

RECYT

Año 21 / Nº 31 / 2019 / 22–27

Descomposición de óxido nitroso sobre las perovskitas de La-Fe-Co en presencia de O₂ y H₂O

Decomposição de óxido nitroso sobre perovskitas de La-Fe-Co na presença de O₂ e H₂O

Decomposition of nitrous oxide on perovskites of La-Fe-Co in the presence of O₂ and H₂O

Ana Paula N. M. Santos¹; Marcelo S. Batista^{1,*}

1- Universidade Federal de São João del-Rei - CAP/UFSJ – Rod. MG 443, Km 05 - Ouro Branco-MG, Brasil.

* E-mail: marcelobatista@ufsj.edu.br

Resumen

La descomposición de N₂O (de-N₂O) es la ruta simple y económica para reducir las emisiones de este gas de efecto invernadero en procesos industriales. En este trabajo catalizadores LaCoO₃, LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ y LaFeO₃ fueron preparados, caracterizados por DRX, MEV/EDS y RTP-H₂ y evaluados en la de-N₂O en presencia de O₂ y H₂O. Los resultados mostraron la formación de estructuras perovskita con simetría ortorrómbica y romboédrica, morfología irregular y también óxidos de cobalto y hierro. La reducción de las especies de cobalto ocurre a temperaturas entre 300-800 °C y, solamente las especies de óxido de hierro se reducen por debajo de 600 °C. La orden de actividad en de-N₂O fue LaCoO₃ > LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ > LaFeO₃. Los catalizadores LaFeO₃ y LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ mostraron desactivación en presencia de O₂ y H₂O. Por otro lado, el catalizador LaCoO₃ fue poco afectado con la adición de O₂ y H₂O y mantuvo la conversión por encima del 60%.

Palabras clave: Contaminante; Óxido nitroso; Descomposición de N₂O; Catalizador; Perovskitas.

Abstract

Decomposition of N₂O (de-N₂O) is a simple and economical way to reduce emissions of this greenhouse gas in industrial processes. In this work, LaCoO₃, LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ and LaFeO₃ catalysts were prepared, characterized by XRD, SEM/EDS and TPR-H₂ and evaluated in de-N₂O in the presence of O₂ and H₂O. The results showed the formation of perovskite structures with orthorhombic and rhombohedral symmetry, irregular morphology and also cobalt and iron oxides. Reduction of cobalt species occurs at temperatures between 300-800 °C and only the iron oxide species are reduced below 600 °C. The order of activity in de-N₂O was LaCoO₃ > LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ > LaFeO₃. The catalysts LaFeO₃ and LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ showed deactivation in the presence of O₂ and H₂O. On the other hand, the catalyst LaCoO₃ was slightly affected with the addition of O₂ and H₂O and, kept the conversion above 60%.

Keywords: Pollutant; Nitrous oxide; N₂O decomposition; Catalyst; Perovskites.

Resumo

A decomposição de N₂O (de-N₂O) é a rota simples e econômica para reduzir as emissões desse gás de efeito estufa em processos industriais. Neste trabalho catalisadores LaCoO₃, LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ e LaFeO₃ foram preparados, caracterizados por DRX, MEV/EDS e RTP-H₂ e, avaliados na de-N₂O na presença de O₂ e H₂O. Os resultados mostraram a formação de estruturas perovskita com simetria ortorrômbica e romboédrica, morfologia irregular e também óxidos de cobalto e ferro. A redução das espécies de cobalto ocorre em temperaturas entre 300-800 °C e, somente as espécies de óxido de ferro se reduzem abaixo de 600 °C. A ordem de atividade na de-N₂O foi LaCoO₃ > LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ > LaFeO₃. Os catalisadores LaFeO₃ e LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ mostraram desativação na presença de O₂ e H₂O. Por outro lado, o catalisador LaCoO₃ foi pouco afetado com a adição de O₂ e H₂O e, manteve a conversão acima de 60%.

Palavras-Chave: Poluente; Óxido nitroso; Decomposição de N₂O; Catalisador; Perovskitas.

