

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA

CURSO DE QUÍMICA – BACHARELADO

LUIS FELIPE PILONETTO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES OBTIDOS
A PARTIR DE EFLUENTE ORIUNDO DA CONFECÇÃO DE PLACAS DE
CIRCUITO IMPRESSO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2019

LUIS FELIPE PILONETTO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES OBTIDOS
A PARTIR DE EFLUENTE ORIUNDO DA CONFECÇÃO DE PLACAS DE
CIRCUITO IMPRESSO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Brackmann
Co-orientador: Prof. Ms. Edilson da Silva
Ferreira

PATO BRANCO

2019

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado “**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES OBTIDOS A PARTIR DE EFLUENTE ORIUNDO DA CONFECÇÃO DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO**” foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 2.1.2019-B de 2019.

Fizeram parte da banca os professores:

LILIAM CRISTINA ANGELO

MÁRCIO BARRETO RODRIGUES

RODRIGO BRACKMANN

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à minha mãe, Ana Paula Prates, por todos os ensinamentos de vida, pela criação e pelo contínuo apoio em minhas decisões. Ao meu pai, Adilson Pilonetto, que apesar da distância, sempre valorizou meu esforço e me deu suporte.

Sou grato, especialmente, aos meus professores orientadores, o professor Rodrigo Brackmann e a professora Mariana Sikora, que sempre demonstraram grande interesse em minha capacidade e que contribuíram significativamente para meu desenvolvimento acadêmico, científico e, até mesmo, pessoal.

Agradeço, ainda, a todos os professores do departamento de química, que tiveram um papel importante nessa etapa. Em especial, o professor Edilson Ferreira, meu co-orientador, o professor Márcio Rodrigues Barreto, pela indicação e orientação no tratamento do efluente, e os professores Leandro Zatta e Henrique Zorel, pela orientação durante o curso.

À minha família, especialmente, aos meus avôs e irmã. À Stefany, que permaneceu ao meu lado em todos os momentos, me apoiando e ajudando na concretização de meus sonhos.

A todas as amigas conquistadas ao longo desse período, em especial aos meus colegas de turma que permaneceram comigo até aqui.

À Comissão de Gerenciamento de Resíduos (CGR) da UTFPR-PB e à Quarks, pelo início das atividades de tratamento do efluente que culminaram neste trabalho de conclusão de curso.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pela doação do HY-340 ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e ao Departamento de Engenharia Elétrica (DAELE) pela doação do efluente, ambos compostos imprescindíveis à realização do trabalho.

Por fim, agradeço à Central de Análises da UTFPR-PB pela realização das análises de AAS, DRX e FTIR, à Prof^a. Giane Gonçalves Lenzi da UTFPR-PG pelas análises de MEV-EDS, ao NUCAT/COPPE/UFRJ na figura de Vitor Duarte Lage pelas análises de BET, à Prof^a. Fátima Maria Zanon Zotin do Instituto de Química da UERJ pelas análises de TPR e testes catalíticos e ao Prof. Eder Carlos Ferreira de Souza da UEPG pelas análises de FRX.

*“O problema concebido pela minha mente foi respondido
pelo luminoso céu do Brasil.”*

Albert Einstein

RESUMO

A poluição atmosférica, atribuída à emissão de gases poluentes advindos da queima de combustíveis fósseis, e a poluição hídrica, acarretada pelo despejo incorreto de efluentes industriais e domésticos, são duas preocupações contemporâneas relacionadas com a degradação do meio ambiente. Tendo isso em vista, este trabalho tem como propósito transformar um possível agente poluidor hídrico - efluente advindo da confecção de trilhas condutoras em placas de circuito impresso - em um catalisador com potencial aplicação na redução catalítica seletiva (RCS) de NO por CO. A metodologia é baseada na recuperação de ferro e cobre do efluente, através da precipitação química, para posterior impregnação desses metais em dois suportes catalíticos distintos, o pentóxido de nióbio, de representativa produção nacional, e o $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, de satisfatórias propriedades catalíticas. O tratamento do efluente foi responsável por uma recuperação expressiva de 99,99% de ferro e 95,47% de cobre. A solução precursora, utilizada na impregnação, apresentou uma diminuição significativa de 99,11% de contaminantes em relação ao efluente bruto. Contudo, os catalisadores obtidos, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, apresentaram uma concentração final significativa de cloretos, que acabaram por prejudicar o desempenho catalítico desses materiais. A impregnação, também, acarretou a diminuição da área superficial específica, devido ao preenchimento parcial dos poros, o aumento da redutibilidade, atribuído ao caráter mais redutível dos óxidos suportados. Por fim, o suporte $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ se mostrou mais promissor para a RCS de NO por CO, pois, em relação ao Nb_2O_5 , apresenta melhor redutibilidade, área específica e desempenho catalítico.

Palavras-chave: abatimento de NO por CO, óxidos de ferro e cobre suportados, óxido misto de cério e ferro, placas de circuito impresso (PCIs), pentóxido de nióbio, redução catalítica seletiva (RCS).

ABSTRACT

Air pollution, attributed to the emission of gaseous pollutants from burning of fossil fuels, and water pollution, caused by incorrect disposal of industrial and domestic effluents, are two contemporary concerns related to the degradation of environment. With this in view, this work is intended to transform a possible water-polluting agent - effluent from the production of conductive tracks in printed circuit boards - into a catalyst with potential application in the selective catalytic reduction (SCR) of NO by CO. The methodology is based on the recovery of iron and copper from the effluent, through chemical precipitation, for subsequent impregnation of these metals in two distinct catalytic supports, the niobium pentoxide, of representative national production, and $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, of satisfactory catalytic properties. The treatment of the effluent was responsible for an expressive recovery of 99.99% of iron and 95.47% of copper. The precursor solution, used in the impregnation, showed a significant decrease of 99.11% of contaminants in relation to the gross effluent. However, the catalysts obtained, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Nb}_2\text{O}_5$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, presented a significant final concentration of chlorides, which ultimately impaired the catalytic performance of these materials. The impregnation also led to the reduction of the specific surface area, due to the partial filling of the pores, the increase of the reducibility, attributed to the more reducible character of the supported oxides. Finally, the support $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ showed to be more promising for the SCR of NO by CO, because, in relation to Nb_2O_5 , it presents better reducibility, specific area and catalytic performance.

Key-words: NO abatement by CO, supported copper and iron oxides, mixed oxide of cerium and iron, printed circuit boards (PCBs), niobium pentoxide, selective catalytic reduction (SCR).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Placa de circuito impresso (PCI) com as trilhas condutoras definidas e (b) PCI sob processo de corrosão em solução de cloreto de ferro (III).	15
Figura 2. Diferença entre um catalisador mássico (à esquerda) e um catalisador suportado (à direita).	22
Figura 3. Estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita (grupo espacial Fm3m) do CeO ₂	25
Figura 4. Fluxograma da metodologia empregada na conversão do efluente nos catalisadores suportados em Nb ₂ O ₅ e Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ}	26
Figura 5. Esquema representativo da síntese do suporte catalítico Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ} pelo método de Pechini.....	28
Figura 6. Evaporador rotativo no qual os metais foram impregnados no suporte catalítico.	29
Figura 7. Equipamento utilizado na obtenção dos perfis de TPR.....	32
Figura 8. Sistema de avaliação catalítica, onde 1 representa o cromatógrafo, 2 o forno e o reator e 3 a unidade multipropósito.	34
Figura 9. Cromatograma obtido a cada injeção.....	34
Figura 10. Curva de pH em função do volume de NaOH 2 mol L ⁻¹ adicionado ao efluente, e sua primeira derivada, primeira derivada ao quadrado e segunda derivada.	36
Figura 11. Curva de pH em função do volume de NaOH 2 mol L ⁻¹ adicionado ao efluente e sua derivada ao quadrado.	37
Figura 12. Da esquerda para a direita, Nb ₂ O ₅ não impregnado, Nb ₂ O ₅ impregnado, Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ} não impregnado e Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ} impregnado.....	40
Figura 13. Difrátogramas de raios X do suporte catalítico Nb ₂ O ₅ (a) não impregnado e (b) impregnado.	41
Figura 14. Difrátogramas de raios X do suporte catalítico Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ} (a) não impregnado e (b) impregnado.	43
Figura 15. Espectros obtidos pela técnica de FTIR para o pentóxido de nióbio não impregnado (a) e impregnado (b).....	45
Figura 16. Espectros obtidos pela técnica de FTIR para o óxido misto de cério e ferro não impregnado (a) e impregnado (b).....	46

Figura 17. Imagem obtida através da técnica de MEV com ampliação de X1000 para o Nb_2O_5 (a) não impregnado e (b) impregnado. Fonte: Autoria Própria.	49
Figura 18. Mapa de EDS com a distribuição dos elementos nióbio e oxigênio na superfície do suporte de Nb_2O_5 obtido através da imagem da Figura 18(a).	49
Figura 19. Mapa de EDS com a distribuição dos elementos nióbio, oxigênio, ferro e cobre para o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Nb}_2\text{O}_5$ obtido através da imagem da Figura 18(b).	50
Figura 20. Imagem obtida através da técnica de MEV com ampliação de X200 para o $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (a) não impregnado e (b) impregnado. Fonte: Autoria Própria.	51
Figura 21. Imagem obtida através da técnica de MEV com ampliação de X1000 para o $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (a) não impregnado e (b) impregnado. Fonte: Autoria Própria.	52
Figura 22. Mapa de EDS com a distribuição dos elementos cério, oxigênio e ferro para o suporte $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ obtido através da imagem da Figura 22(a).	52
Figura 23. Mapa de EDS com a distribuição dos elementos cério, oxigênio, ferro, cobre e cloro para o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ obtido através da imagem da Figura 22(b).	53
Figura 24. Isotermas de adsorção e dessorção do Nb_2O_5 (a) não impregnado e (b) impregnado.	54
Figura 25. Distribuição de diâmetro de poros para o Nb_2O_5 (a) não impregnado e (b) impregnado. Fonte: Autoria própria.	55
Figura 26. Esquema representativo do preenchimento dos poros acarretado pela impregnação dos óxidos de ferro e cobre na superfície do suporte, com intuito de ilustrar as mudanças nas propriedades texturais. Fonte: Autoria própria.	56
Figura 27. Isotermas de adsorção e dessorção para o óxido $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (a) não impregnado e (b) impregnado.	56
Figura 28. Distribuição de diâmetro de poros para o $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (a) não impregnado e (b) impregnado.	57
Figura 29. Perfis de TPR do pentóxido de nióbio (a) não impregnado e (b) impregnado.	58
Figura 30. Perfis de TPR para o $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (a) não impregnado e (b) impregnado.	60
Figura 31. Porcentagem molar de N_2 , N_2O , CO , NO e CO_2 na presença do (a) suporte Nb_2O_5 e do (b) catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Nb}_2\text{O}_5$ para diferentes temperaturas.	62

Figura 32. Conversão de CO e NO em diferentes temperaturas para o (a) suporte Nb_2O_5 e (b) o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Nb}_2\text{O}_5$	62
Figura 33. Porcentagem molar de N_2 , N_2O , CO, NO e CO_2 na presença do (a) suporte $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e do (b) catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ para diferentes temperaturas.	63
Figura 34. Conversão de CO e NO em diferentes temperaturas para o (a) suporte $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e do (b) catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ para diferentes temperaturas.	63
Figura 35. Seletividade do (a) suporte $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e do (b) catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ para diferentes temperaturas.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de pH estimados e experimentais.	38
Tabela 2 - Caracterização do efluente bruto e tratado.	39
Tabela 3. Comparação dos parâmetros quantitativos entre o efluente bruto e a solução de síntese.	40
Tabela 4 – Tamanhos de cristalito do Nb_2O_5 , impregnado e não impregnado, estimados pela equação de Scherer considerando o plano de difração (001).	42
Tabela 5 - Tamanhos de cristalito do óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, impregnado e não impregnado, estimados pela equação de Scherer considerando o plano de difração (111) do CeO_2	44
Tabela 6 – Composição química do pentóxido de nióbio impregnado e não impregnado obtida através da técnica de FRX dada em termos da porcentagem mássica.	47
Tabela 7 - Composição química do óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ impregnado e não impregnado obtida através da técnica de FRX dada em termos da porcentagem mássica.	47
Tabela 8 – Porcentagem superficial dos elementos para o pentóxido de nióbio não impregnado e impregnado obtida por EDS.	51
Tabela 9 - Porcentagem superficial dos elementos para o óxido misto de cério e ferro não impregnado e impregnado obtida por EDS	53
Tabela 10 – Propriedades texturais do pentóxido de nióbio e dos óxidos de ferro e cobre suportados.	55
Tabela 11 – Propriedades texturais do suporte $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ impregnado e não impregnado.	58
Tabela 12 – Consumo experimental de hidrogênio.	61

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 O EFLUENTE	15
3.1.1 Uso de cloreto de ferro (III) na confecção de trilhas condutoras em PCBs	15
3.1.2 Impactos ambientais e restrições de lançamento.....	17
3.1.3 Metodologias de tratamento	17
3.2 ABATIMENTO DE NO POR CO.....	18
3.2.1 Óxidos de nitrogênio (NO _x).....	18
3.2.2 Decomposição catalítica do óxido nítrico	19
3.3 SUPORTES CATALÍTICOS	21
3.3.1 Catálise com CuO e Fe ₂ O ₃ suportados	22
3.3.2 Pentóxido de nióbio	23
3.3.3 Óxido misto Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ}	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 TRATAMENTO DO EFLUENTE.....	26
4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES	27
4.3 CARACTERIZAÇÕES	29
4.3.1 Espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS)	29
4.3.2 Método de Mohr	30
4.3.3 Difractometria de raios X (DRX).....	30
4.3.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	31
4.3.5 Fluorescência de Raios-X (FRX).....	31
4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS).....	31
4.3.7 Caracterização Textural	32
4.3.8 Redução à Temperatura Programada (TPR)	32
4.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1 TRATAMENTO DO EFLUENTE.....	36

5.1.1 Titulação potenciométrica do efluente	36
5.1.2 Recuperação de ferro e cobre	38
5.2 OBTENÇÃO DA SOLUÇÃO DE SÍNTESE.....	39
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	40
5.3.1 Estrutura e composição química	41
5.3.2 Propriedades texturais e morfologia	48
5.3.3 Redutibilidade.....	58
5.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA	61
6 CONCLUSÕES	66
REFERÊNCIAS.....	67

1 INTRODUÇÃO

A crescente emissão de gases poluentes advindos da queima de combustíveis fósseis e a poluição de corpos hídricos são duas das grandes preocupações contemporâneas relacionadas à degradação do meio ambiente. Nesse primeiro caso, destacam-se os poluentes que englobam os óxidos de enxofre (SO_x), os óxidos de nitrogênio (NO_x) (PARK et al., 2019) e os óxidos de carbono (CO_x), que têm protagonismo no aquecimento global, na decomposição catalítica do ozônio e na chuva ácida (DÍAZ CÓN SUL et al., 2004). Já em relação a poluição hídrica, a principal causa está relacionada ao lançamento indevido de efluentes e rejeitos em rios, lagos, mares e oceanos (PEREIRA, 2004).

Na esfera universitária são gerados inúmeros resíduos líquidos e sólidos, tanto nas atividades de pesquisa como de ensino. O tratamento desses resíduos permite a neutralização do risco associado à incorreta destinação, além de reduzir eventuais custos de coleta por empresas especializadas. Dentre os inúmeros resíduos perigosos (classe I) gerados pela UTFPR (Universidade Tecnológica Federal do Paraná) de Pato Branco, um efluente advindo da confecção de trilhas condutoras em placas de circuito impresso chama atenção, pois, apesar da sua periculosidade, encontra-se sob condições adversas de armazenamento e não apresenta qualquer tipo de tratamento ou coleta (UTFPR, 2017).

Uma placa de circuito impresso (PCI) consiste em um dispositivo composto por materiais não condutores recobertos por uma fina camada de metal (VEIT; BERNARDES, 2005), geralmente cobre. O principal objetivo de uma PCI é suportar componentes eletrônicos e permitir a conexão elétrica entre esses através de trilhas condutoras. Um dos métodos de definição dessas trilhas consiste na oxidação de Cu^0 por Fe^{3+} , o que leva a geração do efluente supracitado. Os metais que compõe esse resíduo podem ser recuperados e reutilizados em diversas aplicações, tal como o uso em catalisadores.

Nesse âmbito, o emprego de ferro e cobre já se mostrou satisfatório para uma série de reações de oxirredução (EL-SHOBAKY; FAHMY, 2006; MA et al., 2011; KOSA et al., 2012), incluindo a redução catalítica seletiva (RCS) de NO por CO (SIERRA-PEREIRA; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2014; CHENG et al., 2018), que consiste na conversão desses poluentes em compostos de menor impacto ambiental.

Tendo em vista que o monóxido de nitrogênio (NO) representa a maior parcela de emissão dos NO_x (cerca de 95 %) (DÍAZ CÓNUL et al., 2004).

Considerando o contexto ambiental atual, este trabalho se justifica por transformar um efluente gerado na universidade em um catalisador suportado com potencial aplicação na redução catalítica seletiva de NO por CO. Os suportes catalíticos escolhidos foram o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), que tem aplicação pronunciada como suporte catalítico para uma ampla quantidade de metais de transição, e o óxido misto Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}, que devido às suas propriedades redox e estabilidade (BRACKMANN, 2016), acabará por contribuir com a atividade catalítica do ferro e do cobre.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho consiste na recuperação de ferro e cobre presentes em um efluente, para posterior impregnação desses metais em pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e no óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, com o intuito final de empregar o material obtido na redução catalítica seletiva de NO por CO.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar o tratamento do efluente gerado pela confecção de trilhas condutoras em PCIs, por meio de precipitação química;
- Proceder a titulação potenciométrica do efluente bruto com solução de agente precipitante;
- Sintetizar os suportes catalíticos Nb_2O_5 e $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$;
- Ressolubilizar o sólido resultante do tratamento com intuito final de realizar a impregnação (via úmida) de Fe-Cu nos suportes Nb_2O_5 e $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$;
- Quantificar pH do efluente bruto e tratado, assim como da solução obtida no procedimento de ressolubilização;
- Quantificar ferro e cobre, por meio da técnica de espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS), do efluente bruto, tratado e da solução resultante da ressolubilização;
- Sintetizar os catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$;
- Caracterizar os catalisadores e os suportes catalíticos obtidos por meio das técnicas de DRX, FTIR, FRX, MEV-EDS, TPR e fisissorção de N_2 ;
- Avaliar o desempenho catalítico dos materiais sintetizados na redução catalítica seletiva de NO por CO.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 O EFLUENTE

3.1.1 Uso de cloreto de ferro (III) na confecção de trilhas condutoras em PCIs

Placas de circuito impresso (PCIs) são dispositivos compostos por materiais plásticos e fibrosos, tais como, fenolite (papelão impregnado com resina fenólica), fibra de vidro e *composite* (mistura de resina fenólica com fibra de vidro), e por uma fina película de material condutor elétrico, como cobre, ouro, prata ou níquel (DAQUINO, 2012; GERBASE; DE OLIVEIRA, 2012). A camada de metal forma trilhas que são responsáveis pela condução de corrente elétrica entre os componentes da placa (DAQUINO, 2012; GERBASE; DE OLIVEIRA, 2012) . Uma PCI com as trilhas condutoras definidas é demonstrada na Figura 1(a).

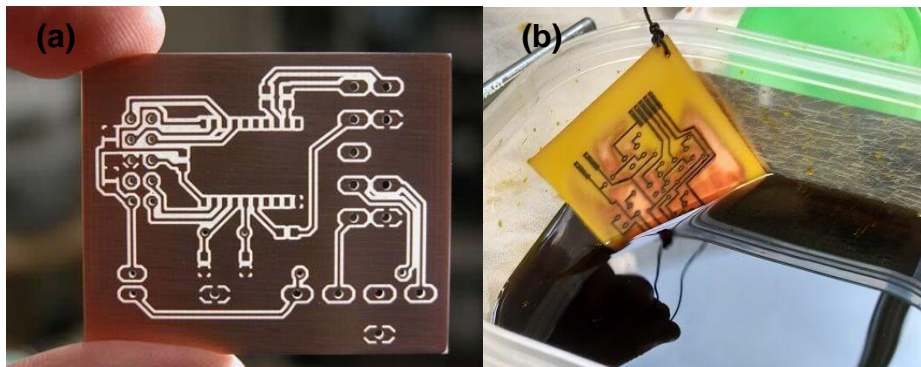


Figura 1. (a) Placa de circuito impresso (PCI) com as trilhas condutoras definidas e (b) PCI sob processo de corrosão em solução de cloreto de ferro (III).

Fonte: (IMPRESSORA; LITE, 2015).

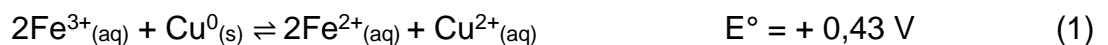
O processo de fototransparência é um dos métodos de confecção de trilhas condutoras em uma PCI. O procedimento consiste nas seguintes etapas (BASSAN; CUSTÓDIO, 2014):

- Impressão do *layout* do circuito desejado;
- Limpeza da placa com esponja de aço e detergente, para eliminação de óxidos e outras impurezas na superfície do metal;
- Aplicação de tinta fotossensível e uso de radiação UV, para transferir o *layout* do circuito impresso para a placa;
- Revelação do circuito com solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) com a finalidade de definir as partes da placa que passarão pela oxidação;

- Corrosão da placa com solução de cloreto de ferro (III) (FeCl_3) (Figura 1(b));
- Remoção da tinta residual com solução de hidróxido de sódio (NaOH), com o objetivo de revelar as trilhas condutoras; e
- Perfuração da placa para posterior posicionamento dos componentes elétricos.

