



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARINA MENEZES DE BRITO

**Redução catalítica seletiva de óxido nítrico por amônia sobre
catalisadores de ferro e titânio**

Salvador

2015

MARINA MENEZES DE BRITO

Redução catalítica seletiva de óxido nítrico por amônia sobre catalisadores de ferro e titânio

Dissertação apresentada ao Programa de pós graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Química Inorgânica.

Orientadora: Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade

Salvador

2015

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Brito, Marina Menezes de
Redução catalítica seletiva de óxido nítrico por amônia sobre catalisadores de ferro e titânio. / Marina Menezes de Brito. – 2015.
74 f. il.

Inclui anexo
Orientadora: Prof^a. Dr^a Heloysa Martins Carvalho Andrade
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química,
Salvador, 2015

1. Catalise. 2. Catalisadores. 3. Ferro. 4. Titânio. 5. Óxido nítrico. 6. Amônia.
I. Andrade, Heloysa Martins Carvalho. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto
de Química. III. Título.

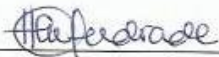
CDD –541.395
CDU – 544.47


TERMO DE APROVAÇÃO

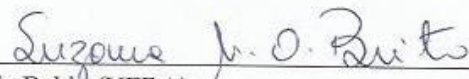
MARINA MENEZES DE BRITO

“Redução catalítica seletiva de óxido nítrico por amônia sobre catalisadores de ferro e titânio”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof.^a. Dr.^a. Heloysa Martins Carvalho Andrade 
Doutorado em Química Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Prof.^a. Dr.^a. Suzana Modesto de Oliveira Brito 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Estadual de Feira de Santana

Salvador, 31 de março de 2015.

AGRADECIMENTOS

De certa forma, este documento marca minha despedida do Labcat, depois de quase oito anos de trabalho.

Gostaria de agradecer à minha orientadora e mãe científica, Heloysa, por compartilhar sua vasta experiência durante todos esses anos. Obrigada pela atenção, pela amizade e pelos conselhos sempre tão sábios.

Ao professor, amigo e pai científico, Artur, pela paciência, por todas as discussões científicas e não-científicas, igualmente importantes na formação de um mestre.

A todos os amigos do labcat com os quais tive a honra de conviver e aprender juntos. Muitos foram os que contribuíram, cada um de sua forma, para o desenvolvimento do trabalho científico e da mente de cientista. Em especial, agradeço a parceria de Tati e de Fábio na reta final do mestrado.

Aos meus pais, Cláudio e Stela, e ao meu irmão, Vinícius, por todo incentivo durante esses anos.

Aos amigos, professores, técnicos e servidores do IQ, meu “muito obrigada”!

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1. A reação de redução de NO por amônia	13
2.2. O mecanismo da reação de redução de NO por NH₃	14
2.3. Catalisadores a base de Fe e Ti	15
2.3.1. Óxidos de Titânio	15
2.3.2. Óxidos de Ferro	16
2.3.3. Óxidos mistos de Ferro e Titânio	18
2.3.4. Óxidos mistos para SCR-NH ₃	19
3. OBJETIVOS	21
3.1. Objetivos específicos	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1. Preparo dos catalisadores	22
4.2. Caracterização dos catalisadores	23
4.2.1. Análise Química	23
4.2.2. Análise térmica (TG/DTA)	24
4.2.3. Difração de raios-X	24
4.2.4. Refinamento Rietveld	24
4.2.5. Microscopia eletrônica	25
4.2.6. Análise textural	25
4.2.7. Redução termoprogramada (TPR-H ₂)	25
4.2.8. Dessorção termoprogramada de NH ₃	25
4.2.9. Caracterização espectroscópica no UV-vis	26
4.2.10. Estudo por ressonância paramagnética do elétron	26
4.3. Avaliação dos catalisadores	26
4.4. Estudo por DRIFTS <i>in situ</i>	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1. Preparo dos catalisadores	29
5.2. Caracterização dos catalisadores	31
5.2.1. Caracterização estrutural e morfológica	31

5.2.2. Caracterização textural	37
5.2.3. Caracterização físico-química	41
5.2.4. Caracterização espectroscópica	46
5.3. Avaliação catalítica	52
5.3.1. Avaliação preliminar e seleção dos catalisadores	52
5.3.2. Teste catalítico	54
5.3.3. Testes isotérmicos	56
5.4. Estudo por DRIFTS	57
6. CONCLUSÕES	64
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
ANEXO 1 – Difractogramas obtidos pelo refinamento Rietveld	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Formas estruturais do TiO ₂ : Rutilo (A), Anatásio (B) e Brookita (C). [24] ...	16
Figura 2 Formas estruturais de alguns óxidos de ferro: Maghemita (A), Magnetita (B) e Hematita (C) [39].	17
Figura 3 Esquema da unidade de bancada usada para a avaliação dos catalisadores na reação de SCR de NO usando NH ₃ como agente redutor.	27
Figura 4 Esquema de remoção de amônia (trap) na unidade representada na Figura 3.	27
Figura 5 TG e DTA das amostras não calcinadas FeTiO ₄ (a) e FeTiO ₅ (b)	30
Figura 6 Difratoograma de raios-X dos materiais.	32
Figura 7 Micrografias eletrônicas dos catalisadores preparados por combustão em diferentes magnificações.	36
Figura 8 Micrografias eletrônicas dos catalisadores preparados pelo método Pecchini em diferentes magnificações.	37
Figura 9 Isotermas de adsorção de N ₂ dos diferentes materiais preparados.	38
Figura 10 Distribuição de tamanho de poro obtido pelo método BJH.	40
Figura 11 Perfil de redução termoprogramada com H ₂ do óxido de ferro FeO.	41
Figura 12 Perfis de Redução termoprogramada com H ₂ deconvoluídos para R ² > 0,996.	43
Figura 13 Perfis de Dessorção termoprogramada de NH ₃ deconvoluídos para R ² >0,99.	45
Figura 14 Espectros DRS-UV-vis: (a) TiO ₂ , (b) Fe ₂ O ₃ .	47
Figura 15 Espectros DRS-UV-vis das amostras de catalisador Fe-Ti preparados por combustão: (a) FeTiO ₁ (Fe/Ti=1,69), (b) FeTiO ₂ (Fe/Ti=,061) (c) FeTiO ₃ (Fe/Ti=0,60).	49
Figura 16 Espectros DRS-UV-vis das amostras de catalisador Fe-Ti preparados por combustão (FeTiO ₁), por sol-gel (FeTiO ₄) e por Pecchini (FeTiO ₅).	50
Figura 17 Espectros de ressonância da amostra FeTiO ₁ a 300K e a 100K	51
Figura 18 Avaliação da contribuição térmica das reações de redução de NO com amônia e oxidação de amônia.	52
Figura 19 Comparação entre catalisadores contendo óxidos de Ti e Fe e hematita com os catalisadores de composição padrão, na reação de SCR de NO por NH ₃ .	53
Figura 20 Teste SCR-NH ₃ com variação da temperatura dos óxidos preparados por combustão com razão Fe/Ti=0,6.	55
Figura 21 Teste SCR-NH ₃ com variação da temperatura dos óxidos preparados por sol-gel com razão Fe/Ti=1,5.	55
Figura 22 Teste isotérmico da amostra FeTiO ₁ a 350° e a 450°C.	56
Figura 23 Teste isotérmico da amostra FeTiO ₅ a 350° e a 450°C.	57
Figura 24 Espectro DRIFTS após adsorção com NO sob amostra FeTiO ₁ .	58
Figura 25 Espectro DRIFTS após adsorção com NH ₃ sob amostra FeTiO ₁ .	59
Figura 26 Mecanismo da reação de SCR postulado por Apostolescu et al. [3].	61
Figura 27 Espectro DRIFTS co-adsorção de NH ₃ e O ₂ a 300°C sob FeTiO ₁ .	62
Figura 28 Espectro DRIFTS co-adsorção de NH ₃ , SO ₂ e O ₂ a 300°C sobre o catalisador FeTiO ₁ .	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Identificação e condições de preparo dos catalisadores	23
Tabela 2 Análise elementar dos materiais preparados.	31
Tabela 3 Composição dos materiais em fração mássica resultante do refinamento Rietveld empregando GSAS™	33
Tabela 4 Parâmetros de cela resultante do refinamento Rietveld empregando GSAS™	34
Tabela 5 Diâmetro de cristalito calculado pela equação de Scherrer a partir do difratograma calculado no refinamento Rietveld	35
Tabela 6 Propriedades texturais dos catalisadores.	39

BRITO, Marina Menezes de. Redução catalítica seletiva de óxido nítrico por amônia sobre catalisadores de ferro e titânio. 86 f. Il. 2015. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

RESUMO

O óxido nítrico (NO) representa cerca de 95% de todo NO_x lançado na atmosfera. Estes são emitidos tanto por fontes móveis quanto por fontes estacionárias, causando problemas ambientais como chuva ácida, smog fotoquímico e depleção na camada de ozônio, o que torna a regulamentação dessas emissões cada vez mais rigorosa. Dentre as principais tecnologias para remoção dos NO_x de fontes estacionárias, o tratamento pós combustão é o mais aplicado. Este pode ser feito a partir de reações de redução a nitrogênio (N₂), usando gases como amônia (NH₃), monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos, ou de reações de oxidação a NO₂ seguida de absorção. Em destaque, a redução com NH₃ se mostra mais interessante, pois os produtos de reação são N₂ e H₂O. Neste trabalho, a redução seletiva não catalítica foi avaliada e indicou que a reação só ocorre em temperaturas acima de 600°C, justificando o uso de catalisadores em temperaturas mais baixas. Testes preliminares indicaram atividade catalítica para óxidos mistos de ferro e titânio na faixa de temperatura de 250-500°C, mas o mesmo não foi observado para os óxidos dos metais puros TiO₂ e Fe₂O₃. Esses materiais foram comparados com o catalisador de composição semelhante ao catalisador padrão da reação (V₂O₅/TiO₂). Com o objetivo de investigar a sinergia dos metais ferro e titânio na reação de SCR-NH₃ foram preparados diferentes materiais variando razão Fe/Ti, método de síntese e precursor do titânio. A análise química das amostras mostrou pequenas diferenças na razão Fe/Ti sugerindo pequena perda de precursor de titânio e para a amostra preparada a partir de TiOSO₄, foi observado enxofre residual. Os difratogramas de raios-X indicaram a formação de três fases (Fe₂O₃, TiO₂ e Fe₂TiO₅) para todas as amostras. O refinamento Rietveld indicou a composição de cada fase em cada amostra. Os parâmetros de cela sofreram distorções e sugeriram substituição isomórfica de ambos os metais na estrutura do rutilo (TiO₂) e da hematita (Fe₂O₃). As micrografias das amostras mostraram um aglomerado de partículas distintas e, a formação de poros para as amostras preparadas por combustão. A análise textural mostrou materiais com diferentes texturas e áreas superficiais na faixa de 19 a 120 m² g⁻¹. A dessorção termoprogramada de amônia mostrou que todos os materiais adsorvem amônia, uma etapa do mecanismo da reação de SCR-NH₃. Todos os materiais preparados se mostraram ativos na reação de SCR-NH₃ chegando a rendimento de 100% a 500°C. Testes de estabilidade foram feitos com duas das amostras em temperaturas de 350 e 450°C e ambos os materiais se mostraram estáveis, mantendo ou aumentando o rendimento a N₂. O estudo do mecanismo de reação feito por DRIFT mostrou que há maior formação de bandas relativas a adsorção de NH₃ que à adsorção de NO e, portanto, o mecanismo Eley-Rideal é mais consistente para estes materiais. Este estudo ainda supõe que a presença do O₂ facilita a adsorção da NH₃. O catalisador preparado com TiOSO₄ não desativa completamente na presença de SO₂.

Palavras-chave: SCR-NH₃, catalisadores de ferro e titânio

BRITO, Marina Menezes de. Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia on iron and titanium catalysts. 86 f. Il. 2015. Master dissertation - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

ABSTRACT

Nitric oxide (NO) is about 95% of all NO_x released into the atmosphere. These are issued by both mobile sources and for stationary sources, causing environmental problems such as acid rain, photochemical smog and depletion in the ozone layer, which makes the regulation of these increasingly stringent emissions. Among the key technologies for the removal of NO_x from stationary sources, the post combustion treatment is the most applied. This can be done from the reduction reactions of nitrogen (N₂) using gases such as ammonia (NH₃), carbon monoxide (CO) and hydrocarbons or oxidation reactions to NO₂ followed by absorption. Featured, reduction with NH₃ appears more interesting because the reaction products are N₂ and H₂O. In this work, the selective non-catalytic reduction was measured and indicated that the reaction only occurs at temperatures above 600 ° C, justifying the use of catalysts at lower temperatures. Preliminary tests indicated catalytic activity for mixed iron oxides and titanium in the 250-500 ° C temperature range, but the same was not observed for the oxides of metals pure TiO₂ and Fe₂O₃. These materials were compared with the catalyst composition similar to the standard reaction catalyst (V₂O₅ / TiO₂). In order to investigate the synergy of metals iron and titanium in the SCR-NH₃ reaction were prepared different materials ranging molar ratio Fe / Ti, synthesis method and titanium precursor. The chemical analysis of the samples showed small differences in the ratio Fe / Ti suggesting little loss of titanium and residual sulfur was observed for the sample that was prepared with TiOSO₄. The X-ray diffraction indicated the formation of three phases (Fe₂O₃, TiO₂ and Fe₂TiO₅) for all samples. The Rietveld refinement indicated the composition of each phase in each sample. The cell parameters suggested distortion suffered isomorphous substitution of both metals in the rutile structure (TiO₂) and hematite (Fe₂O₃). The micrographs of the samples showed an agglomeration of distinct particles and forming pores in the samples prepared by combustion. The N₂ adsorption isotherms showed materials with different textures and surface areas with 19 to 120 m² g⁻¹. The temperature programmed desorption of ammonia shows that all the materials adsorb ammonia, a step of mechanism of the SCR-NH₃ reaction. All prepared materials proved active in the SCR-NH₃ reaction reaching 100% yield at 500 ° C. Stability tests were performed with two samples at temperatures of 350 to 450 ° C and both were stable material while maintaining or increasing the yield of N₂. Study of reaction mechanism made by DRIFT showed that there is a greater formation of bands on the NH₃ adsorption when compared to the adsorption of NO and thus the Eley-Rideal mechanism is more consistent for these materials. This study also assumed that the presence of O₂ facilitates the adsorption of NH₃. The catalyst prepared with TiOSO₄ does not deactivate completely in the presence of SO₂.

Keywords: SCR-NH₃, iron and titanium catalysts

1. INTRODUÇÃO

A preservação e a melhoria do ambiente vêm se tornando prioridades em escala mundial nos últimos anos. Dentre as medidas que vêm sendo tomadas nesse sentido, a diminuição das emissões de gases poluentes como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x) advindos de fontes móveis como meios de transporte bem como de fontes estacionárias, como indústrias e refinarias.

Os óxidos de nitrogênio, NO e NO₂, contribuem significativamente para ocorrência de problemas ambientais e sua emissão está associada principalmente à queima de combustíveis fósseis, desde o refinamento do petróleo até a queima dos combustíveis nos motores dos veículos. Muitos têm sido os estudos com objetivo de minimizar as emissões e no que diz respeito ao abatimento desses gases nas indústrias, os processos mais utilizados são via reações químicas.

Dentre as tecnologias empregadas para transformação dos NO_x em substâncias inócuas para o ambiente, destacam-se:

- **SCR** – Redução Catalítica Seletiva: o NO_x é continuamente reduzido por NH₃ na presença de catalisadores, resultando na formação seletiva de nitrogênio [1]. Esta tecnologia é considerada a mais eficiente e tem sido aplicada para o tratamento de efluentes de plantas de energia e de outros processos de combustão [2].

- **NSR** – Armazenamento e redução catalítica de NO_x: é uma tecnologia baseada na adsorção e redução periódica do NO_x, de tal modo que quando a capacidade de armazenamento é alcançada, o NO_x desorve do substrato e é reduzido por H₂, CO ou hidrocarboneto, sobre um sítio metálico, geralmente de platina [3]. Esta tecnologia tem sido indicada para a redução das emissões de NO_x de motores a diesel, mas apresenta uma grave limitação pois o adsorvente é facilmente envenenado por compostos sulfurados [4].

- **NCO** – Oxidação catalítica de NO: essa tecnologia vem sendo recentemente indicada como uma alternativa aos processos de redução. Está baseada na oxidação do NO, componente mais abundante dos NO_x, a NO₂ que pode ser absorvido ou adsorvido em etapa posterior [5].

Aspectos como disponibilidade de reagentes, composição da corrente gasosa e modificações no sistema operacional devem ser considerados antes de escolher

qual tecnologia é mais eficiente. Por exemplo, a redução catalítica seletiva com NH_3 é mais indicada para plantas de fabricação de ácido nítrico visto que a própria amônia é uma matéria prima do processo, além de ser uma alternativa com boa seletividade e avançado desenvolvimento.

Dentre essas tecnologias, a SCR é a que está mais apropriada e tem sido aplicada há algumas décadas em escala industrial, usando os catalisadores típicos, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ que são considerados como eficientes para o processo. Ainda assim, algumas limitações do processo, diretamente ligadas ao catalisador, têm sido consideradas: 1. Janela de temperatura estreita, 300-400°C; 2. Baixa seletividade a N_2 em altas temperaturas e 3. Alta toxidez do pentóxido de vanádio para o ambiente e para a saúde humana [1;2;6;7].

Diante dessas limitações, pesquisadores de diversos grupos têm buscado novas formulações ambientalmente amigáveis, livres de vanádio. Estes novos catalisadores incluem zeólitas trocadas com Cu, Mn, Fe, Ce, catalisadores suportados ou óxidos [8-12]. Além disso, os novos catalisadores devem ser resistentes a SO_2 de modo a ter alta durabilidade, posto que mesmo após tratamentos, os gases de combustão deverão conter pequenas quantidades de SO_2 . Mesmo nessas condições, após longo tempo de reação nas condições de SCR em presença de SO_2 , o catalisador pode se desativar pela formação de sulfatos, comprometendo as funções redox e bloqueando os poros [8;13;14].

Recentemente, catalisadores contendo diferentes metais, Cu, Ce, Mo, Fe, Mn, suportados em óxido de titânio foram apresentados como promissores para a SCR de NO por amônia, em presença de SO_2 e vapor [15-17]. Dentre esses, os catalisadores de ferro suportado em titânia têm recebido muita atenção devido à alta durabilidade em presença de SO_2 , já que TiO_2 essencialmente não reage com SO_2 nem com SO_3 acima de 200°C [18].

Um aspecto interessante dos óxidos mistos se deve ao fato de que sua superfície é caracterizada pelas propriedades ácido-base e propriedades redox simultaneamente. Esta característica amplia as rotas de mecanismo da reação já que a primeira etapa é uma etapa de adsorção, sobretudo da amônia em sítios ácidos, seguida da reação redox com o óxido nítrico, facilitada com metais de transição que exibem diferentes estados de oxidação, a exemplo do ferro.

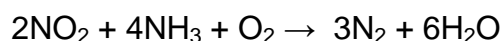
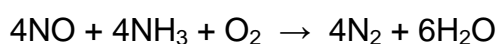
Nesse contexto, o presente trabalho tem como causa motivadora o preparo e a avaliação catalítica de óxidos mistos contendo ferro e titânio para aplicação na

reação de SCR-NH₃ e posterior estudo do mecanismo de reação justificado nas propriedades desses materiais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

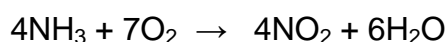
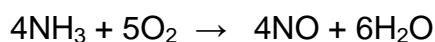
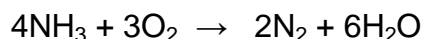
2.1. A reação de redução de NO por amônia

As reações de NO_x com NH₃ na presença de oxigênio são dadas pelas equações a seguir:



A redução do NO é mais importante visto que cerca de 95% do NO_x é composto por essa espécie [19]. Na ausência de catalisador, esta reação só tem bons resultados de rendimento a N₂ em temperaturas acima de 800°C. Por isso a conveniência de usar catalisador.

Reações indesejadas também podem ocorrer a depender das condições reacionais, como concentração de oxigênio e propriedades do catalisador. A oxidação da amônia é uma das reações indesejadas já que esta reage diretamente com o oxigênio e o NO permanece no meio reacional. As equações a seguir representam exemplo desta e de outras reações possíveis.

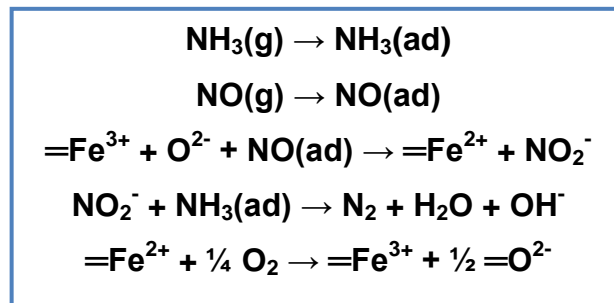


A reação desejada é cineticamente desfavorecida e geralmente é usado um excesso de oxigênio na mistura gasosa para aumentar a velocidade de reação, mesmo que este aumento também contribua para a diminuição da seletividade a N₂, já que favorece que as reações indesejadas ocorram também [1,19]. É importante controlar a razão NO_x/NH₃ próxima à razão estequiométrica, pois a amônia não reagida, se emitida na atmosfera, também se configura como importante poluente.