Introdução

O óxido nitroso (N_2O) é um gás de efeito estufa com potencial de aquecimento global cerca de 310 vezes maior do que o CO_2 e, ao mesmo tempo, contribui significativamente para a depleção de ozônio estratosférico [1, 2]. A maior quantidade de N_2O são de origem natural, e 35% de todas as emissões são originadas de fontes antropogênicas, especialmente de processo químico, como a produção de ácido adípico e ácido nítrico. O aumento contínuo de sua concentração na atmosfera atraiu grande atenção para desenvolvimento de um método eficiente para a remoção de N_2O . Uma série de métodos, como a decomposição térmica, adsorção seletiva e decomposição catalítica, foram empregadas para diminuir as emissões de N_2O . Entre eles, a decomposição catalítica é considerada a escolha mais promissora devido aos menores consumos de energia e, conseqüentemente, menor custo [3].

A decomposição de N_2O (de- N_2O) usando catalisador é uma rota simples que apresenta altas conversões. Para essa reação, as pesquisas têm focado no desenvolvimento de catalisadores, entre eles: metais nobres [4,5], íons trocados em zeólitas [6, 7, 8] e óxidos de metais de transição [9, 10, 11]. Os metais nobres, como Rh e Ru, apresentam altas conversões na de- N_2O , em baixas temperaturas. No entanto, os metais nobres apresentam alto custo e queda de atividade na presença de O_2 e vapor de água, fatores que dificultam a sua aplicação em processos industriais [4, 5]. Os catalisadores à base de ferro-zeólita foram bastante estudados e mostram alta atividade na de- N_2O [12-14]. Os óxidos de metais de transição apresentam baixo custo, estabilidade térmica e atividade significativa na de- N_2O . Por outro lado, a atividade desses óxidos é afetada na presença de gases co-alimentados (O_2 , H_2O , CO , CH_4 , NO e outros), comumente encontrados na composição dos gases de efluentes industriais [15,16].

Os catalisadores à base de perovskita (ABO_3) são atraentes devido ao menor custo e à flexibilidade de sua composição. Perovskita do tipo $LaCoO_3$, preparada pelo método de combustão, apresentou 50% de conversão na de- N_2O a 455 °C e 490 °C, na ausência e presença de 5% de oxigênio, respectivamente [3]. Normalmente, os gases de exaustão contêm O_2 e H_2O , que geralmente induzem fortes efeitos inibidores, dependendo das propriedades superficiais dos sólidos [17]. Entretanto, a presença de Fe na perovskita contribui para a estabilidade do catalisador em altas temperaturas e a atividade de perovskitas $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ depende da concentração relativa de Co [18].

As perovskitas podem ser modificadas pela substituição parcial dos sítios A e/ou B, de modo a obter catalisadores mais ativos, seletivos e estáveis [19]. O uso de dois metais de transição como cátions B na perovskita de lantânio pode aumentar a atividade na de- N_2O [20-21]. O método de preparação da perovskita também influencia a atividade catalítica de- N_2O [16]. O método de polimerização

(também conhecido como citrato ou Pechini) tem sido amplamente usado, pois oferece muitas vantagens sobre os outros métodos de síntese, incluindo a mistura de componentes em escala atômica, elevada homogeneidade, bom controle estequiométrico, alta pureza e baixas temperaturas de tratamento térmico [21].

Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi avaliar o desempenho catalítico de perovskitas $LaFeO_3$, $LaFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$ e $LaCoO_3$ na de- N_2O , na presença de O_2 e H_2O . As perovskitas foram preparadas pelo método de polimerização e caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura acoplada com sistema de dispersão de energia (MEV-EDS) e redução com H_2 a temperatura programada (RTP- H_2).

Materiais e Métodos

Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores $LaFeO_3$, $LaCoO_3$ e $LaFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$ foram preparados pelo método de polimerização conforme descrito por Lima *et al.* [22], utilizando os sais de nitrato de lantânio III ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; VETEC), nitrato de cobalto II ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; VETEC) e nitrato de ferro III ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; VETEC) como precursores metálicos. Nas soluções desses sais foi adicionado ácido cítrico e etilenoglicol em quantidades equimolares. A mistura foi agitada e o excesso de água foi evaporado até a formação de material com aspecto esponjoso. O material foi submetido a tratamento térmico sob fluxo de ar em duas etapas para obtenção da estrutura perovskita: 550 °C por 3 h e 800 °C por 5 h (taxa de aquecimento de 10°C/min).

