



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Suelen Martins Stutz Gomes

**Influência do potássio em óxidos mistos à base de cobre na
reação de redução do NO e N₂O pelo CO**

Rio de Janeiro

2020

Suelen Martins Stutz Gomes

**Influência do potássio em óxidos mistos à base de cobre na reação de redução
do NO e N₂O pelo CO**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadoras: Prof.^a Dra. Fatima Maria Zanon Zotin

Prof.^a Dra. Luz Amparo Palacio Santos

Rio de Janeiro

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

G633 Gomes, Suelen Martins Stutz.
Influência do potássio em óxidos mistos à base de cobre na reação de
redução do NO e N₂O pelo CO. – 2020.
111 f.

Orientadora: Fatima Maria Zanon Zotin
Coorientadora: Luz Amparo Palacio Santos
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Catalisadores – Teses. 2. Hidrotalcitas – Teses. 3. Perovskita –
Teses. 4. Potássio – Teses. I. Zotin, Fatima Maria Zanon. II. Santos, Luz
Amparo Palacio. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto
de Química. IV. Título.

CDU 66.09

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total
ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Suelen M. Stutz Gomes
Assinatura

13/05/2021
Data

Suelen Martins Stutz Gomes

**Influência do potássio em óxidos mistos à base de cobre na reação de
redução do NO e N₂O pelo CO**

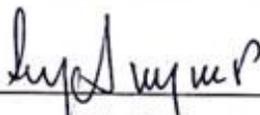
Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em: 04/03/2020

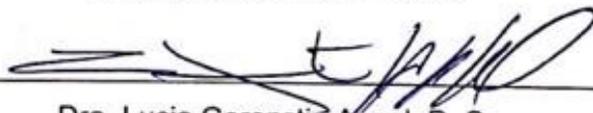
Banca Examinadora:



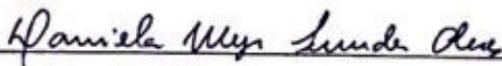
Dra. Fatima Maria Zanon Zotin (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ



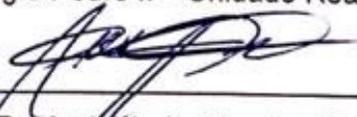
Dra. Luz Amparo Palacio Santos (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ



Dra. Lucia Gorenstin Appel, D. Sc.
INT/MCTIC



Dra. Daniela Meyer Fernandes Alves
Colégio Pedro II – Unidade Realengo II



Dr. André Luis Alberton, D. Sc.
IQ/UERJ

Rio de Janeiro

2020

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação à minha irmã Jacqueline Stutz que, ao renascer, me reinventou.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ser força e presença em minha vida. Por fortalecer a cada amanhecer a minha fé, por todas as glórias concedidas e por ter permitido que eu realizasse mais este sonho.

Agradeço a minha mãezinha do céu, Nossa Senhora, pelo consolo. Consagrei a minha vida a ela crendo que o primeiro consagrado a este imaculado coração foi o meu salvador, quem eu sigo, amo e honro.

Agradeço à professora, orientadora e amiga Luz Amparo que, como sugerido pelo nome, foi luz durante esses 2 anos de mestrado. Obrigada pela confiança, todos os ensinamentos e carinho.

Agradeço à professora, orientadora e amiga Fatima Zotin que nunca mediu esforços para me ajudar sempre com seu jeito doce e sensível.

Agradeço à grande amiga que a UERJ me deu, Samara Montani, que foi sustento em muitos momentos. Sempre disponível e dona de um coração bondoso, agradeço pelos nossos caminhos terem se cruzado.

Agradeço aos grandes amigos que também ganhei da UERJ, João Serpa e Daniel Lopes, por todos os ensinamentos, por toda boa vontade em sempre me ajudar, risadas e pela acolhida.

Agradeço a minha amiga Thainá Gomes que partilhou o árduo caminho da faculdade e também agora o do mestrado junto comigo. Obrigada por toda ajuda, sustento e amizade verdadeira. Que sigamos juntas rumo a outros sonhos.

Agradeço aos meus pais, Sonia e Paulo Cesar, por me incentivarem em todos os meus planos e por todo suporte que me foi dado. Que um dia eu seja para os meus filhos como vocês foram e são pra mim. Não há amor maior que o meu por vocês.

Agradeço aos meus padrinhos, Silvia e Ronaldo, por serem exemplos de amor, compreensão e força e por todo carinho.

Agradeço à minha irmã Jacqueline e ao meu cunhado Lucas por todo amor, apoio e momentos vividos.

Agradeço às crianças que iluminam minha vida: minha afilhada Beatriz e meus sobrinhos, Nicolas, Théo e Isaque por serem os motivos dos meus sorrisos e da minha vontade de me transformar no melhor que posso ser.

Agradeço a toda a minha família, pela compreensão, amor e alegria.

Agradeço ao meu namorado, Gustavo Henrique, por toda paciência e amor. Por cuidar de mim, me compreender e fazer de tudo pelo meu sorriso.

Agradeço aos meus sogros, Eliane e Fernando, e toda a família do meu namorado, por todo carinho e por me apoiarem.

Agradeço a todos os meus amigos, por toda felicidade compartilhada.

Agradeço à minha melhor amiga e irmã, Amanda Peccini, pelos 20 anos de amizade e cumplicidade. Por não permitir que a distância supere o eterno.

Agradeço ao meu melhor amigo, Luan Braga, por ser como um irmão mais velho e cuidar de mim.

Agradeço a todos os professores que passaram pela minha trajetória, contribuindo não apenas na construção de conhecimento, mas também no meu amadurecimento.

Agradeço ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS pelas análises de XANES e DRX in situ.

Agradeço ao Laboratório de Caracterização Instrumental do Instituto de Química da UERJ pelas análises de TG e FTIR.

Agradeço ao Laboratório de Catálise e Cinética do Instituto de Química da UERJ pelas análises de DRX.

Agradeço ao LabMEQ e ao LCPMA do Instituto de Química da UERJ pelo suporte durante a pesquisa.

À Faperj pelo apoio financeiro.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do IQ-UERJ pela oportunidade.

E agradeço à todos aqueles que não tenham sido citados nominalmente, mas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta dissertação.

Buscai primeiro o Reino de Deus, e tudo mais vos será acrescentado.

Mateus 6, 33.

RESUMO

Gomes, Suelen Martins Stutz. *Influência do potássio em óxidos mistos à base de cobre na reação de redução do NO e N₂O pelo CO*. 2020. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

Dentre os óxidos de nitrogênio, o N₂O é um gás do efeito estufa altamente nocivo e, por conta disso, torna-se importante a implementação de processos capazes de reduzir a sua emissão, bem como a dos NO_x. Os catalisadores mais comumente utilizados na redução de NO_x são à base de metais nobres e possuem duas limitações, o alto custo e a formação de óxido nitroso a baixas temperaturas. Neste estudo, avaliaram-se catalisadores alternativos à base de cobre, com diferentes estruturas como perovskita, espinélio e um que utiliza uma estrutura hidrotalcita como precursor. Além disso, avaliou-se a influência do potássio na redutibilidade, na atividade e seletividade desses catalisadores na reação de redução do NO e do N₂O pelo CO. Na literatura reporta-se a influência positiva dos metais alcalinos na redutibilidade de outros metais, além de seu uso em catalisadores de armazenamento e redução de NO_x em substituição ao bário. As quantidades impregnadas em cada suporte foram 0,06; 0,6 e 10 K/Cu (mol/mol). Os resultados de difração de raios X indicaram a presença da fase K₂CO₃ para os catalisadores do tipo hidrotalcita e espinélio com as maiores quantidades de potássio, e no catalisador do tipo perovskita, com os resultados obtidos pela análise de DRX *in situ*, observou-se a formação de K₂O por volta de 270°C, em atmosfera redutora. Através da TPR-H₂ observou-se o comportamento redutor dos catalisadores e a influência positiva do potássio nesse quesito. Os melhores catalisadores foram os com 0,06 K/Cu (mol/mol) no catalisador do tipo hidrotalcita e com 0,6 no espinélio e estes foram acompanhados por DRX e XANES *in situ*. Os resultados demonstram a presença de Cu⁰ e Cu⁺¹ nesses catalisadores, comprovando a alta eficiência de uma superfície reduzida, que promove efetivamente as reações de redução do NO e do N₂O pelo CO, como já reportado na literatura. Nos catalisadores do tipo perovskita o potássio não melhorou a redutibilidade e, portanto, não influenciou positivamente a atividade, porém não houve formação de N₂O nos catalisadores com potássio. O metal alcalino, dependendo da estrutura, atuou melhorando a redutibilidade ou estocando NO_x, formando, em todos os casos, catalisadores mais seletivos a N₂.

Palavras-chave: Hidrotalcita. Perovskita. Espinélio. Potássio. Redução de NO_x.

ABSTRACT

Gomes, Suelen Martins Stutz. *Influence of potassium on mixed oxides containing copper in the NO and N₂O reduction by CO*. 2020. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

Among nitrogen oxides, N₂O is a greenhouse gas with a highly harmful effect, because of that, it is important to implement processes in order to reduce its emission, as well as other NO_x. The most common catalysts used in NO_x reduction are based on noble metals and have two important limitations: the high price and the formation of nitrous oxide at low temperatures. In this study, alternative copper-based catalysts with different structures like hydrotalcite, perovskite and spinel were impregnated with potassium and evaluated in the reduction reaction of NO by CO. This dissertation aims to evaluate the influence of potassium in the reducibility of the metal in reaction selectivity, as well as its role in NO_x storage. The samples were impregnated in each support with 0.06, 0.6 and 10 K/Cu (mol / mol). The results of X-ray diffraction indicated the presence of the K₂CO₃ phase in hydrotalcite and spinel type catalysts with higher amounts of potassium. The perovskite type catalyst with a higher amount of potassium presented the K₂O phase form at around 270 °C in reducing atmosphere. The reducing behavior of the catalysts and the positive influence of potassium were observed through H₂-TPR. The best catalysts were those with 0.06 K/Cu (mol / mol) for hydrotalcite catalysts and 0.6 for spinel ones and these were monitored by XRD and XANES in situ. The results demonstrate a presence of Cu⁰ and Cu⁺¹ as catalysts, proving a high efficiency of a reduced surface, which promotes the reduction of N₂O reduction reactions by CO, as already reported in the literature. In the perovskite type catalysts, potassium did not improve the reducibility and, therefore, did not positively influence the activity, however there was no formation of N₂O in the catalysts with potassium. The alkali metal, depending on the structure, worked to improve the reducibility or to store NO_x, enhancing, in all cases, the selectivity to N₂.

Keywords: Hydrotalcites. Spinel. Perovskites. Potassium. NO_x reduction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação da estrutura e do funcionamento de um conversor	26
Figura 2	Estrutura da hidrotalcita	32
Figura 3	Estrutura da perovskita ABO_3	34
Figura 4	Estrutura K_2NiF_4	35
Figura 5	Estrutura tipo espinélio AB_2O_4	37
Figura 6	Estrutura do $CuAl_2O_4$ ilustrando o arranjo dos cátions cobre e alumínio	38
Figura 7	Ilustração do possível mecanismo de armazenamento/redução de NO_x em um catalisador típico de $Pt/BaO/Al_2O_3$	40
Figura 8	Figura demonstrativa do procedimento experimental de síntese dos catalisadores do tipo hidrotalcita.....	43
Figura 9	Figura demonstrativa do procedimento experimental de síntese dos catalisadores do tipo espinélio.....	44
Figura 10	Figura demonstrativa do procedimento experimental de síntese dos catalisadores do tipo perovskita.....	45
Figura 11	Unidade de teste catalítico.....	51
Figura 12	DRX do precursor $CuAlHT$ comparado ao padrão da hidrotalcita de Mg e Al	53
Figura 13	Análise termogravimétrica do precursor $CuAlHT$	54
Figura 14	FTIR do precursor $CuAlHT$	55
Figura 15	Curvas de <i>light-off</i> de conversão de NO dos catalisadores obtidos de precursores do tipo hidrotalcita.	56
Figura 16	Curvas de rendimento a N_2 e N_2O e dos catalisadores obtidos de precursores do tipo hidrotalcita.	57
Figura 17	Curvas de <i>light-off</i> de conversão de N_2O dos catalisadores obtidos de precursores do tipo hidrotalcita.	58
Figura 18	Difratogramas dos catalisadores obtidos a partir do precursor do tipo hidrotalcita.	60
Figura 19	Difratogramas dos catalisadores $CuAlHTc_{10K}$, $CuAlHTc_{0.6K}$ e do padrão K_2CO_3	60

Figura 20	Perfis de redução para os catalisadores obtidos de precursores do tipo hidrotalcita.	62
Figura 21	Representação do mecanismo reacional por Mars Van Krevelen, onde M é o metal, no caso o cobre.....	65
Figura 22	XANES na borda K do Cu do catalisador CuAlHTc_0.6K durante a redução com H ₂ (Evolução com a temperatura).	66
Figura 23	XANES na borda K do Cu do catalisador CuAlHTc_0.6K durante a redução com H ₂ (comparação com os padrões CuO, Cu ₂ O e Cu metálico).....	67
Figura 24	Quantificação das espécies presentes durante a redução com H ₂ , acompanhada por XANES, da amostra CuAlHTc_0.6K.....	67
Figura 25	FTIR dos catalisadores obtidos de precursores do tipo hidrotalcita e do reagente K ₂ CO ₃ , na região entre 1700 e 1100 cm ⁻¹	68
Figura 26	Curvas de <i>light-off</i> de conversão de NO dos catalisadores de espinélio.....	70
Figura 27	Curvas de rendimento a N ₂ e N ₂ O dos catalisadores de espinélio....	71
Figura 28	Curvas de <i>light-off</i> de conversão de N ₂ O dos catalisadores de espinélio.....	72
Figura 29	Difratogramas dos catalisadores de espinélio.....	73
Figura 30	Perfis de redução obtidos para os catalisadores de espinélio.	75
Figura 31	Difratogramas da redução <i>in situ</i> do catalisador CuAl_0.6K. Os valores indicados a direita referem-se à temperatura durante a rampa.....	77
Figura 32	Intensidades integradas dos picos principais do DRX do catalisador CuAl_0.6K durante a redução com H ₂	78
Figura 33	FTIR dos catalisadores do tipo espinélio e do reagente K ₂ CO ₃ , na região entre 1700 e 1100 cm ⁻¹	79
Figura 34	Curvas de <i>light-off</i> de conversão de NO dos catalisadores do tipo perovskita.	80
Figura 35	Curvas de rendimento a N ₂ e N ₂ O dos catalisadores do tipo perovskita.	81
Figura 36	Curvas de <i>light-off</i> de conversão de N ₂ O dos catalisadores do tipo perovskita.	82

Figura 37	Difratogramas dos catalisadores do tipo perovskita e do padrão La_2CuO_4 ortorrômbica (ICSD 41494).	84
Figura 38	Perfis de redução dos catalisadores do tipo perovskita.	85
Figura 39	DRX da redução <i>in situ</i> do catalisador LaCu_10K.	87
Figura 40	Difratograma da amostra LaCu_10K reduzida com H_2 a 282°C e padrões La_2CuO_4 ortorrômbica e tetragonal, K_2O e La_2O_3	88
Figura 41	Relação das intensidades integradas dos picos com a temperatura.	89
Figura 42	Curvas de light-off da conversão de CO teórica e experimental para os catalisadores do tipo hidrotalcita. Condições experimentais: 1%CO, 1% NO, com balanço em hélio.	107
Figura 43	Curvas de light-off da conversão de NO teórica e experimental para os catalisadores do tipo hidrotalcita. Condições experimentais: 1%CO, 1% NO, com balanço em hélio.	108
Figura 44	Curvas de light-off da conversão de CO teórica e experimental para os catalisadores do tipo espinélio. Condições experimentais: 1%CO, 1% NO, com balanço em hélio.	109
Figura 45	Curvas de light-off da conversão de NO teórica e experimental para os catalisadores do tipo espinélio. Condições experimentais: 1%CO, 1% NO, com balanço em hélio.	110
Figura 46	Curvas de light-off da conversão de CO teórica e experimental para os catalisadores do tipo perovskita. Condições experimentais: 1%CO, 1% NO, com balanço em hélio.	111
Figura 47	Curvas de light-off da conversão de NO teórica e experimental para os catalisadores do tipo perovskita. Condições experimentais: 1%CO, 1% NO, com balanço em hélio.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Poluentes atmosféricos principais, suas fontes e causas à saúde humana.	22
Tabela 2	Composições nominais dos catalisadores.	46
Tabela 3	Valores de 1/FWHM e tamanho relativo do pico mais intenso da fase CuO ($2\theta = 38,8^\circ$).	61
Tabela 4	Porcentagens de redução dos catalisadores obtidos de precursores do tipo hidrotalcita.	62
Tabela 5	Valores de 1/FWHM e tamanho relativo do pico mais intenso da fase CuAl_2O_4 ($2\theta = 36,9$).	74
Tabela 6	Porcentagens de redução dos catalisadores do tipo espinélio.	75
Tabela 7	Valores de 1/FWHM e tamanho relativo do pico mais intenso da fase La_2CuO_4 ($2\theta = 31,1$).	84
Tabela 8	Porcentagens de redução dos catalisadores do tipo perovskita.	86

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
1.1 Emissões veiculares	21
1.2 Catalisadores para controle de NO_x	24
1.3 A reação de redução de NO e do N₂O pelo CO	26
1.4 Catalisadores alternativos à base de cobre	29
1.4.1 <u>Compostos tipo hidrotalcita</u>	31
1.4.2 <u>Compostos tipo perovskita</u>	34
1.4.3 <u>Compostos tipo espinélio</u>	37
1.5 Influência do potássio	39
1.5 Considerações finais	41
2. OBJETIVOS	42
2.1 Objetivos geral	42
2.2 Objetivos específicos	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Preparo dos catalisadores tipo hidrotalcita	43
3.2 Preparo dos catalisadores tipo espinélio	44
3.3 Preparo dos catalisadores tipo perovskita	45
3.4 Preparo dos catalisadores impregnados com potássio	46
3.5 Caracterização dos catalisadores	47
3.5.1 <u>Difração de raios X (DRX)</u>	47
3.5.1.1 <i>DRX in situ</i>	47
3.5.2 <u>Análise termogravimétrica (ATG)</u>	48

3.5.3	<u>Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)</u>	48
3.5.4	<u>Espectroscopia de absorção de raios X (XANES)</u>	49
3.5.5	<u>Redução a temperatura programada</u>	49
3.5.6	<u>Avaliação catalítica</u>	50
4.	RESULTADOS	53
4.1	Caracterização do precursor do tipo hidrotalcita	53
4.2	Catalisadores do tipo hidrotalcita	56
4.2.1	<u>Testes Catalíticos</u>	56
4.2.2	<u>DRX</u>	59
4.2.3	<u>TPR</u>	61
4.2.4	<u>XANES <i>in situ</i> - Redução do catalisador CuAlHTc 0.6K com H₂</u>	65
4.2.5	<u>FTIR</u>	68
4.3	Catalisadores do tipo espinélio	69
4.3.1	<u>Testes Catalíticos</u>	69
4.3.2	<u>DRX</u>	72
4.3.3	<u>TPR-H₂</u>	74
4.3.4	<u>DRX <i>in situ</i> da redução com H₂ do catalisador CuAl 0.6K</u>	76
4.3.5	<u>FTIR</u>	79
4.4	Catalisadores do tipo perovskita	80
4.4.1	<u>Testes Catalíticos</u>	80
4.4.2	<u>DRX</u>	84
4.4.3	<u>TPR-H₂</u>	86
4.4.4	<u>DRX da redução <i>in situ</i> H₂ do catalisador LaCu 10K</u>	88
	CONCLUSÕES	92
	SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO	94

REFERÊNCIAS	95
APÊNDICE A - Curvas de light-off da conversão de CO e NO teórica e experimental para os catalisadores do tipo hidrotalcita.	946
APÊNDICE B - Curvas de light-off da conversão de CO e NO teórica e experimental para os catalisadores do tipo espinélio.	948
APÊNDICE C - Curvas de light-off da conversão de CO e NO teórica e experimental para os catalisadores do tipo perovskita	94

INTRODUÇÃO

A qualidade do ar nos centros urbanos é uma das mais preocupantes questões ambientais, uma vez que as emissões de poluentes atmosféricos nessas áreas podem atingir valores que ameaçam a saúde e o bem estar da população, bem como o meio ambiente. As emissões atmosféricas urbanas estão em sua maioria associadas à queima de combustíveis fósseis em veículos automotores (INEA, 2010).

O aumento das taxas de urbanização e a escassez de políticas públicas de transporte em massa no Brasil tem proporcionado o aumento expressivo do uso individual de automóveis e motocicletas, apontando cenários de forte expansão nesses segmentos de veículos (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011). Com o crescimento da frota veicular brasileira observado nos últimos anos, o tráfego nas grandes metrópoles se intensificou, o que influencia diretamente o aumento da degradação da qualidade do ar (INEA, 2010).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde, em 2012, cerca de três milhões de mortes por ano estão relacionadas à exposição à poluição do ar em ambientes externos (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2016), confirmando que a qualidade do ar deve ser devidamente monitorada de forma a garantir condições mínimas compatíveis com uma vida saudável.

Os poluentes liberados pelo escapamento dos automóveis são responsáveis direta ou indiretamente por uma série de problemas de saúde pública, em sua maioria associados aos aparelhos respiratório e cardiovascular. Além disso, a liberação desses poluentes provoca alterações na atmosfera, que levam a fenômenos adversos, como a chuva ácida e o *smog* fotoquímico, dentre outros (INEA, 2011).

As fontes móveis e fixas no Brasil foram responsáveis pela emissão para a atmosfera de, aproximadamente, 129 mil ton/ano de monóxido de carbono, 38 mil ton/ano de hidrocarbonetos, 72 mil ton/ano de óxidos de nitrogênio, 5 mil ton/ano de material particulado e 7 mil ton/ano de óxidos de enxofre. Desses totais, os veículos são responsáveis por quase a totalidade das emissões de CO e mais da metade das emissões de NOx e hidrocarbonetos (CETESB, 2018).

Os conversores catalíticos colocados nos escapamentos dos automóveis têm sido uma das soluções para tentar mitigar os problemas ambientais causados pela poluição automotiva. Eles são amplamente usados para o controle de emissões como óxidos de nitrogênio (NOx), monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos não-convertidos (HC). Para converter simultaneamente os três poluentes em materiais menos prejudiciais, utiliza-se o catalisador de três vias (TWC do inglês *Three Way Catalyst*). Usualmente, estes catalisadores contêm metais nobres tais como Pt, Pd ou Rh, óxidos mistos de Ce e Zr, alumina e outros aditivos (KAŠPAR; FORNASIERO; HICKEY, 2003; UEDA, 2009).

Uma das importantes reações que acontecem dentro desses catalisadores é a redução do NO pelo CO, onde ambos os reagentes são poluentes indesejáveis. O uso do CO como agente redutor para a redução catalítica foi uma das primeiras e é uma das principais possibilidades que se investigaram com o objetivo de eliminar o NO dos gases de exaustão de automóveis (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998).

Entretanto, os catalisadores TWC apresentam como desvantagem um custo elevado devido à ampla utilização de metais nobres como principais componentes ativos. Além disso, os metais nobres apresentam desvantagens como uma possível volatilização e sinterização a altas temperaturas (ZHANG, 2006).

Outra limitação importante dos catalisadores de três vias é a possível redução incompleta do NO a N₂O, principalmente durante a partida a frio do motor, o qual pode ser formado em maiores proporções que o N₂ nestas condições (GRANGER et al., 2004). O N₂O é produzido em quantidades menores que os demais gases do efeito estufa e por isso suas emissões ainda não são regulamentadas. Porém, seu potencial negativo em relação ao aquecimento global é quase 300 vezes maior que a molécula de CO₂ (ROBERTSON; GRACE, 2004).

Quanto às emissões automotivas, deve-se considerar ainda um outro fator importante, a sua relação com a razão ar/combustível utilizada. Quando se utiliza a quantidade exata de oxigênio do ar na queima do combustível, atinge-se a situação de menores níveis de emissão, considerando-se os principais poluentes (CO, HC e NOx). Porém, na prática, a razão ar/combustível oscila, operando ora em condições oxidantes, ora em condições redutoras (NELSON et al., 2001).

A redução dos NOx torna-se difícil em condições oxidantes e por conta disso foi desenvolvida a tecnologia NSR (*NOx storage and reduction*) que consiste na

estocagem dos NO_x na forma oxidada, durante a fase rica em oxigênio, seguida da redução e liberação de N₂, durante a fase rica em combustível. Geralmente, os materiais estocadores de NO_x são óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos (ROY et al., 2009). Dentre eles, os óxidos de bário e de potássio são os mais estudados.

Além dessa propriedade de estocagem de NO_x, o potássio pode ainda atuar positivamente na redutibilidade do metal presente no catalisador (HANEDA, 2003; PAN et al., 2012), ou seja, pode promover melhorias ao catalisador.

Tendo em vista as desvantagens anteriormente citadas no uso do TWC, a fim de minimizar a produção de N₂O e por motivos econômicos, a substituição de metais nobres por fases ativas de mais baixo custo é altamente desejável. Nessa perspectiva, os óxidos de metais de transição podem ser candidatos a atuarem de uma forma mais efetiva nos conversores catalíticos de automóveis (GUILHAUME et al., 1996). Estudos mostraram que dentre os metais de transição, o cobre é um dos metais que tem apresentado melhor atividade para a reação de redução de NO pelo CO. Acredita-se que na forma isolada, as espécies de cobre promovam sítios ativos efetivos para adsorção química e redução de NO, enquanto agregados maiores de CuO são ativos na oxidação de hidrocarbonetos (MARTINS et al., 2001). Na literatura encontram-se diversos catalisadores à base de cobre em diferentes estruturas e neste trabalho a ação do cobre será avaliada em perovskita, espinélio e em materiais oriundos de hidrotalcita como precursor.

Trabalhos prévios do grupo demonstraram que catalisadores de óxidos mistos derivados de hidrotalcitas à base de cobre proporcionam uma atividade altamente estável para a redução de NO_x. Muñoz (2014) analisou os parâmetros de síntese a fim de se obter a hidrotalcita de Cu-Al-CO₃ pura. Os catalisadores obtidos da calcinação do precursor de alta pureza apresentou propriedades redox e texturais satisfatórias. As condições para obtenção desse precursor livre da fase malaquita foram o método da co-precipitação a pH controlado em torno de 9, baixa relação Cu/Al, soluções diluídas com metal, baixa temperatura de envelhecimento e baixa temperatura de síntese. Corrêa (2017) também examinou o impacto da preparação de óxidos mistos obtidos de precursores do tipo hidrotalcita Cu-Al na redução de NO por CO e concluiu que a atividade dos catalisadores é diretamente relacionada às propriedades redox. Constatou, ainda, que uma mistura física de Al₂O₃ e CuO não apresenta desempenho equivalente à mistura de óxidos obtida pelos catalisadores

derivados de compostos do tipo hidrotalcita Cu-Al. Isso mostra que a técnica de preparação é crucial para obter um catalisador mais ativo e seletivo. Lopes (2018) também estudou catalisadores obtidos de precursores do tipo hidrotalcita, porém de níquel e cobre e constatou que o desempenho dos catalisadores de cobre-níquel depende significativamente do método de preparação do óxido misto, bem como do estado de oxidação do cobre e do níquel. Espécies reduzidas mostraram melhor desempenho catalítico. O catalisador Cu-50 (37.7% Al_2O_3 , 34.1% de NiO e 28.2 % de CuO) mostrou desempenho semelhante ao de um catalisador Rh/CZ (CZ: CeO_2 - ZrO_2), mas com a vantagem de um rendimento de N_2O muito menor.

A elevada capacidade de adsorção das perovskitas também vem sendo alvo de diversos estudos, principalmente em termos de adsorção de oxigênio, uma vez que esses sólidos são utilizados como catalisadores de reações de oxidação-redução (AU et al, 1998). No nosso grupo de pesquisa, Rachele (2016) sintetizou óxidos à base de lantânio e cobre, dopados ou não com bário e paládio para aplicação na reação de redução do NO pelo CO, visando a minimização da formação e emissão de óxido nitroso. Ela concluiu que a presença de bário conferiu maior redutibilidade à amostra que apresentou formação de Cu^+ e Cu^0 ao fim da reação, diferente da amostra sem bário, onde se verifica que apesar da formação de cobre metálico, predominou a formação de espécies Cu^{2+} , com segregação de CuO ao longo de toda a reação. Ela constatou também que a formação de N_2O é favorecida pela presença de Cu^{2+} e decresce à medida que o catalisador é reduzido.

Quanto aos espinélios, encontra-se na literatura que para algumas aplicações catalíticas e nos tratamentos térmicos, os espinélios são sempre superiores aos óxidos binários (JAMES et al, 2007). Também em nosso grupo, Leal (2017) sintetizou espinélios Mg-Al e Cu-Al para a redução de NO_x e concluiu que as amostras preparadas com cobre mostraram desempenhos promissores à reação e favorável seletividade a N_2 .

Diante desse contexto, esta dissertação visa contribuir no aperfeiçoamento de catalisadores alternativos à base de cobre, incorporando potássio nos diferentes suportes, a fim de se desenvolver catalisadores mais seletivos a N_2 . Além disso, visa-se avaliar o efeito do teor do metal alcalino e sua influência na redutibilidade do cobre e na estocagem de NO_x .

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Emissões Veiculares

É considerado poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia cujas emissões estejam em desacordo com os níveis estabelecidos pela legislação vigente e que torne ou possam tornar o ar impróprio ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar da população, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade. O nível de poluição atmosférica é determinado através da quantificação de substâncias poluentes presentes no ar (CETESB, 2013).

Estima-se que ocorram 4,2 milhões de mortes prematuras por ano que podem ser atribuídas à poluição do ar no mundo. Responsável pelo desenvolvimento, agravamento e até morte por doenças crônicas e agudas, estima-se que a poluição do ar tenha sido responsável, no ano de 2016 por, aproximadamente, 58% de mortes prematuras por doenças cerebrovasculares e doenças isquêmica do coração; 18% por doença pulmonar obstrutiva crônica e infecção respiratória aguda baixa; e 6% por câncer de pulmão, traqueia e brônquios (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2016).

Isso se explica considerando que as condições de circulação do ar, a intensidade e a velocidade dos ventos e das chuvas, as substâncias contaminantes do ar podem continuar presentes na atmosfera por muito tempo e percorrer longas distâncias. Estes são fatores que conferem um grande potencial de abrangência para a poluição do ar, e são capazes de promover alterações em grande escala de forma que, para conseguir controlá-los, seja necessário unir esforços de âmbito local, nacional e global (MMA, 2011).

Na Tabela 1 são apresentadas as fontes de emissões reguladas, ou seja, as que a legislação atual controla, bem como suas implicações na saúde da população.

Tabela 1 - Poluentes atmosféricos principais, suas fontes e causas à saúde humana

Poluentes	Principais Fontes	Principais impactos na saúde humana
SOx	Combustores, olarias, usinas termoelétricas, refinarias de petróleo, usinas de ferro/aço, indústrias de fertilizantes e plantas químicas.	Problemas respiratórios como rinite e bronquite, e faringite.
NOx	Emissões de veículos, indústrias de fertilizantes e refinarias de petróleo.	Irritação dos olhos e do aparelho respiratório, favorecimento do desenvolvimento de enfisema.
CO	Emissões de veículos e oxidação de terpenos (vegetação).	Problemas no sistema nervoso, cardiovascular e respiratório. Dificulta o transporte de oxigênio no sangue, diminui os reflexos e gera sonolência.
Material Particulado	Emissões de veículos, refinarias de petróleo, usinas a gás, geração de eletricidade, incineradores, fábricas de cimento, estufas e fornos.	Irritação dos olhos, nariz e garganta. Ocorrência de náusea e dificuldade respiratória.
VOCs	Queima incompleta e evaporação de combustíveis e outros produtos voláteis.	Irritação dos olhos, sonolência e tosse.

Fonte: SMA, 1997; CETESB, 1994.

Devido à alta toxicidade e maior frequência de ocorrência, os óxidos de nitrogênio (NOx), os óxidos de enxofre (SOx), o monóxido de carbono (CO), os compostos orgânicos voláteis (VOCs) e o material particulado (MP) são considerados os principais poluentes do ar. O N₂O é um gás incolor e a queima de combustíveis nos veículos é uma fonte antropogênica significativa. A quantidade que é formada, se comparada aos outros óxidos de nitrogênio, é pequena, com uma relação de 0,01 entre eles, por isso, o N₂O não era considerado poluente até algum tempo atrás. Entretanto, estudos comprovaram a sua influência na destruição da camada de ozônio, no efeito estufa e na formação da chuva ácida (LORA, 2002).

Os veículos exercem papel importante nos níveis de poluição do ar em todo o mundo, especialmente nas grandes cidades. Cerca de metade das emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio são produzidas por motores de combustão interna movidos a diesel e a gasolina (BARDIN, 2004). De acordo com o relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo, divulgado em 2018 pela CETESB a frota veicular é responsável por 97% das emissões de CO, 75% de HC, 64% de NOx, 17% de SOx e 40% de material particulado (CETESB, 2018).

Segundo dados do 1º inventário nacional de emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários de 2011, os maiores emissores de CO e hidrocarbonetos são os veículos leves, principalmente os automóveis. Já as maiores emissões de NOx são provenientes dos caminhões por conta do combustível utilizado, o diesel, que apresenta altos teores de compostos nitrogenados na sua composição (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011).

Diante de todo o cenário de poluição e visando a redução das emissões veiculares no país, o governo brasileiro tem adotado medidas importantes. Uma delas foi a criação do PROCONVE, Programa Nacional de Controle da Poluição Atmosférica, por meio da resolução n18/1986 pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Este programa tem como objetivo a redução da poluição atmosférica através da fixação de limites máximos de emissão que obrigatoriamente precisam ser atingidos dentro de um cronograma pré-estabelecido. Esses limites induziram o desenvolvimento tecnológico na indústria automotiva a fim de conseguir cumprir tais exigências (IBAMA, 2011).

O programa estabelece ainda uma certificação de protótipos e veículos de produção, autorização especial do órgão ambiental federal para uso de combustíveis

alternativos e o recolhimento e reparo de veículos que se encontrem em desconformidade com as normas estabelecidas (CETESB, 2014).

1.1 Catalisadores para controle de NOx

O uso de conversores catalíticos no abatimento de emissões provenientes da queima de combustível vem se mostrando algo essencial no controle da poluição veicular. A ação desses catalisadores é baseada na conversão dos poluentes (CO, NOx e hidrocarbonetos) em espécies que são menos nocivas ao ser humano e ao meio ambiente (IBAMA, 2011).