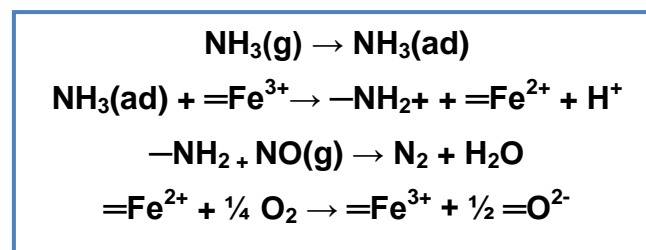
2.2. O mecanismo da reação de redução de NO por NH₃

O mecanismo da reação de SCR de NO por amônia tem sido investigado na presença de diferentes catalisadores, através de métodos cinéticos e espectroscópicos. Os principais mecanismos das reações catalíticas heterogêneas aplicados à SCR podem ser simplificados como [3;15;20;21]:

1. Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH): reação de espécies derivadas da amônia adsorvida com espécies NO_x adsorvidas. Quadro 1.
2. Mecanismo de Eley-Rideal (ER): reação de amônia ativada por adsorção com NO gasoso. Quadro 2.



Quadro 1: Mecanismo LH sobre catalisadores a base de ferro [20]



Quadro 2: Mecanismo ER sobre catalisadores a base de ferro [20].

Se a superfície estiver saturada com os reagentes, NO_(ads) e NH_{3(ads)}, as concentrações de ambas podem ser consideradas constantes, a uma temperatura específica. No entanto, a adsorção é um fenômeno tipicamente exotérmico, levando à rápida diminuição da concentração das espécies adsorvidas com o aumento da temperatura. Além disso, ambos os mecanismos de reação envolvem um ciclo redox dos sítios ativos de Fe³⁺. Usando DRIFTS, Apostolescu *et al.* [3] mostraram que NH₃ adsorve rapidamente, mas NO não adsorve sobre os sítios ativos de Fe³⁺, indicando que o mecanismo ER é preferencial para a SCR.

Em oposição, Yang *et al.* [20] mostraram por estudos cinéticos que os dois mecanismos, LH e ER, podem ser aplicados à SCR sobre $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, dependendo da composição dos reagentes e da temperatura. No entanto, o mecanismo preferencial é ER quando Ti é introduzido no óxido de ferro, estabilizando-o e contribuindo para o aumento da redutibilidade dos sítios de Fe^{3+} . Dessa forma, a atividade para SCR é promovida em temperaturas mais elevadas, na faixa de 300-400°C e o mecanismo ER é o mais provável.

Finalmente, o mecanismo ER é também considerado o mais provável sobre catalisadores sem ferro, como a série $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ e $\text{MoO}_3\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$, estudada por Liu *et al.* [15].

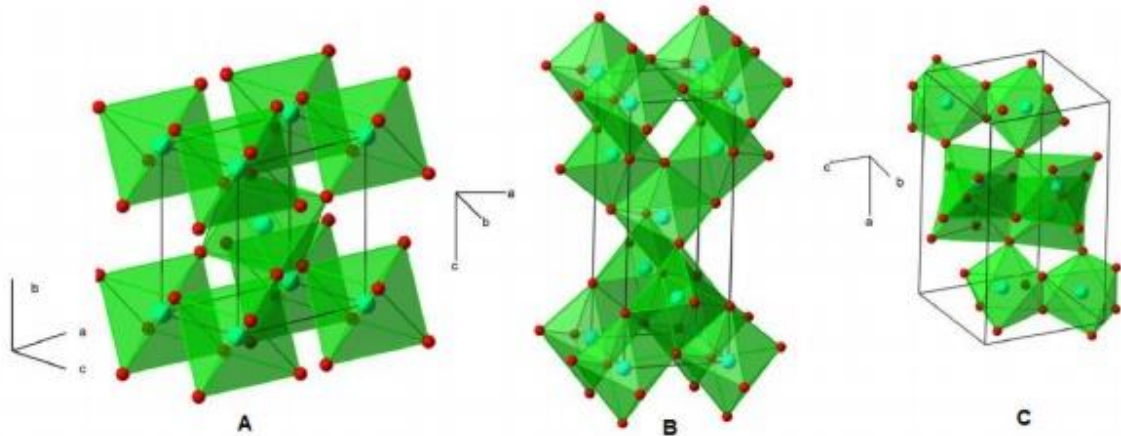
2.3. Catalisadores a base de Fe e Ti

2.3.1. Óxidos de titânio

Os óxidos de titânio encontrados na natureza exibem a mesma fórmula mínima TiO_2 , no entanto, estes átomos podem estar organizados de formas diferentes (celas unitárias) e, por isso, exibem propriedades distintas. Existem três formas cristalograficamente distintas para o dióxido de titânio (TiO_2): rutilo (tetragonal), anatásio (tetragonal) e brookita (ortorrômbico). O rutilo e o anatásio possuem celas unitárias formadas por um átomo de titânio coordenado a seis átomos de oxigênio numa disposição octaédrica, diferindo na distorção do octaedro e na orientação destes na cela unitária. A brookita possui uma cela unitária do tipo ortorrômbica, onde cada átomo de titânio também está coordenado a outros seis de oxigênio, mas esses octaedros formados estão dispostos em zig-zag [22;23]. As estruturas são mostradas na Figura 1.

A fase brookita é encontrada na natureza e é difícil de ser sintetizada em laboratório, sendo instável e de baixo interesse. A fase anatásio é termodinamicamente menos estável que a fase rutilo, mas sua formação é cineticamente mais favorável em baixas temperaturas (cerca de 600°C) [24].

Figura 1 Formas estruturais do TiO₂: Rutilo (A), Anatásio (B) e Brookita (C). [25]



Os óxidos de titânio têm vasta aplicação industrial principalmente por suas propriedades físicas como semicondutor e, apesar de pouco reativo, é usado em certas reações químicas como fotocatalisador, direcionando as aplicações no sentido de aproveitar mais esta característica. Dentre as aplicações, é usado como pigmento branco, sensor de gás, protetores de corrosão e camadas ópticas, células solares, purificação de meio ambiente, em dielétricos de elevadas constantes e altas resistências elétricas, na decomposição do gás carbônico, na geração de gás hidrogênio entre outras [26-32].

A atividade fotocatalítica depende da estrutura cristalina dos semicondutores, pois esta influencia a energia de *bandgap* do material [33,34], que deve se situar na região da frequência UV-A, que é a energia necessária para converter a radiação luminosa em potencial de carga de superfície no material. Tais propriedades podem ser ajustadas para determinada finalidade do produto final variando o método de síntese e/ou as condições, como relações estequiométricas dos reagentes, temperatura, pH, presença de catalisadores ácidos ou básicos [35]

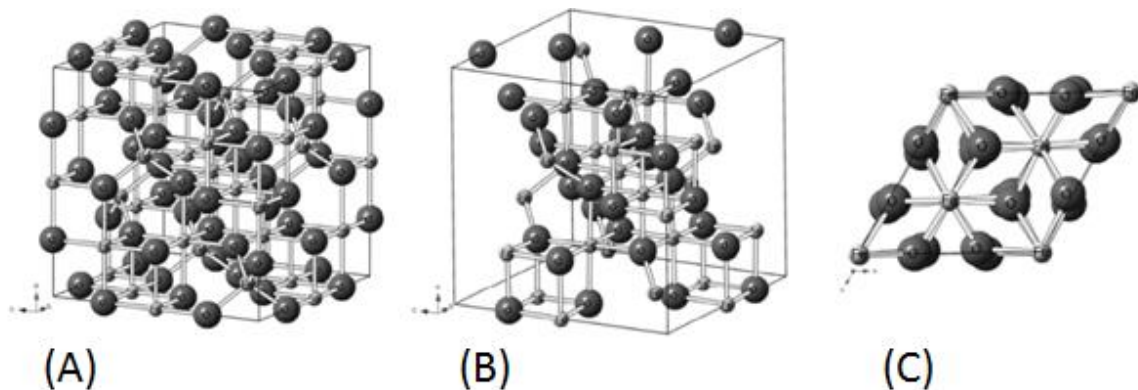
2.3.2. Óxidos de Ferro

Diferentemente dos óxidos de titânio, os óxidos de ferro podem ser encontrados na natureza em estequiometrias diferentes, sendo característico também a variabilidade de estados de oxidação que o ferro forma, Fe²⁺, Fe³⁺ e Fe⁶⁺, este último em soluções alcalinas [36].

Os óxidos de ferro são encontrados na forma anidra e na forma hidratada. Assim como os óxidos de titânio, a unidade básica estrutural desses óxidos também parte de um átomo de ferro coordenado a seis átomos de oxigênio, formando um ambiente octaédrico. O óxido de ferro(II) de fórmula FeO tem estrutura cúbica de face centrada semelhante ao sal-gema (cloreto de sódio NaCl), apresentando um pequeno desvio quando comparado ao NaCl. A magnetita é um óxido misto, já que o ferro apresenta dois estados de oxidação sendo um terço referente ao Fe^{2+} e dois terços referente ao Fe^{3+} . A estrutura é do tipo espinélio invertido com os oxigênios formando um arranjo cúbico de face centrada.

Os óxidos que contêm o ferro apenas com estado de oxidação 3+, ocorrem principalmente como a hematita e a maghemita. A fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é composta por lâminas de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por Fe^{3+} e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros. Este óxido é bastante estável e pode ser obtido a partir dos outros óxidos. A fase maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) apresenta estrutura semelhante à da magnetita, sendo que nesta os átomos de ferro ocupam sítios octaédricos e tetraédricos. As estruturas de alguns óxidos são mostradas na figura 2.

Figura 2 Formas estruturais de alguns óxidos de ferro: Maghemita (A), Magnetita (B) e Hematita (C) [36].



Os outros óxidos de ferro podem ser descritos como formas hidratadas desses óxidos anidros, como a Goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), a forma hidratada da hematita, a Limonita ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), da Goethita e a Akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$) e a Lepidrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), como diferentes formas hidratadas da maghemita.

Os óxidos de ferro em geral têm grande aplicação industrial devido também à grande abundância no planeta (cerca de 35% em massa), o que acarreta em materiais de fácil acesso e baixo preço. Além disso, a diversidade dos óxidos tem propriedades magnéticas e elétricas que os tornam muito importantes do ponto de vista científico e tecnológico. Dentre os diversos campos em que os óxidos de ferro são aplicados destacam-se os processos envolvendo adsorção e catálise, que têm atraído grande interesse, devido, principalmente, às propriedades texturais e redox ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) [37].

Entre os processos catalíticos mais importantes destacam-se a síntese de amônia (Processo Haber), o deslocamento do monóxido a altas temperaturas (Reação de Shift), desidrogenação do etilbenzeno a estireno, amoxidação do propeno a acrilonitrila e desidrogenação oxidativa de buteno a butadieno [36].

2.3.3. Óxidos mistos de ferro e titânio

Os óxidos mistos são óxidos contendo mais de uma espécie como centro de carga positiva. Por exemplo, o mineral ilmenita consiste no óxido de ferro e titânio, de fórmula FeTiO_3 , o óxido contendo Ti de maior ocorrência. Apresenta-se na cor preta e cristalização trigonal romboédrica. Teoricamente possui 53% de TiO_2 e 47% de Fe. Dentre seus usos estão a obtenção de pigmento branco (TiO_2) e de ligas de ferro e titânio; também é usado como aditivo na composição de abrasivos, fabricação de esmaltes, revestimento de eletrodos utilizados em soldas elétricas e cargas de altos fornos, para melhorar o fluxo metálico e proteger o revestimento refratário [38].

Outro óxido formado pela combinação dos dois metais é a pseudobrookita, de fórmula FeTi_2O_5 . O nome do mineral é justificado pela semelhança de estrutura com a brookita (TiO_2). Esta é uma solução sólida contendo cerca de 70% de Fe_2O_3 com TiO_2 onde os cátions dos dois metais estão coordenados a seis átomos de oxigênio e os octaedros são conectados em zig-zag, formando uma cela unitária ortorrômbica [39].

Os óxidos mistos sintéticos são alternativas à ilmenita e à pseudobrookita. Podemos entender a estrutura destes a partir da estrutura de um dos óxidos de partida. Por exemplo, na substituição de dois íons Fe^{3+} na magnetita (Fe_3O_4) por Ti^{4+} e Fe^{2+} formando a titanomagnetita de fórmula $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$. Esta pode ser oxidada a uma forma não estequiométrica, mas ainda mantendo a estrutura de espinélio. A

síntese e a caracterização deste material foram estudadas por Yang e colaboradores [40]. Nesse trabalho, foi verificado que todo o titânio é incorporado à estrutura espinélio da magnetita e tal fenômeno confere ao material características adequadas para aplicação na reação de Redução Catalítica Seletiva de NO com NH₃ (SCR-NH₃), uma vez que a presença do titânio aumenta a adsorção de NH₃ na superfície, facilitando o mecanismo de reação.

Liu *et al.* [8] investigaram a resistência deste mesmo material, usado como catalisador também na reação de SCR-NH₃, à presença de SO_x. Este apresenta maior resistência quando comparado a óxidos contendo apenas ferro, já que esta é a espécie ativa na reação. Dentre as conclusões do trabalho, a introdução do titânio aumenta a resistência do catalisador aos óxidos de enxofre (SO_x), uma vez que a formação do sulfato de ferro [Fe₂(SO₄)₃] é diminuída, levando a uma menor desativação do catalisador durante a reação.

Se o objetivo é a aplicação em fotocatalise, a proposta de síntese pode ser a partir da estrutura do TiO₂ e incorporar ferro nessa estrutura, formando uma estrutura com fórmula geral Fe_{2x}Ti_{1-x}O₂, cujas propriedades fotocatalíticas são úteis na reação de Redução Catalítica do N₂O [41].

2.3.4. Óxidos mistos para SCR-NH₃

Óxidos mistos também podem ser obtidos por maneiras mais simples que não envolvam incorporações de um metal na estrutura de um óxido. Normalmente, os materiais preparados para uso na reação de SCR-NH₃ são formados por uma fase ativa dispersa numa matriz não reativa. Muitas vezes essa matriz é um óxido de alumínio (Al₂O₃), óxido de silício (SiO₂) ou óxido de titânio (TiO₂). Dentre estes, o uso do TiO₂ como suporte contribui com o efeito de minimizar a desativação da fase ativa pela formação de sulfato com os metais presentes nessa fase [42].

A síntese desses materiais parte da impregnação do TiO₂ com uma solução contendo o metal que irá formar a fase ativa, por exemplo, nitrato de ferro, para formação de óxido de ferro, após etapa de calcinação [43,44]. Em alguns casos, pode levar à formação de óxidos mistos, mas preferencialmente são formadas fases contendo apenas o metal adicionado na etapa de impregnação.

Liu *et al.* [45] estudaram a mistura física dos óxidos de ferro e de titânio seguida ou não de uma etapa de calcinação. Os estudos mostram que a mistura

física dos óxidos sem calcinar tem uma atividade menor que a mistura calcinada devido a um efeito sinérgico das duas fases, melhor pronunciado após a calcinação.

Uma característica importante do catalisador para SCR NH_3 é sua acidez. Considerando que o mecanismo de reação passe por uma etapa em que a amônia esteja adsorvida na superfície deste. Esta característica pode ser modificada de acordo com o metal presente na fase ativa (ácido de Lewis) ou com a presença de grupos hidroxila (-OH) na superfície do óxido, que funcionam como sítios ácidos de Brönsted.

Outra característica importante para um material com aplicação em SCR- NH_3 é sua resistência a compostos contendo enxofre. Uma vez que as correntes gasosas contendo NO também podem ter certa quantidade de SO_x , esses compostos contribuem para desativação do catalisador, visto que a formação de sulfatos com os metais bloqueiam os sítios ativos na reação [42,45]. A proposta de um catalisador contendo titânio na estrutura é bastante interessante, pois este metal, apesar de não ser ativo para a reação, é resistente à formação de sulfatos quando comparado a outros metais, contribuindo para formulação de um catalisador ativo por mais tempo de reação.

3. OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo foi o de avaliar a atividade de óxidos mistos de ferro e titânio como catalisadores de SCR, usando amônia como agente redutor.

3.1. Objetivos específicos

- Caracterizar estrutural, físico-química e espectroscopicamente os catalisadores Fe-Ti preparados por diferentes métodos.
- Analisar a interação dos reagentes com a superfície do catalisador por DRIFTS *in situ*.
- Analisar a origem da desativação dos catalisadores na presença de SO₂.
- Correlacionar as características com a atividade dos catalisadores, visando a melhoria da formulação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparo dos catalisadores

Foram preparados cinco catalisadores Fe-Ti, três pelo método da combustão variando o precursor de titânio ou os combustíveis da síntese; e dois pelo método sol-gel adaptado, usado por Costa e colaboradores [46], com ou sem agente polimerizante.

Os materiais FeTi01, FeTi02 e FeTi03 foram preparados pelo método da combustão variando o precursor de titânio e os combustíveis da síntese. O procedimento consistiu, primeiramente, em misturar, numa cápsula de porcelana, o nitrato de ferro(III), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, com os diferentes precursores de titânio, sulfato de titanila (TiOSO_4) ou isopropóxido de titânio [$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$] ao combustível, glicina ($\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$) ou mistura de glicina / etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Em seguida, as misturas foram conduzidas a uma mufla pré-aquecida a 400°C e mantidas até a combustão (observado um aumento da temperatura da mufla). O material foi resfriado e calcinado a 600°C por 3h. A quantidade de combustível foi calculada para obter razão combustível/comburente = 1, condição que se chega a uma maior temperatura de combustão [47], e a quantidade dos precursores foi estabelecida de modo a produzir materiais com diferentes razões molares Fe/Ti e investigar a influência desta nas propriedades físico-químicas e texturais, bem como na atividade catalítica. Além dos óxidos mistos, foram também preparados óxidos puros seguindo o mesmo procedimento, excluindo a etapa de adição do precursor do outro metal, para serem usadas como padrões (Fe01 e Ti01).

Etapa 1: Formação do citrato de titânio e de ferro:

Ácido cítrico + isopropóxido de titânio+ nitrato de Ferro →Citrato de ferro e titânio +2-propanol + $\text{HNO}_3(\text{aq})$

Etapa 2: Poliesterificação dos citratos com etilenoglicol:

Citrato de Ferro e de Titânio + Etilenoglicol → Gel polimérico

Quadro 3. Esquema da síntese dos catalisadores pelo método dos precursores poliméricos.

Os materiais FeTi04 e FeTi05 foram preparados pelo método sol-gel, seguindo um procedimento adaptado de Costa e colaboradores [46] e de modo a obter materiais com razão molar Fe/Ti = 1,5. Inicialmente foi preparada uma solução aquosa saturada de ácido cítrico, à qual foi adicionado o isopropóxido de titânio, à temperatura de 70°C. À solução formada foi adicionado o nitrato de ferro(III) havendo ou a adição de um agente polimerizante a 120°C com etilenoglicol. O material obtido foi calcinado a 600°C por 3h. O esquema da síntese está apresentado de forma simplificada no Quadro 3.

Também foram preparados óxidos puros para serem usados como padrões, respectivamente Fe02 e Ti02.

A identificação, materiais e métodos de preparo dos catalisadores preparados estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 Identificação e condições de preparo dos catalisadores

Código	Precursor		Combustível	Polimerização
	Fe	Ti		
FeTi01	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	TiOSO ₄	Glicina	-
FeTi02	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	Glicina + Etanol	-
FeTi03	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	Glicina	-
FeTi04	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	-	Não
FeTi05	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	-	Etilenoglicol
Fe01	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	-	Glicina	-
Fe02	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	-	-	Etilenoglicol
Ti01	-	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	Glicina	-
Ti02	-	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	-	Etilenoglicol

Em todos os casos, foram utilizados reagentes com grau analítico.

4.2. Caracterização dos catalisadores

4.2.1. Análise elementar

A composição química das amostras foi determinada usando um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia Shimadzu EDX 720. A amostra foi colocada num suporte cilíndrico de polietileno coberto com uma

fina camada de polipropileno nas extremidades inferior e superior. Em seguida, a amostra foi analisada pelo método quali-quantitativo.

4.2.2. Análise térmica (TG/DTA)

As análises foram conduzidas em um instrumento Shimadzu TG-60, usando em média 15mg de amostra numa faixa de temperatura de 25 a 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob fluxo de ar sintético de 50 mL min⁻¹.

4.2.3. Difração de raios X (DRX)

A caracterização cristalográfica foi feita por difratometria de raios-X (DRX) em um equipamento Shimadzu XRD 6000, operando com radiação CuK α e monocromador de grafite, na região de 5 a 80° 2 θ , numa velocidade de varredura de 2°.min⁻¹.

4.2.4. Refinamento Rietveld

Para o refinamento foi utilizado o programa computacional GSAS (General Structure Analysis System) [48], acessado por meio da interface EXPGUI [49], de uso livre para academia (referência). As fichas cristalográficas empregadas no refinamento foram provenientes da base de dados ICSD [50].

O refinamento consiste no emprego do método de mínimos quadrados, de tal maneira que um difratograma teórico, calculado pelo programa, se aproxime o máximo possível do difratograma experimental. Os parâmetros instrumentais e estruturais são ajustados por método iterativo.