Caracterização dos Catalisadores

As análises de difratometria de raios X (DRX) foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro Rigaku (Miniflex 600) operando com radiação $CuK\alpha$, tensão de 40 KV e corrente de 15 mA. A velocidade do goniômetro foi de 2° (2 θ)/min e variação do ângulo na faixa de 5° a 80°(2 θ). As estruturas foram identificadas por comparação dos difratogramas com o banco de dados do X'Pert HighScore [23].

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (MEV/EDS) foram realizadas em um equipamento modelo Hitachi TM3000 em conjunto com o Bruker Scan Generator, equipamento utilizado na EDS. O equipamento foi operado com tensão de 50 KV, corrente de 30 mA e profundidade de foco de 100 μm . Nas análises foram utilizados 10 mg de amostra previamente secadas em mufla por 3 h na temperatura de 150 °C.

As análises de redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP- H_2) foram realizadas em um equipamento SAMP3 (Termolab equipamentos Ltda.). A amostra foi

acondicionada em leito de lâ de quartzo, em reator tipo “U”, onde passou um fluxo de 30 mL/min da mistura de 2% H₂ em argônio. A amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 1000 °C. O consumo de H₂ foi monitorado com um detector de condutividade térmica.

Avaliação Catalítica

Nos ensaios catalíticos foi utilizado 50 mg de catalisador, o qual foi acondicionado em leito de lâ de quartzo, em reator de quartzo tipo “U” (h=150 mm e Ø=10 mm), alimentado com fluxo contínuo de 50 mL/min de uma mistura gasosa contendo 10% de N₂O em He (v/v). As vazões dos gases de alimentação foram controladas através de um controlador de fluxo da Brooks Instrument (modelo 0254). O reator foi colocado em um forno e a temperatura controlada por um controlador PID e a temperatura de reação foi variada de 25 °C até 600 °C, utilizando rampa de 10 °C/min. Para avaliar a decomposição de N₂O a 600 °C, na presença de outros gases, foram adicionados 10% de O₂ e 10% de vapor de água (via saturador), mantendo constante o fluxo total de 50 mL/min. A saída do reator foi acoplada em linha a um espectrômetro de massas da Pfeiffer (modelo ThermoStar GSD 320 T) para a análise de: N₂ (28), O₂ (32 e 16), N₂O (44 e 30) e He (4).

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os resultados de difratometria de raios X dos catalisadores LaFeO₃, LaCoO₃ e LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃. A formação da estrutura perovskita foi confirmada pela identificação dos picos característicos entre 5 a 80°, não sendo observados picos referentes a outros óxidos como La₂O₃, Fe₂O₃ e Co₃O₄. No entanto, pequenas partículas (< 4 nm) desses óxidos podem estar presentes e não serem detectadas por DRX. A perovskita LaCoO₃ apresenta simetria romboédrica com picos de difração (2θ) em 23,4°, 33,0°, 33,5°, 40,8°, 47,8°, 59,3° (PDF 84-0846). Enquanto que a perovskita LaFeO₃ apresenta simetria ortorrômbica com picos de difração (2θ) em 22,6°, 32,2°, 39,7°, 46,2°, 52,0°, 57,4°, 67,4°, 72,1°, 76,7° (PDF 74-2203) [21]. Na perovskita LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ o sistema cristalino pode mudar com a ocupação dos sítios B pelo Fe³⁺. Considerando a forma LaFe_{1-x}Co_xO₃, a simetria da perovskita é ortorrômbica para x ≤ 0,5 e romboédrica para x > 0,5 [18, 24-25]. Os ângulos observados na perovskita LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ são intermediários entre os observados para as perovskitas não substituídas LaFeO₃ e LaCoO₃.