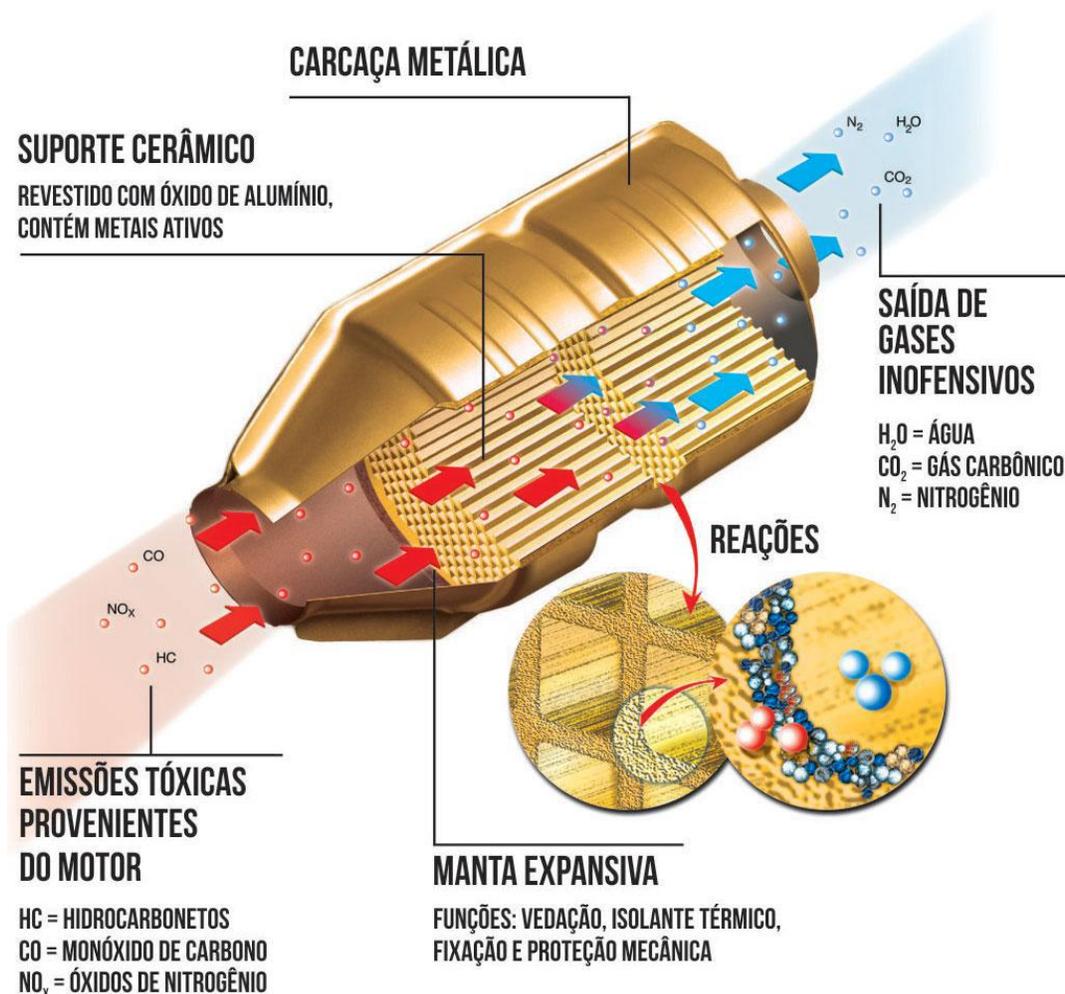
O uso do catalisador automotivo começou a ser utilizado em larga escala por volta de 1975 nos Estados Unidos e, a partir de 1980 ele foi implantado também na Europa e no Japão. Posteriormente, o uso desses catalisadores foi sendo difundido pelo mundo e vários países passaram a adotar políticas de controle a fim de minimizar a poluição veicular (SHELEF e MCCABBE, 2000). No Brasil, sua utilização teve início em 1992, quando a fase L2 do PROCONVE entrou em vigor. Esses primeiros conversores automotivos produzidos eram chamados de “catalisadores de duas vias”, pois somente realizavam a conversão de monóxido de carbono (CO) e de hidrocarbonetos não-convertidos (HC) (RANGEL et al., 2003). Porém, a obrigatoriedade do uso dos catalisadores TWC, que contemplam a conversão dos NOx, só aconteceu a partir de 1997, atendendo às exigências da fase L3 do PROCONVE (IBAMA, 2011).

Os catalisadores automotivos geralmente são estruturas monolíticas com um diâmetro de cerca de 15 cm, podendo ser cerâmicas ou de metal e apresentar diferentes formas. Os monolitos são constituídos por diversos canais de diâmetro hidráulico pequeno (0,5 a 10 mm), o que faz com que a superfície de contato entre o catalisador e o fluido que se desloca no interior dos canais seja muito grande. Esses canais são retos e paralelos, de forma que a perda de carga no sistema é minimizada (KHURANA et. al., 2018).

O monolito cerâmico possui uma estrutura que se assemelha a de uma colmeia (Figura 1) e é composto geralmente por cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). A cordierita é recoberta pelo material realmente catalítico, chamado de “washcoat”,

constituído pelos elementos responsáveis pela conversão dos poluentes (SILVA, 2009). Atualmente os “washcoat” são constituídos por metais nobres como platina e/ou paládio com a participação de óxidos mistos de cério e zircônia e aditivos como o bário. Estes elementos são responsáveis por catalisar as reações de oxidação de hidrocarbonetos e do monóxido de carbono, bem como as de redução dos NO_x, que é uma etapa mais complicada por envolver a redução dessas espécies a N₂ em meio nem sempre redutor. Contudo, no caso da reação de oxidação do CO ou dos hidrocarbonetos através dos NO_x, converte-se de forma simultânea duas espécies poluentes (BOWKER, 1998).

Figura 1 - Representação da estrutura e do funcionamento de um conversor



Fonte: INMETRO, 2017.

1.3 A reação de redução do NO e do N₂O pelo CO

A redução catalítica do NO utilizando CO como agente redutor foi uma das primeiras possibilidades de investigação visando eliminar óxido nítrico dos gases de exaustão veicular (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998). Uma das mais importantes reações que acontecem no catalisador, pois eliminam-se dois poluentes simultaneamente, como apresentado na reação abaixo (BURCH *et al.*, 2002).



De acordo com alguns autores, o mecanismo da reação baseia-se na adsorção do NO que se dissocia em uma vacância de oxigênio e os átomos de nitrogênio recombinam-se e desorvem como N₂. O CO reage com o oxigênio das vacâncias, agindo assim como redutor e realiza, ainda, a regeneração da superfície ativa do catalisador, sendo eliminado na forma de CO₂ (MIZUNO *et al.*, 1989; PETER *et al.*, 1998; PETER *et al.*, 2004; SHAN *et al.*, 2013)

No estudo da reação de redução de NO pelo CO em óxidos mistos contendo cobre, conforme citado anteriormente, muitos trabalhos colocam a quimissorção do NO em determinadas espécies de cobre como etapa determinante da reação, pois ela é a responsável por proporcionar a ruptura da ligação N-O.

No entanto, uma outra linha foi retomada recentemente a qual afirma que a decomposição/redução do NO não ocorre através de uma rota de adsorção dissociativa, mas através de uma dimerização do NO (BETHKE *et al.*, 1997; LIU, *et al.*, 2004).

Takagi *et al.* (2019) estudou teoricamente a redução de NO pelo CO pelo método de DFT (Teoria da Densidade Funcional) baseando-se em um *cluster* octaédrico de Cu₃₈ (nanoaglomerado organizado de cobre com estrutura de octaedro truncado para uma rede FCC), sendo mais estável que outros isômeros, Cu₁₃ e Cu₅₅, conforme estudos anteriores (FERNÁNDEZ *et al.*, 2015). Nesse estudo, observou-se que a energia de adsorção de NO é um pouco maior que a da adsorção de CO. Embora a adsorção dissociativa de NO seja frequentemente discutida para ocorrer em muitos TWCs, o presente cálculo da DFT mostra claramente que a adsorção

dissociativa de NO no Cu₃₈ necessita de energia de ativação e endergonicidade (captação de energia do meio) significativamente grandes, sugerindo que essa adsorção é difícil de ocorrer. Também foi estudada a redução de NO pelo CO a partir das estruturas de coadsorção NO-CO e NO-NO no Cu₃₈, passando pela clivagem da ligação N-O que também é significativamente endergônica, ou seja, pouco provável de ocorrer. A partir da estrutura de coadsorção NO-NO, a clivagem da ligação N-O ocorre através da abstração de O por outro NO, mas também é significativamente endergônica. Por outro lado, a partir da estrutura de coadsorção NO-NO, pode ocorrer a dimerização dessas moléculas com uma energia de ativação muito pequena e exergonicidade (liberação de energia para o meio) significativa para produzir espécies ONNO no Cu₃₈. Com essas espécies formadas, a clivagem da ligação N-O se dá facilmente através da abstração do oxigênio pela molécula de CO coadsorvida em sítios vizinhos, resultando em N₂O adsorvido e liberação de uma molécula de CO₂. Vale ressaltar que uma forte ligação N-O pode ser facilmente quebrada na superfície do Cu pela transferência de carga do Cu₃₈ para as espécies ONNO o que leva ao enfraquecimento da ligação N-O. O N₂O é liberado do Cu₃₈ para a fase gasosa com exergonicidade um tanto grande e, em seguida, é novamente adsorvido. A segunda clivagem da ligação N-O no N₂O_{ads} ocorre com a liberação de N₂ e com o oxigênio adsorvido reagindo com uma molécula de CO adsorvida, liberando CO₂ e regenerando o Cu₃₈; assim, o ciclo catalítico é concluído. Segundo os autores, a etapa determinante da taxa é a formação final de CO₂, uma vez que o *cluster* de Cu possui grande afinidade por oxigênio.

Os autores deixam claro a importância do Cu₃₈ nessa reação. É a partir do Cu₃₈ que ocorre a transferência de carga para as espécies adsorvidas, fundamental para a formação de espécies ONNO e clivagem de ligação N-O das espécies ONNO. Os autores ainda destacam que outros nanoaglomerados de cobre além do Cu₃₈ devem ser estudados, para se avaliar os efeitos de tamanho das partículas de Cu na reação de NO-CO.

O uso do CO como agente redutor se mostra vantajoso pois este é encontrado em quantidades consideráveis nos gases de exaustão. Entretanto, a reação de redução do NO pelo CO normalmente não acontece de forma direta conforme a Reação 1, mas sim em duas etapas, envolvendo a formação de um intermediário indesejável, o N₂O, conforme as reações abaixo (GRANGER et al., 2005):



As reações de formação de N₂O e sua transformação em N₂ (Reações 2 e 3) foram omitidos por um bom tempo dos mecanismos de reação que descreviam a reação de redução do NO pelo CO, até que alguns autores explicitaram a importância destas reações (GRANGER et al., 2004). Essa redução incompleta do NO a N₂O, principalmente durante a partida a frio do motor, durante a qual esse poluente pode ser formado em maiores proporções que o N₂, é uma das maiores limitações dos catalisadores de três vias (MOULIJN E KAPTEIJN, 1996).

A redução de N₂O por CO (Reação 3) é uma reação que deve acontecer no catalisador, porém nem sempre ocorre em temperaturas tão baixas quanto desejáveis. Nesse sentido, as emissões de N₂O aparentemente estão associadas com a dificuldade que o catalisador tem em convertê-lo, logo após sua formação.

Vários mecanismos já foram propostos para a reação de redução do N₂O com CO presente no meio. Dandekar e Vannice, 1999 para catalisadores de óxido misto contendo cobre, sugerem um mecanismo redox envolvendo a quimissorção da molécula de N₂O nos sítios metálicos (Cu⁰ ou Cu⁺¹), como visto nas reações representadas pelas equações 4 e 5, onde o átomo de oxigênio fica retido e N₂ é formado e dessorvido. Nesse mecanismo não é excluída a possibilidade de reação do N₂O adsorvido com um átomo de oxigênio adsorvido em sítio vizinho, gerando N₂ e O₂ (Equações 6 e 7).



Já para Belapurkar et. al., 1994 o mecanismo proposto segue o mesmo princípio, mas envolve a adsorção de N₂O em vacâncias de oxigênio adjacentes a íons de cobre, onde acontece a mudança no estado de valência do metal e a liberação de N₂. Ambos os mecanismos abordam a importância da labilidade de oxigênio para completar o processo catalítico e demonstram que tanto as vacâncias

de oxigênio como os sítios metálicos podem ser domínios catalíticos importantes na reação.

Outra via de reação para formação dos produtos acontece entre a molécula de N₂O e o CO que foi adsorvido, conforme as reações abaixo. Desta forma, o CO não age somente no sentido de regenerar os sítios pela remoção de oxigênio adsorvido, aumentando a taxa geral de conversão de N₂O (DEBBAGH et.al, 2007).



1.4 Catalisadores alternativos à base de cobre

Visando atender as demandas técnico-econômicas, o uso de óxidos mistos de metais de transição melhor elaborados se tornou uma opção viável para contornar as desvantagens dos TWC associadas ao alto custo, estabilidade térmica limitada e problemas de baixa seletividade a N₂ (em baixas temperaturas). Estes óxidos de cobre já haviam sido testados nos catalisadores automotivos, mas o uso foi interrompido devido à baixa resistência ao envenenamento por enxofre. Porém, na década de 90 e de forma mais efetiva nos últimos anos, o desenvolvimento de combustíveis limpos com um teor bem mais baixo de enxofre tornou este problema menos crítico (GUILHAUME et al., 1996).

Diversos estudos apontam o cobre como um dos metais de transição com a melhor atividade na reação de redução do NO pelo CO. Em sua forma isolada, o cobre promove sítios ativos que são efetivos na adsorção química e redução do NO. Já o CuO é ativo na oxidação de CO e hidrocarbonetos (MARTINS et al., 2001).

O baixo custo em comparação com outros metais foi a justificativa econômica da imensa popularidade do cobre e seu uso na catálise automotiva, mas a principal razão que atraiu diversos pesquisadores foi o comportamento exclusivo desse metal quando presente em estruturas bem definidas e organizadas ou quando combinado com diferentes tipos de suporte (PATEL et al., 2017).

Pesquisadores estudaram a decomposição direta do NO a N₂ e O₂ utilizando Cu/ZSM5 como catalisador, e concluíram que este catalisador possui boa atividade quando comparado a outras zeólitas ou catalisadores (IWAMOTO et al, 1986). O mesmo catalisador mostrou uma alta atividade para a reação de redução do NO pelo CO (CENTI et al, 1995; TANABE, 2006).

London e Bell (1973) estudaram CuO/SiO₂ e investigaram o mecanismo de reação usando espectroscopia no infravermelho. Eles concluíram que uma superfície parcialmente reduzida com os íons Cu⁰ e Cu⁺ promoveu efetivamente a reação de redução do NO pelo CO. Eles confirmaram que quanto maior a concentração de espécies reduzidas de Cu o catalisador exibirá maior atividade e estabilidade.

Fu, Tian e Lin (1991) se dedicaram a estudar a adsorção dos gases NO e CO em um catalisador CuO/ γ -Al₂O₃ usando a técnica de espectroscopia no infravermelho a baixa temperatura. Eles relataram que o CO e o NO podem ser adsorvidos aleatoriamente nos sítios Cu⁺ ou Cu²⁺ em temperaturas próximas de 100°C. Acima dessas temperaturas foi observado que o CO é adsorvido preferencialmente nos sítios Cu⁺ e o NO nos sítios Cu²⁺.

Segundo Yao *et. al.* (2013) as espécies Cu⁺ e Cu⁰ são importantes na redução do NO pelo CO pois em temperaturas acima de 250°C o N₂O tem a habilidade de oxidar Cu⁰ a Cu⁺, logo o Cu⁰ é capaz de formar N₂ a partir do N₂O de modo eficiente. Os mesmos autores afirmam ainda que o desempenho catalítico está de acordo com a concentração de vacâncias de oxigênio na superfície do catalisador e com a redutibilidade e concentração de Cu⁺, sugerindo que o efeito sinérgico entre as espécies Cu⁺ e as vacâncias de oxigênio dos catalisadores exercem um papel importante na reação.

Jiang et al. (2004) estudaram catalisadores de CuO/TiO₂ e constataram que a atividade também foi aprimorada após um pré-tratamento em atmosfera redutora, com as espécies de Cu²⁺ sendo reduzidas pelo CO gasoso (Jiang et al., 2004; 2005).

No estudo de Zhang et al. (2010) para reação de redução de NO pelo CO com o uso de catalisadores 4 %Cu/CexZr1-xO₂ (x = 0; 0,1 e 0,2) observou-se que a quimissorção de NO ocorre preferencialmente em espécies Cu⁺. Essas espécies foram consideradas benéficas para a redução intermediária de NO para N₂O. Os autores explicaram que os sítios de Cu⁺ são importantes para a quimissorção de CO e NO, mas a remoção de O da rede produzida a partir da decomposição de NO e

N₂O requer um consumo desse oxigênio pela oxidação do CO. O CO, então, tem o duplo papel de remover o oxigênio e manter os sítios de Cu em estado reduzido.

Em um trabalho prévio do grupo, Montani (2014) estudou essa reação utilizando um catalisador contendo 8% de Cu suportado em alumina. A conversão de NO, após uma redução prévia do catalisador, alcançou 96%.

Li et al. (2016) analisaram o efeito de espécies de cobre superficiais na reação de redução de NO pelo CO utilizando catalisadores xCuO-Ce_{0,9}Zr_{0,1}O₂ (xCuOCZ), sendo x o percentual em massa de cobre (2, 5, 12 e 16). A forte interação entre cobre, cério e zircônio levaram à formação de espécies Cu⁺, segundo análise dos resultados de DRIFTS *in situ*. Houve uma correlação positiva entre a formação de N₂O e a quantidade de Cu⁺. Assim, os autores concluíram que a quimissorção de NO ocorre preferencialmente em espécies Cu⁺ que catalisam a redução de NO a N₂O à baixas temperaturas.

Além desses exemplos, inúmeros outros trabalhos têm sido relatados na literatura, os quais se dedicaram ao estudo da redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio (NO_x) envolvendo diversos sistemas à base de CuO disperso, a partir de diferentes métodos, com diferentes estruturas, em diferentes suportes e atmosferas. Os resultados têm se mostrado muito interessantes. A seguir, apresentam-se detalhes sobre óxidos mistos de cobre preparados por diferentes técnicas e que têm sido aplicados com sucesso na reação de redução do NO pelo CO.

1.4.1 Compostos tipo hidrotalcita

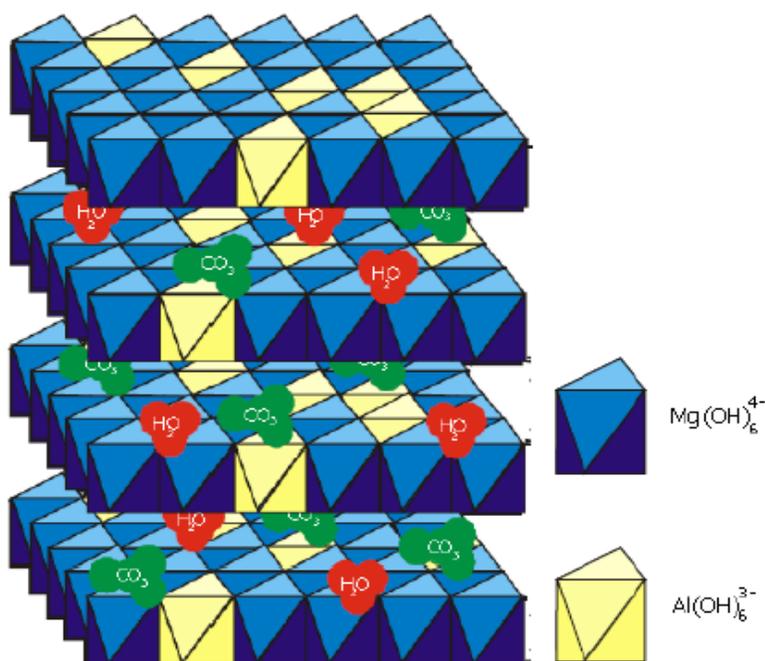
Compostos tipo hidrotalcitas são bastante versáteis, já que contam com a possibilidade de se introduzir ânions e diferentes tipos de cátions em sua estrutura. A facilidade de preparação e o baixo custo são as características que tornam as hidrotalcitas materiais atrativos para diversas aplicações. Na catálise, características como elevada estabilidade térmica e alta porosidade e área superficial tornam esses materiais ainda mais interessantes (PASCALE et al., 2004).

O mineral hidrotalcita é um hidróxido duplo de estrutura lamelar com fórmula molecular Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃ • 4H₂O. Trata-se de uma argila aniônica de ocorrência

natural que possui estrutura semelhante à da brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, onde os íons Mg^{2+} tem coordenação octaédrica e são coordenados por hidroxilas. Os octaedros compartilham arestas e formam infinitas camadas neutras, que são mantidas empilhadas através de ligações de hidrogênio. Se alguns íons Mg^{2+} forem substituídos por íons trivalentes como o Al^{3+} , uma carga residual positiva é formada e ânions se tornam necessários para manter a neutralidade da carga eletrônica. Estes ficam localizados de forma desordenada na região interlamelar, onde também se localizam moléculas de água que contribuem na estabilização da estrutura (CONCEIÇÃO et al., 2007).

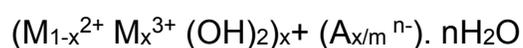
Os ânions de compensação mais frequentes são o carbonato e a água de cristalização, como visto na Figura 2 (POLATO, 2005; PALOMARES et al., 2008). Há a possibilidade de formar diferentes hidrotalcitas por substituição parcial ou total dos íons Mg^{2+} e Al^{3+} por outros íons divalentes e trivalentes.

Figura 2 - Estrutura da hidrotalcita



Fonte: OCAÑA ZARCEÑO, 2005.

Os compostos tipo hidrotalcita podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



onde M^{2+} é um cátion bivalente, M^{3+} é um cátion trivalente, A^{m-} é o ânion interlamelar com carga $m-$, x indica a relação $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ e n é a água de cristalização. A síntese de materiais tipo hidrotalcita pode ser realizada por diferentes métodos como: hidrólise induzida; reidratação/reconstrução, sol-gel, métodos hidrotérmicos ou método de coprecipitação (JABŁOŃSKA E PALKOVITS, 2016; IGLESIAS et al., 2005). O método de coprecipitação a pH constante é o mais aplicado, por conta de sua simplicidade e produção de compostos com alto grau de cristalinidade (BRAVO-SUÁREZ et al., 2004).

Quando calcinadas em temperaturas acima de 400 °C, as hidrotalcitas perdem sua estrutura característica e dão origem a óxidos mistos de alta área específica. Estes óxidos podem ser utilizados como precursores ou suportes de catalisadores devido às suas propriedades texturais, básicas e oxirredutoras. (POLATO, 2005; PALOMARES et al., 2008)

As propriedades mais interessantes dos óxidos obtidos após calcinação desse tipo de material são: alta dispersão e elevada área superficial; propriedades básicas; formação de óxidos mistos homogêneos, com tamanho de cristalito pequeno e estáveis a tratamentos térmicos; “efeito memória” que permite a reconstrução da estrutura hidrotalcita, a partir de tratamento térmico e soluções aquosas contendo os ânions necessários (CAVANNI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; FORANO, 2006)

De todas as áreas de aplicações em que os materiais do tipo hidrotalcita podem ser utilizados, a catálise é uma das áreas mais estudadas. A flexibilidade na sua composição juntamente com a facilidade de síntese, faz das hidrotalcitas uma fonte barata, versátil e promissora de suportes e precursores de catalisadores (CAVANNI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Existe um grande interesse na aplicação de óxidos mistos derivados de hidrotalcitas como catalisadores ou como suportes catalíticos em reações redox na catálise ambiental (PÉREZ, 2014).

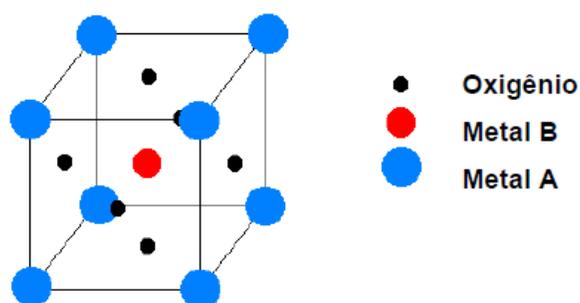
Em trabalhos prévios do grupo, Muñoz (2014), preparou hidrotalcitas de Cu-Al-CO₃ pelo método de coprecipitação, para a redução de NO pelo CO e constatou que, após calcinação, seu óxido misto livre de impurezas apresentou menor rendimento a N₂O. Já Corrêa *et. al.* (2017) sintetizaram catalisadores de cobre e alumínio com diferentes composições para a reação de redução do NO pelo CO e avaliaram a influência do tratamento térmico em altas temperaturas e a atmosfera do pré-tratamento antes dos testes catalíticos. O catalisador com o menor rendimento

de N_2O foi o que continha 50% de cobre e 50% de alumínio. Mais recentemente, Lopes, Zotin e Palacio (2018) estudaram óxidos mistos obtidos de precursores do tipo hidrotalcita de cobre, alumínio e níquel sintetizados pelo método de coprecipitação. Os catalisadores foram avaliados na reação de redução do NO pelo CO e constatou-se que próximo de 340°C os catalisadores com uma razão molar $\text{Cu/Ni} = 1$ atingiram 100% de conversão de NO.

1.4.2 Compostos tipo perovskita

Óxidos mistos com estrutura perovskita possuem estrutura cristalina definida e são representados pela fórmula geral ABO_3 , onde o sítio A representa íons de terras raras, metais alcalinos, metais alcalinos terrosos ou outros íons como Pb^{+2} e Bi^{+3} e o sítio B representa íons de metais de transição dos grupos 3d, 4d ou 5d (KOPONEN *et al.*, 2005). Os cátions da posição A, com grandes raios iônicos, são duodecacoordenados, enquanto os elementos da posição B, de raios menores, são hexacoordenados. Juntamente com os oxigênios, o elemento do sítio A forma a estrutura cúbica, onde B está inserido nos espaços octaédricos, conforme exposto na Figura 3 (GOLDWASSER *et al.*, 2005; DAI *et al.*, 2004). Devido a alguns óxidos de fórmula geral ABO_3 ou A_2BO_4 sintetizados ou encontrados naturalmente possuírem características estruturais semelhantes quando comparados à perovskita, estes foram classificados como óxidos do tipo perovskita.

Figura 3 - Estrutura da perovskita ABO_3



Fonte: GARCIA, 2003.

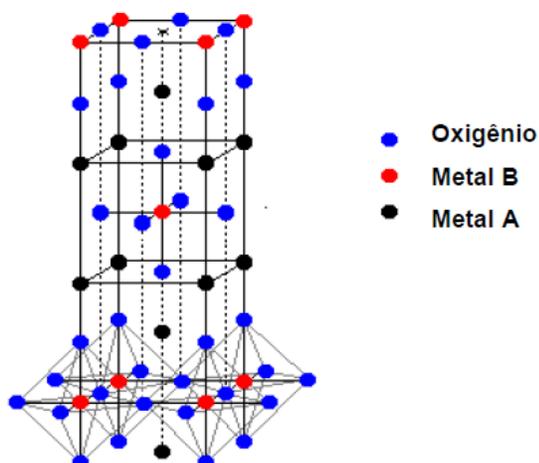
Para que uma perovskita possa ser formada ela precisa obedecer a uma equação que estabeleça razões entre os raios dos íons envolvidos:

$$t = \frac{Ra+Rb}{\left[\left(\frac{1}{2^2}\right)(Rb+Ro)\right]} \quad (11)$$

onde Ra, Rb e Ro são os raios dos íons A, B ou oxigênio, respectivamente (TANABE, 2006). O resultado dessa equação deve ficar compreendido entre 0,8 e 1,0.

Perovskitas com a fórmula geral A_2BX_4 geralmente têm estrutura K_2NiF_4 tetragonal. O raio do cátion A fica entre 1,0 e 1,9 Å, o do cátion B entre 0,5 e 1,2 e X é um ânion, geralmente oxigênio, flúor ou cloro. O cátion A é nonacoordenado e o B possui coordenação octaédrica. Essa estrutura pode ser descrita como camadas alternadas de ABX_3 e AX, com o cátion A não coordenado (LONGO; RACCAH, 1973), segundo mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Estrutura K_2NiF_4



Fonte: GARCIA, 2003

Substituindo parcialmente os íons A e B, podem ser gerados óxidos mistos complexos, possibilitando uma grande variedade de compostos com diversas composições (DAI et. al 2004). Essa possibilidade é de grande importância para a catálise, já que a substituição de íons traz consigo modificações nas propriedades catalíticas do material (UTAKA et al., 2003). Outras características atrativas à

catálise é a fácil obtenção, baixo custo e alta estabilidade térmica (LABHSETWAR et al., 2001).

Vale ressaltar que quando ocorre a substituição parcial dos íons ou dopagem do material com elementos de estado de oxidação diferentes, há a formação de vacâncias por conta desta diferença de cargas (TANABE, 2006). Devido à existência dessas vacâncias aniônicas no interior e na superfície do sólido, é provável uma alta mobilidade de oxigênio intra-estrutural e interfacial, promovendo bom desempenho em reações de oxirredução (RACHELE, 2016).

Estudos detalhados reportaram que a atividade catalítica das perovskitas na reação de redução do NO pelo CO, relaciona-se com o estado de oxidação do metal de transição do sítio B ou defeitos na superfície, importantes no momento de adsorção (SHU; KALIAGUINE, 1998).

Geralmente, para a reação de NO com CO em óxidos do tipo perovskitas, admite-se que o NO é adsorvido e dissociado em uma vacância de oxigênio e os átomos de nitrogênio adsorvidos recombinam-se e desorvem como N₂. Para regeneração da superfície ativa, o CO torna-se necessário para eliminar oxigênio na forma de CO₂ (MIZUNO et. al., 1989). Garcia (2003) preparou perovskitas para essa reação e obteve melhores resultados com as amostras de lantânio/cobre.

Já Peter et. al. (1998) estudaram La₂CuO₄ sob a mistura NO + CO e constaram que o óxido é reduzido mesmo em condições oxidantes e os óxidos dos metais separados, de lantânio e de cobre, possuem melhor atividade para a reação, porém não há evidências experimentais de que o Cu⁺ seja o sítio ativo da reação. Segundo os autores, o catalisador é reduzido pelo CO durante a reação.

Teraoka et al. (1996) investigaram perovskitas do tipo K₂NiF₄ para a remoção simultânea de NOx e material particulado de gases de exaustão e constataram que estes catalisadores são mais seletivos para a redução de NOx que os óxidos dos metais e que Pt/Al₂O₃.

Yokoi e Uchida (1998) estudaram LaCoO₃ e LaNiO₃ como catalisadores para a decomposição direta de NO e viram que houve tanto a formação de N₂O quanto de NO₂. Simonot et al observaram que com o catalisador LaCoO₃ aparentemente não há redução do NO pelo CO abaixo de 360°C. Por volta de 320°C a produção de N₂O alcança seu máximo e representa 30% do NO convertido.

Tarjomannejad et. al. (2007) investigaram a redução catalítica de NO pelo CO sobre os óxidos do tipo perovskita LaCu_{0.7}B_{0.3}O₃ (B = Mn, Fe, Co) sintetizados pelo

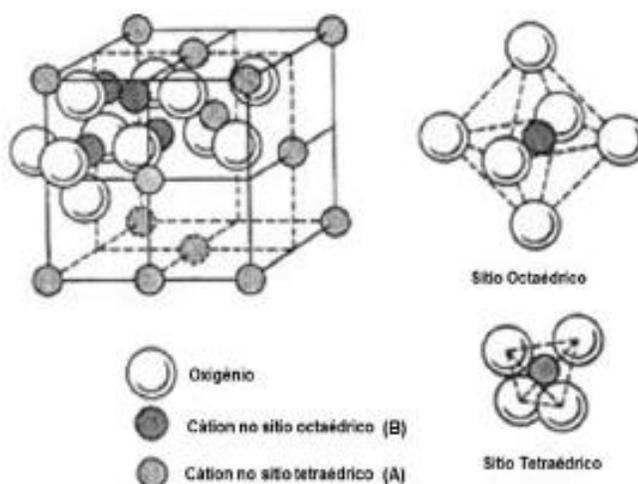
método sol-gel. $\text{LaCu}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ apresentou a maior atividade entre os catalisadores de perovskita (conversão de 88% de CO e conversão de NO de 93% a 350 °C).

Em um trabalho realizado no grupo, Rachele (2016), sintetizou óxidos tipo perovskita substituindo parcialmente o La por Ba no óxido La_2CuO_4 . Os resultados indicaram que a adição de Ba promoveu a formação de vacâncias de oxigênio superficiais, observadas na DTP- O_2 , que fornecem sítios de adsorção de fácil acesso para que a reação seja iniciada, melhorando a atividade dos catalisadores. Além disso, o bário melhorou a redutibilidade do catalisador.

1.4.1 Compostos tipo espinélio

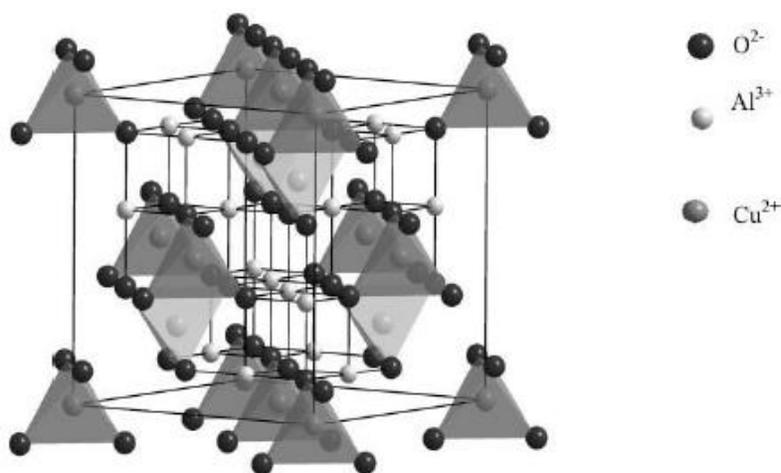
Espinélios são óxidos metálicos considerados isoestruturais de fórmula geral AB_2O_4 (VALDERRAMA, 2014) onde A são cátions bivalentes posicionados para a coordenação tetraédrica e B cátions trivalentes posicionados para a coordenação octaédrica. Quando os íons A e a metade dos íons B ocupam posições octaédricas, sua representação é $\text{B}[\text{ABO}_4]$ e são chamados de espinélios invertidos (PORTA, 1979).