As variáveis estatísticas utilizadas para avaliar a qualidade do refinamento foram χ^2 e RF². O primeiro avalia a concordância do resultado experimental com o resultado esperado através da convergência (χ^2 deve se aproximar de 1,0) e RF² indica o quanto o modelo cristalográfico discorda dos dados experimentais. A cada novo parâmetro refinado, esses valores são verificados e é traçada a estratégia de refinamento que melhor se adequa aos dados experimentais.

4.2.5. Microscopia eletrônica

A caracterização morfológica das amostras foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias foram coletadas num equipamento da marca Hitachi modelo S-3400N que não necessita de metalização prévia. A amostra foi suportada numa fita de carbono e analisada.

4.2.6. Análise textural

As áreas específicas BET dos catalisadores foram medidas em um equipamento Micromeritics ASAP2020 através das isotermas de adsorção de N_2 a 77 K. Antes da análise, as amostras eram pré-tratadas a 350°C , por 3 h, sob vácuo. A distribuição de tamanho de poros foi determinada usando o método BJH, usando o ramo da dessorção das isotermas coletadas.

4.2.7. Redução termoprogramada (TPR- H_2)

Os experimentos de redução termoprogramada por hidrogênio (TPR- H_2) foram realizados em um equipamento Micromeritics Chemsorb 2720. Uma massa de 100 mg de cada catalisador era pré-tratada a 350°C , por 1 h, sob vazão de $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar sintético para limpeza da superfície. Em seguida, as amostras eram resfriadas à temperatura ambiente. A redução era então conduzida da temperatura ambiente até 1000°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob vazão de $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de uma mistura 10% de hidrogênio em argônio.

4.2.8. Dessorção termoprogramada de NH_3

Os perfis de dessorção termoprogramada de amônia (TPD- NH_3) foram obtidos através do equipamento Micromeritics Chemsorb 2720. Aproximadamente 0,1 g das amostras são pré-tratadas a 300°C por 60 min sob fluxo de hélio a $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra. Em seguida, resfria-se a amostra até a temperatura ambiente. Após o pré-tratamento dá-se início à etapa de quimissorção de amônia, passando pela amostra um fluxo de $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de NH_3 em He (9,9% mol/mol) em temperatura ambiente por 30 min. Após

a quimissorção, é feita uma purga com hélio a temperatura ambiente por 30 min. A fim de eliminar as moléculas de amônia fisissorvidas, o material é submetido a um tratamento a 150°C por 30 min sob fluxo de hélio (25 mL min⁻¹) e é resfriado até temperatura ambiente. Após esta etapa se dá início à análise de dessorção termoprogramada, aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 1000°C numa taxa de 10°C min⁻¹ sob fluxo de hélio (25 mL min⁻¹) e a eliminação da amônia é acompanhada por um detector de condutividade térmica.

4.2.9. Caracterização espectroscópica no UV-vis

A natureza dos sítios de ferro foi investigada por espectrometria de reflectância difusa no UV-vis (DRS-UV-vis), usando um espectrômetro Thermo Scientific Evolution 600 e uma câmara de reação Praying-Mantis que possibilita a aquisição dos espectros sob atmosfera reativa e sob programação de temperatura. Os espectros foram coletados na faixa de comprimento de onda de 200 – 900nm, em atmosfera de ar e na faixa de 25 a 300°C, usando BaSO₄ como referência.

4.2.10. Estudo por Ressonância Paramagnética do Elétron

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica detecta elétrons desemparelhados e caracteriza seus ambientes químicos (estado de oxidação e simetria). A técnica mede o campo magnético no qual uma espécie paramagnética entra em ressonância com uma radiação de microondas monocromática.

O espectro de EPR foi coletado num equipamento Bruker, operando na banda X (9,44 GHz), no modo de primeira derivada. Os parâmetros utilizados foram: amplitude 2,0, atenuação 15, ganho 14. O valor padrão de g (fator de Landé) foi determinado com o padrão de DPPH.

4.3. Avaliação dos catalisadores

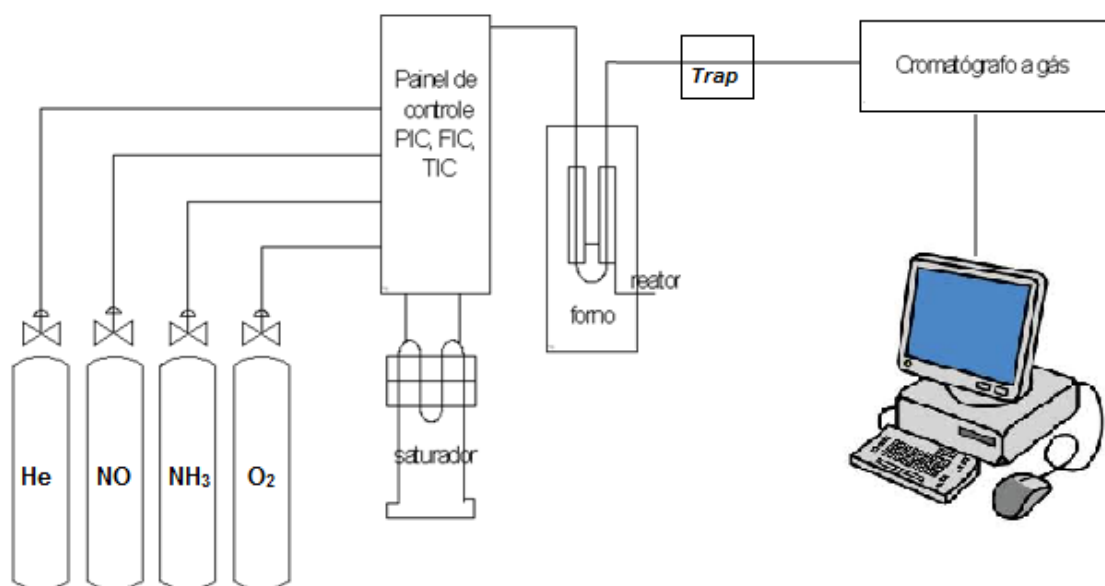
Os testes foram executados em uma unidade de bancada usando uma mistura gasosa padrão contendo 3600 ppm de NO, 3600 ppm de NH₃, 2,7% de O₂, correspondendo a uma razão molar NO:NH₃:O₂ = 1:1:8, com balanço em He. O

excesso de O_2 garante uma condição mais rigorosa de avaliação, pois é um fator que diminui a seletividade a N_2 e que também aumenta a velocidade da reação.

Antes do teste propriamente dito, o catalisador (100 mg) foi tratado a $500^\circ C$, sob fluxo de He. Os testes foram realizados na faixa de $250-500^\circ C$ e com vazão total de $F = 69 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As condições de avaliação padrão foram estabelecidas conforme a tese de Lima Neto [51].

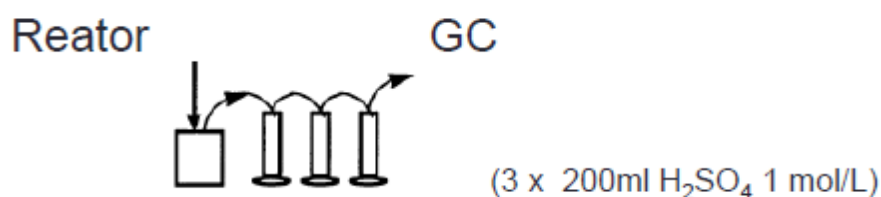
A Figura 3 apresenta um esquema simplificado da unidade utilizada para NH_3 (RCS- NH_3):

Figura 3 Esquema da unidade de bancada usada para a avaliação dos catalisadores na reação de SCR de NO usando NH_3 como agente redutor.



O sistema de remoção da amônia não convertida usado (*trap*) foi construído com base no modelo descrito por Joshi *et al.* [52] e está esquematizado na Figura 4:

Figura 4 Esquema de remoção de amônia (*trap*) na unidade representada na Figura 3.



Os produtos da reação de SCR foram analisados na saída do reator usando um cromatógrafo a gás GC-17A Shimadzu, operando com coluna capilar Carboxen

1010 Plot (30m x 0,53mm), à temperatura de 50°C (vazão do gás de arraste = 3mL min⁻¹), e detector de condutividade térmica (corrente = 80mA), utilizando He como gás de arraste e uma válvula de 6 vias para injeção de gases.

A conversão de NO a N₂ foi calculada através da Equação 1:

$$X (N_2)\% = \frac{\text{quantidade de matéria de } N_2 \text{ na saída do reator}}{\text{quantidade de matéria de } NO+NO_2 \text{ na entrada do reator}} \times 100 \quad (1)$$

Os testes de estabilidade foram realizados nas mesmas condições de operação, variando apenas na temperatura, constante em 350 ou 450°C durante todo o experimento.

4.4. Estudos por DRIFTS *in situ*

A espectrometria de reflectância difusa na região do infravermelho por transformada de Fourier (DRIFTS) foi utilizada para avaliar as reações que ocorrem na superfície do catalisador durante a reação de SCR. Dessa forma, relações estrutura-atividade puderam ser estabelecidas, possibilitando o entendimento da reação e o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes. Os estudos foram desenvolvidos em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 400 MIR-NIR, equipado com um detector DTGS e uma câmara de reação em aço inox Harrida para estudo de materiais e reações sob atmosfera reativa e controle de temperatura, usando termopares tipo K. A célula contém janelas de ZnSe e está conectada a um sistema de controle de gases. Durante as medidas, o espectrômetro e o sistema óptico DRIFTS são purgados com nitrogênio para evitar a entrada de ar no sistema. Os espectros são coletados na faixa de 500 a 4000 cm⁻¹, após pelo menos 60 scans com resolução de 4 cm⁻¹.

Antes da coleta do espectro, a amostra é pré-tratada por 1h a 500°C em atmosfera de nitrogênio. Em seguida, é feito um *background* com a própria amostra sob atmosfera de N₂ para ser abatido dos espectros coletados após adsorção, possibilitando a identificação dos picos referentes a espécies adsorvidas.

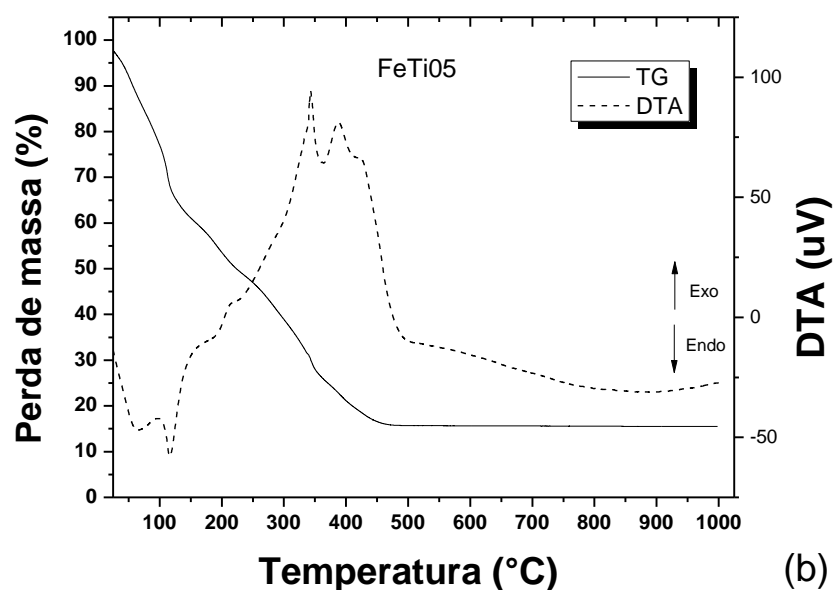
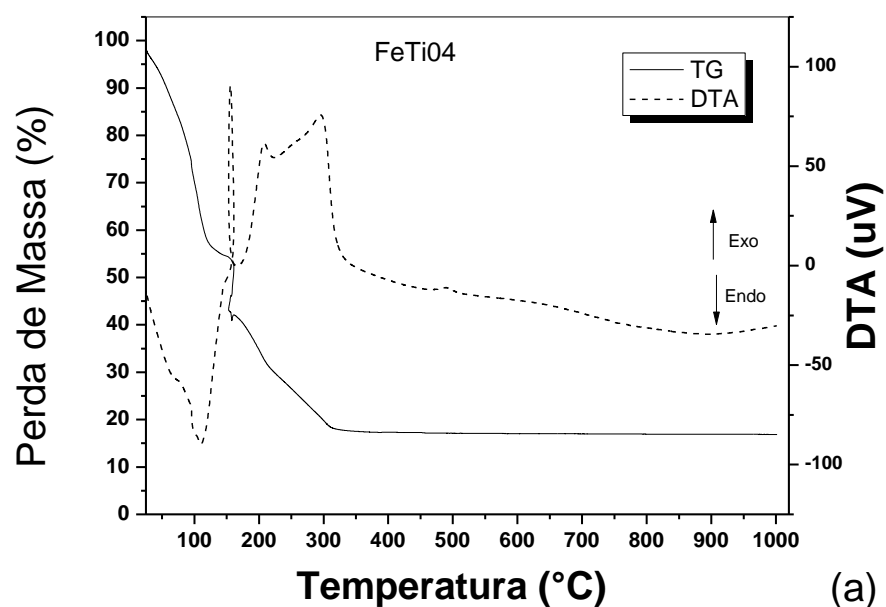
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Preparo dos catalisadores

Os materiais obtidos por combustão alcançam temperaturas elevadas durante a própria síntese e o tratamento térmico adicional a 600 °C foi realizado visando obter materiais mais homogêneos e estáveis na temperatura de reação (250 a 500°C). Os materiais obtidos pelo método sol-gel, inicialmente na forma seca (120 °C), foram também calcinados a 600 °C. Visando analisar as transformações que ocorrem durante a calcinação, os materiais FeTi04 e FeTi05 pós síntese foram analisados por TG/DTA, sob fluxo de ar sintético. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 5.

Em ambos os casos, os perfis térmicos são caracterizados por três regiões, que podem ser atribuídas, de forma simplificada a: i) $T < 150^{\circ}\text{C}$ picos endotérmicos relativos à perda de água fisissorvida e ocluída nos poros da resina; ii) $150 < T < 500^{\circ}\text{C}$, região envolvendo vários eventos, cujos picos exotérmicos são atribuídos à combustão da resina e de resíduos orgânicos [51] e iii) a $T > 500^{\circ}\text{C}$, os eventos endotérmicos sem perda de massa são atribuídos à progressiva transformação do anatásio em rutilo [53, 54]. No entanto, um aspecto peculiar pode ser observado comparando as curvas térmicas (a) e (b) na região entre 150 – 500°C. Os picos exotérmicos se estendem numa faixa muito mais estreita (150 – 350°C) para o material FeTi04, sugerindo que a etapa de polimerização contribui para a obtenção de um material mais homogêneo do que o obtido sem esta etapa.

Figura 5 TG e DTA das amostras não calcinadas FeTi04 (a) e FeTi05 (b)



A Tabela 2 mostra que as sínteses dos materiais levaram a diferentes proporções dos metais, como o planejado, para investigar a influência da concentração desses metais na atividade catalítica e na seletividade na reação.

Para o material sintetizado com sulfato de titanila como precursor de titânio, foi observada a presença de enxofre na composição final, indicando que a calcinação não é suficiente para remover os grupos sulfato e este fato é importante tanto para investigar na influência da adsorção de amônia, quanto para investigar a

desativação do catalisador quando submetido a compostos sulfurados. Trabalhos anteriores [8] mostraram que materiais sulfatados são menos ativos na reação de SCR-NH₃, por isso, na síntese dos outros materiais foi utilizado o isopropóxido de titânio como precursor deste metal.

Tabela 2 Análise elementar dos materiais preparados.

Catalisador	Fe ^a (%)	Ti ^a (%)	Fe/Ti (molar) nominal	Fe/Ti (molar) experimental	S (%)
FeTi01	64,18	32,34	1,5	1,69	2,9
FeTi02	39,35	55,32	0,5	0,61	-
FeTi03	41,07	58,73	0,5	0,60	-
FeTi04	60,59	33,50	1,5	1,54	-
FeTi05	64,55	34,70	1,5	1,59	-

^a porcentagem em massa

Foi observado um pequeno aumento na razão Fe/Ti pós síntese, o que sugere que há uma pequena volatilização do isopropóxido de titânio quando submetido à temperatura da mufla, na combustão, ou nas etapas de aquecimento, no método sol-gel.

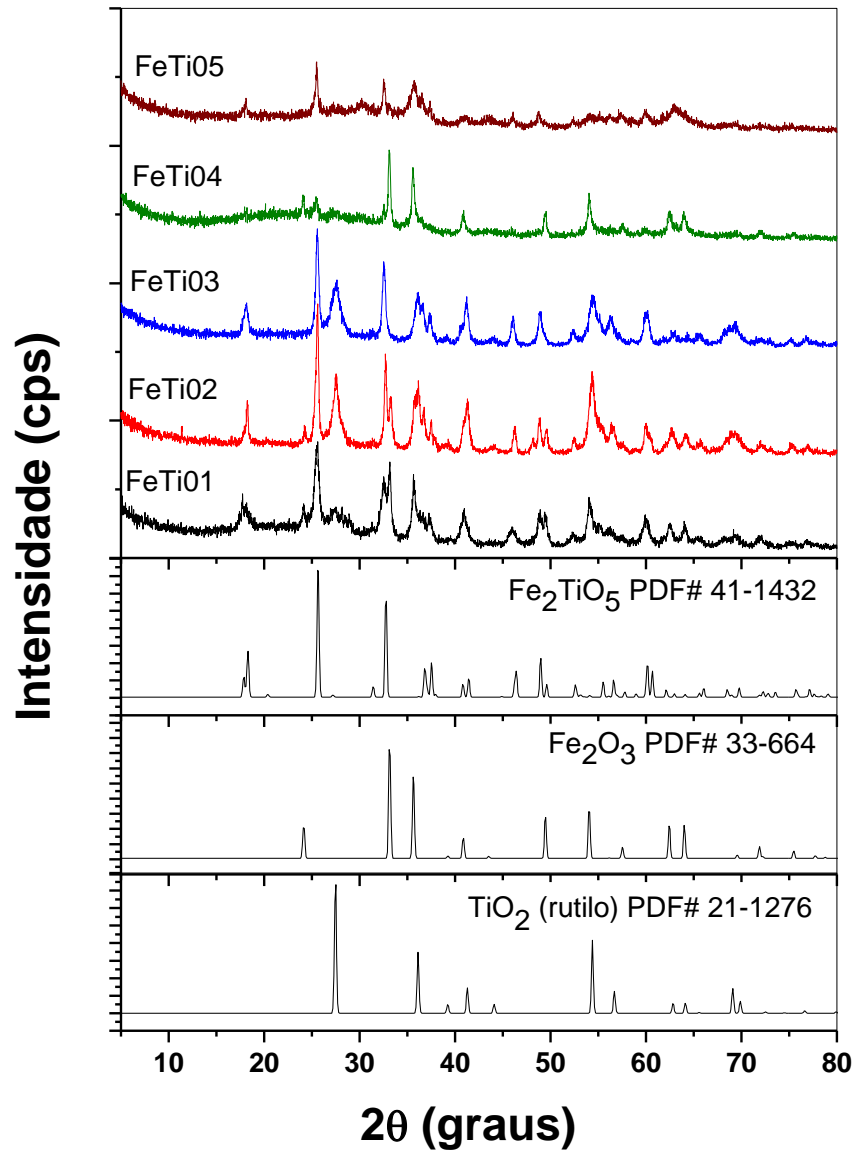
5.2. Caracterização dos catalisadores

5.2.1. Caracterização estrutural e morfológica

Os resultados das análises de DRX para os catalisadores estão apresentados na Figura 6. A análise foi realizada com o intuito de verificar as fases cristalinas formadas nos materiais sintetizados. Para identificar estas fases, foram feitas comparações dos difratogramas dos materiais com os padrões existentes na base de dados ICSD [50] para os diferentes tipos de óxidos puros de cada metal e dos óxidos mistos.

Todos os materiais apresentaram picos referentes à fase pseudo-brookita Fe₂TiO₅ com predominância desta fase nos materiais preparados por combustão (FeTi01, FeTi02 e FeTi03). Também foram observados picos referentes à fase hematita Fe₂O₃, predominante no material FeTi04 e para os materiais com baixa razão Fe/Ti (FeTi02 e FeTi03), foram observados picos referentes à fase rutilo TiO₂.

Figura 6 Difratograma de raios-X dos materiais.



Os resultados de DRX indicam formação de materiais multicomponentes e a comparação direta dos difratogramas das amostras com os difratogramas dos padrões torna-se dificultada pelo aparecimento de picos muito próximos ou superpostos. Assim, a análise qualitativa convencional não apresenta resultados confiáveis e o método Rietveld torna-se uma ferramenta imprescindível nesta análise.

Os difratogramas obtidos pelo refinamento Rietveld são apresentados no ANEXO 1. Os resultados do refinamento são apresentados nas tabelas 3 e 4.

Tabela 3 Composição dos materiais em fração mássica resultante do refinamento Rietveld empregando GSAS™

Fase/Amostra	FeTi01	FeTi02	FeTi03	FeTi04	FeTi05
TiO ₂	23,427	42,767	51,961	22,197	16,268
Fe ₂ TiO ₅	55,575	43,574	44,540	16,367	41,791
Fe ₂ O ₃	20,997	13,680	3,498	61,436	41,941

Todos os materiais sintetizados contêm as três fases e apresentaram variedade na composição, mesmo aqueles sintetizados com mesma razão Fe/Ti, indicando que o método de preparação dos materiais influencia na distribuição de tais fases.

