

Influência da ordem de adição da fase ativa no desempenho de materiais do tipo $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ na redução do óxido nítrico por monóxido de carbono

Darllen G. da Silva, Cássia R. S. Santos, Rodrigo V. T. de Albuquerque

Laboratório de Físico-Química, Departamento de Química e Exatas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
45.206-190 Jequié-Ba, Brasil

darllen_dgs@hotmail.com, cassiaquimica@yahoo.com.br, e rvtalbuquerque@uesb.edu.br

Cristiane A. Sierra Pereira, Ernesto A. Urquieta-González

Laboratório de Catálise, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos
13.565-905, São Carlos-SP, Brasil

creuzacris@yahoo.com.br e urquieta@ufscar.br.

Maria do Carmo Rangel

GECCAT: Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia
40.170-280, Salvador-Ba, Brasil

mcarmov@ufba.br

Resumo

O efeito da metodologia de incorporação do cobre e do ferro no óxido de zircônio em catalisadores destinados à redução do óxido nítrico usando monóxido de carbono como agente redutor foi estudado neste trabalho. Os materiais obtidos foram caracterizados por diversas técnicas, sendo todos ativos na reação entre 200 e 500 °C. A metodologia de preparação do suporte levou a uma mistura das fases tetragonal e monoclinica do óxido de zircônio. A zircônia, bem como os catalisadores preparados, apresentaram elevada área específica, independente da forma de incorporação dos metais. Foi observado que a co-impregnação dos metais levou a um maior nível de interação entre as espécies metálicas, indicando um efeito sinérgico, o que levou à formação de sítios catalíticos mais redutíveis na superfície, que são favoráveis a quimissorção e ativação das moléculas de monóxido de carbono e óxido nítrico, tornando essa metodologia de preparo mais adequada à obtenção de catalisadores ativos e seletivos para a redução do óxido nítrico pelo monóxido de carbono.

Palavras-chave: Catálise ambiental, NO_x, óxido de cobre, óxido de ferro, zircônia

Abstract

The effect of copper and iron incorporation methodology on zirconia-based catalysts toward nitric oxide reduction by using carbon monoxide as reducing agent was studied in this work. The materials were characterized by several techniques and it was observed that all of them were active in the reaction between 200 and 500 °C. The methodology used on the support preparation led to a mixture of monoclinic and tetragonal phases of zirconium oxide. The solid prepared has shown high specific surface area, regardless of methodology of metal incorporation. It was observed that the co-impregnation of metals led to a greater interaction level between copper oxide and iron oxide, indicating a synergic effect, which has led to the formation of more reduced catalytic sites on the surface, which are favorable for chemisorption and activation of molecules of carbon monoxide and nitric oxide, making this preparation method the most suitable to obtain active and selective catalysts for the reduction of nitric oxide by using carbon monoxide as reduction agent.

Keywords: Environmental catalysis, NO_x, copper oxide, iron oxide, zirconia.

Introdução

As emissões de poluentes, oriundas da queima de combustíveis fósseis, vêm sendo sistematicamente indicadas como a causa de problemas ambientais tais como a fumaça fotoquímica, a formação da chuva ácida e a destruição da camada de ozônio. Dentro desse contexto, a presença dos óxidos de nitrogênio na atmosfera tem desempenhado um papel importante, pois substâncias como o óxido nítrico (NO), o dióxido de nitrogênio (NO₂) e o óxido nitroso (N₂O), resultantes de atividades antrópicas, participam de complexas reações fotoquímicas envolvidas em tais fenômenos [1,2].

A redução catalítica seletiva dos óxidos de nitrogênio com amônia (NH₃ – SCR) e com hidrocarbonetos (HC – SCR) são tecnologias comumente empregadas desde a década de 1970 para a remoção desses poluentes [3,4]. Entretanto, a redução catalítica dos óxidos de nitrogênio com monóxido de carbono tem recebido cada vez mais atenção, nos últimos anos, principalmente em sistemas de exaustão de automóveis (fontes móveis) e em unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado, FCC (fontes estacionárias), onde os dois poluentes são gerados simultaneamente durante a etapa de regeneração dos catalisadores [5,6].