Figura 5 - Estrutura tipo espinélio AB_2O_4



Óxidos do tipo espinélio com base em alumínio constituem uma importante classe de materiais, com ampla variedade de aplicações tecnológicas. O aluminato de cobre (CuAl_2O_4) é conhecido por ser um espinélio parcialmente invertido, contém um íon metálico d9 e possui interessantes propriedades eletrônicas, magnéticas e catalíticas, a serem estudadas (ver figura 6). O aluminato de cobre é normalmente utilizado na indústria como pigmentos cerâmicos, revestimentos e catalisadores. Vários métodos, tais como reação em estado sólido, co-precipitação e a técnica de sol-gel têm sido utilizados para a produção de CuAl_2O_4 (JAMES et al., 2007).

Figura 6 - Estrutura do CuAl_2O_4 ilustrando o arranjo dos cátions cobre e alumínio



Fonte: GUANTI; NAGARAJAN, 2010.

Braga (2012) descreve que os espinélios compostos de aluminatos podem inibir eficientemente a formação de coque e a sinterização de partículas ativas, itens importantes durante o processo catalítico. Além disso, eles contam com diversas outras características favoráveis para a catálise: elevada estabilidade térmica, elevada resistência mecânica, hidrofobicidade e baixa acidez superficial (BATTISTON et. al., 2014)

Em trabalho realizado no grupo, Leal et. al. (2017) avaliaram catalisadores tipo espinélio com fórmulas MgAl_2O_4 e CuAl_2O_4 , preparados por coprecipitação para a reação de redução do NO pelo CO e constataram que os catalisadores preparados

com cobre mostraram desempenhos promissores à reação e favorável seletividade a N_2 .

Xilin et al (2003) relataram o aluminato de cobre como um importante catalisador na redução da poluição por óxidos de nitrogênio. Os autores acreditam que o Cu^{2+} da estrutura $CuAl_2O_4$ atue como um local ativo no processo de remoção de NO_x . A interação de NO , NO_2 e NH_3 com o sítio ativo foi analisada e os autores concluíram que a adsorção de todas as moléculas em Cu^{2+} é termodinamicamente favorável, porém NO liga-se mais fortemente.

1.5 Influência do potássio

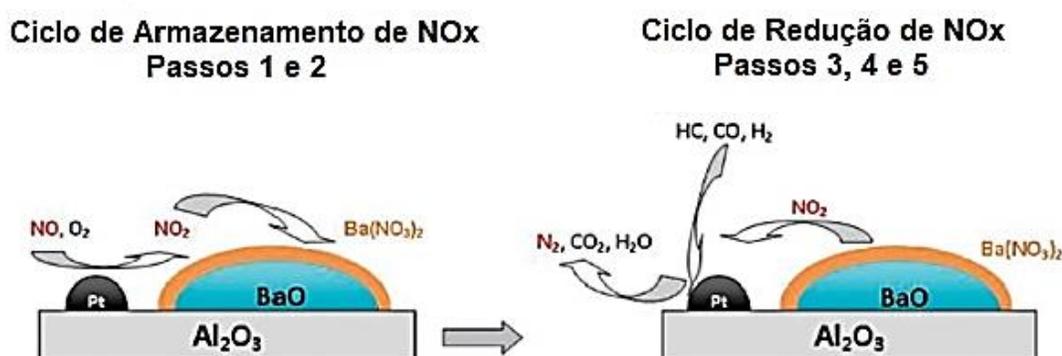
Tanto a redução de NO quanto a redução de N_2O são reações de mecanismos semelhantes. Geralmente é a doação de carga do catalisador aos orbitais anti-ligantes do N_2O e do NO que desestabilizam a ligação $N-O$ e isso leva à sua cisão (MOULIJN; KAPTEIJN, 1996; GE et. al., 2013). Sendo assim, a transferência de carga é um fator crucial tanto na redução do NO como na redução de N_2O e essa transferência só acontece a partir de cátions metálicos de baixo estado de oxidação. Se a transferência de carga, responsável pela cisão da ligação só acontece a partir do metal reduzido, comprova-se a importância da boa redutibilidade do metal perante às reações (ABU-ZIED, 2011).

Na literatura já foi relatada a influência positiva da adição do potássio a catalisadores, promovendo a redutibilidade do metal ou criando novos sítios ativos (HANEDA, 2003; PAN et. al., 2012). Se a redutibilidade for promovida, espera-se que tanto a redução do NO como a de N_2O seja facilitada.

Relataram-se catalisadores de Co_3O_4 impregnados com K_2CO_3 em que a doação de elétron do metal alcalino enfraqueceu a ligação $Co-O$, facilitando a redução de Co^{3+} a Co^{2+} (HANEDA et al., 2003, OHNISHI et al., 2007, ASANO et al., 2008). Cheng et al. (2009) investigaram catalisadores de óxidos mistos de cobalto e alumínio na decomposição de N_2O e relataram que a atividade catalítica melhorou com adição de potássio. Zasada (2008) estudou a impregnação de potássio no Co_3O_4 para a decomposição de N_2O e encontrou uma temperatura de *light-off* (50% de conversão) abaixo de $100^\circ C$.

Outro aspecto interessante do uso do potássio como constituinte dos catalisadores é a sua propriedade de armazenamento e redução de NOx, já relatada na literatura em catalisadores NSR (*NOx storage and reduction*). Os catalisadores de três vias são muito sensíveis à relação ar/combustível e um aumento dessa taxa é um fator crítico para a conversão de NOx. Os catalisadores de NSR são geralmente constituídos por um suporte de alta área específica (como γ -Al₂O₃), uma fase de armazenamento composta por óxido de metal alcalino ou alcalino-terroso) e um metal nobre (Pt). Esses catalisadores operam em condições que alternam entre uma fase pobre (em agentes redutores), com excesso de oxigênio, durante a qual os NOx são armazenados, e uma fase rica (em agentes redutores), na qual os NOx são reduzidos (TAKAHASHI,1996). Na Figura 7 apresenta-se um possível mecanismo de funcionamento do processo de armazenamento e redução de NOx.

Figura 7 - Ilustração do possível mecanismo de armazenamento/redução de NOx em um catalisador típico de Pt/BaO/Al₂O₃



Fonte: SCI; LIU; GAO, 2011.

O mecanismo de reação NSR pode ser dividido em 5 passos, relatados a seguir:

1. Oxidação do NO a NO₂;
2. Adsorção de NOx (NO e NO₂) na superfície dos metais alcalino ou alcalinos-terrosos na forma de nitritos ou nitratos;
3. Maior concentração de agentes redutores como H₂, CO, hidrocarbonetos (fase rica);
4. Liberação de NOx;
5. Redução de NOx para N₂.

A Figura 7 ilustra esse mecanismo em um catalisador típico de Pt/BaO/Al₂O₃. Primeiro, sob condições pobres, o NO é oxidado em NO₂ no metal precioso Pt. Depois disso, o NO e o NO₂ são adsorvidos na superfície do BaO resultando na formação de nitritos ou nitratos de bário. Quando a fase rica acontece, o NO_x liberado dos nitritos ou nitratos de bário são reduzidos a N₂ na superfície de Pt por H₂, CO e/ou hidrocarbonetos.

A formulação mais comum de catalisadores NSR explora o bário como material para o armazenamento de NO_x (CASTOLDI, 2004), mas recentemente, o potássio ganhou atenção também como uma fase de armazenamento.

Hou *et. al.* (2013) verificaram que a presença de K₂CO₃ é favorável ao armazenamento de NO_x. Takeuchi *et al.* (2004) encontraram maior capacidade de armazenamento de NO_x para Pt-K/Al₂O₃ em relação a Pt-Ba/Al₂O₃ em temperaturas de até 673 K. Park *et. al.* (2007) mostraram que a adição de óxido de potássio ao catalisador melhorou a estabilidade térmica no armazenamento de NO_x. Toops *et. al.* (2005) também relataram efeito benéfico do potássio em relação ao bário sobre as propriedades de armazenamento de NO_x especialmente a alta temperaturas.

1.6 Considerações finais

Diante de todos os problemas causados pela poluição do ar tanto aos seres humanos quanto ao meio ambiente tratados nesta revisão bibliográfica, é perceptível a importância do aperfeiçoamento de tecnologias que contribuam com a melhoria da qualidade do ar, principalmente no que diz respeito aos NO_x.

Considerando a importância das reações de redução do NO pelo CO e do N₂O pelo CO, visto que através delas acontece a eliminação simultânea de dois poluentes por reação, nota-se que deve-se concentrar esforços na síntese de catalisadores mais ativos e seletivos nessas reação, de maneira a também minimizar o rendimento de N₂O, já que este é importante gás do efeito estufa.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a influência do potássio em catalisadores à base de cobre do tipo espinélio, perovskita e obtidos de precursores do tipo hidrotalcita nas reações de redução do NO pelo CO e do N₂O pelo CO.

2.2 Objetivos específicos

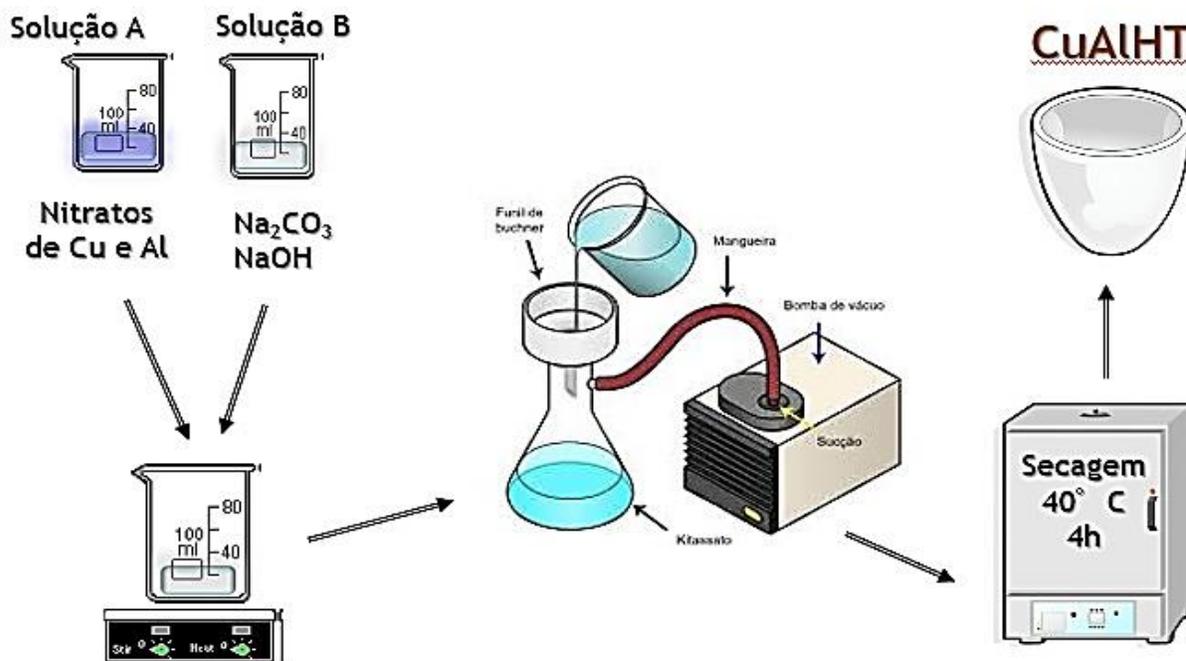
- Sintetizar catalisadores Cu-Al (La) do tipo espinélio, perovskita e óxido misto obtido a partir de hidrotalcitas.
- Caracterizar os catalisadores mais promissores
- Incorporar, por impregnação, diferentes teores de K nos catalisadores.
- Avaliar a influência do potássio nas propriedades e atividade dos catalisadores.
- Avaliar o efeito do tipo de estrutura do suporte na atividade e seletividade dos catalisadores.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo dos catalisadores tipo hidrotalcita

O método de preparo utilizado para a síntese do catalisador a partir de precursor tipo hidrotalcita foi escolhido com base em estudos anteriores realizados no mesmo grupo de pesquisa (Muñoz et al. 2015). O precursor tipo hidrotalcita foi sintetizado usando o método de coprecipitação a pH controlado em um reator em contínuo. Foram utilizadas duas soluções: uma ácida, contendo as fontes dos metais de Cu e Al na relação $Al/(Cu+Al) = 0,17$ e uma básica, contendo NaOH e Na_2CO_3 ($CO_3/(Cu+Al) = OH/(Cu+Al) = 1,3$). O processo de mistura das duas soluções foi conduzido usando duas bombas dosadoras, com adição gota a gota das soluções, mantendo-se agitação vigorosa e o pH da mistura constante ($9,0 \pm 0,3$) durante todo o processo. A formação de sólido foi observada imediatamente após a mistura das soluções. Posteriormente, a suspensão foi removida, filtrada e lavada com água deionizada até se obter um pH igual ao da água de lavagem e o sólido foi seco a $50^\circ C$ em estufa durante 1 h. Finalmente, para a obtenção do catalisador, o precursor tipo hidrotalcita foi calcinado a $600^\circ C$ durante 3 horas usando uma taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$. O óxido obtido por este método foi chamado de CuAlHTc.

Figura 8 – Figura demonstrativa do procedimento experimental de síntese dos catalisadores do tipo hidrotalcita.



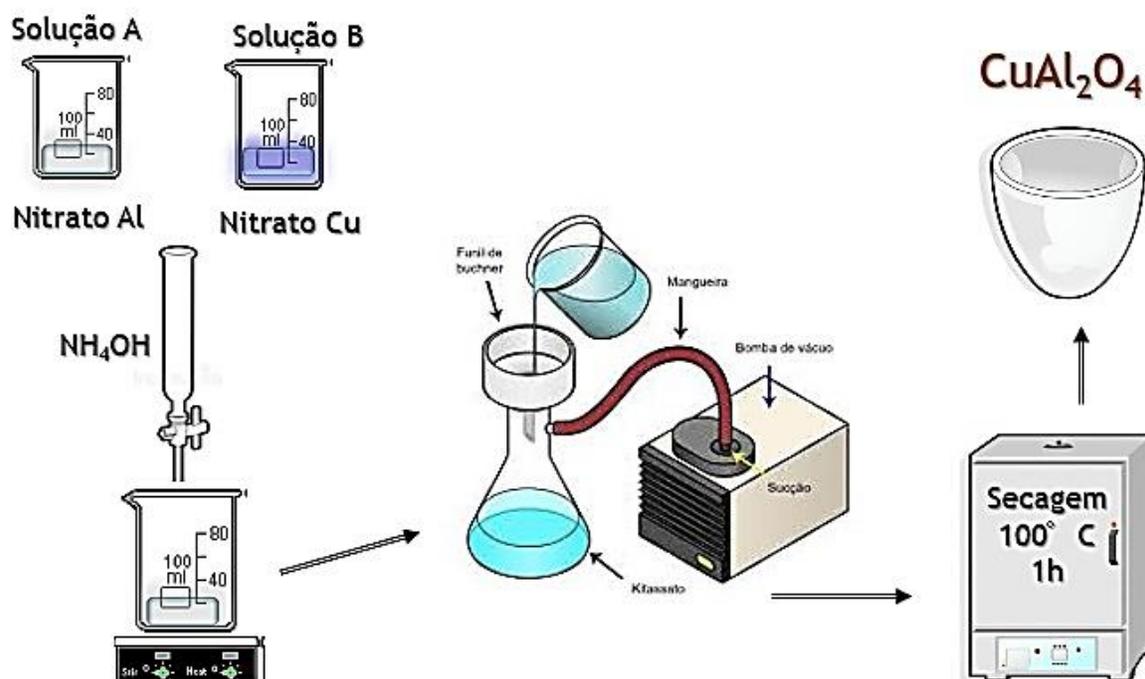
Fonte: O autor, 2019.

3.2 Preparo dos catalisadores tipo espinélio

Também com base em estudos já realizados no grupo (Leal et. al., 2017), os precursores dos catalisadores do tipo espinélio foram sintetizados pelo método de coprecipitação, utilizando hidróxido de amônio (NH_4OH 28%-30%) como agente precipitante. Os sais, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (todos Vetec 99%) foram usados como fontes de cobre e alumínio, respectivamente. As dissoluções dos nitratos foram feitas em 20 mL de água destilada e em seguida, a solução aquosa de nitrato do metal bivalente foi adicionado à solução de alumínio. Em capela e sob agitação, o agente precipitante foi adicionado à solução de nitratos resultantes (preparadas em estequiometria para se obter estrutura do tipo espinélio 1:2) em quantidade suficiente para atingir pH 8. Os precipitados formados foram lavados com água destilada até pH neutro e filtrados a vácuo. Por fim, o material foi seco em estufa a 100 °C. Para obtenção do catalisador, esse precursor foi calcinado a 750°C

por 3,5 h utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O óxido obtido foi denominado como CuAl.

Figura 9 – Figura demonstrativa do procedimento experimental de síntese dos catalisadores do tipo espinélio.



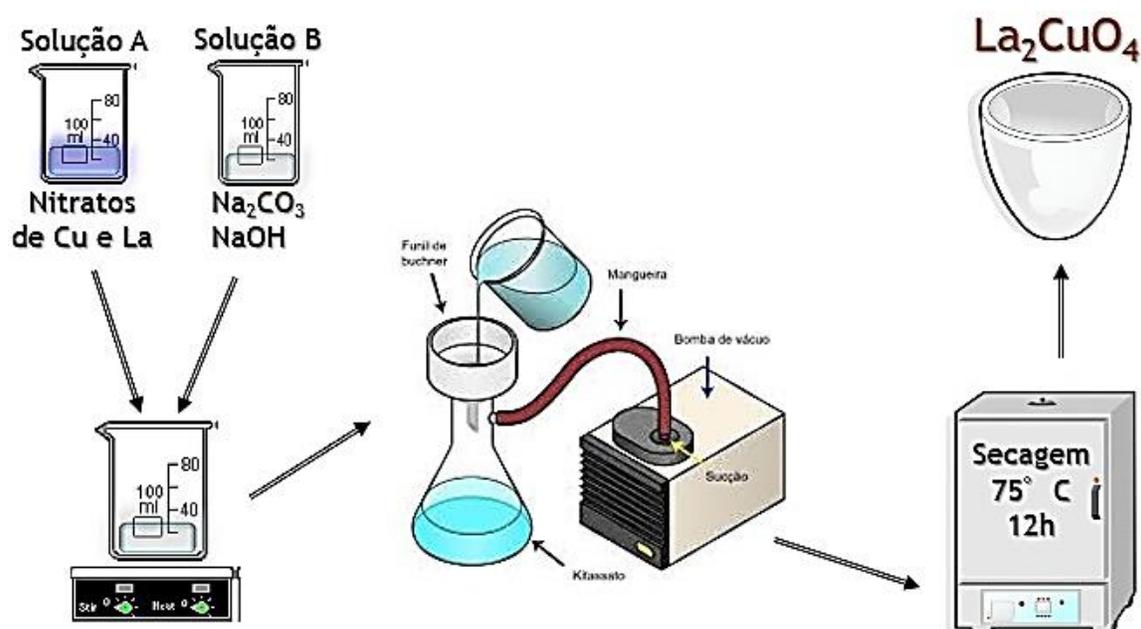
Fonte: O autor, 2019.

3.3 Preparo dos catalisadores tipo perovskita

O procedimento utilizado foi adaptado do método descrito por Liu *et al.* (2002), que também já havia sido estudada no grupo (Rachele, 2016). Inicialmente foram preparadas duas soluções distintas, uma solução de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ com concentração de Na^+ igual a 3,0 mol/L e a outra solução dos nitratos metálicos de lantânio e cobre ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) com concentração de metais igual a 1,0 mol/L. As duas soluções foram adicionadas gota a gota e simultaneamente em um béquer contendo 100 mL de água destilada. O processo de mistura das duas soluções foi conduzido usando duas bombas dosadoras, mantendo-se agitação vigorosa e o pH da mistura constante ($10 \pm 0,3$) durante todo o processo. Nesse procedimento, obteve-se um precipitado gelatinoso que foi lavado

duplamente, uma vez com água destilada até se alcançar pH neutro, e, em seguida, com 150 mL de etanol. A lavagem foi realizada para a eliminação dos íons sódio. O precipitado obtido foi seco em estufa a 75 °C durante 12 horas. Para obtenção do catalisador, o precursor previamente descrito foi calcinado a 650 °C, por 8 horas, com taxa de aquecimento de 4 °C /min. O óxido obtido foi denominado como LaCu.

Figura 10 - Figura demonstrativa do procedimento experimental de síntese dos catalisadores do tipo perovskita



Fonte: O autor, 2019.

3.4 Preparo dos catalisadores impregnados com potássio

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação ao ponto úmido, usando relações molares K/Cu de aproximadamente 0,06; 0,6 e 10. K₂CO₃ foi usado como sal precursor. O sal precursor foi pesado e solubilizado em água destilada. Após a solubilização do sal, a impregnação nos óxidos mistos CuAlHTc, CuAl e LaCu foi realizada. Após a impregnação, as amostras foram calcinadas em a 600 °C por 3 horas, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Os catalisadores foram denominados como mostrado na Tabela 2. Na mesma tabela são mostradas as composições nominais.

Tabela 2 – Composições nominais dos catalisadores

Catalisador	Razão molar K/Cu	K (% m/m)	Cu (% m/m)	Al (% m/m)	La (% m/m)
CuAlHTc	-	-	70,6	6,5	-
CuAlHTc_0.06K	0,06	2,5	68,5	6,0	-
CuAlHTc_0.6K	0,6	18,9	54,5	4,7	-
CuAlHTc_10K	10	69,8	11,2	1,0	-
CuAl	-	-	35	29,7	-
CuAl_0.06K	0,04	0,9	34,6	29,4	-
CuAl_0.6K	0,6	11,5	30,1	25,6	-
CuAl_10K	10	58,2	10,5	8,9	-
LaCu	-	-	15,7	-	68,5
LaCu_0.06K	0,05	0,5	15,6	-	68,1
LaCu_0.6K	0,6	5,9	14,6	-	63,6
LaCu_10K	10	44,8	7,2	-	31,6

Fonte: O autor, 2019.

3.5 Caracterização dos catalisadores

3.5.1 Difração de raios X (DRX)

Todos os catalisadores sintetizados foram analisados por difração de raios X, a fim de se identificar as fases cristalinas presentes. Esta análise de DRX, foi realizada em um equipamento Miniflex II da Rigaku, tendo sido utilizada radiação Cu K α (30 kV/15 mA), velocidade do goniômetro de 0,05 ° por passo com tempo de

contagem de 2,0 s por ponto, na faixa de 5 – 70 ° (2θ). Para a identificação das fases cristalinas e interpretação dos difratogramas, utilizou-se a base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e a base de dados PDF (*Powder Diffraction File*) mantida pelo *International Center of Diffraction Data* (ICDD).

Com os dados de difração de raios X e através do software MDI Jade 5 foi possível calcular o valor de FWHM, referente a largura a meia altura do pico de difração, para cada catalisador. Segundo a Equação de Scherrer, o inverso do FWHM é diretamente proporcional ao tamanho do cristalito.

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (12)$$

Onde:

L = tamanho médio dos cristalitos (nm)

k = constante que depende da geometria da partícula (0,9 considerando geometria esférica)

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética

B = largura a meia altura do pico de difração (FWHM) (rad)

θ = ângulo de difração

3.5.1.1 DRX *in situ*

A análise de DRX *in situ* utilizando radiação síncrotron foi utilizada para determinar as fases cristalinas presentes nos catalisadores LaCu_10K e CuAl_0.06K, para avaliar a evolução das fases presentes e do tamanho dos cristalitos em diferentes condições e temperaturas. As medidas de DRX *in situ* foram realizadas na linha D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil). O comprimento de onda utilizado foi de 1,54922 Å. As amostras em pó foram colocadas em um porta-amostra de aço inox de 1 mm de profundidade. O porta-amostra foi inserido em um forno instalado no difratômetro Huber da linha de feixe no modo de reflexão (geometria de Bragg-Brentano). Os difratogramas de raios X foram obtidos por um detector Mythen-1K (Dectris). Um conjunto de dados foi coletado a cada 2 min, desde a temperatura ambiente até 500 °C, com um intervalo

2θ de 25 a 55°. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob a atmosfera de hidrogênio com fluxo de 40 mL/min. Uma vez atingida a temperatura de 500 °C, esta foi mantida constante por aproximadamente 20 min. Finalmente, o forno foi resfriado até a temperatura ambiente.

A interpretação qualitativa dos difratogramas foi efetuada por comparação com a base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Após a identificação das fases de cobre nos óxidos mistos, os dados de área integrada e da largura à meia altura ou FWHM foram obtidos utilizando o software WinPLOTR.

3.5.2 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise de TGA do precursor do tipo hidrotalcita foi realizada a fim de observar o comportamento térmico e as temperaturas em que ocorrem mudanças estruturais dos materiais durante o processo de calcinação. As análises foram realizadas em um TGA Q-50 (Número de série: 0390) com a inserção de 3 a 4 mg de amostra sobre uma panelinha de platina. Usou-se uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, na faixa de temperatura de 50 a 600°C.

3.5.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

Essa técnica foi utilizada a fim de se identificar as bandas referentes a carbonato nos catalisadores. Em todos os experimentos, as amostras foram dispersas em brometo de potássio (KBr – PIKE Lote 160-8010) e a quantidade de amostra utilizada no preparo das pastilhas foi de, aproximadamente, 1% m/m e estas foram prensadas e analisadas. Os espectros foram obtidos na região entre 4000 - 400 cm^{-1} . No modo transmitância, para realizar a leitura fez-se de 4 a 8 varreduras. As análises foram realizadas em um PerkinElmer® FT-IR/FIR Spectrometer Frontier (Número do modelo: L1280044).

3.5.4 Espectroscopia de absorção de raios X (XANES)

Com o objetivo de verificar o estado de oxidação das espécies de cobre presente durante o aumento de temperatura no catalisador CuAlHTc_0.6K utilizou-se a técnica de XANES. Os espectros de XANES na borda K do Cu foram obtidos *in situ* durante a redução com H₂.

Os experimentos de XANES foram realizados na linha de luz D06A-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) localizado na cidade de Campinas/SP. Os espectros foram registrados no modo de transmissão, em uma faixa de energia de fótons entre 8800-9200 eV, utilizando uma câmera CCD. O material catalítico foi descrito em capilares de 1 mm de diâmetro externo, 80 mm de comprimento e com espessura de parede de 0,01 mm, marca Quarzkapillaren. As amostras foram aquecidas *in situ* em uma atmosfera de 5% H₂ (40 6 mL / min) com uma rampa de aquecimento de 10 ° C / min a 500 ° C. Os espectros dos padrões metálicos de CuO, Cu₂O e Cu foram coletados para comparação com os espectros dos catalisadores.

Os espectros de XANES foram utilizados na quantificação das espécies de cobre presente no catalisador CuAlHTc_0.6K a partir da combinação linear dos espectros dos padrões, isto é, CuO, Cu₂O e Cu metálico e ajuste aos espectros dos catalisadores. Os espectros de XANES usados na quantificação foram normalizados por meio do software Athena versão 0.8 0.56.

3.5.5 Redução a temperatura programada

As análises de redução a temperatura programada foram realizadas em uma unidade multipropósito Autochem 2920 da Micromeritics, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Os experimentos de TPR-H₂ consistiram em, primeiramente, realizar um pré-tratamento sob fluxo de argônio, com rampa de 10°C/min até a temperatura de 150 °C, por 1 hora. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, em fluxo de argônio, na mesma atmosfera, foi iniciada a TPR com uma mistura redutora H₂/Ar (10 % v/v), com taxa de aquecimento de 10 °C/min

até a temperatura de 500 °C. A massa de catalisador utilizada foi de aproximadamente 50 mg.

3.5.6 Avaliação catalítica

Realizaram-se os ensaios catalíticos dos catalisadores na reação de redução do NO pelo CO e N₂O pelo CO. Os testes foram realizados com as amostras previamente peneiradas e usando a fração granulométrica de 40-60 mesh. O leito catalítico foi diluído com carvão de silício, na proporção mássica de 1:3, a fim de minimizar a formação de pontos quentes no interior do reator.

A unidade é constituída por um reator de vidro pirex do tipo “tubo em U” (6,6 mm de diâmetro interno), um forno vertical com controle de temperatura PID e um cromatógrafo a gás, marca Agilent 6890N, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Utilizou-se uma coluna empacotada PORAPACK N SUPELCO de 3 m de comprimento em série com uma peneira molecular de 1 m de comprimento operando isotermicamente em condições ambiente, o que permitiu determinar as concentrações dos reagentes e respectivos produtos de reação a intervalos de 7 min.

Antes da realização do ensaio, todos os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento em fluxo de hélio, a 150 °C por 1h, com o objetivo de eliminar a água fisissorvida do catalisador. A redução de NO pelo CO foi avaliada empregando uma mistura contendo 1% CO e 1% NO, com balanço em hélio e a redução de N₂O pelo CO com uma mistura 1% N₂O e 1% CO, com balanço em hélio. Foi utilizada uma rampa de temperatura de 2 °C/min, desde a temperatura ambiente até 500°C. A vazão da mistura foi mantida em 13,5 L/h, usando uma massa de catalisador de 0,13 g e velocidade espacial de 35000 h⁻¹.

As reações consideradas para a reação de NO pelo CO foram:



A conversão dos reagentes (NO, CO e N₂O) foram calculadas de acordo com as equações:

$$X_{\text{NO}} (\%) = \frac{100 (\text{mol NO}_{\text{inicial}} - \text{mol NO})}{\text{mol NO}_{\text{inicial}}} \quad (16)$$

$$X_{\text{CO}} (\%) = \frac{100 (\text{mol CO}_{\text{inicial}} - \text{mol CO})}{\text{mol CO}_{\text{inicial}}} \quad (17)$$

$$X_{\text{N}_2\text{O}} (\%) = \frac{100 (\text{mol N}_2\text{O}_{\text{inicial}} - \text{mol N}_2\text{O})}{\text{mol N}_2\text{O}_{\text{inicial}}} \quad (18)$$

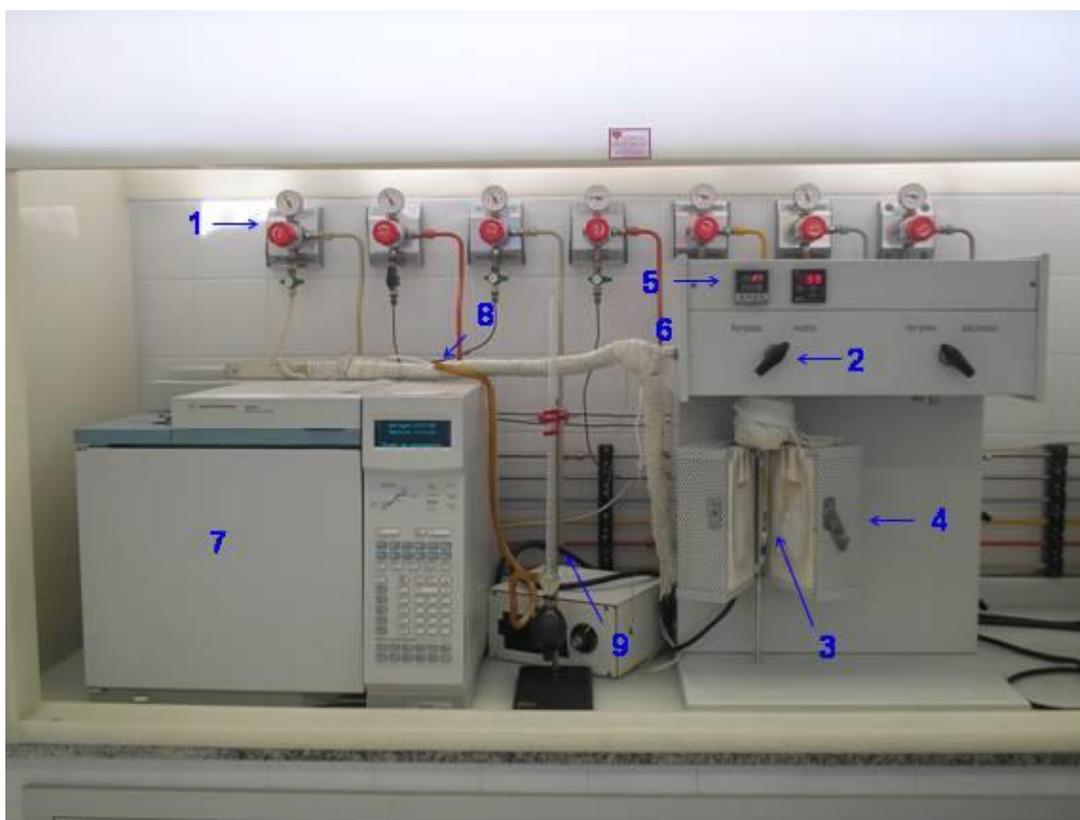
O rendimento dos produtos (N₂O e N₂) foram calculados conforme as equações:

$$\text{Rendimento N}_2 (\%) = \frac{2 \times \text{mol N}_2 \times 100}{\text{mol NO}_{\text{inicial}}} \quad (19)$$

$$\text{Rendimento N}_2\text{O} (\%) = \frac{2 \times \text{mol N}_2\text{O} \times 100}{\text{mol NO}_{\text{inicial}}} \quad (20)$$

Na Figura 11, encontra-se imagem da unidade de teste catalítico.

Figura 11 - Unidade de teste catalítico



Legenda: 1- Postos de controle de pressão dos gases; 2- Válvula de controle da passagem da mistura (forno/by-pass); 3- Reator de vidro pirex contendo o leito catalítico; 4- Forno; 5- Controlador de temperatura do forno; 6- Saída da mistura do forno para o cromatógrafo; 7- Cromatógrafo gasoso; 8- Saída dos gases do cromatógrafo; 9- Medidor de vazão.

Fonte: O autor, 2019.

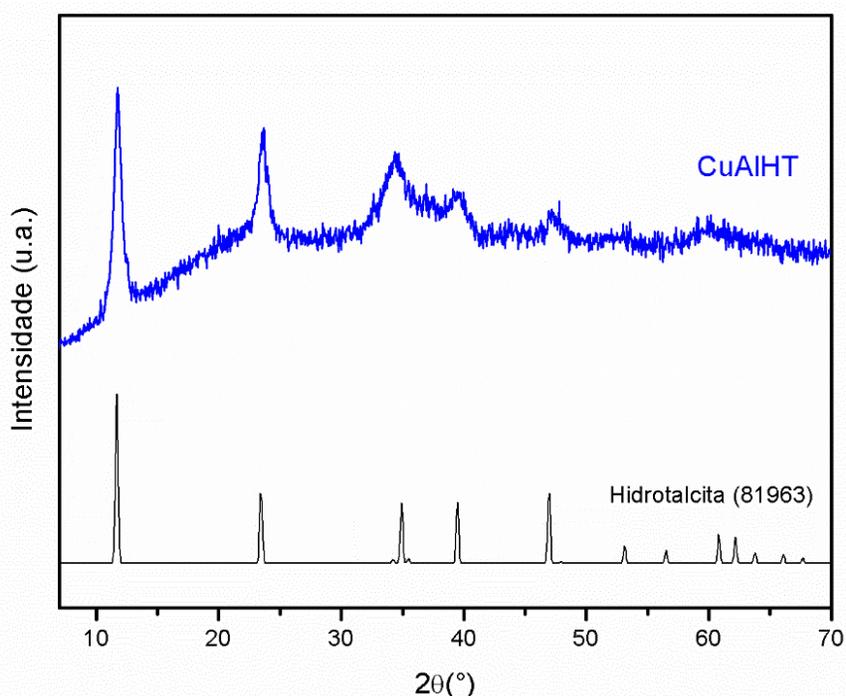
4. RESULTADOS

A seguir apresentam-se os resultados obtidos para cada um dos suportes/catalisadores preparados. Os resultados da avaliação catalítica serão inicialmente apresentados, seguido dos obtidos através das caracterizações realizadas. Ao final será feita uma comparação desses diferentes sistemas catalíticos e da ação do potássio nos mesmos.

