

Catalisadores de cobre e alumínio impregnados com potássio na redução de NO por CO: efeito de diferentes estruturas

Suelen M. Stutz Gomes^{1*}, Luz Amparo Palacio³, Fatima Maria Z. Zotin²

¹sumstutzg@gmail.com, Universidade do Estado do Rio de Janeiro

²luzamparopalacio@gmail.com, Universidade do Estado do Rio de Janeiro

³fmzzotin@gmail.com, Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Resumo/Abstract

RESUMO - A queima de combustíveis fósseis em veículos leves e pesados é uma das principais fontes de poluição atmosférica, contribuindo significativamente para a degradação ambiental em todo o mundo. Para mitigar essas emissões, os automóveis utilizam catalisadores automotivos de três vias, geralmente compostos por metais nobres. Apesar de sua eficácia, esses catalisadores apresentam limitações importantes: elevado custo e formação de óxido nítrico (N₂O) em baixas temperaturas, um gás com alto potencial de contribuição no aquecimento global. Neste estudo, foram investigadas alternativas mais econômicas e sustentáveis, baseadas em catalisadores preparados a partir de hidrotalcitas e espinélios contendo cobre e alumínio, com adição de potássio por impregnação. As análises de difração de raios X (DRX) confirmaram a presença das fases estruturais desejadas, enquanto as técnicas de TPR, XANES e DRX-in situ foram empregadas para avaliar as propriedades redox dos catalisadores, característica importante na reação de redução do NO pelo CO. Os testes catalíticos demonstraram que a introdução de potássio reduziu a formação de N₂O. Esses resultados indicam o potencial desses materiais como catalisadores alternativos mais eficientes e menos poluentes.

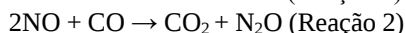
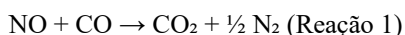
Palavras-chave: Catálise automotiva, cobre, potássio, hidrotalcitas, espinélios.

ABSTRACT - The combustion of fossil fuels in light- and heavy-duty vehicles is one of the main sources of air pollution, significantly contributing to environmental degradation worldwide. To mitigate these emissions, vehicles employ three-way catalytic converters, typically composed of noble metals. Although effective, these catalysts present major limitations: high cost and the formation of nitrous oxide (N₂O) at low temperatures, a gas with a high global warming potential. In this study, more economical and sustainable alternatives were investigated, based on catalysts prepared from hydrotalcites and spinels containing copper and aluminum, with potassium added by impregnation. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed the presence of the desired structural phases, while TPR, XANES, and in situ XRD techniques were used to assess the redox properties, a key feature in the NO reduction reaction by CO. Catalytic tests demonstrated that potassium addition reduced N₂O formation. These results highlight the potential of these materials as more efficient and environmentally friendly alternative catalysts.

Keywords: Automotive catalysis, copper, potassium, hydrotalcites, spinel.

Introdução

O uso de catalisadores automotivos é fundamental para a redução dessas emissões provenientes dos gases de escape gerados durante a combustão nos veículos (1). O catalisador automotivo mais amplamente utilizado é o TWC (Three-Way Catalyst), que se destaca pela redução do NO pelo CO (Reação 1), que permite a eliminação simultânea de dois poluentes nocivos. Contudo, estudos reportados na literatura indicam que, em temperaturas inferiores a 300 °C, pode ocorrer a formação significativa de óxido nítrico (N₂O) (Reação 2) (2,3). O N₂O é um gás de efeito estufa e importante contribuinte da degradação da camada de ozônio (4).



Há um crescente interesse no desenvolvimento de catalisadores alternativos que sejam mais econômicos e ambientalmente sustentáveis que os tradicionais, contendo

metais nobres (2). Nesse cenário, os metais de transição têm sido amplamente estudados, entre eles, o cobre se destaca por sua elevada atividade na reação de redução de NO por CO, principalmente devido às suas propriedades redox (5).

Entre os catalisadores contendo cobre, destacam-se aqueles derivados de materiais com estrutura do tipo hidrotalcita (6) e de espinélio (7). A calcinação de materiais do tipo hidrotalcita leva à formação de óxidos mistos com boas propriedades texturais, básicas e oxirredutoras (8). Xilin et al. (2003) destacaram o espinélio de aluminato de cobre como um catalisador promissor na mitigação da poluição NO_x, atribuindo a atividade catalítica à presença de íons Cu²⁺ na estrutura do CuAl₂O₄, os quais atuam como sítios ativos na redução de NO_x (7).

