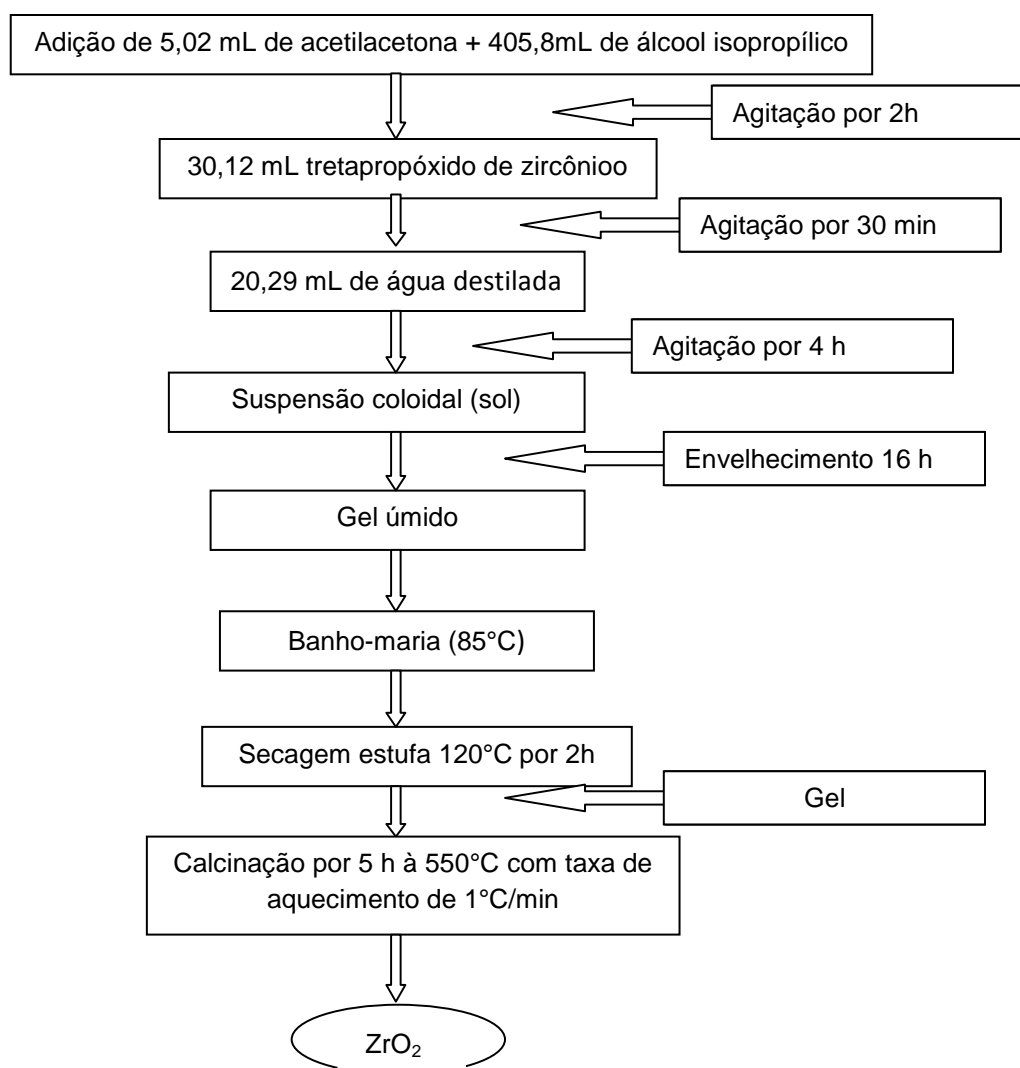


Fonte: Acervo pessoal

4.3.3 Preparação do suporte ZrO_2

A obtenção de suporte de ZrO_2 também foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento de preparo dos outros suportes (Fluxograma 4.3), porém, utilizando tetrapropóxido de zircônio, álcool isopropílico, acetilacetona (ACAC) e água destilada conforme.

Fluxograma 4.3 Sequência de preparação de ZrO_2



Fonte: acervo pessoal

4.3.4 Impregnação de catalisador

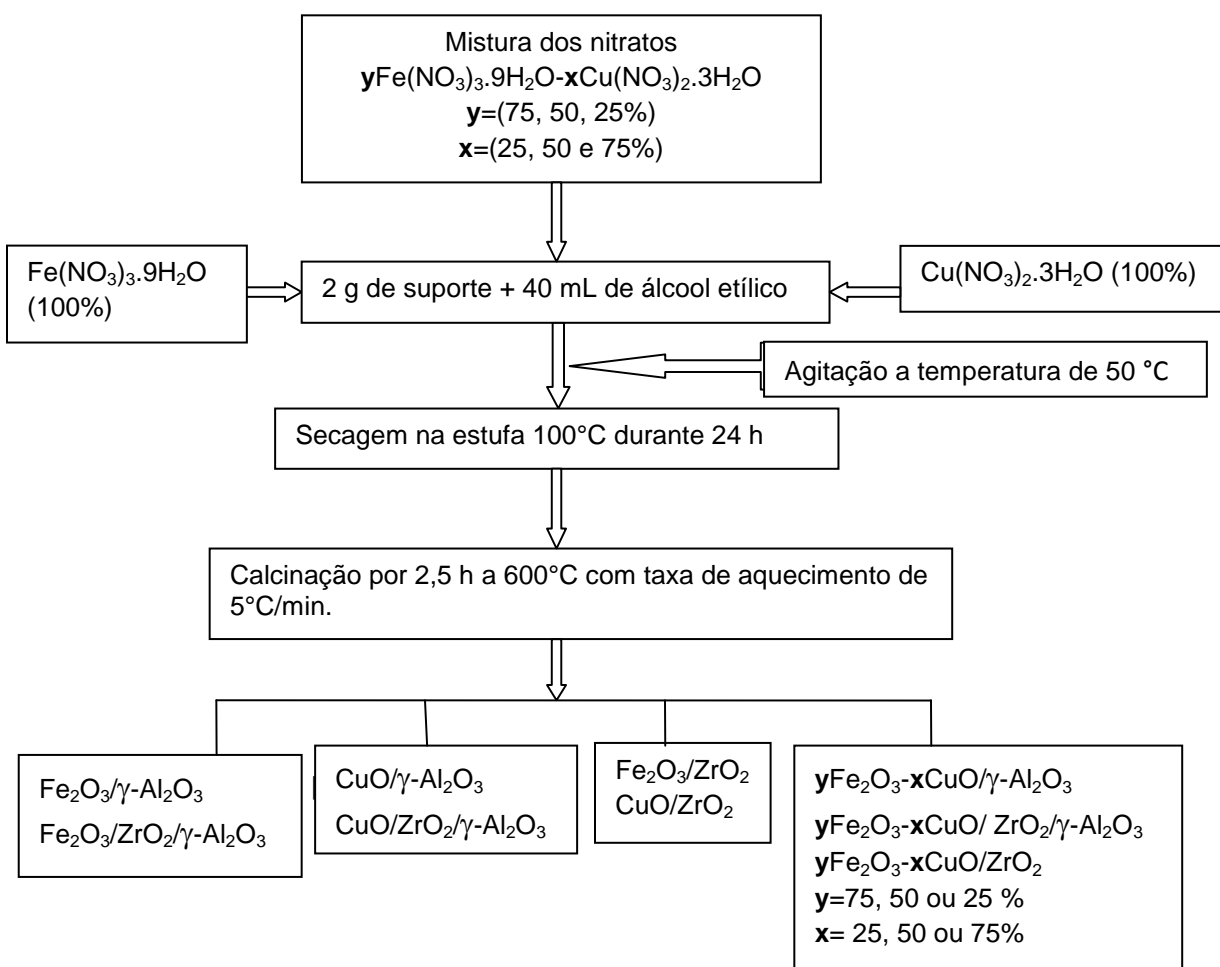
A impregnação dos catalisadores foi realizada com quantidade dos sais precursores $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ necessário para obter catalisadores com 5% (m/m) dos óxidos de Fe, Cu ou Fe-Cu. Os conteúdos foram dissolvidos em 40 mL de álcool etílico juntamente com 2 g suporte. Em seguida removeu-se o solvente sobre agitação constante à temperatura de 50°C. A mistura foi seca na estufa a 100°C durante 24h para remoção de solvente remanescente. Após esses procedimentos os suportes impregnados foram calcinados a 600°C por 2,5 h com taxa de aquecimento de 5°C/min com objetivo de fixar a fase ativa nos respectivos suportes. O Fluxograma 4.4 mostra as etapas de preparação dos catalisadores, enquanto a Tabela 4.2 mostra a quantidade em massa dos sais precursores utilizados.

Tabela 4.2 Quantidade de catalisador utilizado.

Suportes		$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 5% m/m	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 5% m/m	%Cu	%Fe
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{g})$	$\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{g})$				
2		0,4	0	100	-
2		0	0,8	-	100
2		0,1	0,6	25	75
2		0,2	0,4	50	50
2		0,3	0,2	75	25

Fonte: acervo pessoal

Fluxograma 4.4 Sequência de impregnação dos catalisadores



Fonte: Acervo pessoal.

Para simplificação, as amostras foram nomeadas conforme a Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Nomenclatura dos catalisadores.

Nomes estruturais	γ - Al_2O_3	ZrO_2/γ - Al_2O_3	ZrO_2	CuO	Fe_2O_3	Fe_2O_3 - CuO	100% (g)	75% (g)	50% (g)	25% (g)
Nomes abreviados	Al	Zr/Al	Zr	Cu	Fe	Fe-Cu	-	3	2	1

Fonte: acervo pessoal

4.4 Técnicas de Caracterização

4.4.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma ferramenta utilizada para determinação a natureza dos sólidos (cristalinidade, arranjos atômicos, fase presente, orientação cristalina) (BLEICHER; SASAKI, 2000).

A técnica de difração de raios X é descrito pela relação entre radiação utilizada e com comprimento de onda λ e pelo material composto de átomos com distribuição própria, cujos os planos cristalinos com distância d funcionam como rede de difração produzindo máximo de interferência de ordem n para o ângulo θ que satisfaçam a Lei de Bragg (equação 2.32).

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

n : ordem de difração (número inteiro)

λ : comprimento de onda de raios X

d : distância interplanar

θ : ângulo de difração

Ao se obter os resultados faz-se uma comparação de fases com os dados disponível no *international Center for Diffraction Data* (ICDD), que contém informações sobre diversos compostos orgânicos e inorgânicos.

As análises de DRX foram realizadas pelo método de pó, em difratômetro Rigaku (Multiflex), com tubo de cobre (Cu) e filtro de níquel (Ni), operado com fonte radiação $\text{CuK } \alpha (\lambda = 0,1542 \text{ \AA})$. A velocidade do goniômetro foi de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ com variação de ângulo de difração na faixa de 5 a $80^\circ (2\theta)$ para todos os catalisadores, tanto os suportados em Al como em Zr/Al e Zr.

4.4.2 Medidas de fisissorção de N_2

A medida de fisissorção de N_2 consiste em determinar propriedades texturais do material (área superficial, volume e diâmetro dos poros). Estas análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da UFSCar. As medidas foram realizadas na temperatura de ebulição de nitrogênio líquido (-196°C) em um equipamento ASAP 2020 A da Micromeritics. A amostra foi acondicionada na porta-amostra e tratada sob o vácuo a temperatura de 190°C por 2 horas, eliminando-se a água e gases fisicamente adsorvidos. Em seguida, a amostra foi transferida para a unidade de adsorção, onde o nitrogênio líquido entra em contato com a amostra a pressões relativas (p/p_0) variada, na faixa onde o fenômeno de adsorção ocorre.

4.4.3 Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP- H_2)

A redução com hidrogênio à temperatura programada permite determinar as espécies redutíveis no catalisador. Esta técnica consiste em fluir uma mistura de gases H_2/N_2 sobre o catalisador, enquanto a temperatura é aumentada. Cada evento de redução indica o consumo de hidrogênio pela amostra (FÁVERO, et al., 2009).

As análises de RTP- H_2 foram realizadas no equipamento Micromeritics modelo Autochem 2920, com detector de condutividade térmica. Foram utilizados 35 mg de amostra dentro de um reator tipo “U” embutido com lã de quartzo com 20 mL/min, de uma mistura composta de 10% de H_2 (v/v) juntamente com N_2 . Primeiramente as amostras foram pré-tratada por 30 min até a temperatura de 200°C sob taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Em seguida as amostras foram aquecidas, partindo da temperatura ambiente até 1000°C , usando a mesma taxa de aquecimento. Este procedimento foi realizado para todas as amostras.

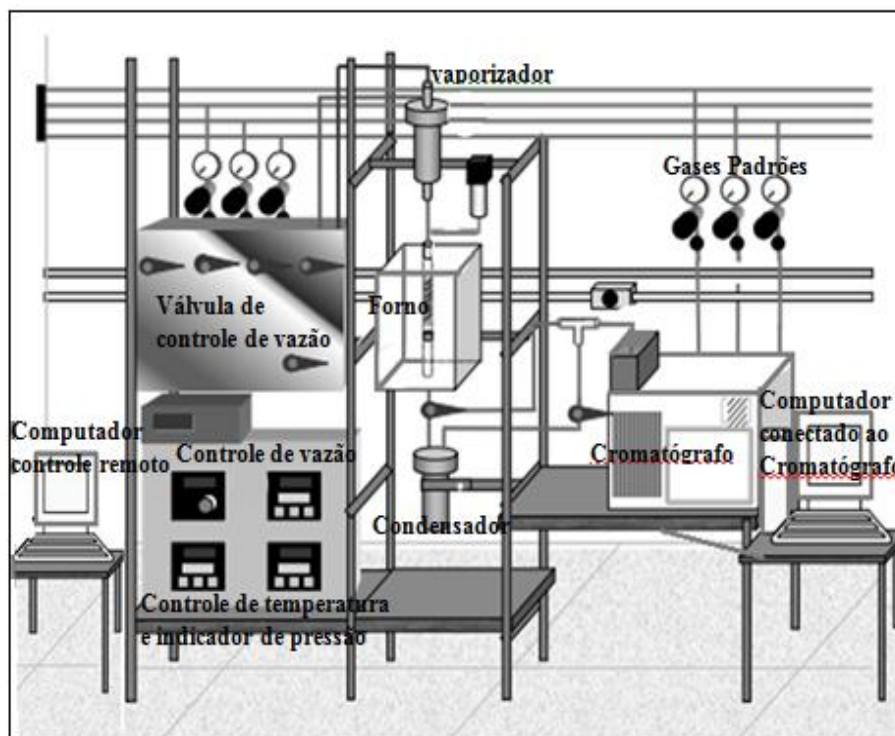
4.5 Avaliação Catalítica

Os catalisadores foram avaliados num reator tubular de leito fixo, utiliza-se uma massa de 100 mg de amostra juntamente com 100 mg de carvão de silício. O reator foi alimentado com fluxo gasoso contínuo de 50mL/min, resultante de uma mistura de 0,5% de NO e 0,5% de CO em He, com uma velocidade espacial, considerando o fluxo gasoso total (GHSV) igual a 75.000 h^{-1} . Simultaneamente foi programada a temperatura da reação que variou de 100 a 600°C, com aumento sucessivo de 50°C e permanência de 15 min, num forno com controlador PID.

Os produtos da reação foram analisados num cromatógrafo a gás Shimadzu (GC-17A), equipado com detector de condutividade térmica (TCD). O cromatógrafo fazia a conexão remota com um computador que controlava os fluxos dos gases.

O teste catalítico com interferentes foi realizado a temperatura de 600°C, com uma quantidade de 0,12% O_2 , 0,1% SO_2 e 10% (v/v) de vapor de água, alimentados juntamente com mistura reacional de NO e CO. A Figura 4.1 apresenta a unidade de ensaio catalítico instalado no Laboratório de Reações especiais DEQ/UFSCar.

Figura 4.1 Unidade de teste catalítico.