4.1 Caracterização do precursor tipo hidrotalcita

Para confirmar que a estrutura do tipo hidrotalcita foi alcançada, realizou-se a comparação com o padrão de uma hidrotalcita isomórfica de magnésio e alumínio de fórmula $(Mg_4Al_2)(OH)_{12}(CO_3)(H_2O)_3$ e identificação ICSD81963, levando em consideração que a estrutura da hidrotalcita com cobre ainda não foi reportada na literatura.

Figura 12 - DRX do precursor CuAIHT comparado ao padrão da hidrotalcita de Mg e Al

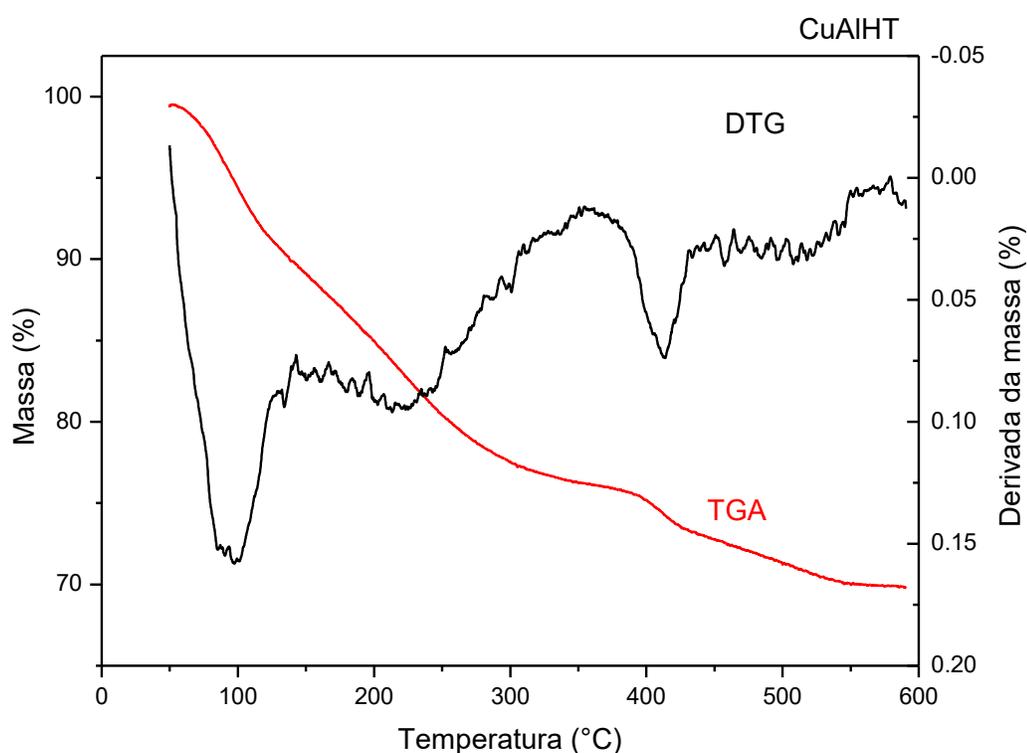


Fonte: O autor, 2019.

Como observado na Figura 12, obteve-se uma única fase cristalina, a fase da hidrotalcita. Não foram observados picos correspondentes a malaquita (hidroxicarbonato de cobre e alumínio), impureza frequentemente observada na tentativa de síntese de materiais do tipo hidrotalcita (LWIN *et al.*, 2000).

A temperatura de calcinação para obtenção dos óxidos mistos foi escolhida através do estudo dos resultados de análise termogravimétrica (TG e DTG) realizado anteriormente pelo grupo. Segundo Teixeira (2018) entre 54° e 147° acontece a remoção de água adsorvida na superfície dos cristalitos e da região interlamelar. Até 400 ° acontece a desidroxilação e a perda de ânions carbonatos e após isso ocorre a decomposição dos carbonatos mais estáveis e o colapso da estrutura lamelar da hidrotalcita. Após a temperatura de 600°C a amostra não apresenta mais mudanças com o tratamento térmico, sendo assim a temperatura de calcinação escolhida foi essa. Tais conclusões foram condizentes com os resultados obtidos como visto na Figura 13.

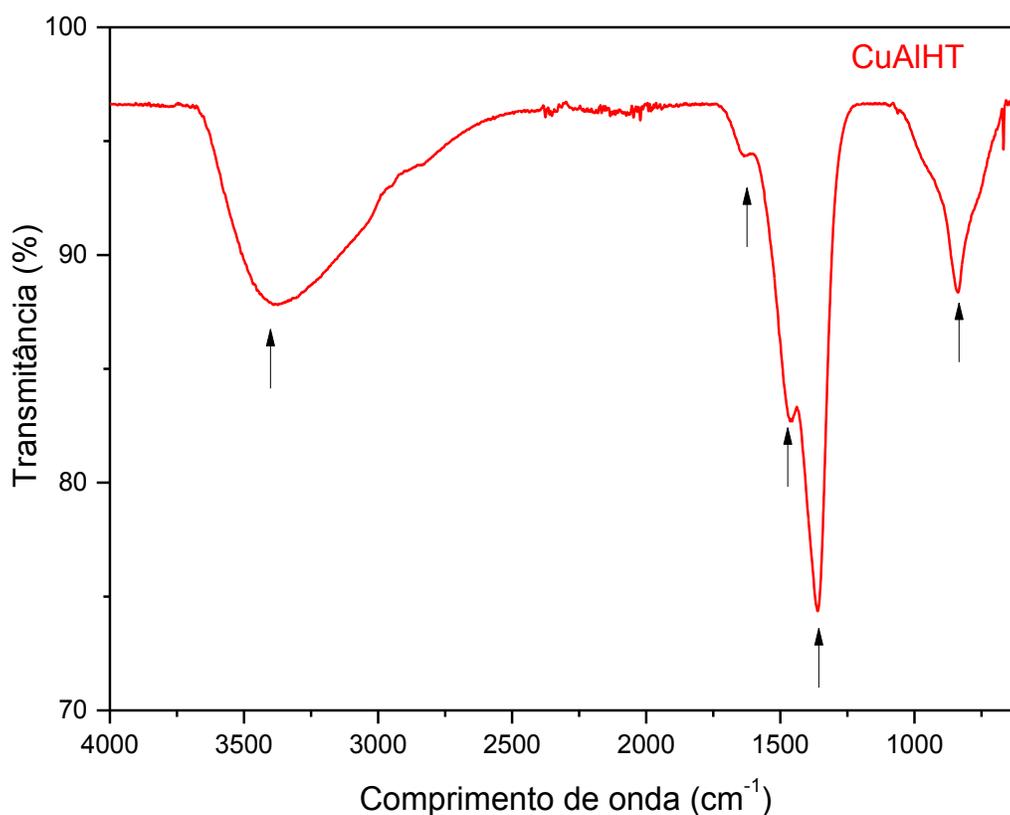
Figura 13 - Análise termogravimétrica do precursor CuAIHT



Fonte: O autor, 2019.

A Figura 14 apresenta o espectro no infravermelho do precursor tipo hidrotalcita na região entre 4000 e 400 cm^{-1} . Nota-se uma banda larga com um valor máximo perto de 3500 cm^{-1} , esta inclui as vibrações relativas à água (CARJA *et al.*, 2001). A banda situada em 1635 cm^{-1} é atribuída à deformação angular das moléculas de água (FROST *et al.*, 2003) e as outras bandas ativas na região de infravermelho entre 1400 e 850 cm^{-1} são atribuídas ao íon carbonato e à ligação do metal com oxigênio.

Figura 14 - FTIR do precursor CuAlHT



Fonte: O autor, 2019.

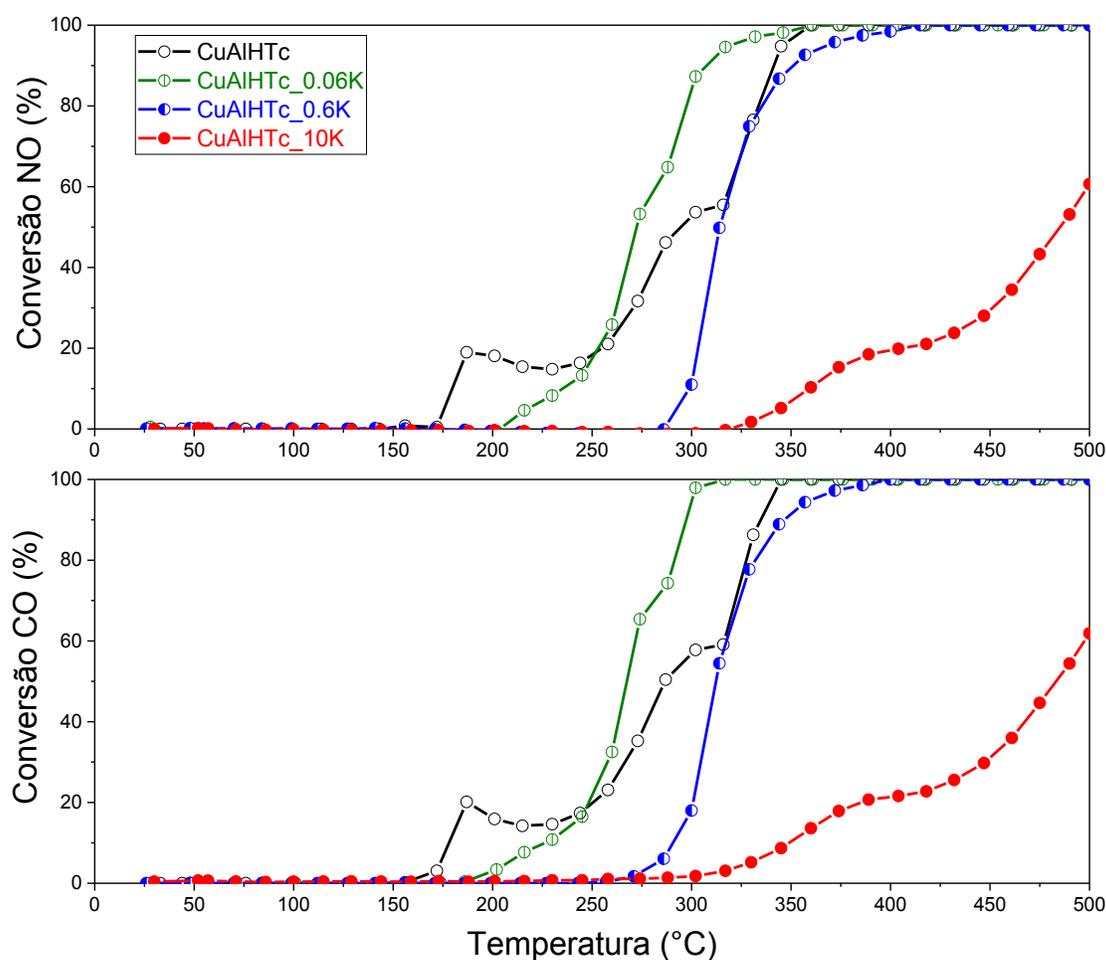
Os outros tipos de suportes avaliados nesta dissertação, do tipo espinélio e do tipo perovskita, não foram feitos a partir de um precursor, portanto não houve caracterização do sólido obtido antes da calcinação.

4.2 Catalisadores do tipo hidrotalcita

4.2.1 Testes catalíticos

As curvas de *light-off* para a redução de NO pelo CO dos catalisadores obtidos de precursor do tipo hidrotalcita estão representadas na Figura 15.

Figura 15 – Curvas de *light-off* de conversão de NO dos catalisadores obtidos de precursores do tipo hidrotalcita



Fonte: O autor, 2019.

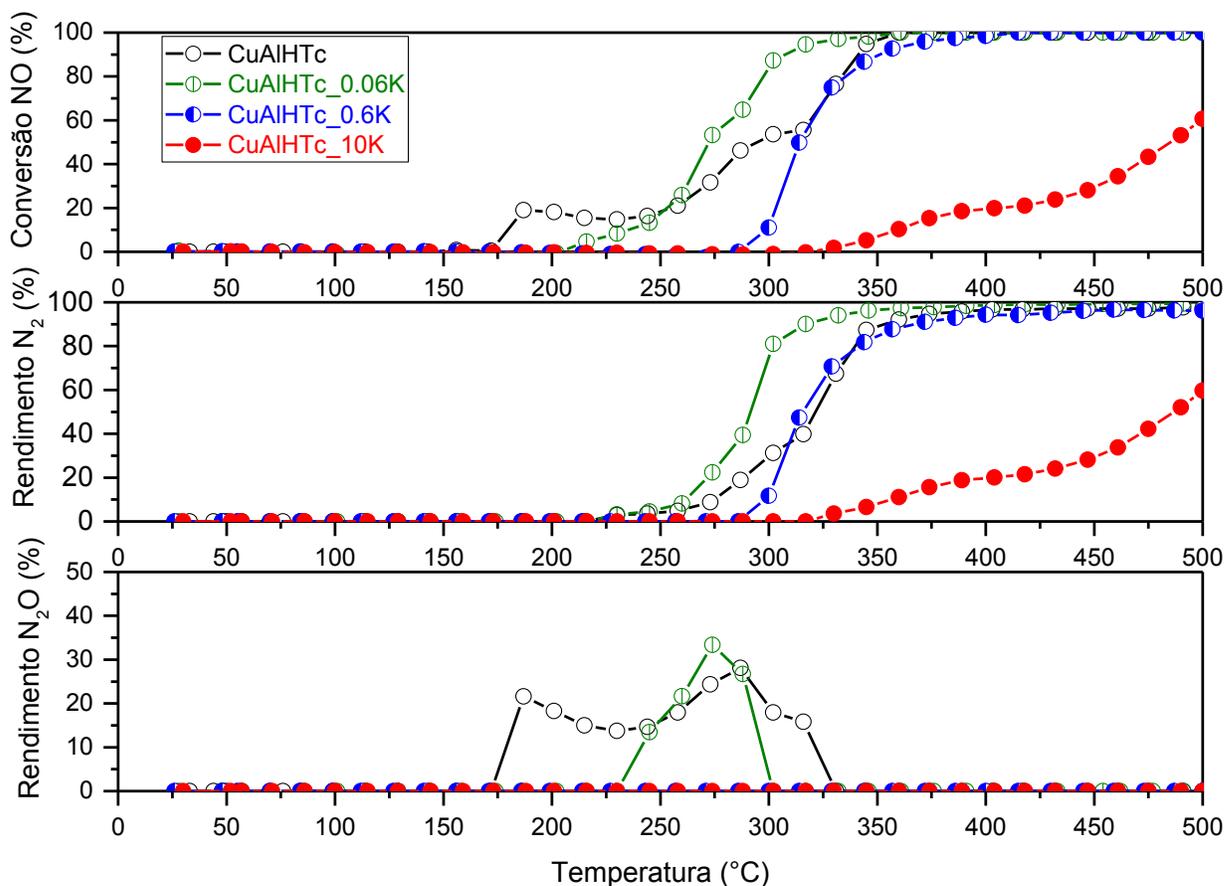
O catalisador CuAlHTc, que não tem potássio, apresenta uma temperatura de *light-off* (onde se alcança 50% de conversão) de NO de 294°C, atingindo 100% de conversão em 360°C. Já o catalisador onde se adicionou 0,06 de potássio (mol K/mol Cu) apresentou uma temperatura de *light-off* menor, 264°C, com 100% de

conversão a 343°C. Aumentando-se ainda mais a quantidade de K para 0,6 e 10 de potássio (mol K/mol Cu), alcança-se 50% de conversão em temperaturas mais altas que o catalisador sem potássio, 314°C para o CuAlHTc_0.6K e 485°C para o CuAlHTc_10K. Este último não atinge 100% de conversão, apenas 60% a 500°C.

As curvas de *light-off* para conversão de CO foram analisadas a fim de se tentar entender a reação que estaria acontecendo. Quando as curvas de conversão de NO e CO coincidem presume-se que a reação em questão seja $2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$, indicando uma provável redução do NO diretamente a N_2 . Quando as curvas não coincidem, é possível que se esteja formando, e liberando N_2O . Nesse caso, a reação é: $2\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$.

As curvas de rendimento para N_2 e N_2O estão apresentadas na Figura 16.

Figura 16 – Curvas de rendimento a N_2 e N_2O dos catalisadores obtidos de precursores do tipo hidrotalcita

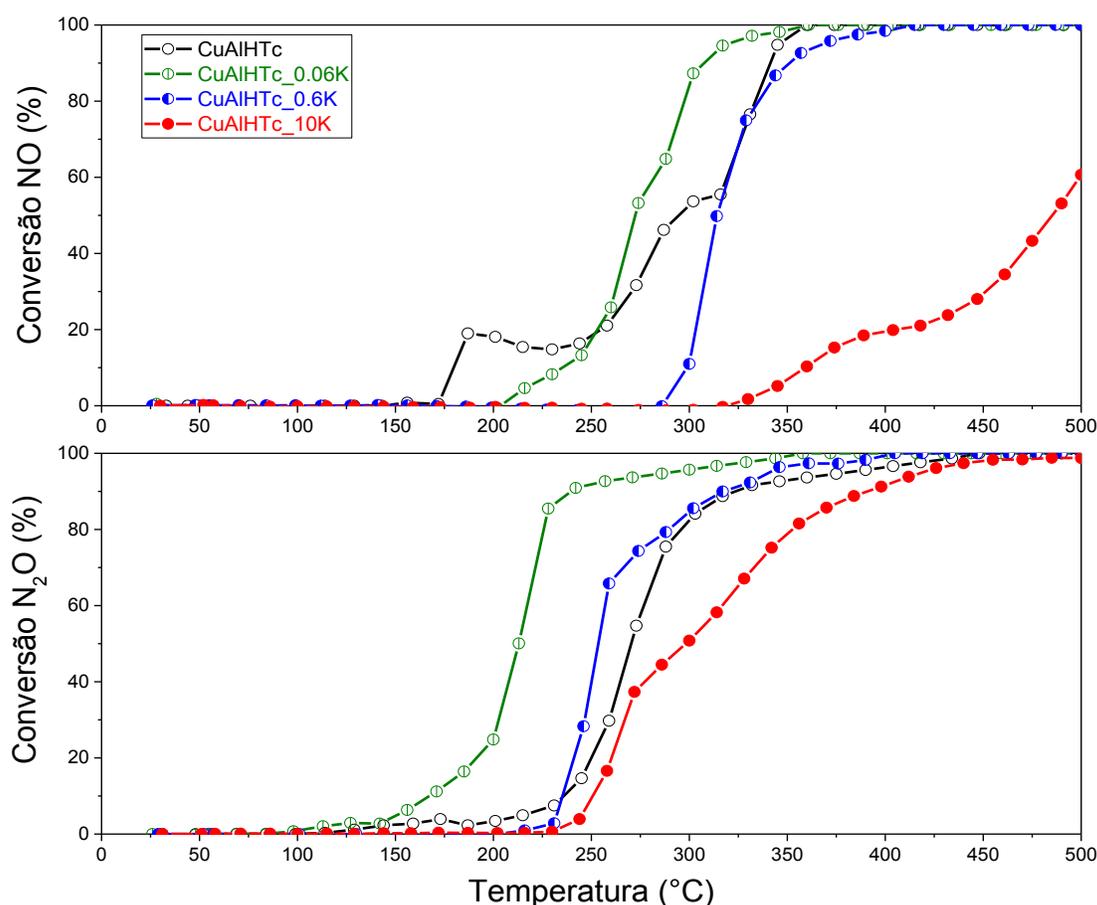


Fonte: O autor, 2019.

Nota-se, na Figura 16, que há a formação de N_2O apenas nos catalisadores CuAlHTc e CuAlHTc_0.06K, justamente os catalisadores em que as curvas de conversão de NO e CO não coincidem. O CuAlHTc tem dois picos de formação de N_2O com rendimentos máximos a N_2O de 23 e 30%, enquanto o CuAlHTc_0.06 possui um único pico de rendimento que atinge 34%.

Considerando que o mecanismo de conversão do NO a N_2 passa pelo intermediário N_2O , foram realizados testes catalíticos para redução de N_2O pelo CO com o intuito de saber como os catalisadores convertem esse composto, uma vez formado. As curvas de *light-off* estão exibidas na Figura 17 e comparadas com as curvas de *light-off* de conversão de NO.

Figura 17 - Curvas de *light-off* de conversão de N_2O dos catalisadores obtidos de precursores do tipo hidrotalcita



Fonte: O autor, 2019.

Considerando que a redução do óxido nítrico seja uma das etapas da reação de redução do NO pelo CO, ou seja, que se trata de uma reação em série, espera-se

que sua curva de *light-off* se encontre à esquerda (em temperaturas mais baixas) da curva obtida para a redução do NO, ou, no máximo, coincidente com a mesma.

Vale ressaltar que isso é esperado principalmente em baixas temperaturas, onde o meio não dispõe de energia para fornecer ao sistema e promover a adsorção dissociativa. Para temperaturas elevadas, isso pode ocorrer e, portanto, a quebra da ligação N-O pode vir a ser possível. Nesse caso, na formação de nitrogênio talvez a reação não ocorra em série ($\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$), podendo ocorrer de forma direta ($\text{NO} \rightarrow \text{N}_2$). Nessas situações, não há restrições para o posicionamento da curva de *light-off* do NO em relação a do N_2O .

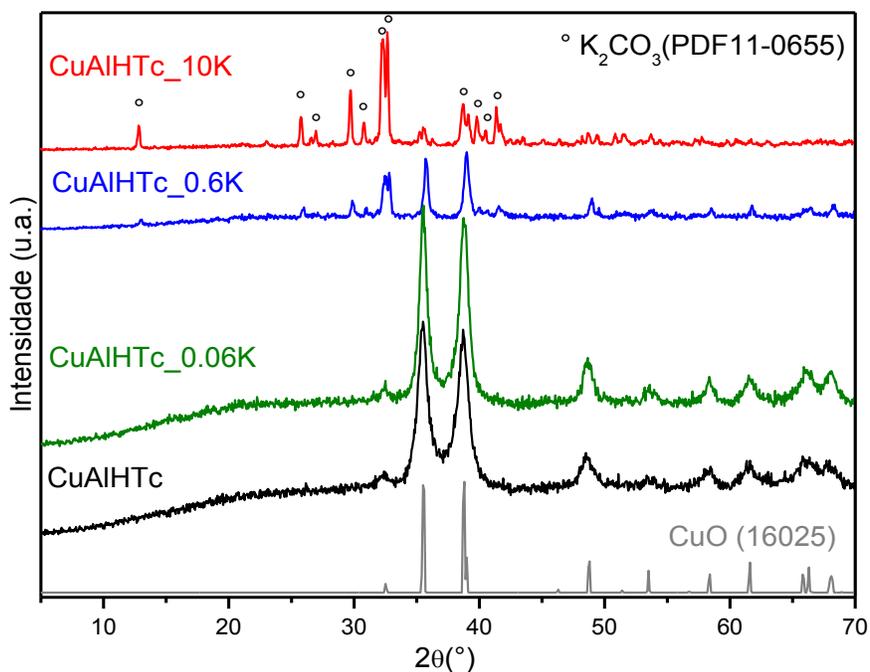
Nota-se que o catalisador CuAIHTc_0.06K tem o melhor desempenho na conversão de N_2O , com um abrupto aumento de conversão por volta de 170°C , o que explica o não surgimento do primeiro pico de formação de N_2O a 175°C , como demonstra o rendimento de N_2O e N_2 para os catalisadores do tipo hidrotalcita. O catalisador CuAIHT tem um desempenho pior que na reação de redução do NO, confirmando sua baixa capacidade em converter o N_2O que se forma. Já os catalisadores contendo 0,6 K e 10 K tem um desempenho muito melhor na redução do N_2O do que na do NO, o que pode ser uma justificativa para a ausência de N_2O na relação de produtos.

Para se entender melhor o desempenho desses catalisadores e sua relação com o teor de potássio, apresenta-se a seguir, a caracterização estrutural e físico-química dos mesmos.

4.2.2 DRX

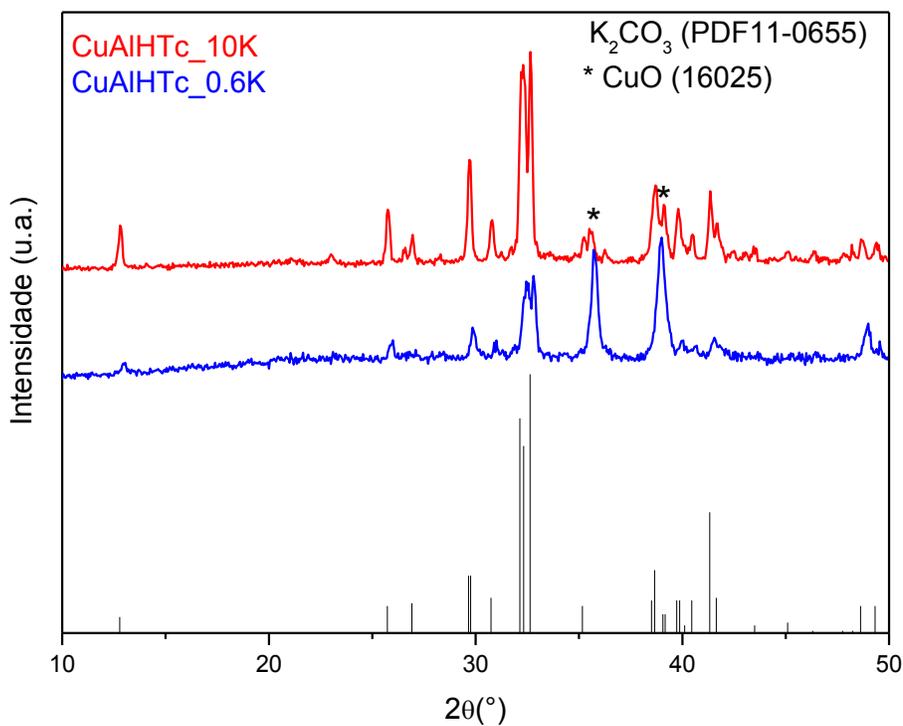
Na Figura 18 são apresentados os difratogramas dos catalisadores obtidos a partir do precursor do tipo hidrotalcita. Nota-se que a fase CuO está presente em todos eles, mas os que contêm maiores teores de potássio, CuAIHTc_0.6K e CuAIHTc_10K, apresentaram a fase K_2CO_3 , precursor utilizado na impregnação. Para uma identificação mais clara, esses dois últimos difratogramas que apresentaram essa fase foram mostrados separadamente na Figura 19 junto com o padrão K_2CO_3 (PDF-0655) do banco de dados do MDI JADE 5.

Figura 18 - Difratomogramas dos catalisadores obtidos a partir do precursor do tipo hidrotalcita



Fonte: O autor, 2019.

Figura 19 – Difratomogramas dos catalisadores CuAlHTc_10K, CuAlHTc_0.6K e do padrão K₂CO₃



Fonte: O autor, 2019.

De acordo com a análise da largura (FWHM) do pico mais intenso da fase CuO ($2\theta = 38,8$) presente em todos os catalisadores, obtiveram-se os dados da Tabela 3. O tamanho relativo foi obtido através da divisão de 1/FWHM de cada catalisador pelo 1/FWHM do catalisador sem potássio.

Tabela 3 - Valores de 1/FWHM e tamanho relativo do pico mais intenso da fase CuO ($2\theta = 38,8^\circ$)

Catalisador	1/FWHM	Tamanho Relativo
CuAlHTc	0,9	1
CuAlHTc_0.06K	1,2	1,3
CuAlHTc_0.6K	1,9	2
CuAlHTc_10K	3,5	3,9

Fonte: O autor, 2019.

Nota-se que o tamanho relativo dos cristalitos aumentou com o incremento do potássio nos catalisadores. Não há na literatura relação do potássio com a cristalinidade dos catalisadores. Obalová *et.al.* (2013) constatou a mesma tendência em hidrotalcitas de cobalto, manganês e alumínio impregnadas com metais alcalinos e sugeriu que a cristalinidade foi afetada por conta das seguidas calcinações e pouca estabilidade da estrutura.

4.2.3 TPR

As análises de TPR-H₂ foram utilizadas para determinar o comportamento redutor dos catalisadores e investigar a influência do potássio na redutibilidade dos catalisadores. A Tabela 4 apresenta os consumos de H₂ e as porcentagens de redução em relação ao consumo teórico e a Figura 20 apresenta os perfis de redução dos catalisadores obtidos a partir do precursor tipo hidrotalcita que seguem a reação abaixo.

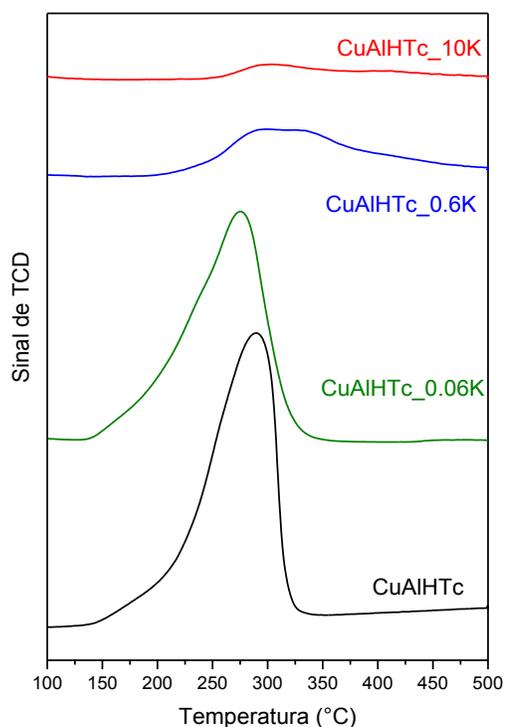


Tabela 4 - Porcentagens de redução dos catalisadores obtidos de precursores do tipo hidrotalcita

Catalisador	Concentração na amostra (μmol de Cu/g amostra)	Consumo de H_2 (μmol de H_2/g amostra)	Porcentagem de redução (%)
CuAlHTc	11118	9820	88
CuAlHTc_0.06K	10786	9054	84
CuAlHTc_0.6K	8582	5039	59
CuAlHTc_10K	1763	1507	85

Fonte: O autor, 2019.

Figura 20 - Perfis de redução para os catalisadores obtidos de precursores do tipo hidrotalcita



Fonte: O autor, 2019.

Os perfis de redução dos catalisadores calcinados do presente trabalho abrangem uma faixa larga de temperatura, entre 150 e 350°C para os catalisadores CuAlHTc e CuAlHTc_0.06K. Pode-se observar que este último, em baixas

temperaturas (ao redor de 215°C), tem uma fração reduzida de cobre maior que a amostra sem potássio. De acordo com a literatura, esse primeiro estágio corresponde à redução de espécies de CuO altamente dispersas na superfície e também pode ser atribuído à redução de dímeros de cobre $[(\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Cu}^{2+})]^{2+}$ ou monômeros de cobre que se reduzem a Cu^+ por volta de 215°C (COSTA *et al.*, 2002).

O segundo estágio que compõe o pico principal de consumo de H_2 juntamente com o primeiro estágio, representa a redução de CuO mássico a cobre metálico. No entanto, não se pode descartar a possibilidade de o cobre divalente se reduzir para monovalente também nessa faixa de temperatura, permitindo assim mecanismos redox na superfície do catalisador (BLANCH-RAGA *et al.*, 2013; LWIN *et al.*, 2000; MUÑOZ *et al.*, 2015).

Com base no trabalho de Asano *et al.* (2008) sobre catalisadores de Co_3O_4 dopados com potássio para a decomposição direta de N_2O , o pico na TPR atribuído à redução de Co^{3+} a Co^{2+} foi adiantado para uma temperatura mais baixa e o pico atribuído à redução de Co^{2+} a Co metálico tornou-se mais amplo com a adição de K. Estes resultados sugerem que a interação entre as espécies K e Co_3O_4 promoveu a redução de Co^{3+} para Co^{2+} . Os autores admitiram que o Co^{2+} é oxidado a Co^{3+} através do átomo de oxigênio formado pela decomposição de N_2O . Então, o Co^{3+} formado deve ser reduzido a Co^{2+} para regenerar os sítios ativos. Sendo assim, conclui-se que as espécies K desempenham papel importante no catalisador na promoção dessa etapa de redução.

Kim *et al.* (2003) estudaram o comportamento cinético da redução do óxido de cobre e afirmaram que a redução do CuO ocorre mais facilmente do que a redução de Cu_2O . A energia de ativação aparente para o CuO foi encontrada como sendo, aproximadamente, 14,5 kcal/mol, enquanto o valor de 27,4 kcal/mol foi encontrado para a redução de Cu_2O . Por este fato, muitas vezes a formação de Cu_2O não é observada durante a redução de CuO.

Como exposto no gráfico de TPR- H_2 , o Cu^{2+} do CuO é reduzido com mais facilidade a Cu^+ com a adição de potássio em pequenas proporções e, provavelmente por isso, a atividade do catalisador CuAlHTc_0.06K na conversão do NO é melhor. Ge *et al.* (2013) relatam que a quimissorção da molécula de NO ocorre por conta da presença de orbitais antiligantes (π^*), orbitais vazios e de energias suficientemente baixas se sobrepõem de forma eficiente com orbitais “d” do metal,

no caso o cobre. Esta sobreposição permite ao metal compartilhar seus elétrons e esta doação ocasiona o enfraquecimento e posterior ruptura da ligação N-O, que ocorre mais facilmente em uma superfície reduzida, especialmente Cu^+ .