Os metais alcalinos têm sido amplamente investigados como promotores, com destaque para o cério e o potássio (9,10). O potássio atua favorecendo a redutibilidade dos metais, característica que pode ser essencial para melhorar a eficiência das reações de redução de NO (11,12). Além

disso, o potássio pode atuar no armazenamento e redução de NO_x, já relatado na literatura em catalisadores (13).

Este trabalho propõe a avaliação de catalisadores de óxidos mistos de cobre e alumínio com diferentes estruturas na reação de redução do NO pelo CO, bem como o estudo da influência do potássio na reação.

Experimental

Preparo dos catalisadores

O precursor tipo hidrotalcita foi preparado através do método de coprecipitação com pH constante. Os reagentes utilizados foram Cu(NO₃)₂·6H₂O e Al(NO₃)₃·9H₂O, NaOH e Na₂CO₃. Foram preparadas duas soluções, uma ácida, contendo Cu e Al com relação Al/(Cu+Al) = 0,17 e uma básica, contendo OH e CO₃ na relação CO₃/(Cu+Al) = OH/(Cu+Al) = 1,3. Essas soluções foram adicionadas em 83 mL de água deionizada, sob agitação vigorosa, mantendo-se o pH em 9, com controlador de pH. O precipitado formado foi lavado com água destilada, filtrado a vácuo e seco em estufa a 50 °C por 1 h. Para obter o correspondente óxido misto o precursor tipo hidrotalcita foi calcinado em mufla a 600 °C por 3 h, com uma taxa de aquecimento 5 °C/min.

Os catalisadores do tipo espinélio foram sintetizados pelo método de coprecipitação seguido de uma calcinação. Utilizou-se hidróxido de amônio (NH₄OH 28%-30%) como agente precipitante. Foram preparados 40 mL de solução dos nitratos de cobre e alumínio na proporção molar Al/(Cu+Al) = 2. Em seguida, o agente precipitante foi adicionado em quantidade suficiente para atingir pH 8. O precipitado formado foi lavado com água destilada, filtrado a vácuo e seco em estufa a 100 °C por 1 h. Este sólido foi calcinado até 750 °C a 10 °C/min por 3,5 h.

Posteriormente, os catalisadores foram impregnados ao ponto úmido, usando duas relações molares K/Cu. K₂CO₃ foi usado como sal precursor, ele foi pesado e solubilizado em água destilada. Após a solubilização do sal, foi realizada a impregnação. Finalmente, as amostras foram calcinadas a 600 °C a 5 °C/min por 3 h.

A nomenclatura e composição pretendida dos catalisadores são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1. Composições nominais dos catalisadores

Catalisador	K/Cu (molar)	K (%m/m)	Cu (%m/m)	Al (%m/m)
CuAlHTc	-	-	70,6	6,5
CuAlHTc_0.06K	0,06	2,5	68,5	6,0
CuAlHTc_0.6K	0,6	18,9	54,5	4,7
CuAl	-	-	34,6	29,7
CuAl_0.06K	0,04	0,9	34,6	29,4
CuAl_0.6K	0,6	11,5	30,1	25,6

Caracterização dos catalisadores

A difração de raios X (DRX) foi obtida em um equipamento Bruker, modelo D8 Advance, fonte de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A redução a temperatura programada (TPR) foi realizada em um instrumento Micromeritics Autochem

II 2920 equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e acoplado a um espectrômetro de massas Pfeiffer Omni Star. Os catalisadores (50 mg) foram pré-tratados com argônio (50 mL STP /min) a 500 °C, por 60 min. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, a redução do catalisador foi realizada sob um fluxo de 50 mL STP/min de H₂/Ar (10 % v/v) aquecendo a 10 °C/min, até 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 30 min.

Os experimentos de XANES foram realizados na linha D06A-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Para a análise *in situ* o catalisador foi montado em capilares e aquecido a 10 °C/min até 500 °C, sob 5% H₂/He (40 mL/min).

As medidas de DRX *in situ* foram realizadas na linha D10B-XPD do LNLS. O comprimento de onda utilizado foi de 1,54922 Å. As amostras em pó foram colocadas em um porta-amostra de aço inox. Os difratogramas foram coletados a cada 2 min, desde a temperatura ambiente até 500 °C, com um intervalo Δt de 25 a 55°. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 500 °C e mantida por 20 min, sob 5% H₂/He (40 mL/min).