A amostra FeTi01 foi a que apresentou maior quantidade da fase desejada Fe₂TiO₅. Para os materiais sintetizados com menor razão Fe/Ti (FeTi02 e FeTi03), foi observada a maior formação da fase TiO₂ e menor formação da fase Fe₂O₃. A diferença no preparo das duas amostras foi o uso de etanol como combustível adicional e o resultado sugere que a variação na temperatura da combustão desfavorece a formação da fase hematita.

Para as amostras FeTi04 e FeTi05, sintetizadas a partir dos mesmos precursores, foi observado que a adição do etilenoglicol diminui a formação do óxido de ferro puro e favorece a formação do óxido misto, sugerindo que o agente polimerizante favorece a formação de um sistema contendo maior quantidade da fase pseudobrookita.

Como resultado do refinamento Rietveld, também foram analisados os parâmetros de cela de cada fase em cada amostra. Os resultados não mostraram variação nos ângulos α , β e γ de cada cela, mas apresentaram pequenas diferenças nas dimensões das mesmas como apresentado na Tabela 4.

A fase Fe₂TiO₅ apresentou pequenas alterações nas dimensões da cela, mas sem apresentar um conjunto de dados que tenha se destacado, sugerindo que esta fase é a que menos sofre alterações com a variação da razão Fe/Ti ou com variação do método de síntese.

A fase TiO₂ foi a que apresentou maiores distorções. Com exceção da amostra FeTi04, todas as outras amostras apresentaram aumento no tamanho de cela unitária. Tais mudanças sugerem que há uma substituição isomórfica de íons Ti⁴⁺ por íons Fe³⁺ na rede cristalina do rutilo, pois avaliando a razão carga/raio dos

cátions (0,043 para Fe^{3+} e 0,054 para Ti^{4+}), o íon Fe^{3+} contribui com menor força de ligação, atraindo menos os elétrons do oxigênio e, portanto, aumentando o comprimento de ligação quando comparada a situação em que o Ti^{4+} está na rede.

Tabela 4 Parâmetros de cela resultante do refinamento Rietveld empregando GSAS™

TiO₂		FeTi01	FeTi02	FeTi03	FeTi04	FeTi05	Valor real
(Tetragonal)	a	4,639	4,597	4,592	4,478	4,560	4,49
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	b	4,639	4,597	4,592	4,478	4,560	4,49
a=b≠c	c	3,008	2,966	2,963	2,795	2,940	2,96
Fe₂TiO₅		FeTi01	FeTi02	FeTi03	FeTi04	FeTi05	Valor real
(Ortorrômbica)	a	3,7292	3,7340	3,7251	3,747	3,732	3,725
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	b	9,800	9,749	9,776	9,812	9,775	9,79
a≠b≠c	c	9,984	9,944	9,974	9,968	9,963	9,93
Fe₂O₃		FeTi01	FeTi02	FeTi03	FeTi04	FeTi05	Valor real
(Hexagonal)	a	5,03	5,0211	4,963	5,0342	5,05	5,038
$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	b	5,03	5,0211	4,963	5,0342	5,05	5,038
a=b≠c	c	13,757	13,709	13,50	13,753	13,84	13,772

Já na fase Fe_2O_3 , o aumento nas dimensões de cela é justificado pela substituição isomórfica de íons Fe^{3+} por íons Ti^{4+} , já que o íon substituinte contribui para a diminuição do comprimento de ligação. Este fato é mais evidenciado na amostra FeTi03, que, por possuir mais íons Ti^{4+} (razão Fe/Ti=0,6), tem a substituição dos íons mais favorecida.

O refinamento Rietveld também proporcionou o cálculo do diâmetro de cristalito através do difratograma calculado empregando a equação de Scherrer:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta_\beta}$$

em que,

D é o diâmetro de cristalito,

λ é o comprimento de onda da radiação usada (1,5418 Å)

β é a largura a meia altura e

θ_β é o ângulo de difração de Bragg.

O tamanho de cristalito de cada fase é mostrado na Tabela 5 a seguir. Não foi possível calcular o diâmetro de cristalito de todas as fases de todas as amostras, pois alguns difratogramas não apresentaram picos de boa intensidade e sem interferência das outras fases.

Tabela 5 Diâmetro de cristalito calculado pela equação de Scherrer a partir do difratograma calculado no refinamento Rietveld

Fase/Amostra	FeTi01	FeTi02	FeTi03	FeTi04	FeTi05
TiO₂	N.C.	11,8 nm	97,9 nm	N.C.	N.C.
Fe₂TiO₅	20,9 nm	33,9 nm	30,5 nm	34,9 nm	33,9 nm
Fe₂O₃	28,0 nm	31,3 nm	N.C.	72,3 nm	N.C.

N.C. Não calculado

Para a fase TiO₂, só foram calculados os diâmetros desta fase nos materiais FeTi02 e FeTi03 os quais possuem as menores razões Fe/Ti. Nos outros materiais, o fato de os difratogramas não terem apresentado um pico intenso e sem interferência de outras fases pode estar associado tanto ao fato da menor tendência de que esta fase seja formada, devido a menor disponibilidade do metal, quanto ao fato de que para as amostras FeTi04 e FeTi05, o método de síntese promove a formação de partículas menores, invisíveis à técnica.

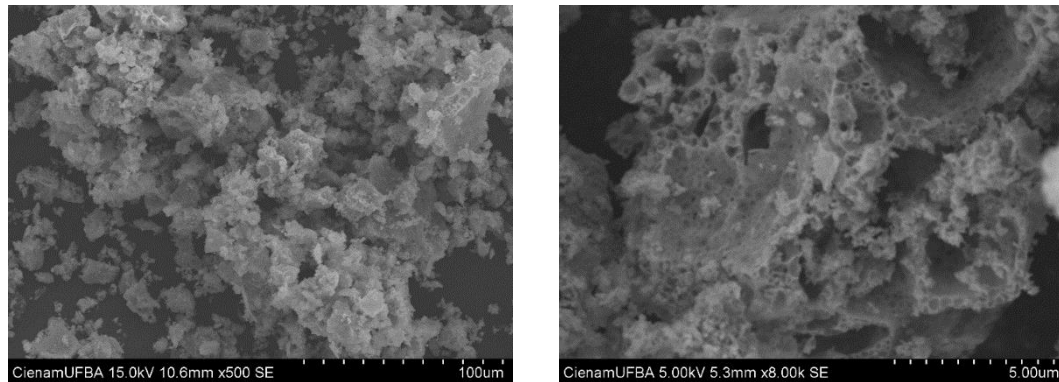
Na análise dos cristalitos referentes à fase pseudobrookita, é observada uma pequena variação no tamanho de cristalito. O valor que mais se afasta dos demais foi o obtido para a amostra FeTi01 (20,9 nm) que mesmo tendo uma maior razão Fe/Ti (1,69), obteve menores cristais.

Assim como para o rutilo, na hematita, a amostra que apresentou maior diâmetro de cristalito foi a amostra com maior quantidade da fase (FeTi04) indicando um aumento no tamanho dos cristais em vez da formação de mais cristais

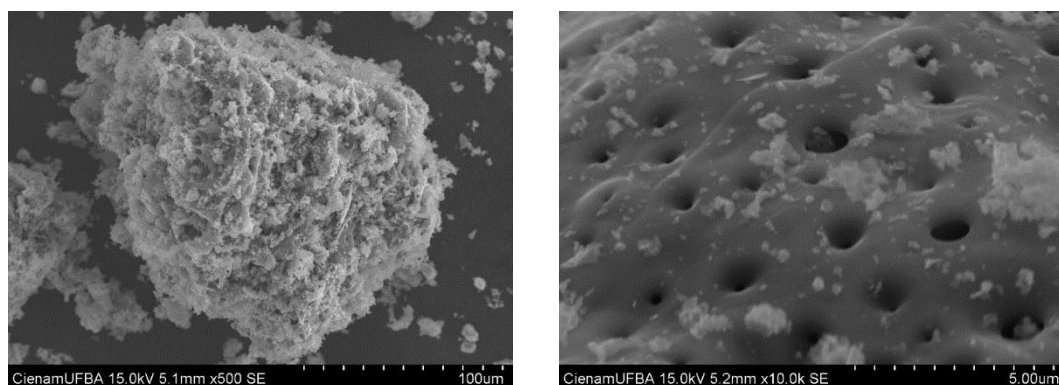
A caracterização morfológica dos catalisadores foi feita por MEV e as micrografias coletadas estão apresentadas nas Figuras 7 e 8. Nos materiais preparados pelo método da combustão (Figura 7), é possível observar a formação de aglomerados de partículas, e nas imagens de maior magnificação é possível observar ainda a presença de macroporos, formados devido à rápida liberação dos gases pelos produtos da reação. Esta observação foi também confirmada na análise das isotermas de fisissorção de nitrogênio desses materiais. Sobre a superfície das

placas são observadas pequenas partículas dispersas. Nas micrografias coletadas para o catalisador FeTiO₃ observa-se ainda que o aglomerado de partículas forma grandes placas.

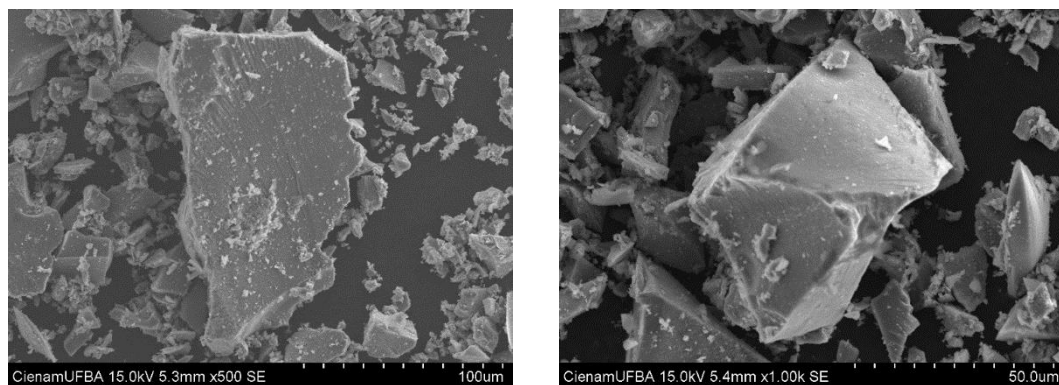
Figura 7 Micrografias eletrônicas dos catalisadores preparados por combustão em diferentes magnificações.



FeTiO₁



FeTiO₂

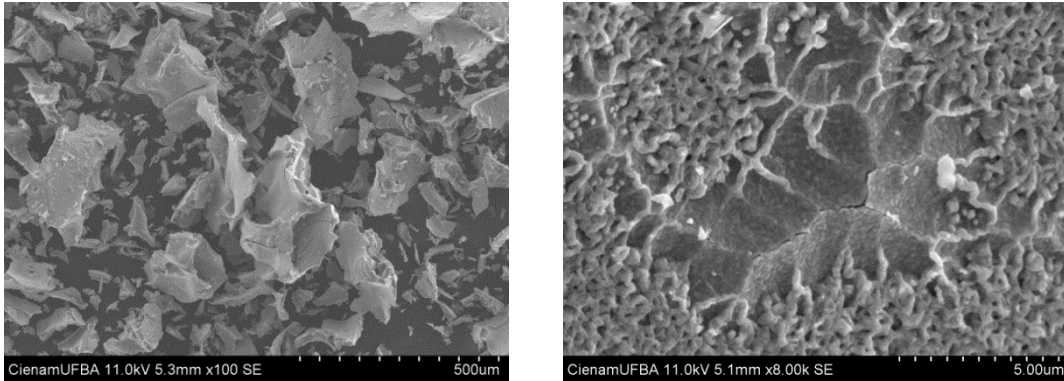


FeTiO₃

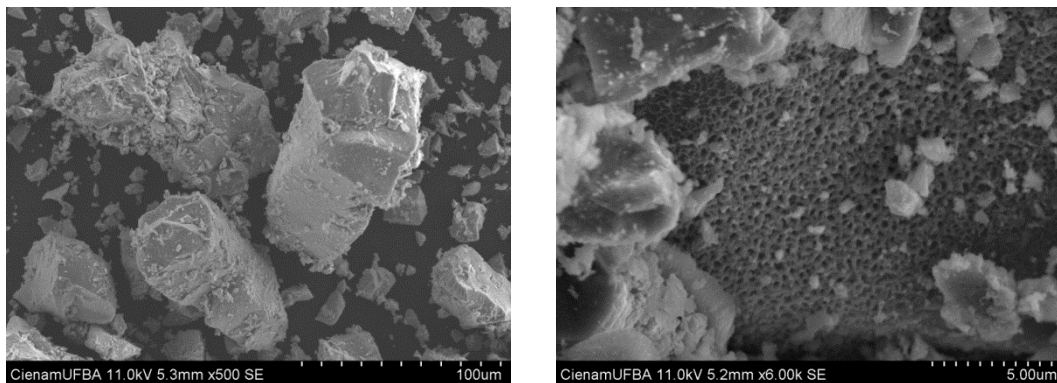
Nas imagens dos materiais preparados pelo método sol-gel (Figura 8) é observado, por outro lado, a formação de aglomerados de partículas menores, o que

lhe confere maior área superficial. Em magnificações maiores, não são observados poros largos na superfície.

Figura 8 Micrografias eletrônicas dos catalisadores preparados pelo método Pecchini em diferentes magnificações.



FeTi04



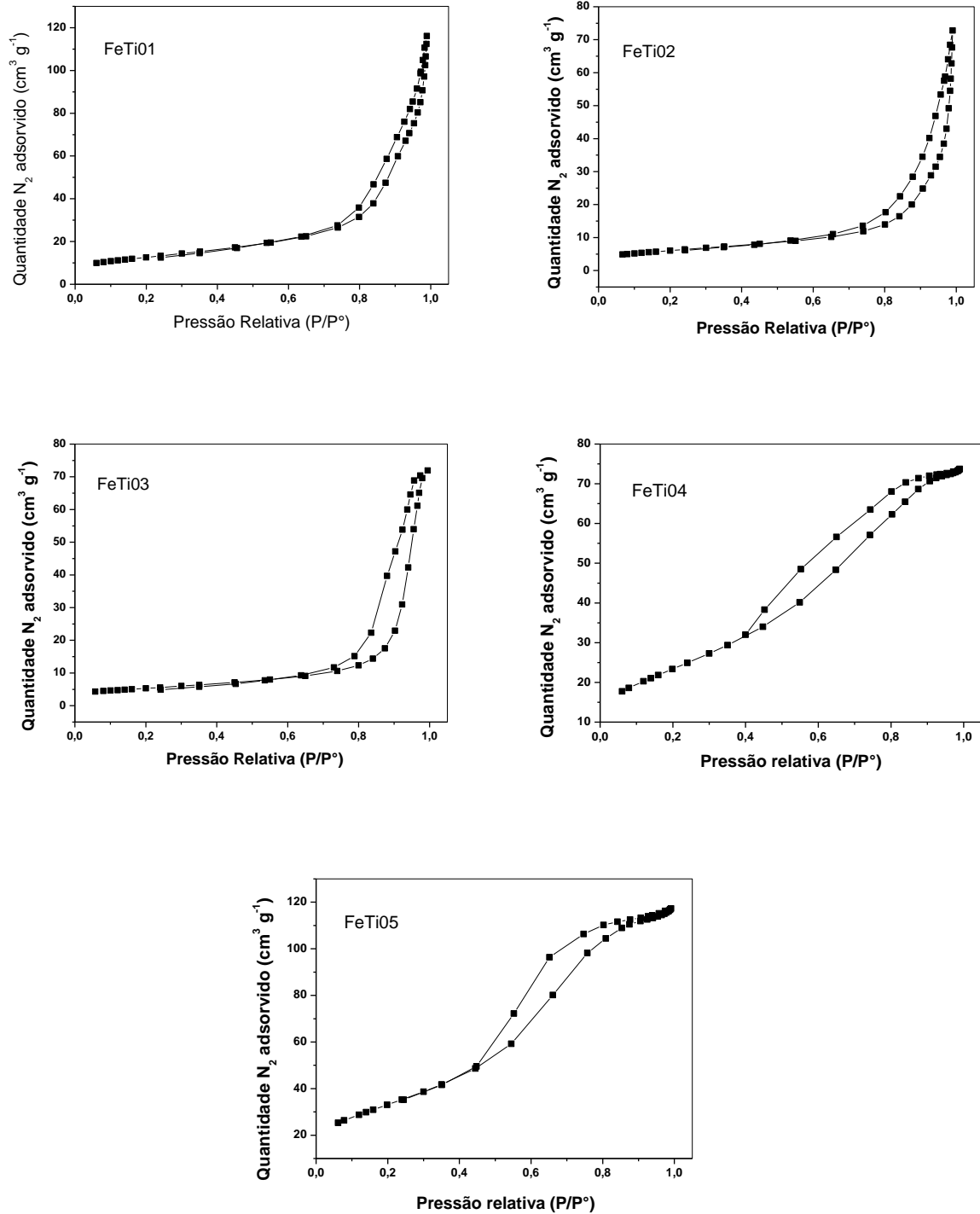
FeTi05

5.2.2. Caracterização textural

A Figura 9 apresenta as isotermas de adsorção de nitrogênio sobre os óxidos obtidos. Os materiais preparados por combustão apresentam isotermas do tipo IIb, caracterizadas pela convexidade na direção do eixo da pressão relativa e um ponto de inflexão na região de baixas pressões relativas, devido ao início da formação de uma monocamada. Este tipo de isoterma é característico de materiais não porosos ou macroporosos. Nas isotermas destes materiais, o ponto de inflexão não é bem definido, indicando a formação de multicamadas através do fenômeno de condensação capilar. O aparecimento de um *loop* de histerese indica a presença de

mesoporos e sua forma associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda [55].

Figura 9 Isotermas de adsorção de N_2 dos diferentes materiais preparados.



A amostra FeTi03 apresenta uma pequena diferença em regiões de pressão relativa mais alta, indicando a formação da monocamada mais claramente que os

outros materiais. Esta amostra também apresenta um maior *loop* de histerese quando comparado aos outros, indicando a existência de mais mesoporos ou que estes tem um volume maior.

Os materiais preparados pelo método sol-gel apresentam isoterma do tipo IV, caracterizada pelo ponto de inflexão em baixas pressões relativas e um platô em maiores valores de pressão relativa. As isotermas apresentam um ponto de inflexão mal definido e o aparecimento de um *loop* de histerese é comum neste tipo de isoterma, evidenciando assim que os materiais são mesoporosos.

A Tabela 6 reúne as características texturais dos catalisadores obtidas pela análise das isotermas.

Tabela 6 Propriedades texturais dos catalisadores.

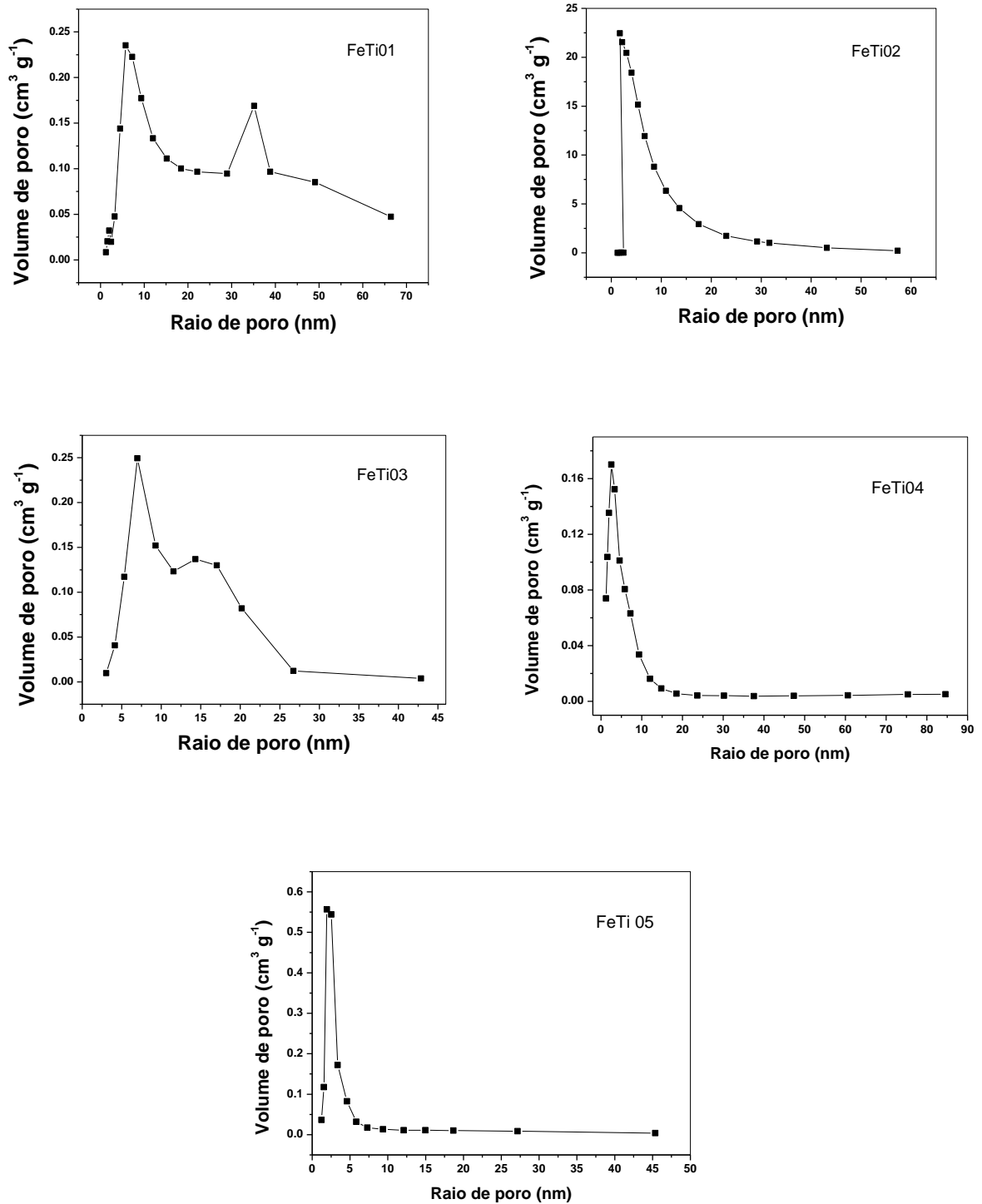
Material	Área_{BET} (m² g⁻¹)	Volume de poro (cm³ g⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)
FeTi01	45	0,1763	14,1
FeTi02	22	0,1102	12,9
FeTi03	19	0,1107	13,0
FeTi04	85	0,1079	5,5
FeTi05	120	0,1894	5,6

Os materiais preparados pelo método da combustão apresentaram menores valores de área superficial (45,22 a 19 m²g⁻¹), o que pode estar associado às altas temperaturas alcançadas durante a síntese, levando ao crescimento rápido dos cristais. Por outro lado, os materiais obtidos por sol-gel apresentaram áreas superficiais maiores do que as dos materiais preparados por combustão (85 e 120 m²g⁻¹ respectivamente). Essa observação pode ser entendida considerando que, na síntese por sol-gel há uma maior velocidade de nucleação em detrimento do crescimento das partículas, em comparação com o método da combustão, contribuindo para a formação de partículas menores e, conseqüentemente, maiores áreas superficiais. Este fato também está relacionado à distribuição de tamanho de poros, conforme determinado pelo método BJH, apresentado na Figura 10.

