

Redução de NO_x com NH₃ sobre catalisadores de Mn/TiO₂: uma revisão sistemática da literatura

Reduction of NO_x with NH₃ over Mn/TiO₂ catalysts: a systematic review of the literature

Reducción de NO_x con NH₃ en catalizadores de Mn/TiO₂: una revisión sistemática de la literatura

Recebido: 24/09/2022 | Revisado: 06/10/2022 | Aceitado: 08/10/2022 | Publicado: 14/10/2022

Jackson Anderson Sena Ribeiro

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0704-2927>

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Brasil

E-mail: jacksonsenaribeiro@gmail.com

Emanoel Jessé Rodrigues Sousa

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8891-1957>

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Brasil

E-mail: emanjesserd@gmail.com

Joyce de Sousa Filgueiras

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7530-1428>

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Brasil

E-mail: joycesousa2011@gmail.com

Rinaldo dos Santos Araújo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2609-436X>

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Brasil

E-mail: rinaldo@ifce.edu.br

Gloria Maria Marinho Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2515-5856>

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Brasil

E-mail: gloriamarinho@ifce.edu.br

Resumo

Este artigo de revisão sistemática de literatura traz um panorama de resultados sobre a eficiência de catalisadores suportados de Mn/TiO₂ contendo metais de transição para uso na redução catalítica seletiva (SCR) de NO_x com NH₃. A metodologia sistemática de literatura tipo Methodi Ordinatio foi aplicada para ranquear os melhores artigos sobre o tema, sendo priorizado na classificação o fator de impacto da revista, o ano de publicação e o número de citações do artigo científico. O ordenamento dos dados mostrou valores de eficiências de redução de NO_x de até 97% para catalisadores sem dopagem e até 100% para materiais dopados com níquel, o qual entre os metais de dopagem relacionados apresentou a melhor eficiência na redução de NO_x com NH₃. Em geral, são observados na literatura muitos trabalhos relacionados a essa temática e verifica-se no contexto sistemático que materiais a base de óxido de manganês e óxido de titânio dopados com metais de transição ou terra raras são extremamente promissores e eficientes na SCR de NO_x com NH₃.

Palavras-chave: SCR; NO_x; NH₃; Mn/TiO₂.

Abstract

This systematic literature review article provides an overview of results on the efficiency of supported Mn/TiO₂ catalysts containing transition metals for use in the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with NH₃. The Methodi Ordinatio systematic literature methodology was applied to rank the best articles on the topic, prioritizing the journal impact factor, the year of publication and the number of citations of the scientific article. The ordering of the data showed values of NO_x reduction efficiencies of up to 97% for catalysts without doping and up to 100% for materials doped with nickel, which among the related doping metals showed the best efficiency in reducing NO_x with NH₃. Many works related to this theme are observed and it is verified in the systematic context that materials based on manganese oxide and titanium oxide doped with transition metals or rare earth are extremely promising and efficient in the SCR-NO_x with NH₃.

Keywords: SCR; NO_x; NH₃; Mn/TiO₂.

Resumen

Este artículo de revisión sistemática de la literatura proporciona una descripción general de los resultados sobre la eficiencia de los catalizadores de Mn/TiO₂ soportados que contienen metales de transición para su uso en la reducción catalítica selectiva (SCR) de NO_x con NH₃. Se aplicó la metodología sistemática de literatura Methodi Ordinatio para clasificar los mejores artículos sobre el tema, priorizando el factor de impacto de la revista, el año de publicación y el

número de citas del artículo científico. El ordenamiento de los datos mostró valores de eficiencias de reducción de NO_x de hasta el 97% para catalizadores sin dopaje y hasta el 100% para materiales dopados con níquel, que entre los metales dopantes relacionados mostraron la mejor eficiencia en la reducción de NO_x con NH₃. Se observan muchos trabajos relacionados con este tema y se verifica en el contexto sistemático que los materiales a base de óxido de manganeso y óxido de titanio dopados con metales de transición o tierras raras son extremadamente prometedores y eficientes en la SCR de NO_x con NH₃.

Palabras clave: SCR; NO_x; NH₃; Mn/TiO₂

1. Introdução

Poluente atmosférico é definido como qualquer espécie presente no ar, a qual em determinadas concentrações possam vir a tornar o ar nocivo à saúde humana e ao meio ambiente como um todo. Os poluentes podem ser encontrados em formas gasosas e de materiais particulados, além disso são classificados em primários e secundários. Os poluentes primários são aqueles cuja emissão é feita diretamente no meio ambiente, como por exemplos os gases NO_x, e os secundários são produtos de reações químicas entre os poluentes primários sob determinadas condições na atmosfera, caso do O₃. Na maior parte dos casos, esses poluentes são originários da queima de combustíveis fósseis, sejam de fontes estacionárias ou móveis (CETESB, 2021; Shahir, et al., 2015).