Esses processos utilizam materiais baseados em metais nobres suportados tais como o paládio, platina e rutênio. No entanto, há uma tendência na substituição desses catalisadores por materiais mais baratos, sendo o cobre um substituto promissor devido à sua alta atividade catalítica [1,7,8]. Além do cobre, outros metais como o ferro, o cobalto, o níquel, o zinco e o manganês [7] também apresentam atividade catalítica em tais reações consistindo, desta forma, alternativas promissoras aos catalisadores de metais nobres, que apresentam custo mais elevado, mas que são comumente empregados no abatimento de óxidos de nitrogênio [9]. Okamoto e Goto [7] avaliaram a atividade de catalisadores bimetálicos, suportados em óxido de zircônio, na redução do óxido nítrico e foi observado que sistemas baseados em cobre e ferro apresentavam desempenho superior em relação a outros catalisadores contendo níquel, cobalto, zinco e manganês. No entanto, não foi estudado o efeito da ordem de adição desses metais no desempenho dos catalisadores na reação de redução do óxido nítrico com monóxido de carbono.

É bem conhecido na literatura que os suportes possuem importância significativa na natureza, bem como na quantidade dos sítios ativos, e conseqüentemente, na atividade dos catalisadores [10]. Dentre os suportes, o óxido de zircônio tem sido extensamente estudado para uma série de aplicações, devido, principalmente, às suas propriedades físico-químicas tais como elevada dureza, estabilidade química, resistência térmica e mecânica, que fornecem características únicas a esse material [11].

Dentro desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da ordem de adição da fase ativa em catalisadores bimetálicos de cobre e ferro suportados em óxido de zircônio e aplicados na redução do óxido nítrico com monóxido de carbono.

Experimental

Preparação do suporte

O óxido de zircônio foi preparado a partir da hidrólise de uma solução (1,25 mol.L⁻¹) de oxi-cloreto de zircônio com hidróxido de amônio (25% v/v). O agente precipitante foi adicionado à solução do sal precursor sob intensa agitação à temperatura ambiente, usando uma vazão de 5 mL.min⁻¹ a partir de uma bomba peristáltica. O pH final foi ajustado para 10 e o gel formado mantido sob agitação por 48 h. O material formado foi separado por centrifugação (2500 rpm, 5 min), lavado com solução de hidróxido de amônio (5% v/v) e centrifugado novamente. Os procedimentos de lavagem e

centrifugação foram realizados até a remoção quantitativa dos íons cloreto [12]. O sólido foi seco em estufa a 120 °C por 12 h e aquecido sob fluxo de ar sintético (100 mL.min⁻¹) a uma taxa constante de 10 °C.min⁻¹ até 500 °C, sendo mantido nesta temperatura por 2 h, produzindo o óxido de zircônio (Amostra Z).

Preparação dos catalisadores

Na preparação dos catalisadores, o suporte obtido foi impregnado com soluções de nitrato férrico (Fe(NO₃)₃.9H₂O) e nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂.3H₂O). Em todos os casos, foi utilizado um volume de solução impregnante de 1,5 mL.g⁻¹ de suporte e o teor metálico foi ajustado para a obtenção de 5% (m/m) de cada metal. Uma primeira amostra foi obtida a partir da co-impregnação das soluções dos nitratos de cobre e ferro. O material foi agitado em rota- evaporador por 8h a 80 °C, seco a 120 °C por 12 h e calcinados sob fluxo de ar sintético (100 mL.min⁻¹), a uma taxa fixa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹ até 500 °C, sendo mantido nessa temperatura por 2 h, sendo gerada a Amostra (C+F)Z. Outras duas amostras foram obtidas a partir da impregnação sucessiva do ferro após o cobre e vice-versa, sendo obtidas, nesses casos as Amostras CFZ e FCZ, respectivamente. Nesses catalisadores os procedimentos de impregnação, secagem e calcinação foram idênticos aos realizados com a Amostra (C+F)Z.

Caracterização dos catalisadores

O teor de cobre nos catalisadores foi determinado por espectrometria de absorção atômica induzida por chama (F AAS) usando um equipamento Varian modelo SpectrAA 220 FS. As áreas específicas dos catalisadores foram determinadas em um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. Os catalisadores, cerca de 0,25 g, foram ativados por aquecimento a 190 °C por 2 h, sob vácuo de 10⁻⁶ torr e os experimentos de adsorção de nitrogênio foram realizados a 77 K. Os difratogramas de raios X foram obtidos à temperatura ambiente a partir de um difratômetro Rigaku (Multiflex) modelo XRD 6000. Foram utilizados um filtro de níquel e uma fonte de radiação do tipo CuKα (λ = 1,5406 Å), gerada a 40 kV e 30 mA, a uma taxa de aquisição de dados de 2θ = 2° min⁻¹, atenuação de 1000 cps entre 10° < 2θ < 80°.