Fonte: acervo pessoal

4.5.1 Atividade dos catalisadores baseadas nas conversões de NO e CO

As conversões de NO e CO foram obtidas a partir da redução de NO e oxidação de CO, de acordo com as atividades catalíticas de cada catalisador. Os cálculos de conversão foram feitos mediante as equações (4.3) e (4.4), nas quais se faz uma relação entre a quantidade de produto obtido e a concentração de NO ou CO alimentado. $NO_{conv.}$ é conversão de NO a N_2 e $CO_{conv.}$ é conversão de CO a CO_2 ; $A_{[N_2]s}$ e $A_{[CO]s}$ são áreas cromatográficas na saída do reator, $A_{[N_2]e}$ e $A_{[CO]e}$ são áreas cromatográficas desses compostos na entrada do reator e $A_{[N_2]máx.}$ é a área cromatográfica máxima de N_2 .

$$NO_{conv.} \rightarrow N_2 = \frac{A_{[N_2]s} - A_{[N_2]e}}{A_{[N_2]m\acute{a}x.}} \times 100 \quad (4.3)$$

$$CO_{conv.} \rightarrow CO_2 = \frac{A_{[CO]e} - A_{[CO]s}}{A_{[CO]e}} \times 100 \quad (4.4)$$

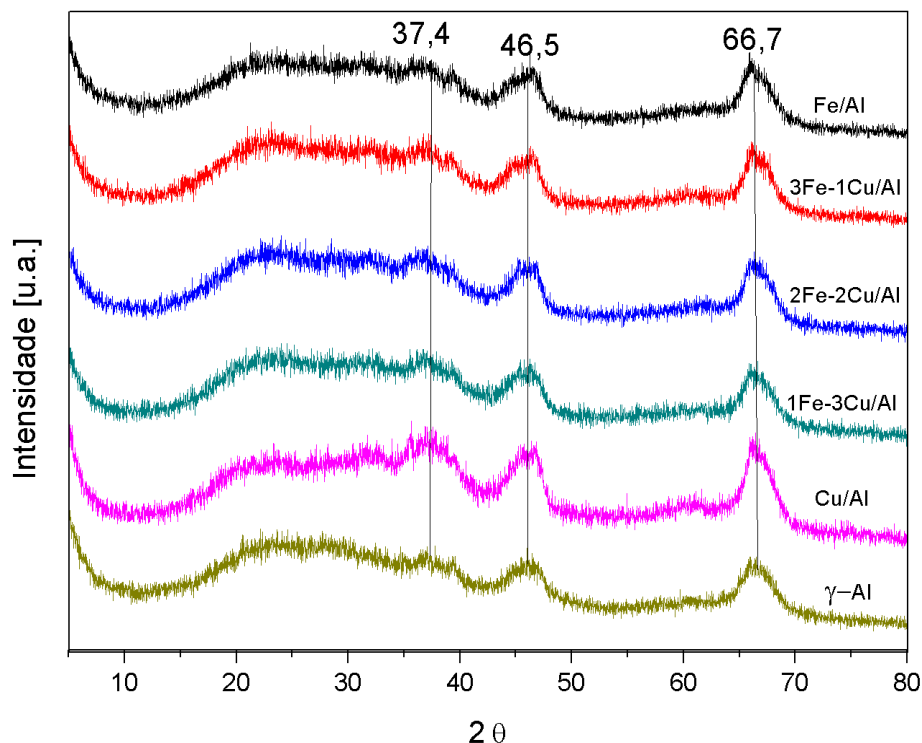
5. Resultados e discussão

5.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 5.1 apresenta o difratograma de raios X dos catalisadores à base de óxidos de Fe, Cu ou Fe-Cu em diferentes proporções, suportados em Al. O suporte apresentou picos de difração nos ângulos $2\theta=37,4^\circ$; $46,5^\circ$ e $66,7^\circ$, típicos da Al (LIU et al., 2008). Todos os catalisadores apresentaram padrão de DRX semelhante da Al pura, por outro lado picos de difração característicos aos óxidos metálicos não foram detectados. Esse resultado indica a boa distribuição dos mesmos sobre a Al. Isso se justifica, devido baixa concentração dos óxidos de Fe e Cu aliado à alta área superficial específica de Al (PANSANGA, et al., 2007).

Wu et al. (2010) prepararam catalisadores de Fe-Cu/Al com concentração variável de óxido de ferro (III) e quantidade fixa de óxido de cobre, encontrando uma capacidade de dispersão de 14,5 % m/m de Fe /100m² Al. Por outro lado Hu et al.,(2001) prepararam catalisadores à base de óxido de Cu suportado em alumina em várias concentrações e reportaram que a capacidade de dispersão de óxido de Cu é próxima de 7,5% m/m /100m² Al. Assim uma amostra com 5% m/m de óxido de cobre ou ferro não cobre toda a superfície para originar pico desses óxidos. Uma alta dispersão de óxidos de cobre na alumina também foi relatada nos trabalhos de Chen et al., (1999); Quiang et al., (2012); Haiqin, W. et al., (2010) e Alexiadis; Boukos; Verykios, (2011).

Figura 5.1 DRX dos catalisadores à base de óxidos de Fe e Cu suportados em Al.



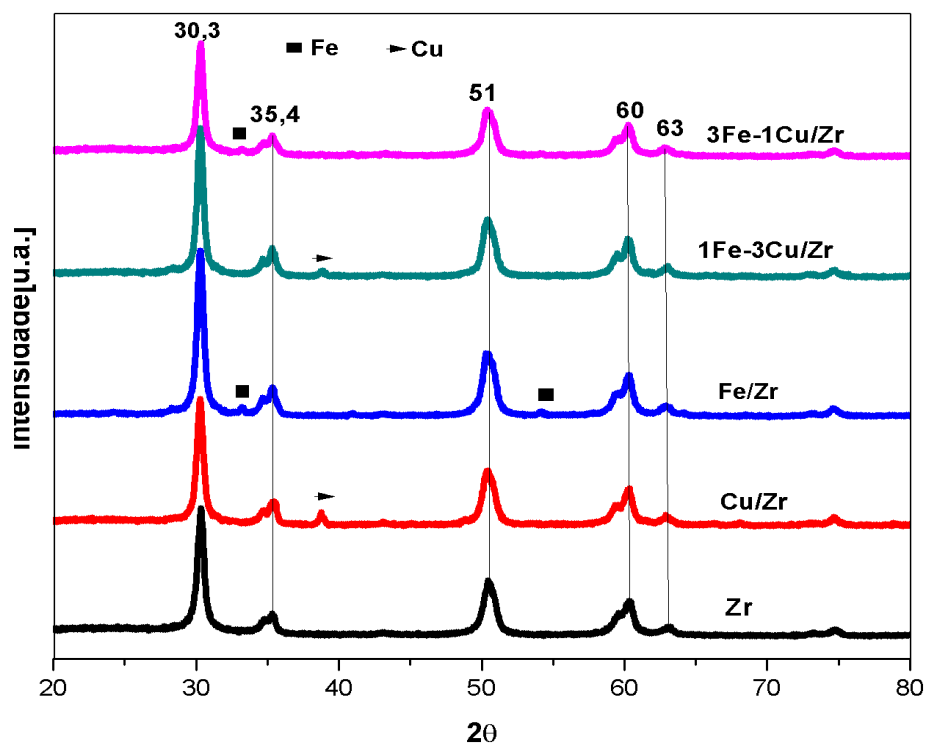
Fonte: acervo pessoal

O difratograma de raios X dos catalisadores à base de Fe, Cu ou Fe-Cu suportados em Zr são mostrados na Figura 5.2. A zircônia apresenta picos de difração de raios X em $2\theta=31,0^\circ$, $35,4^\circ$, $51,0^\circ$, $60,0^\circ$ e 63° . Sreethawong; Ngamsinlapasathian; Yoshikawa (2013) que também prepararam zircônia, relacionaram todos os picos de difração como estrutura cristalina da Zr tetragonal, referentes aos planos cristalinos (111), (200), (022), (311) e (222), sem verificar a presença da fase monoclinica. De acordo com Jiao; Chen; Xiao (2003) a formação da fase tetragonal da zircônia a baixa temperatura (550°C) se deve ao uso do acetilacetona, utilizado como agente estabilizante na síntese deste material, que leva à deformação da rede e à formação de partículas de pequeno tamanho, estabilizando assim a fase tetragonal da zircônia.

Os catalisadores apresentaram picos de baixa intensidade devido ao baixo teor de óxidos, nos ângulos 2θ igual a 38° referente ao óxido de Cu e nos ângulos 2θ igual a

33° e 54° referente ao óxido de Fe. Os picos referentes aos óxidos estão relacionados a baixa área superficial de zircônia. Castelblanco (2013) que também preparou Fe ou Cu suportado em Zr obteve resultado semelhante.

Figura 5.2 DRX dos catalisadores à base de óxidos de Fe ou Cu suportados em Zr.



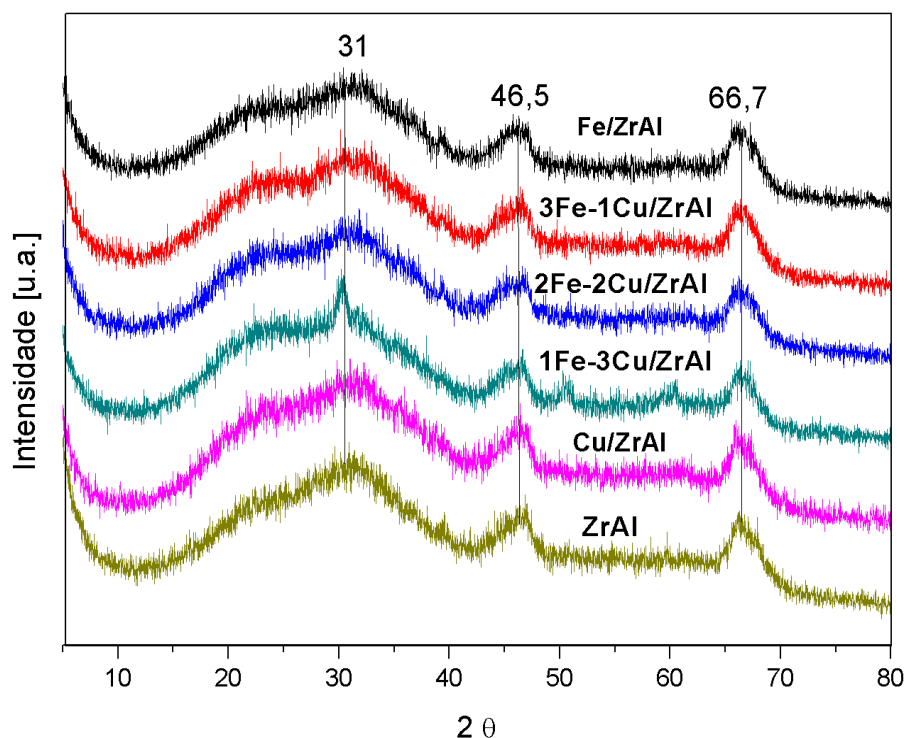
Fonte: acervo pessoal

Os difratogramas de raios X dos catalisadores à base de óxidos de Fe, Cu ou Fe-Cu suportados em ZrAl, estão representados na Figura 5.3a. O suporte ZrAl apresenta picos de difração de raios X com baixa resolução centrado em $2\theta = 31,0^\circ$, $46,4^\circ$ e $66,7^\circ$. Segundo Quiang, et al., (2012) que prepararam o mesmo suporte, atribuíram a difração no ângulo $2\theta = 31^\circ$ à zircônia amorfa de baixa cristalinidade e também à presença de Al. Os dois picos subsequentes $46,5^\circ$ e $66,7^\circ$ são atribuídos a Al. No difratograma de raios X dos catalisadores, o catalisador 1Fe-3Cu/ZrAl apresentou o pico mais intenso

em $2\theta = 31^\circ$ e outros dois picos em 51 e 60° que pode revelar melhor a formação de zircônia tetragonal. Quanto aos óxidos, nos seus difratogramas não se observam diferenças que seriam proporcionadas pela presença dos mesmos, o que se interpreta como alta distribuição no suporte.

Sagar et al., (2006) também preparam o catalisador de Cu/ZrAl com concentrações de óxido de cobre variando de 1-20% m/m. A presença de CuO só foi verificada para amostras contendo Cu acima de 10% m/m. Esses autores relataram que devido à presença de CuO amorfo ou como pequenos cristaliticos, de tamanho menor do que 4 nm.

Figura 5.3 DRX dos catalisadores à base de óxidos de Fe, Cu ou Fe-Cu suportados em ZrAl.

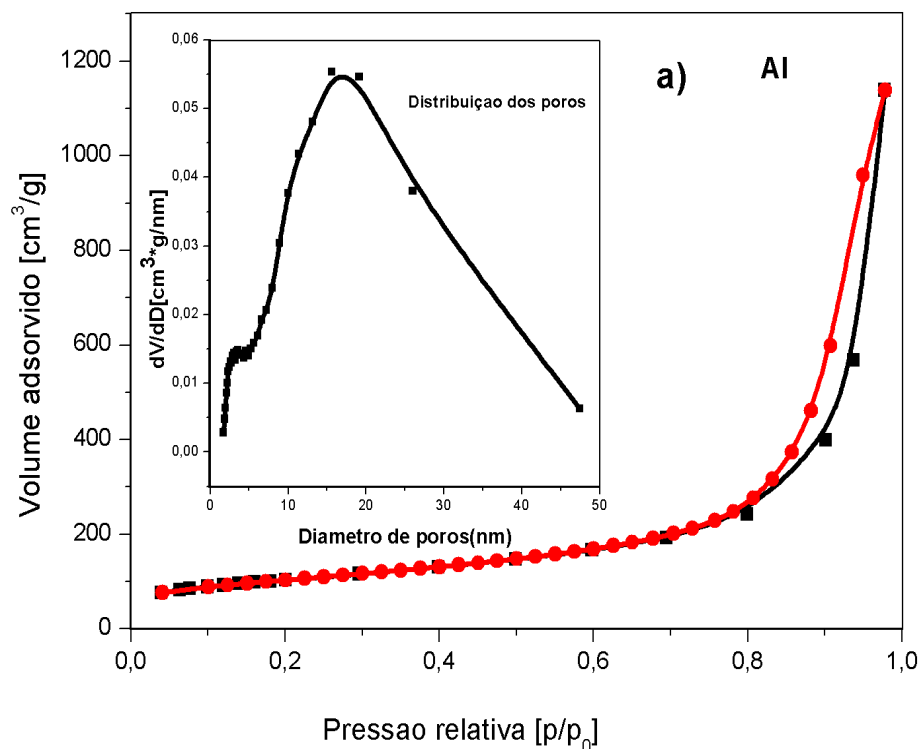


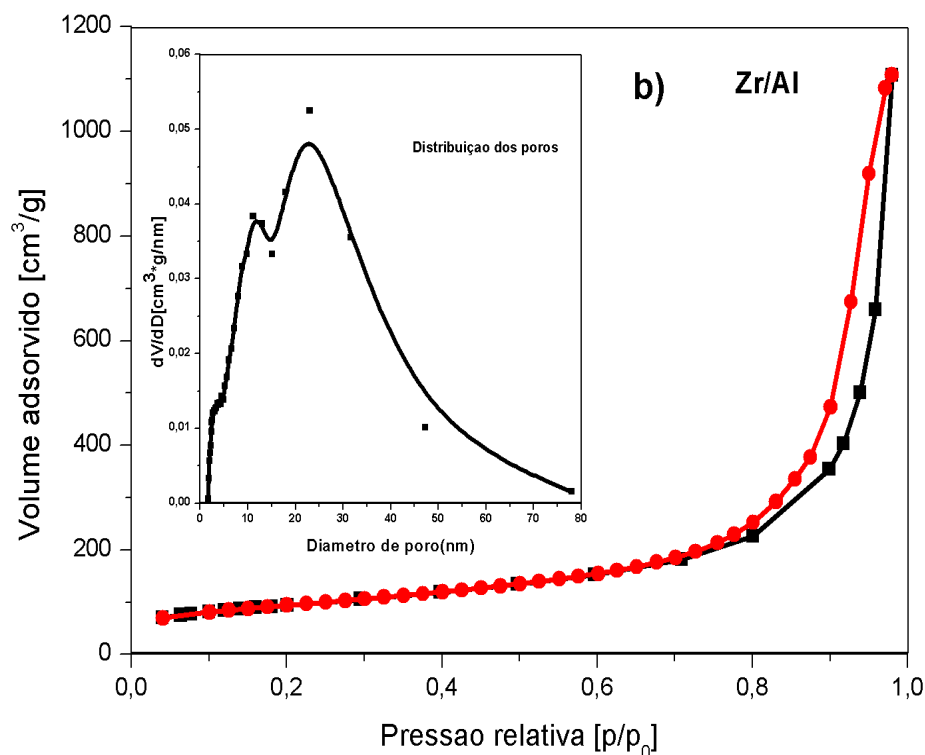
Fonte: acervo pessoal

5.2 Medidas de fisissorção de N_2

As isotermas de fisissorção de nitrogênio para os suportes estão representadas na Figura 5.4: a) Al e b) ZrAl. Os suportes apresentaram isotermas do tipo IV e mesoporos com diâmetros entre 17 e 20 nm, mas como a isoterma apresenta adsorção máxima de nitrogênio tangente a $p/p_0 = 1$ indica também a presença de macroporos. Este macroporos podem ser intra ou interpartículas. Adicionalmente, conforme se verifica da Tabela 5.2, as áreas S_{BET} dos suportes apresentaram valores entre 300 e 400 m^2/g , o que indica a eficiência do método de preparação. A adição da zircônia provocou diminuição da área inicial de aproximadamente 9% com relação ao suporte Al.

Figura 5.4 Isotermas de fisissorção de nitrogênio para suportes: a) Al e b) ZrAl.