Testes catalíticos

A reação de NO e CO foi realizada em uma unidade convencional de teste catalítico. Foi usado um reator de leito fixo, com formato em U. A mistura de reação consistiu de 1% de NO, 1% de CO e balanço em He e a vazão da mistura foi mantida em 13,5 L/h. A temperatura variou desde a temperatura ambiente até 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. Usaram-se 0,13 g de catalisador, diluídos com 0,39 g de carbeto de silício. A reação N₂O/CO seguiu o mesmo procedimento com uma mistura de reação 1% de N₂O, 1% de CO e balanço em He. Nos resultados, o erro no balanço de massa de nitrogênio e carbono foi menor que 7%.

Resultados e Discussão

Os picos característicos do DRX do precursor do tipo hidrotalcita coincidem com o padrão da hidrotalcita Cu-Al (PDF-46-0099), como visto na figura 1, confirmando a formação da estrutura de hidrotalcita no precursor.

A fase cristalina CuO está presente em todos os catalisadores oriundos dos precursores tipo hidrotalcita (Figura 2), mas o que contém maior teor de potássio, CuAlHTc_0.6K, apresentou adicionalmente a fase K₂CO₃, reagente utilizado na impregnação.

As curvas de light-off de conversão de NO dos catalisadores obtidos do precursor do tipo hidrotalcita estão representadas na Figura 3(a). O catalisador CuAlHTc, que não tem potássio, alcança 50% de conversão (T50) a 294°C e 100% a 360°C. O catalisador onde se adicionou 0,06 de potássio (mol K/mol Cu) apresentou uma T50 menor, 264°C, com 100% de conversão a 343°C. Aumentando-se a quantidade de K para 0,6 (mol K/mol Cu), alcança-se uma T50 mais alta que o sem potássio, 314°C. As curvas de rendimento de N₂O estão apresentadas na Figura 3(b). Nota-se que há a formação de N₂O apenas nos catalisadores CuAlHTc e CuAlHTc_0.06K.

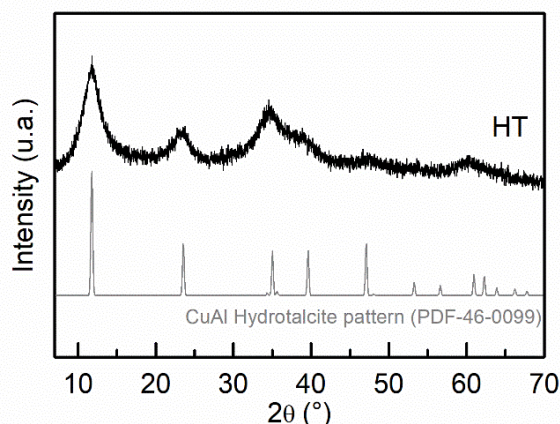


Figura 1 - DRX do precursor HT e do padrão da hidrotalcita.

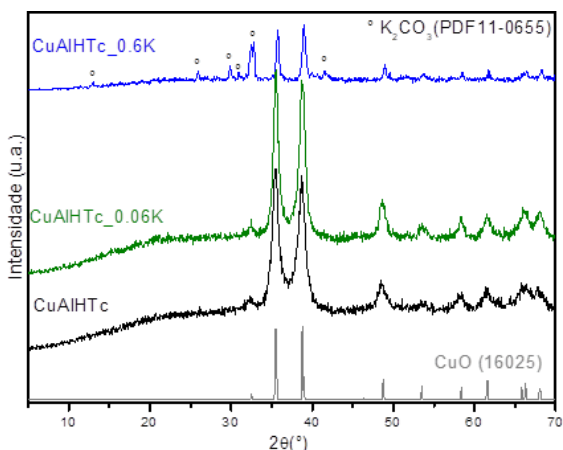


Figura 2 - DRX dos catalisadores obtidos a partir do precursor do tipo hidrotalcita e do padrão CuO

No CuAlHTc tem-se dois picos de formação de N_2O com rendimentos máximos a N_2O de 23 e 30%, enquanto o CuAlHTc_0.06 possui um único pico de rendimento que atinge 34%. Considerando que o mecanismo de conversão do NO a N_2 passa pelo intermediário N_2O , foram realizados testes catalíticos para redução de N_2O pelo CO no intuito de saber como os catalisadores convertem esse composto, uma vez formado. As curvas de light-off estão exibidas na Figura 3(c).