Na confecção de trilhas pelo processo de fototransparência, são gerados três resíduos químicos na forma de solução. As soluções de bicarbonato de sódio e de hidróxido de sódio podem ser neutralizadas e destinadas para o esgoto convencional. Porém, o mesmo não pode ser efetuado para a solução de cloreto de ferro (III), que é um resíduo nocivo ao meio ambiente e à saúde humana devido as suas propriedades físico-químicas.

O cloreto de ferro (III), conhecido comercialmente como percloreto férrico, apresenta elevada solubilidade em água e, quando em solução aquosa, apresenta cor marrom-avermelhada e alta acidez (QUIMICLOR, 2011). Entretanto, o resíduo gerado na fase de corrosão não contém apenas FeCl_3 , mas também íons Cu^{2+} e Fe^{2+} , produzidos pela seguinte reação de oxirredução:

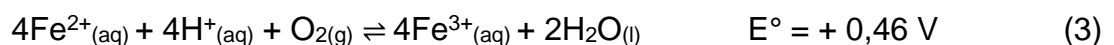


Além disso, esses cátions metálicos acarretam a hidrólise da água (equação (2)), que é responsável por conferir um pH extremamente ácido para a solução. Desta forma, esse resíduo é classificado, de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), como resíduo classe I, por apresentar alta corrosividade e toxicidade (ABNT, 2004).



Onde x é a carga do cátion metálico.

Entretanto, com o passar do tempo e na presença de oxigênio atmosférico, os íons Fe^{2+} são espontaneamente oxidados a Fe^{3+} :



3.1.2 Impactos ambientais e restrições de lançamento

O descarte do resíduo de cloreto de ferro (III) em rios pode ocasionar desequilíbrio de pH, o que pode afetar a fauna aquática, que é sensível a valores de pH inferiores a 5,5. Já no solo, esse desequilíbrio causa queimaduras na flora atingida (QUIMICLOR, 2011). Esse efluente também pode ocasionar a solubilização de metais tóxicos, levando à infiltração mais profunda desses compostos, que podem atingir os lençóis freáticos e alterar as propriedades do solo (COSTA, 2016).

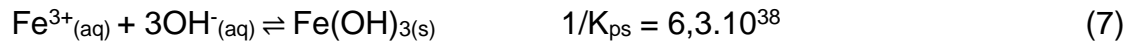
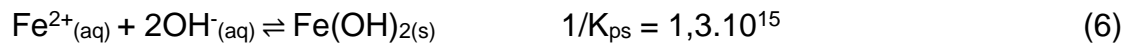
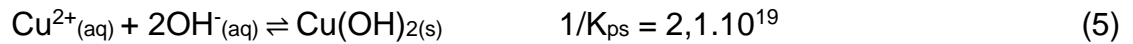
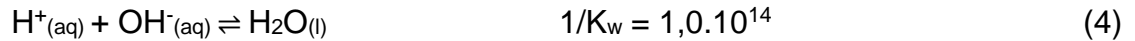
Apesar de sua ampla importância para a vida, a concentração de ferro em efluentes é regulamentada pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA). De acordo com a resolução nº 430/2011 do CONAMA, a concentração de ferro dissolvido limite é de $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o lançamento em qualquer corpo receptor hídrico (CONAMA, 2011).

Já o cobre tem uma grande capacidade de se bioacumular em determinados tecidos vivos, magnificando suas concentrações ao longo da cadeia trófica e, conseqüentemente, atingindo o homem. Além disso, pode desestruturar algumas proteínas enzimáticas essenciais aos seres vivos (PEREIRA, 2004). De acordo com a mesma resolução supracitada, apenas efluentes com concentrações de cobre dissolvido abaixo de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ podem ser lançados em corpos receptores (CONAMA, 2011).

3.1.3 Metodologias de tratamento

As metodologias para remoção de ferro e cobre do efluente de estudo consistem na precipitação dos metais na forma de hidróxidos por meio da elevação do pH. A esse procedimento são combinados outros que aumentam a eficiência da remoção dos íons metálicos, tais como processos de adsorção.

A adição de um agente precipitante básico (fonte de hidroxila) ocasiona a elevação do pH pelo consumo de prótons (equação (4)), a precipitação de cobre (equação (5)) e a precipitação de ferro (equação (6) e (7)). Desta forma, esse tratamento visa adequar todos os parâmetros do efluente para o correto lançamento em corpos hídricos.



Lou, Huang e Han (2009) quantificaram o material orgânico e os íons ferro e cobre do resíduo gerado durante a confecção de PCIs e realizaram o tratamento combinando a oxidação avançada da matéria orgânica e a adsorção dos metais em ferrita.

Orescanin *et al.* (2014) utilizaram um efluente básico contendo 30% de NaOH, advindo de uma indústria de alumina, para neutralizar o resíduo contendo cloreto de ferro (III) originado de gravações de PCIs. O procedimento empregado consistiu na elevação do pH até 8,0, filtragem para a separação de fases e a adsorção dos íons remanescentes em material apropriado. A remoção de ferro e cobre foi superior a 99,99 %.

Os íons de cobre também podem ser precipitados com cloreto de cálcio, CaCl_2 , como descrito por Pigaga *et al.* (2005). A recuperação de cobre com uso desse agente precipitante chega a 99,7 %.

3. 2 ABATIMENTO DE NO POR CO

3.2.1 Óxidos de nitrogênio (NO_x)

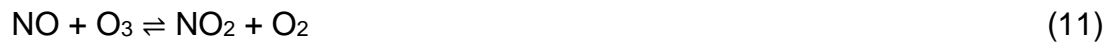
Os principais óxidos de nitrogênio são o óxido nítrico (NO), o óxido nitroso (N_2O) e o dióxido de nitrogênio (NO_2). Em conjunto, esses gases são designados como “ NO_x ”, e entram na atmosfera a partir de fontes naturais (vulcões, raios e processos biológicos) e de fontes antropogênicas (veículos, caldeiras e fornos industriais) (MANAHAN, 2000).

Praticamente todos os NO_x emitidos de atividades humanas entram na atmosfera como resultado da queima de combustíveis fósseis, tanto através de fontes móveis (veículos), quanto estacionárias (fornos/caldeiras industriais) (MANAHAN, 2000). A formação desses compostos ocorre durante processos de combustão em altas temperaturas, superiores a 1300 K (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009b). As

reações químicas de formação (via radical) do óxido nítrico são representadas pelas equações (8) e (9).



O NO puro é praticamente inofensivo, mas oxida-se facilmente a NO₂ em reações com oxigênio e ozônio (equação (10) e (11)) (DÍAZ CÓN SUL et al., 2004).



Dentre os impactos causados pelos NO_x, está a catálise da decomposição do ozônio, o que acaba por contribuir com a destruição da camada responsável pela filtração de radiação ultravioleta, essa que é prejudicial à saúde humana (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009b). Os gases de nitrogênio podem, ainda, reagir com outros compostos formando sais corrosivos e com água produzindo ácido nítrico (HNO₃), favorecendo, desta forma, a formação da chuva ácida (MANAHAN, 2000). Além disso, o NO₂ é extremamente tóxico, a pessoa atingida sente ardência nos olhos, no nariz e nas mucosas em geral (DÍAZ CÓN SUL et al., 2004).

O CONAMA também regulamenta os padrões de qualidade do ar. Entre esses parâmetros, se encontra a delimitação da concentração de dióxido de nitrogênio na atmosfera. O limite de concentração de NO₂ no ar atmosférico deve ser de 100 µg m⁻³ para média anual, e de 320 µg m⁻³ para média horária. Quando esses valores são ultrapassados, esse gás apresenta riscos à saúde da população (CONAMA, 1990).

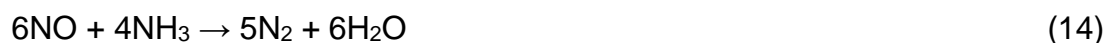
3.2.2 Decomposição catalítica do óxido nítrico

Com a finalidade de resolver os problemas ambientais causados pelas emissões dos óxidos de nitrogênio, existem dois tipos principais de processos empregados nas fontes poluidoras: a catálise de três vias e a redução catalítica seletiva. Os catalisadores de três vias são utilizados em sistemas de exaustão dos automóveis e têm a finalidade de oxidar monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos não reagidos HCs e reduzir NO_x (DÍAZ CÓN SUL et al., 2004). Em fontes estacionárias,

como caldeiras e fornos, geralmente são utilizados catalisadores seletivos em conjunto com agentes redutores específicos. Para o processo de redução catalítica seletiva, podem ser empregados catalisadores de metais transição ou de óxidos de metais de transição suportados (DÍAZ CÓN SUL et al., 2004).

Os NO_x são instáveis, porém não se decompõem facilmente devido à alta energia de ativação (364 kJ mol⁻¹). O uso de catalisadores visa diminuir essa energia, permitindo a decomposição da molécula (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009b). Como cerca de 95 % das emissões de NO_x estão da forma de NO, torna-se relevante avaliar a decomposição catalítica desse gás (DÍAZ CÓN SUL et al., 2004).

O óxido nítrico pode ser decomposto na ausência de um agente redutor (equação (12)) ou, no âmbito da redução seletiva, pode ser reduzido por gás hidrogênio (equação (13)), amônia (equação (14)) e monóxido de carbono (equação (15)) (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009b).



Apesar da decomposição direta de NO apresentar a menor entalpia de reação e não haver a necessidade de um agente redutor, ela se torna inviável porque só acontece a elevadas temperaturas (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009b).

A redução de NO por H₂ gera, principalmente, N₂ e O₂, mas pode ocorrer a formação de produtos não seletivos como N₂O e NH₃ (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009b). Entretanto, a reação H₂ + NO ocorre em temperaturas inferiores em relação à reação NO + CO (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009b).

A tecnologia mais utilizada comercialmente para a redução de NO_x emprega a amônia como agente redutor. Porém, é necessário o uso de quantidades em excesso de NH₃ para que a reação seja efetiva. O excesso de amônia é eliminado na atmosfera, o que acaba acrescentado outro fator de risco ao meio ambiente (DÍAZ CÓN SUL et al., 2004).

O emprego do monóxido de carbono como agente redutor é de grande interesse, pois transforma dois gases, advindos do processo de combustão e com efeito nocivo para o meio ambiente, em compostos de menor impacto.

Entretanto, em uma relação estequiométrica distinta da qual foi apresentada na equação (15), a redução de NO por CO pode levar à formação (não seletiva) de N₂O (equação (16)) (SIERRA-PEREIRA; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2014).



A formação de N₂ é garantida quando o CO é adsorvido molecularmente e o NO é quimicamente adsorvido. Desta forma, a reação de redução deve ser sítio-específica. Caso o NO seja adsorvido molecularmente, há a formação de N₂O. Um catalisador deve ser projetado com a finalidade de garantir a adsorção de CO e a dissociação do NO (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009b).

Como citado, o monóxido de carbono (CO) também é um gás poluente formado pela combustão incompleta de hidrocarbonetos (REUMUTH et al., 2018). O CO é um gás incolor, inodoro e tóxico. Sua toxicidade está relacionada com a afinidade química com a hemoglobina, pois quando inalado substitui o O₂ levando o indivíduo à asfixia (SILVER; SMITH, 2006).

O CONAMA estabelece que a concentração média horária de monóxido de carbono na atmosfera não pode ultrapassar 40.000 µg m⁻³ mais de uma vez por ano (CONAMA, 1990).

3.3 SUPORTES CATALÍTICOS

Catalisadores são definidos como substâncias que aumentam a velocidade da reação sem serem consumidos (ATKINS; JONES, 2012). Esse tipo de material pode ser classificado como mássico ou suportado. Um catalisador mássico é o material que apresenta as mesmas composições, ou semelhantes, entre a superfície e o interior. Nesse tipo de catalisador, a fase ativa é formada por aglomerados de matéria em escala milimétrica. Já um catalisador suportado apresenta a fase ativa na superfície, ou seja, a composição superficial e interna são distintas (Figura 2) (FAJARDO, 2004).

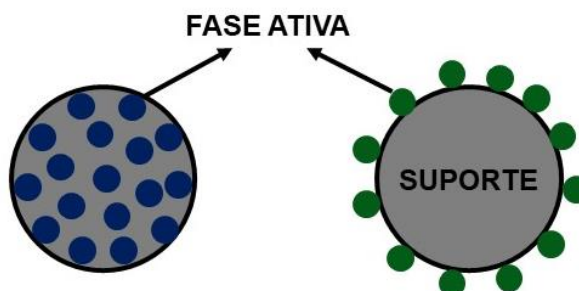


Figura 2. Diferença entre um catalisador mássico (à esquerda) e um catalisador suportado (à direita).

Fonte: A autoria própria.

3.3.1 Catálise com CuO e Fe₂O₃ suportados

Os óxidos de ferro (III) e de cobre (II) suportados, individual ou conjuntamente, já foram estudados e avaliados para uma série de reações químicas, tanto de decomposição como de síntese. Algumas dessas aplicações são apresentadas nesta seção.

El-Shobaky e Fahmy (2006) avaliaram as propriedades catalíticas de CuO, Fe₂O₃ e uma mistura dos dois óxidos suportados em cordierita (Mg₂Al₄Si₅O₁₈), sintetizados por meio do método de impregnação via úmida. O estudo foi realizado com o intuito de avaliar formas alternativas para a substituição da alumina, usada como suporte catalítico. Os autores concluíram que o uso simultâneo dos dois óxidos mostrou atividade catalítica superior em relação ao uso individual de cada metal na oxidação de CO por O₂.

Dentre outras aplicações, estão o uso de CuO e Fe₂O₃ suportados em caulim egípcio (composto principalmente por SiO₂ (53 %) e Al₂O₃ (32 %)) na hidroxilação direta de benzeno a fenol utilizando H₂O₂ como oxidante (KOSA et al., 2012) e a utilização de CuO e Fe₂O₃ suportados em SiO₂ na oxidação catalítica de CO e *o*-DCB (1,2-diclorobenzeno), indicando a potencial aplicação desse material no abatimento de CO e de compostos organoclorados (MA et al., 2011).

Já no âmbito da redução seletiva de NO por CO, o uso do ferro e do cobre como catalisadores se mostra promissor, pois esses metais apresentam baixo custo e atividade catalítica satisfatória. Adicionalmente, o uso de Fe-Cu suportados permite o melhoramento do desempenho catalítico. Nesse âmbito, vários suportes catalíticos já foram avaliados, tais como alumina (Al₂O₃) (HU et al., 2001), dióxido de titânio (TiO₂)

(SREEKANTH; SMIRNIOTIS, 2008), óxido de cério (IV) (CeO_2) (XIAOYUAN et al., 2003), óxido de zircônio (IV) (ZrO_2) (OKAMOTO; GOTOH, 1997), entre outros.

O desempenho catalítico de uma mistura de óxidos de cobre e cobalto suportados em dióxido de titânio nanoestruturado já foi estudado na redução de NO por CO (CHEN et al., 2009). O emprego de cobre suportado em $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (CZ) vem ganhando notoriedade na redução catalítica de NO por CO. O efeito sinérgico entre a superfície metálica e o suporte catalítico promove a fácil redução do cobre e do oxigênio na superfície do suporte, bem como na ativação de espécies de NO adsorvidas (LIU et al., 2010; CAO et al., 2017). Já a utilização simultânea de ferro e cobre para essa catálise foi estudada por Cheng *et al.* (2018), que utilizaram o cobre suportado no óxido misto de CeO_2 e Fe_2O_3 .

Sierra-Perreira e Urquieta-González (2014) estudaram o desempenho de catalisadores de Fe_2O_3 e CuO suportados em TiO_2 para a redução de NO com CO, além de analisar a estabilidade catalítica na presença de O_2 , SO_2 e vapor de água. O objetivo do trabalho foi comparar as propriedades catalíticas do Fe_2O_3 e CuO . Os resultados mostram que a catálise com Fe_2O_3 suportado em titânia é mais promissora para o abatimento de NO, pois o íon Fe^{3+} apresenta maior seletividade e é mais estável na presença de O_2 , SO_2 e vapor de água (SIERRA-PEREIRA; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2014).

3.3.2 Pentóxido de nióbio

O nióbio (Nb), elemento de número atômico 41, é um metal dúctil, maleável e altamente resistente à corrosão e a temperaturas extremas. Tem a função de aprimorar propriedades e funcionalidades, por isso é usado em uma grande variedade de materiais e de aplicações (CBMM).

As maiores reservas de nióbio estão no Brasil, que compreende 98,43% das reservas mundiais. Como consequência, o país é o maior produtor mundial, correspondendo por mais de 90% da oferta do minério no mercado (ALVARENGA, 2013).

O nióbio metálico é utilizado nos setores automotivo, aeroespacial e ferroviário com a finalidade de melhorar as propriedades de resistência das ligas utilizadas nesses setores. A aplicação do elemento metálico também abrange a produção de

gasodutos, turbinas de avião, tomógrafos de ressonância magnética, indústria bélica e nuclear, bens eletrônicos, entre outros (CBMM; ALVARENGA, 2013).

O nióbio pode se apresentar na forma de óxidos, como o monóxido de nióbio (NbO), o dióxido de nióbio (NbO₂) e o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), onde o metal apresenta, respectivamente, os seguintes estados de oxidação (II), (IV) e (V) (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). Esses óxidos apresentam um efeito pronunciado no uso como suporte de catalisadores de metais e de óxidos metálicos (TANABE; OKAZAKI, 1995).

O Nb₂O₅ é o óxido mais termodinamicamente estável de nióbio. Ocorre na forma amorfa ou em uma de suas inúmeras formas cristalinas, sendo que suas propriedades físicas estão diretamente associadas à metodologia de síntese (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). Sua aplicação ocorre no uso como catalisador, sensor de gases, elemento semicondutor em células solares, componentes eletrônicos e como fotocatalisador (FALK, 2017).

De acordo com a literatura, Nb₂O₅ já foi empregado como suporte catalítico para paládio (Pd) na reação hidroximetilação (HDO) de fenol (BARRIOS et al., 2018), para ferro na reação de oxidação do corante azul de metileno (SANTOS; SILVA; ALBUQUERQUE, 2015), para cobalto (Co) na síntese de Fischer-Tropsch (HERNÁNDEZ MEJÍA et al., 2017) e para Cu.ZnO na síntese de metanol e éter dietílico através da hidrogenação de CO₂ (DA SILVA et al., 2016).

3.3.3 Óxido misto Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}

O cério (Ce) é um metal de transição interna pertencente ao grupo dos lantanídeos com configuração eletrônica [Xe]4f¹⁴5d¹6s² que se apresenta em dois estados de oxidação estáveis, Ce³⁺ e Ce⁴⁺ (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007). No seu estado mais estável, o trivalente, as propriedades do cério se assemelham aos demais lantanídeos, exceto pela sua fácil oxidação para Ce⁴⁺ e instabilidade em ar e água (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007; MOLLER, 2016).

O dióxido de cério ou céria (CeO₂) é o composto de Ce⁴⁺ mais estável, devido a sua estrutura cúbica do tipo fluorita (Figura 3) (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007). A maior aplicação comercial desse óxido é na catálise de três vias (KAŠPAR; FORNASIERO, 2003).

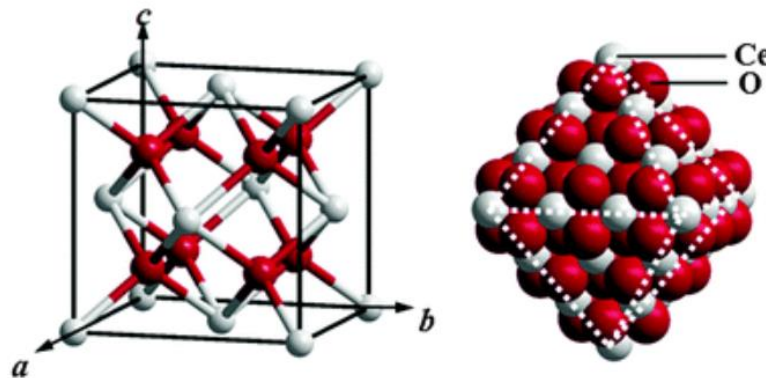


Figura 3. Estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) do CeO_2 .
Fonte: (SUN; XUE, 2013).

Em atmosfera redutora, o CeO_2 apresenta deficiências em oxigênio na estrutura, correspondente à fórmula não estequiométrica CeO_{2-x} ($0 < x < 0,5$), de tal forma que sua estrutura cúbica é mantida (RICKEN; NÖLTING; RIESS, 1984; RAO; MISHRA, 2003). Na presença de oxigênio atmosférico, o CeO_2 é reoxidado de forma reversível (equação 17), indicando a capacidade desse óxido em absorver e liberar oxigênio útil para as reações de oxirredução (KAŠPAR; FORNASIERO, 2003). A quantificação dessa propriedade é chamada de capacidade de armazenamento de oxigênio (*Oxygen Storage Capacity, OSC*).



Com o intuito de otimizar a OSC e, também, a estabilidade térmica da céria, vários metais podem ser incorporados em sua estrutura, como Zr, Zn, Eu, Cu e Fe (LAGUNA et al., 2011).