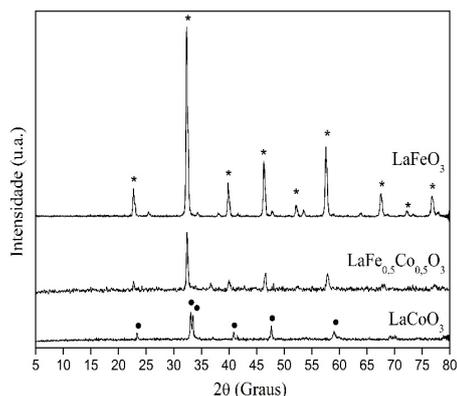


Figura 1: Difratomogramas de raios X dos catalisadores. Picos (*) LaFeO₃, (•) LaCoO₃.

A Figura 2 apresenta as micrografias dos catalisadores LaCoO₃, LaFeO₃ e LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ obtidas por MEV. Pode-se observar que as perovskitas obtidas pelo método de polimerização são constituídas por partículas com morfologia irregular, não homogênea e que apresentam superfície esponjosa [26].

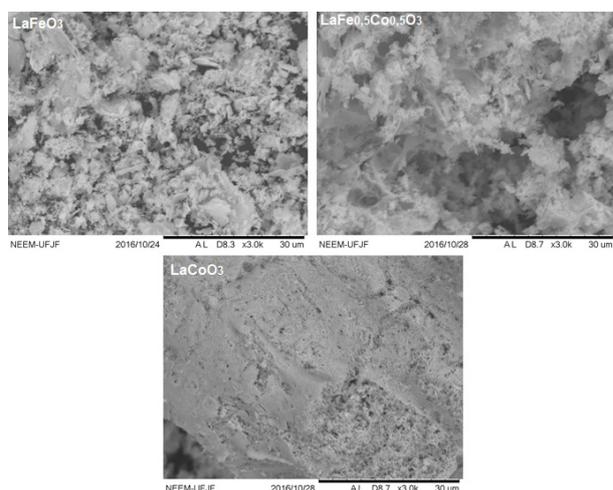


Figura 2: Micrografias das perovskitas: (a) LaCoO₃ (b) LaFeO₃ (c) LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃.

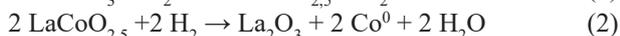
Na Tabela 1 são apresentados os resultados da composição química dos catalisadores LaCoO₃, LaFeO₃ e LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ obtidos por EDS. A perovskita LaCoO₃ apresentou composição elemental (71,9% La, 16,9% Co e 11,2% O) que diverge da composição nominal (56,5% La, 24,0% Co e 19,5% O). Esse mesmo desvio foi observado na composição elemental de LaFeO₃ (76,7% La, 13,6% Fe e 9,7% O) e LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ (69,4% La, 10,1% Co e 10,7% O) com relação à composição nominal esperada para LaFeO₃ (57,2% La, 23,0% Fe e 19,8% O) e LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ (56,9% La, 11,4% Fe, 12% Co e 19,7% O). A diferença observada entre a composição elemental (experimental) e nominal pode estar associada à particularidade do ponto analisado, uma vez que a técnica utilizada é pontual e não representa a amostra em sua totalidade.

Tabela 1: Análise elemental dos catalisadores obtida por espectroscopia de energia dispersiva.

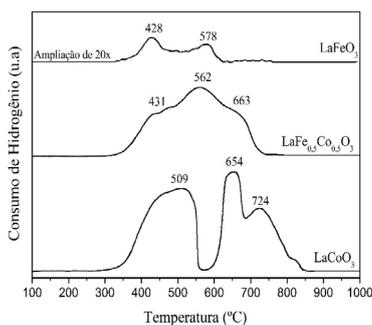
Catalisador	Composição Elemental (% m/m)			
	Co	Fe	La	O
LaCoO ₃	16,9	-	71,9	11,2
LaFeO ₃	-	13,6	76,7	9,7
LaFe _{0,5} Co _{0,5} O ₃	10,1	9,8	69,4	10,7