No que se refere as fontes poluidoras, estas podem ser classificadas em naturais, como por exemplo, os vulcões e os processos digestivos animais ou em antropogênicas, decorrentes da ação humana na natureza. As fontes antropogênicas são uma das principais causas da crescente poluição atmosférica, e tem-se como exemplo significativo o uso de recursos fósseis para geração de energia (Cleveland et al., 2012).

A queima incompleta de combustíveis fósseis corresponde a uma parcela significativa das fontes antropogênicas de poluentes atmosféricos. Neste contexto, os óxidos de nitrogênio (NO_x) recebem bastante destaque por estarem entre os principais agentes de poluição ambiental. O crescente aumento da quantidade de veículos automotores vem intensificando cada vez mais as problemáticas associadas as emissões dos NO_x, tais como as chuvas ácidas e smog fotoquímico, além disso os efeitos sobre a saúde humana são destacáveis, contribuindo para o desenvolvimento de doenças pulmonares, respiratórias e cardiovasculares (Mohan & Dinesha, 2021).

No ano de 2019 o Departamento Nacional de Trânsito calculou que o país tem cerca de 7.732.802 veículos com o ciclo diesel em circulação (DENATRAN, 2019). Dados apresentados pela Agência Nacional de Transportes Terrestres, citam que grande parte da frota de veículos pesados movidos a diesel em circulação no Brasil possui uma média de idade de 12,7 anos; característica esta diretamente relacionada ao aumento da emissão de poluentes atmosféricos (ANTT, 2018).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu em 1986 o programa de controle de poluição do ar por veículos automotores (PROCONVE), o qual é semelhante ao estabelecido pela EURO V, que determina reduções de 60% para o NO_x, ou seja, de 5 g/kWh para 2 g/kWh e 80% para o Material Particulado, o que representa redução de 0,10 g/kWh para 0,02 g/kWh (CONAMA, 2008).

Para a redução do NO_x atmosférico os processos catalíticos são a tecnologia mais empregada comercialmente (Alves et al., 2021; Kim et al., 2020; Zhao et al., 2019; Wang & Olsson, 2019). A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) divide a catálise ambiental em duas classes: a catálise homogênea, onde os catalisadores e os reagentes a serem transformados são dispostos em uma única fase e a catálise heterogênea, na qual os materiais são colocados em fases distintas com possibilidades de ser uma ou mais fases (Burwell, 1976).

Nas últimas décadas, o debate das problemáticas ambientais são crescentes em escala global. As emissões desses gases provenientes da combustão podem ser mitigadas através de tecnologias promissoras nos sistemas veiculares, como por exemplo a redução catalítica seletiva (SCR) que reduz os NO_x pela reação de uma solução de ureia na presença de um catalisador específico (Kim et al., 2022).

A tecnologia SCR para abatimento de NO_x por via catalítica é relatada frequentemente em inúmeros estudos como conveniente para a mitigação das emissões de óxidos de nitrogênio em diversos países nas Américas, Ásia e Europa (Borillo et al., 2018). A redução do NO em N₂ é se apresenta como uma reação favorável a baixas temperaturas, mas ainda assim a cinética dessa é excessivamente lenta, assim a utilização de materiais catalíticos é necessária para aumentar a velocidade de reação e mitigar as emissões dos óxidos de nitrogênio (Shen et al., 2021).

No tocante aos materiais catalisadores utilizados na SCR-NO_x, materiais com zeólitas, sólidos sílicos mesoporosos e óxidos metálicos são considerados adequados para aplicações nessa tecnologia (Yan et al., 2020).

Catalisadores suportados em zeólitas também são extensivamente estudados devido a ampla janela de temperatura que eles podem ser aplicados, além da boa estabilidade hidrotérmica que apresentam (Zhang et al., 2021). No que diz respeito aos materiais sílicos mesoporosos, esses apresentam grandes vantagens como suporte, visto que possuem área superficial extremamente grande e arranjo de poros uniforme (Jankowska et al., 2021). Entre os óxidos metálicos mais estudados para a SCR de NO_x com NH₃ estão os de vanádio puro, vanádio oxidado em suportes como Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ e TiO₂, além de materiais dopados com metais de transição como Fe, Cu, Cr e Mn (Cheng & Bi, 2014).