A incorporação de ferro na rede cristalina do CeO_2 leva a uma maior atividade catalítica dos materiais em uma série de reações devido à combinação dos diferentes cátions na matriz óxida, que produz materiais com novas propriedades eletrônicas, estruturais, redox, texturais e de migração de oxigênio (BRACKMANN, 2016). Dentre os óxidos mistos de cério e ferro testados por Brackmann (2016) e empregados como suportes catalíticos, o $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ foi o que apresentou melhor desempenho para RCS de NO por CO.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Com o objetivo de se obter uma amostra representativa, foram coletados dois frascos de efluentes com diferentes tempos de armazenamento e geradores distintos. As coletas foram realizadas nos laboratórios do Departamento Acadêmico de Engenharia Elétrica (DAELE) e no laboratório de Engenharia Elétrica localizado na Politec (Polo de Tecnologia do Sudoeste), ambos pertencentes à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) de Pato Branco. As amostras foram então misturadas e homogeneizadas.

A metodologia empregada, esquematizada na Figura 4, consiste na filtração e diluição do efluente bruto para realização do tratamento por meio da precipitação química. O precipitado é então seco e pesado para ser submetido à solubilização em meio ácido. A solução obtida é utilizada na síntese do catalisador suportado por meio da impregnação via úmida. Ao final, o desempenho catalítico do material é avaliado.

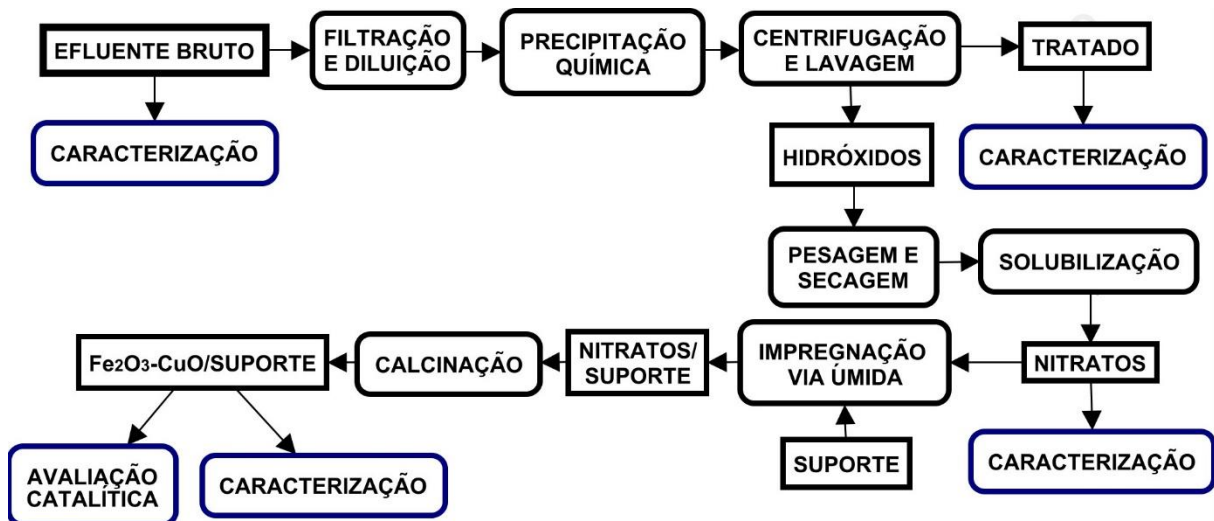


Figura 4. Fluxograma da metodologia empregada na conversão do efluente nos catalisadores suportados em Nb_2O_5 e $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$.

Fonte: Autoria própria.

4.1 TRATAMENTO DO EFLUENTE

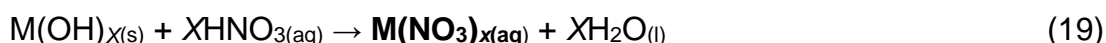
O tratamento em si consistiu na diluição do efluente na razão 2:1 (efluente: água ultrapura) e na precipitação química dos metais presentes em solução (cobre e

ferro) por meio da elevação do pH utilizando uma solução de NaOH (99% Enerquímica) 2 mol L⁻¹ (equação (18)).



Após a precipitação, o conjunto solução-precipitado foi centrifugado e o precipitado foi lavado cerca de três vezes com água ultrapura para eliminação de compostos solúveis remanescentes. Em seguida, o material sólido foi submetido à secagem, em estufa, a 110 °C até peso constante (aproximadamente 48 horas).

Posteriormente, 10 g do material seco foram ressolubilizados em ácido nítrico (53% Enerquímica) (equação (19)) numa razão volumétrica de 1:2 (HNO₃ 53%: água ultrapura). O sistema permaneceu em pH extremamente ácido (< 0) durante 10 dias e sob agitação. A solução obtida nesse procedimento é denominada solução de síntese.



4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

O Nb₂O₅ cristalino foi obtido pela calcinação do ácido nióbio (Nb₂O₅.nH₂O), comercialmente conhecido como HY-340 e cedido gentilmente pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), a 550 °C com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ durante 150 min.

Já o óxido misto Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2,5} foi preparado por meio do método de Pechini adaptado, também conhecido como método dos precursores poliméricos. Para se obter a relação estequiométrica desejada, adicionaram-se 94,63 mL de Ce(NO₃)₃.6H₂O (99% Neon) 0,55 mol L⁻¹ e 65,72 mL de Fe(NO₃)₃.9H₂O (99% Neon) 0,2 mol L⁻¹ a 94,94 mL de ácido cítrico (99% Dinâmica) 0,75 mol L⁻¹ numa razão molar de 1,1 (ácido cítrico/metals). O sistema foi então submetido à agitação e aquecimento a 60 °C durante 30 min, para complexação dos metais. Posteriormente, a temperatura foi elevada a 90 °C, e 2,7 mL de etilenoglicol (98% Proquímicos) na proporção molar 3:2 (ácido cítrico:etilenoglicol) foram adicionados à solução. Após o término da reação de poliesterificação, o aquecimento e agitação foram cessados e o polímero foi

submetido à secagem, em estufa, a 110 °C até peso constante. O material foi então calcinado a 550 °C durante 150 min, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. A Figura 5 representa esquematicamente o método de síntese.

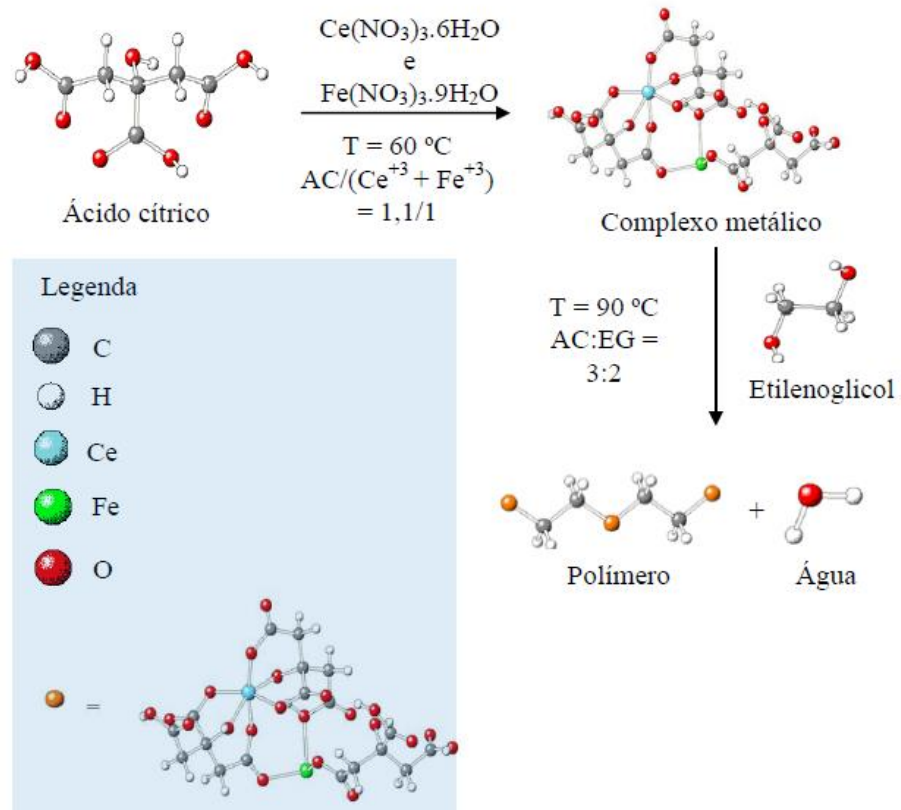


Figura 5. Esquema representativo da síntese do suporte catalítico $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ pelo método de Pechini.

Fonte: (BRACKMANN, 2016).

O ferro e o cobre, agora na forma de nitratos, foram impregnados (via úmida), por meio de um evaporador rotativo *Tecnal TE-221* (Figura 6), nos suportes, de tal forma que a porcentagem mássica nominal de metais em relação ao suporte foi de 10%. O sistema permaneceu a 70 °C e com rotação de 6 rpm durante 2 h.



Figura 6. Evaporador rotativo no qual os metais foram impregnados no suporte catalítico.
Fonte: Autoria própria.

Após a impregnação, o material obtido foi seco em estufa a 100 °C durante 23 h e, então, calcinado a 550 °C durante 150 min com taxa de 5 °C min⁻¹, para a conversão dos sais em óxido de ferro (III) (Fe₂O₃) e óxido de cobre (II) (CuO).

4.3 CARACTERIZAÇÕES

O efluente bruto, tratado e a solução de síntese foram submetidas à análise de pH, quantificação de ferro e cobre por Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama (FAAS) e quantificação de cloretos pelo método titulométrico de Mohr.

Os materiais sólidos (catalisadores e suportes) foram caracterizados por Difratometria de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS), Redução à Temperatura Programada (TPR) e fisissorção de N₂ a -196 °C.

4.3.1 Espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS)

As quantidades de ferro e cobre foram determinadas em espectrofotômetro de absorção atômica por chama *Perkin Elmer Pinaacle 900T* com as apropriadas lâmpadas elementares de cátodo-oco.

A determinação das concentrações dos metais no efluente e na solução tratada servem para o cálculo da recuperação de ferro e cobre após precipitação química. Já o emprego dessa análise na solução de nitratos tem como objetivo identificar as concentrações dos metais para a otimização do processo de ressolubilização e do procedimento de impregnação via úmida. As análises foram realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Pato Branco.

4.3.2 Método de Mohr

O método de Mohr é uma técnica titulométrica de precipitação usada para quantificar íons cloreto (Cl^-) contidos nas soluções de estudo (HARRIS, 1999). O método consiste, basicamente, na precipitação do cloreto através de uma solução padronizada de nitrato de prata (AgNO_3) e o uso de uma solução 5 % (m/v) de cromato de potássio (K_2CrO_4) como indicador.

Devido à elevada concentração de cloreto no efluente e na solução tratada, a diluição dessas amostras foi realizada para minimizar o gasto de titulante.

4.3.3 Difractometria de raios X (DRX)

A Difractometria de Raios X (DRX) foi empregada para a determinação das fases cristalinas dos materiais obtidos. Para tanto, utilizou-se difratômetro *MiniFlex 600*, com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos em intervalo de varredura de $2\theta = 5 - 90^\circ$, em modo *step scan*, com passo de $0,05^\circ$ e tempo por passo de 2 segundos. As análises foram realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Pato Branco.

A identificação das fases foi realizada por meio da comparação dos difratogramas com o banco de dados ICDD (*The International Centre for Diffraction Data*).

O tamanho dos cristalitos foi calculado por meio da equação de Scherrer (BOND, 1987):

$$d = \frac{k.\lambda}{\cos(\emptyset).L} \quad (1)$$

Onde d é o tamanho médio do cristalito, k é uma constante (constante de Scherrer), que depende da forma do cristalito (assumida 0,893), λ é o comprimento de onda, \emptyset representa o ângulo de difração em radianos e L é largura à meia altura do pico.

4.3.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram analisadas por meio da técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram obtidos em equipamento *Perkin Elmer Frontier* com acessório de refletância total atenuada (ATR), na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} e com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações. As análises foram realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Pato Branco.

4.3.5 Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica de FRX foi empregada com o intuito de se determinar a composição química dos catalisadores sintetizados. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas em equipamento Rigaku ZSX Primus II no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS)

As características morfológicas dos catalisadores sintetizados e a distribuição espacial dos elementos Nb, Ce, Fe, O e Cu foram investigadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Dispersão de Raios X (MEV-EDS) em equipamento *Hitachi*, modelo *TM3000*. As análises foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Ponta Grossa.

4.3.7 Caracterização Textural

As propriedades texturais dos catalisadores foram investigadas por meio da fisissorção de nitrogênio (N_2) a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram pré tratadas por meio de secagem a $300\text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo para eliminar a água fisissorvida. Após a etapa de pré tratamento, as isotermas de adsorção e a dessorção de N_2 foram obtidas.

Os valores de área superficial específica foram obtidos pelo método B.E.T. (*Brunauer-Emmett-Teller*), enquanto que o volume de poros e a distribuição de tamanho de poros foram quantificados pelo método B.J.H. (*Barret-Joyner-Halenda*), que é baseado na isoterma de dessorção de N_2 . As análises foram realizadas no Núcleo de Catálise (NUCAT) do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ).

4.3.8 Redução à Temperatura Programada (TPR)

A técnica de Redução à Temperatura Programada (TPR) foi empregada com o objetivo de se analisar a redutibilidade dos catalisadores. As análises foram conduzidas em reator de quartzo aquecido por forno com controle de temperatura, em que o processo de redução ocorreu por meio do aquecimento da amostra a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ à taxa de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ sob vazão de mistura 10% H_2/Ar . As amostras permaneceram na temperatura final de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. A Figura 7 apresenta o equipamento utilizado para esse fim. As análises foram realizadas no Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).



Figura 7. Equipamento utilizado na obtenção dos perfis de TPR.

Fonte: Autoria própria.

As reações de redução dos óxidos de cobre e ferro para obtenção dos catalisadores metálicos suportados são descritas a seguir:



4.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Os catalisadores sintetizados e os suportes catalíticos foram empregados na reação de redução catalítica seletiva de NO por CO no Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

No intuito de minimizar ao máximo possíveis efeitos difusionais, foram preparadas pastilhas a partir do pó da amostra, utilizando-se uma prensa de marca *CARVER*, modelo 4332, e uma pressão de aproximadamente 3500 psi. As pastilhas foram moídas e peneiradas, obtendo-se uma faixa de granulometria de 40-60 mesh, para a qual os efeitos difusionais são mínimos e permitem que os catalisadores sejam comparáveis. A massa de catalisador utilizada foi de 120 mg.

Foi utilizado um reator tubular tipo “tubo em U”, de pirex, de diâmetro interno de 0,66 cm. Com o objetivo de se minimizar pontos quentes no interior do reator, o leito catalítico foi diluído com carbetto de silício, na proporção mássica de 1:3.

O sistema de avaliação catalítica, conforme apresentado na Figura 8, consistiu de uma unidade multipropósito, acoplada a um cromatógrafo gasoso *Agilent 6890N*. Com o acoplamento do cromatógrafo, foi possível determinar as conversões de CO e NO. O cromatógrafo é equipado com válvula de injeção em linha com a unidade que injeta 0,5 μL de gás em uma coluna empacotada PROPAK N, marca *SUPELCO*, que separa os reagentes e produtos reacionais que, em seguida, são detectados por um Detector de Condutividade Térmica (TCD). O gás de arraste é He ultrapuro, vazão de 40 L min^{-1} . As corridas são isotérmicas a 36 °C.

O procedimento para o teste catalítico consistiu, primeiramente, de um pré-tratamento das amostras com fluxo de hélio, a 150 °C por 1 h, no intuito de se retirar a água fisissorvida no catalisador.

A atividade catalítica de redução de NO pelo CO foi avaliada por meio de uma mistura contendo 1% NO e 1% CO e balanço em He. A amostragem foi realizada a

cada 7 minutos, tempo de duração de obtenção de cada cromatograma. Para todos os procedimentos, a vazão foi de $13,5 \text{ L h}^{-1}$.



Figura 8. Sistema de avaliação catalítica, onde 1 representa o cromatógrafo, 2 o forno e o reator e 3 a unidade multipropósito.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 9, encontra-se um exemplo do cromatograma obtido a cada injeção. A quantificação dos produtos é realizada por meio de uma calibração por mistura padrão primária fornecida pela Linde Gases onde cada produto é calibrado, e assim a composição durante a reação é comparada com essa calibração de acordo com a área de cada pico.

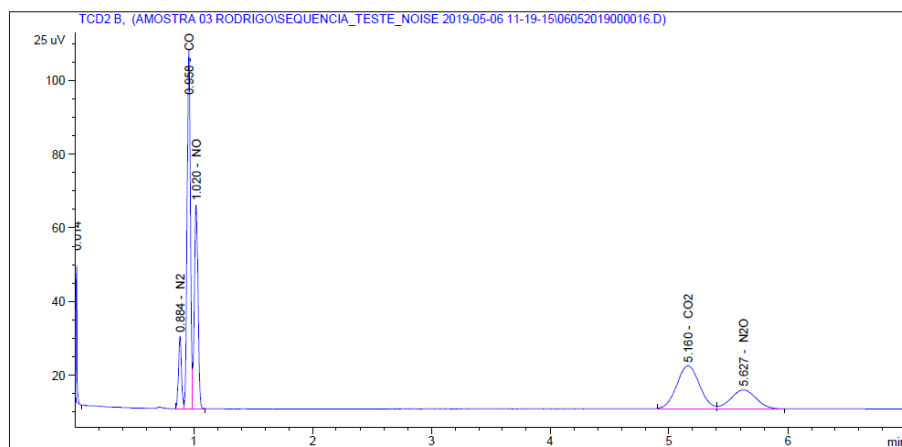


Figura 9. Cromatograma obtido a cada injeção.

Fonte: Autoria própria.

A partir desses resultados, foram construídos gráficos de porcentagem de conversão em função da temperatura, gerando as curvas de *Light-off*, que indicam qual o produto que é preferencialmente formado sob determinadas condições de atmosfera e temperatura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 TRATAMENTO DO EFLUENTE

5.1.1 Titulação potenciométrica do efluente

Os dados obtidos pela titulação potenciométrica do efluente foram utilizados para determinar as regiões de pH nas quais ocorrem a precipitação dos metais. Para isso, a curva pH versus V (volume de agente precipitante) foi submetida a tratamentos matemáticos para obtenção da primeira e segunda derivadas, bem como, a primeira derivada elevada ao quadrado, conforme Figura 10.

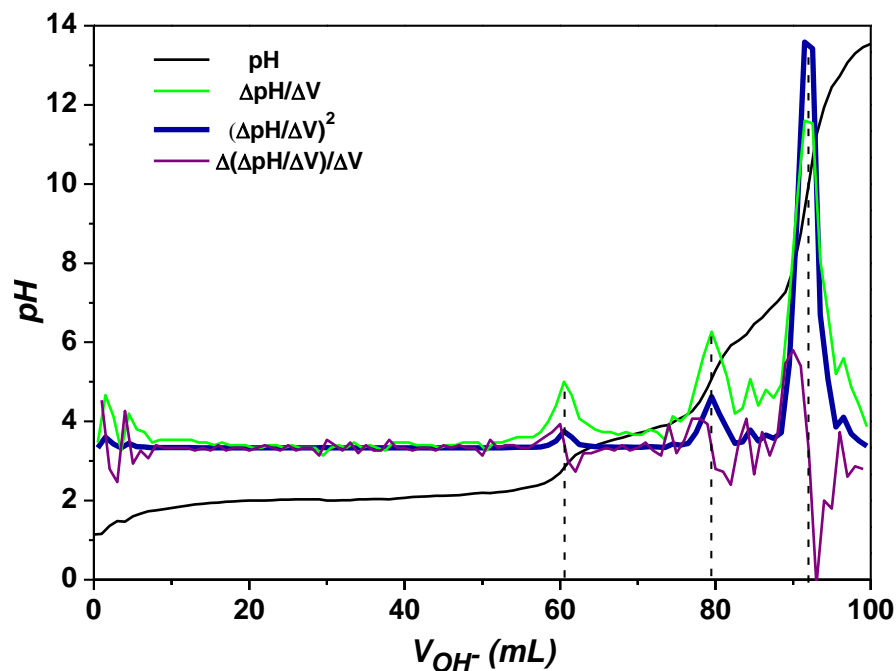


Figura 10. Curva de pH em função do volume de NaOH 2 mol L⁻¹ adicionado ao efluente, e sua primeira derivada, primeira derivada ao quadrado e segunda derivada.

Fonte: Autoria própria.

As três curvas indicam os mesmos pontos de equivalência, como esperado, porém apenas a curva $(\Delta pH/\Delta V)^2$ versus V apresenta os dados de forma mais clara, diminuindo as flutuações de medidas que dificultam a análise das inflexões. Por esse motivo, essa curva foi selecionada para um estudo mais aprofundado do comportamento do efluente após adição de hidróxido de sódio (Figura 11).