A Figura 3 apresenta os perfis de RTP-H₂ dos catalisadores LaFeO₃, LaCoO₃ e LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃. As espécies de lantânio não são reduzidas na faixa de temperatura em que foram realizadas as análises de RTP [27]. No perfil do LaCoO₃ pode-se observar que a redução do cobalto ocorre em duas etapas. O consumo de hidrogênio entre 350 e 530 °C corresponde à redução de espécies Co⁺³ a Co⁺² e, na segunda etapa os picos em 652 °C e 724 °C estão relacionados à redução de Co⁺² a Co⁰. Note que LaCoO₃ se reduz junto com outra espécie de cobalto, provavelmente nanopartículas de Co₃O₄ (< 4 nm) não detectadas por DRX, conforme relatado na literatura [18].

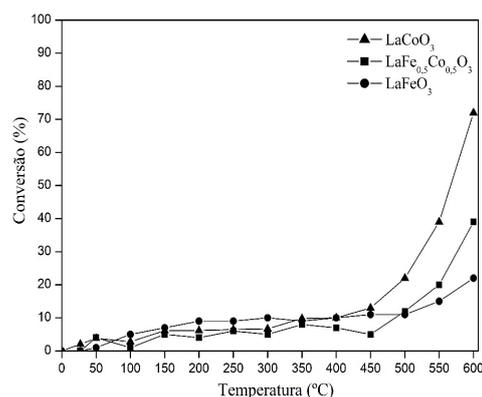
No perfil de LaFeO₃ pode-se observar um pico em 428 °C atribuído à redução de espécies Fe⁺³ a Fe⁺² e, em seguida, outro pico em 578 °C referente à redução de Fe⁺² a Fe⁰. Essa redução foi bastante ampliada para ser visualizada e foi atribuída a traços de pequenas partículas de Fe₂O₃, não detectadas por DRX. LaFeO₃ é reduzido em altas temperaturas (>900 °C) de acordo com a literatura [28]. Os dois estágios de redução de cobalto na estrutura perovskita podem ser descritos nas Equações 1 e 2.



No perfil de LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ pode-se observar um pico de consumo de hidrogênio entre 420 e 480 °C atribuído à redução de espécies Co⁺³ a Co⁺² (na estrutura perovskita e Co₃O₄) e Fe⁺³ para Fe⁺² (de Fe₂O₃). O pico a 562 °C está associado à redução de Fe⁺² a Fe⁰ e a calda observada em torno de 663 °C está associada à redução de Co⁺² a Co⁰. Note que LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ foi deslocado para menor temperatura de redução comparado com LaCoO₃ devido ao efeito *spill over* [29].

**Figura 3:** Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores LaCoO₃, LaFeO₃ e LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃.

A Figura 4 apresenta os resultados de conversão na de-N₂O em função da temperatura sobre as perovskitas LaCoO₃, LaFeO₃ e LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃. Esses resultados mostram que as perovskitas estudadas, independente da sua composição, apresentaram atividade na de-N₂O em altas temperaturas (>450 °C). A ordem de atividade foi LaCoO₃ > LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ > LaFeO₃. LaCoO₃ e LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ foram os catalisadores mais ativos, evidenciando que essa melhor atividade catalítica está associada à presença de cobalto na perovskita. Assim, o catalisador LaCoO₃ apresentou o melhor desempenho e alcançou 74% de conversão de N₂O na temperatura de 600 °C. Note que LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ e LaCoO₃ apresentaram conversões de 12 e 22% (500 °C), 20 e 39% (550 °C) e 37 e 72% (600 °C), respectivamente, e essas conversões são proporcionais ao teor de cobalto. Foi possível observar que atividade catalítica inicia em temperaturas (>450 °C) próximas daquelas de redução das espécies de cobalto observada por RTP. Esse resultado indica que a atividade na de-N₂O depende das propriedades redox do catalisador.

**Figura 4:** Decomposição de N₂O sobre catalisadores LaCoO₃, LaFeO₃ e LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃.