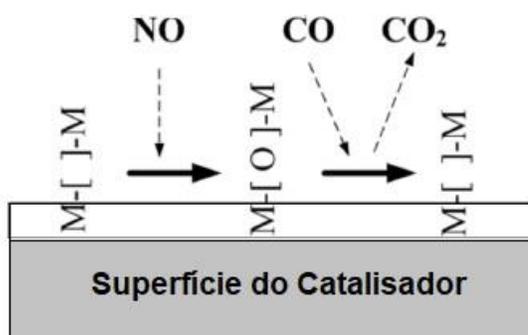
No catalisador $\text{CuAlHTc}_{0.06\text{K}}$, além da inclinação no começo do pico referente à redução a Cu^+ observa-se que o pico de redução a Cu^0 é deslocado para uma temperatura menor, demonstrando a influência positiva da adição de potássio na redutibilidade do material, o que está de acordo com o teste catalítico, pois este catalisador demonstrou a melhor atividade tanto na conversão de N_2O como na de NO.

No trabalho de Wang et al, 2019 foram analisados catalisadores de cobre, cério e cobalto na reação de redução do NO pelo CO. Os autores relataram que a área do pico de consumo na TPR pode ser considerada proporcional à quantidade de oxigênios superficiais. A melhoria das propriedades redox dos catalisadores é benéfica para a regeneração das vacâncias de oxigênio com a redução da superfície e conversão de NO durante a redução de NO por CO a baixas temperaturas. Os sítios ativos para a reação de redução do NO pelo CO são os íons metálicos de baixo estado de oxidação, no caso, o cobre reduzido, e as vacâncias de oxigênio. Um óxido metálico promissor para a reação de redução do NO pelo CO é aquele que gera oxigênios ativos, pois a dissociação de NO nas vacâncias de oxigênio é um passo importante na reação. A adição de potássio facilita a formação de Cu^+ disponível e promove a adsorção de CO. Com isso, ocorre a formação de vacâncias de oxigênio na superfície do catalisador. O aumento de Cu^+ se deve principalmente ao forte efeito sinérgico entre CuO e o metal alcalino.

De acordo com Pan et al., 2019 que estudaram catalisadores à base de cobre e manganês na reação de redução do NO pelo CO, a superior atividade dos catalisadores à base de cobre se deve à sua maior redutibilidade, maior número de vacâncias de oxigênio e maior mobilidade de oxigênio. Por conta dessa sugerida dependência e importância das vacâncias de oxigênio, os autores consideraram que o mecanismo da reação aconteça através do mecanismo de Mars-Van Krevelen, onde a própria superfície do catalisador é uma fase ativa que, nesse caso, seriam os oxigênios da superfície, como demonstrado na Figura 21. Neste trabalho, o catalisador com a melhor atividade catalítica é aquele com aparentemente a maior área do pico de TPR, ou seja, o que apresenta mais oxigênios superficiais. Pode-se sugerir que a reação aconteça através de um mecanismo redox. No entanto, a

indicação de que se segue o mecanismo de Mars-van-Krevelen, necessita de outros estudos que confirmem a utilização dos oxigênios da estrutura na oxidação do CO.

Figura 21 - Representação do mecanismo reacional por Mars Van Krevelen, onde M é o metal, no caso o cobre



Fonte: PAN et al, 2019

Provavelmente, pela maior facilidade de formar Cu^+ no catalisador CuAIHT_0.06K (que vai ser tratado no item 4.2.4), notou-se a presença de um pico de formação de N_2O . Como abordado por Ge et. al. (2013), espécies Cu^+ catalisam a redução de NO preferencialmente a N_2O sob baixas temperaturas.

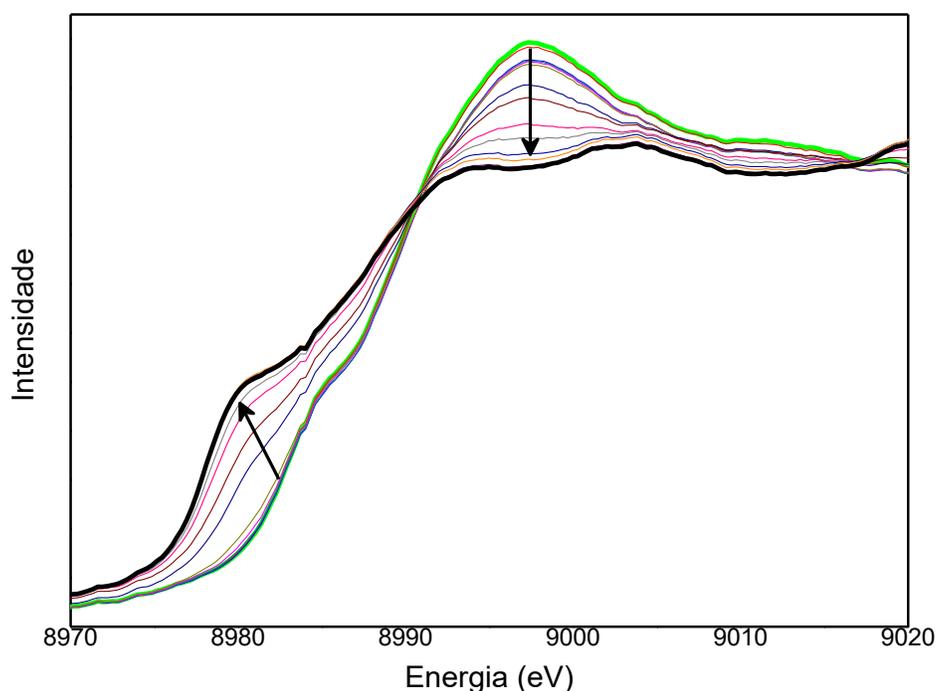
Nos outros catalisadores, a adição de uma maior quantidade de potássio, piora a atividade. No entanto, pela Tabela 4 nota-se que o percentual de redução é elevado no catalisador com maior teor de potássio, sugere que a baixa atividade deva estar associada à pouca quantidade de cobre presente em relação à quantidade de potássio. Além disso, não se pode descartar a possibilidade do metal alcalino estar ocupando parte dos sítios ativos, ou ainda, bloqueando fisicamente esses sítios e, assim, também estar contribuindo para a queda da atividade.

4.2.4 XANES *in situ* - Redução do catalisador CuAIHTc_0.6K com H_2

A fim de se entender melhor a performance redutora do catalisador CuAIHTc_0.6K, realizou-se a redução com H_2 *in situ* acompanhada por XANES. A Figura 22 apresenta os espectros de XANES normalizados do catalisador CuAIHTc_0.6K realizados durante uma TPR- H_2 com evolução da temperatura feita

na linha DXAS do LNLS. As setas indicam o incremento de temperatura. A Figura 23 apresenta os espectros comparados com os padrões, com o intuito de notar o estado de oxidação do metal que predomina em determinada temperatura e perceber a evolução de sua redução. Na Figura 24 temos a quantificação das espécies durante a redução em função da temperatura.

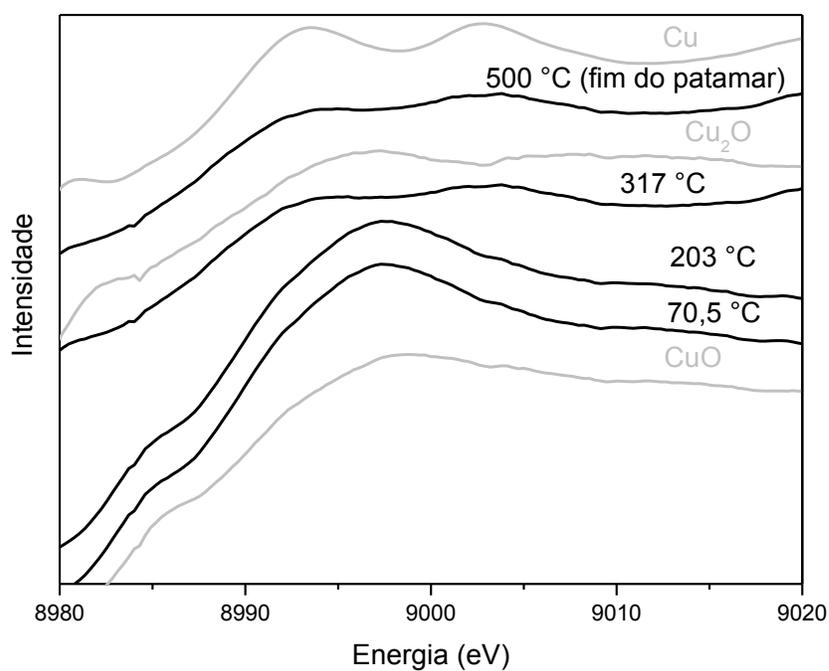
Figura 22 – XANES na borda K do Cu do catalisador CuAlHTc_0.6K durante a redução com H₂ (Evolução com a temperatura)



Fonte: O autor, 2019.

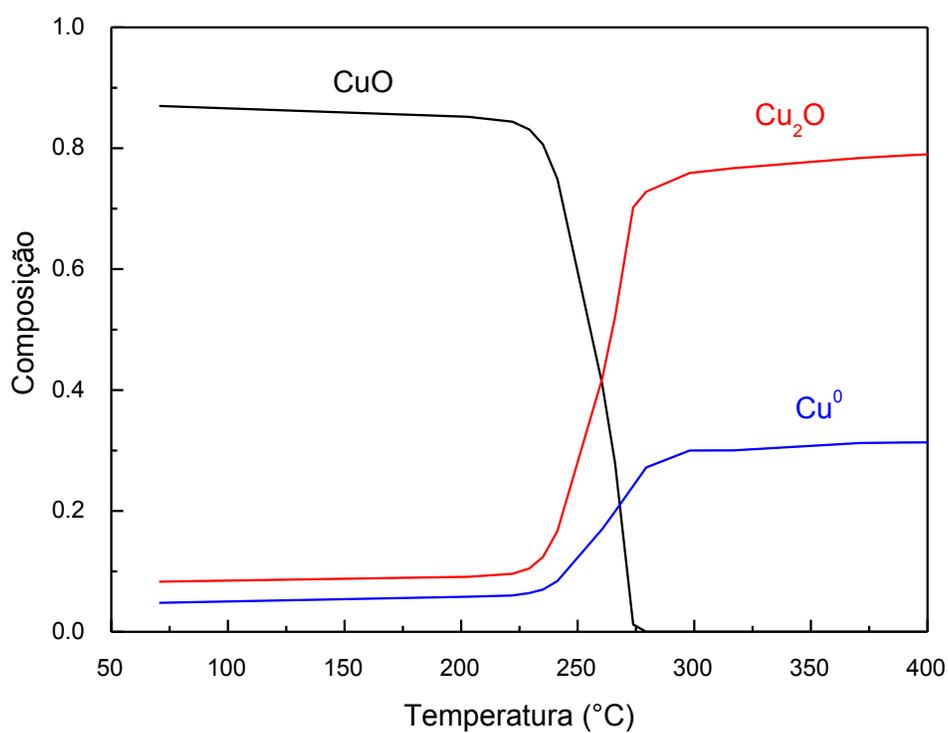
Em concordância com o discutido na TPR-H₂ convencional, nota-se, através das Figura 23 e 24, a redução de espécies Cu²⁺ do catalisador CuAlHT_0.6K formando Cu⁺ e Cu⁰, a primeira espécie sendo predominante. Na Figura 20 observa-se que esse catalisador apresenta o primeiro pico de redução (associado à formação de Cu⁺) maior em comparação ao segundo (relacionado à formação de Cu⁰). Com isto, vale também destacar, analisando os resultados de teste catalítico, que a redução do N₂O é promovida com a formação das espécies reduzidas de cobre. A redução do NO a N₂ necessita particularmente de Cu⁰, que se apresenta em menor proporção, e de temperaturas elevadas para realizar a quebra N-O e promover a redução a N₂.

Figura 23 – XANES na borda K do Cu do catalisador CuAlHTc_0.6K durante a redução com H₂ (comparação com os padrões CuO, Cu₂O e Cu metálico)



Fonte: O autor, 2019.

Figura 24 - Quantificação das espécies presentes durante a redução com H₂, acompanhada por XANES, da amostra CuAlHTc_0.6K

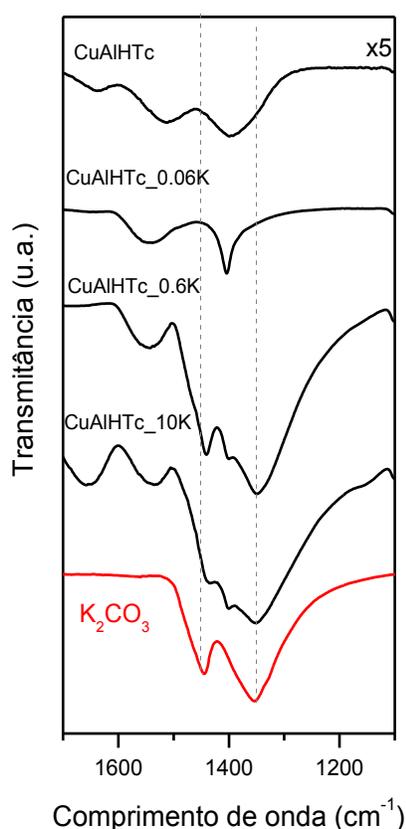


Fonte: O autor, 2019.

4.2.5 FTIR

A técnica da espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de fourier foi utilizada a fim de se identificar as bandas referentes a carbonato nos catalisadores, e desta forma confirmar a presença de K_2CO_3 observada pelo DRX. A Figura 25 apresenta os resultados.

Figura 25 - FTIR dos catalisadores obtidos de precursores do tipo hidrotalcita e do reagente K_2CO_3 , na região entre 1700 e 1100 cm^{-1}



Fonte: O autor, 2019.

Nos catalisadores CuAlHTc e CuAlHTc_0.06K (nos quais não foi observada a presença de K_2CO_3 pela DRX) observam-se duas bandas amplas em 1396 e 1511 cm^{-1} . Os catalisadores obtidos de precursores do tipo hidrotalcita, mesmo após a calcinação, podem apresentar bandas de absorção na faixa de 1507 - 1419 cm^{-1} que são atribuídas a carbonatos. A reabsorção de CO_2 gasoso (proveniente da atmosfera) nas regiões dos óxidos de Cu-Al ou ainda carbonatos não decompostos

totalmente a esta temperatura podem explicar esses carbonatos ainda presentes mesmo após a calcinação (MUSTROWSKI *et. al.*, 2004).

Nos catalisadores CuAlHTc_0.6K e CuAlHTc_10K percebe-se as duas bandas características do K_2CO_3 , em 1446 e 1347 cm^{-1} , confirmando desta forma o observado por DRX. Isso mostra que diferente do catalisador CuAlHTc_0.06K, nesses catalisadores o potássio ficou como carbonato, provavelmente interagindo menos com o suporte, podendo também ser uma explicação para o resultado de avaliação catalítica ruim.

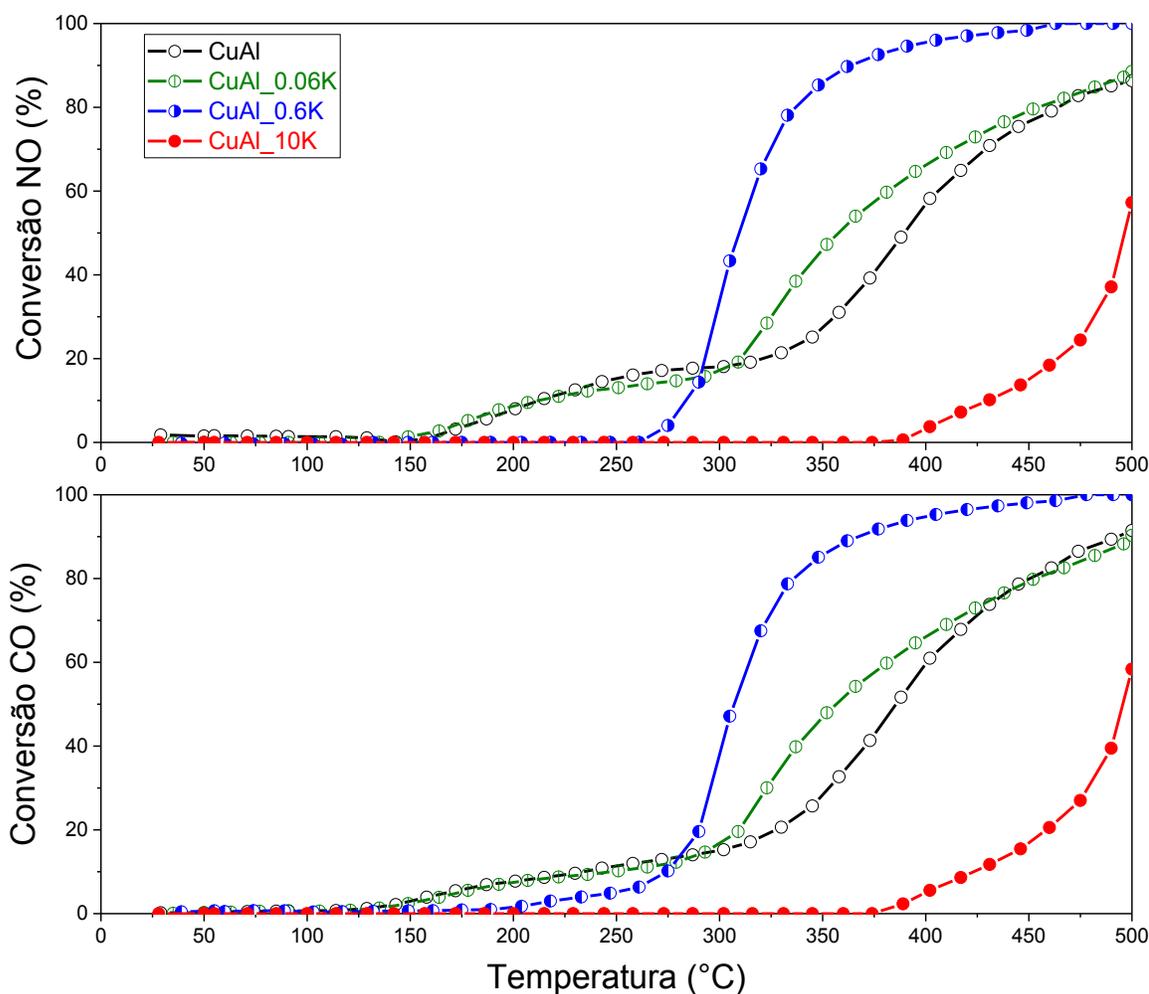
Em resumo, a introdução de K em baixos teores melhorou a redutibilidade do suporte à base de óxido de cobre e alumínio preparados pela rota da hidrotalcita. Isso refletiu positivamente no desempenho catalítico em relação às reações de redução do CO e do NO. Teores elevados de potássio apresentaram piora em relação ao desempenho do suporte nessas reações. A seletividade a N_2 aumentou nos catalisadores contendo potássio, mas principalmente em teores médios e altos desse aditivo.

4.3 Catalisadores do tipo espinélio

4.3.1 Testes catalíticos

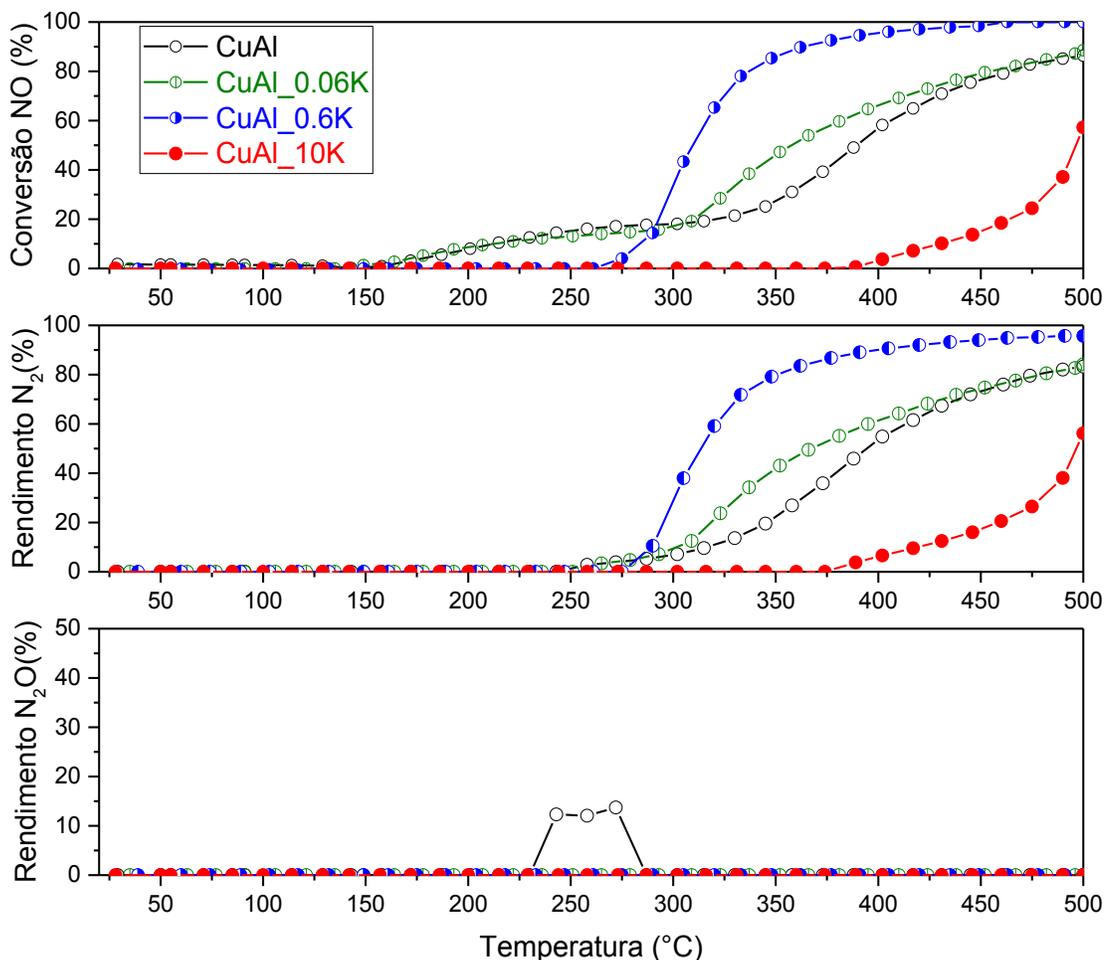
Nas Figura 26 são apresentadas as curvas de *light-off* para o NO e CO dos catalisadores do tipo espinélio. A temperatura de *light-off* para o NO do catalisador CuAl é 389°C, mas com a adição de potássio observa-se melhoria (357°C para CuAl_0.06K e 309°C para o CuAl_0.6K). Já o catalisador CuAl_10K apresenta a pior atividade (temperatura de *light-off* de 494°C). Nota-se uma grande diferença de comportamento entre os catalisadores. O catalisador CuAl_0.6K é o único que consegue alcançar 100% de conversão, com uma abrupta subida por volta de 275°C.

Figura 26 – Curvas de *light-off* de conversão de NO dos catalisadores de espinélio



Fonte: O autor, 2019.

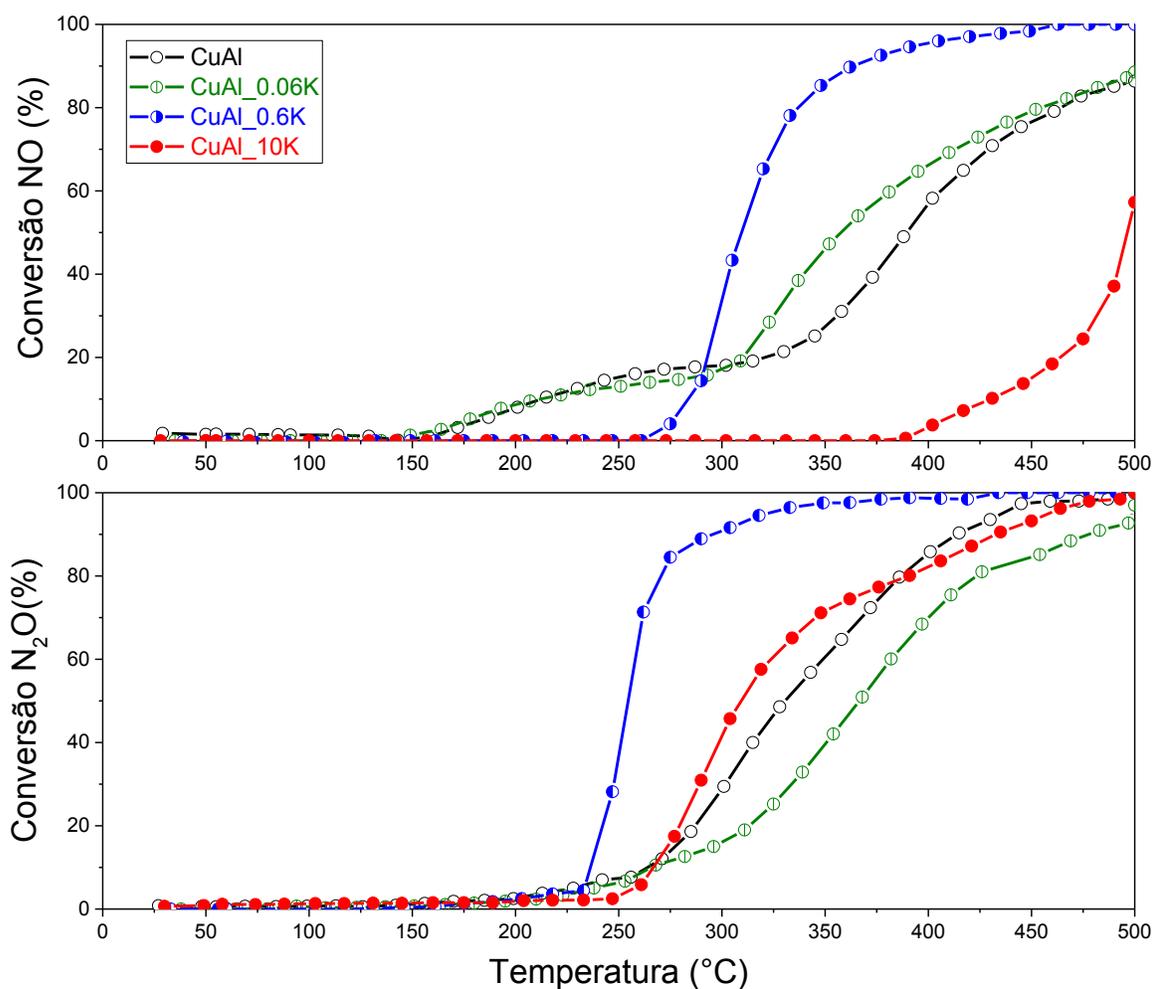
Na Figura 27 encontra-se o rendimento de N_2 e N_2O para os catalisadores do tipo espinélio. Nota-se que a formação de N_2O só é vista na amostra sem potássio, destacando mais uma vez a influência positiva do metal alcalino no abatimento desse gás. Foram realizados os testes de conversão de N_2O e as curvas de *light-off* são apresentadas na Figura 28.

Figura 27 - Curvas de rendimento a N_2 e N_2O dos catalisadores de espinélio

Fonte: O autor, 2019.

A melhor conversão foi a do catalisador CuAl_0.6K. O catalisador sem potássio começa a ser ativo em temperaturas mais altas, o que justifica a observação de N_2O em baixas temperaturas. Os outros catalisadores com potássio não obtiveram resultados significativamente melhores em relação ao catalisador sem potássio, mesmo assim, a formação de N_2O não é vista nesses catalisadores (durante a reação de NO). Sugere-se que o potássio possa estar agindo como armazenador de NOx.

Figura 28 – Curvas de *light-off* de conversão de N₂O dos catalisadores de espinélio



Fonte: O autor, 2019.

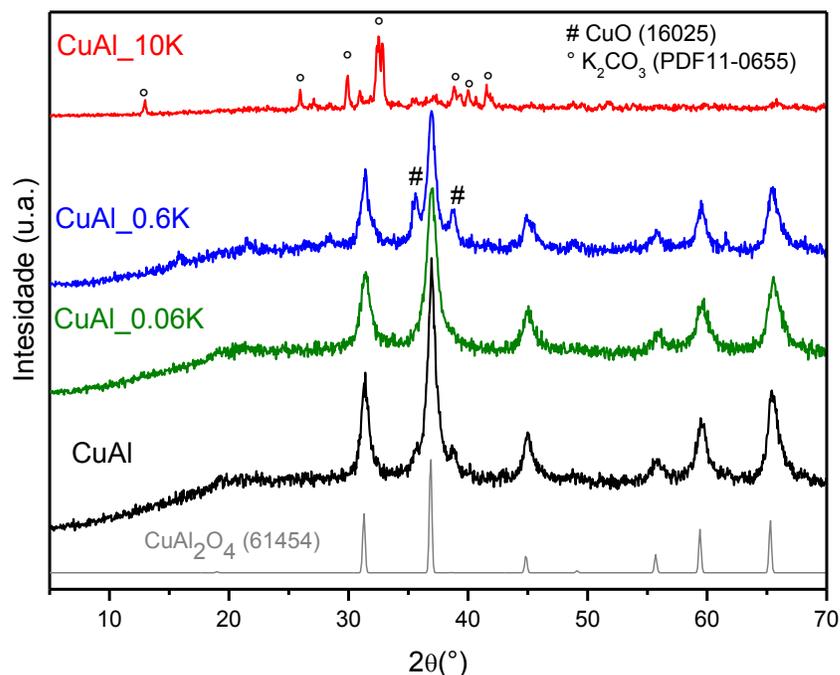
A seguir são apresentadas as caracterizações que auxiliam a compreensão dos resultados catalíticos para os catalisadores do tipo espinélio.

4.3.2 DRX

Na Figura 29 são apresentados os difratogramas dos catalisadores de espinélio. Nota-se que no CuAl_{10K} a fase CuAl₂O₄ não está mais presente, observando-se apenas picos característicos de K₂CO₃, o reagente utilizado na

impregnação de potássio. CuAl_0.06 não apresenta picos característicos de outras fases cristalinas, apenas CuAl_2O_4 .

Figura 29 - Difratomogramas dos catalisadores de espinélio



Fonte: O autor, 2019.

No CuAl_0.6K e CuAl, além da fase CuAl_2O_4 , observa-se a fase CuO. No CuAl_0.6K essa fase apresenta picos mais intensos, o que demonstram que uma quantidade excessiva de potássio é capaz de causar a segregação de espécies de cobre gerando partículas de CuO (GOODARZANIA; SMITH, 2010). O mesmo foi relatado por Hu et. al., (2018) em catalisadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ impregnados com potássio.

Hu et. al. (2018) constataram que os catalisadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 0,5K– $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e 1,5K – $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ exibiram padrões de difração semelhantes aos de Al_2O_3 , e não havia picos correspondentes a CuO e K_2O , sugerindo que ambos estavam bem dispersos ou as partículas eram muito pequenas para serem detectadas pelo DRX. Quando a quantidade de potássio aumentou para 3,0 e 5,0% em peso, os picos de difração atribuíveis ao CuO ($35,5^\circ$, $38,8^\circ$ e $48,6^\circ$) apareceram. Demonstrando que o excesso de potássio é capaz de causar a agregação de espécies de cobre em partículas maiores.

Na Tabela 5, encontram-se os valores correspondentes ao tamanho do cristalito em cada catalisador através do estudo da largura a meia altura do pico

mais intenso da fase CuAl_2O_4 ($2\theta = 36,9^\circ$). Nota-se que o tamanho dos cristalitos não foi muito afetado nos catalisadores onde se observa a fase espinélio, provavelmente porque a estrutura do espinélio é relativamente estável (HU et.al.,2016).

Tabela 5 – Valores de 1/FWHM e tamanho relativo do pico mais intenso da fase CuAl_2O_4 ($2\theta = 36,9$)

Catalisador	1/FWHM	Tamanho Relativo
CuAl	1,36	1
CuAl_0.06K	1,38	1
CuAl_0.6K	1,39	1
CuAl_10K	-	-

Fonte: O autor, 2019.

4.3.3 TPR-H₂

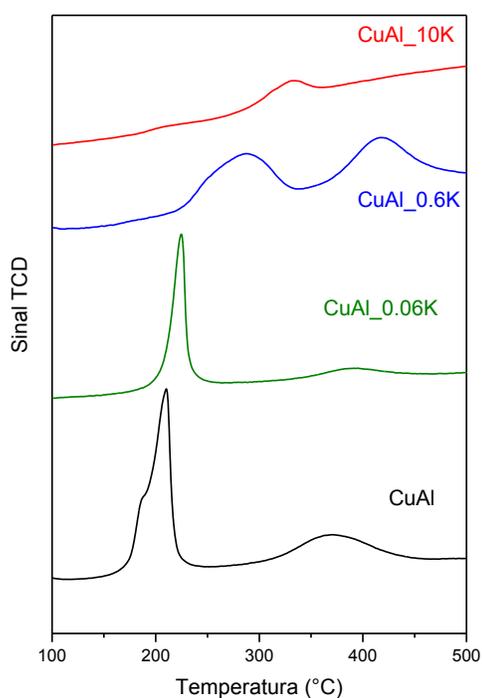
A Figura 30 apresenta os perfis de redução obtidos para os catalisadores de espinélio. Os catalisadores CuAl e CuAl_0.06K apresentam perfis de redução semelhantes, com dois picos de redução. O primeiro é atribuído à redução do CuAl_2O_4 a CuAlO_2 e o segundo, à redução do CuAlO_2 a Cu^0 (ARJMAND *et. al*, 2012). No CuAl_0.6K o perfil de redução é diferente, nota-se um primeiro pico próximo de 300°C que é atribuído à redução do Cu^{2+} do CuO (presente apenas nesse catalisador como visto no DRX) a Cu^0 (PINTAR *et. al.*, 2005). Já o segundo pico é relacionado à redução do cobre Cu^{2+} do CuAl_2O_4 a Cu^0 (ARJMAND *et. al*, 2012). O pico único de redução do catalisador CuAl_10K também é atribuído à redução do Cu^{2+} do espinélio a Cu^0 .

As porcentagens de redução encontram-se na Tabela 6. Esses resultados estão coerentes com os observados no teste catalítico. Conforme a Figura 26, os catalisadores CuAl e CuAl_0.06K já apresentam atividade a partir de 150°C . Isso se mantém até 275°C , o que é justificado pelo intenso pico de redução a baixa temperatura nesses catalisadores. A partir daí, inicia-se a redução do CuAl_0.6K,

com a formação de espécies reduzidas em temperatura relativamente alta, o que proporciona o bom desempenho desse catalisador.

Com relação à seletividade, a baixas temperaturas está ocorrendo a formação de N_2O , tanto para o catalisador CuAl, como para o CuAl_0.06K uma vez que a curva de CO não coincide com a de NO. Isso reforça a tese de que o N_2O está sendo estocado no catalisador contendo potássio.

Figura 30 - Perfis de redução obtidos para os catalisadores de espinélio



Fonte: O autor, 2019.