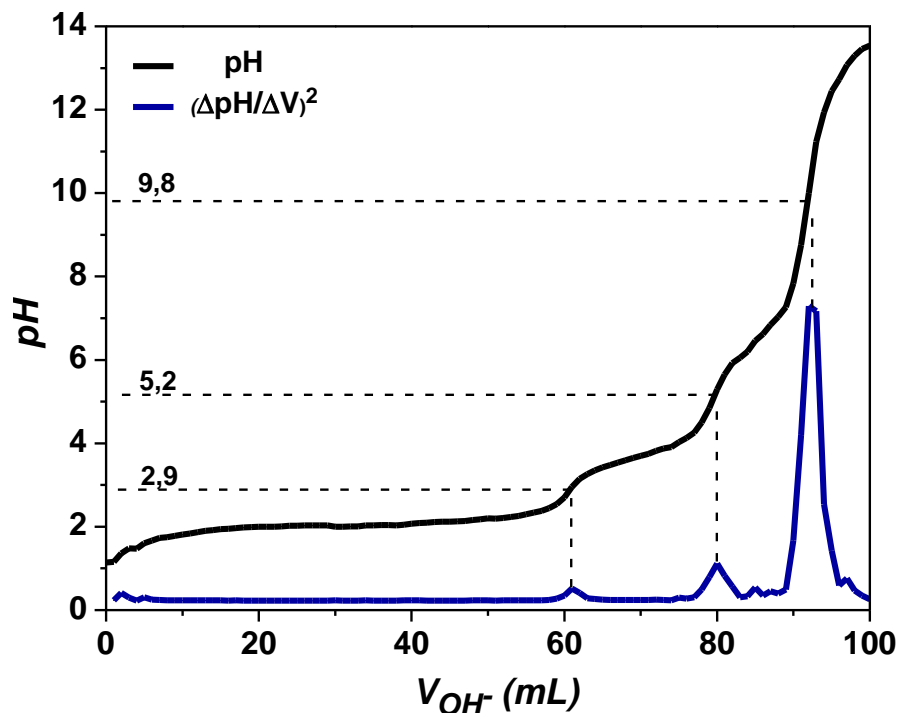


Figura 11. Curva de pH em função do volume de NaOH 2 mol L⁻¹ adicionado ao efluente e sua derivada ao quadrado.

Fonte: Autoria própria.

Na figura acima, três pontos estequiométricos são facilmente identificados em pH 2,9, 5,2 e 9,8. A cada um desses pontos, pode ser atribuído o término de uma reação $M^{x+} + xNaOH$ (M = metal e x = carga do metal), que leva a um acúmulo de íons hidroxila no meio, acarretando o aumento do potencial hidrogeniônico (pH). Como o efluente é composto, a princípio, por apenas três cátions metálicos (Fe^{3+} , Cu^{2+} e Fe^{2+}), cada uma dessas regiões de inflexão está relacionada com a precipitação de um desses íons.

O ponto de equivalência em pH 2,9 informa que a maior parte de Fe^{3+} presente no efluente foi precipitado na forma de hidróxido de ferro (III) ($Fe(OH)_3$), pois esse composto tem produto de solubilidade (K_{ps}) igual a $1,6 \cdot 10^{-39}$, indicando uma tendência maior de ser precipitado em relação aos demais metais. Levando em conta o mesmo raciocínio, é possível atribuir o pH = 5,2 à precipitação de $Cu(OH)_2$ ($K_{ps} = 4,8 \cdot 10^{-20}$) e o pH = 9,8 à precipitação de $Fe(OH)_2$ ($K_{ps} = 7,9 \cdot 10^{-16}$) (HARRIS, 1999). Esses dados experimentais podem ser comparados com estimativas matemáticas que consideram a igualdade estequiométrica no ponto de equivalência (Tabela 1), obtidas pela equação abaixo:

$$pH = 14 + \frac{1}{x+1} \log(xK_{ps}) \quad (2)$$

Onde x é a carga do cátion metálico.

Tabela 1 – Valores de pH estimados e experimentais.

	K_{ps}	pH estimado	pH real
Fe(OH)₃	$1,6 \cdot 10^{-39}$	4,4	2,9
Cu(OH)₂	$4,8 \cdot 10^{-20}$	7,7	5,2
Fe(OH)₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$	9,5	9,8

Fonte: Autoria própria.

A grande diferença entre os valores de pH apresentados pode estar associada à complexidade do efluente. Enquanto a estimativa é feita considerando apenas os íons M^x e OH^- em solução, o pH real está associado à influência de inúmeras espécies presentes no efluente.

Como as soluções de cloreto de ferro (III), utilizadas para confecção de trilhas condutoras em PCIs, são feitas com água de torneira, a presença de outras pequenas inflexões na curva *pH versus V* pode estar relacionada à precipitação de outras espécies, como o $Ca(OH)_2$ ($K_{ps} = 5,5 \cdot 10^{-6}$) e $Mg(OH)_2$ ($K_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-11}$) (HARRIS, 1999).

5.1.2 Recuperação de ferro e cobre

Por mais que a precipitação do último cátion, Fe^{2+} , esteja relacionada ao valor 9,8, sua precipitação tem ocorrência em pHs inferiores, lembrando que a inflexão indica apenas a ausência do consumo de OH^- no meio. Tendo isso em vista, e de acordo com a resolução n° 430/2011 do CONAMA, escolheu-se elevar o pH do efluente de 0,88 a 8,5 para o devido tratamento. Com isso, a quantidade da solução precipitante necessária é igual a uma razão volumétrica de 1,8 (solução de agente precipitante/efluente). Isto é, para o tratamento de 100 mL do efluente, são requeridos 180 mL de NaOH 2 mol L⁻¹.

O emprego desse procedimento foi responsável pela recuperação de 95,47% de cobre e 99,99% de ferro, em termos da massa nominal. Já em termos da concentração (Tabela 2), que leva em conta a diluição acarretada pelo tratamento,

esses valores são de 98,66% e 99,996%, respectivamente. Essa diluição, em conjunto com a provável adsorção dos íons Cl^- no precipitado, dada a natureza adsorvente do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (PIERCE; MOORE, 1982; NAMASIVAYAM; RANGANATHAN, 1995; GREEN-PEDERSEN; JENSEN; PIND, 1997; GASSER; MOHSEN; ALY, 2008), foi responsável pela diminuição significativa na concentração de cloreto na solução tratada, cerca de 70,54%.

Tabela 2 - Caracterização do efluente bruto e tratado.

	Bruto	Tratado	Parâmetros CONAMA
pH	0,88	8,51	5 a 9
Cu (g L⁻¹)	8,56 ±0,12	1,15.10 ⁻¹ ±2,0.10 ⁻³	1,0.10 ⁻³
Fe (g L⁻¹)	41,1 ±4,4	1,54.10 ⁻³ ±2,0.10 ⁻⁴	15.10 ⁻³
Cl⁻ (g L⁻¹)	129 ±1	38 ±1	Ausente

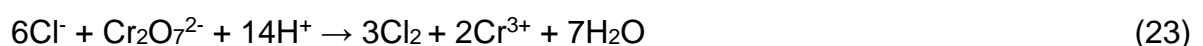
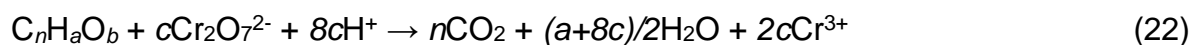
Fonte: Autoria própria.

O efluente tratado está de acordo com os parâmetros de lançamento do CONAMA para valores de pH e concentração de ferro dissolvido, porém diverge em termos da concentração de cobre.

5.2 OBTENÇÃO DA SOLUÇÃO DE SÍNTESE

O tratamento do efluente e a ressolubilização foram procedimentos empregados para a obtenção da solução de síntese, composta pelos sais solúveis $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Em relação ao efluente bruto, a solução de síntese apresenta maior teor de cobre e menor quantidade de contaminantes (Tabela 3).

Neste trabalho, entende-se como contaminantes os íons Cl^- e a matéria orgânica, que podem levar ao envenenamento dos catalisadores. Ambos os compostos são responsáveis por aumentar a demanda química de oxigênio da solução (equações 22 e 23) (SABESP, 1997). Desta forma, a análise de DQO serve como parâmetro de quantificação de contaminantes.



Assim sendo, os procedimentos empregados (tratamento + ressolubilização) levaram a uma eliminação de contaminantes de 99,11%.

Tabela 3. Comparação dos parâmetros quantitativos entre o efluente bruto e a solução de síntese.

	Efluente bruto	Solução de síntese
pH	0,88	1,80
Cu (g L⁻¹)	8,56 ±0,12	3,00 ±0,04
Fe (g L⁻¹)	41,1 ±4,4	8,83 ±0,14
DQO (g L⁻¹)	97,11	0,86
Cl⁻ (g L⁻¹)	129 ±1	0,98 ±0,03
%Cl⁻/(Fe+Cu)	79,20	7,65
%Fe/(Fe+Cu)	82,76	74,64

Fonte: Autoria própria.

A porcentagem específica de cloreto, determinada pelo método de Mohr, em relações aos metais (Cu e Fe) foi de 79,20% no efluente bruto e 7,65% na solução de síntese. Essa mudança nas proporções mássicas indica uma redução significativa de 99,24% desse agente contaminante.

O teor de ferro diminuiu na solução de síntese, pois o hidróxido de ferro (III), majoritário no efluente, é menos solúvel em relação ao hidróxido de cobre (II).

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A calcinação dos suportes catalíticos impregnados com ferro e cobre (na forma de nitratos) acarreta a formação dos óxidos de ferro (III) (Fe₂O₃) e cobre (II) (CuO) em suas superfícies. Os materiais obtidos, que incluem os suportes impregnados e não impregnados, são apresentados na Figura 12.

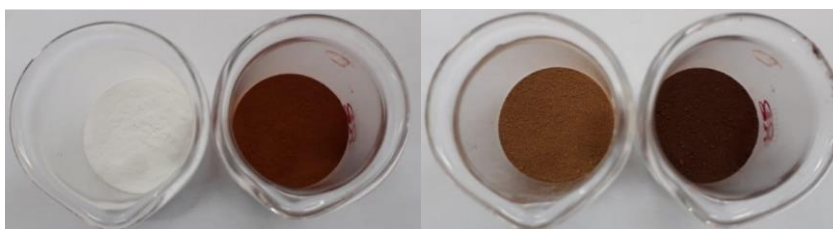


Figura 12. Da esquerda para a direita, Nb₂O₅ não impregnado, Nb₂O₅ impregnado, Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} não impregnado e Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} impregnado.

Fonte: Autoria própria.

Após a impregnação, é possível constatar uma mudança de coloração, atribuída à presença, principalmente, dos cátions Fe^{3+} na superfície dos suportes catalíticos. As análises realizadas e discutidas nesta seção têm como intuito caracterizar e avaliar a estrutura e composição química, as propriedades de superfície e a redutibilidade de cada material obtido.

5.3.1 Estrutura e composição química

Nesta seção, as seguintes análises serão discutidas:

- Difractometria de Raios X (DRX);
- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- Fluorescência de Raios X (FRX).

A Figura 13 apresenta os difratogramas de raios X do suporte Nb_2O_5 não impregnado (a) e impregnado com ferro e cobre (b). Ambos os difratogramas indicam a obtenção do Nb_2O_5 cristalino com estrutura TT- Nb_2O_5 (pseudo-hexagonal), de código de referência 00-007-061 de acordo com o ICDD (*The International Centre for Diffraction Data*).

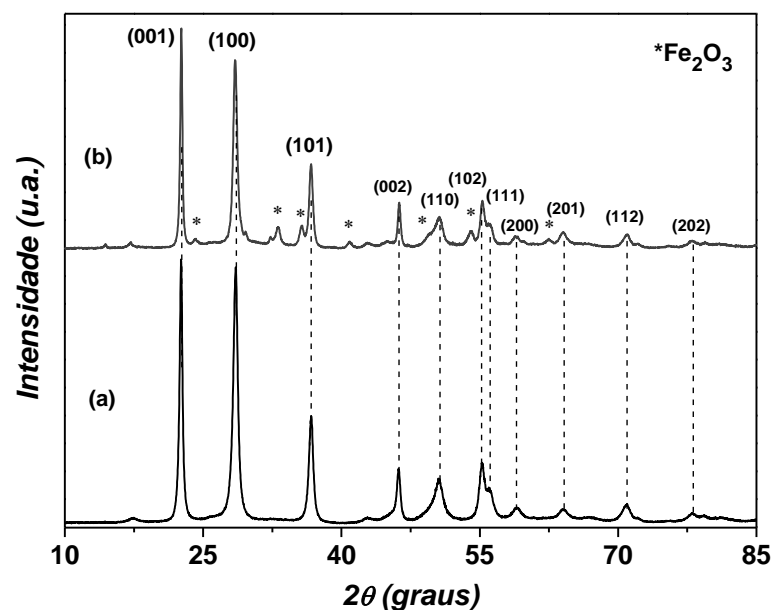


Figura 13. Difratomogramas de raios X do suporte catalítico Nb_2O_5 (a) não impregnado e (b) impregnado.

Fonte: Autoria própria.

Fases semelhantes foram obtidas por Sousa (2014) para o Nb₂O₅ reduzido e calcinado a 500 °C, e por Brayner e Bozon-Verduraz (2003), que sintetizam o Nb₂O₅ por meio de rotas químicas e realizaram o tratamento térmico em diferentes temperaturas (600 a 1000 °C). De fato, a obtenção de uma fase cristalina para o Nb₂O₅ está relacionada com a temperatura de calcinação (KO; WEISSMAN, 1990). As possíveis fases cristalinas são TT-Nb₂O₅ (pseudo-hexagonal), T-Nb₂O₅ (ortorrômbica) e H-Nb₂O₅ (monoclínica) obtidas, respectivamente, em faixas de temperatura de 300-500 °C, 500-800 °C e maiores que 1000 °C (KO; WEISSMAN, 1990; BRAYNER; BOZON-VERDURAZ, 2003). A identificação de apenas uma fase para o Nb₂O₅ obtido neste trabalho pode estar relacionada à temperatura de calcinação (550 °C), que é próxima à transição das fases pseudo-hexagonal e ortorrômbica.

O difratograma (b) indica também a presença da fase hematita (Fe₂O₃) (ICDD: 01-079-1741), comprovando a presença de ferro no suporte catalítico. Além disso, o perfil de difração não apresenta deslocamentos para o Nb₂O₅, indicando que a impregnação realizada não altera sua forma estrutural.

Entretanto, a análise de DRX do Nb₂O₅ impregnado (Figura 13b) não indicou a presença de óxidos de cobre, provavelmente devido à baixa quantidade, indetectável pela técnica, e a alta dispersão desse composto na superfície do suporte. A dificuldade de identificação da fase óxida de cobre também foi averiguada em trabalhos anteriores que empregaram o CuO disperso em Nb₂O₅ (BRAGA et al., 2007; NUNES, 2018).

É possível notar ainda uma mudança na intensidade dos picos mais intensos entre os difratogramas (a) e (b). Essa mudança é refletida no tamanho do cristalito (Tabela 4), estimado com base nos valores de FWHM (*Full Width at Half Maximum*, largura total à meia altura) do pico mais intenso.

Tabela 4 – Tamanhos de cristalito do Nb₂O₅, impregnado e não impregnado, estimados pela equação de Scherer considerando o plano de difração (001).

Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ (001)		Tamanho de cristalito (nm)
	2θ (°)	FWHM (°)	
não impregnado	22,6	0,379	22,2
impregnado	22,6	0,289	29,9

Fonte: Autoria própria.

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios X do suporte de $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, não impregnado (a) e impregnado com ferro e cobre (b). Ambos os difratogramas indicam picos de difração relacionados ao óxido de cério (IV) (CeO_2) cristalino com estrutura cúbica de face centrada e grupo espacial $Fm-3m$ (ICDD: 03-065-5923).

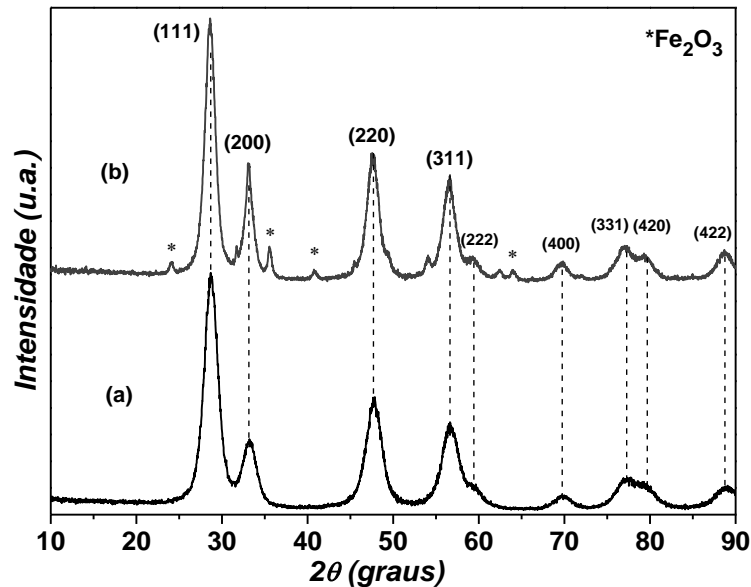


Figura 14. Difratogramas de raios X do suporte catalítico $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (a) não impregnado e (b) impregnado.

Fonte: Autoria própria.

A ausência de picos relacionados a óxidos de ferro no difratograma (a) indica a incorporação do Fe na estrutura de céria ou, ainda, pode indicar a presença de quantidades indetectáveis desse óxido para a técnica de DRX (BAO et al., 2008). Contudo, fases CeO_2 únicas para óxidos mistos de cério e ferro já foram obtidas por diferentes métodos de síntese, isso inclui microemulsão (LAGUNA et al., 2011) coprecipitação (MOOG et al., 2014; ANUSHREE; KUMAR; SHARMA, 2015), sol-gel (BRITO et al., 2010; LAGUNA et al., 2010; SHEN et al., 2013) e Pechini (ZHAO et al., 2013). Os trabalhos relatados empregaram diferentes porcentagens molares de Fe, desta forma, é possível inferir que a solubilidade de ferro na estrutura cristalina de céria depende das condições de síntese (BRACKMANN, 2016). Assim, a análise de DRX do material obtido neste trabalho evidencia a incorporação de ferro na rede cristalina do CeO_2 .

Igualmente ao suporte de Nb_2O_5 , a presença da fase hematita (ICDD: 01-079-1741) no suporte $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ impregnado é averiguada (Figura 14(b)), não havendo

a alteração do perfil de difração do óxido misto. A presença de fases de CuO também não foi constatada. Bai, Bian e Wu (2019) impregnaram 10% (m/m) de cobre em suportes de óxido misto de cério e alumínio, sendo que a ausência de fases de óxido de cobre foi averiguada em duas das três amostras sintetizadas.

A Tabela 5 apresenta os tamanhos de cristalito para o suporte antes e depois da dispersão dos metais. É possível notar que o procedimento de impregnação acarretou um sutil aumento do tamanho do cristalito do material.

Tabela 5 - Tamanhos de cristalito do óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$, impregnado e não impregnado, estimados pela equação de Scherer considerando o plano de difração (111) do CeO_2 .

$Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$	CeO_2 (111)		Tamanho de cristalito (nm)
	2θ (°)	FWHM (°)	
não impregnado	28,8	0,983	8,4
impregnado	28,6	0,914	9,0

Fonte: Autoria própria.

O aumento pouco significativo do tamanho de cristalito acarretado pela impregnação dos óxidos metálicos, evidenciado nas tabelas 4 e 5, pode indicar a incorporação das espécies óxidas de ferro e cobre nos suportes catalíticos.

A análise por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) tem como intuito a identificação das funções químicas presentes nos materiais obtidos por meio dos modos vibracionais característicos. A Figura 15 apresenta o espectro de infravermelho para o Nb_2O_5 não impregnado (a) e impregnado (b). Não há alterações pronunciadas no espectro após a dispersão das fases óxidas de cobre e ferro.

A região de transmitância compreendida entre $1000-850\text{ cm}^{-1}$ pode estar associada ao estiramento da ligação $Nb=O$, que geralmente tem início em valores de número de onda inferiores a 1000 cm^{-1} (BURCHAM; DATKA; WACHS, 1999). Já a região de $820-750\text{ cm}^{-1}$ corresponde à distorção da ligação octaédrica NbO_6 (ZIOLEK, 2003). E, por fim, a região entre $750-400\text{ cm}^{-1}$ se refere à vibração de deformação angular da ligação $Nb-O-Nb$ (RISTIĆ; POPOVIĆ; MUSIĆ, 2004).

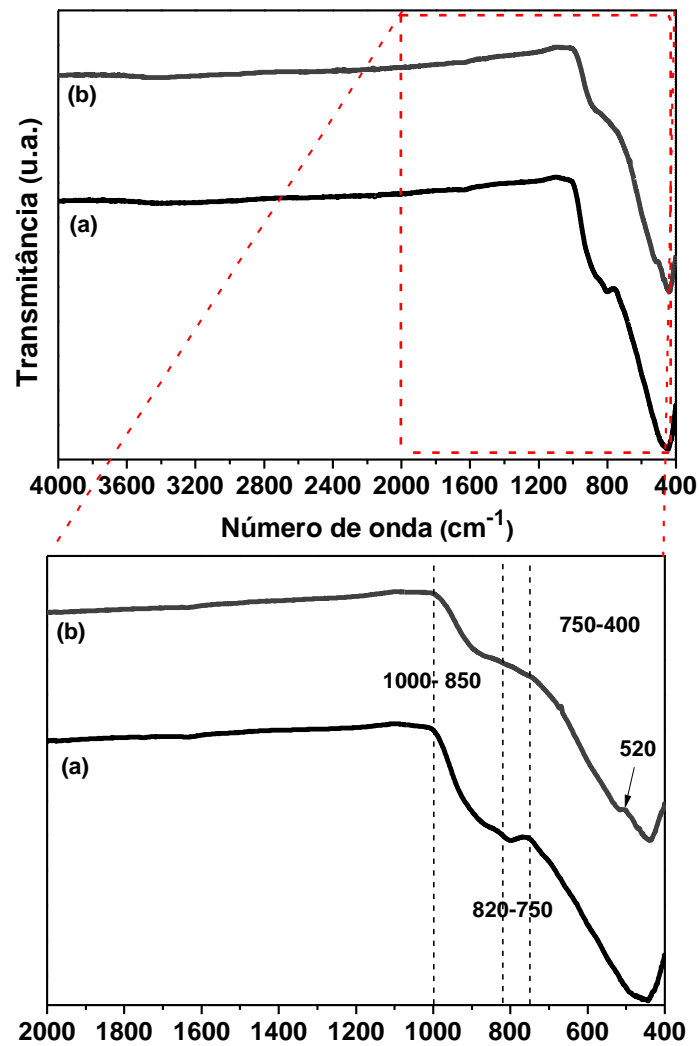


Figura 15. Espectros obtidos pela técnica de FTIR para o pentóxido de nióbio não impregnado (a) e impregnado (b).