Catalisadores de Mn suportados em TiO₂ são amplamente relatados como promissores na SCR de NO_x com NH₃, pois o suporte apresenta diversas propriedades como boa estabilidade térmica, alta resistência mecânica e proporciona alta resistência a enxofre (Xie et al., 2020). Além disso catalisadores de Mn atraem muita atenção devido as diversas vantagens que apresentam, tais como locais ricos em sítios ácidos de Lewis, que contribuem significativamente para aplicações na SCR de NO_x usando NH₃ como redutor (Xu et al., 2021).

Esta revisão sistemática de literatura objetiva trazer um apanhado geral sobre a utilização de catalisadores do tipo MnO_x/TiO₂ na SCR de NO_x usando NH₃ como agente redutor. Em seu contexto será apresentado um descritivo técnico-científico construído a partir de artigos de alto impacto e relevância, escolhidos de forma sistemática a partir da metodologia Methodi Ordinatio, a qual classifica de forma categorizada artigos científicos com base em número de citações, fator de impacto da revista e ano de publicação.

2. Metodologia

O presente artigo traz uma revisão sistemática de literatura que busca apresentar um panorama atual da utilização de catalisadores tipo Mn/TiO₂ contendo metais de transição para aplicação na reação de redução catalítica seletiva (SCR) de NO_x com NH₃. A SCR-NO_x se destaca como um importante processo de tratamento ambiental de emissões atmosféricas se constituindo em ferramenta útil para mitigação dos problemas oriundos da poluição do ar.

As palavras chaves para busca dos trabalhos foram: “SCR and NO_x and NO and Mn/TiO₂”. A revisão seguiu a metodologia Methodi Ordinatio proposta por Pagani, et al., (2015), a qual qualifica artigos científicos levando em consideração aspectos como número de citações, fator de impacto e ano de publicação da obra. O método de categorização/classificação segue a equação InOrdinatio descrita a seguir.

$$Inordin = (Fi/1000) + (10 (10 - (A' - A''))) + (Ci) \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo:

Fi: Fator de impacto;

A': Ano da pesquisa;

A'': Ano da publicação;

Ci: Número de citações.

Para a execução foram utilizados três softwares: a planilha eletrônica “Excel” e os programas “Mendeley” e “JabRef”, os quais permitiram a organização e ordenamento dos artigos a fim de identificar os estudos mais relevantes com base no fator de impacto da revista, no número de citações e no ano de publicação do artigo.

Os trabalhos foram buscados na base de dados Science Direct (www.sciencedirect.com) no período compreendido entre os meses de outubro a novembro de 2021. Na base de dados não foi estabelecido a princípio nenhuma faixa temporal para a busca ou pesquisa. O relatório bibliográfico trouxe um período temporal de obras entre os anos de 1993 a 2022.

Com base nos resultados da pesquisa foram inicialmente excluídos os capítulos de livros, e em seguida os resumos de congressos, sendo selecionado apenas os artigos científicos.

Entre os artigos científicos os títulos foram lidos, sendo esse o primeiro filtro utilizado para exclusão do que não se adequava ao tema de estudo. O *abstract* do artigo foi lido como segundo filtro e neste caso ainda foi feita uma correlação ao termo “NH₃” para o segundo critério de exclusão. Por fim foi feito o *download* dos trabalhos e os mesmos lidos em sua integralidade (terceiro filtro) para confirmar a associação total ao tema investigado. Em tempo, a partir dos critérios da estruturação do método Ordinatío encontrou-se um recorte temporal entre os anos de 2007 a 2022 para os artigos científicos a serem apresentados e discutidos.

3. Resultados e Discussão

3.1 Metodologia do Methodi Ordinatío

A pesquisa por artigos científicos com as palavras-chaves citadas, indicou um total de 171 artigos na base Science Direct conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados de busca na base ScienceDirect para as palavras SCR; NO_x; NO; Mn/TiO₂.

Artigos de revisão	Artigos de pesquisa	Capítulos de livros	Resumos em congressos	Discussões	Comunicações breves	Outros	Total
9	162	6	21	1	10	27	237

Fonte: Autor (2021).

Dos 237 resultados, apenas 171 eram artigos científicos. Dentro do conjunto de artigos, ocorreu uma primeira filtragem adotando como critério de exclusão a leitura do título e uma segunda filtragem pela leitura do resumo. Posteriormente 68 artigos foram baixados e lidos em sua integralidade, e destes, após o terceiro filtro, que consistia em selecionar apenas de SCR-NO com NH₃, 19 artigos foram selecionados para compor esta revisão sistemática de literatura.