As propriedades texturais dos materiais variaram bastante com o método de síntese. Dois conjuntos de tamanho de poro são observados, sendo os maiores diâmetros para os materiais preparados por combustão que para os materiais preparados por sol-gel. A formação de poros mais largos para os primeiros está de acordo com o método de síntese, uma vez que a formação das bolhas de gás no

interior da massa precursora e sua expulsão da mesma favorecem a formação de macroporos. Fato que também é observado nas micrografias desses materiais (Figura 7).

Figura 10 Distribuição de tamanho de poro obtido pelo método BJH.



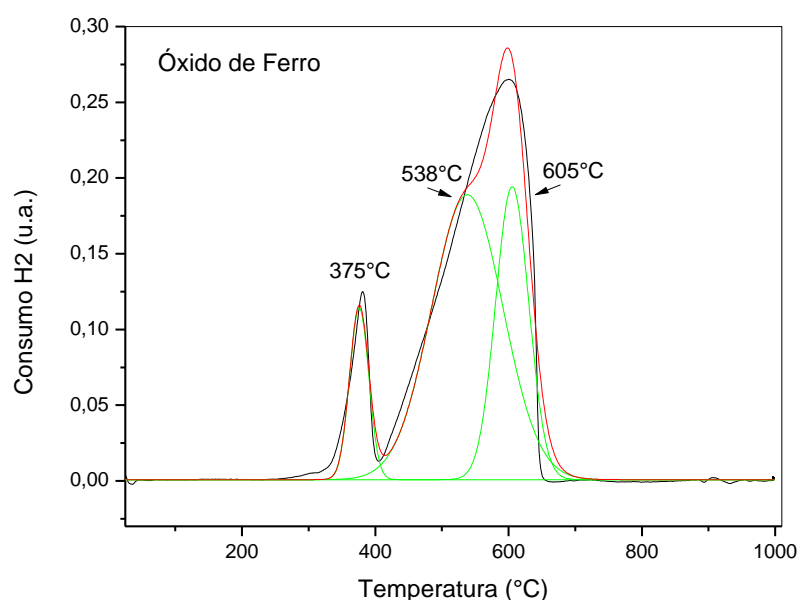
Quanto ao volume de poro, não há uma relação direta com o método de síntese, mas a relação deste com a área superficial sugere que para o FeTi01, grande parte da área superficial está associada a área interna, enquanto que para o FeTi05, a maior parcela da área superficial é da superfície externa, dos agregados de partículas e não de poros bem definidos.

Os materiais FeTi02, FeTi04 e FeTi05, apresentam uma distribuição de poro (Figura 10) praticamente monomodal, enquanto os outros apresentam distribuição bimodal, mas com diâmetros de poros bem variáveis. Mais uma vez, não é possível associar diretamente o método de síntese com as propriedades texturais, mas que foram obtidos materiais com conjuntos de propriedades bem distintos.

5.2.3. Caracterização físico-química

As propriedades redox dos materiais foram analisadas por TPR-H₂ e as propriedades ácidas foram analisadas por TPD-NH₃. As Figuras 11 e 12 mostram os perfis de redução termoprogramada dos materiais sintetizados.

Figura 11 Perfil de redução termoprogramada com H₂ do óxido de ferro Fe01.

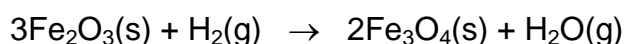


A redução do Ti⁴⁺ por hidrogênio é termodinamicamente desfavorável nas condições da análise, confirmada pela análise da amostra sintetizada contendo

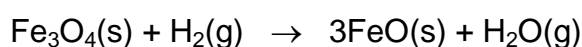
apenas titânio que não apresentou pico referente a redução, o que indica que as reduções observadas são referentes à redução das espécies contendo ferro.

Segundo a literatura [56], o perfil de redução da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), fase cuja presença foi indicada no difratograma de raios-X da amostra Fe01, ocorre em duas ou três etapas a depender de qual composição inicial:

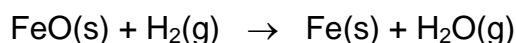
I) Transição da fase hematita para magnetita (redução parcial dos íons Fe^{3+})



II) Transição da fase magnetita para wustita (redução total dos íons Fe^{3+})



III) Transição da fase wustita para ferro metálico

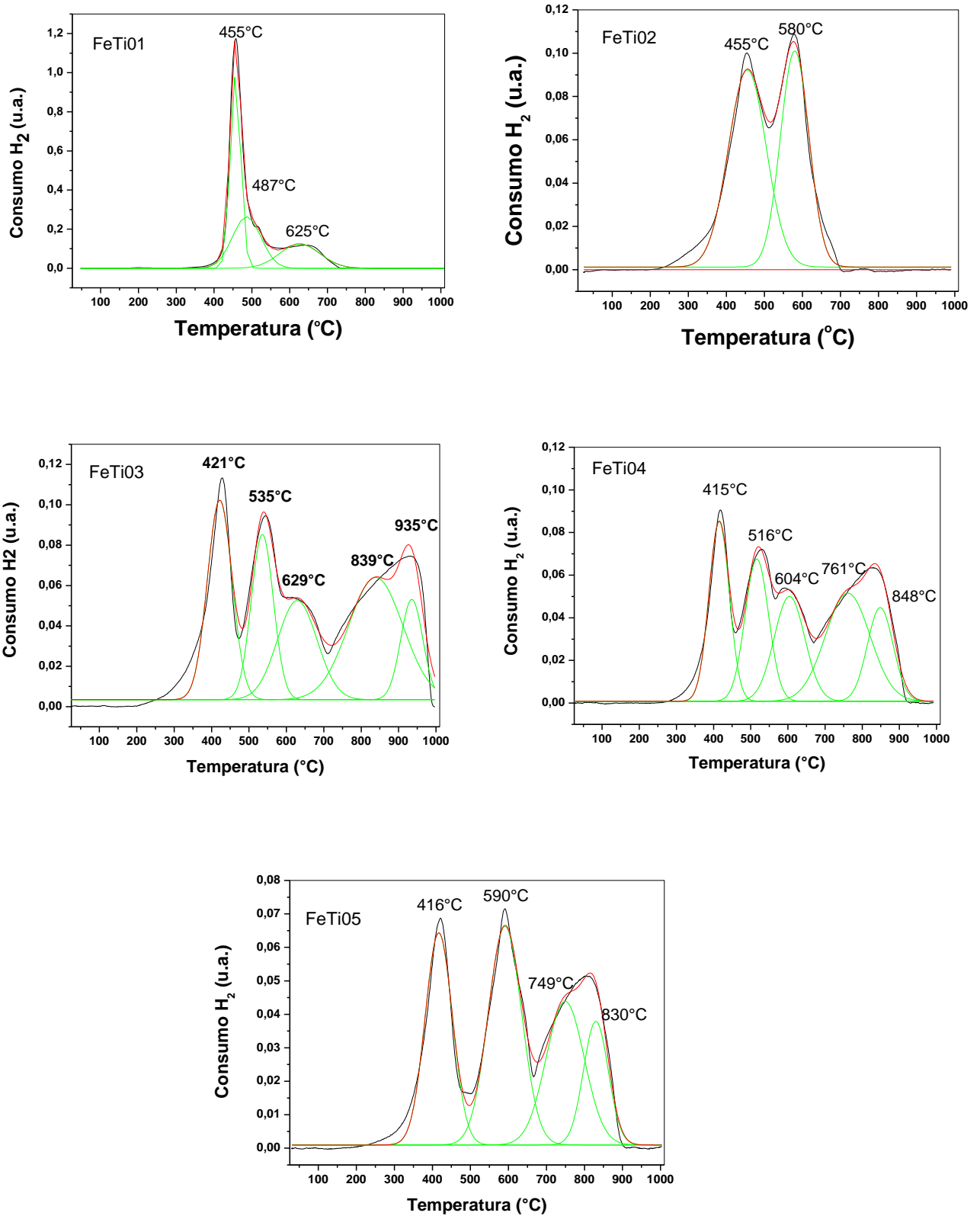


Estas transições são compatíveis com a redução da amostra contendo apenas ferro, Fe01, mostrada na Figura 11 acima. A posição dos máximos de temperatura pode variar a depender do tamanho de partícula e outros parâmetros como a taxa de aquecimento. Além disso, a adição de um íon substituinte modifica o perfil de redução se comparado com o perfil do óxido de ferro puro [54,57].

A Figura 12 mostra o perfil de redução das amostras preparadas com ferro e titânio. As diferenças de perfil de redução indicam a presença de ferro em diferentes ambientes químicos. A amostra FeTi01 mostra um consumo de H_2 muito maior que as outras amostras. No entanto, quando comparada à amostra FeTi02, as reduções acontecem na mesma faixa de temperatura, sugerindo que a redução das amostras acontece na mesma sequência de etapas.

As amostras FeTi03, FeTi04 e FeTi05 apresentaram perfis de reduções bastante parecidos tanto no que diz respeito a quantidade de hidrogênio consumida e às faixas de temperatura em que ocorrem as reduções. Quando comparadas as duas primeiras amostras discutidas acima, essas três possuem mais reduções. Alguns autores [54] sugerem que estas reduções se referem a espécies em diferentes ambientes, superfície ou *bulk*, sendo as reduções em temperaturas mais baixas referentes às reduções das espécies superficiais e em temperatura mais alta, às espécies *bulk*.

Figura 12 Perfis de Redução termoprogramada com H_2 deconvoluídos para $R^2 > 0,996$.

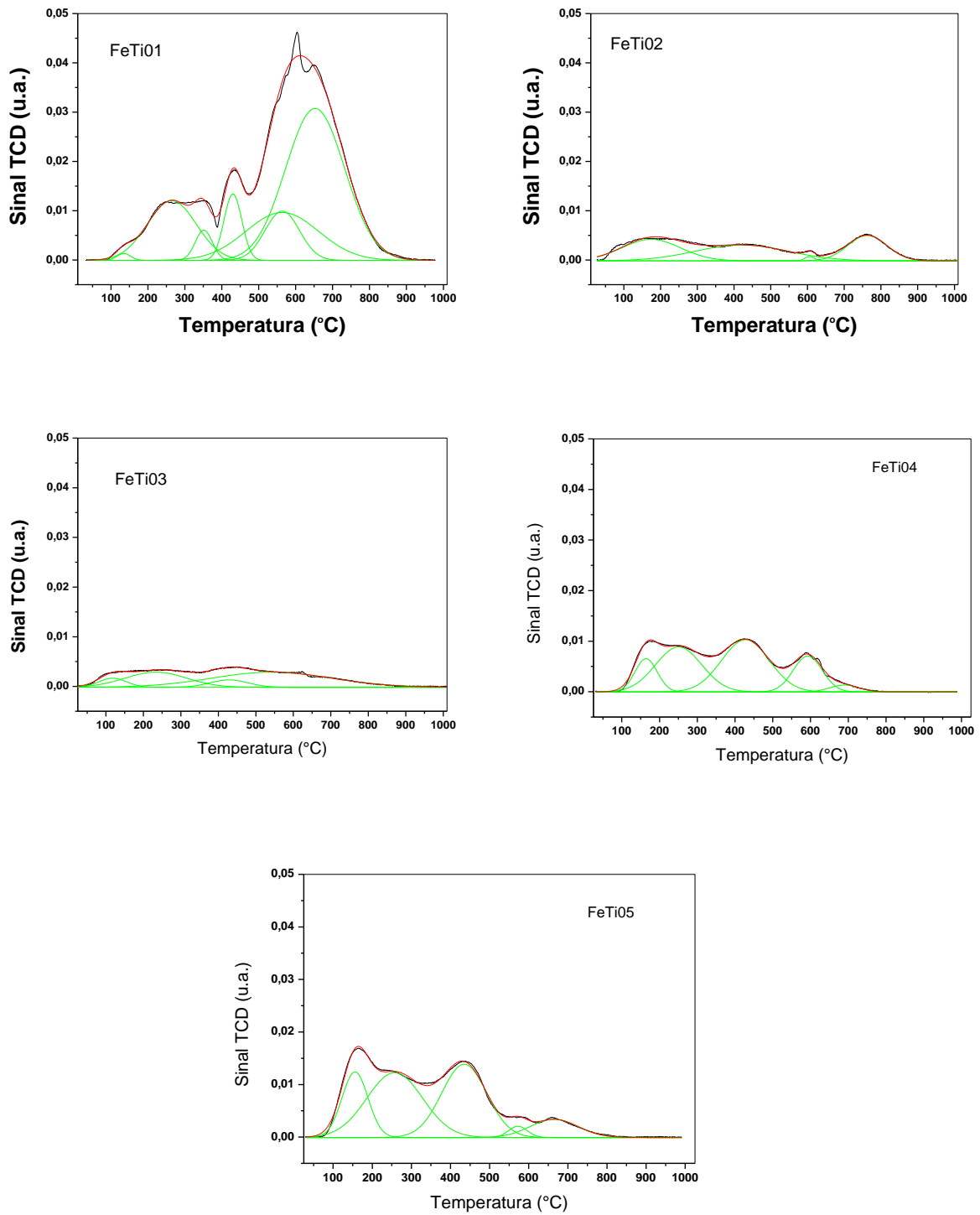


As amostras FeTi02 e FeTi03 foram preparadas pelos mesmos métodos e com mesma razão Fe/Ti=0,6 porém apresentaram perfis de redução bastante diferentes. Esse fato está mais associado à textura do material, que pode afetar as etapas de redução, e foi evidenciado nas diferenças das isotermas de adsorção de nitrogênio Figura 9.

Os perfis de dessorção termoprogramada pós tratamento com NH₃ estão reunidos na Figura 13. Em todos os casos, observa-se a ocorrência de sítios com força ácida diferentes. O FeTi01, material preparado a partir de sulfato de titanila apresentou maior quantidade de amônia dessorvida, indicando a presença de maior quantidade de sítios ácidos, com maior contribuição de sítios ácidos fortes (de Lewis), quando comparado aos outros materiais. Este fato está coerente com o trabalho de Liu *et al* [8], que observou que após o catalisador óxido de Fe e Ti passar por uma etapa de sulfatação, os sítios ácidos ficam mais fortes, deslocando os picos de dessorção de NH₃ para temperaturas mais altas.

Os materiais com menor razão Fe/Ti (FeTi02 e FeTi03) foram os que apresentaram menor quantidade de sítios ácidos o que sugere que os sítios ácidos de Lewis da estrutura são provenientes dos cátions de ferro na superfície dos óxidos, mas ainda assim, esses sítios são bem distribuídos. Para FeTi04 e FeTi05, são observados maiores quantidades de sítios ácidos que as amostras com menor razão Fe/Ti, principalmente em temperaturas mais baixas (sítios ácidos mais fracos), mas não superam a acidez de FeTi01.

Vale ressaltar que, uma vez que os produtos da dessorção não foram acompanhados, não se pode afirmar que todas espécies dessorvidas são moléculas de NH₃. Na literatura, são encontrados experimentos de TPD-NH₃ sobre óxidos de Fe e Ti que tem como resultado, não só a dessorção de amônia, mas também de óxidos de nitrogênio, confirmando que pode haver reação da amônia com oxigênio superficial.

Figura 13 Perfis de Dessorção termoprogramada de NH_3 deconvoluídos para $R^2 > 0,99$.

5.2.4. Caracterização espectroscópica

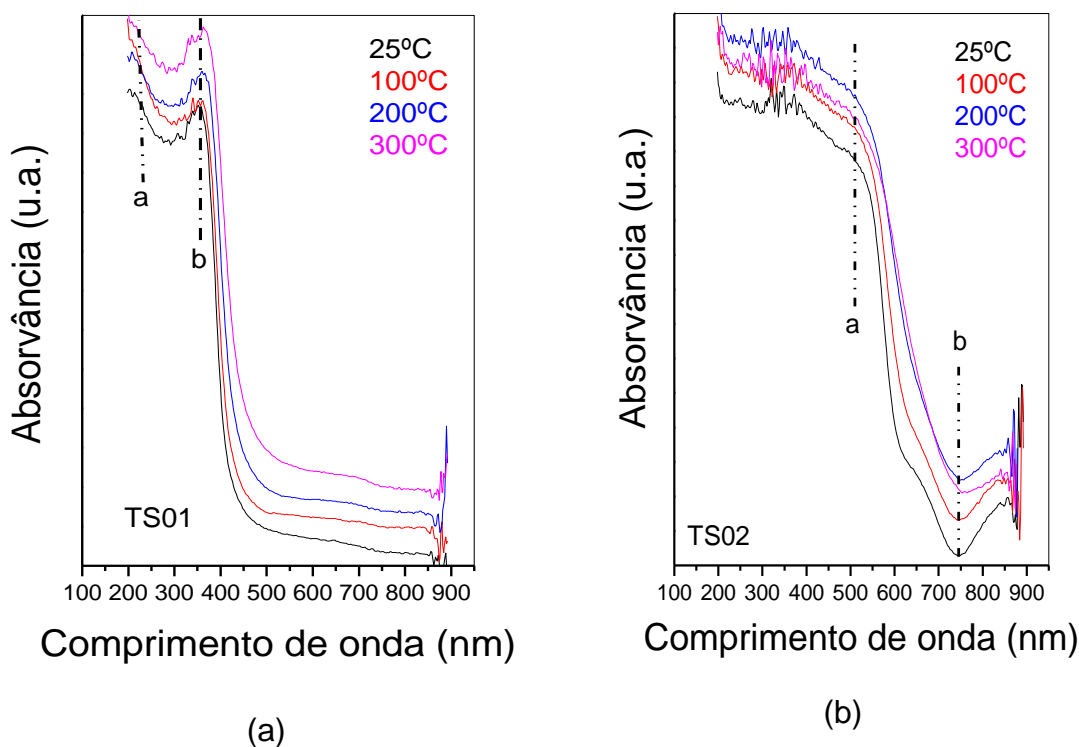
A identificação das espécies ou sítios de ferro no catalisador é importante para o entendimento dos padrões de atividade dos catalisadores de SCR e a eles têm sido relacionados principalmente a sítios isolados mononucleares ou clusters oligoméricos de baixa nuclearidade, embora as grandes partículas de óxido sejam consideradas inativas [58-62]. A espectroscopia eletrônica na região do UV-vis é uma técnica útil para distinguir as espécies de Fe^{3+} isolado em diferentes estruturas ou clusters Fe_xO_y com diferentes nuclearidades, possibilitando uma aproximação da relação entre a natureza dos sítios “oxo-ferro” produzidas pelos diversos métodos de preparo e a atividades dos catalisadores. Isto pode ser estabelecido porque a espectroscopia UV-vis é especialmente sensível às transições de transferência de carga (CT) do Fe^{3+} , cujo comprimento de onda depende do número de coordenação e do estado de agregação das espécies de ferro [18,63,64].

As transições eletrônicas de CT, com absorção na faixa de 200 ~ 400nm, são mais convenientemente analisadas com base na teoria dos orbitais moleculares, enquanto as transições d-d, com absorção na faixa de 400 ~ 600nm, são mais adequadamente explicadas pela teoria do campo cristalino [18,63]. A deconvolução dos espectros em sub-bandas facilita a atribuição das diferentes espécies de ferro nas amostras.