Fonte: Autoria própria.

Já a Figura 16 apresenta o espectro de infravermelho para o $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ não impregnado (a) e impregnado (b). Diferentemente do caso anterior, algumas alterações no espectro, após a dispersão das fases óxidas de cobre e ferro, são evidenciadas.

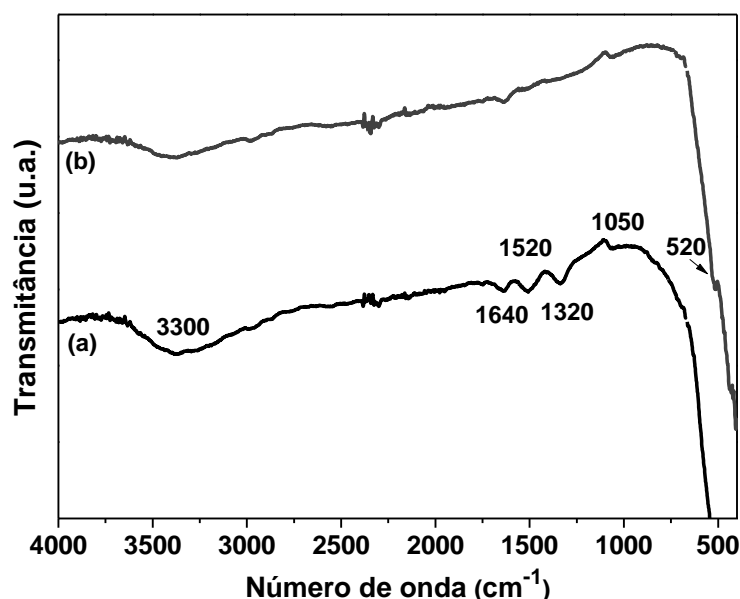


Figura 16. Espectros obtidos pela técnica de FTIR para o óxido misto de cério e ferro não impregnado (a) e impregnado (b).

Fonte: Autoria própria.

A região de transmitância correspondente ao número de onda 3300 cm^{-1} é atribuída ao modo de estiramento da ligação O-H (RUBIO et al., 1997), podendo indicar a presença de moléculas de água adsorvidas no suporte catalítico. Já as bandas em 1640 e 1520 cm^{-1} estão relacionadas a ligações C-O, indicando uma possível adsorção de CO_2 na superfície do suporte (DVORANOVÁ et al., 2002). As bandas em 1050 e 1320 cm^{-1} estão associadas às vibrações do íon NO_3^- , podendo indicar que a calcinação não foi suficiente para a eliminação dessas espécies (ZOTIN, 1995; YUE; ZHANG, 2009). Por fim, a região compreendida entre 700 e 400 cm^{-1} corresponde à vibração do CeO_2 (YUE; ZHANG, 2009).

Contudo, algumas bandas averiguadas no espectro (a) não estão presentes no espectro (b). As regiões relacionadas à presença de H_2O , C-O e NO_3^- são menos intensas, provavelmente ocasionada pela mudança das características superficiais ou perto da superfície do material, atribuída ao Fe_2O_3 e CuO suportados.

Além disso, em ambos os espectros que retratam os suportes catalíticos impregnados é observada uma banda em 520 cm^{-1} , que está associada às ligações Fe-O da estrutura interna da hematita (ZHAO et al., 2007).

A composição química dos materiais sintetizados, obtida por meio da técnica de Fluorescência de Raios X (FRX), corrobora uma série de afirmações descritas

anteriormente. As Tabelas 6 e 7 apresentam, respectivamente, a composição do Nb_2O_5 e do óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, não impregnados e impregnados.

Tabela 6 – Composição química do pentóxido de nióbio impregnado e não impregnado obtida através da técnica de FRX dada em termos da porcentagem mássica.

	Nb_2O_5	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Nb}_2\text{O}_5$
Nb_2O_5 (%)	99,2	97,5
Fe_2O_3 (%)	0	0,301
CuO (%)	0	0,0415
Cl (%)	0	0,0072
Na_2O (%)	0	0,0598
CO_2 (%)	0,460	1,43
MgO(%)	0	0,0046

Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 - Composição química do óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ impregnado e não impregnado obtida através da técnica de FRX dada em termos da porcentagem mássica.

	$\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/ Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$
CeO_2 (%)	80,5	62,4
Fe_2O_3 (%)	8,67	20,9
CuO (%)	0	2,26
Cl (%)	0	2,74
Na_2O (%)	0	1,87
CO_2 (%)	10,7	9,71

Fonte: Autoria própria.

A técnica de FRX confirma a existência de óxido de ferro (III), apontada nos difratogramas de raios X e nos espectros de infravermelho dos suportes catalíticos impregnados. Além disso, é possível identificar a presença de óxido de cobre (II) em ambos os catalisadores, antes indetectável por essas mesmas técnicas devido à baixa concentração.

Ainda nos materiais suportados, a presença de cloro e sódio (na forma de óxido) comprovam que o processo de precipitação química, no tratamento do efluente, resultou na adsorção dessas espécies. Além disso, no catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Nb}_2\text{O}_5$, a técnica empregada indica uma quantidade relativamente pequena de óxido de magnésio. Isso comprova a hipótese levantada, através da titulação potenciométrica, de que há íons Mg^{2+} no efluente e que sua precipitação ocorre em conjunto com os demais cátions metálicos.

Em todos os materiais, é perceptível uma quantidade expressiva de CO_2 , provavelmente atribuída à adsorção desse gás na superfície dos catalisadores. As concentrações são variáveis por causa das propriedades texturais de cada material, discutidas na próxima seção (Propriedades texturais e morfologia).

Os dados da Tabela 7, especificamente da composição do $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, permitem o cálculo da concentração molar de ferro incorporado na estrutura do óxido de cério (IV). Esse valor é de 19% ou 0,19, indicando que as proporções desejadas na síntese desse suporte, $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, foram atingidas. Desta forma, o método de Pechini é adequado para a síntese de óxidos mistos com estequiometria predeterminada (BRACKMANN, 2016).

Além disso, a porcentagem mássica de ferro em relação ao cobre apresenta valores maiores do que o determinado anteriormente para a solução de síntese (75%). Essa relação é de 86% para o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Nb}_2\text{O}_5$ e de 85% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/ Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. Essa diferença pode estar associada às mudanças de condições para cada técnica empregada.

5.3.2 Propriedades texturais e morfologia

Nesta seção, as seguintes análises serão discutidas:

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS);
- Fisissorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

A realização da técnica de microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia por dispersão de raios X (MEV-EDS) teve como objetivo a análise

comparativa da morfologia dos suportes, antes e depois da impregnação, e a visualização da dispersão superficial dos elementos envolvidos.

A Figura 18 apresenta as imagens obtidas por meio da técnica de MEV para o Nb_2O_5 não impregnado (a) e impregnado (b), com ampliação de mil vezes. É possível observar que a impregnação, através da solução de síntese, acarretou o preenchimento parcial dos “buracos” observados no suporte antes da dispersão dos metais.

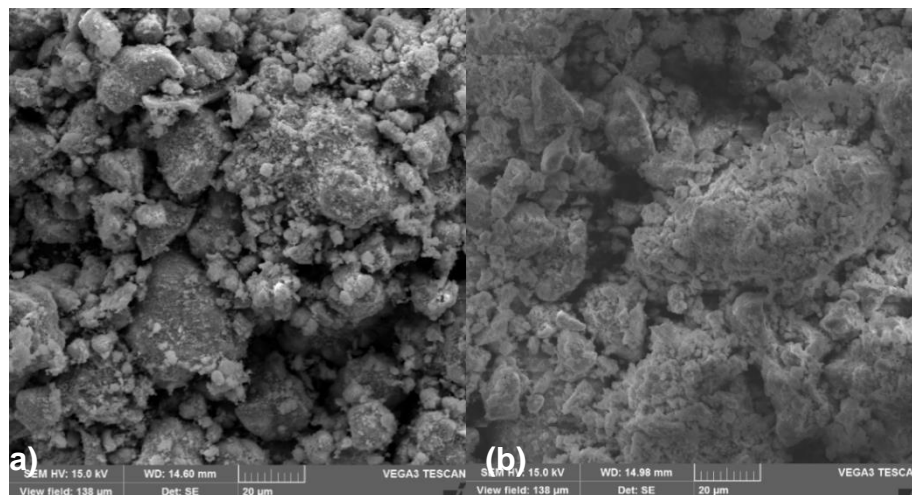


Figura 17. Imagem obtida através da técnica de MEV com ampliação de X1000 para o Nb_2O_5 (a) não impregnado e (b) impregnado.

Fonte: Autoria Própria.

A distribuição superficial dos elementos, obtidas através da técnica de EDS, para ambos os materiais, não impregnado e impregnado, são apresentadas nas Figuras 19 e 20, respectivamente.

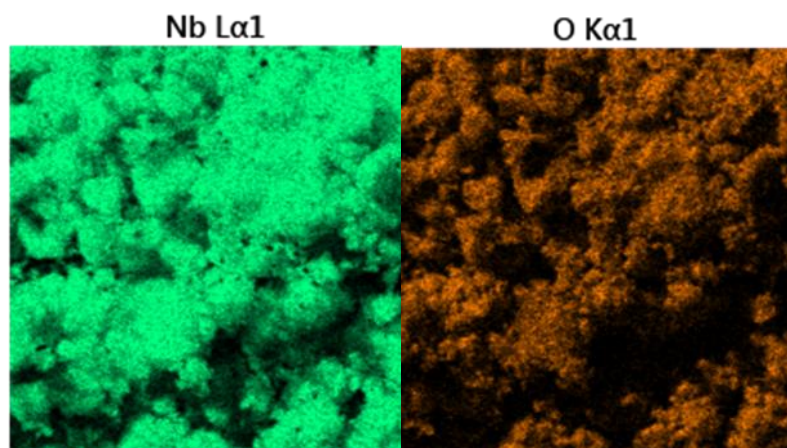


Figura 18. Mapa de EDS com a distribuição dos elementos nióbio e oxigênio na superfície do suporte de Nb_2O_5 obtido através da imagem da Figura 18(a).

Fonte: Autoria Própria.

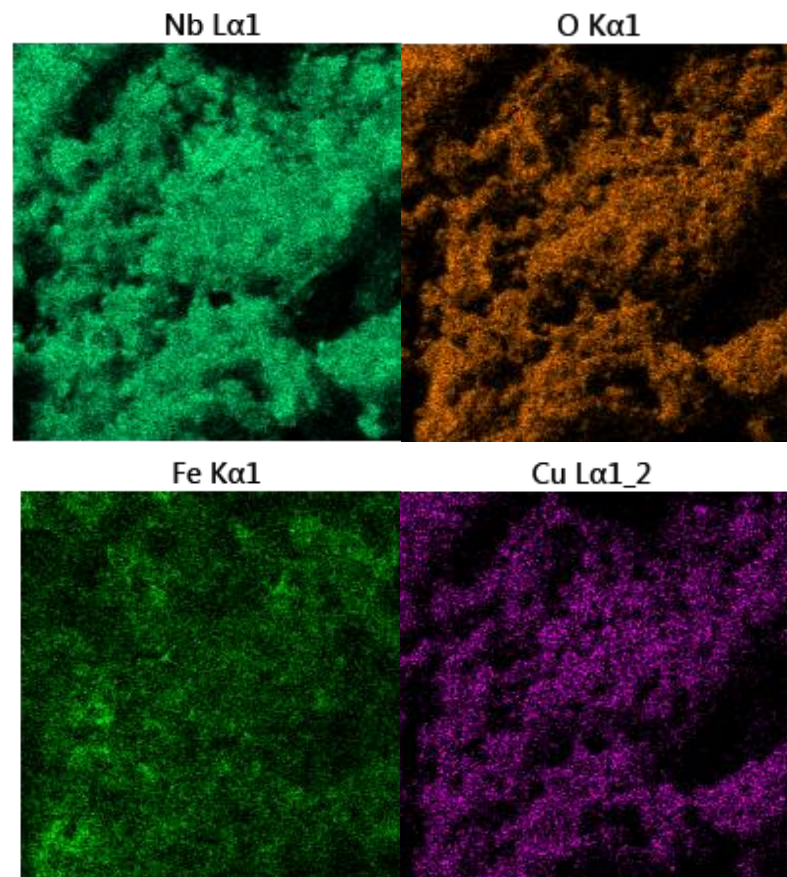


Figura 19. Mapa de EDS com a distribuição dos elementos nióbio, oxigênio, ferro e cobre para o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Nb}_2\text{O}_5$ obtido através da imagem da Figura 18(b).

Fonte: Autoria Própria.

O mapa de EDS do suporte impregnado (Figura 20) evidencia a dispersão de cobre e ferro na superfície do Nb_2O_5 . Além disso, comparando-se as dispersões de nióbio nas figuras 19 e 20, é possível notar uma redução na quantidade desse metal após a impregnação. Porém, visualmente, o mesmo não é evidenciado para o oxigênio. Essas constatações estão associadas à própria impregnação, onde os átomos de cobre e ferro cobrem a superfície do Nb_2O_5 . Contudo, os átomos de oxigênio não sofrem alteração evidente, pois o cobre e ferro estão na forma de óxidos. Essas afirmações são quantificadas na Tabela 8, que retrata a porcentagem dos elementos na superfície dos materiais de estudo.

Tabela 8 – Porcentagem superficial dos elementos para o pentóxido de nióbio não impregnado e impregnado obtida por EDS.

Elemento	Nb ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃ -CuO/Nb ₂ O ₅
Nb (%)	71,2 ± 0,2	48,6 ± 0,1
O (%)	28,8 ± 0,1	31,0 ± 0,1
Fe (%)	0,0	18,4 ± 0,1
Cu (%)	0,0	2,0 ± 0,1
Cl (%)	0,0	0,0

Fonte: Autoria própria.

Para o Nb₂O₅, a porcentagem mássica está de acordo com a relação estequiométrica entre o Nb (70%) e o O (30%). Contudo, a relação mássica de ferro em relação aos metais suportados (Fe+Cu) é 90%, destoando dos valores obtidos pela técnica de FRX (86%) e pela análise da solução de síntese (75%). Essa diferença pode estar associada ao caráter semi-quantitativo da técnica de EDS, que utiliza regiões superficiais específicas para determinação das porcentagens mássicas.

As figuras 21 e 22 apresentam as imagens obtidas através da técnica de MEV para o óxido misto Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} não impregnado (a) e impregnado (b), com ampliação de duzentas e mil vezes, respectivamente. Diferentemente do caso anterior, não é possível notar alterações morfológicas evidentes após a impregnação.

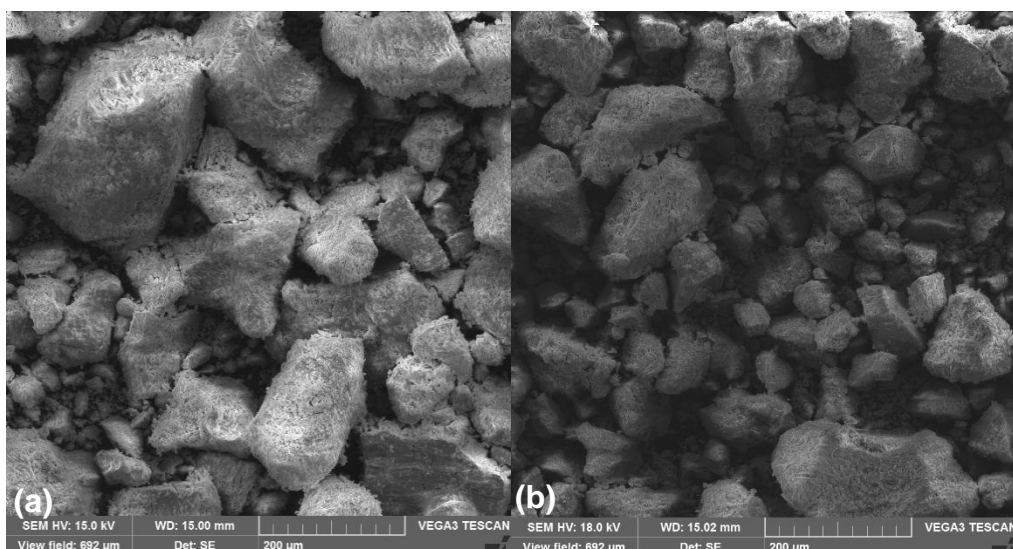


Figura 20. Imagem obtida através da técnica de MEV com ampliação de X200 para o Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} (a) não impregnado e (b) impregnado.

Fonte: Autoria Própria.

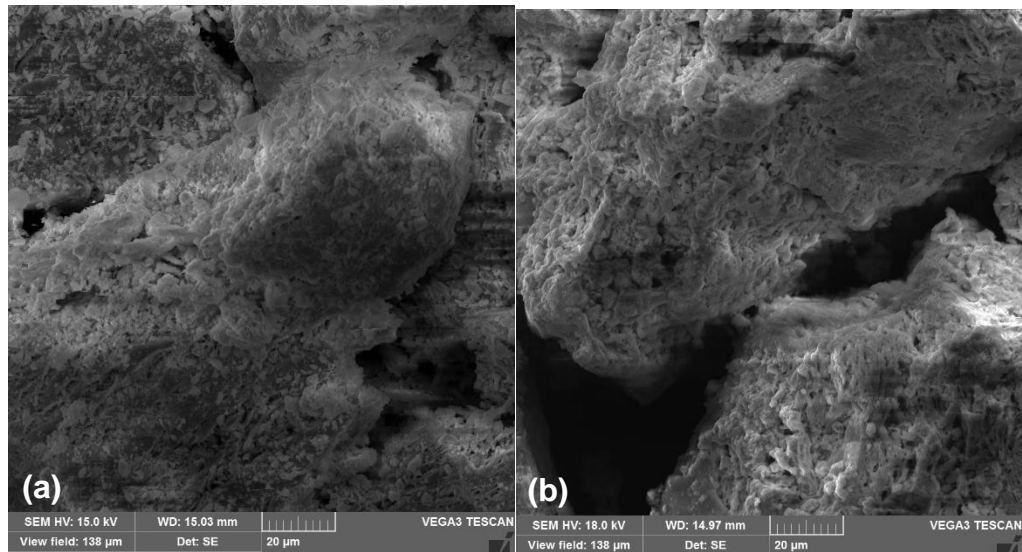


Figura 21. Imagem obtida através da técnica de MEV com ampliação de X1000 para o $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (a) não impregnado e (b) impregnado.

Fonte: Autoria Própria.

A distribuição superficial dos elementos, obtida através da técnica de EDS, para ambos os materiais, não impregnado e impregnado, é apresentada nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

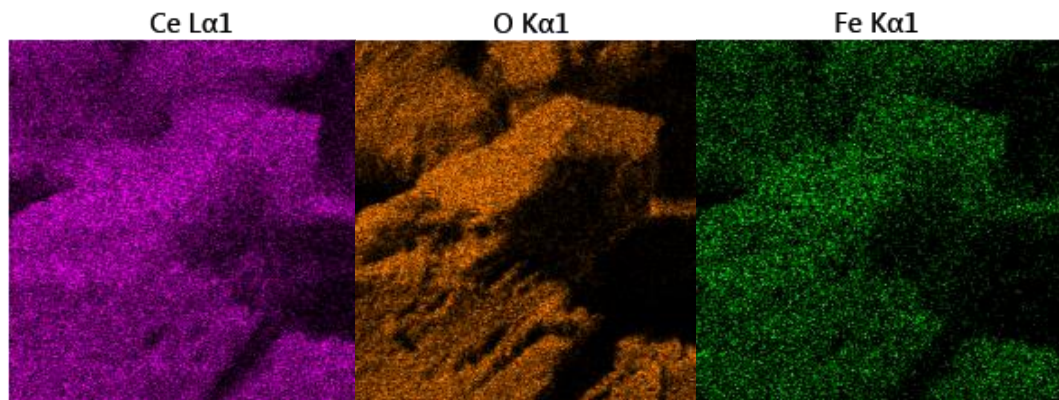


Figura 22. Mapa de EDS com a distribuição dos elementos cério, oxigênio e ferro para o suporte $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ obtido através da imagem da Figura 22(a).

Fonte: Autoria Própria.