Nota-se que o catalisador CuAlHTc_0.06K tem o melhor desempenho na conversão de N_2O ($T_{50} = 253^\circ C$), o que explica a falta do primeiro pico de formação de N_2O a $175^\circ C$. O catalisador CuAlHTc tem um desempenho pior que na reação de redução do NO ($T_{50} = 270^\circ C$), confirmando sua baixa capacidade em converter o N_2O que se forma. Já o catalisador contendo 0,6 de K tem um desempenho melhor na redução do N_2O do que na do NO, e pode ser uma justificativa para a ausência de N_2O durante a reação de redução do NO pelo CO.

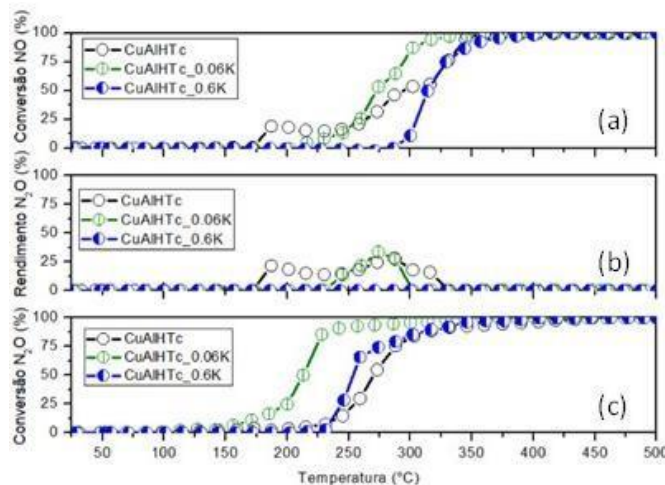


Figura 3 - (a) Curvas de conversão de NO e (b) rendimento de N_2O na redução NO + CO; (c) conversão de N_2O na redução N_2O + CO.

A Figura 4 apresenta os perfis de redução dos catalisadores. As porcentagens de redução dos catalisadores foi 84% para o CuAlHTc, 88% para CuAlHTc_0.06K e 95% para o catalisador CuAlHTc_0.6K. Pode-se observar que o catalisador CuAlHTc_0.06K, em baixas temperaturas (ao redor de $215^\circ C$), tem uma fração reduzida de cobre maior que a amostra sem potássio. De acordo com a literatura, esse primeiro estágio corresponde à redução de espécies de CuO altamente dispersas na superfície (14). O segundo estágio que compõe o pico principal de consumo de H_2 juntamente com o primeiro estágio, representa a redução de CuO mássico a cobre metálico (15).

De acordo com Asano et al. (15), a incorporação de potássio em catalisadores de Co_3O_4 promove um deslocamento para temperaturas mais baixas do pico de redução de Co^{3+} para Co^{2+} . Esses efeitos indicam que o potássio atua favorecendo as etapas redox, facilitando a regeneração dos sítios ativos Co^{3+} durante a decomposição de N_2O . No catalisador CuAlHTc_0.06K, além da inclinação observada no início do pico, atribuído à redução a Cu^+ (16) observa-se que o pico de redução a Cu^0 é deslocado para uma temperatura menor, demonstrando a influência positiva da adição de potássio na redutibilidade do material, o que está de acordo com o teste catalítico, pois este catalisador demonstrou a maior atividade tanto na conversão de N_2O como na de NO. A formação de N_2O observada na reação de redução do NO pode estar relacionada à sua facilidade em formar Cu^+ . Como discutido por Li et. al. (17), em baixas temperaturas espécies Cu^+ catalisam a redução de NO preferencialmente a N_2O .

No catalisador CuAlHTc_0.06K, a adição de maior quantidade de potássio diminuiu a atividade. No entanto, nota-se que os percentuais de redução são elevados, sugerindo que a baixa atividade seja por conta da pouca quantidade de cobre presente em relação à quantidade de

potássio. Além disso, não se pode descartar a possibilidade do potássio estar ocupando parte dos sítios ativos, ou ainda, bloqueando fisicamente esses sítios e, assim, também estar contribuindo com a queda de atividade.