Os perfis de redução por hidrogênio a temperatura programada (H₂-TPR) foram obtidos em um equipamento Chemisorb 2705 da Micromeritics. Visando o tratamento preliminar das amostras, 0,15 g do material foi colocado em uma cela de quartzo e aquecido sob fluxo de nitrogênio (30 mL.min⁻¹) até 200 °C por 1h, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. A amostra foi então resfriada à temperatura ambiente e aquecida novamente até 1000 °C sob uma atmosfera de 5% de hidrogênio (v/v) em nitrogênio como balanço (30 mL.min⁻¹).

Avaliação da atividade catalítica

A atividade dos catalisadores foi avaliada na reação de redução do óxido nítrico por monóxido de carbono. Foi usado um reator de quartzo com leito fixo e um fluxo contínuo de reagentes de 50 mL.min⁻¹ (GHSV = 25.000 h⁻¹), 0,15 g de catalisador e uma mistura reagente com composição fixa de 0,5 % de NO e 0,5% de CO em hélio como balanço. Os experimentos foram realizados entre 25 e 500 °C e os efluentes gasosos analisados por cromatografia a gás em um equipamento Shimadzu GC 17-A equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e duas colunas cromatográficas empacotadas, uma Hayesep D e uma peneira molecular 13X. Visando a avaliar o desempenho dos catalisadores em condições próximas à condição do regenerador, em uma unidade de FCC, foram

realizados experimentos contendo vapor d' água, oxigênio e dióxido de enxofre com concentrações de 1%, 0,25% e 34 ppm, respectivamente.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X dos materiais obtidos. A metodologia empregada na preparação do suporte (Amostra Z) levou a uma mistura das fases tetragonal (JCPDS 88-1007) e monoclinica (JCPDS 37-1484) do óxido de zircônio, como observado em trabalho anterior [11]. Foi observado um pico de difração em $2\theta = 38,70^\circ$, independente da ordem de adição dos metais, relacionado à fase monoclinica do óxido de cobre (JCPDS 80-0076). Não foram observados picos de difração relativos às fases de compostos de ferro nos catalisadores preparados, o que pode estar relacionado à presença de compostos com baixo grau de cristalização ou às fases amorfas aos raios X.

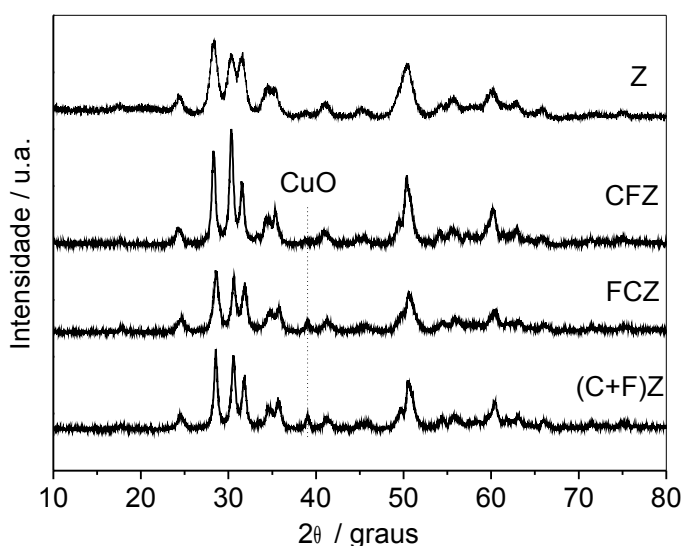


Figura 1: Difratogramas de raios X dos catalisadores preparados. Amostra Z (óxido de zircônio puro). Amostras (C+F)Z, CFZ e FCZ: amostra co-impregnada, amostra preparada por impregnação sucessiva do ferro após o cobre e amostra preparada por impregnação sucessiva do cobre após o ferro, respectivamente.