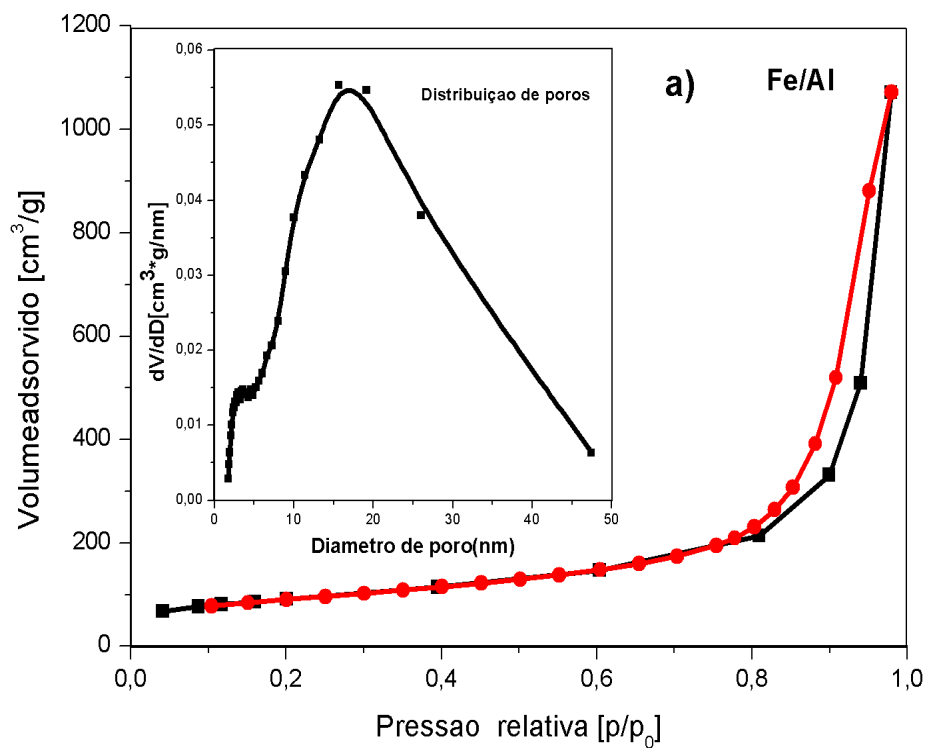


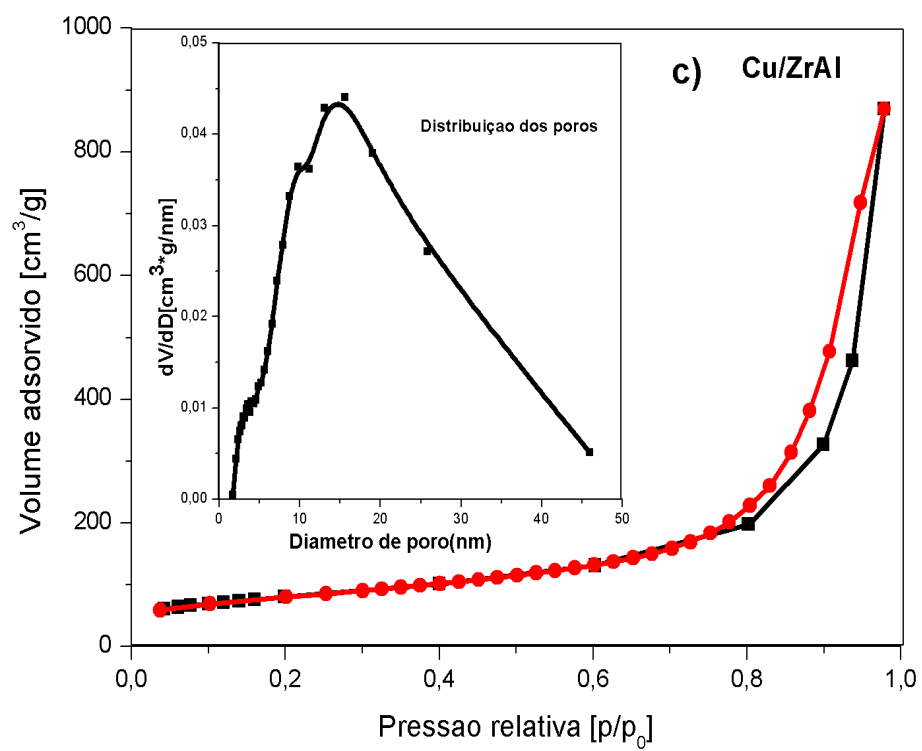
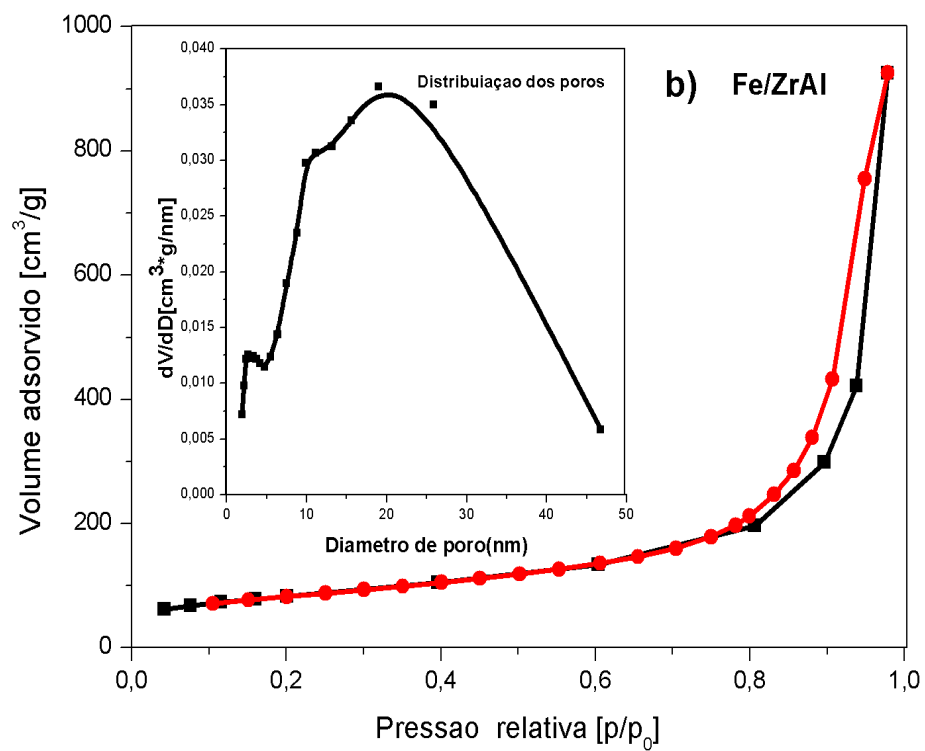
Fonte: Acervo pessoal.

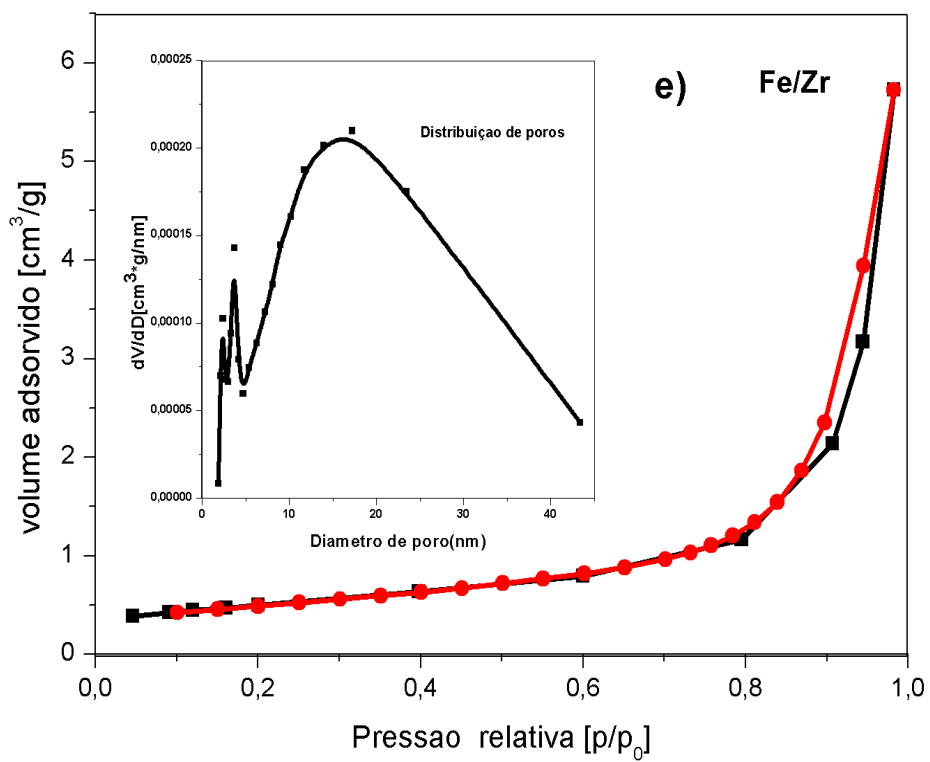
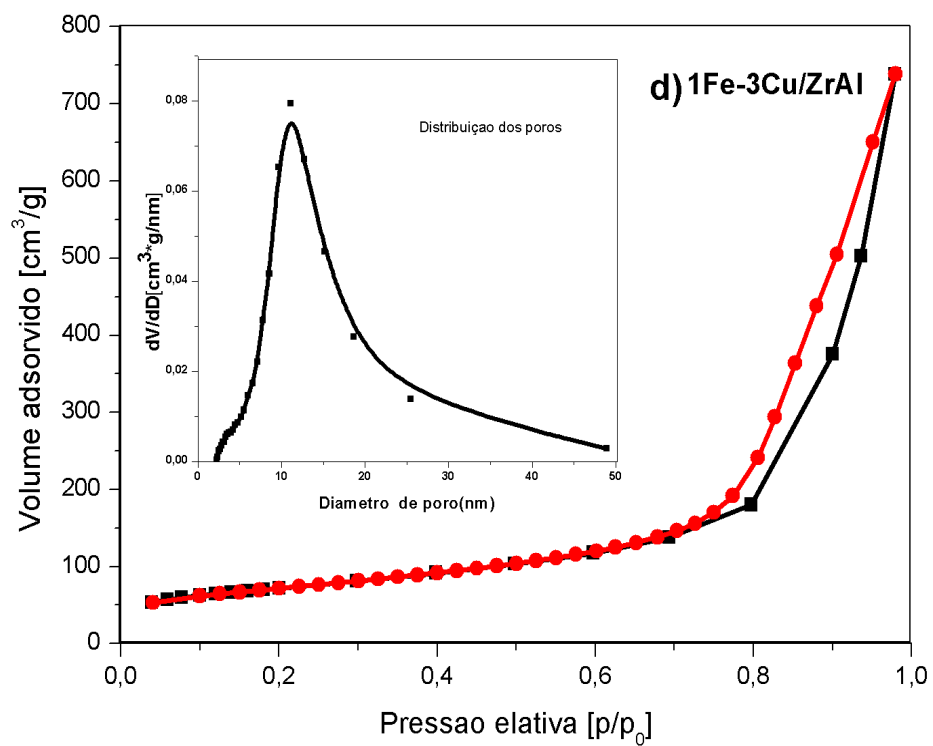
Assim como os suportes, os catalisadores Fe, Cu ou 1Fe-2Cu suportados em Al, ZrAl ou Zr (Figura 5.5) apresentaram isoterms do tipo IV, semelhantes aos do suportes. Porém, os catalisadores apresentaram uma redução nos valores da área superficial específica, quando comparados aos suportes puros. A impregnação de 5% m/m de Fe em Al (Figura 5.5a) provocou uma queda em torno de 12 % na S_{BET} . No suporte ZrAl a impregnação de Fe (Figura 5.5b) diminuiu área S_{BET} em 20% em relação ao suporte Al puro, enquanto que a impregnação de Cu (Figura 5.5c) provocou uma diminuição próximo a 22%. Para adição simultânea dos óxidos de Fe e Cu no suporte ZrAl (Figura 5.5d) a redução da área superficial foi ainda maior, 30%. A diminuição da área S_{BET} nos catalisadores está relacionada à obstrução dos poros do suporte, devido à adição dos óxidos sobre sua superfície (BRAVO, 2006). O catalisador Fe/Zr (Figura 5.5e) apresentou área superficial muito baixa torno de $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$. A Tabela 5.2 apresenta além das áreas S_{BET} , os valores de diâmetro e volumes de poros determinados para os

suportes e catalisadores.

Figura 5.5 Isotermas de fisissorção de nitrogênio para os catalisadores: a) Fe/Al; b) Fe/ZrAl; c) Cu/ZrAl; d) 1Fe-3Cu/ZrAl e d) Fe/Zr.







Fonte: acervo pessoal.

Tabela 5.1 Propriedades texturais dos suportes e catalisadores obtidos por meio de medidas de fisissorção de N₂.

Amostras	S _{BET} (m ² /g)	Dp(nm)	Vp(cm ³)
Al	369,7	18,2	1,7
Zr/Al	336,2	19,6	1,7
Cu/ZrAl	287,1	17,0	1,3
Fe/Al	324,4	19,1	1,7
Fe/Zr	1,8	18,2	0,01
Fe/ZrAl	295,7	17,9	1,4
1Fe-2Cu/ZrAl	257,94	15,9	1,1

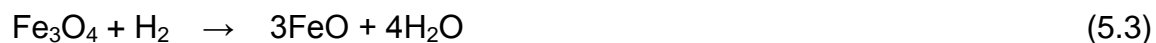
Fonte: acervo pessoal.

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

Para se obter maior conhecimento sobre as espécies redutíveis e interação dos óxidos metálicos com os suportes, a análise pela técnica de RTP-H₂ faz-se necessário. A Figura 5.6 apresenta os perfis de redução com hidrogênio dos óxidos mássicos de Cu, Fe ou Fe-Cu. O óxido de cobre mássico apresentou um único pico de redução em 270°C que se relaciona à redução de CuO para Cu⁰ conforme a equação 5.1 (LITT; ALMQUIST, 2009).

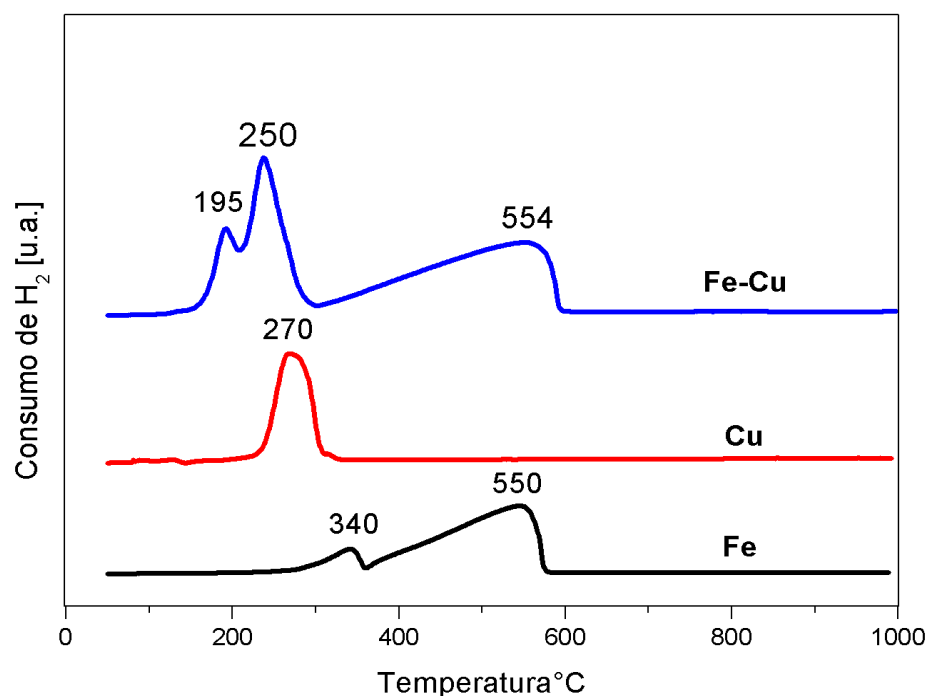


O óxido de ferro mássico apresentou consumo de H₂ centrado entre 270°C e 580°C relacionado à redução de Fe₂O₃ a Fe⁰ tendo como intermediário conforme descrito pelas equações 5.2 a 5.4 (WU et al., 2010; SIERRA-PEREIRA, 2012).



O perfil de redução da mistura física dos mássicos óxidos de ferro (III) e cobre (II) apresentou três principais eventos de redução entre 180 e 630°C, com máximos em 195, 250 e 554°C. O pico de redução a menor temperatura está relacionados à redução de CuO para Cu⁰. O segundo e o terceiro eventos de redução estão relacionados a Fe₂O₃ para Fe⁰. O efeito sinérgico entre óxidos de Cu e Fe facilita suas reduções a temperaturas mais baixas (195 e 250°C) (CAO et al., 2008; LITT; ALMQUIST, 2009; WU et al., 2010). Os suportes não apresentaram redução no intervalo de temperaturas estudado (dados não apresentados).

Figura 5.6 RTP-H₂ dos óxidos mássicos Fe, Cu ou Fe-Cu.