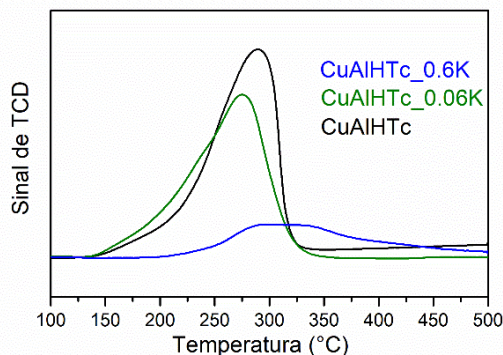


Figura 4 - Perfis de redução para os catalisadores obtidos de precursores do tipo hidrotalcita

A fim de se entender a maior redutibilidade do catalisador CuAlHTc_0.6K, realizou-se XANES-*in situ* durante a redução com H₂. A Figura 5 apresenta espectros selecionados e padrões (Cu, Cu₂O e CuO) e a Figura 6 a quantificação das espécies durante a redução em função da temperatura.

Em concordância com o discutido na TPR-H₂ convencional, nota-se, através das Figura 5 e 6, a redução de espécies Cu²⁺ do catalisador CuAlHT_0.6K formando Cu⁺ e Cu⁰, a primeira espécie sendo predominante. Observa-se que esse catalisador apresenta o primeiro pico de redução (associado à formação de Cu⁺) maior em comparação ao segundo (relacionado à formação de Cu⁰). Como exposto no gráfico de TPR-H₂, o Cu²⁺ do CuO é reduzido com mais facilidade a Cu⁺ com a adição de potássio em pequenas proporções e, provavelmente por isso, a atividade do catalisador CuAlHTc_0.06K na conversão do NO é melhor. Ge et al. (13) relatam que a quimissorção da molécula de NO ocorre por conta da presença de orbitais antiligantes (π^*), orbitais vazios e de energias suficientemente baixas se sobrepõem de forma eficiente com orbitais “d” do metal, no caso o cobre. Esta sobreposição permite ao metal compartilhar seus elétrons e esta doação ocasiona o enfraquecimento e posterior ruptura da ligação N-O, que ocorre mais facilmente em uma superfície reduzida, especialmente com Cu⁺ presente.

No CuAl_0.6K e CuAl, além da fase CuAl₂O₄, observa-se a fase CuO. No CuAl_0.6K essa fase apresenta picos mais intensos, o que demonstra que uma quantidade excessiva de potássio é capaz de causar a segregação de espécies de cobre gerando partículas de CuO (18). O mesmo foi relatado por Hu et. al., (19) em catalisadores Cu/Al₂O₃ impregnados com potássio.

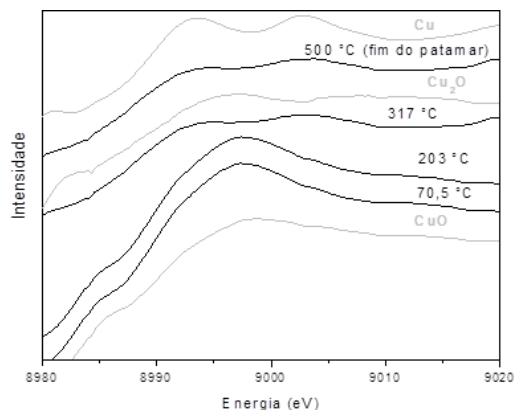


Figura 5 - XANES na borda K do Cu do catalisador CuAlHTc_0.6K durante a redução com H₂ (comparação com os padrões CuO, Cu₂O e Cu metálico)

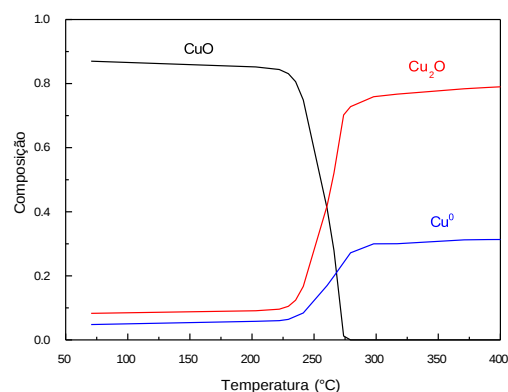


Figura 6 - Quantificação das espécies presentes durante a redução com H₂, acompanhada por XANES, da amostra CuAlHTc_0.6K