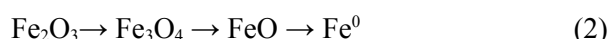
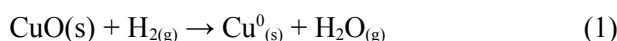
O teor de cobre e ferro nos catalisadores e as áreas específicas das amostras preparadas são mostrados na Tabela 1. Os resultados de análise química foram próximos aos teores nominais, indicando que o método de incorporação da fase ativa foi adequado. Foi observado também que a metodologia de preparo empregada na síntese do suporte conduziu a materiais com elevada área específica e a incorporação do cobre e do ferro levaram a uma diminuição do valor desse parâmetro em relação à zircônia pura. No entanto, dentro do erro experimental da medida (10%), não foram observadas diferenças significativas nos valores das áreas específicas dos catalisadores em função da metodologia de incorporação dos metais.

Tabela 1. Área específica, teor de cobre e de ferro dos catalisadores preparados. Amostra Z (óxido de zircônio puro). Amostras (C+F)Z, CFZ e FCZ: amostra co-impregnada, amostra preparada por impregnação sucessiva do ferro após o cobre e amostra preparada por impregnação sucessiva do cobre após o ferro, respectivamente.

Amostras	Sg / m ² .g ⁻¹	Cobre / %*	Ferro / %*
Z	121	4,92 ± 0,81	4,90 ± 0,31
CFZ	88	5,22 ± 0,55	4,87 ± 0,32
FCZ	85	5,08 ± 0,34	5,20 ± 0,12
(C+F)Z	79	4,88 ± 0,23	5,25 ± 0,25

*Calculados para 95% de confiança, a partir do teste t de *Student*.

As diferentes metodologias de incorporação do cobre e do ferro nos catalisadores levou a perfis de redução distintos, como pode ser visto na Figura 2. O óxido de zircônio puro não mostrou-se redutível nas condições experimentais utilizadas. Quando o cobre e o ferro foram impregnados sucessivamente, foi observado um pico de redução em 151 °C (Amostra CFZ) e 145 °C (Amostra FCZ) relacionado à redução de espécies de cobre (Equação 01) em fraca interação com o óxido de zircônio [13,14], seguido por outro evento de redução em 220 °C (Amostra CFZ) e 225 °C, com um ombro em 250 °C (Amostra FCZ). Esses picos relacionam-se com a redução conjunta das espécies de óxido de cobre em forte interação com o suporte [14], bem como a redução de espécies de ferro [15]. Estudos anteriores mostraram que a redução de espécies de ferro suportadas ocorre em duas etapas, na qual, primeiramente as espécies de ferro com estado de oxidação (III) são reduzidas à espécies com estado de oxidação (II), e posteriormente, esses íons são reduzidos a ferro metálico, em temperaturas mais altas; 430 °C (Amostra CFZ) e 405 °C (Amostra FCZ), como mostra a Equação 02 [15,16].



Por outro lado, o perfil de redução da Amostra (C+F)Z apresentou uma seqüência de picos desdobrados entre 100 e 250 °C e um deslocamento dos eventos de redução para temperaturas mais baixas, indicando uma maior redutibilidade do material, em relação às Amostras CFZ e FCZ. O termograma de redução dessa amostra apresentou um pico de redução em cerca de 116 °C, relacionado à redução das espécies de cobre, acompanhado por outro pico, desdobrado, em 155 °C, e posteriormente outro em 207 °C, indicando que há um efeito sinérgico entre as espécies de cobre e ferro nesse material, que leva à alterações nas propriedades eletrônicas desses metais, ou seja, a presença de um metal facilitaria o processo de redução do outro na primeira etapa [7]. Além disso, foi observado que a adição simultânea (Amostra (C+F)Z) ou posterior do cobre (Amostra FCZ) facilitou a segunda etapa de redução das espécies de ferro.