Tabela 6 - Porcentagens de redução dos catalisadores do tipo espinélio

Catalisador	Concentração na amostra ($\mu\text{mol de Cu/g amostra}$)	Consumo de H_2 ($\mu\text{mol de } H_2/ g amostra$)	Porcentagem de redução (%)
CuAl	5489	1500	27
CuAl_0.06K	5448	1496	28
CuAl_0.6K	4740	2183	46
CuAl_10K	1654	1350	82

Fonte: O autor, 2019.

Nota-se que o catalisador que apresenta o maior teor de potássio também foi o que mais se reduziu. No entanto, essa redução ocorreu em altas temperaturas, não impactando positivamente em seu desempenho catalítico comparado aos demais do grupo.

Essa maior redução poderia ser atribuída à influência positiva do potássio na redutibilidade do metal, como observado por Asano et.al. (2008) em catalisadores Co_3O_4 dopados com potássio, onde o Co^{3+} foi facilmente reduzido a Co^{2+} por conta da doação de carga do potássio ao Co_3O_4 . No entanto, o fato desse catalisador não ter fase cristalina de aluminato, conforme observado por DRX, bem como por apresentar baixos teores de cobre e alumínio e elevado teor de potássio (Tabela 2), parecem ser fatores mais prováveis para justificar a alta redução do cobre presente, provavelmente devido a uma maior dispersão do cobre. Apesar disso, ele não apresentou um bom desempenho catalítico. Em todos os outros catalisadores, a fase aluminato está presente, conferindo um pico de redução a altas temperaturas.

Uma maior dispersão do cobre promove forte interação com a superfície que favorece a adsorção de CO e a ativação de vacâncias de oxigênio, que são sítios ativos na dissociação de NO (WANG et. al., 2019). Pode ser que essa possível maior quantidade de vacâncias de oxigênio no catalisador CuAl_0.6K também seja outro ponto positivo desse catalisador perante os outros.

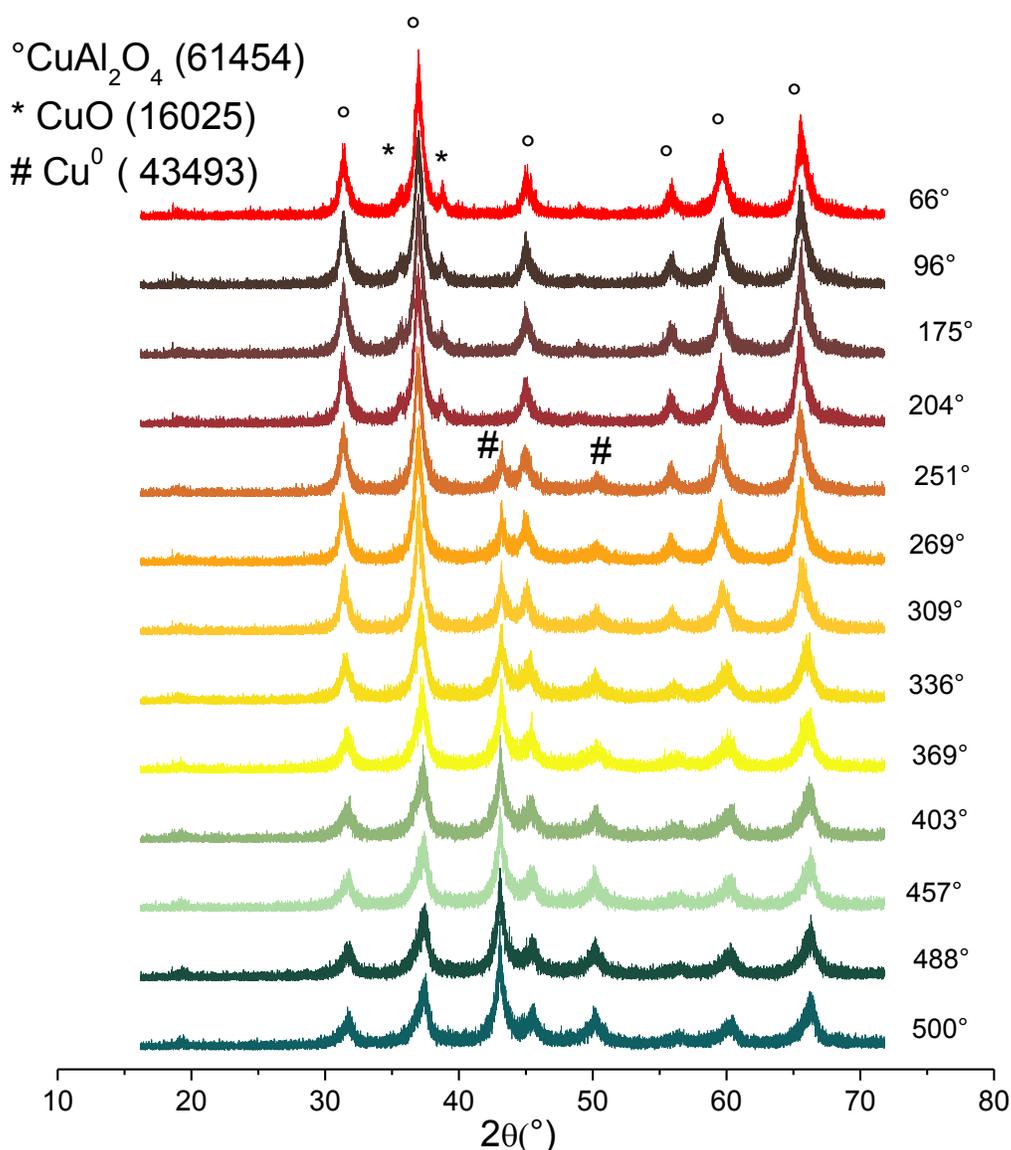
4.3.4 DRX in situ da redução com H₂ do catalisador CuAl 0.6K

Foram realizados ensaios de redução a temperatura programada com H₂ do catalisador CuAl_0.6K, acompanhados por difração de raios X *in situ*, usando luz síncrotron. Na Figura 31 apresentam-se os difratogramas da amostra CuAl_0.6K, amostra que teve a melhor atividade na redução de NO e de N₂O.

Observa-se que a partir de 250°C há o surgimento de picos correspondentes à fase Cu⁰, o que está de acordo com o experimento de TPR-H₂ convencional (Figura 30) e com o teste catalítico dessa amostra (Figura 26), que apresenta abrupta subida por volta dessa temperatura. Nota-se que a estrutura do espinélio foi mantida.

CuAl_0.6K, que apresentou a fase CuO, comprova a alta atividade do Cu⁰ na reação de conversão do NO pelo CO, como já visto anteriormente por London et al. (1973) em catalisadores de CuO suportados em sílica.

Figura 31 - Difratomogramas da redução *in situ* do catalisador CuAl_0.6K. Os valores indicados a direita referem-se à temperatura durante a rampa



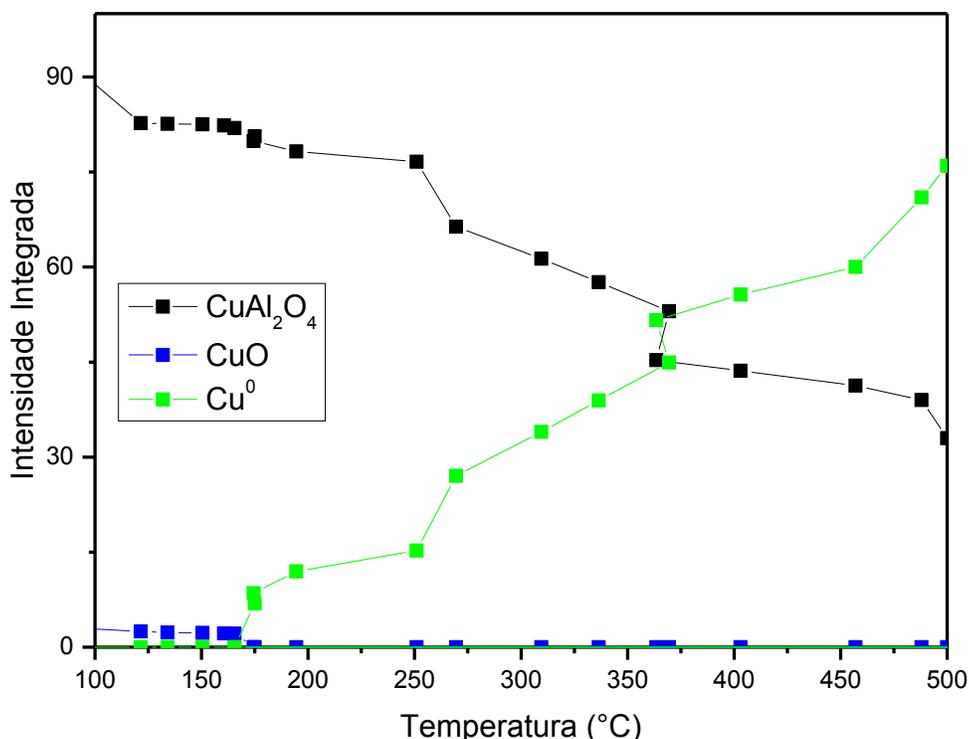
Fonte: O autor, 2019.

De acordo com Plyasova et al. (2000) que estudaram transformações estruturais na redução do aluminato de cobre, ao longo da redução, cobre metálico vai sendo liberado da estrutura e depositado na superfície dos cristais de espinélio a partir do *bulk*. Segundo os autores, durante o processo o hidrogênio é absorvido na maior parte dos cristais de espinélio. Esse hidrogênio dissolvido reage com os íons de cobre para reduzir o cobre a um estado de valência zero e formam partículas

hemisféricas na superfície do aluminato deficiente em cátion. Segundo os autores, de acordo com resultados de DRX, abaixo de 300 °C o cobre é reduzido e liberado das posições tetraédricas da estrutura do espinélio, mas ele mantém sua estrutura. Apenas em temperaturas superiores, libera-se o cobre das posições octaédricas e, nesse caso, simultaneamente há uma redistribuição de íons de alumínio. Os resultados da Figura 30 estão de acordo com o observado por Plyasova et al. (2000) uma vez que nota-se um deslocamento dos picos do espinélio para temperaturas acima de 300°C, indicando alterações estruturais.

Na Figura 32, apresentam-se as intensidades integradas dos picos ($2\theta = 43$ para Cu^0 , $2\theta = 35,1$ para CuO e $2\theta = 37,2$ para Cu_2AlO_4) das três fases identificadas durante a redução desse catalisador. Pode-se observar que à medida que a fase de espinélio diminui, o cobre metálico aumenta. Há uma correspondência deste resultado com o do segundo pico de redução da TPR- H_2 . A partir de 320°C nota-se o expressivo decaimento na intensidade do pico de CuAl_2O_4 seguido do aumento da intensidade do pico de Cu^0 , comprovando a redução do cobre do espinélio a Cu^0 .

Figura 32 - Intensidades integradas dos picos principais do DRX do catalisador $\text{CuAl}_{0.6}\text{K}$ durante a redução com H_2

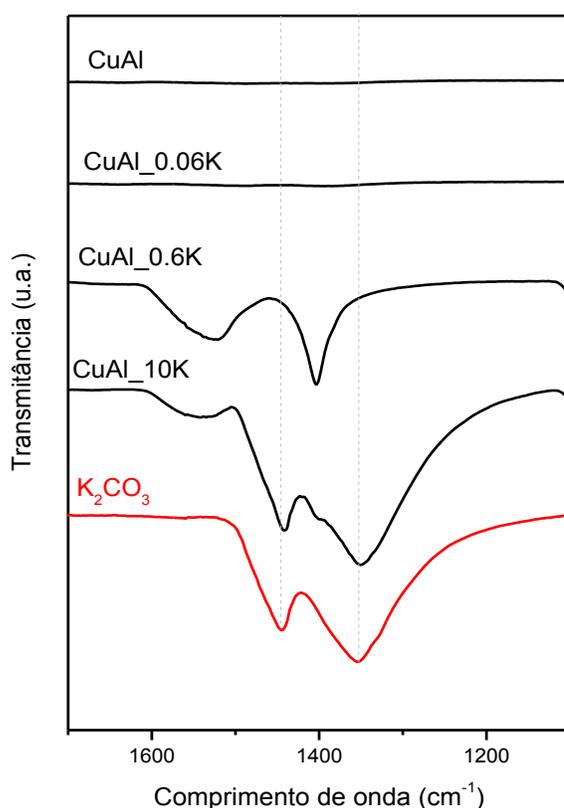


Fonte: O autor, 2019.

4.3.5 FTIR

A técnica da espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada a fim de se identificar as bandas referentes a carbonato nos catalisadores. A Figura 33 apresenta os resultados.

Figura 33 - FTIR dos catalisadores do tipo espinélio e do reagente K_2CO_3 , na região entre 1700 e 1100 cm^{-1}



Fonte: O autor, 2019.

Apesar dos teores significativos de potássio, nos catalisadores CuAl_0.06K e CuAl_0.6K não se observam bandas na faixa característica de carbonato de potássio. No CuAl_0.6K notam-se bandas em $1557-1419\text{ cm}^{-1}$ que também são atribuídas a carbonatos não decompostos totalmente (MUSTROWSKI et. al., 2014). No catalisador CuAl_10K percebem-se as duas bandas características de K_2CO_3 , em 1446 cm^{-1} e em 1347 cm^{-1} , estando de acordo com os resultados encontrados no DRX.

Em resumo, a introdução de potássio em teores moderados melhorou a redutibilidade do aluminato de cobre em temperaturas superiores a 250°C, afetando positivamente seu desempenho na reação de redução do NO pelo CO. A formação de N₂O só foi observada no catalisador sem potássio provavelmente pela sua ação na estocagem do óxido nitroso.

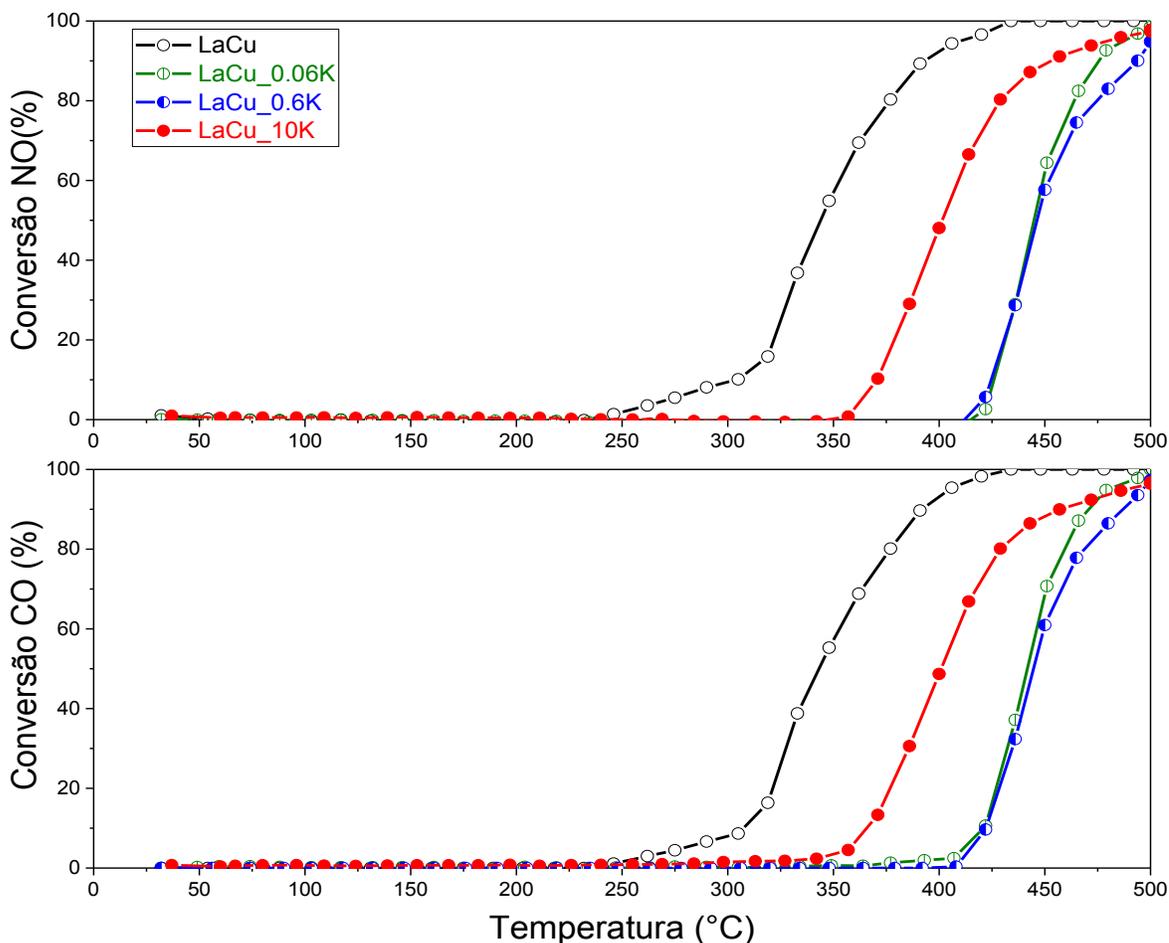
4.4 Catalisadores do tipo perovskita

4.4.1 Testes catalíticos

As curvas de *light-off* para o NO e CO dos catalisadores do tipo perovskita estão representadas na Figura 34.

Analisando a influência do potássio nesses catalisadores, observa-se que nenhum dos catalisadores com esse aditivo obteve conversão melhor que a do catalisador original, demonstrando que nessa estrutura o potássio não atuou como um bom aditivo. Sugere-se que o potássio possa ter ocupado ou bloqueado sítios ativos, como vacâncias de oxigênio, característica importante na estrutura da perovskita como visto na revisão bibliográfica. Quanto maior a quantidade de vacâncias, maior a mobilidade de oxigênio, o que está diretamente relacionado à redutibilidade do metal, aspecto de grande importância já que se trata de uma reação de oxirredução.

Figura 34 – Curvas de *light-off* de conversão de NO dos catalisadores do tipo perovskita



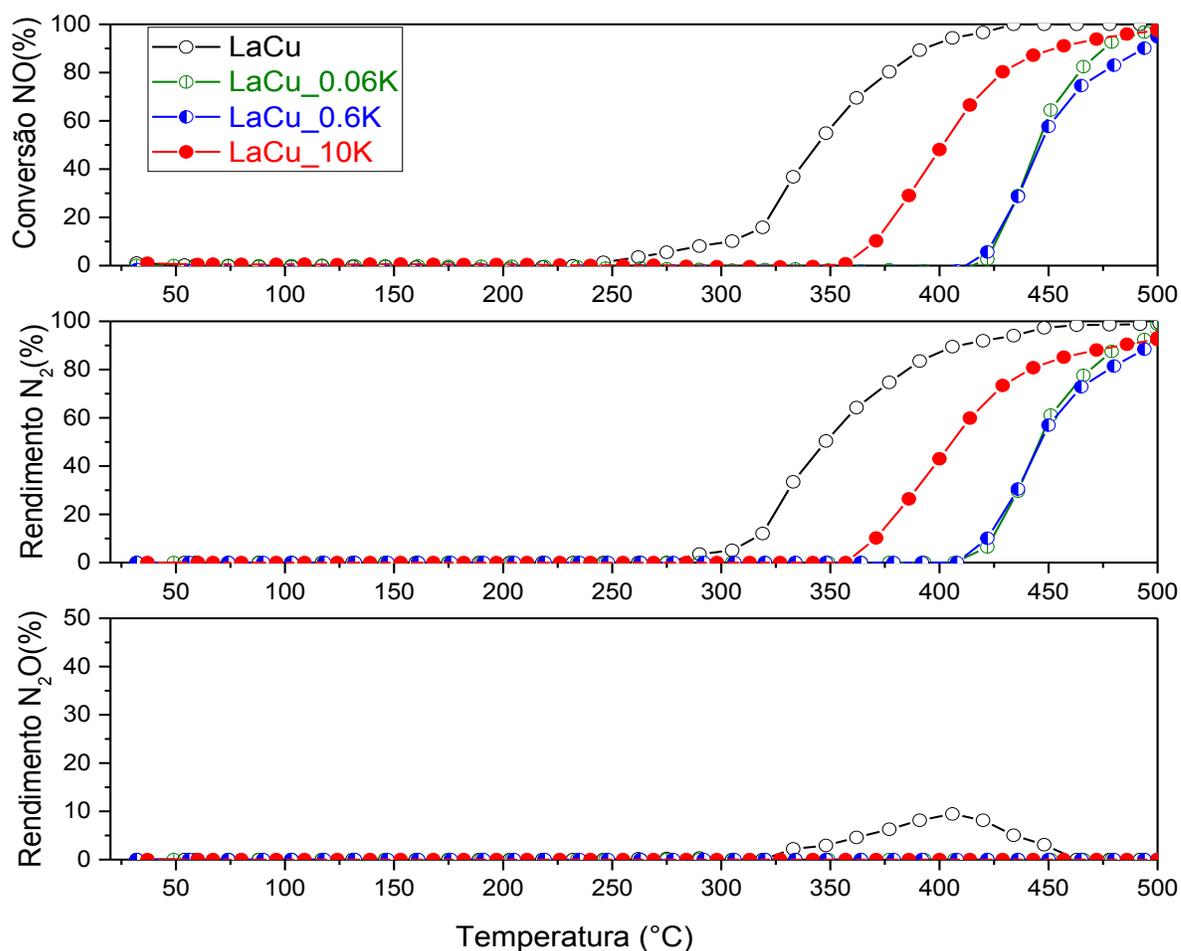
Fonte: O autor, 2019.

Além disso, essa mobilidade de oxigênio influencia a atividade do catalisador, pois dependendo do caso, as vacâncias favorecem a adsorção de reagentes em fase gasosa (FERRI et al.,1998). No caso das perovskitas, sabe-se que os sítios ativos para essa reação estão associados à presença de vacâncias de oxigênio.

Na Figura 35 é apresentada a porcentagem de rendimento de N_2 e N_2O para esses catalisadores. Destaca-se o fato interessante, também observado na maioria dos catalisadores anteriores: embora a conversão de NO não tenha melhorado, a formação de N_2O só ocorre no catalisador sem potássio. Esse aspecto é bastante interessante, pois indica uma influência muito positiva do metal alcalino no abatimento de óxidos de nitrogênio. Segundo a literatura, o potássio capta óxidos de

nitrogênio do meio e os estoca, contribuindo para a conversão dos mesmos em nitrogênio.

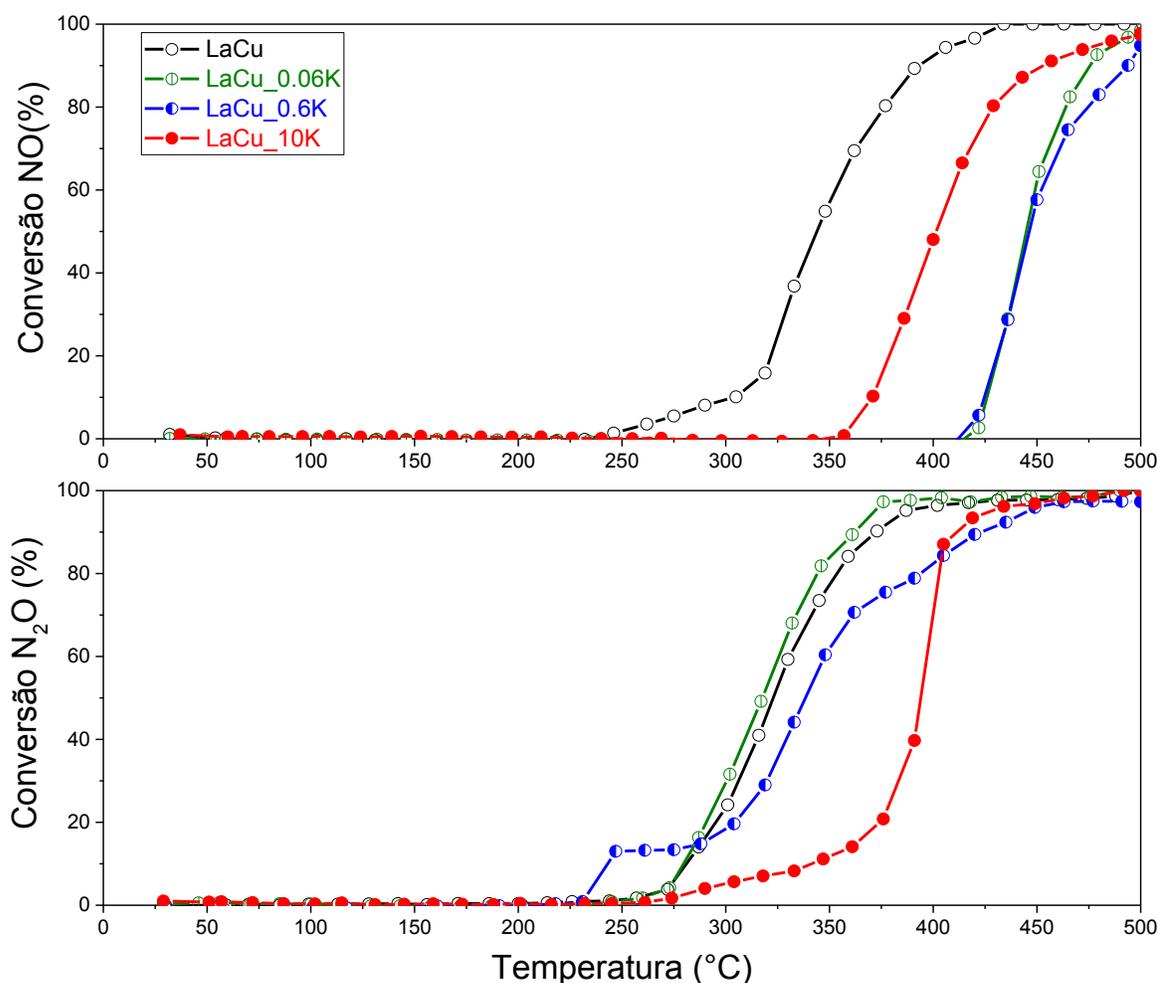
Figura 35 - Curvas de rendimento a N_2 e N_2O dos catalisadores do tipo perovskita



Fonte: O autor, 2019.

De forma a avaliar melhor o comportamento do potássio nesses catalisadores na conversão do N_2O , estudou-se a redução do óxido nitroso pelo CO e as curvas de *light-off* encontram-se na Figura 36.

Figura 36 - Curvas de *light-off* de conversão de N_2O dos catalisadores do tipo perovskita



Fonte: O autor, 2019.

Nota-se que o desempenho dos catalisadores na reação de redução do N_2O foi melhor que o observado na reação de redução do NO . Esses resultados também foram observados por Gonçalves e Figueiredo (2006). Provavelmente, isso ocorre pois o potássio é um sítio de adsorção preferencial de N_2O , enquanto o NO normalmente se adsorve (de forma preferencial) no metal reduzido (Pt, Cu, Co, entre outros). Por outro lado, NO e N_2O disputam por esses mesmos sítios metálicos quando ambos estão presentes no meio reacional. Na ausência de NO , o óxido nitroso terá mais sítios pois tem afinidade por ambos os sítios, portanto, será mais ativo. Quando apenas NO estiver presente, sua adsorção ocorrerá nos sítios de

potássio, mas ele terá maior afinidade pelo metal reduzido. Isso também explica a maior seletividade a N_2 quando potássio está presente no catalisador, ou seja, o N_2O é adsorvido no potássio, o que favorece sua conversão.

Com relação ao teor de potássio, de acordo com a literatura, um aumento no teor de K, até 20% (m/m) promove um aumento na atividade dos catalisadores em relação à decomposição/redução de NO_x (Kim et.al., 2013). Considerando os teores de potássio utilizados nesses catalisadores, não há uma tendência clara nesse sentido. Vale ressaltar que o efeito do teor de potássio na reação de redução do N_2O é bem diferente do observado na redução do NO . Os catalisadores sem potássio e com baixo teor de potássio têm comportamentos similares e o catalisador com maior teor de potássio foi o pior nessa reação.

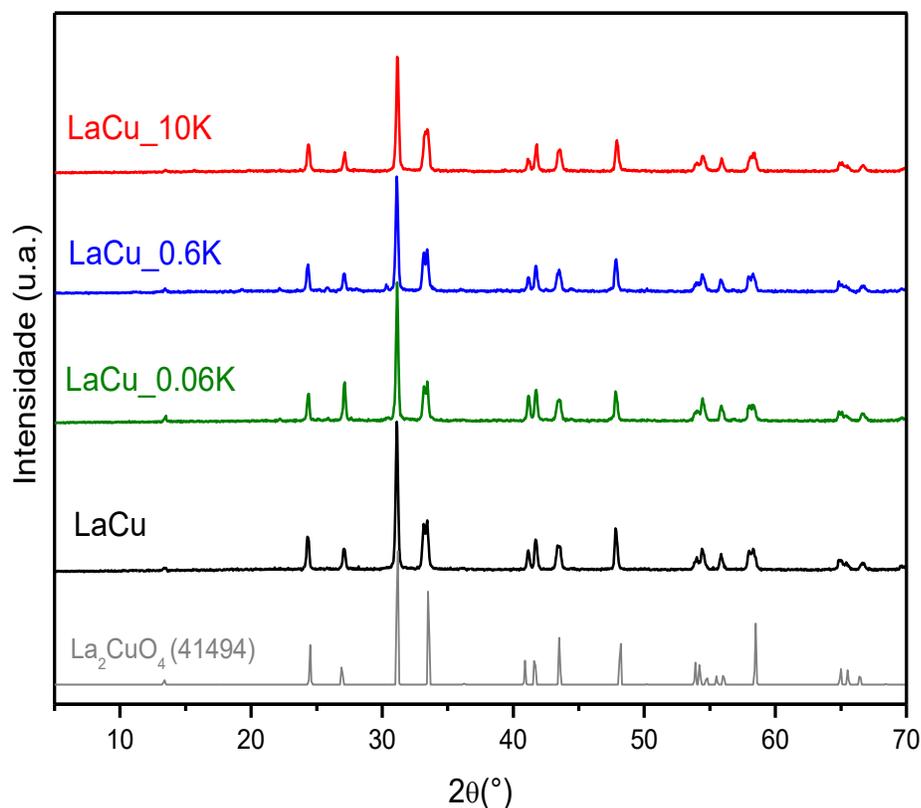
Para se entender melhor o desempenho desses catalisadores e sua relação com o teor de potássio, apresenta-se a seguir, a caracterização estrutural e físico-química dos mesmos.

4.4.2 DRX

Os difratogramas dos catalisadores do tipo perovskita são apresentados na Figura 37. Todos os catalisadores apresentaram a fase característica de La_2CuO_4 ortorrômbica e não há indícios da formação de outras fases cristalinas, independente da quantidade de potássio impregnada. Muitos trabalhos relataram situação semelhante, ou seja, a não-identificação de uma fase cristalina contendo potássio, mesmo utilizando-se altas concentrações desse aditivo (Castoldi et al.,2010; Prinetto et. al.,2010; Montanari, et.al., 2011).

De acordo com esses trabalhos o carbonato de potássio seria a fase esperada nesses casos. Portanto, deduz-se que a fase K_2CO_3 provavelmente exista no estado amorfo.

Figura 37 - Difratomogramas dos catalisadores do tipo perovskita e do padrão La_2CuO_4 ortorrômbica (ICSD 41494)



Fonte: O autor, 2019.

De acordo com a análise da largura (FWHM) do pico mais intenso da fase La_2CuO_4 ($2\theta = 31,1$) presente em todos os catalisadores, obtiveram-se os dados da Tabela 7, que demonstram que o tamanho de cristalitos da amostra foi pouco afetado com a adição de potássio, provavelmente devido à estabilidade térmica da estrutura do tipo perovskita (TANABE, 2006).

Tabela 7 - Valores de $1/\text{FWHM}$ e tamanho relativo do pico mais intenso da fase La_2CuO_4 ($2\theta = 31,1$)

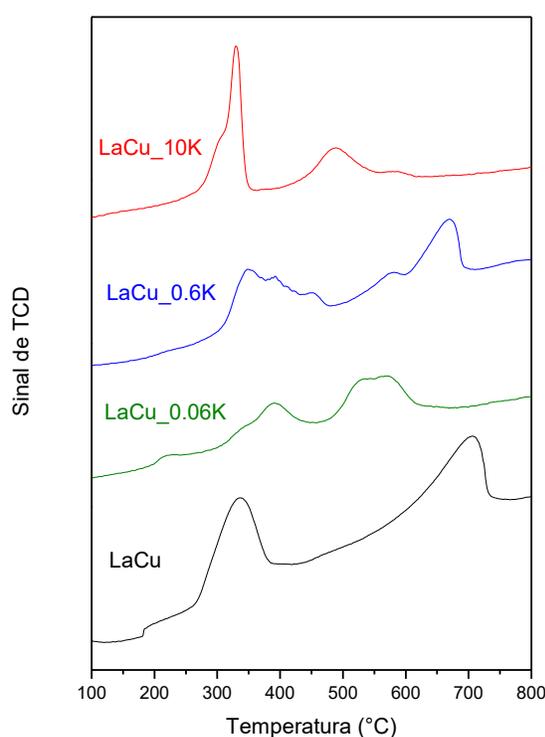
Catalisador	$1/\text{FWHM}$	Tamanho relativo
LaCu	5,2	1
LaCu_0.06K	6,8	1,3
LaCu_0.6K	5,9	1,1
LaCu_10K	5,4	0,9

Fonte: O autor, 2019.

4.4.3 TPR-H₂

As análises de TPR-H₂ foram utilizadas para determinar o comportamento redutor dos catalisadores e investigar a influência do potássio na redutibilidade dos catalisadores. A Figura 38 apresenta os perfis de redução dos catalisadores do tipo perovskita e na Tabela 8 são mostrados os consumos e as porcentagens de redução.

Figura 38 - Perfis de redução dos catalisadores do tipo perovskita



Fonte: O autor, 2019.

As curvas de TPR dos catalisadores do tipo perovskita mostra que a redução do cobre ocorre em duas etapas. O primeiro pico na região de 300°C, pode ser atribuído à redução de Cu²⁺ a Cu⁺, conforme a Reação 15 e o pico na região de 600 °C corresponde à redução do Cu⁺ para Cu⁰, conforme Reação 16. O primeiro pico é maior do que o segundo pois juntamente com a redução do Cu²⁺ a Cu⁺ ocorre a redução parcial direta do Cu²⁺ a Cu⁰, segundo a Reação 17. O perfil de redução está de acordo com o obtido por PETER et. al. (2004)



Tabela 8 - Porcentagens de redução dos catalisadores do tipo perovskita

Catalisador	Concentração na amostra (μmol de Cu/g amostra)	Consumo de H_2 (μmol de H_2/g amostra)	Porcentagem de redução (%)
LaCu	3754	3034	81
LaCu_0.06K	3729	1487	40
LaCu_0.6K	3486	2071	59
LaCu_10K	1729	1130	65

Fonte: O autor, 2019.