Geralmente, são esperadas duas transições CT do ligante para o metal para o íon Fe^{3+} - $t_{1g} \rightarrow t_{2g}$ e $t_{1g} \rightarrow e_g$. De acordo com a literatura, Fe^{3+} isolados geram bandas abaixo de 300nm, cuja posição depende do número de ligantes, podendo apresentar-se em geometria tetraédrica ou octaédrica [62,64,65]. Adicionalmente, bandas CT na região entre 300 e 400nm são atribuídas a Fe^{3+} octaédrico em clusters Fe_xO_y muito pequenos, enquanto bandas acima de 450nm são atribuídas a partículas maiores de Fe_2O_3 , que também aparecem no espectro de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [63;64]. A banda acima de 300 nm em geral é muito larga e pode ser interpretada como a superposição das bandas atribuídas a uma variedade de pequenos clusters oligoméricos Fe_xO_y e espécies maiores Fe_2O_3 . Esta banda larga reflete certa distribuição de clusters com pequenas diferenças de geometria e não necessariamente um número de clusters diferentes [63]. Finalmente, uma banda negativa, em torno de 745 nm, é atribuída a grandes clusters de Fe_2O_3 [18].

A Figura 14 mostra os espectros de reflectância difusa na região do UV-vis, obtidos na faixa de 25- 300 °C, dos óxidos puros TiO₂ (Ti01) e Fe₂O₃ (Fe01), usados como referência neste estudo.

Figura 14 Espectros DRS-UV-vis: (a) TiO₂, (b) Fe₂O₃.



Tal como esperado, o espectro de TiO₂ puro (Figura 16.a) mostra uma banda de absorção característica dividida em dois máximos em torno de 225 e 335nm, atribuída à transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ e uma borda de absorção bem definida em torno 400nm. As bandas largas refletem os diferentes ambientes químicos em que os átomos de Ti se encontram e são enfatizados com o aumento da temperatura. De forma simplificada, podem ser atribuídas diferentes espécies de Ti^{4+} nos espectros coletados: íons isolados, na região abaixo de 240 nm atribuída ao $Ti^{4+}(Oh)$ [43;66]; clusters de diferentes tamanhos de TiO₂, na faixa entre 240 – 340 nm e acima deste comprimento de onda, espécies hidratadas de $Ti(OH)$ [67].

O espectro da Figura 14.b apresenta as características dos óxidos de ferro, anteriormente discutidas. Assim, nas diferentes temperaturas, os espectros são dominados por uma larga região de bandas superpostas entre 300 e 500nm, atribuídas a uma variedade de pequenos clusters oligoméricos Fe_xO_y e espécies de

óxido de ferro, além de uma banda negativa, em torno de 745 nm, atribuída a clusters maiores de Fe_2O_3 [62,63,64].

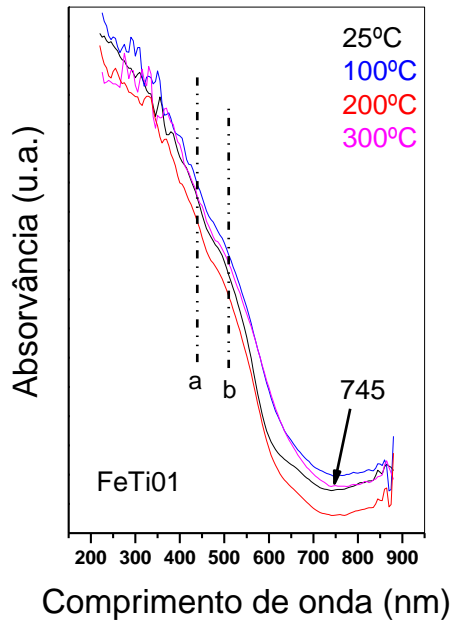
Os espectros DRS-UV-vis dos catalisadores FeTi preparados por combustão foram coletados a diferentes temperaturas e estão apresentados na Figura 17.

Com base nas Figuras 14 e 15, o deslocamento das bandas em relação aos espectros do Fe_2O_3 e do TiO_2 sugere que TiO_2 interage dispersando os íons Fe^{3+} e assim limitando a formação de grandes agregados de Fe_2O_3 . Este comportamento é consistente com a formação de espécies do tipo Fe_2TiO_5 , evidenciada por DRX e por TPR- H_2 por alguns autores [43,68] para catalisadores com alto teor de ferro. Por outro lado, a especiação das espécies de ferro cujas bandas aparecem em comprimentos de onda menores que 350 nm é dificultada pela superposição com as bandas do óxido de titânio.

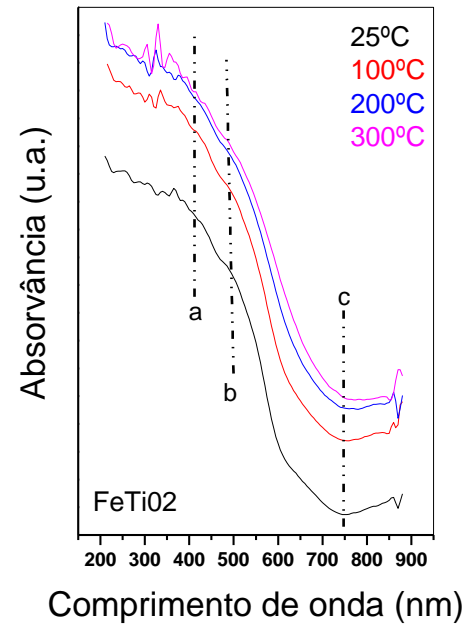
As amostras de catalisador Fe-Ti, contendo diferentes razões molares Fe/Ti apresentam as características esperadas a partir da discussão anterior. Assim, o catalisador que contém a menor razão Fe/Ti (FeTi03) apresentou um pico abaixo de 300 nm, sugerindo a presença de sítios de Fe^{3+} isolados, além dos clusters de óxido de ferro de diferentes tamanhos presentes no espectros das outras amostras, que por sua vez apresentaram também um pico negativo em torno de 745 nm, atribuído a clusters maiores de Fe_2O_3 . Outro aspecto a ser considerado é que a amostra FeTi01 (Fe/Ti=1,69) foi preparada usando um precursor diferente do que foi utilizado no preparo das outras amostras. Dessa forma, resíduos de sulfato do precursor podem ter afetado o ambiente químico, levando aos espectros diferenciados observados na Figura 15.a. Efetivamente, conforme mostrado na Tabela 3, o teor de S na amostra FeTi01 foi de 2,9%.

A influência do método de preparo dos catalisadores foi analisada nos espectros DRS-UV-vis coletados a 25°C e estão apresentados na Figura 16.

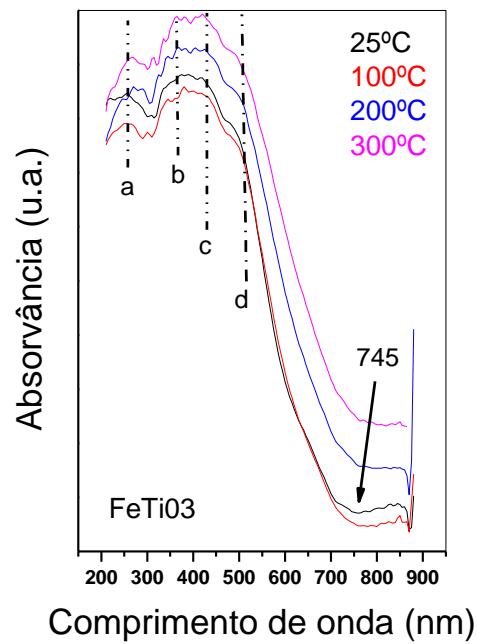
Figura 15 Espectros DRS-UV-vis das amostras de catalisador Fe-Ti preparados por combustão: (a) FeTi01 (Fe/Ti=1,69), (b) FeTi02 (Fe/Ti=,061) (c) FeTi03 (Fe/Ti=0,60).



(a)

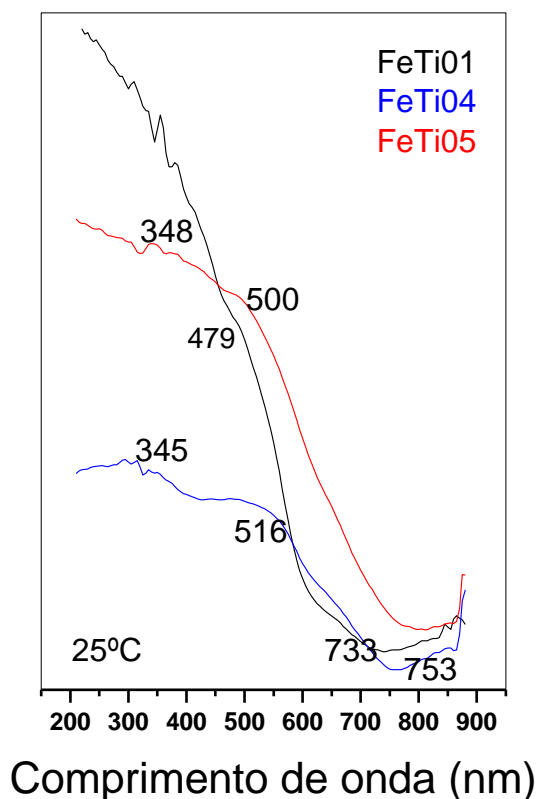


(b)



(c)

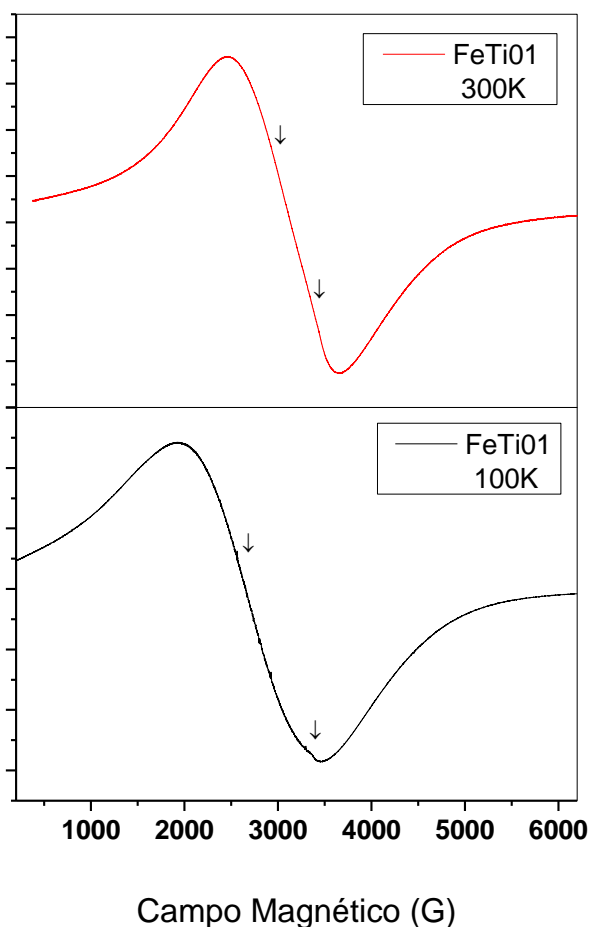
Figura 16 Espectros DRS-UV-vis das amostras de catalisador Fe-Ti preparados por combustão (FeTi01), por sol-gel (FeTi04) e por Pechini (FeTi05).



As amostras analisadas na Figura 18 apresentam razão molar Fe/Ti ~1,6 e as diferenças marcantes nos espectros podem ser interpretadas como uma consequência dos diferentes métodos de preparo dos catalisadores. O catalisador FeTi05, preparado por Pechini, não apresentou o pico atribuído aos grandes aglomerados de Fe_2O_3 , comum aos materiais preparados pelos outros métodos. Efetivamente, diferenças atribuídas aos diferentes métodos de preparo dos materiais foram evidenciados por DRX, análise textural, TPR e TPD.

Os espectros de EPR da amostra FeTi01 são mostrados na figura 17. A partir deste resultado, foi calculado o fator de Landé dos elétrons presentes em cada sistema.

Figura 17 Espectros de ressonância da amostra FeTi01 a 300K e a 100K



A forma da curva é referente a elétrons em ambiente isotrópico, sem distorção pela interação com núcleos de espécies vizinhas. O espectro de EPR da amostra FeTi01 a 300K mostra que aparentemente só existe um sinal uma vez que a forma da primeira derivada da absorção tem aparência simétrica. Para verificar este fato com maior clareza, foi feita a segunda derivada da absorção e esta mostra que há dois valores diferentes, em 2962,6 G e em 3367,4G. Os valores de g encontrados para o sistema foram 2,3 e 2,0, ou seja, existem dois ambientes químicos para o íon Fe^{3+} , o primeiro representa o Fe^{3+} em ambiente octaédrico da hematita nanoparticulada Fe_2O_3 [69,70], fato coerente com o cálculo de diâmetro de cristalito obtido pelo refinamento Rietveld (Tabela 5). O outro valor se refere ao Fe^{3+} acoplado em pares ($\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$).

Quando o sistema é resfriado à temperatura do nitrogênio líquido (100K), o sinal que estava sobreposto aparece com um pouco mais de clareza. Os valores de

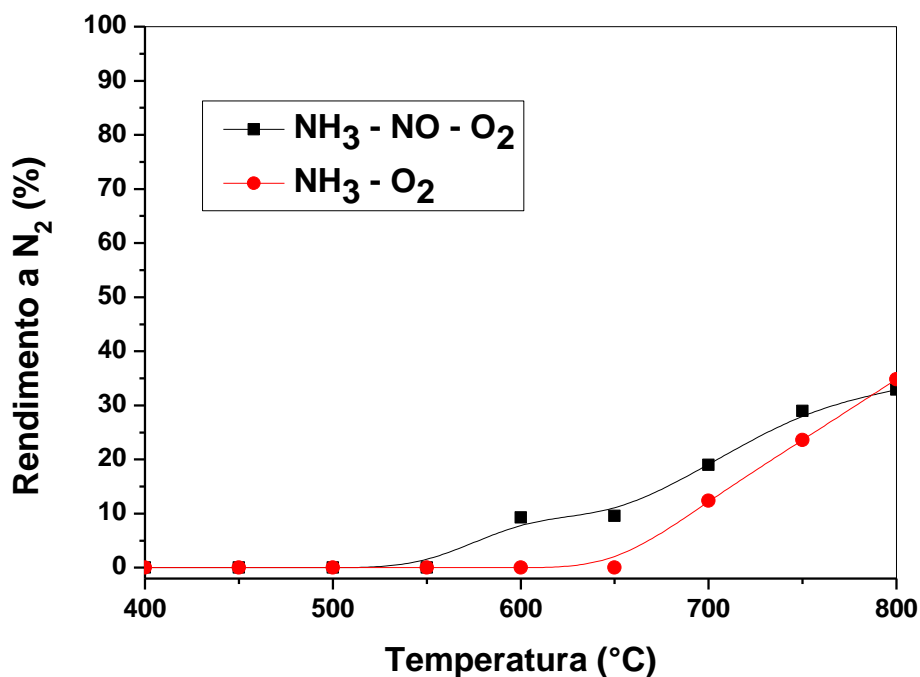
g para este sistema se referem ao Fe^{3+} octaédrico na hematita e o outro sinal ($g=2,54$) representa à presença de Fe^{3+} na estrutura do rutilo (TiO_2) [69], fato que confirma a substituição isomórfica sugerida através da mudança dos parâmetros de rede da fase TiO_2 após refinamento da amostra FeTi01.

5.3. Avaliação Catalítica

5.3.1. Avaliação preliminar e seleção dos catalisadores

A reação de redução de óxido nítrico a nitrogênio foi primeiramente investigada na ausência de catalisador, SNCR- NH_3 , bem como a reação de oxidação da amônia, já que é uma reação possível de ocorrer paralelamente afetando a quantidade de N_2 produzido. Os resultados são apresentados na Figura 18.

Figura 18 Avaliação da contribuição térmica das reações de redução de NO com amônia e oxidação de amônia.

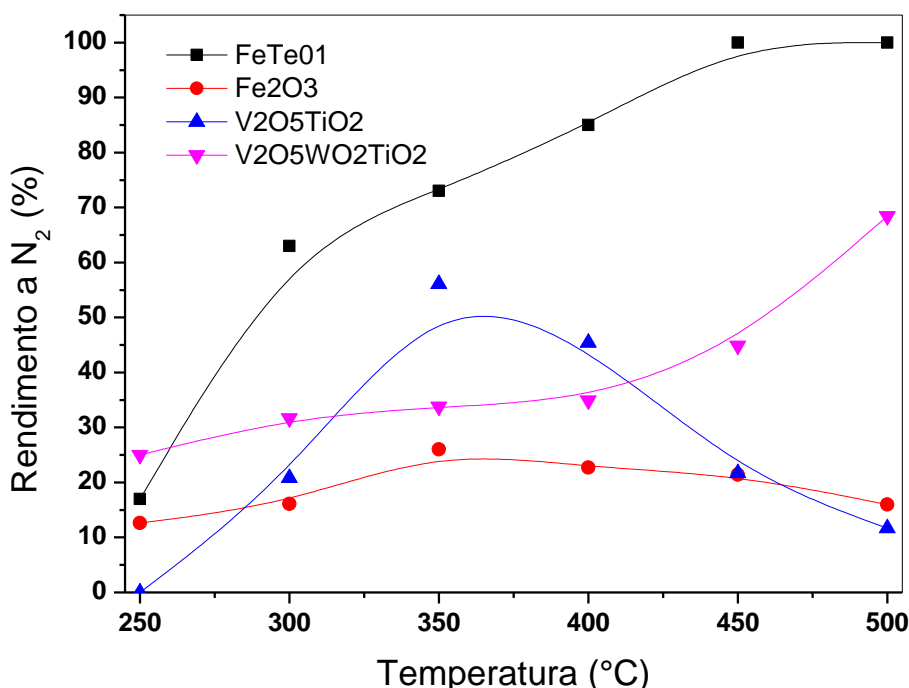


As duas reações apresentam rendimento significativo a N_2 apenas em temperaturas altas, 600 $^{\circ}\text{C}$ para SNCR- NH_3 e 700 $^{\circ}\text{C}$ para oxidação da amônia.

Assim, a avaliação preliminar dos catalisadores na reação de SCR foi realizada na faixa de 250-500°C, pois nesta faixa de temperatura não há contribuição da reação térmica e todo nitrogênio formado é proveniente da interação das espécies com o catalisador. O teste foi realizado seguindo as condições já descritas no item Materiais e Métodos.

Inicialmente, foram avaliados quatro materiais: óxido de ferro puro, um dos óxidos mistos a base de ferro e titânio sintetizado (FeTi01), e dois materiais com composição padrão do catalisador usado na reação SCR-NH₃ preparados de acordo com a patente [71], V₂O₅/TiO₂ e V₂O₅(WO₂)/TiO₂, a fim de comparação. O resultado do teste é mostrado na Figura 19.

Figura 19 Comparação entre catalisadores contendo óxidos de Ti e Fe e hematita com os catalisadores de composição padrão, na reação de SCR de NO por NH₃.



Dentre os materiais de referência, o catalisador V₂O₅/TiO₂ possui curva característica com máximo entre 350 e 400°C seguida de queda no rendimento conforme apresentado na literatura [72-74]. Contudo, o máximo de rendimento obtido foi de 56%, valor inferior ao normalmente encontrado, que chega a 90%. Este fato pode ser justificado pelas diferenças no sistema utilizado, desde a concentração

da mistura gasosa ao tipo de análise dos produtos da reação e, embora diferente da literatura, não foi desprezado para fins comparativos.

Os resultados da Figura 19 também mostram que, na presença dos óxidos mistos de Ti e Fe, há um significativo aumento do rendimento em N_2 com o aumento da temperatura de reação. A amostra FeTi01 apresentou grande quantidade da fase mista Fe_2TiO_5 , o que pode justificar a elevada atividade, uma vez que a hematita pura teve rendimento máximo de 30% a $350^\circ C$ e não é verificada atividade para o óxido de titânio puro. Esta observação sugere que ocorre uma sinergia entre os cátions Fe^{3+} e Ti^{4+} favorecendo a reação de SCR- NH_3 .

A análise de TPD- NH_3 do material FeTi01 mostrou que a presença de enxofre residual contribuiu para aumento da força ácida do mesmo. Uma vez que o mecanismo de reação passa por uma etapa de adsorção de amônia, esta é uma importante característica para justificar o excelente rendimento da reação.

5.3.2. Teste catalítico

Os demais materiais foram testados na reação de SCR- NH_3 em diferentes temperaturas e são apresentados nas Figuras 20 e 21.

A Figura 20 mostra o rendimento a N_2 em função da temperatura para os materiais FeTi02 e FeTi03, de mesma razão Fe/Ti (0,6) e preparados pelo mesmo método (combustão). Os materiais apresentaram perfis semelhantes, mas em baixa temperatura, é observado melhor rendimento para o material preparado usando apenas glicina para combustão (FeTi03). A maior diferença entre os materiais está na quantidade de cada espécie redutível presente. O material com melhor rendimento foi o que apresentou maior número dessas espécies (Figura 12), sugerindo que o mecanismo passa por uma etapa que envolve um ciclo redox envolvendo espécies de ferro.