A Figura 5 mostra a conversão de N₂O a 600 °C sobre os catalisadores LaCoO₃, LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ e LaFeO₃ na presença de O₂ e H₂O. Note que os catalisadores LaFeO₃ e LaFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ que utilizam ferro na sua composição foram os mais afetados na de-N₂O quando se adicionou O₂ e H₂O. Essa queda da conversão na de-N₂O na presença de O₂ pode ter sido causada pela adsorção competitiva entre N₂O e O₂ nos sítios ativos do catalisador. Enquanto que a queda na presença de H₂O pode estar associada à hidroxilação dos sítios de ferro e, a estabilidade esperada na presença de Fe não foi observada devido às menores temperaturas usadas nesse trabalho. Especula-se que a hidroxilação nos sítios de cobalto III (KPS (25°C) = 7,8 x 10⁻¹²) não ocorra ou não é tão afetado como no caso dos sítios de ferro III (KPS (25°C) = 2,8 x 10⁻³⁹). Os grupos HO[•] formados são os responsáveis pelo bloqueio seletivo dos sítios ativos tanto para a ativação de N₂O quanto para a recominação difusiva de oxigênio [7, 30]. O catalisador LaCoO₃ foi

pouco afetado, apresentando conversão acima de 60% na presença de O_2 e H_2O .

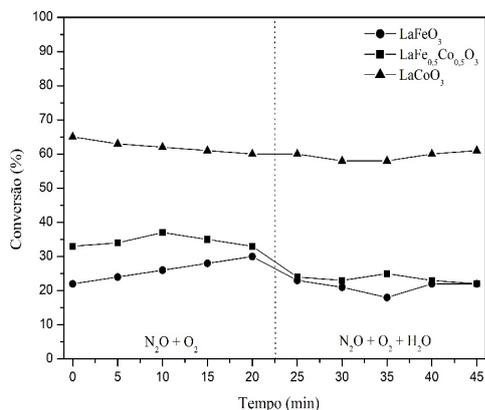


Figura 5: Descomposição de N_2O sobre catalisadores $LaCoO_3$, $LaFeO_3$ e $LaFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$ na presença de O_2 e H_2O .

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que os catalisadores $LaCoO_3$, $LaFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$ e $LaFeO_3$ preparados pelo método de polimerização levaram a formação da estrutura perovskita com simetria ortorrômbica e romboédrica e, a presença de Fe_2O_3 e Co_3O_4 foi observada somente nas análises de RTP- H_2 . Essas perovskitas foram constituídas por partículas com morfologia irregular, não homogênea e apresentam superfície esponjosa. A redução das espécies de cobalto ocorre em temperaturas entre 300-800 °C e, somente as espécies de óxido de ferro se reduzem abaixo de 600 °C. A ordem de atividade na de- N_2O foi $LaCoO_3 > LaFe_{0,5}Co_{0,5}O_3 > LaFeO_3$. Os catalisadores $LaCoO_3$ e $LaFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$ foram os mais ativos, evidenciando que essa melhor atividade está associada à presença de cobalto. Os catalisadores $LaFeO_3$ e $LaFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$ mostraram desativação na presença de O_2 e H_2O . O catalisador $LaCoO_3$ foi pouco afetado com a adição de O_2 e H_2O e, manteve a conversão acima de 60%.

Referências

- Granger, P. and Parvulescu, Vi. *Catalytic NOx abatement systems for mobile sources: from three-way to lean burn after-treatment technologies*. Chemical Reviews, vol. 111 (5): p. 3155-3207. 2011.
- Li, L.; Xu, J.; Hu, J. and Han, J. *Reducing nitrous oxide emissions to mitigate climate change and protect the ozone layer*. Environmental Science & Technology. vol. 48 (9): p. 5290-5297. 2014.
- Russo, N.; Mescia, D.; Fino, D.; Saracco, G. and Specchia, V. *N_2O Decomposition over Perovskite Catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 46, p. 4226-4231. 2007.