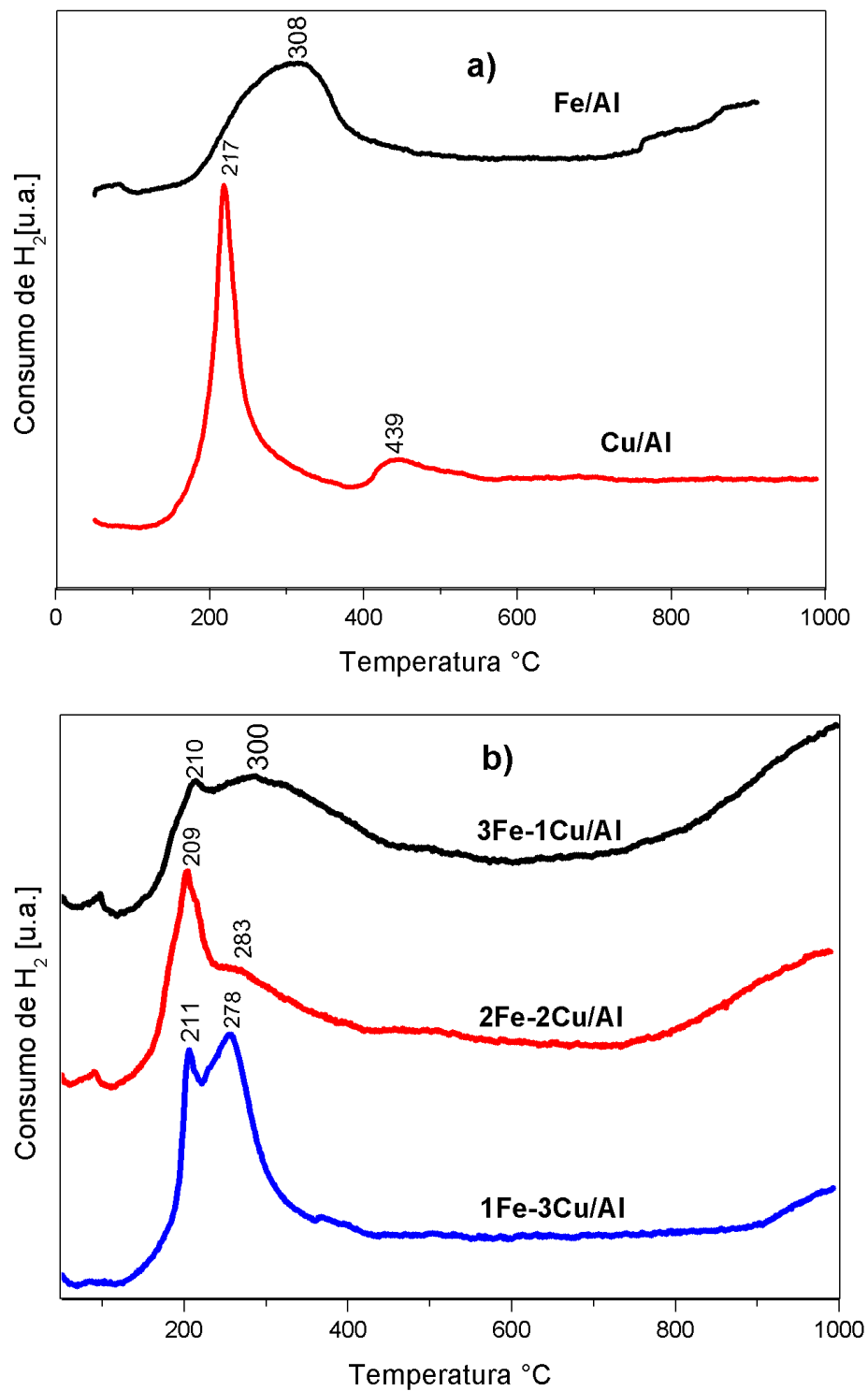
Fonte: acervo pessoal

Os perfis de RTP-H₂ para catalisadores à base de Cu, Fe ou Fe-Cu suportados em Al estão representados na Figura 5.7. O catalisador Cu/Al (Figura 5.7a) mostra um pico estreito de redução centrado em 217°C com alto consumo de hidrogênio seguido por um pico de redução de baixa intensidade centrado em 439°C. Comparando com o óxido de cobre mássico, observa-se que o primeiro pico deslocou para menor temperatura, onde indica redução de Cu altamente disperso na alumina e o outro para temperatura superior indicando uma interação entre o CuO e a alumina. A literatura relata que a espécie de óxido de cobre disperso no suporte se reduz mais facilmente do que óxido de cobre mássico (LING et al., 2012; WU et al., 2010; HAIQIN et al., 2010) Por outro lado, Batista, 2010 preparou via impregnação 10% m/m de Cu suportado em Al e calcinado a 600°C, o autor reportou a formação de CuAl₂O₄ à 450°C durante a RTP-H₂. A interação entre Cu e Al neste trabalho ocorreu a temperatura próxima.

O catalisador de Fe/Al (Figura 5.7a) apresentou dois eventos de redução, o primeiro entre 150 e 450 centrado em 308°C e outro acima de 750°C. Quando comparado ao óxido mássico de ferro, a redução de Fe₂O₃ para Fe₃O₄ e Fe⁰ se deu a temperatura inferior, e a interação resultante de catalisador com o suporte fez foi deslocado para a direita. Segundo Wan et al.(2007) e Zhang et al. (2010), a forte interação entre Fe-Al, pode deslocar a redução para alta temperatura, como pode ser visto na Figura 5.7a.

O perfil de redução para catalisadores com mistura dos óxidos de cobre e ferro com diferentes concentrações, se apresentam na Figura 5.7b. Os catalisadores apresentaram um evento de redução entre 150°C e 250°C com máximo em torno de 210°C, o outro entre 250 e 550°C. A variação nas concentrações dos óxidos nos catalisadores não alterou o comportamento da redução. Quando comparado à redução das misturas dos óxidos mássicos, é razoável relacionar os primeiros eventos de redução óxido de cobre disperso sobre o suporte, enquanto que o segundo se relaciona à redução de Fe₂O₃ para Fe₃O₄ e Fe⁰. Como mencionado anteriormente, a redução acima de 750°C se deve a interação do catalisador com o suporte.

Figura 5.7 RTP-H₂ dos catalisadores à base dos óxidos: a) Fe e Cu; b) Fe-Cu, suportados em Al.



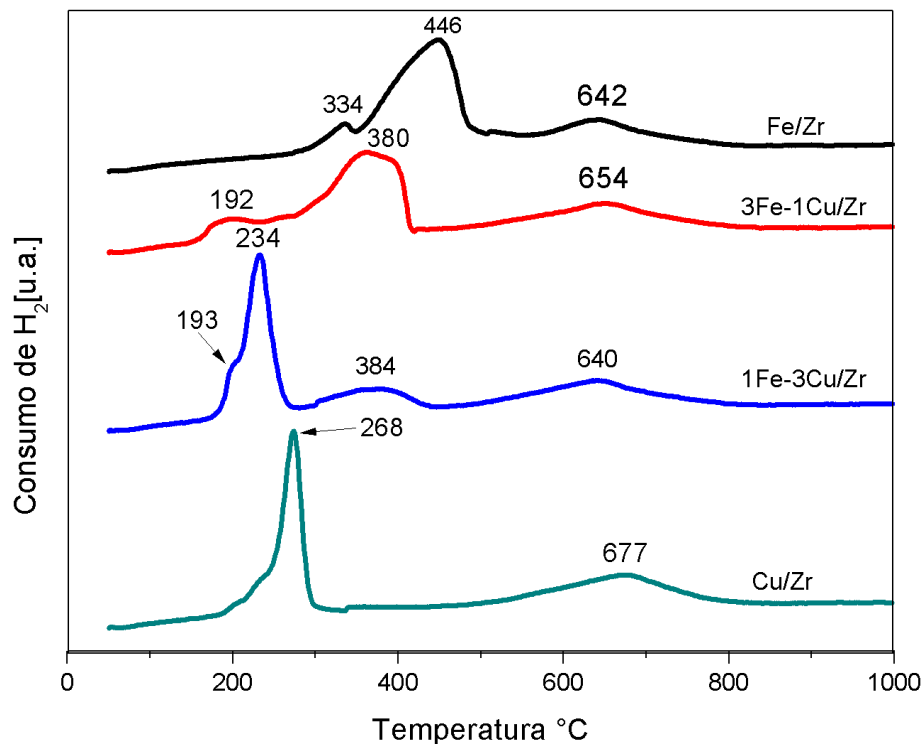
Fonte: acervo pessoal

Os perfis de RTP-H₂ para os catalisadores suportados em óxido de Zr, estão representados na Figura 5.8. O catalisador Cu/Zr (Figura 5.8a) apresentou dois eventos de redução, um na temperatura de 268°C, relacionado à redução de espécies de CuO a Cu⁰, e um pico largo com máximo em 677°C relacionado óxidos de cobre incorporados nos retículos de zircônia (SAGAR et.al., 2006; QIANG et. al., 2012). O óxido de cobre disperso sobre ZrO₂ reduz em temperatura próximo de 120-150°C (SIERRA-PEREIRA, 2012), como a área superficial específica da zircônia aqui apresentada é baixa, o que está reduzindo a 268°C é semelhante ao CuO mássico, uma vez que apresentam temperatura de redução muito próxima.

O catalisador Fe/Zr (Figura 5.8) apresentou consumo de hidrogênio entre 250 e 700°C com máximo em 334°C e 446°C referente à redução de Fe₂O₃ para Fe₃O₄ e Fe⁰, e em 642°C é relacionado a maior interação com o suporte. Em relação ao óxido mássico de ferro houve uma alteração no comportamento de redução, resultante da interação do catalisador com o suporte a alta temperatura (SIERRA-PEREIRA, 2012).

Para catalisadores 1Fe-3Cu/Zr e 3Fe-1Cu/Zr apresentaram eventos de redução diferente, como pode ser observado na Figura 5.8b. Os catalisadores apresentaram sequencia de eventos de redução entre 150 e 700°C. A redução a baixas temperaturas indica a espécie facilmente redutível. O 1Fe-3Cu/Zr teve máxima redução nas temperaturas de 193 e 234°C relacionado ao CuO a Cu⁰, de 384°C relacionada a redução de óxido de Fe₂O₃ a Fe₃O₄ e Fe⁰ e em 640°C referente a interação com suporte. Para catalisador 3Fe-1Cu/Zr o máximo consumo de hidrogênio aconteceu em 192 relacionado a redução de cobre, 380°C referente a redução de Fe₂O₃ a Fe₃O₄ e Fe⁰ 654°C relacionado a interação de catalisador com zircônia. O deslocamento de redução das espécies cobre e ferro para temperaturas mais baixas se deve ao efeito sinérgico entre cobre e ferro presente no material alterando as propriedades de oxidação-redução do material, ou seja, a presença de um metal facilita o processo de redução do outro na primeira etapa (SILVA et al., 2012).

Figura 5.8 RTP-H₂ dos catalisadores de Fe, Cu ou Fe-Cu suportados em Zr.



Fonte: acervo pessoal

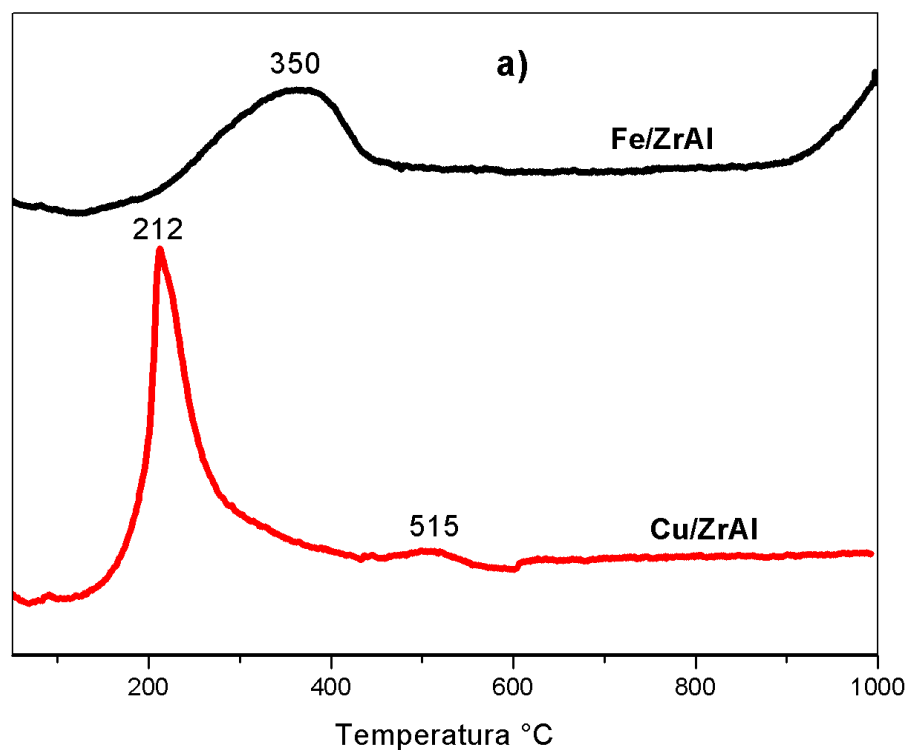
Os resultados de RTP-H₂ dos catalisadores suportados em ZrAl estão apresentados na Figura 5.9. O catalisador de Cu/ZrAl (Figura 5.9a) apresenta dois eventos de redução, sendo um pico com máximo em 212°C e um de baixa intensidade em 515°C. Qiang et al.(2012) que também estudou CuO suportado em ZrAl relaciona o primeiro pico de redução à espécie de CuO a Cu⁰ disperso, enquanto que o segundo está relacionado à CuO interagindo com o suporte.

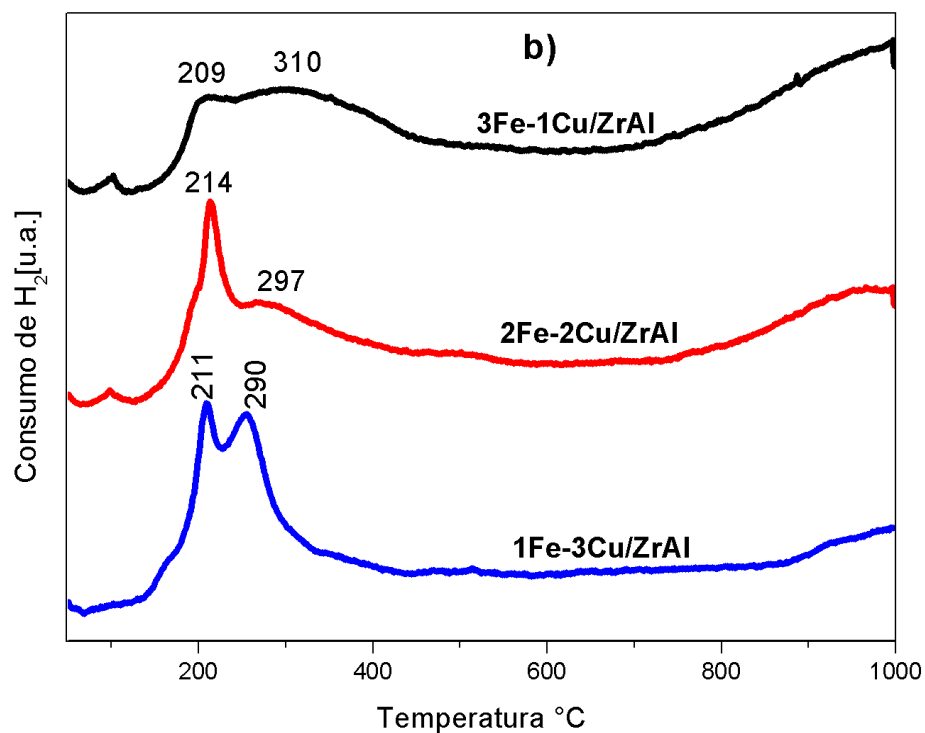
O catalisador de Fe/ZrAl (Figura 5.9a) exibe característica de redução semelhante ao Fe/Al discutido na Figura 5.7a, porém o primeiro evento de redução relacionado à redução de Fe₂O₃ para Fe₃O₄ e Fe⁰ está deslocado para a temperatura de 350°C; do mesmo jeito a interação do catalisador com o suporte se deu acima de 900°C. Diante disso conclui-se que interação entre o catalisador e o suporte se deu de forma mais intensa, fato esse que levou o deslocamento da redução para maiores

temperaturas.

Nos catalisadores com misturas de Fe-Cu/ZrAl (Figura 5.9b), o consumo de hidrogênio se deu na mesma faixa de temperatura quando comparado aos catalisadores suportados em Al, entre 150 e 550°C. O primeiro evento de redução está relacionado à redução de CuO a Cu⁰ disperso, o segundo à redução de Fe₂O₃ para Fe₃O₄ e Fe⁰, acima de 750°C o consumo de H₂ se relaciona à interação do catalisador com o suporte. A adição da zircônia em alumina não alterou o perfil de redução dos catalisadores, o que pode ser verificado ao se comparar ao suporte contendo somente alumina pura.

Figura 5.9 RTP-H₂ dos catalisadores: a) Fe ou Cu; b) Fe-Cu suportados em ZrAl.