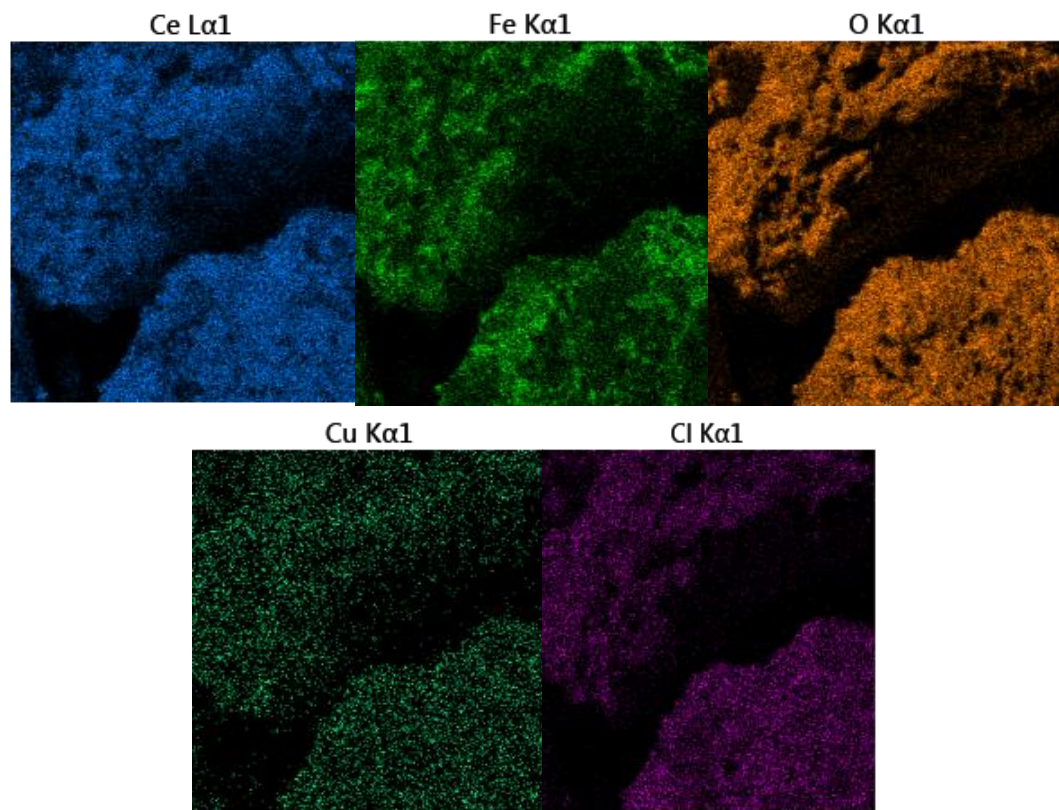


Figura 23. Mapa de EDS com a distribuição dos elementos cério, oxigênio, ferro, cobre e cloro para o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ obtido através da imagem da Figura 22(b).

Fonte: Autoria Própria.

O mapa de EDS da Figura 24 evidencia a dispersão de cobre na superfície do suporte $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, e os dados de porcentagem da Tabela 9 evidenciam a dispersão de ferro, devido ao aumento da porcentagem desse metal após a impregnação.

Tabela 9 - Porcentagem superficial dos elementos para o óxido misto de cério e ferro não impregnado e impregnado obtida por EDS

Elemento	$\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/ Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$
Ce (%)	$70,0 \pm 0,2$	$51,7 \pm 0,2$
O (%)	$24,7 \pm 0,1$	$29,6 \pm 0,1$
Fe (%)	$5,3 \pm 0,1$	$15,8 \pm 0,1$
Cu (%)	0,0	$1,5 \pm 0,1$
Cl (%)	0,0	$1,3 \pm 0,0$

Fonte: Autoria própria.

Para o $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, a relação molar entre elementos é de 0,8Ce:0,15Fe:2,5O. Desta maneira, a relação estequiométrica atinge valores próximos aos obtidos pela técnica de FRX, indicando, novamente, a incorporação do ferro na estrutura de céria.

Para o suporte impregnado, a proporção mássica entre ferro e cobre é de 89%, semelhante ao obtido pela mesma técnica para o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Nb}_2\text{O}_5$, de 90%. A proporção mássica de cloreto, detectável por EDS para o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/ Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, é de 9,7%, relativamente próxima ao valor obtido pela análise da solução de síntese (7,7%).

A análise, agora, será feita sob as propriedades texturais de todos os materiais obtidos. Assim, a Figura 24 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a -196°C para o Nb_2O_5 não impregnado (a) e impregnado com Fe_2O_3 e CuO (b).

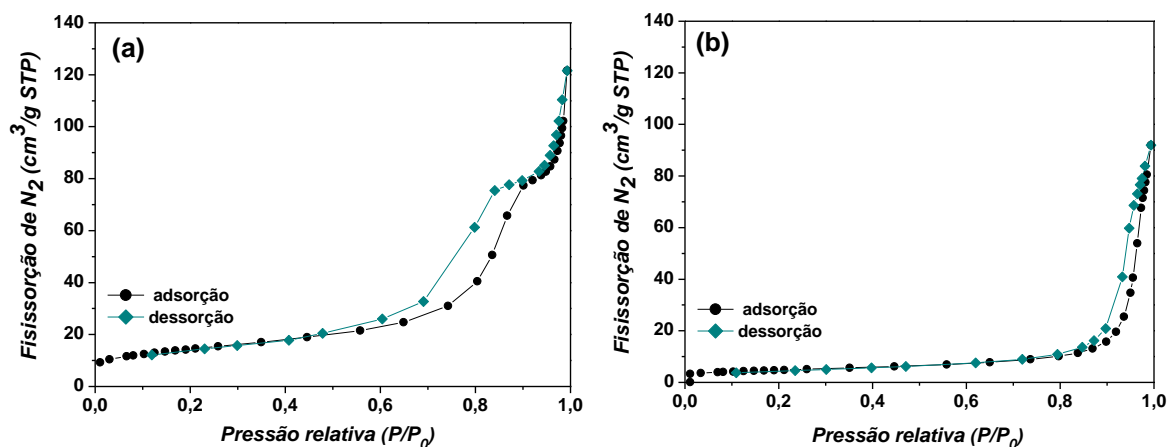


Figura 24. Isotermas de adsorção e dessorção do Nb_2O_5 (a) não impregnado e (b) impregnado. Fonte: Autoria própria.

De acordo com a IUPAC, a isoterma representada por (a) é classificada como sendo do Tipo IV, característica de materiais mesoporosos, ou seja, com diâmetros de poro variando entre 20 e 500 \AA (CONDON, 2006; SCHMAL, 2011). Já a isoterma representada por (b) é classificada como Tipo II, sendo característica de materiais macroporosos, com diâmetros de 500 até 10^6 \AA (CONDON, 2006; SCHMAL, 2011). De fato, analisando-se o deslocamento do pico relacionado ao diâmetro máximo de poro, entre o suporte não impregnado e impregnado (Figura 25), é possível notar um aumento nos diâmetros para o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Nb}_2\text{O}_5$.

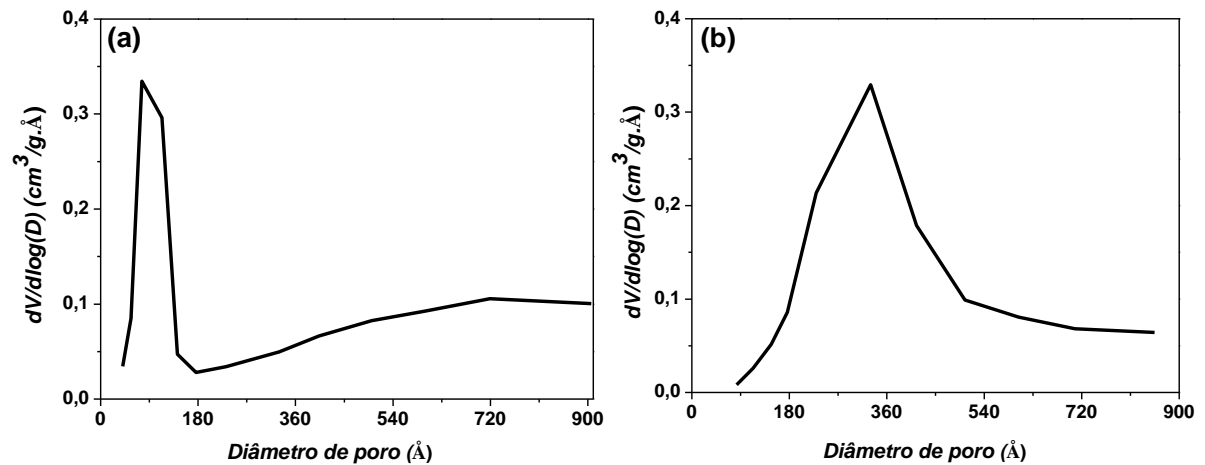


Figura 25. Distribuição de diâmetro de poros para o Nb₂O₅ (a) não impregnado e (b) impregnado.

Fonte: Autoria própria.

Essa mudança está relacionada com o preenchimento parcial dos poros, acarretado pela dispersão dos metais na superfície do Nb₂O₅ (Figura 26). Além de elevar o valor do diâmetro médio de poros, a impregnação acarretou a diminuição da área específica e do volume de poros. A Tabela 10 reúne essas propriedades texturais, que corroboram a afirmação apresentada.

Tabela 10 – Propriedades texturais do pentóxido de nióbio e dos óxidos de ferro e cobre suportados.

Material	Área (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poro (Å)
Nb ₂ O ₅	51	0,17	105
Fe ₂ O ₃ -CuO/Nb ₂ O ₅	16	0,12	282

Fonte: Autoria própria.

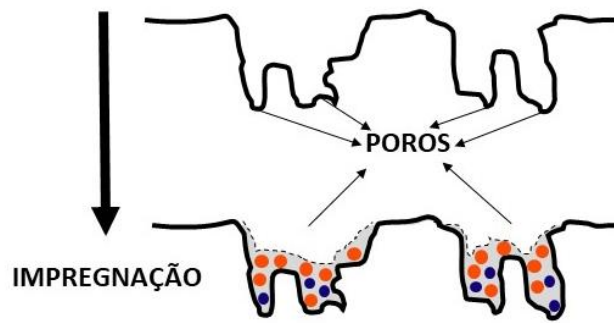


Figura 26. Esquema representativo do preenchimento dos poros acarretado pela impregnação dos óxidos de ferro e cobre na superfície do suporte, com intuito de ilustrar as mudanças nas propriedades texturais.

Fonte: Autoria própria.

O diâmetro médio de poro para o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Nb}_2\text{O}_5$ indica que esse material é classificado como mesoporoso, em discordância com a classificação da isoterma Tipo II, que indica estrutura macroporosa. Porém, os poros têm valores de diâmetros que se encaixam nas duas classificações (Figura 25(b)). Desta forma, é possível justificar a classificação da isoterma Tipo II, pois os tamanhos estão no limiar entre meso e macroporos.

Alterações texturais semelhantes, acarretadas pela impregnação de óxido de ferro na superfície do Nb_2O_5 , também foram evidenciadas em trabalhos que empregaram 5% (SANTOS; SILVA; ALBUQUERQUE, 2015) e 10% (NUNES, 2018) de ferro.

A Figura 27 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a -196°C para o $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,5}$ (a) e $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,5}$ (b).

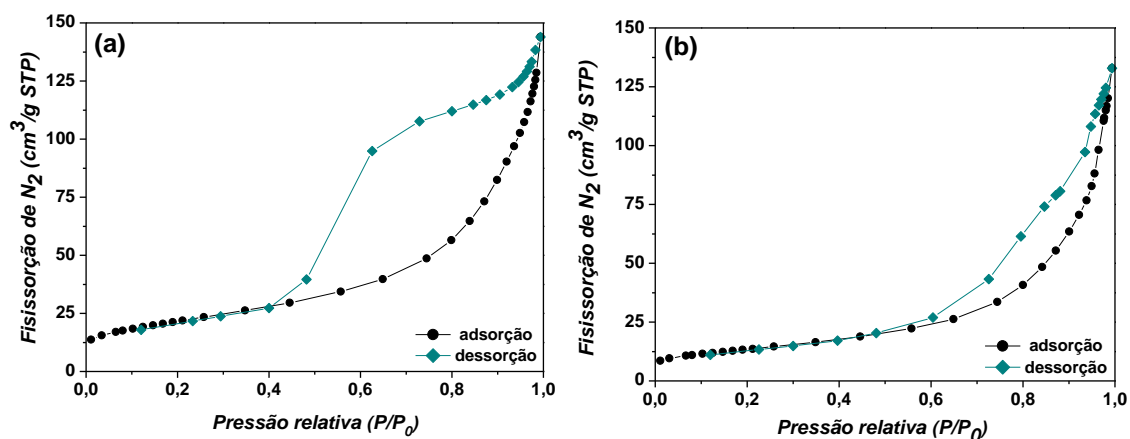


Figura 27. Isotermas de adsorção e dessorção para o óxido $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,5}$ (a) não impregnado e (b) impregnado.

Fonte: Autoria própria.

O formato das isotermas da figura acima assemelham-se ao Tipo V, características de interações fracas gás-sólido (SCHMAL, 2011) e correspondentes a materiais com mesoporos (CONDON, 2006). A Figura 28 apresenta a distribuição de diâmetro de poros, indicando que ambos os materiais detêm poros de acordo com a classificação descrita.

Ainda na Figura 27, é perceptível uma mudança na histerese, indicando uma mudança nas propriedades texturais do material após a impregnação. Enquanto (a) apresenta uma histerese Tipo H2, característica de aglomerados ou agregados de partículas esferoidais de forma não uniforme, (b) apresenta uma Tipo H3, característica de partículas que formam poros em forma de fenda não uniformes (LEOFANTI et al., 1998) .

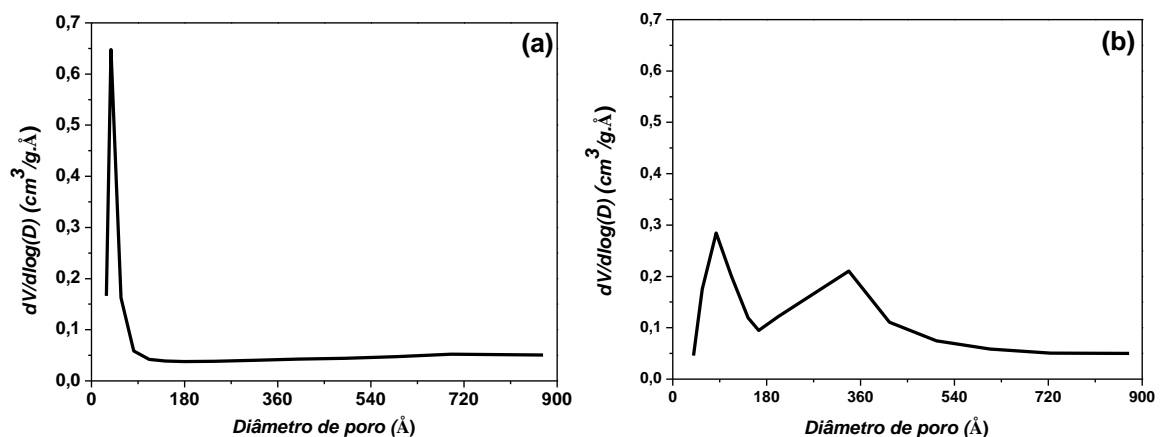


Figura 28. Distribuição de diâmetro de poros para o $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ (a) não impregnado e (b) impregnado.

Fonte: Autoria própria.

A distribuição de poros passa de unimodal com pico estreito, para uma distribuição bimodal com picos largos após a impregnação dos óxidos metálicos. Isso indica o aumento do tamanho médio de poros, bem como uma presença de poros com dois diâmetros característicos.

A Tabela 11 sumariza as propriedades texturais para o $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ impregnado e não impregnado, indicando alterações semelhantes às relatadas para os materiais de Nb_2O_5 .

Tabela 11 – Propriedades texturais do suporte $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ impregnado e não impregnado.

Material	Área ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poro (Å)
$\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	78	0,21	48
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	48	0,19	107

Fonte: Autoria própria.

Por mais que a área do suporte $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ tenha sofrido alteração após a impregnação, o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ apresenta uma área três vezes maior que o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Nb}_2\text{O}_5$. Essas diferenças têm influência direta na quantidade de gás adsorvido e, conseqüentemente, no desempenho catalítico dos catalisadores.

5.3.3 Redutibilidade

Os perfis de redução à temperatura programada para o Nb_2O_5 (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Nb}_2\text{O}_5$ (b) são apresentados na Figura 29.

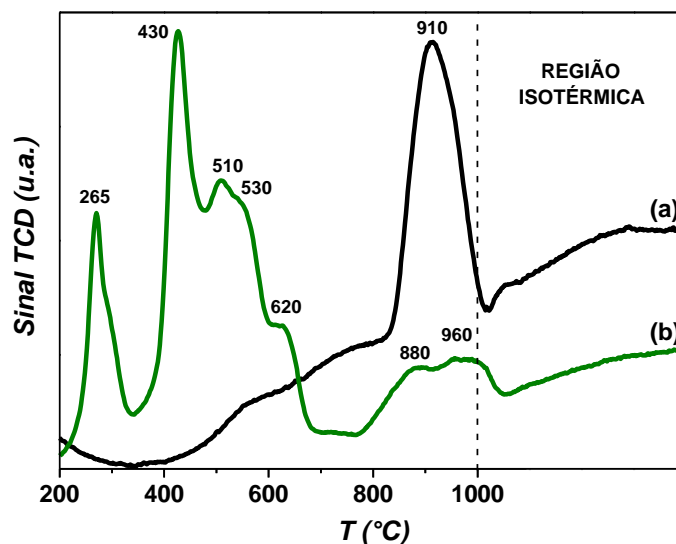


Figura 29. Perfis de TPR do pentóxido de nióbio (a) não impregnado e (b) impregnado.

Fonte: Autoria própria

O pico localizado em 910 °C, no perfil de TPR do Nb_2O_5 (a), está associado à redução do óxido de nióbio (V) a óxido de nióbio (IV) (equação 24), que tem ocorrência

definida entre 800 e 1300 °C (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Isso indica que o Nb₂O₅ é praticamente irreduzível em temperaturas menores do que 800 °C.



No perfil de TPR do Fe₂O₃-CuO/Nb₂O₅, é possível notar um grande aumento na redutibilidade do material, devido à presença de inúmeros picos adicionais. O pico de redução associado ao Nb₂O₅ apresenta um deslocamento para 880 °C. Alterações semelhantes já foram obtidas na impregnação de ferro (SANTOS; SILVA; ALBUQUERQUE, 2015) e de cobre (SILVA et al., 2018) em Nb₂O₅. Isso ocorre, pois a introdução de cátions com cargas e raios iônicos menores promovem o aumento da mobilidade de oxigênio superficial, desta forma, facilitando a redução e, conseqüentemente, deslocando os picos de redução para temperaturas inferiores (BALDUCCI et al., 2003).

O pico em 265 °C, que detém um pequeno ombro, está associado à redução direta do Cu²⁺ a Cu⁰ (equação 25) (FLORES et al., 2011). Geralmente, a presença de um único sinal para redução do cobre está relacionada ao alargamento do pico ocasionado por concentrações elevadas (TURCO et al., 2004; SILVA et al., 2018), ou ainda, com a forte interação entre o suporte e o CuO (LINDSTRÖM; PETTERSSON; MENON, 2002). Contudo, a hipótese da concentração pode ser descartada, pois o CuO se apresenta em quantidades muito diminutas no catalisador, como evidenciado pela técnica de FRX.



Os picos em 430, 510 e 530 °C são atribuídos, respectivamente, às seguintes reduções do Fe₂O₃ (LIANG; KANG; XIE, 2009; ZIELIŃSKI et al., 2010; SANTOS; SILVA; ALBUQUERQUE, 2015):



A Figura 30 apresenta os perfis de redução à temperatura programa para o $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (a) e $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$.

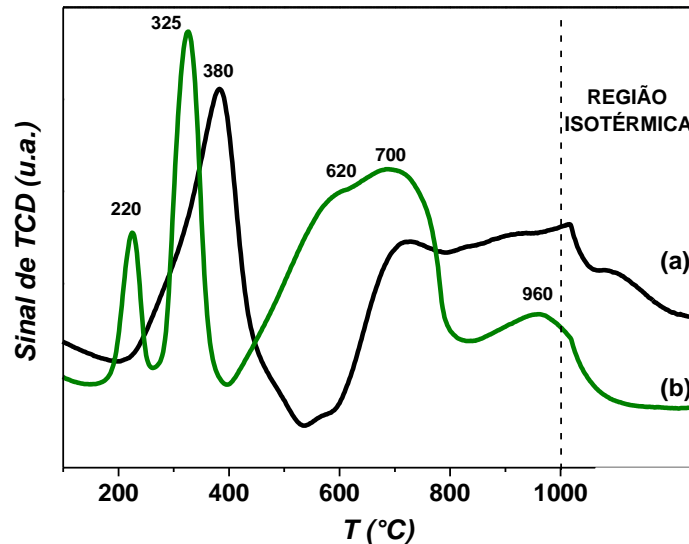


Figura 30. Perfis de TPR para o $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (a) não impregnado e (b) impregnado.

Fonte: Autoria própria.

Diferentemente do Nb_2O_5 , o óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ se torna redutível em temperaturas baixas, próximo a 250 °C. Esse suporte apresenta dois picos bem evidentes em 380 e 700 °C. O primeiro pico é atribuído à redução do Fe^{3+} da solução sólida Ce-Fe-O (QIAO et al., 2011) ou, ainda, à redução simultânea de Fe^{3+} e Ce^{4+} (LAGUNA et al., 2011). Já o segundo pico pode representar etapas de redução intermediárias na geração de espécies Fe^0 ou a redução de Ce^{4+} situado próximo a íons Fe^{3+} (LAGUNA et al., 2011).

Semelhantemente ao $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, o perfil de TPR do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ apresenta um pico único em 220 °C relativo à redução do Cu^{2+} a Cu^0 (XIAOYUAN et al., 2003) (equação 25), porém com deslocamento à esquerda. É possível notar ainda um deslocamento do pico relativo à redução do Fe^{3+} presente na rede cristalina do suporte, em 325 °C, não sendo observados picos característicos de redução do ferro, como no caso anterior.

Ambos os catalisadores suportados apresentam um ombro em 620 °C e um pico de pouca intensidade em 960 °C. Essas reduções podem estar associadas à presença de outros cátions redutíveis, como o Na^+ e o Mg^{2+} , ou a deslocamentos de

picos de redução do cobre e ferro acarretados por esses metais, ou ainda, por intermediários de redução (ZIELIŃSKI et al., 2010; LI et al., 2018; TAROT et al., 2019).