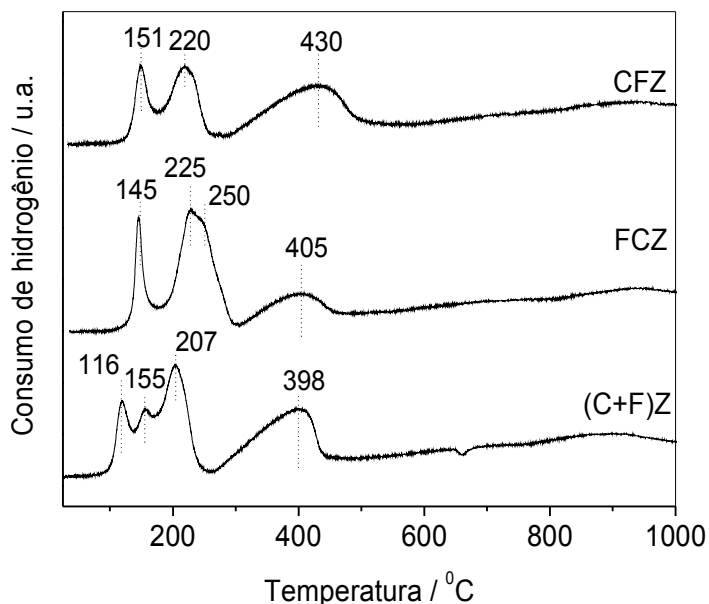
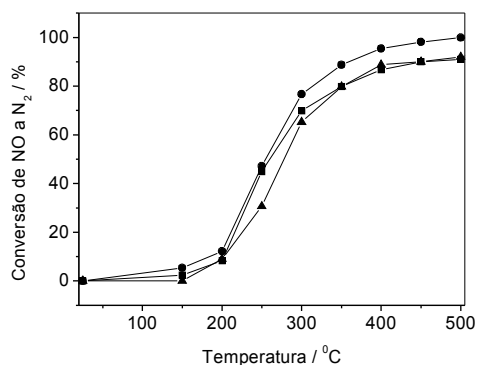


Figura 2: Termogramas de redução por hidrogênio a temperatura programada dos catalisadores preparados. Amostras (C+F)Z, CFZ e FCZ: amostra co-impregnada, amostra preparada por impregnação sucessiva do ferro após o cobre e amostra preparada por impregnação sucessiva do cobre após o ferro, respectivamente.

Os perfis de conversão do óxido nítrico e do monóxido de carbono, em função da temperatura de reação, são mostrados na Figura 3 (a) e (b), respectivamente. O óxido de zircônio puro não foi ativo na reação nas condições experimentais utilizadas nesse trabalho.

Para todos os catalisadores preparados, os valores de conversão de óxido nítrico a nitrogênio aumentaram levemente entre 25 e 200 °C, alcançando um valor de cerca de 10% para todos os catalisadores, não sendo, nesse caso, observada diferença significativa, como apresentado na Figura 3(a). Com o aumento da temperatura, a conversão aumentou rapidamente, alcançando a 250 °C, 45% (Amostra (C+F)Z); 42% (Amostra FCZ) e 29% (Amostra CFZ). Acima dessa temperatura, a Amostra (C+F)Z foi capaz de converter uma maior quantidade de óxido nítrico em relação às Amostras CFZ e FCZ. A 300 °C, as conversões observadas foram: Amostra (C+F)Z (79%), Amostra CFZ (62%) e Amostra FCZ (69%). Quando a temperatura de reação foi sendo gradativamente aumentada, os valores de conversão do óxido nítrico para as Amostras CFZ e FCZ aumentaram de forma conjunta até alcançar cerca de 90%, a 500 °C. Por outro lado, a Amostra (C+F)Z foi mais ativa na conversão de óxido nítrico a nitrogênio acima de 300 °C, alcançando a 400 °C, 90%, e 100% de conversão a 500 °C.



(a)

(b)

Figura 3. Curvas de conversão do óxido nítrico (a) e monóxido de carbono (b) em função da temperatura de reação. Amostras (C+F)Z (•), CFZ (◻) e FCZ (◄): amostra co-impregnada, amostra preparada por impregnação sucessiva do ferro após o cobre e amostra preparada por impregnação sucessiva do cobre após o ferro, respectivamente.

Os valores de conversão de monóxido a dióxido de carbono são mostrados na Figura 3(b). Como observado para as conversões do óxido nítrico, as conversões de monóxido de carbono aumentou com a temperatura para todos os catalisadores preparados. No entanto, as conversões desse componente foram mais altas, entre 25 e 200 °C, do que às observadas para o óxido nítrico, alcançando cerca de 30% (Amostra (C+F)Z), 27% (Amostra FCZ) e 20% (Amostra CFZ). Esse comportamento foi observado anteriormente [17] e foi demonstrado que a redução do óxido nítrico com monóxido de carbono pode proceder, em paralelo, via uma segunda rota de reação, na qual o óxido nitroso (N_2O) e o dióxido de carbono são obtidos como produtos. Esse rota é favorecida em baixas temperaturas e a medida que a temperatura é aumentada a rota principal, na qual o óxido nítrico reage com o monóxido de carbono, passa a ser a única a ocorrer e apenas nitrogênio é formado.