- Komvokis, V. G.; Marnellos, G. E.; Vasalos, I. A. and Triantafyllidis, K. S. *Effect of pretreatment and regeneration conditions of $Ru/\gamma-Al_2O_3$ catalysts for N_2O decomposition and/or reduction in O_2 -rich atmospheres and in the presence of NO_x , SO_2 and H_2O* . Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 89, p. 627-634. 2009.
- Pachatouridou, E.; Papista, E.; Iliopoulou, E. F.; Delimitis A.; Goula G.; Yentekakis, L. V.; Marnellos, G. E. and Konsolakis, M. *Nitrous oxide decomposition over Al_2O_3 supported noble metals (Pt, Pd, Ir): Effect of metal loading and feed composition*. Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 3 (2): p. 815-821. 2015.
- Zhang, R.; Liu, N.; Lei, Z. and Chen, B. *Selective transformation of various nitrogen-containing exhaust gases toward N_2 over zeolite catalysts*, Chemical Reviews. Vol. 116 (6): p. 3658–3721. 2016.
- Xie, P.; Luo, P.; Ma, Z.; Huang, C.; Miao, C.; Yue, Y.; Hua, W. and Gao, Z. *Catalytic decomposition of N_2O over Fe-ZSM-11 catalysts prepared by different methods: Nature of active Fe species*. Journal of Catalysis. Vol. 330. p. 311 - 322. 2015.
- Wang, J.; Xia, H.; Ju, X.; Fan, F.; Feng, Z. and Li, C. *Catalytic performance of different types of iron zeolites in N_2O decomposition*. Chinese Journal of Catalysis. Vol. 34, p. 876 -888. 2013.
- Obalová, L.; Karásková, K.; Wach, A.; Kustrowski, P.; Mamulová-Kutlákova, K.; Michalik, S. and Jirátova, K. *Alkali metals as promoters in Co-Mn-Al mixed oxide for N_2O decomposition*. Applied Catalysis A: General. Vol. 462 – 463. p. 227-235. 2013.
- Franken, T. and Palkovits R. *Investigation of potassium doped mixed spinel's $Cu_xCo_{3-x}O_4$ as catalysts for an efficient N_2O decomposition in real reaction conditions*, Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 176. p. 298 - 305. 2015.
- Wang, J.; Feng, M.; Zhang, H. J. and Xu, X. *Catalytic decomposition of N_2O over Mg-Fe mixed oxides*. Journal of Fuel Chemistry and Technology. Vol. 42. p. 1464 - 1469. 2014.
- Zhang, R.; Liu, N.; Lei, Z. and Chen, B. *Selective transformation of various nitrogen-containing exhaust gases toward N_2 over zeolite catalysts*. Chemical Reviews. Vol. 116 (6): p. 3658 – 3721. 2016.
- Jiša, K.; Nováková, J.; Schwarze, M.; Vondrová, A.; Sklenák, S. and Sobalik, Z. *Role of the Fe-zeolite structure and iron state in the N_2O decomposition: Comparison of Fe-FER, Fe-BEA, and Fe-MFI catalysts*. Journal of Catalysis. Vol. 262 (1): p. 27-34. 2009.
- Yu, H.; Tursun, M.; Wang, X. and Wu, X. *Pb0.04Co catalyst for N_2O decomposition in presence of impurity gases*. Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 185. p. 110-118. 2015.
- Liu, Z.; He, F.; Ma, L. and Peng, S. *Recent advances in catalytic decomposition of N_2O on noble metal and metal oxide catalysts*. Catalysis Surveys from Asia. Vol 21.