A Figura 21 mostra o perfil de atividade para os materiais FeTi04 e FeTi05, de razão Fe/Ti semelhante (1,5) e preparadas pelo mesmo método. Estes materiais apresentaram perfil semelhante, mas com variação grande na temperatura de $350^\circ C$, onde o FeTi04 apresentou atividade bastante superior (83%) em comparação ao FeTi05 (27%). Esses materiais apresentaram distribuição de fases bastante diferentes (Tabela 3), principalmente nas fases hematita e pseudobroquita. O teste preliminar feito com hematita mostra um máximo de rendimento em $350^\circ C$. Uma vez

que a amostra FeTi04 apresenta maior quantidade da fase hematita que FeTi05, ainda que o rendimento seja bastante superior à hematita pura, este fato associado à presença de Ti pode justificar o maior rendimento a 350°C.

Figura 20 Teste SCR-NH₃ com variação da temperatura dos óxidos preparados por combustão com razão Fe/Ti=0,6.

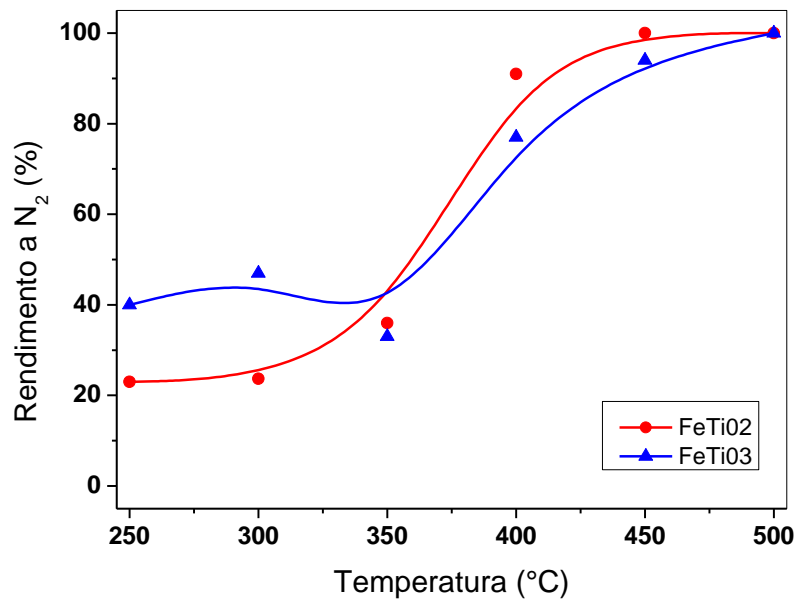
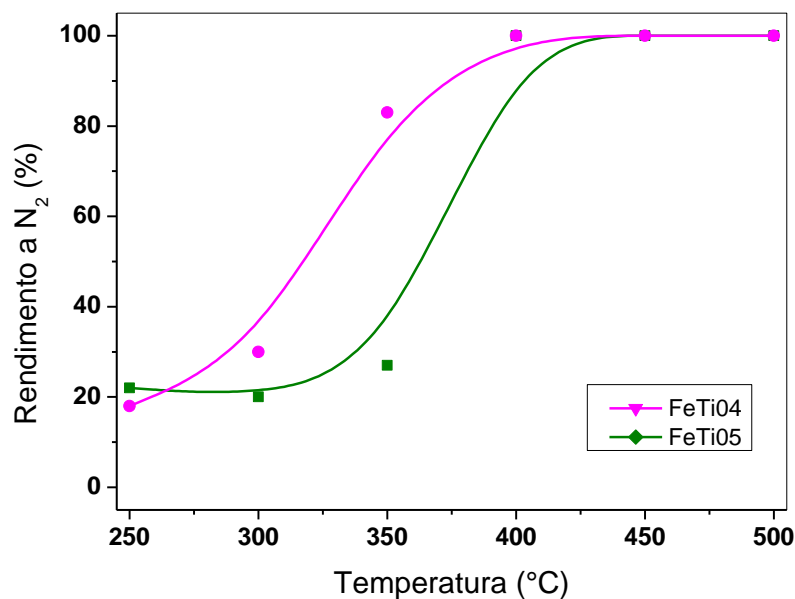


Figura 21 Teste SCR-NH₃ com variação da temperatura dos óxidos preparados por sol-gel com razão Fe/Ti=1,5



No geral, todos os materiais apresentaram atividade catalítica na faixa de temperatura estudada. O aumento do rendimento foi observado a medida que a temperatura aumentava, chegando a 100% em 500°C. Em baixas temperaturas houve maior diferença no comportamento dos materiais. A partir destes resultados, foram escolhidos os catalisadores para os testes de estabilidade.

5.3.3. Testes isotérmicos

Os materiais FeTi01 e FeTi05 foram escolhidos para os testes de estabilidade visto que possuem maior razão Fe/Ti (1,69 para FeTi01 e 1,59 para FeTi05) já que a maior quantidade de ferro contribui para um material com mais sítios de adsorção de NH_3 , mais espécies redutíveis e para um material de menor custo. As temperaturas de estudo foram 350°C e 450°C já que o teste realizado a diferentes temperaturas mostrou maior diferença entre os materiais a 350°C e equivalência de rendimento na temperatura de 450°C. Os resultados são mostrados nas Figuras 22 e 23.

Figura 22 Teste isotérmico da amostra FeTi01 a 350° e a 450°C.

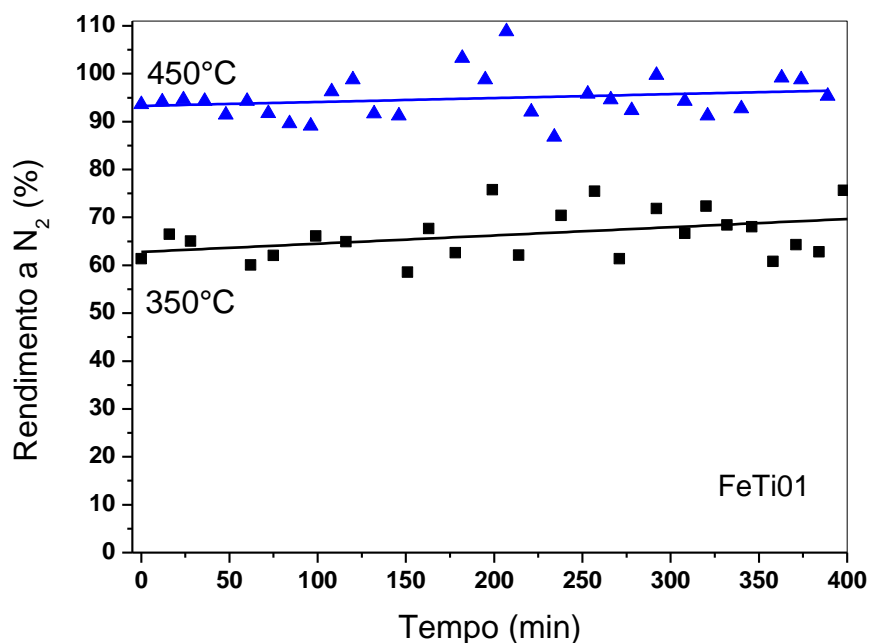
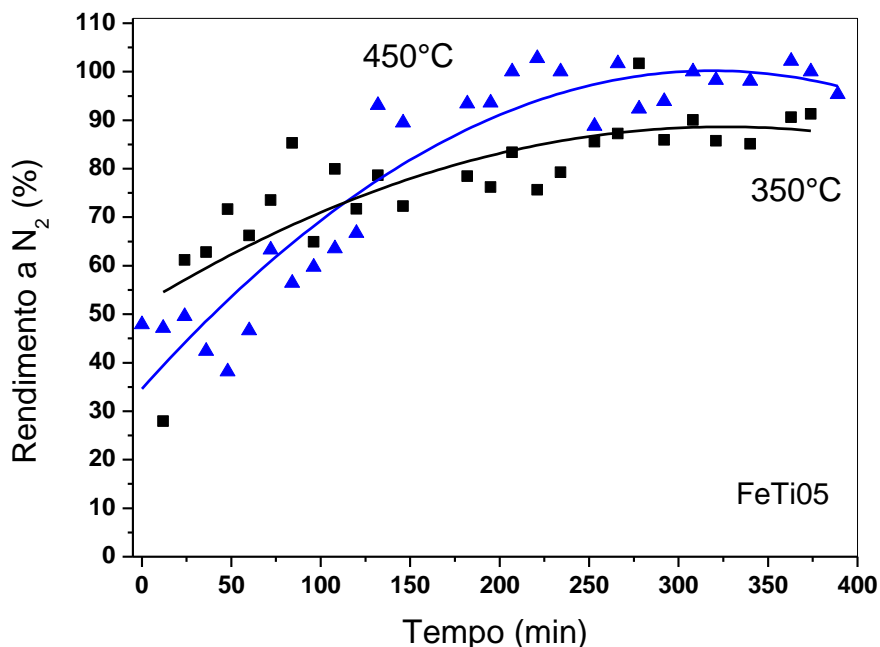


Figura 23 Teste isotérmico da amostra FeTi05 a 350° e a 450°C.



A amostra FeTi01 se mostrou estável em todo tempo de reação e o rendimento obtido foi similar ao rendimento nessas temperaturas quando o material foi testado em função da temperatura. Já para o material FeTi05 foi observado um aumento no rendimento ao longo da reação, nas duas temperaturas, mas aparentemente não se estabiliza, provavelmente por mudanças estruturais.

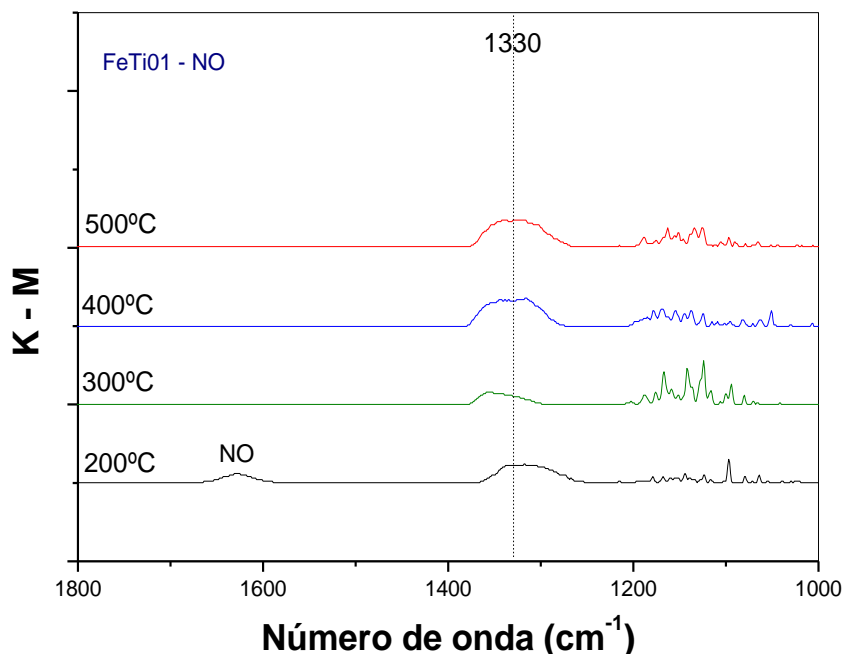
A excelente estabilidade do material preparado por combustão FeTi01 associado ao menor custo do mesmo e às propriedades físico-químicas e texturais mostram a obtenção de um catalisador com excelente aplicação na reação de SCR-NH₃.

5.4. Estudos do mecanismo por DRIFTS

Em vista da alta atividade e das características apresentadas nos itens anteriores, os estudos por DRIFTS foram centrados no catalisador FeTi01. Os espectros de NO adsorvido sobre o catalisador FeTi01, na faixa de temperatura de reação, 200-500°C, estão reunidos na Figura 24, em que os picos atribuídos às espécies mais representativas estão indicados. Os espectros, a cada temperatura,

foram coletados após tratamento com NO/He por 30 min e posterior purga com N₂ por 10 min. Para as análises, primeiramente foi feito um *background* com a própria amostra para identificação dos picos referentes à adsorção de NO.

Figura 24 Espectro DRIFTS após adsorção com NO sob amostra FeTi01.



Tendo em vista que os espectros da Figura 24 foram coletados sem alimentação de O₂ ao sistema, alguns aspectos diferem dos espectros coletados quando catalisadores Fe-Ti foram tratados com misturas NO-O₂ [20;75]. Em toda a faixa de temperatura, os espectros são dominados pelas bandas atribuídas aos nitritos de diferentes tipos. As bandas centradas em 1360 e 1190 cm⁻¹ são atribuídas respectivamente a nitritos bidentados e monodentados [20;76]. A pequena banda a 1615 cm⁻¹ por sua vez foi atribuída a NO adsorvido sobre sítios de Fe e desapareceu com o aumento da temperatura, indicando uma interação fraca [77].

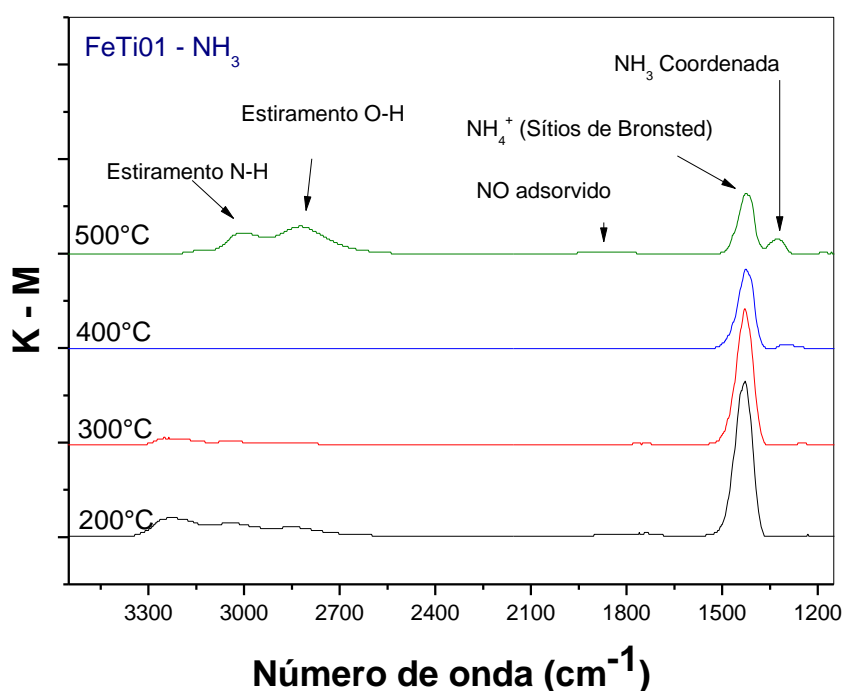
Karami *et al.* [75] destacaram a complexidade da questão relacionada à separação entre as bandas atribuídas às espécies de nitrato e de nitrito sobre catalisadores do tipo óxido misto. Sobre catalisadores de Fe e Ti contendo teores de cromo, as bandas de nitrito não foram observadas por estes autores quando a mistura de NO e O₂ foi alimentada no sistema reacional a 200°C. Por outro lado, Yang *et al.* [20] observaram que as espécies nitrito formadas sobre γ -Fe₂O₃

prontamente reagiram com as espécies de NH_3 adsorvida e, ainda, que a intensidade das bandas de nitrito sobre os catalisadores Fe-Ti foi diminuída progressivamente com o aumento do teor de Ti no catalisador.

As observações anteriores estão consistentes com os resultados da Figura 25, onde verifica-se que as bandas atribuídas às espécies nitrito que resistiram à elevação da temperatura são de baixa intensidade. O conjunto dos resultados acima discutidos sugere então que as interações da amônia na superfície do catalisador têm um papel importante no mecanismo da reação de SCR e, portanto, nos requisitos desejáveis para um bom catalisador.

Os espectros de NH_3 adsorvida sobre o catalisador FeTi01, na faixa de temperatura de reação, 200-500°C, estão reunidos na Figura 25, em que os picos atribuídos às espécies mais representativas estão indicados. Os espectros, a cada temperatura, foram coletados após 30 min sob atmosfera de NH_3/He em cada temperatura e posterior purga com N_2 por 10 min. Foi feito um background com a própria amostra antes do experimento para que fossem identificadas as bandas referentes a adsorção de NH_3 .

Figura 25 Espectro DRIFTS após adsorção com NH_3 sob amostra FeTi01.



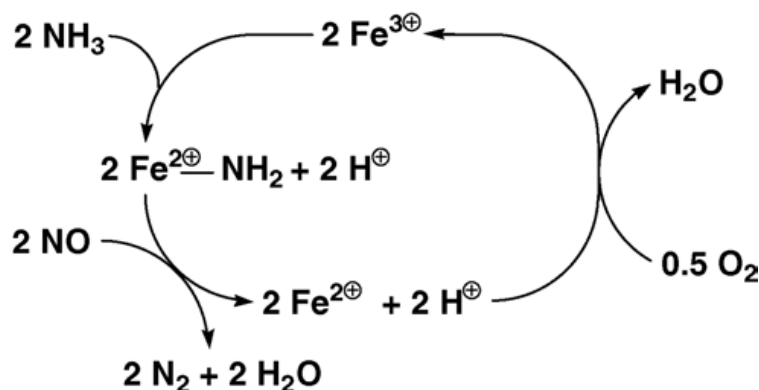
A Figura 25 evidencia a natureza das interações da amônia com a superfície do catalisador FeTi01, consistentes com as observações previamente feitas a partir das análises por TPD-NH₃, mostradas na Figura 13.

As bandas a 1680 e 1450 cm⁻¹ são usualmente atribuídas a grupos NH₄⁺ iônicos ligados a sítios ácidos de Brønsted (BAS), enquanto a banda a 1255 e 1602 cm⁻¹ são usualmente atribuídas a NH₃ coordenada a sítios ácidos de Lewis (LAS) [8, 20,75,78]. A influência da temperatura é evidenciada na Figura 25, na qual as bandas atribuídas aos BAS diminuem com o aumento da temperatura, enquanto as bandas atribuídas aos LAS tornam-se progressivamente mais evidentes a temperaturas superiores a 300°C. Esta observação é particularmente importante considerando os resultados do teste catalítico apresentado na Figura 6, que mostra significativo aumento da conversão de NO a N₂ (≥50%), a temperaturas superiores a 350°C. A 500°C, pode-se ainda observar uma pequena banda em torno de 1890 cm⁻¹ que pode ser atribuída ao NO gasoso ou fracamente adsorvido [78]. A presença de NO, nas condições do experimento, sugere que se trata de produto da reação da amônia na superfície do catalisado FeTi01 e esta hipótese é corroborada com o aparecimento da banda em torno de 2850cm⁻¹, atribuída ao estiramento OH, associada à H₂O formada, a temperaturas mais elevadas. O desaparecimento das bandas entre 3400 e 3200 cm⁻¹, atribuídas aos modos de vibração de estiramento da ligação N–H nos grupos NH₄⁺ iônicos (BAS), com o aumento da temperatura, está coerente com a diminuição das bandas a 1680 e 1450 cm⁻¹, atribuídas aos grupos NH₄⁺ iônicos ligados a sítios ácidos de Brønsted (BAS).

A adsorção da amônia é considerada por muitos autores como uma etapa fundamental para a reação de SCR e um modelo Eley-Rideal tem sido postulado envolvendo intermediários formados pela adsorção de amônia [3]. Esta hipótese é baseada no fato de que a adsorção de NO sobre os catalisadores Fe/Zr(W) é muito fraca e que, assim, o NO na fase fluida deverá reagir com os intermediários derivados da amônia adsorvida. Além disso, Apostolescu *et al.* [3] atribuem uma banda em torno de 1440 cm⁻¹ à formação de um intermediário amida, δ(NH₂), e não a NH₄⁺ adsorvido sobre os sítios de Brønsted do catalisador. Adicionalmente, a presença desse intermediário, associado à banda em torno de 1440 cm⁻¹, foi detectada apenas sobre catalisadores contendo ferro. Essas hipóteses são consistentes com a grande parte das observações feitas sobre o catalisador

FeTiO₁, tal que o mecanismo proposto por Apostolescu *et al.* [3] (Figura 26) pode ser considerado viável:

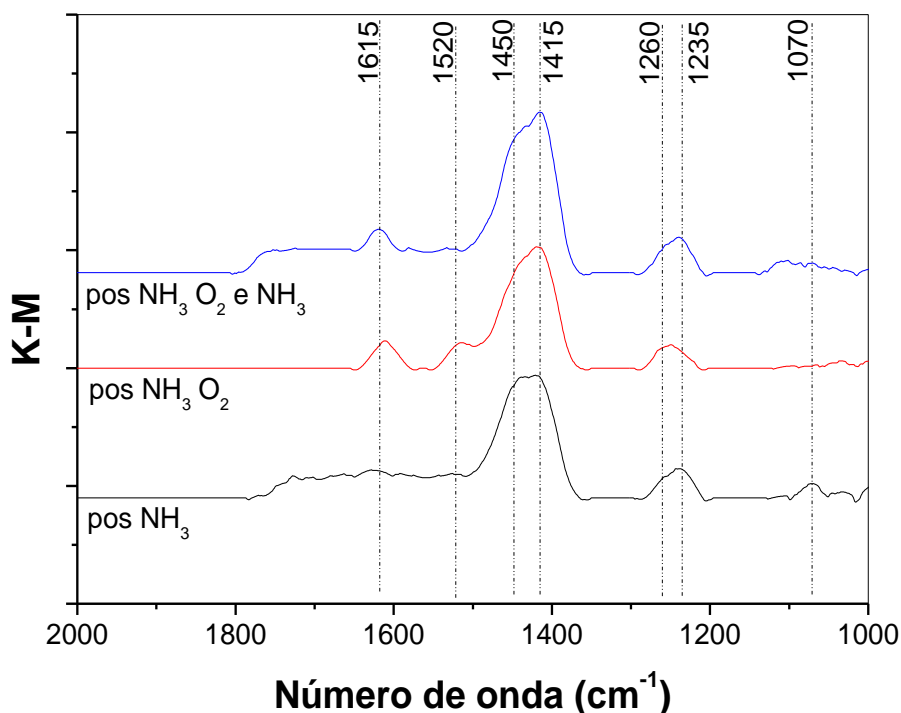
Figura 26 Mecanismo da reação de SCR postulado por Apostolescu *et al.* [3].