Para maiores temperatura de reação, as conversões do monóxido de carbono aumentaram para todas as amostras, alcançando cerca de 95% de conversão a 500 °C, em todos os catalisadores preparados.

Considerando que o catalisador preparado por co-impregnação (Amostra (C+F)Z) foi, de forma geral, o mais ativo na conversão do óxido nítrico a nitrogênio, a influência da presença de vapor d'água na reação de redução do óxido nítrico por monóxido de carbono foi avaliada nesse catalisador e os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 4. Durante a primeira hora de reação (Ciclo I) as conversões de óxido nítrico e monóxido de carbono são quantitativas. Após o vapor d'água ser injetado no reator catalítico (Ciclo II), as conversões de monóxido de carbono praticamente não sofrem influência, mantendo-se em cerca de 97%. Por outro lado, as conversões de óxido nítrico começam a diminuir até alcançar um valor mínimo de 85%. Após a alimentação de vapor d'água ser interrompida, a conversão do óxido nítrico sofre um discreto aumento até alcançar cerca de 95%, aos 225 min de reação. Vale ainda ressaltar que, até o instante em que o teste catalítico foi interrompido (225 min), as conversões de óxido nítrico e monóxido de carbono não retornaram aos valores observados durante o Ciclo I. Conforme mostra a Figura 4, a conversão de CO é alterada em uma menor proporção se comparada a de NO.

Esse resultado pode estar relacionado com o favorecimento cinético da reação de deslocamento gás-água (*Water Gas Shift Reaction*), a altas temperaturas (Equação 3) [18].

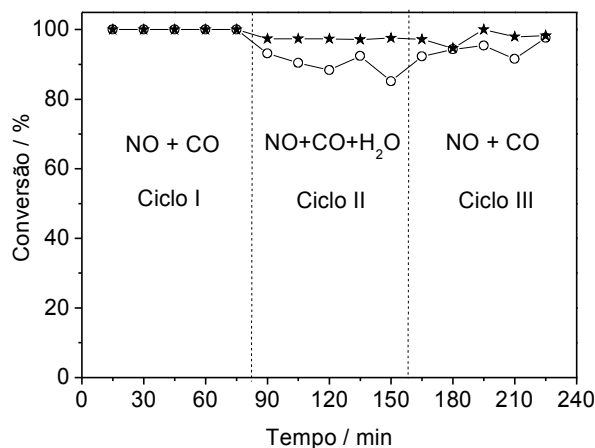
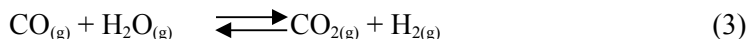


Figura 4. Curva de conversão do óxido nítrico e de monóxido de carbono, na presença de vapor d'água, a 500 °C, sobre a Amostra (C+F)Z. (-) Conversão do óxido nítrico e (□) Conversão do monóxido de carbono, valores percentuais.

Nota-se por fim, que após a retirada da água da mistura de gases da alimentação há uma tendência de aumento nas conversões tanto de óxido nítrico como de monóxido de carbono, entretanto, os catalisadores não recuperaram suas atividades iniciais durante o tempo analisado.

Os efeitos da presença de oxigênio e dióxido de enxofre também foram avaliados, Figura 5. Ao contrário do que foi observado com o vapor d'água, a adição de oxigênio à corrente gasosa levou a conversão do óxido nítrico a valores praticamente iguais a zero. No entanto, no momento em que a alimentação de oxigênio ao reator é interrompida, a conversão do óxido nítrico retorna aos valores anteriormente observados. Esse resultado mostra que, nas condições experimentais usadas nesse trabalho, o monóxido de carbono reage preferencialmente com o oxigênio, produzindo dióxido de carbono, pois os critérios termodinâmicos mostram que a variação de energia livre de Gibbs, a 500 °C, para a oxidação do monóxido de carbono pelo oxigênio ($\Delta G = - 877 \text{ kJ.mol}^{-1}$) é maior, mais negativa, do que o valor para a redução do óxido nítrico pelo monóxido de carbono ($\Delta G = - 636 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [19]. Além disso, o óxido nítrico e o monóxido de carbono encontram-se, no meio reacional, em proporção estequiométrica, enquanto o oxigênio é alimentado em excesso. Observou-se ainda, que a conversão do óxido nítrico é praticamente restabelecida quando o oxigênio é removido do sistema. Por outro lado, a Amostra (C+F)Z apresentou uma alta resistência à presença do dióxido de enxofre, visto que as conversões de óxido nítrico praticamente não sofreram decréscimo.