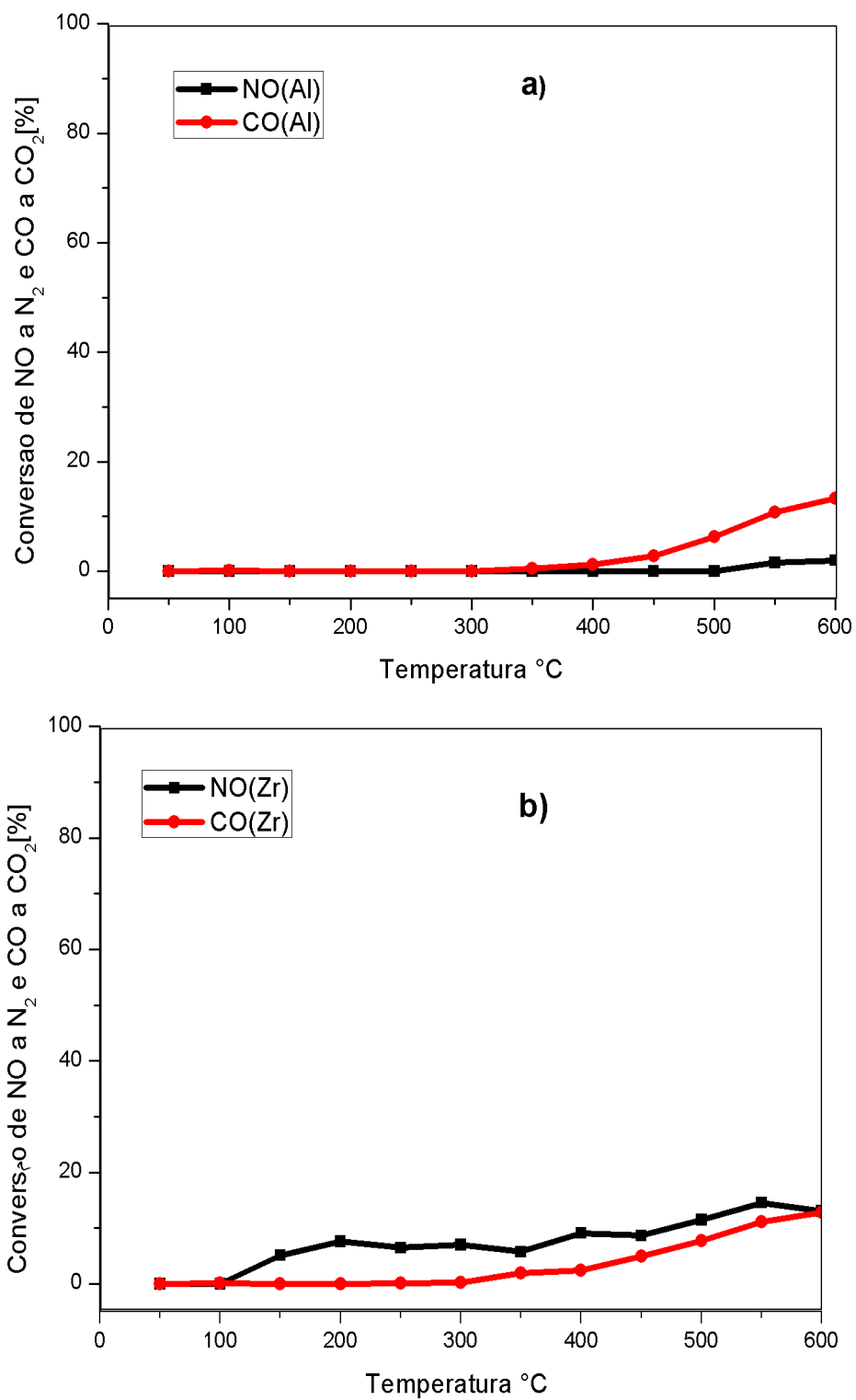


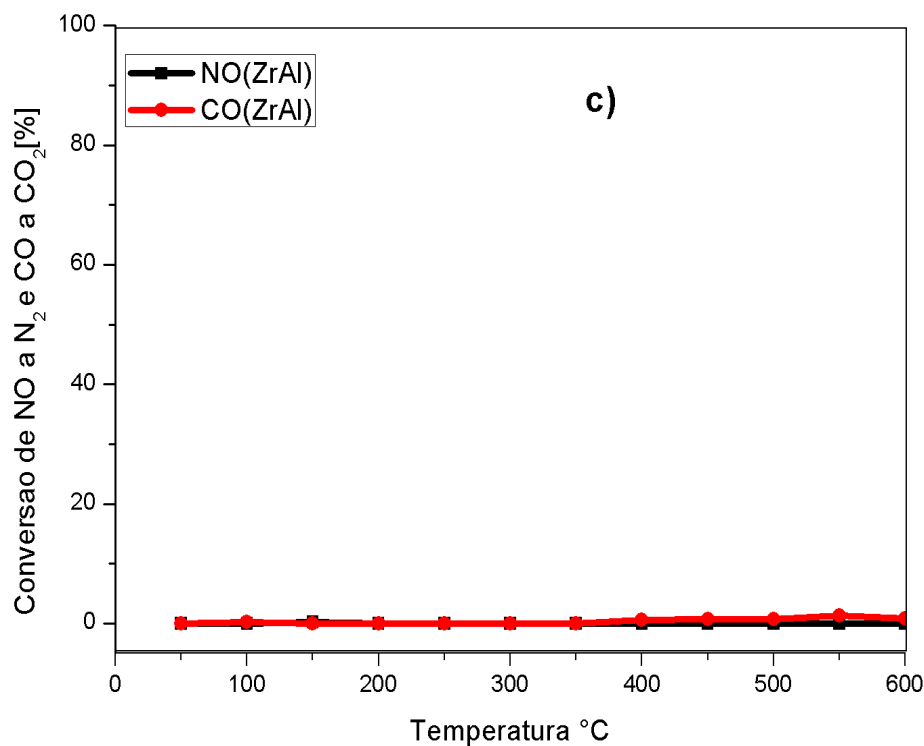
Fonte: acervo pessoal

5.4 Atividade dos catalisadores na redução de NO a N₂ com CO

A redução de NO com CO nos suportes catalíticos está representado na Figura 10: a) Al; b) Zr ou c) ZrAl. Observa-se que esses suportes apresentam a conversão de NO e CO inferior a 15%. O suporte que apresentou maior conversão de NO e CO foi Zr.

Figura 5.10 Conversão de NO e CO sobre os suportes: a) Al, b) Zr ou c) ZrAl.





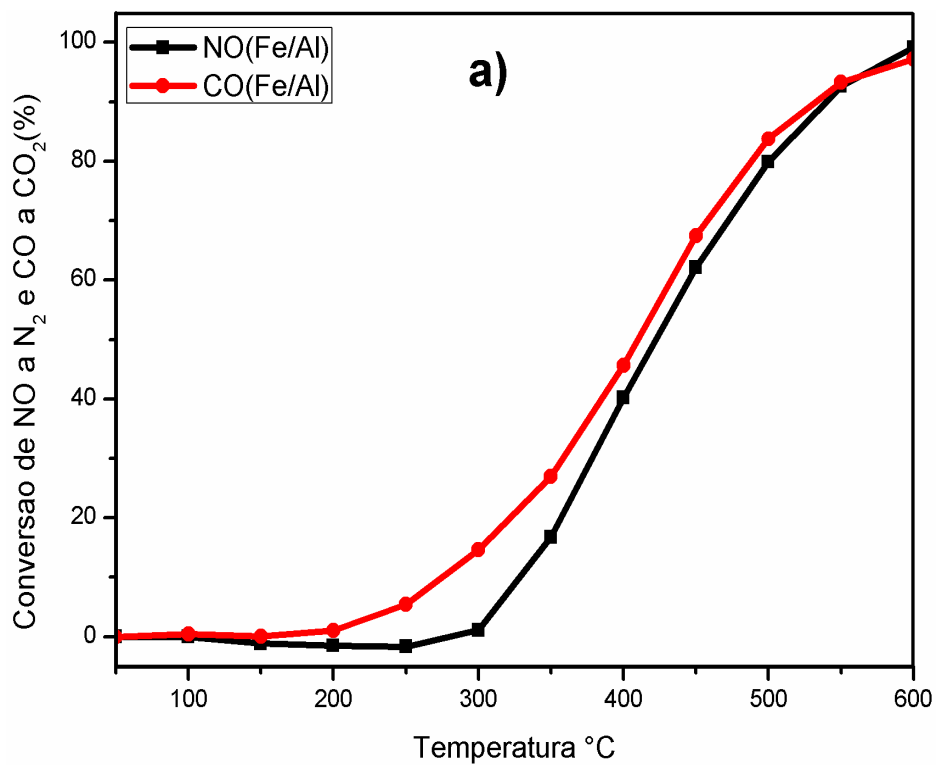
Fonte: acervo pessoal

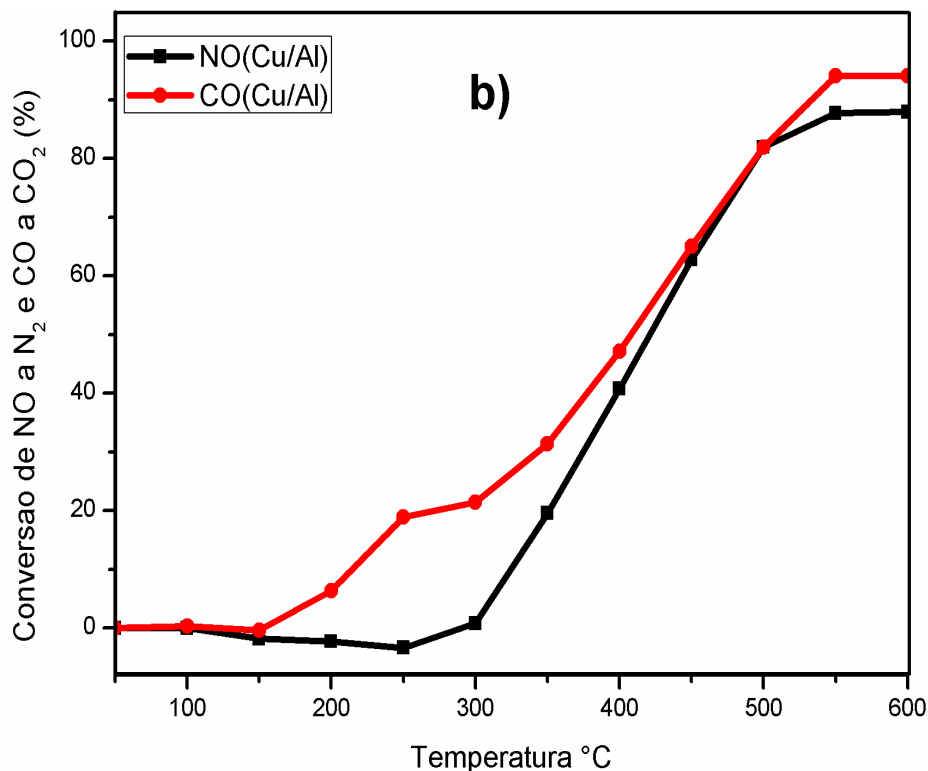
Como se verifica, nas Figuras 5.11a e b, os catalisadores suportados em alumina pura foram muito ativos na redução de NO a N_2 com CO. A conversão dos reagentes passou a ocorrer em temperaturas acima de $150^{\circ}C$, inicialmente com a conversão de CO e depois com NO. Tal como se espera, com o aumento da temperatura, os catalisadores mostram-se mais ativos e seletivo, convertendo todo o NO e CO em $600^{\circ}C$, para Fe/Al. O Cu/Al teve máxima conversão de NO a N_2 $\sim 90\%$ e de CO a CO_2 $\sim 85\%$ em $500^{\circ}C$. Porém a temperaturas menores que $400^{\circ}C$ a conversão de CO é maior do que a conversão de NO. Tal comportamento indica que uma parte do NO está se reduzindo para N_2O (equação 20). A formação desse produto é maior para catalisador de Cu/Al. Maior seletividade a N_2 para os dois catalisadores ocorreu acima de $400^{\circ}C$.

Hu et al. (2001), que também estudaram a redução catalítica de NO com CO, relatam que a baixas temperaturas tende a ocorrer redução parcial de NO a N_2O , e à

medida que há aumento da temperatura, N_2O se decompõe em N_2 e O_2 .

Figura 5.11 Conversão de NO e CO sobre os óxidos: a) Fe; b) Cu suportados em Al.



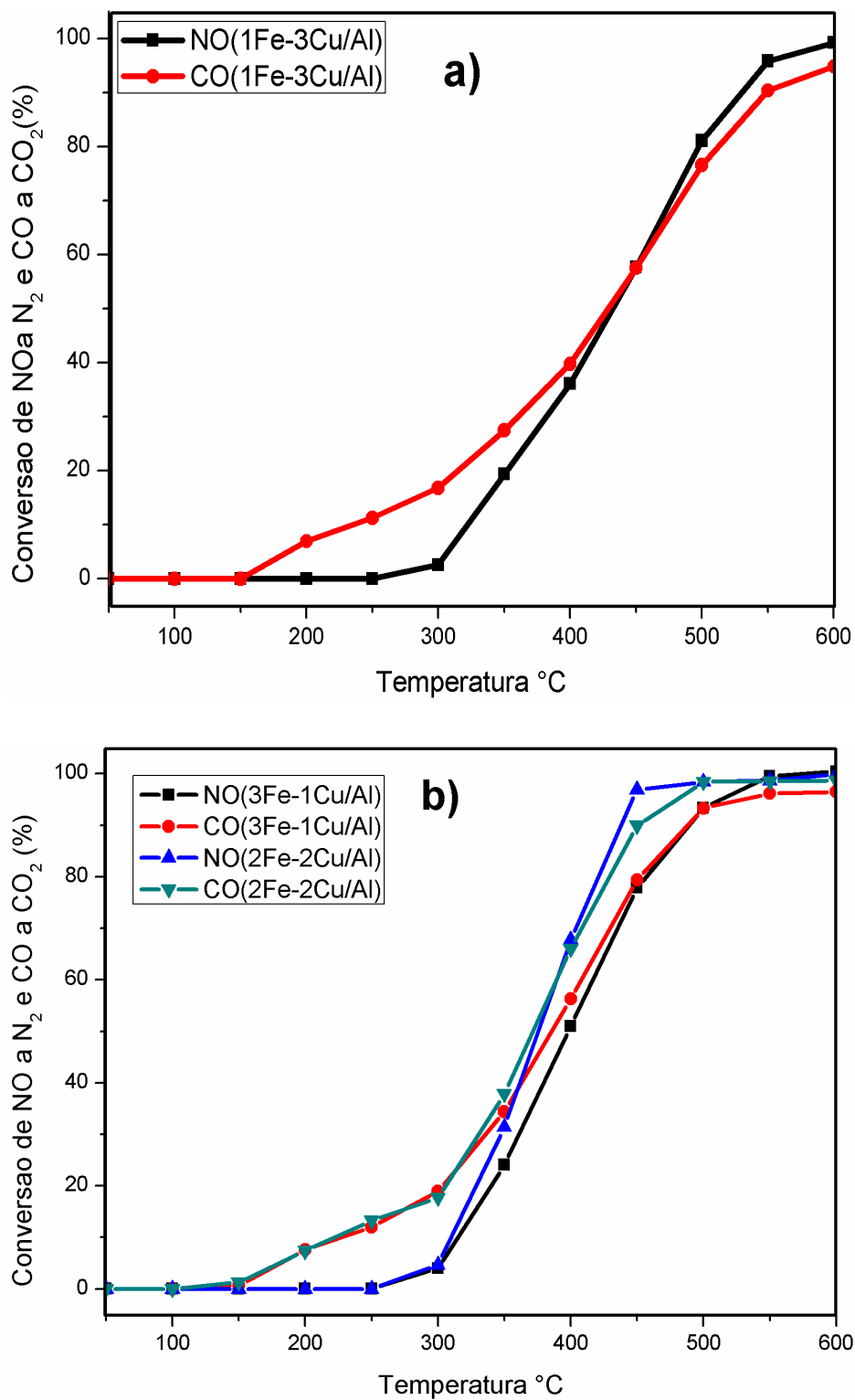


Fonte: acervo pessoal

A conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 para os catalisadores com misturas dos óxidos suportados em Al está representada nas Figura 5.12a e b. Todos os catalisadores foram ativos acima de $150^\circ C$. À medida que a temperatura aumenta, as conversões de NO a N_2 e de CO a CO_2 tornam-se maiores.

Para os catalisador 1Fe-3Cu/Al (Figura 5.12a) a máxima conversão ocorreu à $600^\circ C$. Na Figura 5.12b, o catalisador 3Fe-1Cu/Al apresentou máxima conversão em $550^\circ C$ e para 2Fe-2Cu/Al em $480^\circ C$. Em temperaturas baixas, a conversão de CO a CO_2 foi maior que a de NO a N_2 , denotando a formação de N_2O . Porém, a seletividade maior a N_2 se deu a temperatura acima de $350^\circ C$. A presença simultânea dos sítios catalíticos de CuO e Fe_2O_3 contribuiu para a maior seletividade a N_2 quando comparado aos óxidos puros suportados em Al (SHAHEEN; ALI 2001). A variação no teor dos óxidos não alterou de forma significativa a atividade dos catalisadores.

Figura 5.12 Conversão de NO e CO sobre: a) 1Fe-3Cu/Al; b) 3Fe-1Cu/Al e 2Fe-2Cu/Al.



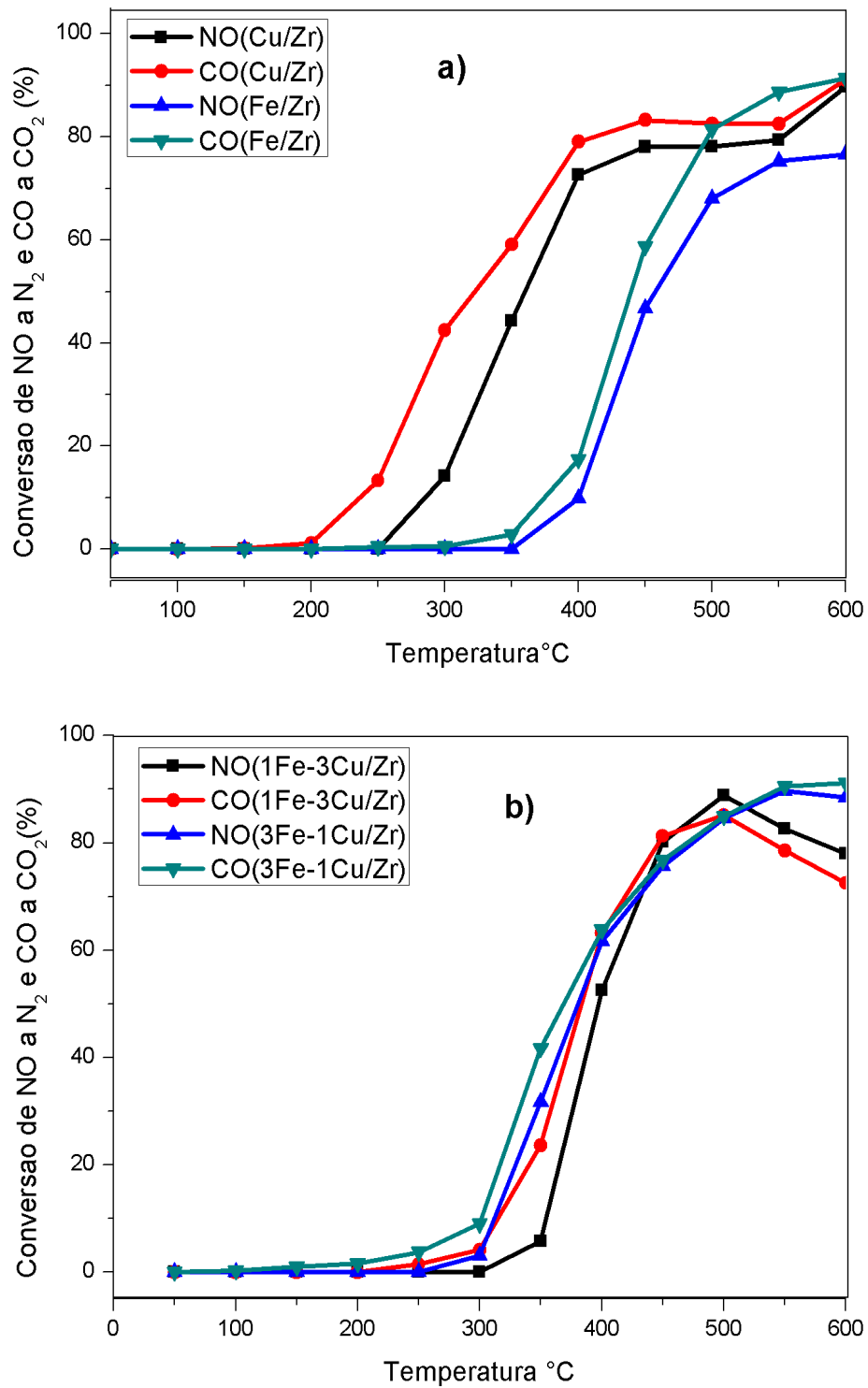
Fonte: acervo pessoal

A Figura 5.13 mostra a conversão de NO e CO para os catalisadores de Fe, Cu, 1Fe-3Cu ou 3Fe-1Cu suportados em Zr. A conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 para catalisador de Fe/Zr (Figura 5.13a) começou em 300 °C, atingindo seu máximo em 600°C.