A análise dos perfis de TPR permite, também, observar que a impregnação dos suportes levou a um aumento da redutibilidade. A Tabela 12 apresenta a quantidade de H₂ consumido para cada material, evidenciando essa constatação.

Tabela 12 – Consumo experimental de hidrogênio.

Material	Quantidade de H₂ consumido (μmol g⁻¹)
Nb₂O₅	109
Fe₂O₃-CuO/Nb₂O₅	1267
Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}	1243
Fe₂O₃-CuO/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}	1618

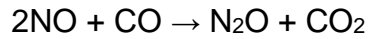
Fonte: Autoria própria.

A baixa redutibilidade, característica do Nb₂O₅ (ALONSO et al., 2009; SANTOS; SILVA; ALBUQUERQUE, 2015; SILVA et al., 2018), apresenta um grande aumento quando os óxidos de cobre e ferro são impregnados em sua superfície. O mesmo ocorre com o suporte Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}, porém em uma escala menor. Essas mudanças têm efeito direto no desempenho catalítico, discutido abaixo.

5.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A Figura 31 representa a quantidade, expressa em porcentagem molar, dos reagentes NO e CO, e os produtos N₂, N₂O e CO₂ gerados pela reação de redução catalítica seletiva com o suporte catalítico de Nb₂O₅ (a) e o catalisador obtido de Fe₂O₃-CuO/Nb₂O₅.

Observa-se que o suporte catalítico tem atividade a partir de temperaturas próximas a 300 °C, enquanto o catalisador Fe₂O₃-CuO/Nb₂O₅ só apresenta atividade em temperaturas superiores a 450 °C. É notável que a impregnação não aumentou o desempenho catalítico como se esperava, ao contrário, o afetou de forma negativa. Entretanto, não se observa uma formação expressiva do produto não seletivo, o óxido nitroso (N₂O) (equação 16), formado quando o NO é adsorvido molecularmente no catalisador (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009a).



(29)

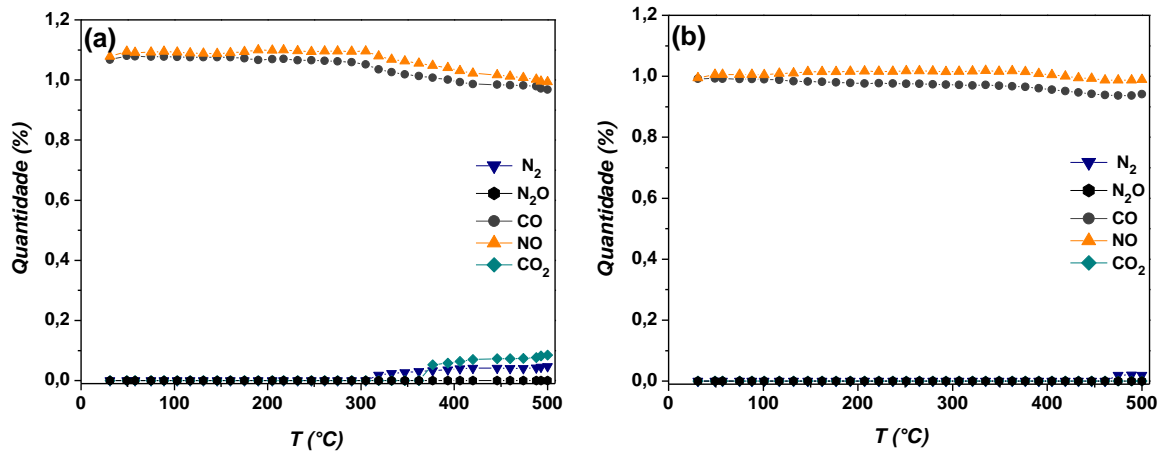


Figura 31. Porcentagem molar de N_2 , N_2O , CO , NO e CO_2 na presença do (a) suporte Nb_2O_5 e do (b) catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Nb}_2\text{O}_5$ para diferentes temperaturas.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 32 apresenta a conversão de NO e CO para ambos os materiais, de modo a quantificar as afirmações descritas acima.

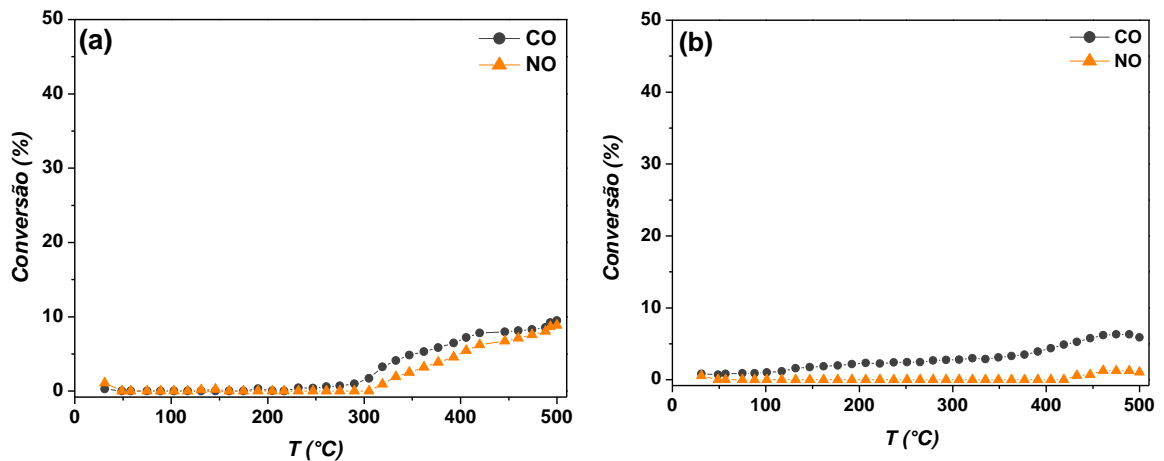


Figura 32. Conversão de CO e NO em diferentes temperaturas para o (a) suporte Nb_2O_5 e (b) o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Nb}_2\text{O}_5$.

Fonte: Autoria Própria.

De forma mais clara, é possível identificar que o Nb_2O_5 converte, no máximo, 9,3% de NO e CO , em 500 °C, dentro da faixa de temperatura estudada. De fato, o Nb_2O_5 não apresenta um bom desempenho catalítico para essa reação (NUNES,

2018). Já o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Nb}_2\text{O}_5$ converte 1,4% de NO e 6,4% em temperaturas próximas a 470 °C. A maior conversão de CO, em relação ao NO, está associada à formação de N_2O .

A Figura 33 representa a quantidade, expressa em porcentagem molar, dos reagentes NO e CO, e os produtos N_2 , N_2O e CO_2 gerados pela reação de redução catalítica seletiva com o $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (a) e o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$.

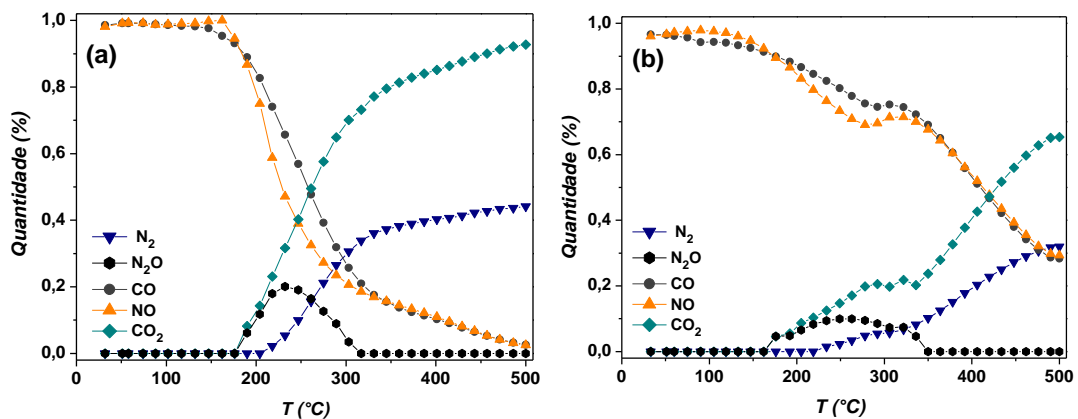


Figura 33. Porcentagem molar de N_2 , N_2O , CO, NO e CO_2 na presença do (a) suporte $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e do (b) catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ para diferentes temperaturas.

Fonte: Autoria própria.

O óxido misto de cério e ferro, ao contrário do Nb_2O_5 , apresenta mudanças de concentrações mais evidentes, isso indica um melhor desempenho catalítico. A Figura 34 apresenta a atividade catalítica do suporte (a) e dos óxidos de ferro e cobre suportados (b).

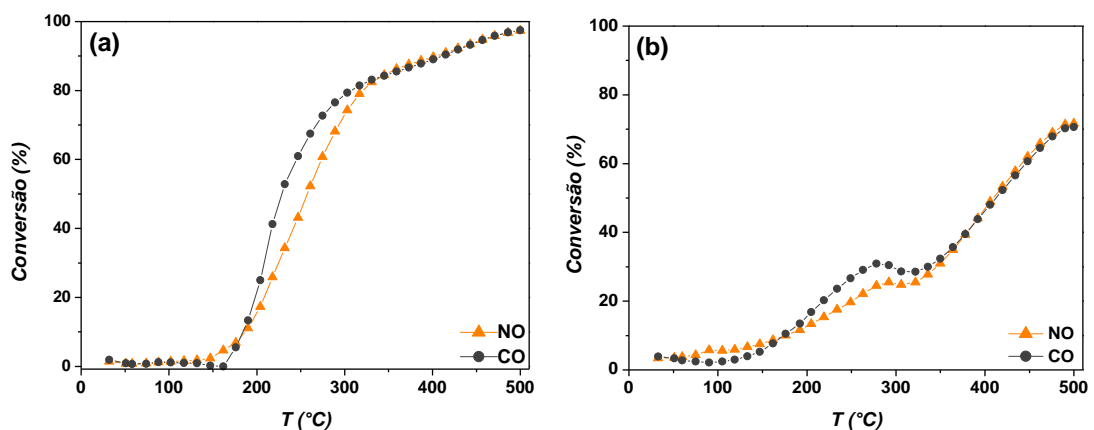


Figura 34. Conversão de CO e NO em diferentes temperaturas para o (a) suporte $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e do (b) catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ para diferentes temperaturas.

Fonte: Autoria própria.

A melhor atividade catalítica do $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, em relação ao Nb_2O_5 , está relacionada com a maior redutibilidade desse material, avaliada anteriormente através dos perfis de TPR. De fato, os óxidos mistos de cério e ferro têm destaque na RCS de NO por CO, apresentando alta conversão em temperaturas superiores a 300 °C (BRACKMANN, 2016).

Entretanto, assim como no caso anterior, é notável o comprometimento parcial da atividade catalítica do $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ após a impregnação de Fe_2O_3 e CuO . Enquanto o suporte apresenta conversão de praticamente 100%, em temperaturas próximas a 500 °C, o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ alcança apenas 70% de conversão. *Cheng et al.* (2018) estudaram a conversão de NO em catalisadores suportados em óxidos mistos de ferro e cério que atingiram conversões, em faixas de temperaturas de 150 a 200 °C, próximas a 100%, indicando o melhoramento do desempenho de suportes $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ após impregnação com cobre.

É possível notar, ainda na Figura 34, que há certas faixas de temperatura onde a conversão de CO é superior à de NO, evidenciando a produção de N_2O . A Figura 35 apresenta a seletividade de ambos os materiais na RCS de NO por CO, indicando as temperaturas onde o catalisador se torna seletivo.

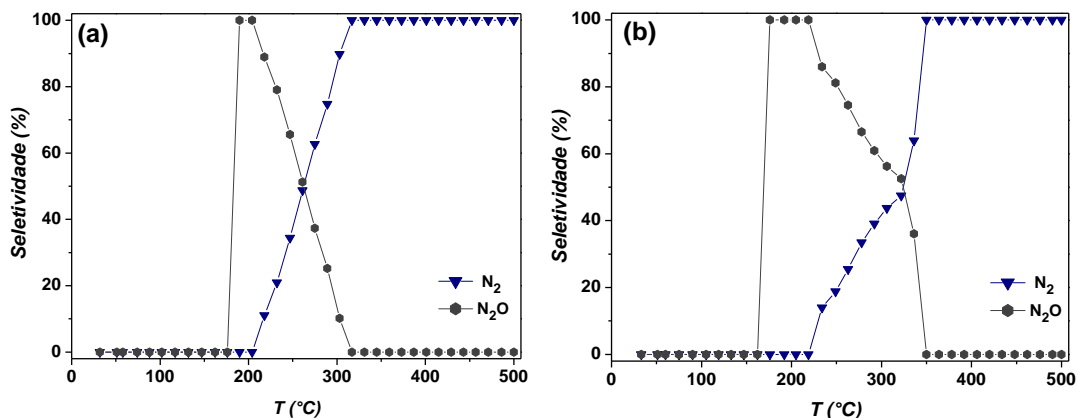


Figura 35. Seletividade do (a) suporte $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e do (b) catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ para diferentes temperaturas.

Fonte: Autoria própria.

O $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ atua de forma não seletiva para o N_2 em uma região de temperatura de 180 a 320 °C. Já para o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, essa faixa de temperatura é estendida de 160 a 350 °C, indicando a diminuição da seletividade do material após a impregnação.

Ao contrário do resultado obtido, são inúmeros os trabalhos que retratam um desempenho catalítico satisfatório para os óxidos de ferro e cobre suportados, individual ou conjuntamente, na redução catalítica seletiva de NO por CO. Entre os suportes mais estudados estão o CeO₂, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃ e seus óxidos mistos (OKAMOTO; GOTOH, 1997; XIAOYUAN et al., 2003; SREEKANTH; SMIRNIOTIS, 2008; CASTELBLANCO, 2013; SIERRA-PEREIRA; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2014; DASIREDDY; LIKOZAR, 2017). A impregnação de CuO e Fe₂O₃, neste trabalho, por mais que tenha acarretado o aumento da redutibilidade dos suportes, prejudicou o desempenho catalítico. Isso pode estar relacionado à diminuição da área superficial específica (essencial à adsorção), acarretada pelo preenchimento parcial de poros ou, ainda, à natureza da solução utilizada na impregnação via úmida.

A presença de cloreto, remanescente na solução de síntese e identificada nos catalisadores suportados, pode agir como um inibidor da atividade catalítica. Isso pode ocorrer tanto através do efeito estérico, onde o haleto coordena-se aos sítios que são necessários à adsorção e ativação das espécies (HICKS et al., 1990; KLIER et al., 2002), como por envenenamento, acarretado pela formação de cloretos metálicos (MARÉCOT et al., 1994; SPENCER, 1999), que são menos ativos do que as contrapartes óxidas (CUNHA et al., 2002).

6 CONCLUSÕES

O tratamento do efluente foi eficaz na neutralização de um risco ambiental, levando a uma recuperação expressiva de ferro (99,99%) e cobre (95,47%). Contudo, nem todos os padrões nacionais de lançamento foram atendidos, tendo em vista que a concentração do cobre permaneceu acima dos parâmetros estabelecidos pelo CONAMA. Entretanto, processos simples, como adsorção, podem ser empregados para alcançar os valores necessários para a correta destinação do tratado.

A impregnação de ferro e cobre, recuperados, nos suportes catalíticos levou à obtenção dos catalisadores pretendidos, o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Nb}_2\text{O}_5$ e o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$.

Por mais que a impregnação tenha acarretado um aumento expressivo da redutibilidade dos catalisadores, atribuído ao caráter mais redutível de Fe_2O_3 e CuO , os desempenhos catalíticos foram comprometidos. A ocorrência desse fenômeno pode ser atribuída à diminuição da área específica, devido ao preenchimento parcial dos poros e, principalmente, à presença de agentes contaminantes na solução precursora, como os cloretos, que inibem a atividade catalítica pela inativação de sítios e pela formação de cloretos metálicos. Desta forma, uma análise mais aprofundada do efluente e de sua composição permitiriam prever tais acontecimentos.

Por mais que a eliminação de cloretos tenha sido de 99,2% para a solução utilizada, as análises de FRX indicam uma presença significativa dessas espécies nos materiais suportados. Entretanto, procedimentos adicionais podem ser empregados para uma eliminação maior de cloretos, como a precipitação química, de forma a otimizar a atividade catalítica, como o esperado.

Por fim, o emprego do suporte $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ se mostrou mais interessante para a RCS de NO por CO, pois apresenta uma redutibilidade superior a do Nb_2O_5 , além de um desempenho catalítico satisfatório para essa reação.

REFERÊNCIAS

- ABNT. **NBR 10.004: resíduos sólidos - classificação** Associação Brasileira de Normas Técnicas. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <http://www.suape.pe.gov.br/images/publicacoes/normas/ABNT_NBR_n_10004_2004.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2018.
- ALONSO, C. G.; FURTADO, A. C.; CANTÃO, M. P.; ANDREO DOS SANTOS, O. A.; CAMARGO FERNANDES-MACHADO, N. R. Reactions over Cu/Nb₂O₅ catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 8, p. 3333–3341, 1 maio 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319909002237>>. Acesso em: 11 jun. 2019.
- ALVARENGA, D. **G1 - “Monopólio” brasileiro do nióbio gera cobiça mundial, controvérsia e mitos - notícias em Negócios**. Disponível em: <<http://g1.globo.com/economia/negocios/noticia/2013/04/monopolio-brasileiro-do-niobio-gera-cobica-mundial-controversia-e-mitos.html>>. Acesso em: 11 set. 2018.
- ANUSHREE; KUMAR, S.; SHARMA, C. Synthesis, characterization and catalytic wet air oxidation property of mesoporous Ce_{1-x}Fe_xO₂ mixed oxides. **Materials Chemistry and Physics**, v. 155, p. 223–231, 1 abr. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058415001297>>. Acesso em: 21 maio. 2019.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Bookman ed. Porto Alegre, RS: 2012, 2012.
- BAI, Y.; BIAN, X.; WU, W. Catalytic properties of CuO/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for low concentration NO reduction with CO. **Applied Surface Science**, v. 463, n. June 2018, p. 435–444, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.229>>.
- BALDUCCI, G.; ISLAM, M. S.; KAŠPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Reduction process in CeO₂-MO and CeO₂-M₂O₃ mixed oxides: A computer simulation study. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 20, p. 3781–3785, 2003. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm021289h>>. Acesso em: 11 jun. 2019.
- BAO, H.; CHEN, X.; FANG, J.; JIANG, Z.; HUANG, W. Structure-activity relation of Fe₂O₃-CeO₂ composite catalysts in CO oxidation. **Catalysis Letters**, v. 125, n. 1–2, p. 160–167, 24 set. 2008. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10562-008-9540-3>>. Acesso em: 22 abr. 2019.
- BARRIOS, A. M.; TELES, C. A.; DE SOUZA, P. M.; RABELO-NETO, R. C.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; BORGES, L. E. P.; NORONHA, F. B. Hydrodeoxygenation of phenol over niobia supported Pd catalyst. **Catalysis Today**, v. 302, n. November 2016, p. 115–124, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.034>>.
- BASSAN, G. M.; CUSTÓDIO, L. P. **Confecção De Placas De Circuito Impresso Pelo Processo De Fototransferência**, 2014. .
- BOND, G. C. **Heterogeneous catalysis : principles and applications**. 2 nd ed. [s.l.: s.n.]

BRACKMANN, R. **Nanopartículas De Ouro Suportadas Em Óxidos Mistos De Cério E Ferro Para A Redução De NO Por CO**. 2016. 2016.

BRAGA, V. S.; GARCIA, F. A. C.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Copper oxide and niobium pentoxide supported on silica-alumina: Synthesis, characterization, and application on diesel soot oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 247, n. 1, p. 68–77, 1 abr. 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951707000036>>. Acesso em: 14 maio. 2019.

BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: Morphology, structure, defects and quantum size effect. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 7, p. 1457–1466, 13 mar. 2003. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b210055j>>. Acesso em: 14 maio. 2019.

BRITO, P. C. A.; SANTOS, D. A. A.; DUQUE, J. G. S.; MACÊDO, M. A. Structural and magnetic study of Fe-doped CeO₂. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 7, p. 1821–1825, 1 abr. 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452610000645>>. Acesso em: 18 maio. 2019.

BURCHAM, L. J.; DATKA, J.; WACHS, I. E. In Situ Vibrational Spectroscopy Studies of Supported Niobium Oxide Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 29, p. 6015–6024, 1999. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp990289a>>. Acesso em: 21 maio. 2019.

CAO, Y.; LIU, L.; GAO, F.; DONG, L.; CHEN, Y. Understanding the effect of CuO dispersion state on the activity of CuO modified Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ for NO removal. **Applied Surface Science**, v. 403, p. 347–355, 1 maio 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433217302350>>. Acesso em: 29 set. 2018.

CASTELBLANCO, W. N. **Redução de No com CO sobre catalisadores de CuO, Fe₂O₃ e CuO-Fe₂O₃ suportados em TiO₂, ZrO₂ e TiO₂-ZrO₂ - Efeito do vapor de água na atividade e seletividade a N₂** São Paulo-SP, 2013. .

CBMM. **O que é o nióbio - Inove com o Nióbio - CBMM**. Disponível em: <<https://www.cbmm.com/pt/Innovate-with-Niobium/What-Is-Niobium>>. Acesso em: 11 set. 2018.

CHEN, X.; ZHANG, J.; HUANG, Y.; TONG, Z.; HUANG, M. Catalytic reduction of nitric oxide with carbon monoxide on copper-cobalt oxides supported on nano-titanium dioxide. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n. 9, p. 1296–1301, 1 jan. 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074208624183>>. Acesso em: 29 set. 2018.