Como visto nos testes catalíticos, a curva de conversão de CO se desloca para temperaturas bem mais altas com a adição de potássio. Isso pode associado à baixa redutibilidade dos catalisadores

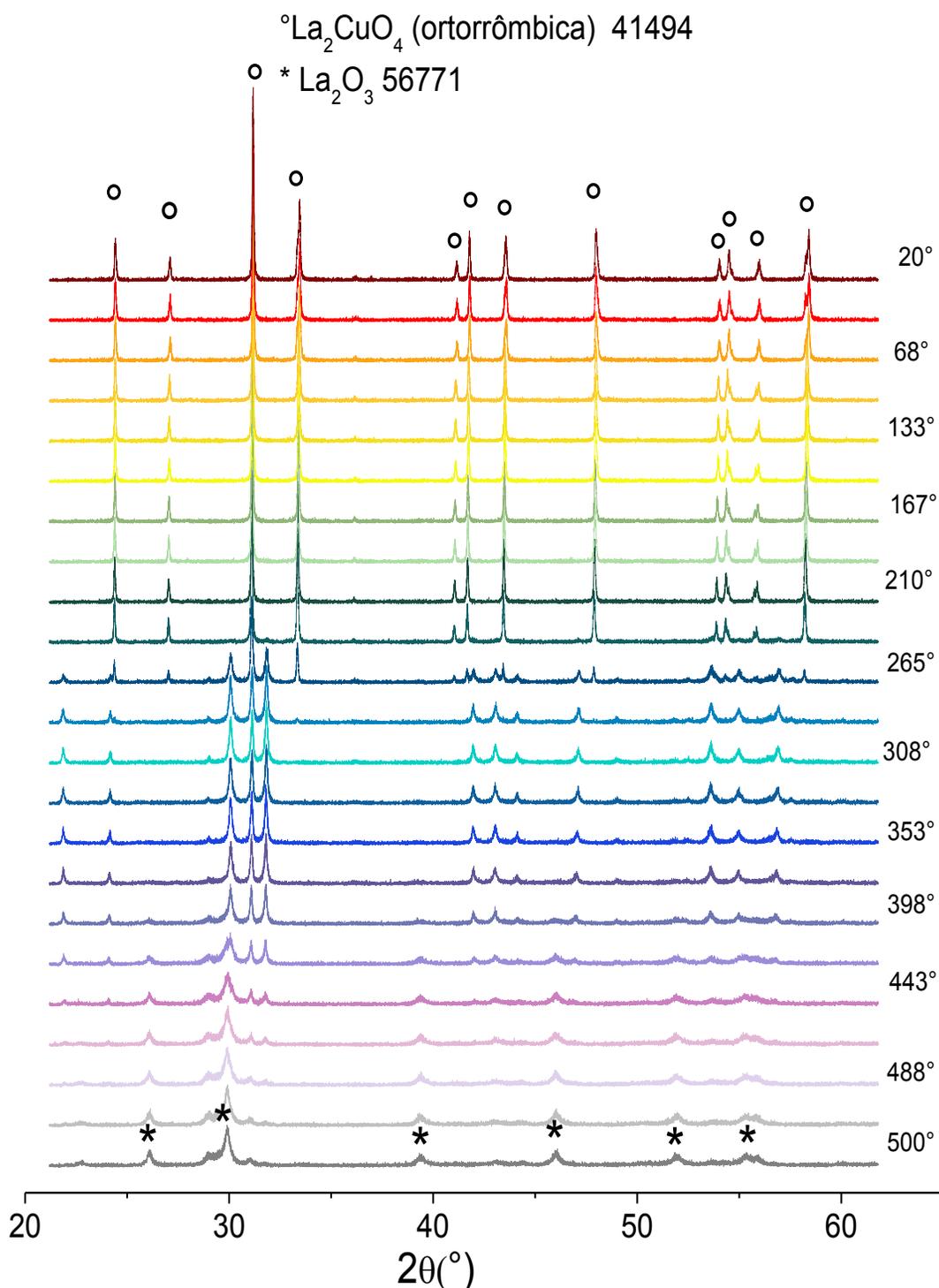
Segundo Russo et. al. (2005), em óxidos mistos do tipo perovskita La_2CuO_4 a redução pode acontecer sem que haja destruição da estrutura tipo perovskita. O cobre divalente pode se reduzir para monovalente, permitindo assim mecanismos redox na superfície do catalisador. Paralelamente à Reação 3, o cobre divalente da estrutura também pode estar sendo reduzido a cobre monovalente gerando vacâncias de oxigênio sem que aconteça a destruição da estrutura. No caso dos óxidos mistos do tipo perovskita La_2CuO_4 , espécies Cu^+ podem ser muito estáveis mesmo que sob alta temperatura, em atmosfera de H_2 (ZHU et al., 2005; LIU et al., 2007; LIU et al., 2008). Sugere-se que essa alta estabilidade de Cu^+ seja a justificativa para o melhor desempenho de LaCu no teste catalítico.

Em concordância com o teste catalítico, nenhum catalisador com potássio foi melhor que o puro. No entanto, esses resultados justificam o melhor desempenho do LaCu_10K frente aos outros catalisadores contendo potássio, ou seja, ele apresenta a melhor redutibilidade depois do LaCu. Para avaliar melhor esse resultado, realizou-se na linha XPD no LNLS a redução com H_2 dessa amostra, sendo acompanhada por difração de raios X *in situ*.

4.4.4 DRX da redução *in situ* H₂ do catalisador LaCu_10K

Na Figura 39 apresentam-se os difratogramas do catalisador LaCu_10K obtidos ao longo de uma rampa de temperatura durante a redução com H₂.

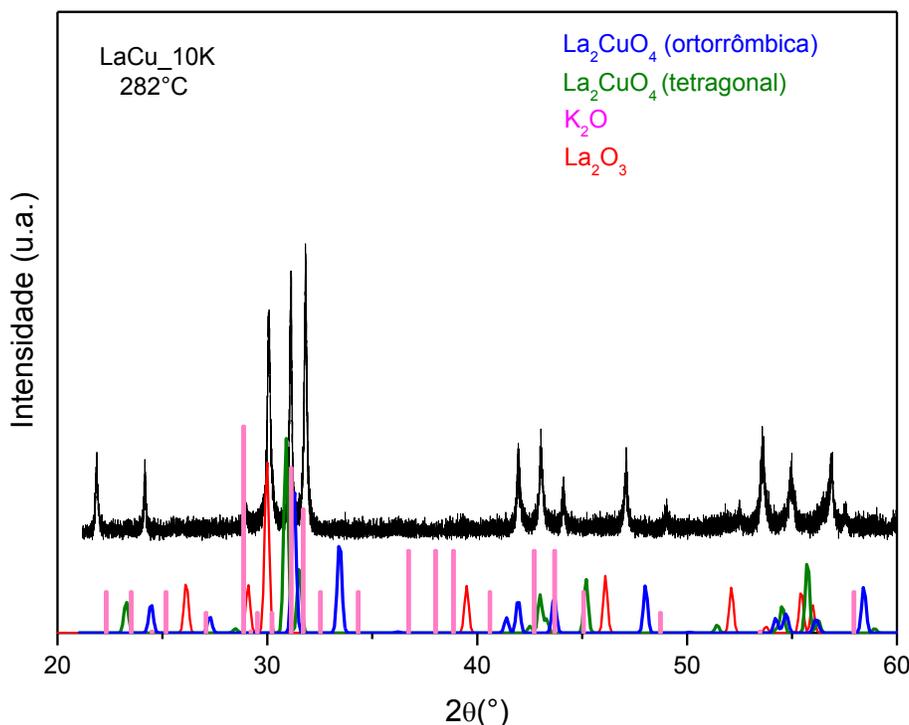
Figura 39 - DRX da redução *in situ* do catalisador LaCu_10K



Fonte: O autor, 2019.

Nota-se a transformação da fase La_2CuO_4 ortorrômbica, presente a temperatura ambiente, na fase La_2O_3 , gerada durante a redução. As fases de Cu (oxidadas e reduzidas) têm tamanhos de cristalitos muito pequenos e dispersos ou são amorfas, e por este motivo não aparecem no difratograma medido a altas temperaturas. Para uma melhor visualização, na Figura 40 apresenta-se um difratograma intermediário (correspondente à temperatura de 282°C) junto com os padrões que poderiam explicar seus picos. Foram identificadas as fases La_2CuO_4 (ortorrobmica e tetragonal), K_2O e La_2O_3 . Houve uma grande dificuldade na identificação dessas fases, e ainda ficaram dúvidas, que deverão ser esclarecidas preparando os próprios padrões. Com o que foi encontrado até o momento pode-se dizer que a diminuição do pico mais intenso da fase La_2CuO_4 ortorrômbica acompanha o surgimento de picos correspondentes às fases La_2CuO_4 tetragonal, La_2O_3 e K_2O por volta de 270° .

Figura 40 - Difratograma da amostra LaCu_10K reduzida com H_2 a 282°C e padrões La_2CuO_4 ortorrômbica e tetragonal, K_2O e La_2O_3



Fonte: O autor, 2019.

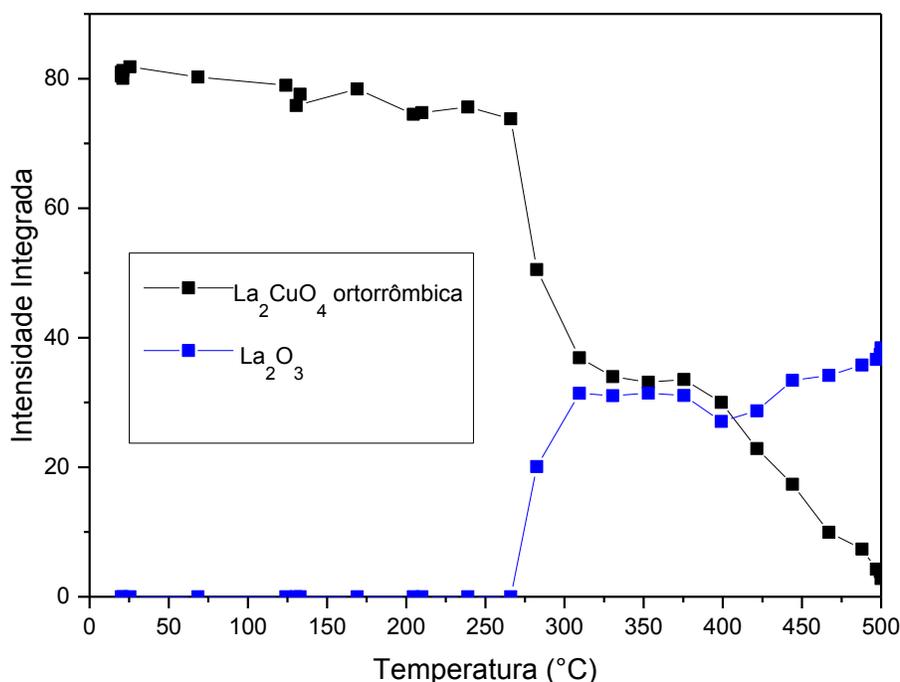
Os óxidos mistos do tipo perovskita K_2NiF_4 apresentam uma estrutura tetragonal, apesar disso, o óxido misto do tipo perovskita La_2CuO_4 possui estrutura

ortorrômbica por conta de uma distorção da estrutura. Em muitos casos, os óxidos mistos do tipo perovskita La_2CuO_4 podem cristalizar como uma mistura dessas duas fases (YOKOYA et al., 1996; GUILHAUME et al., 1996; ZHAO et al., 1996; ZHU et al., 2005).

A existência de mistura de fases ortorrômbica e tetragonal em óxidos mistos do tipo perovskita La_2CuO_4 já havia sido relatada por Longo e Raccach (1973). De acordo com os autores, dependendo das condições de preparo, parte do La_2CuO_4 pode cristalizar como estrutura tetragonal em temperaturas a partir de 260 °C.

Na Figura 41 observamos através do gráfico, o decaimento e surgimento das fases citadas através da relação das intensidades integradas dos picos ao longo da rampa de temperatura. Para análise da fase La_2CuO_4 ortorrômbica foi usado o pico em $2\theta = 31,2^\circ$ e para a fase La_2O_3 foi usado o pico em $2\theta = 29,9^\circ$.

Figura 41 - Relação das intensidades integradas dos picos com a temperatura



Fonte: O autor, 2019.

O surgimento da fase K_2O nessa amostra demonstra mais uma particularidade que pode ser o motivo de sua melhor atividade perante os outros catalisadores com potássio. Segundo Nana Hou et. al. (2013) dentre as espécies de

potássio, os NO_x são adsorvidos preferencialmente em K₂O, depois KOH (com liberação de água) e por último K₂CO₃ (com liberação de CO₂).

A TPR de hidrogênio acompanhada por DRX *in situ* dessa amostra está de acordo com o perfil de redução da mesma, exposto na Figura 38, onde o primeiro pico de redução começa em torno de 260°C e por volta de 500°C há o fim do segundo pico. Nessa última temperatura, através da análise de DRX *in situ*, consegue-se perceber que não há mais picos característicos da perovskita, apenas picos correspondentes ao óxido de lantânio (La₂O₃).

Em resumo, a introdução de K em perovskitas não contribuiu para uma melhora em termos de atividade catalítica para a reação de redução do NO. No entanto, mais uma vez se observa a ação do potássio na seletividade a N₂, já que em todos os catalisadores contendo K dessa série não se observou a formação de N₂O. No entanto, diferente dos outros catalisadores, apenas com o uso de altos teores de potássio se alcançou uma atividade mais próxima do catalisador não dopado.

CONCLUSÕES

Para os catalisadores do tipo hidrotalcita, concluiu-se que com a adição de potássio, o Cu^{2+} do CuO reduziu-se com mais facilidade a Cu^+ e, provavelmente por isso, a atividade do catalisador $\text{CuAlHTc}_{0.06\text{K}}$ na conversão de NO e N_2O foi melhor. No mesmo catalisador, o pico de redução a Cu^0 é deslocado para uma temperatura menor, demonstrando mais uma vez a influência positiva da adição de potássio na redutibilidade do material. Apesar disso, e também por causa da maior facilidade de formar Cu^+ , no catalisador $\text{CuAlHT}_{0.06\text{K}}$ notou-se a presença de um pico de formação de N_2O , já que espécies Cu^+ catalisam a redução de NO preferencialmente a N_2O à baixa temperatura.

Para os catalisadores de espinélio, concluiu-se que uma quantidade excessiva de potássio é capaz de causar a segregação de espécies de cobre gerando partículas de CuO , já que essa fase foi vista no catalisador $\text{CuAl}_{0.6\text{K}}$. Este catalisador teve o melhor desempenho na série, comprovando a alta atividade do Cu^0 na reação de conversão do NO pelo CO . As curvas de conversão de NO e CO não coincidem nos catalisadores CuAl e $\text{CuAl}_{0.6\text{K}}$, mesmo assim só é visto rendimento em N_2O no catalisador sem potássio, reforçando a hipótese de que o N_2O está sendo estocado no catalisador contendo potássio.

Já para os catalisadores do tipo perovskita, o potássio não melhorou as propriedades redutoras, já que nenhum catalisador com potássio apresentou maior redutibilidade do que o catalisador sem potássio, o que explica a piora na atividade. Sugere-se que o potássio tenha ocupado as vacâncias de oxigênio que estão diretamente ligadas à mobilidade de oxigênio e redutibilidade do metal. Mesmo não havendo melhora na redutibilidade, nos catalisadores com potássio não houve formação de N_2O . Através dos resultados de DRX *in situ* do catalisador $\text{LaCu}_{10\text{K}}$, observou-se a formação da fase K_2O e essa fase aparentemente é um sítio preferencial de adsorção de NO_x para estocagem. O que se supõe é que mesmo não atuando positivamente na redutibilidade do material, o potássio atuou estocando N_2O .

Em síntese, através desse estudo pode-se sugerir possíveis influências positivas e que tornam o potássio um bom aditivo aos catalisadores automotivos em diferentes suportes. O metal alcalino atuou melhorando a redutibilidade dos

catalisadores e/ou possivelmente estocando N_2O . A adição desse metal alcalino tornou, assim, os catalisadores mais seletivos a N_2 .

SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO

Para dar continuidade ao trabalho, sugerem-se as seguintes ações:

- Realizar análises de redução a temperatura programada acompanhada por DRX *in situ*, XANES e XPS, a fim de que se obtenha um resultado mais preciso a respeito das temperaturas de redução e estados de oxidação;
- Testar experimentos de dessorção a temperatura programada de N₂O e O₂ (TPD-N₂O e TPD-O₂) para avaliar a interação de cada espécie nos diferentes catalisadores;
- Impregnar menores quantidades de potássio a fim de se encontrar a razão limite K/Cu que influencia positivamente a atividade catalítica;

REFERÊNCIAS

- ABU-ZIED, B. M. Nitrous oxide decomposition over alkali-promoted magnesium cobaltite catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 32, n. 1, p. 264–272, jan/fev 2011.
- ARJMAND, M.; AZAD, A. M.; LEION, H.; MATTISSON, T.; LYNGFELT, A. Evaluation of CuAl_2O_4 as an Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 51, n. 43, p. 13924–13934, out 2012.
- ASANO, K.; OHNISHI, C.; IWAMOTO, S.; SHIOYA, Y.; INOUE, M. Potassium-doped Co_3O_4 catalyst for direct decomposition of N_2O . *Appl. Catal. B*, v. 78, n. 3-4, p. 242–249, fev 2008.
- AU, C. T.; CHEN, K. D.; DAI, H. X. Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethene over BaO -and BaBr_2 -Modified H_2O_3 . *Journal of Catalysis*, v. 179, n. 1, p. 300–308, out 1998.
- BARDIN, C. *University of Western Ontario: Química Ambiental*, 2.ed. Barcelona: Bookman, 2004.
- BATTISTON, S.; RIGO, C.; SEVERO, E. C.; MAZUTTI, M. A.; KUHN, R.C.; GUNDEL, A.; FOLETTO, E.L. Synthesis of zinc aluminate (ZnAl_2O_4) Spinel and its application as photocatalyst. *Materials Research*, v. 17, n. 3, p. 734–738, jun 2014.
- BELAPURKAR, A.D.; GUPTA, N.M.; PHATAK, G.M.; IYER, R.M. Role of oxygen vacancies in the decomposition of N_2O over $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and Gd_2CuO_4 oxide systems. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 87, n. 2-3, p. 287–296, fev 1994.
- BETHKE, K. A.; KUNG, H. H. Supported Ag Catalysts for the Lean Reduction of NO with C_3H_6 . *Journal of Catalysis*, n. 172, n. 1, p. 93–102, nov 1997.
- BLANCH-RAGA, N.; PALOMARES, A. E.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J.; FETTER, G.; BOSH, P. Cu mixed oxides based on hydrotalcite-like compounds for the oxidation of trichloroethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 45, p. 15772–15779, out 2013.
- BRAGA, T. P. *Efeito das propriedades físico-químicas de catalisadores contendo cobre na conversão seletiva do glicerol em acetol*. 2012. 126 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. *1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores*. Brasília: Secretaria de Mudanças Climáticas e Qualidade Ambiental, 2011. 114p. Relatório Final. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_publicacao/163_publicacao27072011055200.pdf>. Acesso em: 20 mar 2019

BRAVO-SUÁREZ, J. J.; PAEZ-MOZO, E. A.; OYAMA, S. T. Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 601–614, jul/ago 2004.

BOWKER, M. *The basis and applications of heterogeneous catalysis*. Reino Unido: Oxford University Press, 1998.

BURCH, R.; BREEN, J.P.; MEUNIER, F.C. A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 39, n. 4, p. 283-303, dez. 2002.

CASTOLDI, L.; NOVA, I.; LIETTI, L.; FORZATTI, P. Study of the effect of Ba loading for catalytic activity of Pt–Ba/Al₂O₃ model catalysts. *Catalysis Today*, v. 49, n. 1-2, p. 43-52, out 2004.

CASTOLDI, L.; LIETTI, L.; NOVA, I.; MATARRESE, R.; FORZATTI, P.; VINDIGNI, F.; MORANDI, S.; PRINETTO, F.; GHIOTTI, G. Alkaline- and alkaline-earth oxides based Lean NO_x Traps: Effect of the storage component on the catalytic reactivity. *Chemical Engineering Journal*, v. 161, n. 3, p. 416-423, jul 2010.

CAVANNI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, v. 11, n. 2, p. 173-301, dez. 1991.

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

CHENG H, HUANG Y, WANG A, LI L, WANG X, ZHANG T. N₂O decomposition over K-promoted Co-Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 89, n. 3-4, p. 391–397, jul 2009.

CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, S. B. C.; MORO, C.C.; OLIVEIRA, L.C.A. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1077–1081, jul 2007.

CORRÊA, C.L.O.; LICEA, Y.E.; PALACIO, L.A.; ZOTIN, F.M.Z. Effect of composition and thermal treatment in catalysts derived from Cu-Al hydrotalcites-like compounds in the NO reduction by CO. *Catalysis Today*, v. 289, n. 1, p. 133–142, jul 2017.

COSTA, P.; MODÉN, B.; MEITZNER, G.D.; LEE, D.K.; IGLESIA, E. Spectroscopic and chemical characterization of active and inactive Cu species in NO decomposition catalysts based on Cu-ZSM5. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 4, n. 18, p. 4590–4601, ago 2002.

DAI, H.; HE, H.; LI, P.; GAO, L.; AU, C.—T. The relationship of structural defect-redox property-catalytic performance of perovskites and their related compounds for CO na NO_x removal. *Catalysis Today*, v. 90, n. 3-4, p. 231-244, jul 2004.

DANDEKAR, A.; VANNICE, M.A. Decomposition and reduction of N₂O over copper catalyts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 22, n. 3, p. 179-200, set 1999.

DEBBAGH, M.N.; BUENO-LÓPEZ, A.B.; MARTINÉZ, C.S.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Kinetics of the N₂O + CO reaction over steam-activated FeZSM-5. *Applied Catalysis A: General*, v. 327, n. 1, p. 66-72, jul 2007.

FERNÁNDEZ, E.; BORONAT, M.; CORMA, A. Trends in the Reactivity of Molecular O₂ with Copper Clusters: Influence of Size and Shape. *Journal of Physical Chemistry*, v. 119, n. 34, p. 19832-19846, ago 2015.

FERRI, D.; FORNI, L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 16, n. 2, p. 119-126, mar 1998.

FORANO, C.; HIBINO, T.; LEROUX, F.; TAVIOT-GUÉHO, C. Layered double hydroxides. *Handbook of Clay Science*, v. 153, n. 1, p. 1021-1095, mar 2006.

FU, Y.; TIAN, Y.; LIN, P. A low-temperature IR spectroscopic study of selective adsorption of NO and CO on CuO/ γ -Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, v. 132, n. 1, p. 85-91, nov 1991.

GARCIA, J. S. *Perovskitas Preparadas pelo Método do Citrato como Catalisadores para a Reação de Redução de NO com CO*. 2003. 136 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GE, C.; LIU, L.; YAO, X.; TANG, C.; GAO, F.; DONG, L. Treatment induced remarkable enhancement of low-temperature activity and selectivity of copper-based catalysts for NO reduction. *Catalysis Science & Technology*, v. 3, n. 6, p. 1547, fev 2013.

GHANTI, E.; NAGARAJAN, R. Synthesis of CuAl₂(acac)₄(OⁱPr)₄, its hydrolysis and formation of bulk CuAl₂O₄ from the hydrolyzed gels; a case study of molecules to materials. *Dalton Transactions*, v. 39, n. 26, p. 6056 – 6061, mar 2010.

GOLDWASSER, M.R.; RIVAS, M.E.; LUGO, M.L.; PIETRI, E.; PÉREZ-ZURITA, J.; CUBEIRO, M.L. GRIBOVAL-CONSTANT, G.; LECLERCQ, G. Combined methane reforming in presence of CO₂ and O₂ over LaFe_{1-x}Co_xO₃ mixed-oxide perovskites as catalysts precursors. *Catalysis Today*, v. 107-108, n. 1, p. 106-113, out 2005.

GONÇALVES, F.; FIGUEIREDO, J.L. Synergistic effect between Pt and K in the catalytic reduction of NO and N₂O. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 62, n. 3-4, p. 181-192, fev 2006.

GOODARZANIA, S.; SMITH, K. J. Chemical Properties of alkali-promoted Cu – MgO catalysts and their activity for methanol decomposition and C₂-oxygenate formation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 320, n. 1-2, p. 1-13, abr 2010.

GRANGER, P.; MALFOY, P.; LECLERCQ, G. Kinetics of the CO + N₂O reaction over noble metals: II. Rh/Al₂O₃ and Pt-Rh/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, v. 223, n. 1, p. 142-151, abr 2004.

GRANGER, P.; DUJARDIN, C.; PAUL, J.F.; LECLERCQ, G. An overview of kinetic and spectroscopic investigations on three-way catalysts: Mechanistic aspects of the CO + NO and CO + N₂O reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 228, n. 1-2, p. 241-253, mar 2005.

GUILHAUME, N.; PETER, S. D.; PRIMET, M. Palladium-substituted lanthanum cuprates: application to automotive exhaust purification. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 10, n. 4, p. 325-344, dez 1996.

HANEDA, M.; KINTAICHI, Y.; BION, N.; HAMADA, H. Alkali metal-doped cobalt oxide catalysts for NO decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 46, n. 3, p. 473-482, nov 2003.

HOU, N.; ZHANG, Y.; MENG, M. Carbonate-Based Lean-Burn NO_x Trap Catalysts Pt-K₂CO₃/ZrO₂ with Large NO_x Storage Capacity and High Reduction Efficiency. *Journal Physical Chemistry C*, v. 117, n. 8, p. 4089-4097, fev 2013.

HU, D.; HU, H.; ZHOU, H.; LI, G.; CHEN, C.; ZHANG, J.; YANG, Y.; HU, Y.; ZHANG, Y.; WANG, L. The effect of potassium on Cu/Al₂O₃ catalysts for the hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-bis(hydroxymethyl)furan in a fixed-bed reactor. *Catalysis Science & Technology*, v. 8, n. 23, p. 6091, out 2018.

IBAMA. *Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores*. 3.ed., 2011.

IGLESIAS, A. H.; FERREIRA, O. P.; GOUVEIA, D.X.; FILHO, A.G.S.; PAIVA, J.A.C.; FILHO J. M.; ALVESA, O.L. Structural and thermal properties of Co-Cu-Fe hydrotalcite-like compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, n. 1, p. 142-152, jan 2005.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (Brasil). *Programa de análise de produtos: Relatório sobre análise em conversor catalítico*. 2017. 18 p. Relatório técnico. Rio de Janeiro: INMETRO, 2017. Acesso em: 10 mar 2019

IWAMOTO, M.; FURUKAWA, H.; MINE, Y.; UEMURA, F.; MIKURIYA, S.; KAGAWA, S. Copper(II) ion-exchanged ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for direct and continuous decomposition of nitrogen monoxide. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, v. 16, n.1, p. 1272-1273, jan 1986.

JABŁOŃSKA, M.; PALKOVITS, R. Nitrogen oxide removal over hydrotalcite-derived mixed metal oxides. *Catalysis Science Technology*, v. 6, n. 1, p. 49-72, jul 2015.

JAMES, T.; PADMANABHAN, M.; WARRIER, K.G.K; SUGUNAN, S. CuAl₂O₄ formation and its effect on Al₂O₃ phase evolution on calcination of metal ion doped

boehmite xerogels. *Materials Chemistry and Physics*, v. 103, n. 2-3, p. 248–254, jun 2007.

JIANG, X.; DING, G.; LOU, L.; CHEN, Y.; ZHENG, Z.; Catalytic activities of CuO/TiO₂ and CuO-ZrO₂/TiO₂ in NO+CO reaction. *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 218, n. 2, p. 187–195, ago 2004.

KAŠPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. *Catalysis Today*, v. 77, n. 4, p. 419–449, jan 2003.

KHURANA, S.; RAYAT, K.K.; TADEPALLI, S.; MISHRA, S. A review paper on catalytic converter for automotive exhaust emission. *International Journal of Information and Computing Science*, v. 5, n. 6, p. 144-154, jun 2018.

KIM, J. Y.; RODRIGUEZ, J. A.; HANSON, J. C.; FRENKEL, A. I.; LEE, P. L. Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H embedding and kinetic effects in the formation of suboxides. *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, n. 35, p. 10684–10692, ago 2003.

KIM, D. H. MUDIYANSELAGE, K. SZANYI, J. KWAK, J.H. ZHU, H.; PEDEN, C.H.F. Effect of K loadings on nitrate formation/decomposition and on NO_x storage performance of K-based NO_x storage-reduction catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 142–143, n. 1, p. 472–478, out/nov 2013.

KOPONEN, M.J.; SUVANTO, M.; PAKKANEN, T.A.; KALLINEN, K. KINNUNEN, T. J-J.; HARKONEN, M. Synthetic studies of ABB'O₃ (A=La, Pr, Nd; B=Fe, Mn; B' = Pd, Pt) perovskites. *Solid State Sciences*, v. 7, n. 1, p. 7-12, jan 2005.

LABHSETWAR, N.K.; WATANABE, A.; BINIWALE, R.B.; KUMAR, R.; MITSUHASHI, T. Alumina supported, perovskite oxide based catalytic materials and their auto-exhaust application. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 33, n. 2, p. 165-173, set 2001.

LEAL, A.; ZOTIN, F.; SANTOS, L. Síntese de catalisadores do tipo espinélio mg-al e cu-al para redução de NO_x. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE E IX CONGRESSO MERCOSUL DE CATÁLISE, 19, 2017, Minas Gerais. *Anais...* Minas Gerais: Catálise: Academia e Indústria. 2017.

LI, P.; FENG, L.; YUAN, F.; WANG, D.; DONG, Y.; NIU, X.; ZHU, Y. Effect of surface copper species on NO + CO reaction over xCuO-Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ Catalysts: in situ DRIFTS studies. *Catalysts*, v. 6, n. 124, p. 1-18, ago 2016.

LIU, Z.-P.; JENKINS, S. J.; KING, D. A. Why Is Silver Catalytically Active for NO Reduction? A Unique Pathway via an Inverted (NO)₂ Dimer. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 23, p. 7336–7340, mai 2004.

LIU, Y., ZHENG, H.; LIU, J.; ZHANG, T. Preparation of high surface area La_{1-x}A_xMnO₃ (A=Ba, Sr or Ca) ultra-fine particles used for CH₄ oxidation. *Chemical Engineering Journal*, v. 89, n. 1-3, p. 213-221, out 2002.

LIU, J.; ZHAO, Z.; XU, C-M.; DUAN, A-J.; MENG, T.; BAO, X-J. Simultaneous removal of NO_x and diesel soot particulates over nanometric La_{2-x}K_xCuO₄ complex oxide catalysts. *Catalysis Today*, v. 119, n. 1-4, p. 267–272, jan 2007.

LIU, J.; ZHAO, Z.; XU, C.; DUAN, A. JIANG, G. The Structures, Adsorption Characteristics of La-Rb-Cu-O Perovskite-like Complex Oxides, and Their Catalytic Performances for the Simultaneous Removal of Nitrogen Oxides and Diesel Soot. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 15, p. 5930-5941, mar 2008.

LONDON, J.; BELL, A. Infrared spectra of carbon monoxide, carbon dioxide, nitric oxide, nitrogen dioxide, nitrous oxide and nitrogen adsorbed on copper oxide. *Journal of Catalysis*, v. 31, n. 1, p. 32–40, out 1973.

LONGO, J. M.; RACCAH, P.M. The Structure of La₂CuO₄ and LaSrVO₄. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 6, n. 4, p. 526–531, abr 1973.

LOPES, D.; ZOTIN, F.; PALACIO, L. A. Copper-nickel catalysts from hydrotalcite precursors: The performance in NO reduction by CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 237, n. 1, p. 327–338, dez 2018.

LORA, E. E.S. *Prevenção e controle da poluição nos setores energéticos, industrial e de transporte*. 2.ed. São Paulo: Interciência Ltda., 2002.

LWIN, Y.; MOHAMAD, A. B., YAAKOB, Z.; DAUD, W.R.W. XRD and TPR studies of Cu-Al hydrotalcite derived highly dispersed mixed metal oxides. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 70, n. 2, p. 303–310, jul 2000.

MARTINS, R. L.; BALDANZA, M. A. S.; SCHAMAL, M. An Infrared Study of NO and CO Adsorption on Zeolite-Supported Ru and Ru-Pt Catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 42, p. 10303-10307, set 2001.

MIZUNO, N.; YAMATO, M.; TANAKA, M; MISONO, M. Reactions of carbon monoxide and nitric oxide over La_{2-x}A'_xCu_{1-y}B'_yO₄. A potassium tetrafluoronickelate (K₂NiF₄)- type mixed oxide. *Chemistry of Materials*, v. 1, n. 2, p. 232-236, mar 1989.

MONTANARI, T.; CASTOLDI, L.; LIETTI, L.; BUSCA, G. Basic catalysis and catalysis assisted by basicity: FT-IR and TPD characterization of potassium-doped alumina. *Applied Catalysis A: General*, v. 400, n. 1-2, p. 61–69, jun 2011.

MONTANI, S. *Estudo da Reação de Redução do NO pelo CO em Catalisadores Modelo de Pd e Cu Suportados em Alumina e Cério-Zircônio*. 2014. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

MOULIJN, J. A.; KAPTEIJN, F. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 9, n. 1-4, p. 25–64, set 1996.

MUÑOZ, V.; ZOTIN, F.M.Z., PALACIO, L.A. Copper–aluminum hydrotalcite type precursors for NO_x abatement. *Catalysis Today*, v. 250, n. 1, p. 173–179, jul 2015.

MUÑOZ, L. V. *Materiais tipo hidrotalcita contendo Cu como precursores de catalisadores para redução de NO pelo CO*. 2014. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

NELSON, A E.; YIP, J.; SCHULZ, K H. Effects of SO₂/redox exposure on the microstructure of cerium–zirconium mixed metal oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 30, n. 3-4, p. 375-387, mar 2001.

OBALOVÁ, L.; KARÁSKOVÁ, K.; WACH, A.; KUSTROWSKI, P.; MAMULOVÁ-KUTRLÁKOVÁ, K.; MICHALIK, S.; JIRÁTOVÁ, K. Alkali metals as promoters in Co – Mn – Al mixed oxide for N₂O decomposition. *Applied Catalysis A: General*, v. 462–463, n. 1, p. 227–235, jul 2013.

OCAÑA ZARCEÑO, M. DE LOS Á. Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: Aplicación en catálisis básica. 2005. 306 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2005.