Para Cu/Zr (Figura 5.13a) a conversão inicia em 200°C, e atinge o máximo de 90% aos 600°C para ambas as conversões de NO a N_2 e de CO a CO_2 . A conversão de CO a CO_2 foi maior que a de NO a N_2 até 500°C, o que indica a formação de N_2O , enquanto que no catalisador Fe/Zr apresentou maior conversão de CO a CO_2 em toda sua extensão. Este resultado está em concordância com os resultados reportados por Pereira (2012) que preparou os catalisadores de Fe/Zr e Cu/Zr pelo método sol-gel e também obteve atividades satisfatórias. A autora relata que o método de preparação e o teor de Fe e Cu foram determinantes para o comportamento dos catalisadores na reação em estudo.

Para os catalisadores de 1Fe-3Cu ou 3Fe-1Cu suportados em Zr (Figura 5.13b), nota-se maior ocorrência de N_2O nas temperaturas inferiores a 400°C, porém o catalisador contendo maior quantidade de óxido de ferro foi mais seletividade a N_2 . Como descrito anteriormente a presença simultânea dos sítios de CuO e Fe_2O_3 contribuiu para maior seletividade a N_2 quando comparado aos óxidos puros suportados.

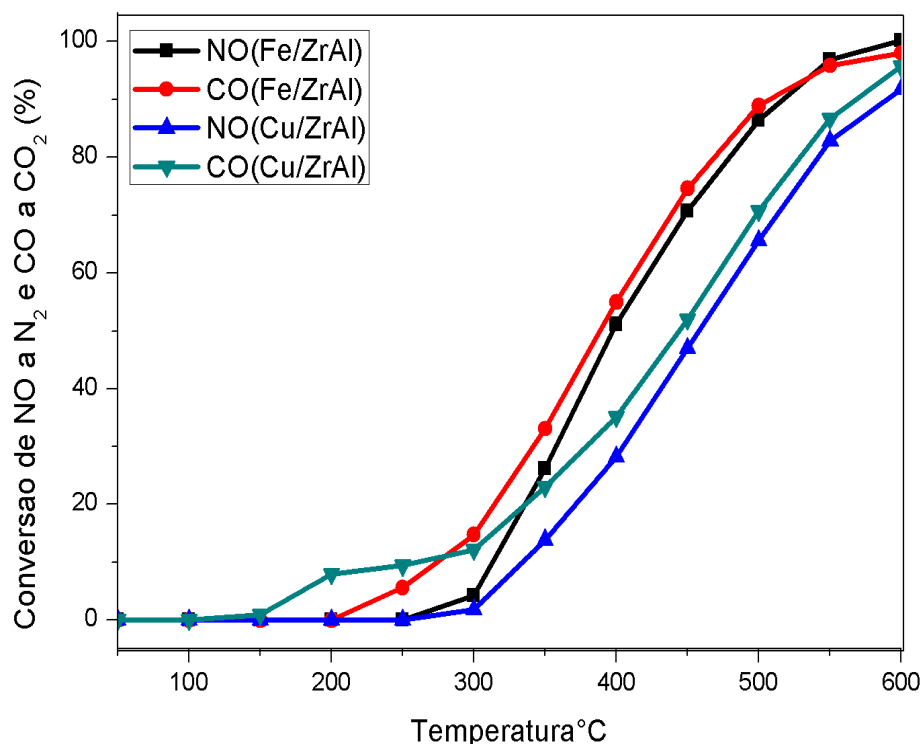
Figura 5.13 Conversão de NO e CO para óxidos de Fe, Cu a) ou Fe-Cu b) suportados em Zr.



Fonte: acervo pessoal

A conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 para os catalisadores à base de óxidos de ferro e de cobre suportados em ZrAl estão representadas na Figura 5.14. O catalisador Fe/ZrAl apresentou a conversão a partir de 200°C e máxima conversão de ~100% em 600°C. Para Cu/ZrAl atividade teve início em 150°C e conversão de 95% foi alcançada em 600°C. O catalisador Cu/ZrAl mostra a formação de CO a CO_2 maior que NO a N_2 em toda as temperaturas. Esse resultado mostra formação de N_2O . No catalisador de Fe/ZrAl esse comportamento foi visível até 400°C.

Figura 5.14 Conversão de NO e CO sobre óxidos de Fe ou Cu suportado em ZrAl.

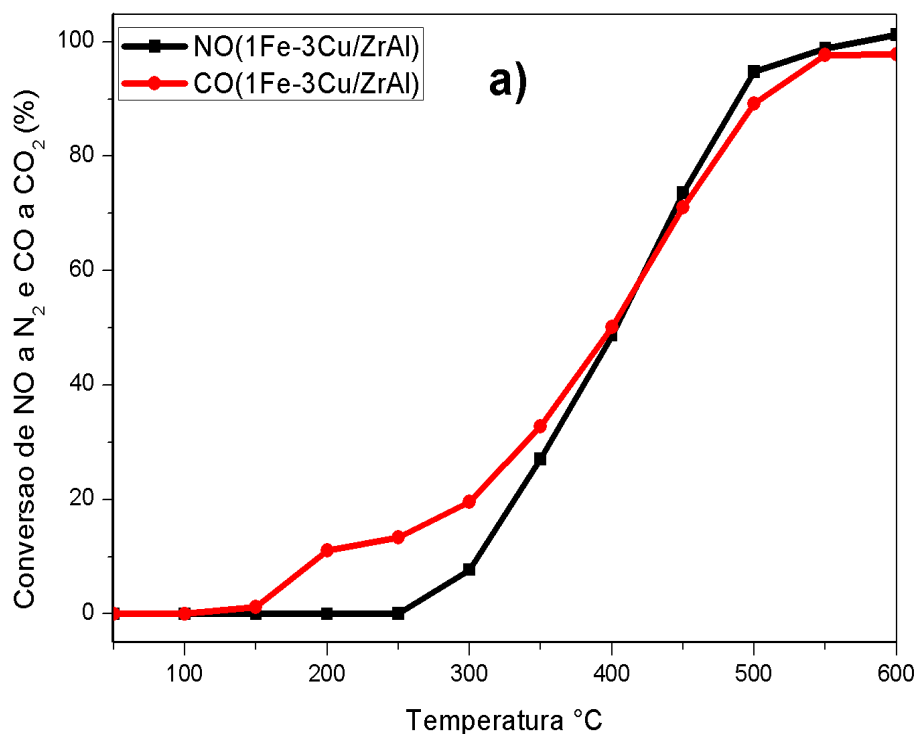


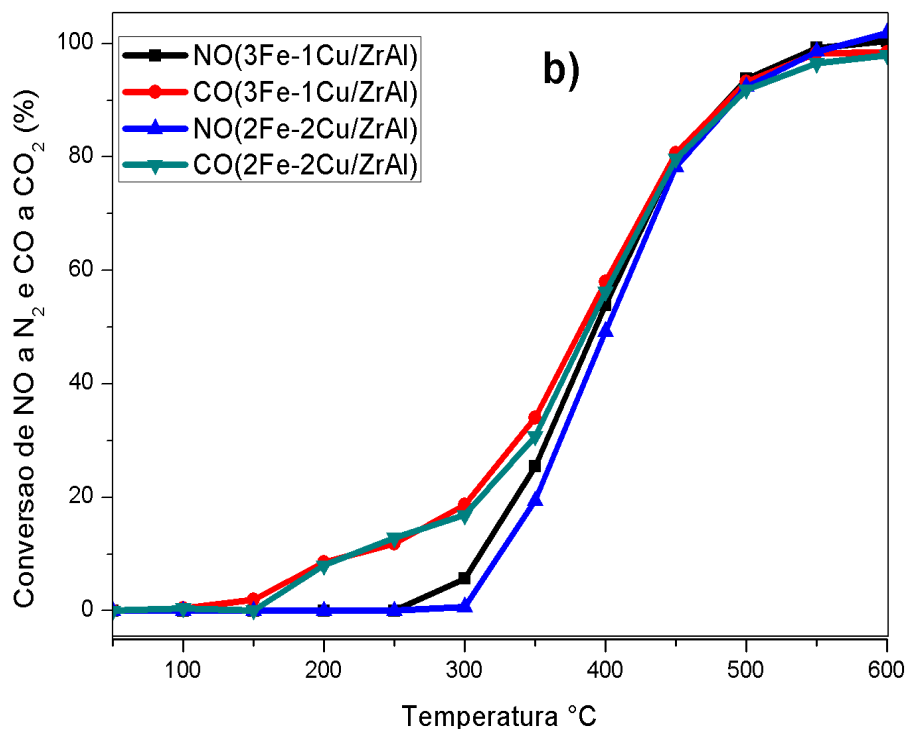
Fonte: acervo pessoal

O desempenho dos catalisadores com misturas de óxidos de Fe e Cu suportados em ZrAl para redução do NO com CO estão apresentados na Figura 5.15a e 5.15b. Os catalisadores apresentaram comportamento catalítico muito semelhante aos

catalisadores com mistura destes óxidos suportados em Al. A conversão se iniciou em 150 e atingiu 100% em 600°C. Observa-se a formação de N_2O em temperatura inferior a 350°C. A equação 2.20 mostra a ocorrência deste produto através da redução do NO com CO. A adição da zircônia assim como variação no teor dos óxidos não melhorou a atividade dos catalisadores.

Figura 5.15 Conversão de NO e CO sobre: a) 1Fe-3Cu/ZrAl; b) 3Fe-1Cu/ZrAl e 2Fe-2Cu/ZrAl.





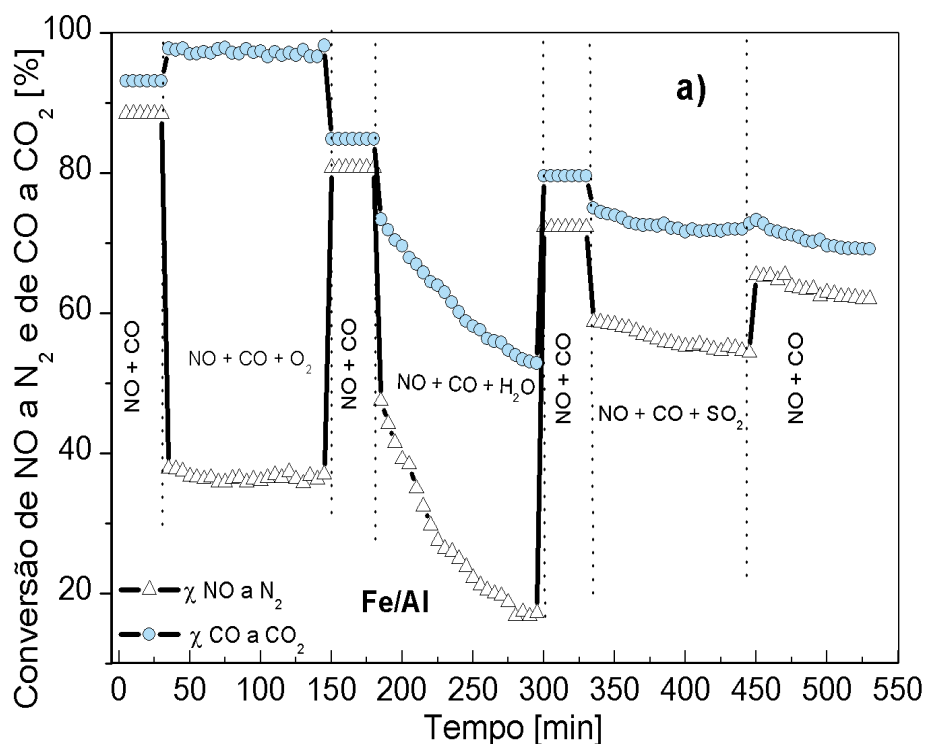
Fonte: acervo pessoal

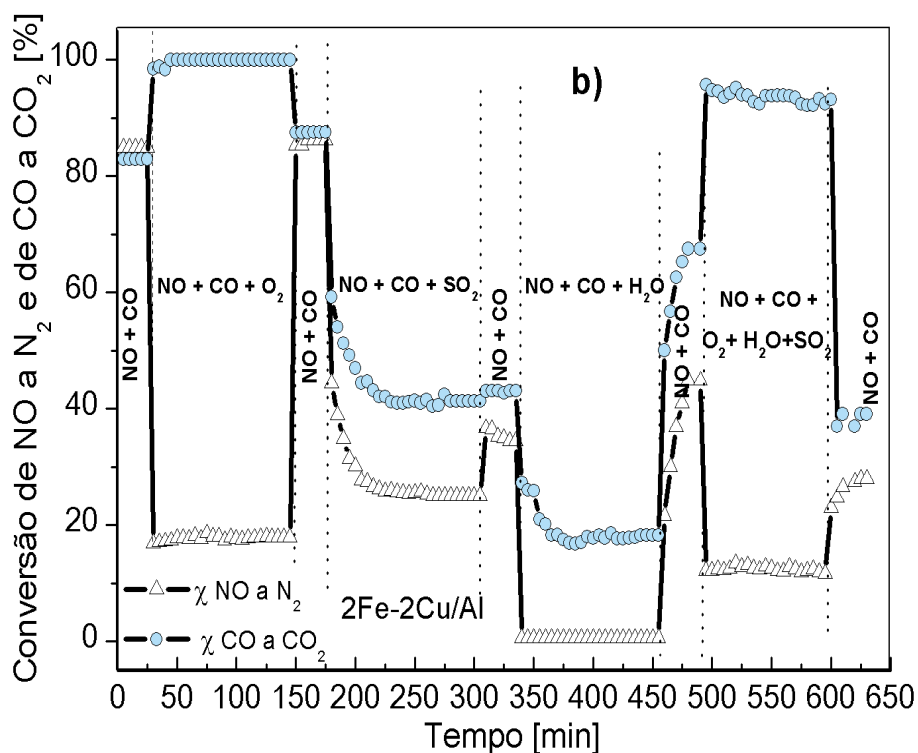
5.5 Redução de NO com CO na presença de O₂, H₂O e SO₂.

A Figura 5.16 apresenta conversão de NO a N₂ e CO a CO₂ na presença dos interferentes, a 600°C nos catalisadores: a) Fe/Al; c) 2Fe-2Cu/Al. Ambos os catalisadores apresentaram queda de conversão do NO para valor menor que 40% e um favorecimento da conversão de CO a CO₂ na presença de O₂. O aumento de conversão de CO a CO₂ se deve a reação preferencial de CO com o oxigênio (PEREIRA, 2012). Com a interrupção de O₂ percebe-se a recuperação da conversão, o que indica que desativação por O₂ é reversível. A presença de vapor de água provocou queda total na conversão do NO para ambos catalisadores, enquanto que a queda de conversão de CO foi de ~40% para catalisador Fe/Al(Figura 5.16a) e de ~80% para 2Fe-2Cu/Al (Figura 5.16b). Segundo KOBYLINSKI; TAYLOR (1973) este comportamento está relacionado ao envenenamento provocado pela hidroxilação da

superfície, através da reação de deslocamento gás água. Quando o SO_2 está presente, o catalisador de Fe/Al (Figura 5.16a) apresenta uma leve queda na conversão de NO e de CO. Estudo feito com catalisador de FeZSM-5 na presença de SO_2 mostra que, o SO_2 promove redução de N_2O . Nessa reação ocorre a formação de SO_3 na superfície do catalisador, porém não suficiente para bloquear sítios ativos do catalisador (KIRIENKO et al., 2012). Para o catalisador 2Fe-2Cu/Al (Figura 5.16b), a adição de SO_2 diminuiu a conversão de NO para 25% e de CO para 40%. A interrupção de fluxo de SO_2 ocorre uma leve recuperação da atividade. Este resultado indica a formação de SO_3 foi maior no catalisador 2Fe-2Cu/Al em comparação a Fe/Al, o que provocou maior queda de conversão. Já na presença de todos os interferentes (O_2 , SO_2 e H_2O) o catalisador 2Fe-2Cu/Al exibiu comportamento similar ao do O_2 .

Figura 5.16 Conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 na presença de O_2 , SO_2 ou H_2O para os catalisadores: a) Fe/Al; b) 2Fe-2Cu/Al.