CHENG, X.; ZHANG, X.; SU, D.; WANG, Z.; CHANG, J.; MA, C. NO reduction by CO over copper catalyst supported on mixed CeO₂ and Fe₂O₃: Catalyst design and activity test. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 239, p. 485–501, 2018. Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0926337318307926/1-s2.0-S0926337318307926-main.pdf?_tid=1f332320-3e2d-4f27-9e99-e41532deec6e&acdnat=1537799547_386123593ed424b8632b02b4625cce08>. Acesso em: 24 set. 2018.

CONAMA. **Resolução nº 3/1990 CONAMA** Diário Oficial da União. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>>.

CONAMA. **Resolução nº 430/2011 CONAMA**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2017/07/resolucao-conama-430-11.pdf>>. Acesso em: 31 ago. 2018.

CONDON, J. B. **Surface Area and Porosity Determinations by Physicorptions Measurements and Theory**. [s.l.] Elsevier, 2006.

COSTA, B. D. M. (CEFET-M. **Reutilização do cloreto férrico empregado na fabricação de placas de circuitos impressos**, 2016. .

CUNHA, E. V.; FACCIN, F.; MORO, C. C.; BENVENUTTI, E. V.; DE CASTRO, S. C. Infrared and x-ray photoelectron spectroscopy study of chloride effect in palladium catalysts | Estudo do efeito do cloreto em catalisadores de paládio usando a análise no infravermelho e de fotoelétrons excitados por raios x. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 392–395, maio 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000300011&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 11 jun. 2019.

DA SILVA, R. J.; PIMENTEL, A. F.; MONTEIRO, R. S.; MOTA, C. J. A. Synthesis of methanol and dimethyl ether from the CO₂ hydrogenation over Cu-ZnO supported on Al₂O₃ and Nb₂O₅. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 15, n. 2015, p. 83–88, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2016.01.006>>.

DAQUINO, F. **Como as placas de circuito impresso são produzidas - TecMundo**. Disponível em: <<http://www.tecmundo.com.br/como-e-feito/18501-como-as-placas-de-circuito-impresso-sao-produzidas.htm>>. Acesso em: 26 ago. 2018.

DASIREDDY, V. D. B. C.; LIKOZAR, B. Selective catalytic reduction of NO_x by CO over bimetallic transition metals supported by multi-walled carbon nanotubes (MWCNT). **Chemical Engineering Journal**, v. 326, n. x, p. 886–900, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.019>>.

DÍAZ CÓNUL, J. M.; THIELE, D.; VESES, R. C.; BAIBICH, I. M.; DALLAGO, R. M. Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 432–440, 2004.

DVORANOVÁ, D.; BREZOVÁ, V.; MAZÚR, M.; MALATI, M. A. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 2, p. 91–105, 25 abr. 2002. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337301003356>>. Acesso em: 24 maio. 2019.

EL-SHOBAKY, H. G.; FAHMY, Y. M. Cordierite as catalyst support for nanocrystalline CuO/Fe₂O₃ system. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 9, p. 1701–1713, 2006. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/matresbu>. Acesso em: 24 set. 2018.

FAJARDO, H. V. **SÍNTESE SELETIVA DA METIL VINIL CETONA USANDO CATALISADORES NANOPARTICULADOS DE SnO₂ E MgO**. 2004. 2004. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/88191/244734.pdf?sequence=>>>. Acesso em: 24 out. 2018.

FALK, G. da S. **Síntese e processamento de pentóxido de nióbio e óxidos mistos de nióbio e titânio nanoparticulados e estudo de suas propriedades fotocatalíticas.** 2017. UFSC, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/180557/348699.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 17 set. 2018.

FLORES, J. H.; PEIXOTO, D. P. B.; APPEL, L. G.; DE AVILLES, R. R.; SILVA, M. I. I. P. da. The influence of different methanol synthesis catalysts on direct synthesis of DME from syngas. In: *Catalysis Today*, 1, **Anais...Elsevier**, 25 ago. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586111002318>>. Acesso em: 10 jun. 2019.

GASSER, M. S.; MOHSEN, H. T.; ALY, H. F. Humic acid adsorption onto Mg/Fe layered double hydroxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 331, n. 3, p. 195–201, 31 dez. 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775708005487>>. Acesso em: 8 jun. 2019.

GERBASE, A. E.; DE OLIVEIRA, C. R. Reciclagem do lixo de informática: Uma oportunidade para a química. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1486–1492, 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n7/v35n7a35.pdf>>. Acesso em: 26 ago. 2018.

GREEN-PEDERSEN, H.; JENSEN, B. T.; PIND, N. Nickel adsorption on mno_2 , $\text{fe}(\text{oh})_3$, montmorillonite, humic acid and calcite: A comparative study. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 18, n. 8, p. 807–815, ago. 1997. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593331808616599>>. Acesso em: 8 jun. 2019.

HARRIS, D. C. **Química Analítica Quantitativa**. 5. ed. New York: LTC, 1999.

HERNÁNDEZ MEJÍA, C.; DEN OTTER, J. H.; WEBER, J. L.; DE JONG, K. P. Crystalline niobia with tailored porosity as support for cobalt catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 548, p. 143–149, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.016>>.

HICKS, R. F.; QI, H.; YOUNG, M. L.; LEE, R. G. Effect of catalyst structure on methane oxidation over palladium on alumina. **Journal of Catalysis**, v. 122, n. 2, p. 295–306, 1 abr. 1990. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002195179090283P>>. Acesso em: 11 jun. 2019.

HU, Y.; DONG, L.; SHEN, M.; LIU, D.; WANG, J.; DING, W.; CHEN, Y. Influence of supports on the activities of copper oxide species in the low-temperature $\text{NO} + \text{CO}$ reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 1, p. 61–69, 13 abr. 2001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337300002691>>. Acesso em: 24 maio. 2019.

IMPRESSORA. **Como fazer uma Placa de Circuito Impresso com impressora laser.** | **Impressora Blog**. Disponível em: <<http://www.imprensa.blog.br/como-fazer-uma-placa-de-circuito-impresso-com-imprensa-laser/>>. Acesso em: 25 out. 2018.

KAŠPAR, J.; FORNASIERO, P. Nanostructured materials for advanced automotive

de-pollution catalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, n. 1–2, p. 19–29, 15 fev. 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002245960200141X>>. Acesso em: 16 abr. 2019.

KLIER, K.; SIMMONS, G. W.; PARK, K. T.; WANG, Y.-N.; HESS, J. S.; HERMAN, R. G. Ensemble Effects in the Oxygen/Chlorine/Pd(100) System. **Langmuir**, v. 14, n. 6, p. 1384–1391, 2002. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la970442x>>. Acesso em: 11 jun. 2019.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 27–36, 25 out. 1990. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092058619087005N>>. Acesso em: 14 maio. 2019.

KOSA, S. A.; MAKSOD, I. H. A. EI; ALKHATEEB, L.; HEGAZY, E. Z. Preparation and surface characterization of CuO and Fe₂O₃ catalyst. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 19, p. 7617–7624, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.103>>. Acesso em: 24 set. 2018.

LAGUNA, O. H.; CENTENO, M. A.; BOUTONNET, M.; ODRIOZOLA, J. A. Fe-doped ceria solids synthesized by the microemulsion method for CO oxidation reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 3–4, p. 621–629, ago. 2011. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337311003018>>. Acesso em: 27 abr. 2019.

LAGUNA, O. H.; ROMERO SARRIA, F.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A. Gold supported on metal-doped ceria catalysts (M = Zr, Zn and Fe) for the preferential oxidation of CO (PROX). **Journal of Catalysis**, v. 276, n. 2, p. 360–370, 15 dez. 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951710003477>>. Acesso em: 18 maio. 2019.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.

LI, Y.; CHEN, X.; WANG, C.; ZHANG, C.; HE, H. Sodium Enhances Ir/TiO₂ Activity for Catalytic Oxidation of Formaldehyde at Ambient Temperature. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 12, p. 11377–11385, 7 dez. 2018. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.8b03026>>. Acesso em: 11 jun. 2019.

LIANG, M.; KANG, W.; XIE, K. Comparison of reduction behavior of Fe₂O₃, ZnO and ZnFe₂O₄ by TPR technique. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 110–113, 1 mar. 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003995308600730>>. Acesso em: 10 jun. 2019.

LITE. **Criando uma Placa de Circuito [Tutorial] | LITE - Laboratório de Inovação Tecnológica na Educação**. Disponível em: <<http://lite.acad.univali.br/pt/21/10/2015/283/>>. Acesso em: 25 out. 2018.

LIU, L.; YAO, Z.; LIU, B.; DONG, L. Correlation of structural characteristics with catalytic performance of CuO/CexZr1-xO₂ catalysts for NO reduction by CO. **Journal of Catalysis**, v. 275, n. 1, p. 45–60, 30 set. 2010. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951710002605>>. Acesso em: 27 set. 2018.

LOU, J. C.; HUANG, Y. J.; HAN, J. Y. Treatment of printed circuit board industrial wastewater by Ferrite process combined with Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 620–626, 30 out. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438940900747X>>. Acesso em: 31 ago. 2018.

MA, X.; FENG, X.; HE, X.; GUO, H.; LÜ, L. Preparation, characterization and catalytic behavior of hierarchically porous CuO/ α -Fe₂O₃/SiO₂ composite material for CO and o-DCB oxidation. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 618–622, 1 nov. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003995310602538>>. Acesso em: 24 set. 2018.

MANAHAN, S. E. **Environmental science, technology and chemistry**. [s.l.: s.n.]

MARÉCOT, P.; FAKCHE, A.; KELLALI, B.; MABILON, G.; PRIGENT, P.; BARBIER, J. Propane and propene oxidation over platinum and palladium on alumina: Effects of chloride and water. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 3, n. 4, p. 283–294, 24 maio 1994. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0926337394000034>>. Acesso em: 11 jun. 2019.

MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. **Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais** *Química Nova*, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000800035&lng=pt&nrm=iso&tng=pt>. Acesso em: 15 abr. 2019.

MOLLER, T. **The Chemistry of the Lanthanides**. [s.l.: s.n.]

MOOG, I.; PRESTIPINO, C.; FIGUEROA, S.; MAJIMEL, J.; DEMOURGUES, A. Dual Ce 4+ /Fe 3+ redox phenomena into nanocrystalline Ce 1-x Fe x O 2-x/2 solid solution. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 39, p. 22746–22753, 2 out. 2014. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp505224v>>. Acesso em: 18 maio. 2019.

NAMASIVAYAM, C.; RANGANATHAN, K. Removal of Cd(II) from wastewater by adsorption on “waste” Fe(III) Cr(III) hydroxide. **Water Research**, v. 29, n. 7, p. 1737–1744, 1 jul. 1995. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0043135494003207>>. Acesso em: 8 jun. 2019.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>>.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603–3624, 1999. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr9800208>>. Acesso em: 10 jun. 2019.

NUNES, S. C. **Catalisadores Cu-Fe/Nb₂O₅ para aplicação em catálise ambiental** Pato Branco/PRUTFPR - UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO

PARANÁ, , 2018. .

OKAMOTO, Y.; GOTOH, H. Copper-zirconia catalysts for NO-CO reactions. **Catalysis Today**, v. 36, n. 1, p. 71–79, 25 abr. 1997. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586196001988>>. Acesso em: 24 maio. 2019.

ORESCANIN, V.; KOLLAR, R.; HALKIJEVIC, I.; KUSPILIC, M.; FLEGAR, V. Neutralization/purification of the wastewaters from printed circuit boards production using waste by-products. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 49, n. 5, p. 540–544, 16 abr. 2014. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10934529.2014.859034>>. Acesso em: 31 ago. 2018.

PARK, J. H.; AHN, J. W.; KIM, K. H.; SON, Y. S. **Historic and futuristic review of electron beam technology for the treatment of SO₂ and NO_x in flue gas** *Chemical Engineering Journal* Elsevier, , 1 jan. 2019. . Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894718315742>>. Acesso em: 26 abr. 2019.

PEREIRA, R. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**, v. 1, n. 1, p. 20–36, 2004. Disponível em: <<http://www.abrh.org.br/informacoes/rerh.pdf>>. Acesso em: 31 ago. 2018.

PIERCE, M. L.; MOORE, C. B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. **Water Research**, v. 16, n. 7, p. 1247–1253, 1 jan. 1982. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0043135482901439>>. Acesso em: 8 jun. 2019.

PIGAGA, A.; SELSKIS, A.; PAKŠTAS, V.; BUTKIENE, R.; JUŠKENAS, R. Simultaneous decontamination of two copper ligand-containing solutions by mixing and precipitation. **Hydrometallurgy**, v. 79, n. 3–4, p. 89–96, out. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X05001210>>. Acesso em: 31 ago. 2018.

QIAO, D.; LU, G.; LIU, X.; GUO, Y.; WANG, Y.; GUO, Y. Preparation of Ce_{1-x}Fe_xO₂ solid solution and its catalytic performance for oxidation of CH₄ and CO. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 10, p. 3500–3506, 20 maio 2011. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10853-011-5256-7>>. Acesso em: 11 jun. 2019.

QUIMICLOR. **Produto: Cloreto Férrico Solução 01 – IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA Cloreto Férrico Solução 02 – COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE OS INGREDIENTES Produto : [s.l: s.n.]**.

RAO, G. R.; MISHRA, B. G. Structural redox and catalytic chemistry of ceria based materials.pdf. **Bulletin of the Catalysis Society of India**, v. 2, p. 122–134, 2003. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/document/204119333/Structural-Redox-and-Catalytic-Chemistry-of-Ceria-Based-Materials>>. Acesso em: 16 abr. 2019.

REUMUTH, G.; ALHARBI, Z.; HOUSCHYAR, K. S.; KIM, B. S.; SIEMERS, F.; FUCHS, P. C.; GRIEB, G. Carbon monoxide intoxication: What we know. **Burns**, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.burns.2018.07.006>>. Acesso em: 6 set.

2018.

RICKEN, M.; NÖLTING, J.; RIESS, I. Specific heat and phase diagram of nonstoichiometric ceria ($\text{CeO}_2\text{-x}$). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 89–99, 1 ago. 1984. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002245968490135X>>. Acesso em: 16 abr. 2019.

RISTIĆ, M.; POPOVIĆ, S.; MUSIĆ, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. **Materials Letters**, v. 58, n. 21, p. 2658–2663, 1 ago. 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X04002472>>. Acesso em: 21 maio. 2019.

ROY, S.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G. Catalysis for NO_x abatement. **Applied Energy**, v. 86, n. 11, p. 2283–2297, 2009a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.03.022>>.

ROY, S.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G. Catalysis for NO_x abatement. **Applied Energy**, v. 86, n. 11, p. 2283–2297, 1 nov. 2009b. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261909000968>>. Acesso em: 4 set. 2018.

RUBIO, J.; OTEO, J. L.; VILLEGAS, M.; DURAN, P. Characterization and sintering behaviour of submicrometre titanium dioxide spherical particles obtained by gas-phase hydrolysis of titanium tetrabutoxide. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 3, p. 643–652, 1997. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1023/A:1018579500691>>. Acesso em: 24 maio. 2019.

SABESP. **Norma Técnica Interna SABESP NTS 004 DQO-Demanda Química de Oxigênio** São Paulo, 1997. Disponível em: <<http://www2.sabesp.com.br/normas/nts/nts004.pdf>>. Acesso em: 21 abr. 2019.

SANTOS, D. P. B.; SILVA, C. T.; ALBUQUERQUE, R. V. T. Preparação, Caracterização e Avaliação Catalítica do Sistema Fe/Nb₂O₅ na Reação de Oxidação do Corante Azul de Metileno via Reação de Fenton. **Exatas Online**, v. 6, p. 1–10, 2015.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Synergia ed. [s.l: s.n.]

SHEN, Q.; LU, G.; DU, C.; GUO, Y.; WANG, Y.; GUO, Y.; GONG, X. Role and reduction of NO_x in the catalytic combustion of soot over iron-ceria mixed oxide catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 218, p. 164–172, 15 fev. 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712016397>>. Acesso em: 21 maio. 2019.

SIERRA-PEREIRA, C. A.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Reduction of NO with CO on CuO or Fe₂O₃ catalysts supported on TiO₂ in the presence of O₂, SO₂ and water steam. **Fuel**, v. 118, p. 137–147, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.054>>.

SILVA, L. P. C.; FREITAS, M. M.; TERRA, L. E.; COUTINHO, A. C. S. L. S.; PASSOS, F. B. Preparation of CuO/ZnO/Nb₂O₅ catalyst for the water-gas shift reaction. **Catalysis Today**, 21 out. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586118302335>>. Acesso em: 10 jun. 2019.

SILVER, S.; SMITH, C. Should hyperbaric oxygen be used for carbon monoxide poisoning? **Cjem**, v. 8, n. 01, p. 43–46, 21 jan. 2006. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S1481803500013385/type/journal_article>. Acesso em: 6 set. 2018.

SOUSA, L. F. **INVESTIGAÇÃO IN SITU DO EFEITO SMSI EM CATALISADORES Ni/Nb 2 O 5 E SUA INFLUÊNCIA SOBRE A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO** Rio de Janeiro UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, , 2014. . Disponível em: <<http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/dissertacoes-de-mestrado/2014-1/277-investigacao-in-situ-do-efeito-smsi-em-catalisadoresnib2o5e-sua-influencia-sobre-a-reacao-de-oxidacao-parcial-do-metano/file>>. Acesso em: 30 abr. 2019.

SPENCER, M. S. The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water–gas shift reaction. **Topics in Catalysis**, v. 8, n. 3/4, p. 259–266, 1999. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1023/A:1019181715731>>. Acesso em: 11 jun. 2019.

SREEKANTH, P. M.; SMIRNIOTIS, P. G. Selective reduction of NO with CO over titania supported transition metal oxide catalysts. **Catalysis Letters**, v. 122, n. 1–2, p. 37–42, 20 abr. 2008. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10562-007-9365-5>>. Acesso em: 24 maio. 2019.

SUN, C.; XUE, D. Size-dependent oxygen storage ability of nano-sized ceria. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 34, p. 14414–14419, 5 ago. 2013. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cp51959g>>. Acesso em: 24 maio. 2019.

TANABE, K.; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. **Applied Catalysis A, General**, v. 133, n. 2, p. 191–218, 1995.

TAROT, M. L.; IOJOIU, E. E.; LAUGA, V.; DUPREZ, D.; COURTOIS, X.; CAN, F. Influence of Na, P and (Na + P) poisoning on a model copper-ferrierite NH₃-SCR catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 250, p. 355–368, 5 ago. 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337319302668>>. Acesso em: 11 jun. 2019.

TURCO, M.; BAGNASCO, G.; COSTANTINO, U.; MARMOTTINI, F.; MONTANARI, T.; RAMIS, G.; BUSCA, G. Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol: I. Preparation and characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from a hydrotalcite-like LDH precursor. **Journal of Catalysis**, v. 228, n. 1, p. 43–55, 15 nov. 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951704004129>>. Acesso em: 10 jun. 2019.

UTFPR. **PLANO DE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS (PGRS) - Câmpus Pato Branco**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.utfpr.edu.br/patobranco/estrutura-universitaria/diretorias/dirplad/sistema-de-gerenciamento-de-residuos/pgrs-campus-pato-branco>>. Acesso em: 23 set. 2018.

VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M. **Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso**. 2005. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/6530>>. Acesso em: 20 abr. 2019.

XIAOYUAN, J.; LIPING, L.; YINGXU, C.; XIAOMING, Z. Effects of CuO/CeO₂ and CuO/ γ -Al₂O₃ catalysts on NO + CO reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 197, n. 1–2, p. 193–205, 18 abr. 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116902005873>>. Acesso em: 24 maio. 2019.

YUE, L.; ZHANG, X. M. Structural characterization and photocatalytic behaviors of doped CeO₂ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 475, n. 1–2, p. 702–705, 5 maio 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838808012656>>. Acesso em: 21 maio. 2019.

ZHAO, B.; WANG, Y.; GUO, H.; WANG, J.; HE, Y.; JIAO, Z.; WU, M. Iron oxide (III) nanoparticles fabricated by electron beam irradiation method. **Materials Science-Poland**, v. 25, n. 4, p. 1–6, 2007. Disponível em: <http://www.materialsscience.pwr.edu.pl/bi/vol25no4/articles/ms_23_2007_201zhao.pdf>. Acesso em: 24 maio. 2019.

ZHAO, L.; HYODO, J.; ISHIHARA, T.; SASAKI, K.; BISHOP, S. R. XRD and Raman Spectroscopy Study of Mn Solubility in Cerium Oxide. **ECS Transactions**, v. 57, n. 1, p. 1607–1612, 1 abr. 2013. Disponível em: <<http://ecst.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/05040.0053ecst>>. Acesso em: 18 maio. 2019.

ZIELIŃSKI, J.; ZGLINICKA, I.; ZNAK, L.; KASZKUR, Z. Reduction of Fe₂O₃ with hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, v. 381, n. 1–2, p. 191–196, 15 jun. 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X10002644>>. Acesso em: 10 jun. 2019.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts - The state of the art. In: Catalysis Today, 1-4 SPEC., **Anais...Elsevier**, 28 fev. 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586102003401>>. Acesso em: 19 maio. 2019.

ZOTIN, F. M. Z. **Estudo das propriedades físico-químicas de catalisadores à base de CeO₂ e Pd-CeO₂ modificados por alcalinos**. 1995. Campinas/SP, 1995. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/266511/1/Zotin_FatimaMariaZano_n_D.pdf>. Acesso em: 24 maio. 2019.