Na Figura 7 são apresentados os difratogramas dos catalisadores de espinélio. Na Figura 8 são apresentadas as curvas de light-off dos catalisadores do tipo espinélio, tanto para a reação de redução do NO pelo CO como para redução do N₂O pelo CO. O catalisador sem potássio começa a ser ativo em temperaturas mais altas, observando-se a formação de N₂O em baixas temperaturas. Na redução do NO pelo CO, a temperatura T₅₀ é 389°C, mas com a adição de potássio (CuAl_0.06K e CuAl_0.6K), esse valor diminuiu para 357°C e 309°C, respectivamente. Nota-se que a formação de N₂O só é vista na amostra sem potássio, destacando mais uma vez a influência positiva do metal alcalino no abatimento desse gás.

O CuAl_0.06K não apresentou desempenho significativamente superior ao CuAl na reação NO+CO porém, não houve formação de N₂O nesse catalisador. Nessa reação, o catalisador CuAl_0.6K não foi ativo a baixas temperaturas, mas apresentou alta atividade em temperaturas acima de 300°C, alcançando 100% de

conversão do NO a partir de 450 °C, o que não foi alcançado pelos outros dois catalisadores.

de TPR-H₂ convencional (Figura 9) e com o teste catalítico dessa amostra (Figura 7), que apresenta uma subida abrupta por volta dos 250 °C.

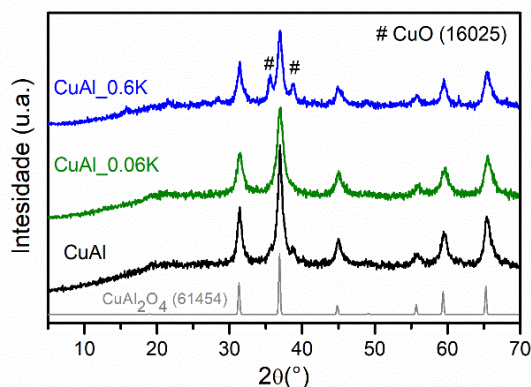


Figura 7 - DRX dos catalisadores tipo espinélio e do padrão CuAl₂O₄

Na reação N₂O+CO, esse catalisador foi o que apresentou melhor desempenho, com uma T₅₀ ao redor de 250°C, e alcançando 100% de conversão ao redor de 350°C. Assim, para os catalisadores de espinélio também se observa que o potássio atua favoravelmente no abatimento de NO_x. A Figura 9 apresenta os perfis de redução obtidos para os catalisadores de espinélio. Os catalisadores CuAl e CuAl_{0.06K} apresentaram perfis de redução semelhantes, com dois picos de redução. O primeiro é atribuído à redução do CuAl₂O₄ a CuAlO₂ e o segundo, à redução do CuAlO₂ a Cu⁰ (20). No CuAl_{0.6K} o perfil de redução é diferente, com um primeiro pico próximo de 300°C, atribuído à redução do Cu²⁺ a Cu⁰ (21). Já o segundo pico é relacionado à redução do cobre Cu²⁺ do CuAl₂O₄ a Cu⁰ (19). As porcentagens de redução foram 27% para CuAl, 28% para o 0.06K e 45% para o 0.6K. Essa maior redução poderia ser atribuída à influência positiva do potássio na redutibilidade do metal, como observado por Asano et.al. (15). Esses resultados estão coerentes com os observados no teste catalítico. Conforme a Figura 7, os catalisadores CuAl e CuAl_{0.06K} já apresentam atividade a partir de 150°C. Isso se mantém até 275°C, o que é justificado pelo intenso pico de redução a baixa temperatura nesses catalisadores (Fig. 9). A redução do CuAl_{0.6K} inicia-se após 200°C, aproximadamente, e está coerente com o desempenho desse catalisador nessa faixa de temperatura (Fig. 7), explicando o seu bom desempenho. Com relação à seletividade, a baixas temperaturas está ocorrendo a formação de N₂O, tanto para o catalisador CuAl, como para o CuAl_{0.06K}. Isso pode ser um indicio de que o N₂O está sendo estocado no catalisador contendo potássio (17), o que facilita sua conversão a N₂. No DRX-*in situ* do catalisador CuAl_{0.6K} (Figura 10) observa-se que a partir de 250°C há o surgimento da fase Cu⁰, enquanto que o CuO desaparece, e a estrutura do espinélio permanece. Isto está de acordo com o experimento