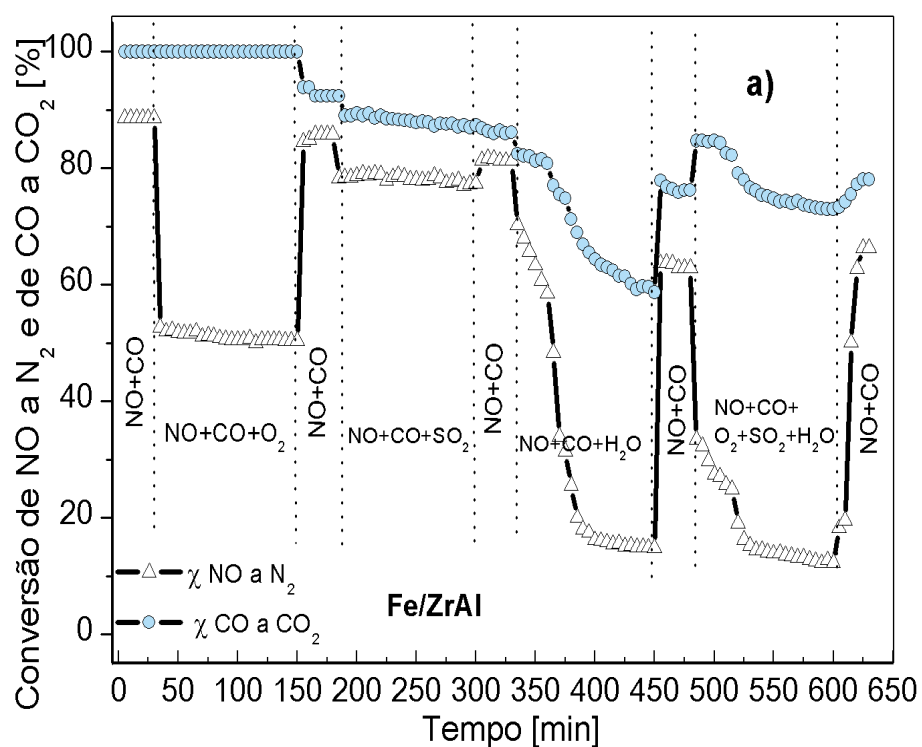
Fonte: acervo pessoal.

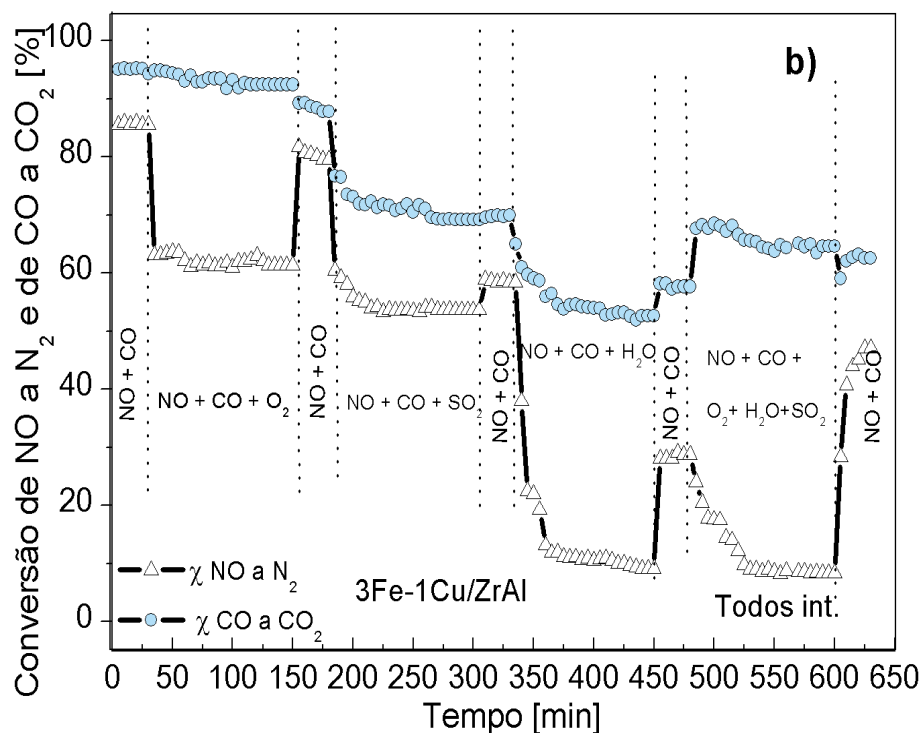
O catalisador Fe/ZrAl (Figura 5.17a) apresenta uma conversão inicial de 95 % para NO e 100% para o CO. Ao adicionar o O_2 a conversão de NO decresceu para 55% e conversão de CO permaneceu inalterável. Com a interrupção de fluxo de oxigênio a conversão de NO se restabeleceu. A presença de SO_2 provoca uma leve queda na conversão de NO, permanecendo inalterável a formação CO. O vapor de água provocou uma forte queda na conversão de NO para 10% e a conversão de CO permaneceu perto de 60 %. A retirada do vapor de água a conversão de NO e CO foram restabelecidas a valores próximos ao inicial. A alimentação com todos os interferentes simultaneamente provocou forte queda na conversão de NO e uma leve queda na conversão para o CO.

O catalisador 3F-1Cu/ZrAl (Figura 5.17b) inicialmente com conversão de 85% para NO e 95% para CO, na presença de oxigênio, o catalisador apresentou característica de conversão semelhante ao Fe/ZrAl, porém a conversão de NO (62%) foi

menos acentuada. A retirada do oxigênio provocou restabelecimento da atividade. O SO_2 provocou o uma queda na conversão de NO para 52 % e CO para 75%. O catalisador mostrou-se menos resistente à presença da água do que a presença de O_2 e SO_2 . Com interrupção de água, a conversão de NO retomou a metade de valor inicial e o CO para 75%. Na presença de todos os interferentes ocorre uma queda da conversão muito acentuada para o NO enquanto que a conversão de CO foi menos afetada. O comportamento apresentado por esses catalisadores se deve a explicação anteriormente mencionada.

Figura 5.17 Conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 na presença de O_2 , SO_2 ou H_2O para os catalisadores: a) Fe/ZrAl; b) 3Fe-1Cu/Al.





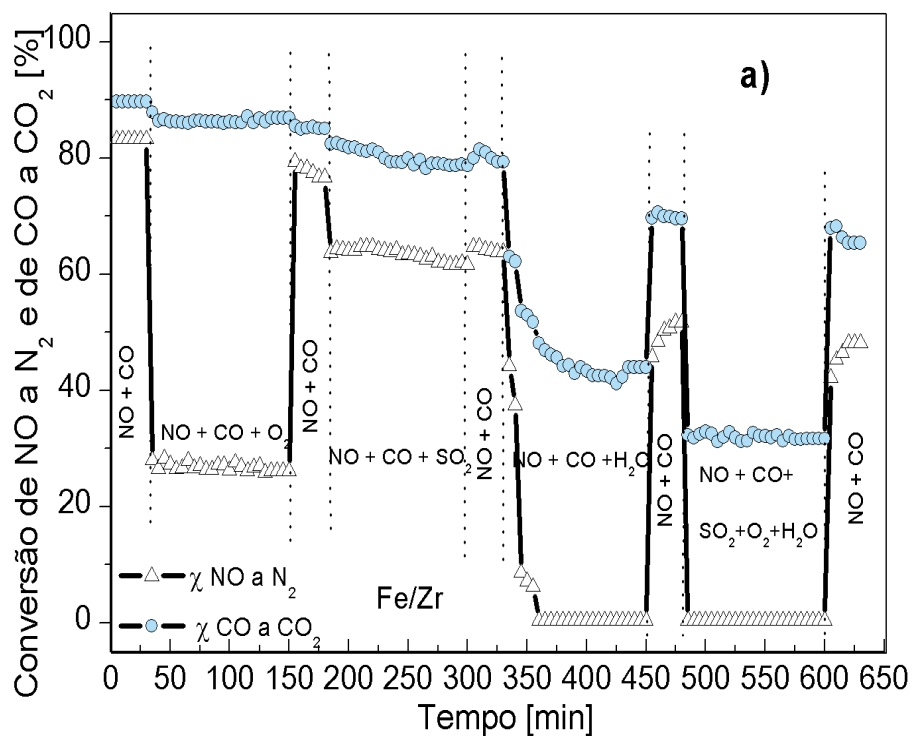
Fonte: acervo pessoal

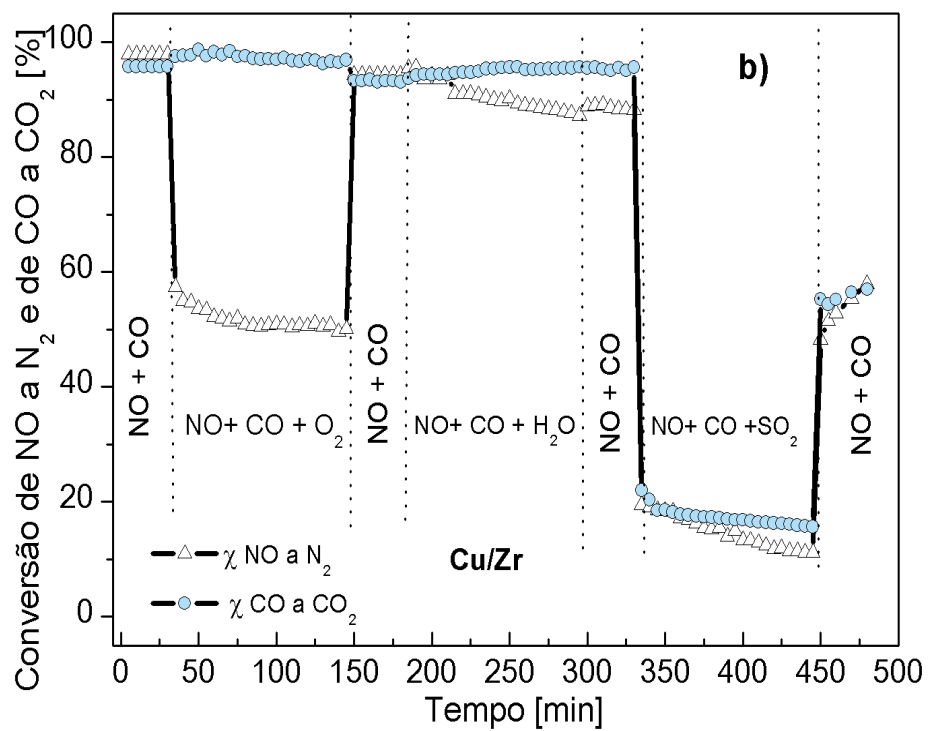
O efeito dos interferentes nos catalisadores de Fe e Cu suportados em Zr está apresentado Figura 5.18. O catalisador Fe/Zr (Figura 5.18a) na presença de oxigênio sofre queda de conversão de NO para 28% e mantendo inalterável conversão de CO. Com a retirada de oxigênio a conversão de NO e CO retornou a um valor próximo ao inicial. Na presença de SO_2 observa-se leve queda na conversão de NO não alterando a conversão de CO. Quando o vapor de água ou todos (O_2 , SO_2 e H_2O) estão presentes ocorre uma desativação reversível tanto para NO como para CO, porém a conversão de NO anula-se e de CO permanece próximo a 50%.

O catalisador Cu/Zr (Figura 5.18b) na presença de oxigênio sofre queda na conversão do NO de 100 para 50% e favorecimento na conversão de CO. Com a retirada de oxigênio houve recuperação da conversão de NO e CO próxima ao valor inicial. Como explicado anteriormente, o CO reage preferencialmente com o oxigênio alimentado para formar CO_2 . Na presença de vapor de água ocorre leve queda na

conversão de NO e CO. O SO_2 provocou maior queda de conversão de NO e CO do que o oxigênio. O resultado indica que o SO_2 está reagindo oxigênio na superfície do catalisador para formar sulfato, que bloqueia os sítios catalíticos (PEREIRA, 2012).

Figura 5.18 Conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 na presença de O_2 , SO_2 ou H_2O para os catalisadores: a) Fe/Zr; b) Cu/Zr.





Fonte: acervo pessoal.

6. CONCLUSÕES

Os resultados de DRX mostraram que os catalisadores não apresentaram picos de difração referentes aos óxidos de Fe ou Cu, o que foi interpretado como um forte indicativo de sua alta dispersão sobre a superfície dos respectivos suportes. Dados de RTP-H₂ comprovaram a presença desses óxidos nos respectivos catalisadores.

As análises de fisissorção de N₂ mostraram que os suportes γ -Al₂O₃ e ZrO₂/ γ -Al₂O₃ apresentaram alta área superficial específica (S_{BET} : 250-400 m²/g), atribuída à sua preparação via síntese sol-gel. A zircônia pura, por outro lado, apresentou valor dessa área muito baixo.

Todos os catalisadores estudados apresentaram alta atividade na redução de NO com CO, com a seletividade a N₂ sendo notoriamente favorecida em temperaturas superiores a 350 °C. Sobre os catalisadores contendo CuO e Fe₂O₃, a seletividade a N₂ foi ligeiramente superior à dos catalisadores monometálicos, o que foi atribuído ao sinergismo que ocorre entre Fe e Cu nas condições reacionais utilizadas, que resulta numa melhoria das propriedades de óxido redução desses metais. Os catalisadores bimetalicos suportados em γ -Al₂O₃ ou ZrO₂/ γ -Al₂O₃ apresentaram atividades similares, o que mostra que a zircônia, no teor adicionado, não influenciou o comportamento catalítico dos óxidos de Fe ou Cu.

A redução de NO com CO na presença do interferente SO₂ provocou uma leve queda na conversão de NO e CO para os catalisadores Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ e Fe₂O₃/ZrO₂/ γ -Al₂O₃ e uma queda maior nessas conversões sobre CuO/ZrO₂. Na presença de O₂ todos os catalisadores sofreram forte queda na conversão de NO, enquanto a conversão de CO foi favorecida devido à reação preferencial do CO com O₂. A queda na conversão de NO sobre todos os catalisadores analisados foi mais pronunciada na presença de vapor de água ou na presença simultânea de todos os interferentes (O₂, SO₂ e H₂O), com exceção do catalisador de CuO/ZrO₂, que foi mais resistente à presença de vapor de água.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar experimentos com maiores teores dos óxidos de cobre e ferro.
- Preparar suportes mistos de $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$ com razões molares $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$ de 20 e 30.
- Realizar um estudo mais aprofundado sobre a interação dos óxidos de Fe e Cu com o suporte.
- Avaliar a atividade desses novos catalisadores na redução de NO a N_2 com CO, na ausência ou presença dos compostos interferentes.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBUQUERQUE, R. V. T.; **Desenvolvimento de catalisadores alternativos para a redução de óxidos de nitrogênio com monóxido de carbono em planta FCC.** 2006, 133f. Dissertação - Salvador: UFBA. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2006.
- ALEXIADIS, V. I.; BOUKOS, N.; VERYKIOS, X. E.; Influence of the composition of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts on the rate of production and quality of carbon nanotubes. **Materials of Chemistry and Physics.** v. 128, n. 1-2, p. 96-108, 2011.
- ALMEIDA, R. M.; SOUZA, F. T. C.; TENÓRIO, N. V. N.; HORTÊNCIO, J. S.; CANUTO, C.; Síntese de nanotubos de carbono a partir da decomposição catalítica do metano promovido por $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. In: Congresso brasileiro de pesquisa e inovação, 4., 2012, Tocantins. **Anais.** Tocantins: Palmas, 2012.
- AMIN, N. H.; ALI, L. I.; EL-AMOLA, S. A.; EBRAHIM, A. A.; MAHMOUD, H. R.; Effect of Fe_2O_3 precursors on physicochemical and catalytic properties of $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ system. **Arabian Journal of Chemistry.** 2011.
- ARAUJO, P. H. L.; **Potencial de utilização de carvão ativado como suporte catalítico na decomposição de óxido nitroso (N_2O).** Bahia: Bah, 2006. Dissertação. Instituto de Química, 2006.
- BASTON, E. P.; **Catalisadores à base de Mo, NiMo e CoMo suportados sobre y-Alumina ou Al-MCM-41- Avaliação na Hidrodessulfurização do Dibenzotiofeno.** 2007. 149f. Tese - São Carlos: UFSCar. Programa de Pós-Graduação em Engenharia química, 2007.
- BATISTA, A. H. M.; RAMOS, F. S. O.; BRAGA, T. P.; LIMA, C. L.; SOUSA, F. F.; BARROS, E. B. D.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. S.; SOUSA, J. R.; VALENTINI, A.; OLIVEIRA, A. C.; Mesoporous MA_2O_4 (M = Cu, Ni, Fe or Mg) spinels: Characterisation and application in the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO_2 . **Applied Catalysis A: General.** v.382, n.2, p.148-157, 2010.
- BERGAMASCHI, V. S.; **Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em zircônia. Uso na reforma a vapor do etanol para obtenção de hidrogênio.** 2005. 184f. Tese-São Paulo: USP. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear-Materiais, 2005.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; Introdução de difração de raios-X em cristais. **Cera.** 2000.
- BOWMAN, T. C.; Control of combustion-generated nitrogen oxide emissions: Technology driven by regulation. **Symposium (International) on Combustion.**

v. 24, n.1, p.859-878, 1992.