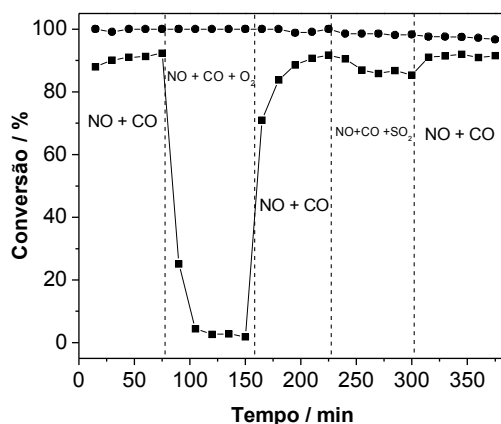


Figura 5. Curva de conversão do óxido nítrico e de monóxido de carbono, na presença de oxigênio e dióxido de enxofre, a 500 °C, sobre a Amostra (C+F)Z. (!) Conversão do óxido nítrico e (,) Conversão do monóxido de carbono, valores percentuais.

London e Bell [20] sugeriram que o processo de redução do óxido nítrico em presença do monóxido de carbono ocorreria em duas etapas: a primeira corresponde à redução parcial do NO a N₂O, seguida pela redução a nitrogênio molecular, sendo que cada etapa dessas corresponderia à oxidação de um sítio catalítico parcialmente reduzido na superfície, e esse mecanismo foi complementado posteriormente por Fu et al. [21]. Estes autores propuseram um processo de quimissorção seletiva onde os sítios de Cu²⁺ funcionariam como aceptores das moléculas de NO possivelmente pela transferência de um elétron ativo a partir de um orbital antiligante a um orbital 3d do íon Cu²⁺. Por outro lado, os sítios parcialmente reduzidos, Cu⁺, funcionariam como centros ativos para a quimissorção das moléculas de CO e receptores dos átomos de oxigênio provenientes da dissociação da molécula do óxido nítrico.

Logo, o efeito sinérgico, gerado pela forte interação entre as espécies de cobre e ferro tem importância fundamental no desempenho dos catalisadores, principalmente a baixas temperaturas. Desse modo, a ordem de atividade catalítica mostrou coincidência com a presença de espécies catalíticas com maior facilidade de redução, como foi identificado pelos resultados de redução por hidrogênio a temperatura programada.

Conclusões

A preparação de catalisadores bi-metálicos de cobre e ferro, suportados em zircônia, levou a materiais ativos na redução do óxido nítrico com monóxido de carbono. A utilização de diferentes metodologias de incorporação dos metais conduziu a materiais com diferentes propriedades catalíticas. A co-impregnação das fases metálicas levou à obtenção de sítios ativos com maior facilidade de redução, os quais possuem propriedades químicas mais favoráveis para a quimissorção e ativação das moléculas do óxido nítrico e do monóxido de carbono.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FINEP, do CNPq e da PETROBRAS. C.A.S-P agradece à FAPESP pela bolsa de doutorado concedida.