- p. 1-12. 2016.
16. Dacquín, J. P.; Lancelot, C.; Dujardin, C.; Costa P.; Djega-Mariadasou, G.; Beauvier, P.; Kaliaguine, S.; Vaudreuil, S.; Royner, S. and Granger, P. *Influence of preparation methods of LaCoO₃ on the catalytic performances in the decomposition of N₂O*. Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 91, Issues 3 - 4. p. 596-604. 2009.
 17. Brackmann, R.; Perez, C. A. and Schmal, M. *LaCoO₃ perovskite on ceramic monoliths – Pre and post reaction analyze of the partial oxidation of methane*. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 39. p. 13991 - 14007. 2014.
 18. Wu, Y.; Cordier, C.; Berrier, E.; Nuns, N.; Dujardin, C. and Granger, P. *Surface reconstructions of LaCo_{1-x}Fe_xO₃ at high temperature during N₂O decomposition in realistic exhaust gas composition: Impact on the catalytic properties*. Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 140-141, p. 151 - 163. 2013.
 19. Medkhali, H. A.; Narasimharao, K.; Basahel, S. N. and Mokhttar, M. *Divalente transition metals substituted LaFeO₃ Perovskite Catalyst for Nitrous Oxide Decomposition*. Journal of Membrane and Separation Technology. Vol. 3, p. 206 - 212. 2014.
 20. Kumar, S.; Vinu, A.; Subrt, J.; Bakardjeva, S.; Rayalu, S.; Teraola, Y. and Labhsetwar, N. *Catalytic N₂O decomposition on Pr_{0.8}Ba_{0.2}MnO₃ type perovskite catalyst for industrial emission control*. Catalysis Today. Vol. 198, p. 125 - 132. 2012.
 21. Gaki, A.; Anagnostaki, O.; Kioupis, D.; Perraki, T.; Gakis, D. and Kakali, G. *Optimization of LaMO₃ (M: Mn, Co, Fe) synthesis through the polymeric precursor route*. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 451. p. 305 - 308. 2008.
 22. Lima, R.K.C.; Batista, M.S.; Wallau, M.; Sanches, E.A.; Mascarenhas, Y.P. and Urquieta-González, E.A. *High specific surface area LaFeCo perovskites -Synthesis by nanocasting and catalytic behavior in the reduction of NO with CO*. Applied Catalysis B: Environmental, 90(3-4), p.441-450, 2009.
 23. XPERT HighScore. Philips Analytical B. V., version 1, The Netherland, 2001.
 24. Liu, F. X.; Ma, H. W.; Li, Z. P. and Gao, Z. M. *Competitive Occupying of Fe³⁺ and Co³⁺ Ions into the Lattice B-Sites of Perovskite Crystalline Structure*. Chinese Journal Chemical. Vol. 36, 2, p. 217 - 228. 2017.
 25. Roseno, K. T. C.; Brackmann, R.; Silva, M. A. and Schmal, M. *Investigation of LaCoO₃, LaFeO₃ and LaCo_{0.5}Fe_{0.5}O₃ perovskites as catalyst precursors for syngas production by partial oxidation of methane*. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 41. p. 18178 -18192. 2016.
 26. Pan, K.L.; Yu, S.J.; Yan, S.Y. and Chang, M.B., 2014. *Direct N₂O decomposition over La₂NiO₄-based perovskite-type oxides*. Journal of the Air & Waste Management Association, 64(11), p.1260-1269, 2014.
 27. Huang, L.; Bassir, M. and Kaliaguine, S. *Reducibility of Co³⁺ in perovskite-type LaCoO₃ and promotion of copper on the reduction of Co³⁺ in perovskite-type oxides*. Applied Surface Science. Vol. 243. p. 360 - 375. 2005.
 28. Goldwasser, M.R.; Rivas, M.E.; Lugo, M.L.; Pietri, E.; Perez-Zurita, J.; Cubeiro, M.L.; Griboval-Constant, A. and Leclercq, G. *Combined methane reforming in presence of CO₂ and O₂ over LaFe_{1-x}CoxO₃ mixed-oxide perovskites as catalysts precursors*. Catalysis Today, vol. 107, p.106-113. 2005.
 29. Varga, E.; Pusztai, P.; Óvári, L.; Oszkó, A.; Erdohelyi, A.; Papp, C.; Steinrück, H.P.; Kónya, Z. and Kiss, J. *Probing the interaction of Rh, Co and bimetallic Rh-Co nanoparticles with the CeO₂ support: catalytic materials for alternative energy generation*. Physical Chemistry Chemical Physics, vol 17(40), p. 27154-27166, 2015.
 30. Rutkowska, M.; Piwowarska, Z.; Micek, E. and Chmielarz, L. *Hierarchical Fe-, Cu- and Co-Beta zeolites obtained by mesotemplate-free method. Part I: Synthesis and catalytic activity in N₂O decomposition*. Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 209. p. 54 - 65. 2015.

Recibido: 06/12/2017.

Aprobado: 31/10/2018.