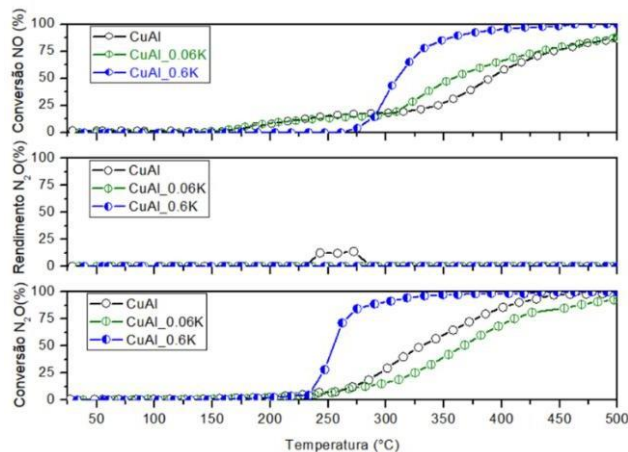


Figura 8 - Curvas de conversão de NO, rendimento de N₂O da conversão de NO e conversão de N₂O dos catalisadores.

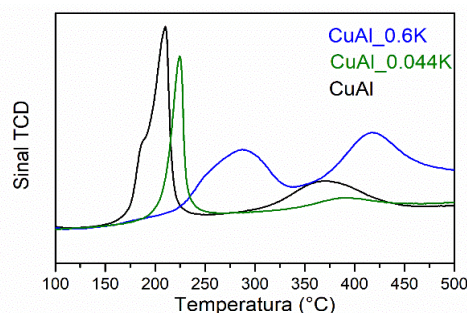


Figura 9 - Perfis de redução obtidos para os catalisadores de espinélio

De acordo com Plyasova et al. (22) que estudaram transformações estruturais na redução do aluminato de cobre, ao longo da redução, cobre metálico vai sendo liberado da estrutura e depositado na superfície dos cristais de espinélio a partir do bulk. Segundo os autores, durante o processo o hidrogênio é absorvido na maior parte dos cristais de espinélio. Esse hidrogênio dissolvido reage com os íons de cobre para reduzir o cobre a um estado de valência zero e formam partículas hemisféricas na superfície do aluminato deficiente em cátion. Segundo os autores, de acordo com resultados de DRX, abaixo de 300 °C o cobre é reduzido e liberado das posições tetraédricas da estrutura do espinélio, que mantém sua estrutura. Apenas em temperaturas superiores, libera-se o cobre das posições octaédricas e, nesse caso, simultaneamente há uma redistribuição de íons de alumínio. Nossos resultados estão de acordo com o observado por Plyasova et al. (2000) uma vez que se nota um deslocamento dos picos do espinélio para temperaturas acima de 300°C, indicando alterações estruturais.

Assim, para os catalisadores de espinélio também se observa que o potássio possa estar agindo como armazenador de NO_x ou atuando como um bloqueio de sítios que promovem a formação de N₂O.

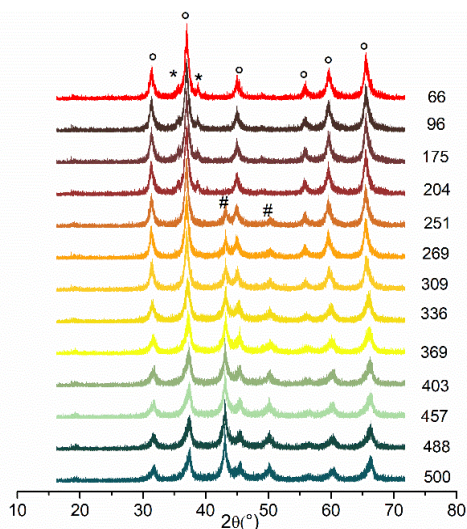


Figura 10 - Difratomogramas da redução in situ do catalisador CuAl_{0.6}K. Os valores indicados a direita referem-se à temperatura durante a rampa.

A dopagem com potássio em estruturas à base de cobre tem se mostrado uma estratégia eficaz para modificar propriedades estruturais e catalíticas, com efeitos que dependem do tipo de suporte. Em espinélios contendo cobre, a introdução de K induz distorções na rede cristalina e modificação dos estados de oxidação dos cátions metálicos [22, 23]. Por outro lado, em óxidos derivados de hidrotalcitas, a presença de potássio atua como promotor, influenciando as propriedades redox do sistema [24]. Esses resultados evidenciam que o papel do potássio varia conforme a matriz estrutural, otimizando em ambos os casos a atividade catalítica.