Referências

- [1] X. Gao; Y. Jiang; Y. Zhong; Z. Luo; K. Cen, The activity and characterization of Ce-TiO₂ catalysts prepared by the sol-gel method for selective catalytic reduction of NO with NH₃, *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 734-739.
- [2] R. Zhang; W.Y. Teoh; R. Amal; B. Chen; S. Kaliaguine, Catalytic reduction of NO by CO over Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ prepared by flame synthesis, *Journal of Catalysis* 272 (2010) 210-219.
- [3] I.V. Babich; K. Seshan; L. Lefferts; [Nature of nitrogen specie in coke and their role in NO_x formation during FCC catalyst regeneration](#), *Applied Catalysis B: Environmental* 59 (2005) 205-211.
- [4] M. Haneda; H. Hamada, Promotional role of H₂O in the selective catalytic reduction of NO with CO over Ir/WO₃/SiO₂ catalyst, *Journal of Catalysis* 273 (2010) 39-49.
- [5] R. H. Harding; A.W. Peters; J.R.D. Nee, [New developments in FCC catalyst technology](#), *Applied Catalysis A: General* 221 (2001) 389-396.
- [6] J. Li; G. Luo; F. Wei, A multistage NO_x reduction process for a FCC regenerator, *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 296-302.
- [7] Y. Okamoto; H. Gotoh, Copper-zirconia catalysts for NO-CO reactions, *Catalysis Today*, 36 (1997) 71-79.
- [8] I. Spassova; N. Velichkova; D. Nihtianova; M. Khristiva, Influence of Ce addition on the catalytic behavior of alumina-supported Cu-Co catalysts in NO reduction with CO, *Journal of Colloids and Interface Science* 354 (2011) 777-784.
- [9] A. Winkler; P. Dimopoulos; R. Hauert; C. Bach; M. Aguirre, [Catalytic activity and aging phenomena of three-way catalysts in a compressed natural gas/gasoline powered passenger car](#), *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 162-169.
- [10] H. Zhu; M. Shen; F. Gao; Y. Kong; L. Dong; Y. Chen; C. Jian; Z. Liu, [A study of CuO/CeO₂/Al-Zr-O in "NO + CO"](#), *Catalysis Communications* 5 (2004) 453-456.
- [11] P.S. Querino; J.R.C. Bispo; M.C. Rangel, [The effect of cerium on the properties of Pt/ZrO₂ catalysts in the WGSR](#), *Catalysis Today* 107-108 (2005) 920-925.
- [12] A. Vogel, "Química Analítica Qualitativa", 5ª ed., Mestre Jou, São Paulo, 1981.
- [13] M. Labaki; J. F. Lamonier; S. Siffert; A. Aboukais, [Thermal analysis and temperature-programmed reduction studies of copper-zirconium and copper-zirconium-yttrium compounds](#), *Thermochimica Acta*, 427 (2005) 193-200.
- [14] R. Perez-Hernandez; G. M. Galicia; D.M. Anaya; J. Palacios; C. Angeles-Chavez; J. Arenas-Alatorre, Synthesis and Characterization of bimetallic Cu-Ni/ZrO₂ nanocatalysts: H₂ production by oxidative steam reforming of methanol, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 4569-4576.
- [15] K. Li, H. Wang; Y. Wei; D. Yan, [Direct conversion of methane to synthesis gas using lattice oxygen of CeO₂-Fe₂O₃ complex oxides](#), *Chemical Engineering Journal*, 242 (2010), 512-518.

- [16] F.R van den Berg; M.W.J. Crajé; A.M. van der Kraan; J.W. Geus, Reduction behavior of Fe/ZrO₂ and Fe/K/ZrO₂ Fischer-Tropsch catalysts, *Applied Catalysis A:General* 242 (2003) 403-416.
- [17] A. E. Giannakas; A. K. Ladavos; P. J. Pomonis, Preparation, characterization and investigation of catalytic activity for NO + CO reaction of LaMnO₃ and LaFeO₃ perovskites prepared via microemulsion method, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (2004) 147-158.
- [18] A.L.C. Pereira; G.J.P. Berrocal; S.G. Marchetti; A. Albornoz; A.O. Souza; M.C. Rangel, A comparison between the precipitation and impregnation methods for water gas shift catalysts, *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical* 281 (2008) 66-72.
- [19] R. H. Perry; L.R. Benskow; W.E. Beimesch; J. P. Hecht; I. Kemp; T. Lnagrish; C. Schwartbach; F. L. Smith, "Perry's chemical engineers handbook", McGraw-Hill, Nova Iorque, 2008.
- [20] V. I. Parvulesco, P. Grange, B. Delmon, [Catalytic removal of NO](#), *Catalysis Today* 46 (1998) 233-316.
- [21] Y. Fu, Y. Tian; P. Lin, [A low-temperature IR spectroscopic study of selective adsorption of NO and CO on CuO/γ-Al₂O₃](#), *Journal of Catalysis* 132 (1991) 85-91.