- BRAVO, C. A. F.; **Estudo de catalisadores automotivos frente ao envelhecimento com enxofre**. 2006. 222f. Tese - Rio de Janeiro: UFRJ. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2006.
- CAO, J. L.; WANG, Y.; YU, X. L.; WANG, S. R.; WU, S. H.; YUAN, Z. Y.; Mesoporous CuO-Fe₂O₃ composite catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 79, n.1, p. 26-34, 2008.
- CARDOSO, D.; **Introdução a catálise heterogênea**. 2012.
- CASTELOBLANCO, W. N.; **Redução de NO com CO sobre catalisadores de CuO, Fe₂O₃ ou CuO-Fe₂O₃ suportados em TiO₂, ZrO₂ ou TiO₂-ZrO₂-Efeito de vapor de água na atividade e seletividade a N₂**. 2013, 116 f. Dissertação-São Carlos. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2013.
- CHEN, L.; HORIUCHI, T.; OSAKI, T.; MORI, T.; Catalytic selective reduction of NO with propylene over Cu-Al₂O₃ catalysts: influence of catalyst preparation method. **Catalysis Applied B: Environmental**. v.23, n.4, p.259-269, 1999.
- CÔNSUL, J. M.D.; **Estudo de catalisador de Pd e Pd/Mo na decomposição de NO**. 2007, 125f. Tese. Porto Alegre: UFRGs. Programa de Pós-graduação em Química, 2007.
- _____ J. M.D.; THIELE, D.; VESES, R. C.;BAIBICH, I. M.; DALAGO, R. M.; Decomposição catalítica de ÓXIDOS DE NITRIGÊNIO. **Química Nova**. v.27, n.3, p.432-440, 2004.
- CONTE, C. H.; **Utilização de catalisadores de cobre ou cobalto suportados em CeO₂, TiO₂ ou matrizes CeO₂-TiO₂, para redução de NO com CO na ausência ou presença de O₂**. 2007, 111f. Dissertação-São Carlos: UFSCar. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2007.
- CUNHA; C. E. S. C. **Gestão de resíduos perigosos em refinarias de petróleo**.2009, 134f. **Dissertação**-Rio de Janeiro: UERJ. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2009.
- DAMYNOVA, S.; PETROV, L.; CENTENO, M. A.; GRANGE, P.; Characterization of molybdenum hydrodesulfurization catalysts supported on ZrO₂-Al₂O₃ and ZrO₂-SiO₂ carriers. **Applied Catalysis A: General**. v. 224, n. 1-2, p.271-284, 2002.
- ESPOSITO, S.; TURCO, M.; BAGNASCO, G.; CAMMARANO, C.; PARNICE, P.; New insight into the preparation of copper/zirconia catalysts by sol-gel method. **Applied catalysis A: General**. v.403, n.1-2, p.128-135, 2011.
- _____ S.; ARONNE, A.; Highly dispersed sol-gel synthesized Cu-ZrO₂

material as catalysts for oxidative steam reforming methanol. **Applied Catalysis A: General**. v.372, n.1, p. 48-57, 2010.

- EVANS, J.; Monóxido de Carbono: mais do que somente um gás letal. **Atualidade em Química**. n. 9. p. 5, 1999.
- FÁVERO, C. V. B.; CANTÃO, M. P.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R, M.M.; Caracterização e análise de catalisadores industriais de reforma a vapor de metanol e shift. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 8. 2009 Minas Gerais. **Anais...** Minas Gerais: Uberlandia, p.2.
- FERREIRA, H. S.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; MARTINS, L.; FIERRO, J. L. G.; RANGEL, M. C. Influência de cobre na redução catalítica de óxidos de nitrogênio em presença de oxigênio sobre hematita e zircônia. In: Congresso Brasileiro de Petróleo e gás, 3. 2005. **Anais...** Bhaia: Salvador, p.6.
- _____ H. S.; OLIVEIRA, S. J.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZALÉZ, E. A.; MARTINS, L.; FIERRO, J. L. G.; MARCHETTI, S. J.; Redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio sobre hematita contendo cobre. **Química nova**, v. 30, n. 3, p. 611-615, 2007.
- GALLEGO, A. G.; MARTINS, G.; GAALLO, W. L. R.; Emissões de NOx em turbinas a gás: mecanismos de formação e algumas tecnologias de redução. **Revista de Ciência e Tecnologia**. n. 15, p. 13-22, 2000.
- GARCIA, J. S.; **Perovskita preparada pelo método do citrate com catalisadores para reação de NO com CO**. São Carlos: USP Dissertação, 2003. Instituto de Química, 2003.
- GOCMEZ, H.; FUJIMORI, H.; TUNCER, M.; GOCYER, Z.; DRAN, C.; The preparation and characterization of Al₂O₃/ZrO₂ nanocrystalline composite by simple gel method. **Materials Science and Engineering:B**. v.173, n.1-3, p. 80-83. 2010.
- GOLDSTEIN, E. A.; Mitchell E. R.; **Cinética química de cobre óxido e redução com carbonomonóxido**. Anais de Instituto de Combustão. v. 33, n. 2, p. 2803-2810, 2011.
- GÓMEZ, G. MA. Pitchon, V.; Kiennemann, A. ;Pollution from nitrogen oxides: an approach for NO catalytic abatement using absorbent materials. **International Environment**. v. 31, n.3 , P. 445-467. 2005.
- GONÇALVES, R. F.; **Obtenção de nanocompósitos de Zircônia (ZrO₂) encapsulado com Alumina (Al₂O₃)**. São Carlos: UFSCar, 2008. Tese. Departamento de Química, 2008.
- HAIQIN, W.; LI, D.; DAI, Y.; HU, Y.; LIU, B.; DONG, L.; Catalytic behavior of CuO supported on Mn₂O₃ modificada γ -Al₂O₃ for NO reduction by CO. **Journal of**

Molecular Catalysis A: Chemical. v. 332, n. 1-2, p.32-44, 2010.

- HAMADA, H.; HANEDA, M.; A review of selective catalytic reduction of nitrogen óxidos with hydrogen and carbon monoxide. **Applied Catalysis A: General.** v. 421-422, p.1-13, 2012.
- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; O processo sol-gel: Uma visão Físico-Química. **Química nova.** P.10, 1995.
- <http://www.fuguitang.com/por-que-sao-bons-catalisadores-de-metais-de-transicao.html>> acesso em Fevereiro de 2013.
- HU, Y. ; DONG, L.; SHEN, M.; LIU, D.; WANG, J.; DING, W.; CHEN, Y.; Influence of support on the activities of copper oxides species in the low temperature NO + CO reaction . **Applied Catalysis B: Environmental.** v.31, n.1, p.61-69, 2001.
- BELLIDO, J. D. A.; ASSAF E. M.; Reduction of NO by CO on Cu/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts: Characterization and catalytic activities. **Fuel.** v.88, n.9, p.1673-1679. 2009.
- JIAO, X.; CHEN, D.; XIAO, L.; Effect of organic additives on hydrothermal zirconia nanocrystallites. **Journal of Crystal growth.** v.258, n.1-2, p.158-162, 2003.
- JINGJIE L.; XU, H.; LIU, Y.; CHU, W.; JIANG, C.; ZHAO, X.; A facile approach for the preparation of biomorphic CuO-ZrO₂ catalyst for the catalytic combustion of methane. **Applied Catalysis A: General.** v. 423-424, p. 121-129. 2012.
- KIRIENKO P. I.; BOICHUK, T. M.; ORLINK, S. N.; SLOV'EV, S. A.; Influence of H₂O and SO₂ on the activity of deposited cobalt oxide catalysts in the processes of redction of nitrogen oxides with carbon monoxide and C₃-C₄ alkalines. **Theoretical and Experimental Chemistry,** v.47, n.6, 2012.
- 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.** v.31, n.3, p.450–458, 1973.
- LING, C.; LI, X.; QU, Z.; TADE, M.; LIU, S.; The role of copper species in Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts for NH₃-SCO reaction. **Surface Applied Science.** v.258, n.8, p.3738-3743, 2012.
- LITT, G.; ALMQUIST, C.; An investigation of CuO/Fe₂O₃ catalysts for the gas-phase oxidation of ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental.** v.90, n.1-2, p. 10-17, 2009.
- LIU, M.; LI, H.; XIAO, L.; YU, W.; LU, Y.; ZHAO, Z.; XRD anda Moussbauer spectroscopy investigation of Fe₂O₃/Al₂O₃ nanocomposites . **Journal of**

magnetism and magnetic materials. v.294, n.3, p.294-297, 2005

- LIU, Q.; WANG, A.; WANG, X.; GAO, P.; WANG, X.; ZHANG, T.; Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ - Al_2O_3 from bhoemite sol. **Microporous and Mesoporous Materials.** v.111, n.1-3, p.323-333, 2008.
- MANIVASAKAN, P. et. al; Synthesis of monoclinic and cubic ZrO_2 nanoparticles zircon. **Journal of American Ceramic Society.** v.95, n.5, p.1410-1420, 2011.
- MEDEIROS, A. M. L.; **Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr_2O_3 através do método sol-gel proteico.** 2007. 99f. Dissertação-Fortaleza: UFC. Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de materiais, 2007.
- MEDEIROS, M. A.; STEINER, A. Q.; Convenções internacionais sobre o meio ambiente realmente funcionam: Abordagem teórica metodológicas sobre a eficácia do regime ambiental. **Contexto Internacional.** v.32, n.2, 2010.
- MIRANDA, A.T.; **Poluição atmosférica: Causas, consequências e responsabilidades disponível em,** 2008 <<http://educacao.uol.com.br/disciplinas/geografia/poluicao-atmosferica-causas-consequencias-e-responsabilidades.htm> > acesso em 14/07/2013.
- NETO, A. V. L.; **Catalisadores contendo espécies V_2O_3 , ou VO^{2+} - atividade e seletividade na redução de NO com NH_3 .** 2009, 160f. Tese – São Carlos: UFSCar. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2009.
- PAIVA, C.; **Catálise heterogênea: capítulo 1.** Disponível em <<http://www.ebah.com.br>> acesso em Fevereiro de 2013.
- PANSANGA, K.; LOHITHAM, N.; CHEN, A. C. Y.; LOTERO, E.; PANPRANOT, J.; PRASERTHDAM, P.; GOODWIN JR., J. G.; Copper-modified alumina as a support for iron Fischer-Tropsch synthesis catalysts. **Applied Catalysis A: General.** v.332, n.1, p.130-137, 2007.
- PÂRVULESCU, V.I.; GRANDE, P.; DELMON, B.; Catalytic removal of NO. **Catalysis Today.** v.46, n. 4, p.233-316, 1998.
- PERREIRA, S. A. C.; **Catalisadores de CuO , Fe_2O_3 ou Co_3O_4 Suportados em TiO_2 , CeO_2 ou ZrO_2 –Preparação via Sol-Gel in situ ou Impregnação e Avaliação na Redução de NO com CO.** 2012. 165f. Tese - São Carlos: UFSCar. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2012.
- PORTO, M. G. C.; **Obtenção e caracterização do suporte catalítico Al_2O_3 - ZrO_3 através de método de precursor polimérico.** 2005, 98f. Dissertação - Paraíba:UFPB. Programa de Pós-graduação em Química, 2005.
- PRIETO, P. J. S.; **Nanopartícula de Pt suportadas em Al_2O_3 e CeO_2 - Al_2O_3 : Síntese, caracterização e propriedades catalíticas para reformas de metano.** São Carlos:UFSCar, 2007. Dissertação. Departamento de Engenharia Química,

2007.

- QIANG, Y.; YAO, X.; ZHANG, H.; GAO, F.; DONG, L.; Effect of ZrO₂ addition method on the activity of Al₂O₃-supported CuO for NO reduction with CO: impregnation vs. coprecipitation. **Applied Catalysis A: General**. v. 423-424, p. 42-51, 2012.
- RANGEL, M. C.; Carvalho, M. F. A.; Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. **Química Nova**. v.26, n.2, p.265-277, 2003.
- RASHAD, M. M.; BAILOUMY, H. M.; Effect of thermal treatment on the crystal structure and morphology of the zirconia nanopowders produced by three different routes. **Journal of Materials Processing Technology**. v.195, n.1-3, p. 178-185, 2008.
- REIS, U. O.; **Poluição atmosférica**. disponível em, <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAennEAK/poluicao-atmosferica>> acesso Julho de 2013.
- RITTIDECH, A.; TUNKASIRI, T.; Preparation and characterization of Al₂O₃-25 mol% ZrO₂ composites. **Ceramics International**. v.38, n.1, p.s125-s129, 2012.
- SAGAR, G. V. et al.; Dispersion and reactivity of copper catalysts supported on Al₂O₃-ZrO₂. **Indian Institute of Chemical Technology, Division of catalysis**. 2006.
- SANTOS, J.; **Processos de fabricação de Alumina**. Disponível em <<http://www.ebah.com.br/>> acesso em Novembro de 2013
- SCARAMAL, J. P. S.; **Incorporação de porfirinas em matrizes sol-gel: Preparação e caracterização Espectroscópica**. 2010. 79 f. Dissertação-Guarapuava: Programa de Pós-Graduação em Química, 2010.
- SHAHEEN, W. M.; ALI, A. A.; Thermal solid-solid interaction and the physicochemical properties of CuO-Fe₂O₃. **International Journal of Inorganic Materials**. v. 3, n.7, p. 1073-1081, 2001.
- SIERRA-PEREIRA, C. A., URQUIETA-GONZALEZ, E. A.; Reduction of NO with CO on CuO or Fe₂O₃ catalysts supported on TiO₂ in the presence of O₂, SO₂ and water steam. **Fuel**. v. 118, p.137-147, 2014.
- SIGNORETTI, V. T.; **Controle das emissões de NOx, SOx e metais pesados quando se utilizam combustíveis alternativos e de alto teor de enxofre na indústria de cimento**. 2008. 232 f. Tese- Itajubá: UNIFEI. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2008.
- SILVA D. G.; SANTOS, C. R. S.; ALBUQUERQUE, R. V. T.; PEREIRA, C. A. S.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; RANGEL, M. C.; Influência da ordem de adição da fase ativa no desempenho de materiais do tipo CuO-Fe₂O₃/ZrO₂ na redução

do óxido nítrico por monóxido de carbono. **Revista do Departamento de Química e exatas-UESB**. v.3, n.1, p. 1-11, 2012.

- SILVA, A. C.; **Poluição do ar**. 2013, disponível em <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAkdlAH/apostila-poluicao-ar?par/t=2#>> acesso Julho de 2013.
- SILVA, F. P. T., LAJETER, K.; AFONSO, J. C.; A importância de oxidação do catalisador NiMo/Al₂O₃ na lixívia de metais por ácido oxálico. **Química nova**. p. 6, 1994.
- SILVA, E. D.; **Catalisadores a base de Cu, Co e Fe, trocados ou suportados em Zeólitas USY-Avaliação na redução de NO com CO**. 2008, 125f. Tese - São Carlos: UFSCar. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2008.
- SILVEIRA, E. B.; **Decomposição de NOx em catalisadores de óxidos misto de CeZrO₂ e CuZrO₂**. 2006. 114f. Dissertação- Rio de Janeiro:UFRJ. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2006.
- SKALSKA, K.; MILLER, J. S.; LADAKOWICZ, S.; Trends in NO abatement: A review. **Science of The Total Environment**. v.408, n. 19, p. 3976-3989. 2010.
- SOARES, M. M.; **Preparação de Catalisadores Fe/FER e Fe₂O₃/FER-Avaliação na redução de NO com CO**. 2012, 99f. Dissertação-São Carlos: UFSCar. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2012.
- SOUNAK, R.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G.; Catalysis for NOx abatement. **Applied Energy**. v.86, n. 11 p. 2283-2297. 2009.
- SOUSA, E. C.; **Catalisadores de Irídio suportados em aluminas modificadas com índio para tratamento de gás de combustão emitido de unidades de FCC- abatimento de NO_x**. 2012, 142f. Tese-Salvador: UFBA. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2012.
- SOUZA, J. J. N.; **Catalisadores a base de SrSnO₃:Ni₂₊ não suportados e suportados para reação de redução de NO com CO**. João Pessoa: UFPB, Dissertação. Departamento de Química, 2012.
- SREETHAWONG, T., NGAMSINLAPASATHIAN, S., YOSHIKAWA, S.; Synthesis of crystalline mesoporous-assembled ZrO₂ nanoparticles via a facile surfactant-aded sol-gel process and their photocatalytic dye degradation activity. **Chemical Engineering Journal**. v.228, p.256-262, 2013.
- TANABE, E. Y.; **Óxidos de perovskitas para reações de decomposição de NO e redução de NO com CO**. 2006. 137 f. Dissertação-São Carlos: USP.
- WAN, H. J.; WU, B. S.; ZHANG, C. H.; XIANG, H. W.; LI, Y. W.; XU, B. F.; YI, F.;

Study on Fe-Al₂O₃ interaction over precipitated iron Fischer-Trosch synthesis. **Catalysis Communications**. v.8, n.10, p.1538-1545, 2007.

- WENZHI, H.; YANG, J.; MENG, X.; CHENG, Y.; WANG, C.; ZOU, B.; KHAN, Z.; WANG, Z.; CAO, X.; Effect of the organic additions on crystal growth behavior of ZrO₂ nanocrystals prepared via sol-gel process. **Chemical Engineering Journal**. v.168, n.3, p.1360-1368. 2011.
- WU, Y.; GAO, F.; LIU, B.; DAI, Y.; ZHU, Y.; 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**. v.343, n.2, p.522-528, 2010.
- XIAOYUAN, J.; DING, G.; LOU, L.; CHEN, Y.; ZHENG, X.; Effect of ZrO₂ addition on CuO/TiO₂ activity in the NO + CO reaction. **Catalysis Today** . v.93-95, p.811-818, 2004.
- ZANOTELLO, T. C.; **Adição de Fósforo(P) em catalisadores NiMo, suportados em γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃/TiO₂ e TiO₂- efeito na hidrodessulfurização do Tiofeno**. 2013. 130 f. Dissertação-São Carlos: UFSCar. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2013.
- ZHANG, X.; LI, Z.; GUO, Q.; ZHENG, H.; XIE, K.; Selective synthesis of mixed alcohols from syngas over a catalyst Fe₂O₃/Al₂O₃ in slurry reactor. **Fuel Processing Technology**. v.91, n.4, p.379-382, 2010.
- FERREIRA, H. S.; OLIVEIRA, S. J.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; MARTINS, L.; FIERRO, J. L. G.; MARCHETTI, S. G.; Redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio sobre hematita contendo cobre. **Química nova**, v. 30, n. 3, p. 611-615, 2007.