Conclusões

Para os catalisadores do tipo hidrotalcita, a adição de potássio facilitou a redução de Cu²⁺ para Cu⁺, o que contribuiu para a maior atividade do CuAlHTc_0.06K na conversão de NO e N₂O. Nesse mesmo catalisador, o pico de redução a Cu⁰ deslocou-se para temperaturas mais baixas, reforçando o efeito positivo do K na redutibilidade. No entanto, observou-se a formação de N₂O, atribuída à presença de Cu⁺, que favorece a redução de NO a N₂O em baixas temperaturas. Nos catalisadores de espinélio, verificou-se que o excesso de potássio pode causar a segregação de CuO, como no CuAl_{0.6}K, onde essa fase foi identificada. Apesar disso, esse catalisador apresentou o melhor desempenho da série, evidenciando a alta atividade do Cu⁰ na conversão de NO por CO, enquanto o catalisador sem potássio apresentou formação de N₂O, sugerindo que, na presença de potássio, o N₂O pode estar sendo retido no material, facilitando sua conversão a N₂.

Agradecimentos

Suelen Stutz agradece à FAPERJ pela bolsa de doutorado.

Referências

1. M. Tsiavidou et al. Atmos. Chem. Phys. **2023**, 23, 14039–14063
2. Who - World Health Organization. Burden of disease from the joint effects of household and ambient air pollution for 2016, 2018, 2.
3. Cetesb. Série Relatórios, 2020, ISSN 0103-4103.
4. M. Odaka, N. Koike, H. Suzuki. Chemosp. Glob. Change Sci. 2000, 2, 413–423,
5. X. Yao, F. Gao, Q. Yu, L. Qi, C. Tang, L. Dong, Y. Chen. Catal., Sci. Technol. 2013, 3, 1355–1366,
6. A.E. Palomares; A. Uzcategui; A. Corma, Catalysis Today, 2008 137, 261–266.
7. Xilin et al. Theoretical Chemistry Accounts, v. 109, n. 4, p. 190–194, mai 2003.
8. F. Pascale, Chemical Physics Letters, 2004, 396, 308–315.
9. C. Wang, W. Xia, D. Yang, T. Zheng, Y. Rong, J. Du, B. Wu, Y. Zhao. J. Hazard. Mater. **2022**, 438, 129553.
10. V.P. Aneja, P.A. Roelle, G.C. Murray, J. Southerland, J.W. Erisman, D. Fowler, W.A. H. Asman, N. Patni. Atmos. Environ. 2001, 32, 1903–1911
11. J. L. Figueiredo; F. R. Ribeiro, Catálise heterogênea, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.
12. M. Haneda, Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46, 473–482.
13. C. Ge, Catalysis Science & Technology, 3, 1547, 2013.
14. C. M. S. Polato. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
15. K. Asano, et al. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 78, 242–249.
16. Costa et al. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 4, n. 18, p. 4590–4601, ago 2002.
17. London, J.; Bell, A. Journal of Catalysis, v. 31, n. 1, p. 32–40, out 1973.
18. Goodarznia, s.; smith, K. J. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 320, n. 1-2, p. 1–13, abr 2010.
19. Hu, d.; hu, h.; zhou, h.; li, g.; chen, c.; zhang, j.; yang, y.; hu, y.; zhang, y.; wang, L. Catalysis Science & Technology, v. 8, n. 23, p. 6091, out 2018.
20. Arjmand, m.; azad, a. m.; leion, h.; mattisson, t.; lyngfelt, A. Ind. Eng. Chem. Res., v. 51, n. 43, p. 13924–13934, out 2012
21. Pintar, a.; batista, j.; hocevar, S. Journal of colloid and interface science, v. 285, n. 1, p. 218–231, jan 2005.
22. Plyasova, L. M. et al. Kinetics and Catalysis, v. 41, n. 3, p. 429–436, mai 2000.
23. Li, T. et. al. Int. J. Energy Res. 2022, 46, 15376–15386.
24. Gomes, S.M.S et. al. Catalysis Today, Volume 447, 2025, 115140.