Para melhor esclarecer as interações da amônia nas condições de reação, espectros DRIFTS foram coletados para a coadsorção de NH₃ e O₂, a 300°C, condição representativa da qual o catalisador foi avaliado para a reação de SCR. Os espectros foram coletados após pré-tratamento a 300°C com N₂, por 1h. A amostra foi então submetida a atmosfera contendo NH₃, por 30 min, seguida de purga com N₂ e leitura do espectro. Após a pré-adsorção de NH₃, a amostra foi tratada com O₂ por 30 min e após purga com N₂, por 10 min, um novo espectro foi coletado. O procedimento foi repetido e um novo espectro de NH₃ adsorvida foi coletado. Os resultados estão na Figura 27.

Os espectros da Figura 27 mostram de forma muito mais clara as bandas indicadas anteriormente, com destaque para o surgimento da banda a 1615 cm⁻¹ quando O₂ foi adsorvido sobre a amostra pré-tratada com NH₃ e o aparecimento de um ombro a 1520 cm⁻¹ que desaparece quando a superfície tratada com O₂ é submetida mais uma vez a NH₃. A banda a 1615 cm⁻¹ é atribuída a NH₃ adsorvida sobre os LAS, mas a atribuição da banda a 1520 cm⁻¹ é mais complexa. Ramis *et al.* [79] em experimentos de adsorção de amônia sobre catalisadores vanádia-titânia, atribuíram uma banda a 1535 cm⁻¹ (NH *scissoring*) e duas bandas de vibração de estiramento NH a 3490 e 3430 cm⁻¹ a espécies amida superficiais, NH₂ [73]. Embora não mostrados na Figura 25, bandas correspondentes foram observadas, juntamente com a banda a 1500 cm⁻¹, tal que se considera possível essa atribuição.

Figura 27 Espectro DRIFTS co-adsorção de NH_3 e O_2 a 300°C sob FeTiO_1 .



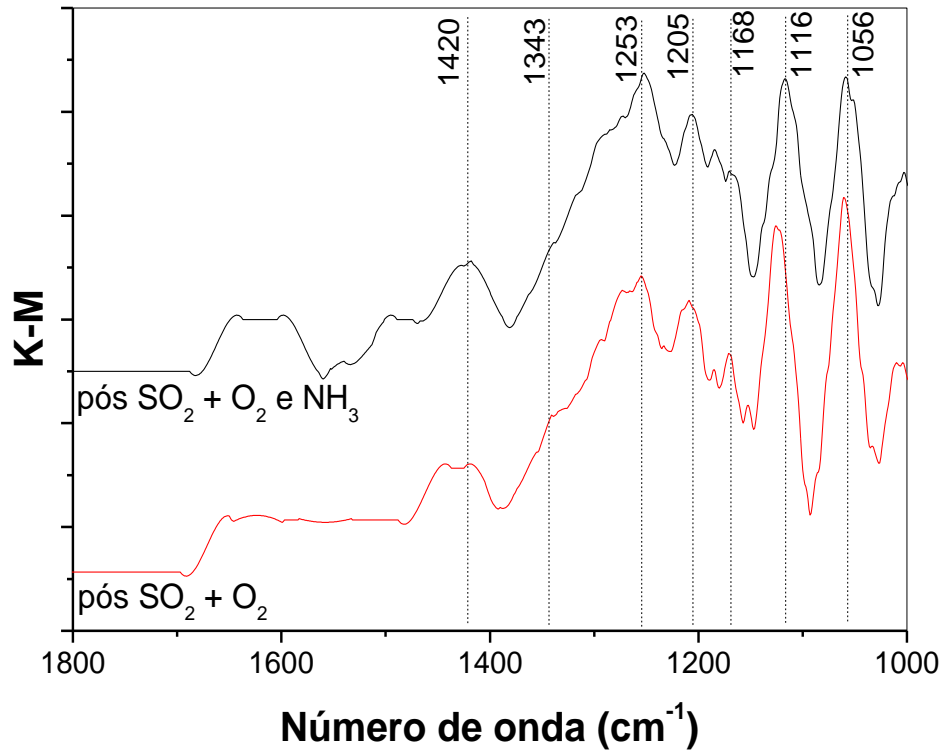
Os resultados acima reforçam a hipótese levantada por Apostolescu *et al.* [3], sobre a participação do intermediário amida, resultante da adsorção de amônia sobre sítios de ferro, no mecanismo de SCR de NO , por NH_3 , em presença de O_2 .

A Figura 28 mostra os espectros coletados quando NH_3 foi co-adsorvida sobre o catalisador FeTiO_1 pré-tratado com um fluxo de SO_2 e O_2 . Dois aspectos devem ser claramente destacados a partir da Figura 26: A intensidade das bandas de adsorção de NH_3 é reduzida sobre a superfície pré-tratada com SO_2 e O_2 . O surgimento da banda a em torno de 1610 cm^{-1} , atribuída a NH_3 adsorvida sobre os LAS.

A adsorção de SO_2 sobre os catalisadores Fe-Ti foi investigada por Liu *et al.* [8] e Shu *et al.* [78], que atribuíram a desativação do catalisador à formação de sulfatos. Assim, bandas na região de $1380 - 1236 \text{ cm}^{-1}$ atribuídas à formação de sulfatos [80] podem ser observadas na Figura 24 após a co-adsorção de SO_2 e O_2 . Quando NH_3 foi alimentado ao sistema, as bandas dominantes permaneceram, mas o aparecimento de uma banda larga atribuída a NH_3 adsorvida sobre os LAS sugere que, apesar da possível desativação causada pelos sulfatos, a adsorção de NH_3 não é totalmente inibida sobre o catalisador FeTiO_1 , a 300°C . Este último resultado é

particularmente importante posto que a reação de SCR é utilizada para o abatimento de NO_x de gases de combustão, que usualmente contem SO_2 .

Figura 28 Espectro DRIFTS co-adsorção de NH_3 , SO_2 e O_2 a 300°C sobre o catalisador FeTi01.



6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicam que os óxidos mistos de Fe e Ti são materiais alternativos para a produção de catalisadores de SCR sem vanádio. Adicionalmente, os catalisadores são ativos em uma janela de temperatura mais larga, alcançando rendimento em nitrogênio acima de 90% na faixa de 450-500°C, na ausência de SO₂ na carga. O material preparado por combustão a partir de sulfato de titanila se mostrou bastante estável quando avaliado no teste isotérmico, uma importante característica para um bom catalisador.

Embora o método de preparo afete as características cristalográficas dos catalisadores, o uso de sulfato de titanila como precursor resultou em um resíduo de enxofre que contribuiu para acidez do catalisador. Esta é uma propriedade importante, à luz dos resultados obtidos por DRIFTS, posto que a adsorção de NH₃ e a formação de intermediários ativos são etapas fundamentais para o modelo mais comumente aceito para a reação de SCR de NO por NH₃, um mecanismo do tipo Eley-Rideal. Conforme também evidenciado por TPD de NH₃, os catalisadores mais ativos devem apresentar quantidade e força ácida adequada.

Um aspecto relevante evidenciado por DRIFTS, os catalisadores FeTi não desativam completamente em presença de SO₂ pois a capacidade de adsorver NH₃ sobre os sítios ácidos de Lewis não é bloqueada.

7. REFERÊNCIAS

1. Bosch, H., Janssen, F., Formation and Control of Nitrogen Oxides **Catal. Today** v. 2, p. 369, 1988.
2. Nakajima, F., Hamada, I., The state-of-the-art technology of NO_x control **Catal. Today** v. 29, p. 109, 1996
3. Apostolescu, N. et al, Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts **Appl. Catal. B** v. 62, p. 104, 2006
4. Abdulhamid, H. et al., In situ FTIR study of SO₂ interaction with Pt/BaCO₃/Al₂O₃ NO_x storage catalysts under lean and rich conditions **J. Catal.** v. 241, p. 200, 2006
5. Shen, B., Lin, X., Zhao, Y., Catalytic oxidation of NO with O₂ over Pt/γ-Al₂O₃ and La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, **Chem., Eng. J.** v. 222, p. 9, 2013
6. Shan, W., Liu, F., He, H., Shi, X., Zhang, C., A superior Ce-W-Ti mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ **Appl. Catal. B** v. 115-116, p. 100, 2012
7. Busca, G., Lietti, L., Ramis, G., Berti, F., Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review **Appl. Catal. B** v. 18, p. 1, 1998
8. Liu, F. et al, Influence of sulfation on iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ **Appl. Catal. B** v. 103, p. 369, 2011
9. Sjovall, H. et al, Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over Cu-ZSM-5—The effect of changing the gas composition **Appl. Catal. B**:v. 64, p. 180, 2006.
10. Park, J.-H. et al, Hydrothermal stability of CuZSM5 catalyst in reducing NO by NH₃ for the urea selective catalytic reduction process, **J. Catal.** v. 240, p. 47, 2006.
11. Tang, X. et al, Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over amorphous MnO_x catalysts prepared by three methods, **Catal. Commun.** v. 8, p. 329, 2007
12. Kang, M. et al, Cu–Mn mixed oxides for low temperature NO reduction with NH₃, **Catal. Today** v. 111, p. 236, 2006.

13. Notoya, F., Su, C., Sasaoka, E., Nojima, S., Effect of SO₂ on the Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia over TiO₂, ZrO₂, and Al₂O₃, **Ind. Eng. Chem. Res.**v. 40, p. 3732, 2001.
14. Kijlstra, W.S. et al, Deactivation by SO₂ of MnOx/Al₂O₃ catalysts used for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures, **Appl. Catal. B** v. 16, p. 327, 1998.
15. Liu, Z., Zhu, J., Zhang, S., Ma, L., Woo, S. I., Selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ over MoO₃-promoted CeO₂/TiO₂ catalyst, **Catal. Commun.** v. 46, p. 90, 2014.
16. Zhang, Q. et al, Novel promoting effects of tungsten on the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over MnOx–CeO₂ monolith catalyst, **Catal. Commun.**v. 16, p. 20, 2011
17. Rahmaninejad, F., Gavaskar, V. S., Abbasian, J., Dry regenerable CuO/γ-Al₂O₃ catalyst for simultaneous removal of SO_x and NO_x from flue gas, **Appl. Catal. B**:v. 119– 120, p. 297, 2012
18. Liu, F. et al, Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron titanate catalyst: Catalytic performance and characterization, **Appl. Catal. B** v. 96, p. 408, 2010
19. Forzatti, P.; Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis. **Appl. Catal. A**. v. 222, p. 221, 2001.
20. Yang, S. et al, Fe–Ti spinel for the selective catalytic reduction of NO with NH₃: Mechanism and structure–activity relationship, **Appl. Catal. B** v. 117– 118, p. 73, 20123
21. Ramis, G. et al, Adsorption, Activation, and Oxidation of Ammonia over SCR Catalysts, **J. Catal.** v.157, p. 523, 1995.
22. Evans, R. C., An Introduction to Crystal Chemistry. **Cambridge : Techbooks**, v., 1964
23. Bragg, W. L., Atomic Structure of minerals. **Cornell Univ. Press**, v., 1973
24. Herrmann,J., Catalysis Today, 53(1999) 115
25. Costa, E., Síntese, Caracterização e Propriedades Fotocatalíticas de Diferentes Nanocompósitos de TiO₂/C, **Tese de doutorado. UFPR**, 2011

26. Zakrzewska, K.; Mixed oxides as gas sensors, **Thin Solid Films** v. 391, p. 229, 2001.
27. Burns, G. P.; Baldwin, I. S.; Hastings, M. P.; Wilkes, J. G.; The plasma oxidation of titanium thin films to form dielectric layers, **J. Appl. Phys.** v. 66, p. 6, 1989.
28. Lapostolle, F.; Billard, A.; von Stebut, J.; Structure/mechanical properties relationship of titanium–oxygen coatings reactively sputter-deposited, **Surf. Coat. Technol.** v. 135, p. 1, 2000.
29. Cheng, H.; Ma, J.; Zhao, Z.; Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles, **Chem. Mater.** v. 7, p. 663, 1995.
30. Gopal, M.; Moberly Cham, W. J.; Room temperature synthesis of crystalline metal oxides, **J. Mater. Sci.** v. 32, p. 6001, 1997.
31. Fox, M. A.; Dulay, M. T., Heterogeneous photocatalysis, **Chem. Rev.** v. 93, p. 341, 1993.
32. Pelaez, M. et al, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, **Appl. Catal. B:** v. 125, p. 331, 2012
33. Tang, H.; Prasad, K.; Sanjines, R.; Levy, F.; Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films, **J. Appl. Phys.**v. 75, p. 2042, 1994.
34. Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T.; Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, **Chem. Rev.** v. 95, p. 735, 1995.
35. Bischoff, B.L., and Anderson, M. A. Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO₂), **Chem. Mat.**, v. 7, p 1772, 1995.
36. Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D., Pereira, M. C., Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão, **Quim. Nova**, v. 36, p. 123, 2013.
37. Schwertmann, U., and Cornell, R.M., Iron oxides in the laboratory: preparations and characterization, **Wiley Online Library**, 2nd Ed., VCH: Weinheim, 2000
38. Indústrias Nucleares do Brasil. Disponível em www.inb.org.br
39. Dondi, M. et al, Pseudobrookite ceramic pigments: crystal structure, optical and technological properties, **Sol. St. Sci.**, v. 9, p. 326, 2007.

40. Yang, S.; Fe–Ti spinel for the selective catalytic reduction of NO with NH₃: Mechanism and structure–activity relationship, **App. Catal. B**: v. 117, p. 73, 2012
41. Soria, J. et al, Dinitrogen photoreduction to ammonia over titanium dioxide powders doped with ferric ions, **J.,J.Phys. Chem.**, v. 95, p. 274, 1991
42. Kato, A. et al, Reduction of nitric oxide with ammonia on iron oxide-titanium oxide catalyst, **J. Phys. Chem**, v. .85, p. 1710, 1981
43. Sierra-Pereira; C.A., Urquieta-Gonzalez, E.A., Reduction of NO with CO on CuO or Fe₂O₃ catalysts supported on TiO₂ in the presence of O₂, SO₂ and water steam, **Fuel** v. 118, p. 137, 2014
44. Xu, W., Lu, Y., Zhang, C., He, H., Selective catalytic reduction of NO by NH₃ over a Ce/TiO₂ catalyst **Catalysis Comm**.v. 9, p. 1453, 2008
45. Liu, F., He, H., Zhang, C., Novel iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ in the medium temperature range, **Chem. Commun.**, p. 2043, 2008 **Electronic Supplementary Information**
46. Costa, A. C. F. M. et al, Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂, **Cerâmica** v. 52, p. 255, 2006
47. Alves, A., Bergmann, C., Berutti, F. A., Novel Synthesis and characterization of nanostructured materials, Cap. 2, **Hardcover**, Springer, 2013.
48. Larson, A.C. and Von Dreele, R.B., **General Structure Analysis System** (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR p. 86-748, 2004.
49. Toby, B. H., '**EXPGUI**', a graphical user interface for GSAS, J. Appl. Cryst. V. 34, p. 210-213, 2001.
50. **Inorganic Crystal Structure Database**, disponível em <https://icsd.fiz-karlsruhe.de>
51. Lima Neto, A.V., "Catalisadores contendo espécies V₂O₅ ou VO₂⁺ - atividade e seletividade na redução de NO com amônia." – **Tese de Doutorado**, UFSCar, 2009.
52. Joshi, J. A. et al, Biological removal of gaseous ammonia in biofilters:space travel and earth-based applications, **J. Air &Waste Manage. Assoc.** 50:1647-1654, 2011

53. Navio, J. A., Macias, M., Gonzalez-Catalan, M., Justo, A., Bulk and surface characterization of powder iron-doped titania photocatalysts **J. Mater. Sci.** v. 27, p. 3036, 1992
54. Liu, F. et al, Influence of calcination temperature on iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃, **Catalysis Today** v. 164, p. 520, 2011
55. Gregg, S. J., **Adsorption, Surface Area and Porosity**, 2nd Academic Press, 1982
56. Pereira, I. S. Remoção de SO_x e NO_x nas unidades de FCC: Uso de aditivos a base de espinélios de cobre e manganês. **Dissertação de mestrado COPPE/UFRJ** 2009
57. Gunugunuri, K. R. et al, High temperature WaterGas Shift reaction over nanocrystalline copper codoped-modified ferrites, **J. Phys. Chem.** v. 115, p. 7586, 2001
58. Heinrich, F. et al, Fe–ZSM-5 Catalysts for the Selective Reduction of NO by Isobutane—The Problem of the Active Sites **J. Catal.** v. 212, p. 157, 2002.
59. Hensen, E. J. M. et al, Effect of high-temperature treatment on Fe/ZSM-5 prepared by chemical vapor deposition of FeCl₃: I. Physicochemical characterization **J. Catal.** v. 221, p. 560, 2004.
60. Sobalik, Z. et al, Analysis of the structural parameters controlling the temperature window of the process of SCR-NO_x by low paraffins over metal-exchanged zeolites, **Catal. Today** v. 75, p. 347, 2002
61. Heinrich, F. et al, A highly active intra-zeolite iron site for the selective catalytic reduction of NO by isobutene, **Catal. Commun.** v. 2, p. 317, 2000.
62. Chen, H.-Y. et al., Identification of active sites and adsorption complexes in Fe/MFI catalysts for NO_x reduction, **J. Mol. Catal. A: Chem.** v. 162, p. 159, 2000.
63. – Santhos Kumar, M. et al, On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO_x catalysts: new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach, **J. Catal.** v. 227, p. 384, 2004
64. Bordiga, S. et al, Structure and Reactivity of Framework and Extraframework Iron in Fe-Silicalite as Investigated by Spectroscopic and Physicochemical Methods, **J. Catal.** 158 (1996) 486

65. Heinrich, F. et al, A highly active intra-zeolite iron site for the selective catalytic reduction of NO by isobutane **Catal. Commun.** 2(2000) 317.
66. Nur, H., Modification of titanium surface species of titania by attachment of silica nanoparticles **Mater. Sci. Eng. B** 133 (2006) 49
67. Armaroli, T. et al, A spectroscopic study of amorphous and crystalline Ti-containing silicas and their surface acidity **Top.Catal.** v. 15, p. 63, 2001
68. Navio,J., C3lon,G., Litter, M.I., Blanco,G.N., Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors prepared from TiO₂ and iron(III) acetylacetonate **J. Mol. Catal. A** v. 106, p. 267, 1996
69. Pecchi, G. et al Catalytic combustion of methane on Fe-TiO₂ catalysts prepared by sol-gel method, **J. Sol-Gel Sci. Tech.** v. 27, p. 205, 2003
70. Hanson, G. R., Predicting and interpreting electron paramagnetic resonance spectra, Centre for Magnetic Resonance, The University of Queensland, Austr3lia.
71. MOBIL OIL CORPORATION. Tai-Sheng Chou. FCC process with fines tolerant SCR reactor. **US 05413699A**, 09 de maio de 1995.
72. Chen, J. P., Yang, R. T., Role of WO₃ in mixed V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia, **App. Catal. A**, v. 80, p. 135, 1992.
73. Vikulov, K. A. et al, Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Nb₂O₅-promoted V₂O₅/TiO₂ catalysts, **Catal. Lett.** v. 25, p. 49, 1994.
74. Vogt, E. T. C. et al, Selective catalytic reduction of Nox with NH₃ over a V₂O₅/TiO₂ on silica catalyst, **Catal. Today**, v. 2, p. 569, 1988.
75. Karami, A., Salehi, V., The influence of chromium substitution on an iron-titanium catalyst used in the selective catalytic reduction of NO, **J. Catal.** 192 (2012) 32
76. Hadjiivanov, K., Identification of Neutral and Charged N x O y Surface Species by IR Spectroscopy, **Catal. Rev. Sci. Eng.** v. 42, p. 71, 2000
77. Ji, Y. et al, A kinetic and DRIFTS study of supported Pt catalysts for NO oxidation, **Catal. Lett.** v. 110, p. 29, 2006

78. Shu, Y. et al, Selective catalytic reaction of NO_x with NH₃ over Ce–Fe/TiO₂-loaded wire-mesh honeycomb: Resistance to SO₂ poisoning, **Appl. Catal B** v. 150-151, p. 630, 2014
79. Ramis, G., Busca, G., Bregani, F., Fourier transform-infrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen dioxide and ammonia on vanadia-titania and mechanism of selective catalytic reduction **App. Catal.**, v. 64, p. 259, 1990
80. Xu, W., He, H., Yu, Y., Deactivation of a Ce/TiO₂ Catalyst by SO₂ in the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃, **J. Phys. Chem. C** v. 113, p. 4426, 2009

Anexo 1

Difratogramas obtidos pelo refinamento Rietveld