OHNISHI, C.; ASANO, K.; IWAMOTO, S.; CHIKAMA, K.; INOUE, M. Alkali-doped Co₃O₄ catalysts for direct decomposition of N₂O in the presence of oxygen. *Catalysis Today*, v. 120, n. 2, p. 145-150, fev 2007.

PALOMARES, A. E.; UZCATEGUI, A.; CORMA, A. NO_x storage/reduction catalysts based in cobalt/copper hydrotalcites. *Catalysis Today*, v. 137, n. 2-4, p. 261–266, set 2008.

PAN, K. L.; YOUNG, C.W.; PAN, G.T.; CHANG, M.B. Catalytic reduction of NO by CO with Cu-based and Mn-based catalysts. *Catalysis Today*, v. 348, n. 1, p. 15-25, mai 2020.

PAN, Y-F.; FENG, M.; CUI, X; XU, X-F. Catalytic activity of alkali metal doped Cu-Al mixed oxides for N₂O decomposition in the presence of oxygen. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 40, n. 5, p. 601–607, mai 2012.

PARK, S. M.; PARK, J. W.; HA, H.-P.; HAN, H.-S.; SEO, G. Storage of NO₂ on potassium oxide co-loaded with barium oxide for NO_x storage and reduction (NSR) catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 273, n. 1-2, p. 64-72, ago 2007.

PASCALE, F.; TOSONI, S.; ZICOVICH-WILSON, C.; UGLIENGO, P.; ORLANDO, P.; DOVESI, R. Vibrational spectrum of brucite, Mg(OH)₂: A periodic ab initio quantum mechanical calculation including OH anharmonicity. *Chemical Physics Letters*, v. 396, n. 4–6, p. 308–315, out 2004.

PATEL, A.; SHUKLA, P.; PAN, G.T; CHONG, S.; RUDOLPH, V.; ZHU, Z. Influence of copper loading on mesoporous alumina for catalytic NO reduction in the presence of CO. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 3, p. 2350-2361, jun 2017.

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

PÉREZ, A.; MOLINA, R.; MORENO, S. Enhanced VOC oxidation over Ce/CoMgAl mixed oxides using a reconstruction method with EDTA precursors. *Applied Catalysis A: General*, v. 477, n. 1, p. 109–116, mai 2014.

PETER, S. D.; GARBOWSKI, E.; GUILHAUME, N.; PERRICHON, V.; PRIMET, M. Catalytic properties of La_2CuO_4 in the CO+NO reaction. *Catalysis Letters*, v. 54, n. 1, p. 79-84, ago 1998.

PETER, S. D.; GARBOWSKI, E.; GUILHAUME, N.; PERRICHON, V.; PRIMET, M. Influence of the nature of the lanthanide element of Ln_2CuO_4 precursors on the catalytic activity obtained after activation in the CO + NO reaction. *Comptes Rendus Chimie*, v. 7, n. 1, p. 57–61, jan 2004.

PINTAR, A.; BATISTA, J.; HOCEVAR, S. TPR, TPO, and TPD examinations of $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{(2-y)}$ mixed oxides prepared by co-precipitation, by the sol-gel peroxide route, and by citric acid-assisted synthesis. *Journal of colloid and interface science*, v. 285, n. 1, p. 218–231, jan 2005.

PLYASOVA, L. M.; YUREVA, T. M.; Molina, I.Y.; Kriger, T.A.; Balagurov, A.M.; Davydova, L.P.; Zaikovskii, V.I.; Kustova, G.N.; Malakhov, V.V.; Dovlitova, L.S. Dynamics of structural transformations in the reduction of copper aluminate. *Kinetics and Catalysis*, v. 41, n. 3, p. 429-436, mai 2000.

POLATO, C. M. S. *Avaliação do desempenho de óxidos mistos derivados de compostos tipo hidrotalcita na remoção catalítica de SOx*. 2005. 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PORTA, P.; STONE, F.S.; TURNER, R.G. The Distribution of nickel ions among octahedral and tetrahedral sites in $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ spinel solid solutions. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 75, n. 1, p. 1876 -1887, out 1979.

PRINETTO, F.; MANZOLI, M.; MORANDI, S.; FROLA, F.; GHIOTTI, G.; CASTOLDI, L.; LIETTI, L.; FORZATTI, P. Pt-K/ Al_2O_3 NSR Catalysts: Characterization of Morphological, Structural and Surface Properties. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 2, p. 1127–1138, nov 2010

RACHELE, K. G. *Perovskitas à base de La e Cu como catalisadores para a reação de redução do NO pelo CO*. 2016. 164 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

RANGEL, M. DO C.; CARVALHO, M. F. A. *Impacto dos Catalisadores Automotivos no Controle da Qualidade do Ar*. *Química Nova*, v. 26, n. 2, p. 265–277, mar 2003.

RIO DE JANEIRO (Estado). INEA. *Relatório anual de qualidade do ar do Estado do Rio de Janeiro 2009*. 2010. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br/downloads/relatorios>>. Acesso em: 27 fev 2019

RIO DE JANEIRO (Estado). INEA. *Plano de controle da poluição veicular*. 2011. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br/downloads/PCPV.zip>>. Acesso em: 27 fev 2019

ROBERTSON, G. P.; GRACE, P. R. Greenhouse gas fluxes in tropical and temperate agriculture: the need for a full-cost accounting of global warming potentials. *Environment, Development and Sustainability*, v. 6, n. 1, p. 51-63, mar 2004.

ROY, S.; HEDGE, M. S.; MADRAS, G. Catalysis for NO_x abatement. *Applied Energy*, v. 86, n. 11, p. 2283–2297, nov. 2009.

RUSSO, N., FINO, D., SARACCO, G. e SPECCHIA, V. Studies on the redox properties of chromite perovskite catalysts for soot combustion. *Journal of Catalysis*, v. 229, n. 2, p. 459–469, 2005.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria do Meio Ambiente (SMA). *Diretrizes e propostas preliminar de anteprojeto de lei de política de controle da poluição veicular e transporte sustentável*. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente, 1997.

SCI, C.; LIU, G.; GAO, P. A review of NO_x storage/reduction catalysts : mechanism, materials and degradation studies. *Catalysis Science & Technology*, v. 1, n. 1, p. 552–568, abr 2011.

SHELEF, M.; MCCABBE, R. W. Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next? *Catalysis Today*, v. 62, n. 1, p. 35–50, set 2000.

SHU, J.; KALIAGUINE, S. Well-dispersed perovskite-type oxidation catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 16, n. 4, p. 303-308, mai 1998.

SILVA, R. A.; VIANA, M. M.; MOHALLEM, N.D.S. Caracterização textural, morfológica e estrutural de catalisadores automotivos novos e usados. *Cerâmica*, v. 55, n. 334, p. 170–176, jun 2009.

TANABE, E; *Óxidos do tipo Perovskitas para reações de decomposição direta de NO e redução de NO com CO*. 2006. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

TAKAGI, N.; ISHIMURA, K.; MIURA, H.; SHISHIDO, T.; FUKUDA, R.; EHARA, M.; SAKAKI, S. Catalysis of Cu Cluster for NO Reduction by CO: Theoretical Insight into the Reaction Mechanism. *ACS Omega*, v. 4, n. 2, p. 2596–2609, fev 2019.

TAKAHASHI, N; SHINJOH, H.; IJIMA, T.; SUZUKI, T.; YAMAZAKI, K.; YOKOTA, K.; SUZUKI, H.; MIYOSHI, N.; MATSUMOTO, S-I.; TANIZAWA, T.; TANAKA, T.; TATEISHI, S-S.; KASAHARA, K. The new concept 3-way catalyst for automotive

lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst. *Catalysis Today*, v. 27, n 1-2 p. 63-69, jan 1996.

TAKEUCHI, M.; MATSUMOTO, S. NO_x Storage-Reduction Catalysts for Gasoline Engines. *Topics in Catalysis*, v. 28, n. 1, p. 151-156, abr 2004.

TERAOKA, Y.; NAKANO, K.; SHANGGUAN, W.; KAGAWA, S. Simultaneous catalytic removal of nitrogen oxides and diesel soot particulate over perovskite-related oxides. *Catalysis Today*, v. 27, n. 1-2, p. 107-113, jan 1996.

TOOPS, T. J.; SMITH, D. B.; PARTRIDGE, W. P. Quantification of the in situ DRIFT spectra of Pt /K/y -Al₂O₃ NO_x adsorber catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 58, n. 3-4, p. 245–254, jun 2005.

UEDA, A. YAMADA, Y.; KATSUKI, M.; KIYOBAYASHI, T.; XU, Q.; KURIYAMA, N. Perovskite catalyst (La,Ba)(Fe,Nb,Pd)O₃ applicable to NO_x storage and reduction system. *Catalysis Communications*, v. 11, n. 1, p. 34–37, out 2009.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). *Relatório de Qualidade do Ar 1993*. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1994.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). *Relatório de Qualidade do Ar 2013*. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2013.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). *Relatório de Qualidade do Ar 2018*. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2018.

UTAKA, T.; AL-DREES, S.; UEDA, J.; IWASA, Y.; TAKEGUCHI, T.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K. Partial oxidation of methane over Ni catalysts based on hexaaluminate- or perovskite- type oxides. *Applied Catalysis A: General*, v. 247, n. 1, p. 125-131, jul 2003.

VALDERRAMA, A. J. R. *Síntese, caracterização elétrica, magnética & estrutural do aluminato de cobre - CuAl₂O₄*. 2004. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2004.

WANG, X.; LI, X.; MU, J.; FAN, S.; WANG, L. GAN, G.; QIN, M.; LI, J.; LI, Z.; ZHANG, D. Facile Design of Highly Effective CuCexCo1-xOy Catalysts with Diverse Surface/Interface Structures toward NO Reduction by CO at Low Temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 1, p. 15459–15469, jul 2019.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease*. Geneva: WHO, 2016. 131 p. Relatório técnico.

XILIN, Y.; HAN, H.; KUBO, M.; MIYAMOTO, A. Adsorption of NH_3 , NO_2 and NO on copper-aluminate catalyst: An ab initio density functional study. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 109, n. 4, p. 190–194, mai 2003.

YAO, X.; YU, Q.; JI, Z.; LV, Y.; CAO, Y.; TANG, C.; GAO, F.; DONG, L.; CHEN, Y. A comparative study of different doped metal cations on the reduction, adsorption and activity of $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.67}\text{M}_{0.33}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Zr}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$) catalysts for $\text{NO}+\text{CO}$ reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 130-131, p. 293–304, fev 2013.

YOKOI, Y.; UCHIDA, H. Catalytic activity of perovskite-type oxide catalysts for direct decomposition of NO : Correlation between cluster model calculations and temperature-programmed desorption experiments. *Catalysis Today*, v. 42, n. 1-2, p. 167-174, jun 1998.

YOKOYA, T.; AKAKI, O.; KUMIGASHIRA, H.; CHAINANI, A.; TAKAHASHI, T.; YOSHIDA, H. K.; KASAI, M.; TOKURA, Y. High-resolution angle-resolved photoemission study of non cuprate two-dimensional superconductor Sr_2RuO_4 . *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 78, p. 171 – 174, mai 1996.

YOKOYAMA, T.; ABE, Y.; MEGURO, T.; KOMEYA, K.; KONDO, K.; KANEKO, S.; SASAMOTO, T. Preparation and electrical properties of sintered bodies composed of monophasic spinel $\text{Mn}_{(2-x)}\text{Co}_{2x}\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq X \leq 1$) derived from rock-salt-type oxides. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 35, n. 11, p. 5775 – 5780, nov 1996.

ZASADA F, STELMACHOWSKI P, MANIAK G, PAUL J F, KOTARBA A.; SOJKA Z. Potassium promotion of cobalt spinel catalyst for N_2O decomposition-accounted by work function measurements and DFT modeling. *Catalysis Letters*, v. 127, p. 126–131, set 2008.

ZHANG, R.; TEOH, W.Y.; W.Y.; AMAL, R.; CHEN, B.; KALIAGUINE, S. Catalytic reduction of NO by CO over $\text{Cu}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ prepared by flame synthesis. *Journal of Catalysis*, v. 272, n. 2, p. 210–219, jun 2010.

ZHANG, R. Reduction of NO by CO over nanoscale $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ and $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskites. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 258, n. 1-2, p. 22–34, out 2006.

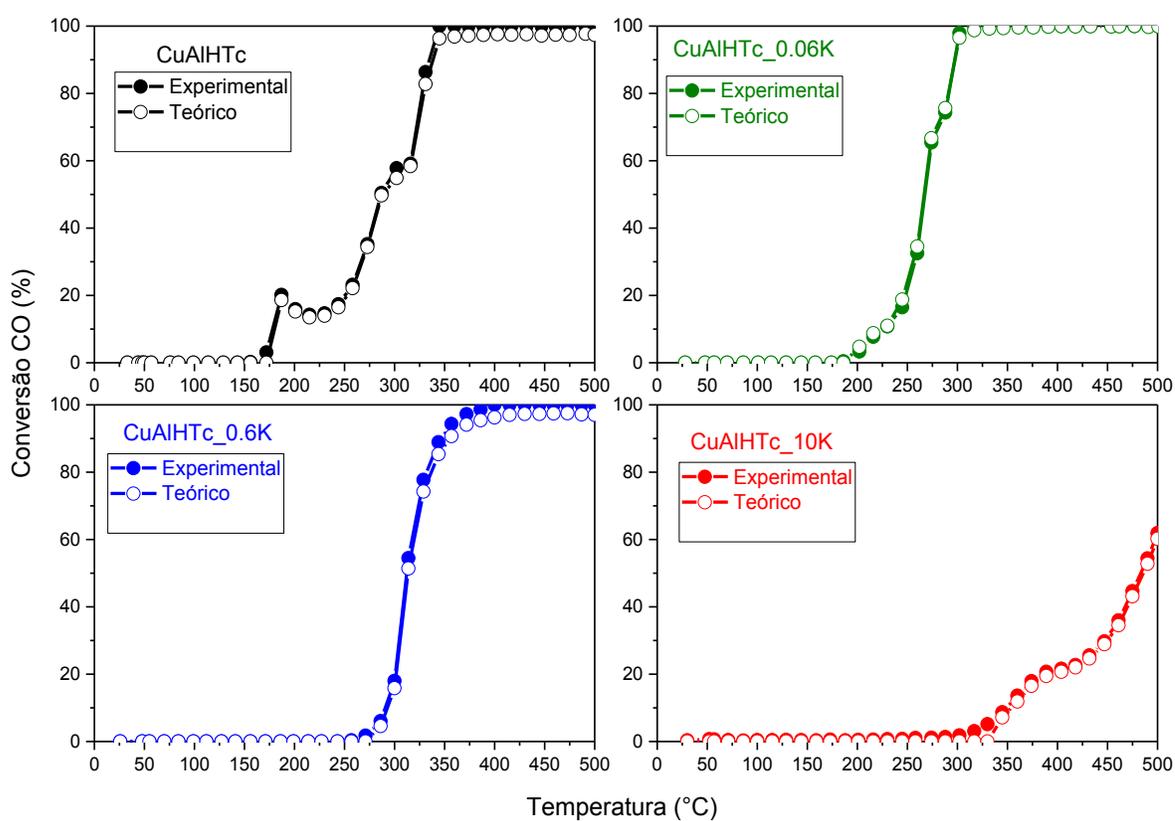
ZHAO, Z.; YANG, X.; WU, Y. Comparative study of Nickel-based perovskite-like mixed oxide catalysts for direct decomposition of NO . *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 8, n. 3, p. 281 – 297, mai 1996.

ZHU, J.; ZHAO, Z.; XIAO, D.; LI, J. Characterization and catalytic activity in NO decomposition of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds with T^* phase structure. *Materials Chemistry Physics*, v. 94, n. 1-2, p. 257-260, dez 2005.

ZHU, J.; ZHAO, Z.; XIAO, D.; LI, J.; YANG, X.; WU, Y. CO Oxidation, NO Decomposition, and $\text{NO} + \text{CO}$ Reduction over Perovskite-like Oxides La_2CuO_4 and $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: An MS-TPD Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 12, p. 4227-4233, mai 2005.

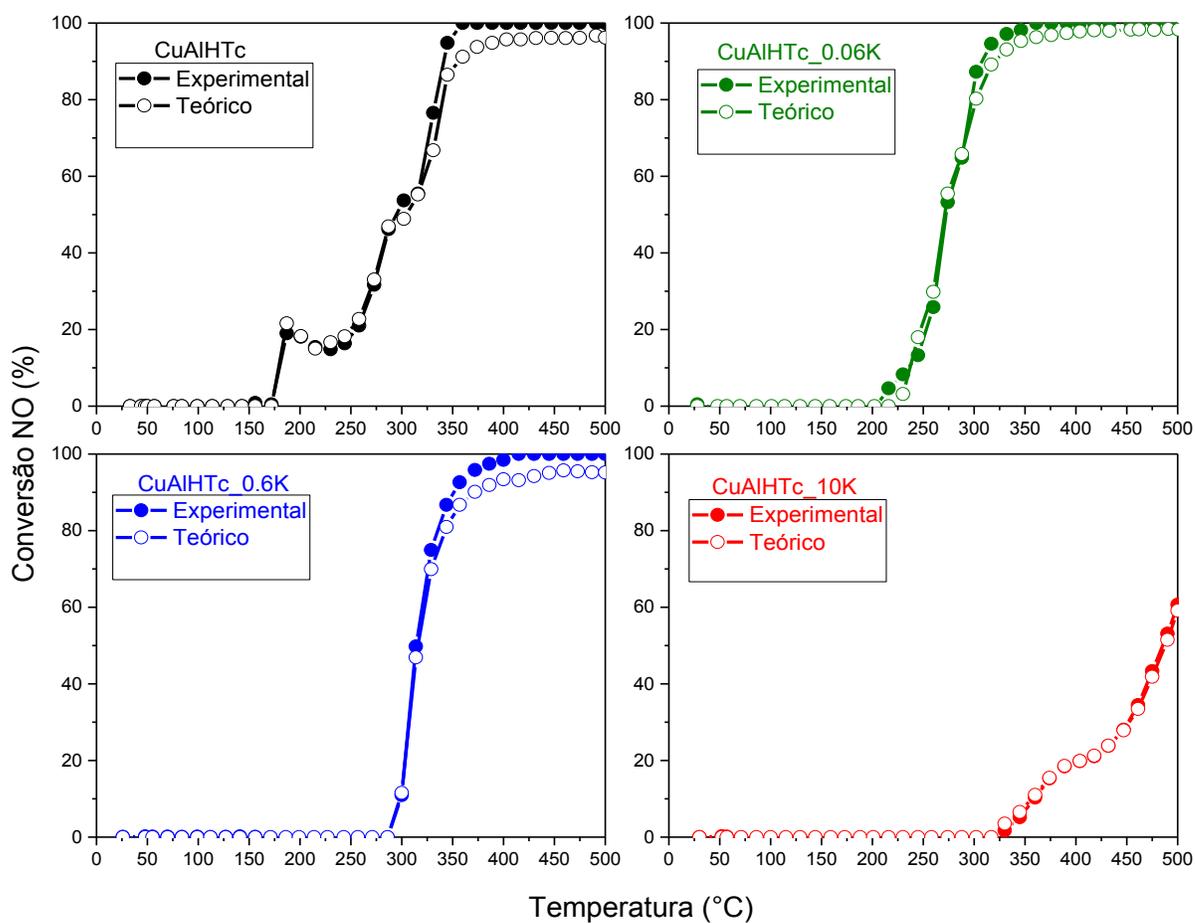
APÊNDICE A - Curvas de light-off da conversão de CO e NO teórica e experimental para os catalisadores do tipo hidrotalcita.

Figura 42 - Curvas de light-off da conversão de CO teórica e experimental para os catalisadores do tipo hidrotalcita. Condições experimentais: 1%CO, 1% NO, com balanço em hélio.



Fonte: O autor, 2019.

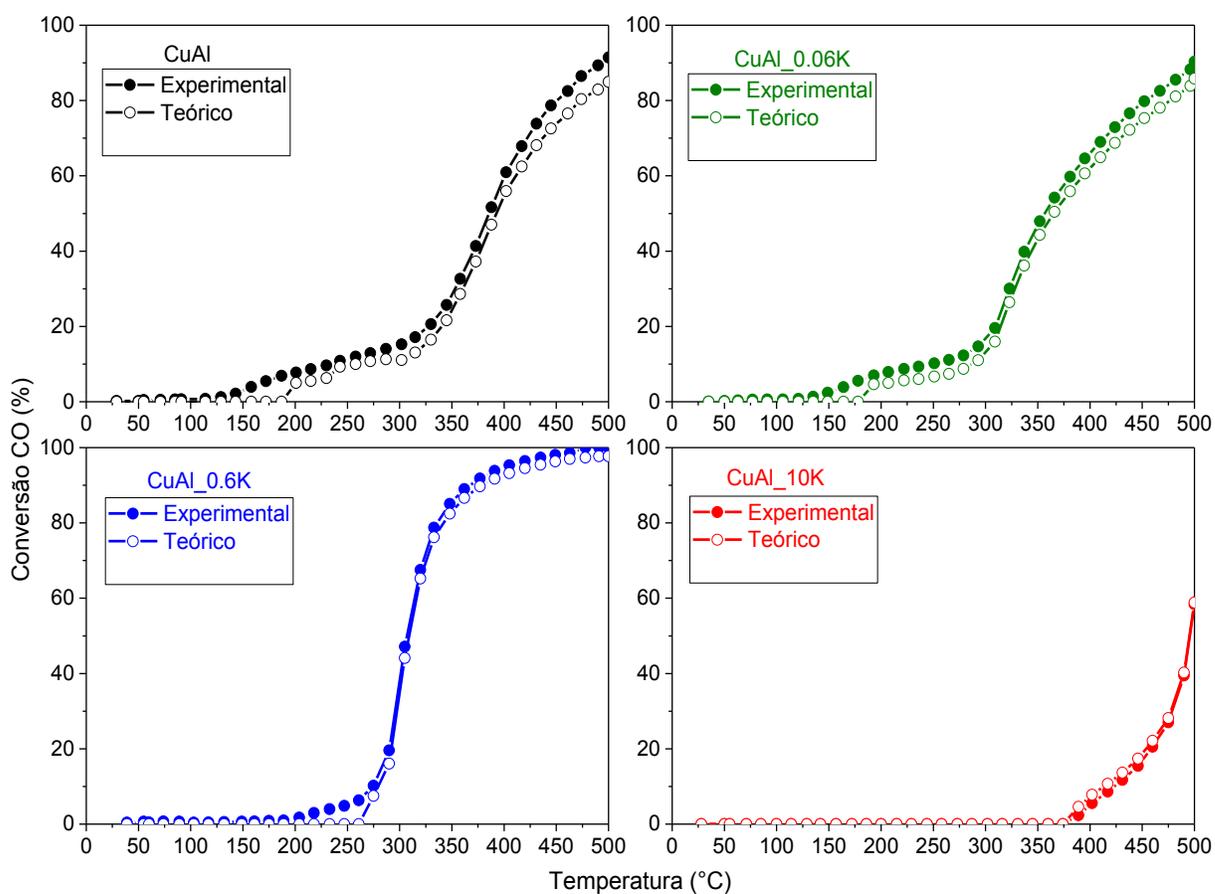
Figura 43 - Curvas de light-off da conversão de NO teórica e experimental para os catalisadores do tipo hidrotalcita. Condições experimentais: 1%CO, 1% NO, com balanço em hélio.



Fonte: O autor, 2019.

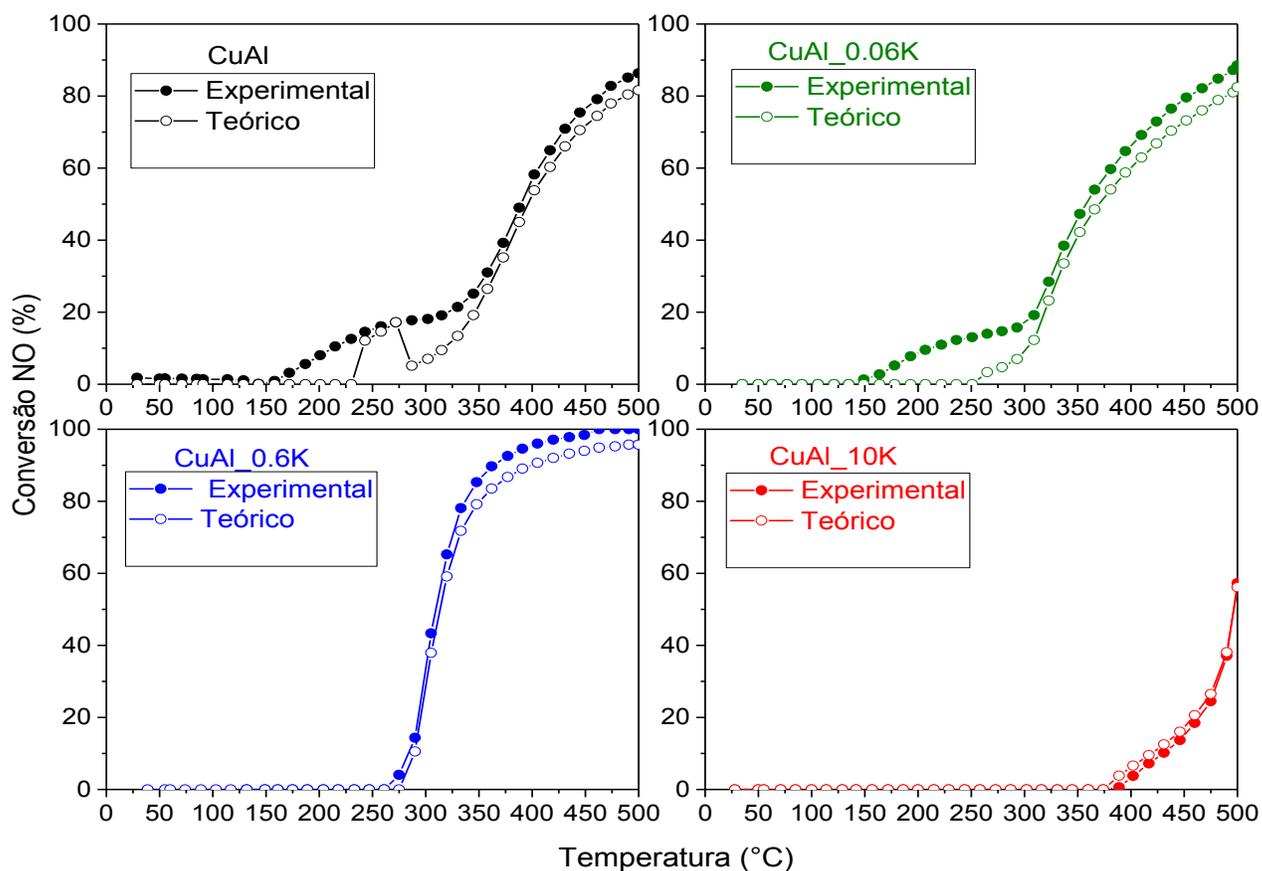
APÊNDICE B - Curvas de light-off da conversão de CO e NO teórica e experimental para os catalisadores do tipo espinélio

Figura 44 - Curvas de light-off da conversão de CO teórica e experimental para os catalisadores do tipo espinélio. Condições experimentais: 1%CO, 1% NO, com balanço em hélio.



Fonte: O autor, 2019.

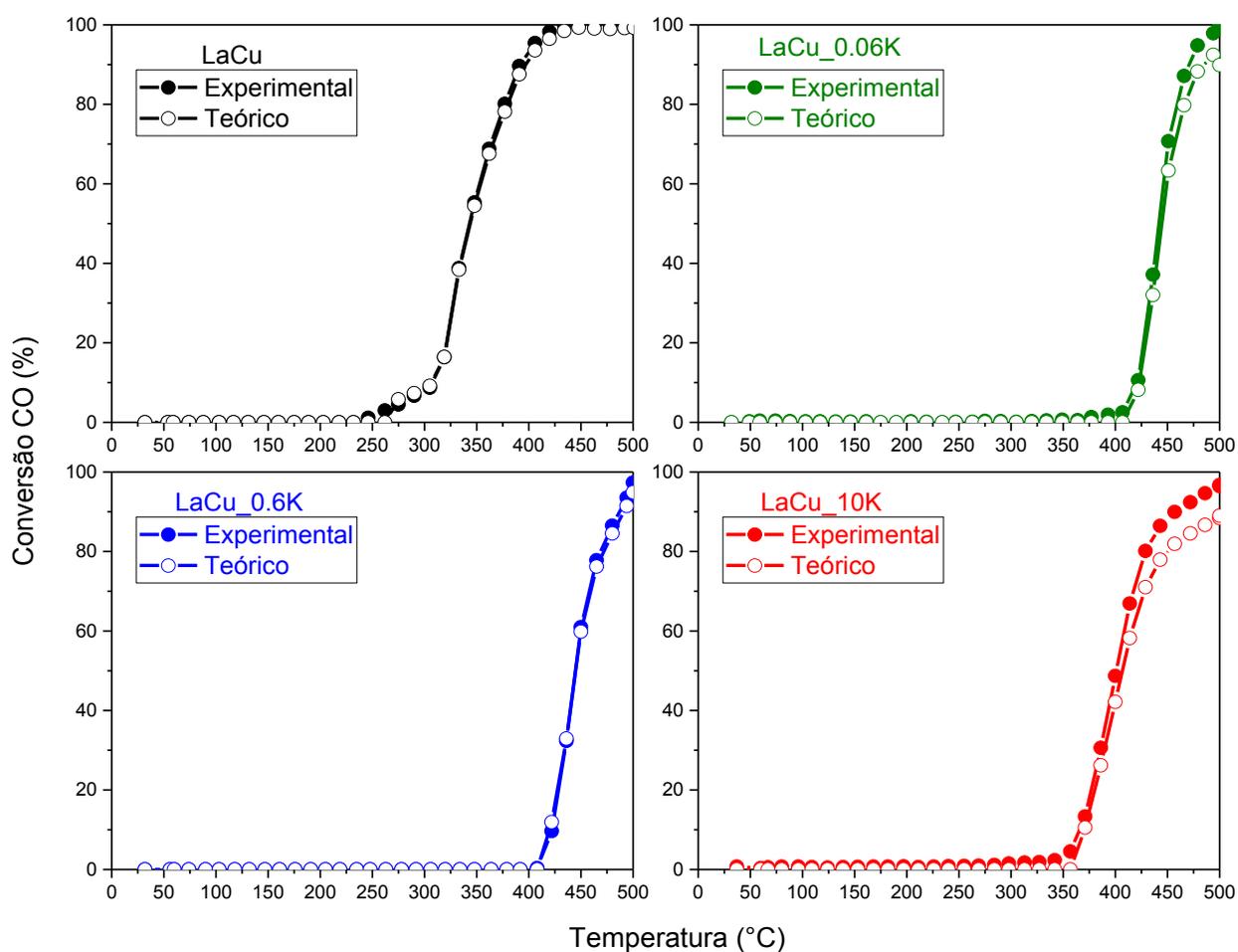
Figura 45 - Curvas de light-off da conversão de NO teórica e experimental para os catalisadores do tipo espinélio. Condições experimentais: 1%CO, 1% NO, com balanço em hélio.



Fonte: O autor, 2019.

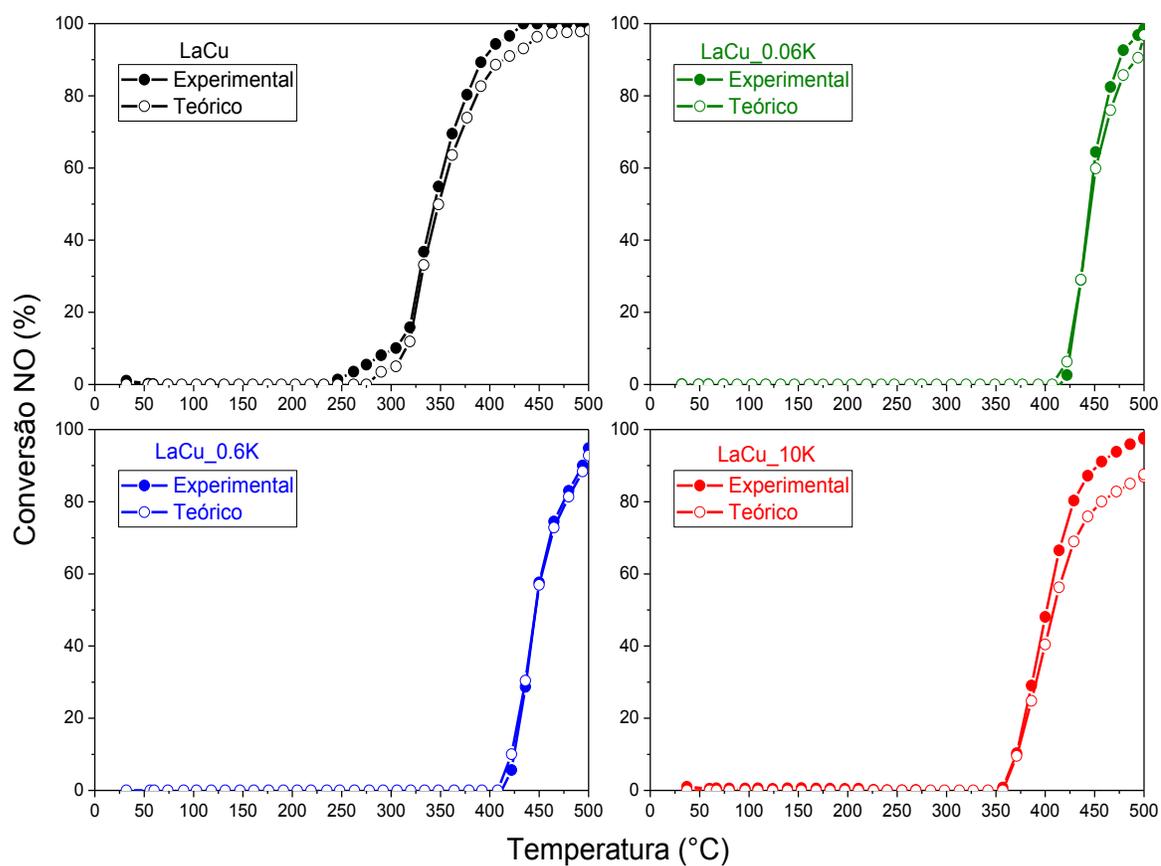
APÊNDICE C - Curvas de light-off da conversão de CO e NO teórica e experimental para os catalisadores do tipo perovskita

Figura 46 - Curvas de light-off da conversão de CO teórica e experimental para os catalisadores do tipo perovskita. Condições experimentais: 1%CO, 1% NO, com balanço em hélio.



Fonte: O autor, 2019.

Figura 47 - Curvas de light-off da conversão de NO teórica e experimental para os catalisadores do tipo perovskita. Condições experimentais: 1%CO, 1% NO, com balanço em hélio.



Fonte: O autor, 2019.