O ranking dos artigos selecionados ao se aplicar a equação InOrdinatío está apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Ranking de trabalhos científicos selecionados.

Autor e Título	Fi	Ci	ANO	INORDIN
Thirupathi, B. & Smirniotis, P.G. Nickel-doped Mn/TiO ₂ as an efficient catalyst for the low-temperature SCR of NO with NH ₃ : Catalytic evaluation and characterizations.	7,920	408	2012	418
Thirupathi, B. & Smirniotis, P.G. Co-doping a metal (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ce, and Zr) on Mn/TiO ₂ catalyst and its effect on the selective reduction of NO with NH ₃ at low-temperatures.	19,50	321	2011	321
Li, J., Chen, J., Ke, R., Luo, C. & Hao, J. Effects of precursors on the surface Mn species and the activities for NO reduction over MnO _x /TiO ₂ catalysts.	3,626	204	2007	164
Li, W., Rui, T. G., Wang, S., Pan, W., Chen, Q., Li, M., Sun, P. & Liu, S. The enhanced Zn resistance of Mn/TiO ₂ catalyst for NH ₃ -SCR reaction by the modification with Nb.	7,033	81	2016	131
Gao, C., Shi, J.W., Fan, Z., Wang, B., Wang, Y., He, C., Wang, X., Li, J. & Niu, C. "Fast SCR" reaction over Sm-modified MnO _x -TiO ₂ for promoting reduction of NO _x with NH ₃ .	5,706	59	2018	129
Xie, S., Li, L., Jin, L., Wu, Y., Liu, H., Qin, Q., Wei, X., Liu, J., Dong, L. & Li, B. Low temperature high activity of M (M = Ce, Fe, Co, Ni) doped M-Mn/TiO ₂ catalysts for NH ₃ -SCR and in situ DRIFTS for investigating the reaction mechanism.	6,707	34	2020	124
Kim, Y. J., Kwon, H. J., Nam, I. S., Choung, J. W., Kil, J. K., Kim, H. J., Cha, M. S. & Yeo, G. K. High de NO _x performance of Mn/TiO ₂ catalyst by NH ₃ .	6,766	130	2010	120
Ye, B., Lee, M., Jeong, B., Kim, J., Lee, D. H., Baik, J. M. & Kim, H. D. Partially reduced graphene oxide as a support of Mn-Ce/TiO ₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO _x with NH ₃ .	6,766	40	2019	120
Hao, C., Zhang, C., Zhang, J., Wu, J., Yue, Y., & Qian, G. An efficient strategy to screen an effective catalyst for NO _x -SCR by deducing surface species using DRIFTS.	8,128	0	2022	110
Li, Q., Li, X., Li, W., Zhong, L., Zhang, C., Fang, Q. & Chen, G. Effect of preferential exposure of anatase TiO ₂ {0 0 1} facets on the performance of Mn-Ce/TiO ₂ catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO _x with NH ₃ .	13,27	28	2019	108
Niu, C., Wang, B., Xing, Y., Su, W., He, C., Xiao, L., Xu, Y., Zhao, S., Cheng, Y. & Shi, J.W. Thulium modified MnO _x /TiO ₂ catalyst for the low-temperature selective catalytic reduction of NO with ammonia.	9,297	5	2021	105
Huang, J., Huang, H., Jiang, H. & Liu, L. The promotional role of Nd on Mn/TiO ₂ catalyst for the low-temperature NH ₃ -SCR of NO _x .	6,766	22	2019	102
Sun, X., Guo, R., Liu, J., Fu, Z., Liu, S., Pan, W., Shi, X., Qin, H., Wang, Z. & Liu, X. The enhanced SCR performance of Mn/TiO ₂ catalyst by Mo modification: Identification of the promotion mechanism.	5,816	28	2018	98
Jiang, B., Lin, B., Li, Z., Zhao, S. & Chen, Z. Mn/TiO ₂ catalysts prepared by ultrasonic spray pyrolysis method for NO _x removal in low-temperature SCR reaction.	4,539	8	2020	98
Jia, B., Guo, J., Luo, H., Shu, S., Fang, N. & Li, J. Study of NO removal and resistance to SO ₂ and H ₂ O of MnO _x /TiO ₂ , MnO _x /ZrO ₂ and MnO _x /ZrO ₂ -TiO ₂ .	5,706	27	2018	97
Wei, L., Cui, S., Guo, H. & Zhang, L. The effect of alkali metal over Mn/TiO ₂ for low-temperature SCR of NO with NH ₃ through DRIFT and DFT.	3,300	27	2018	97
Fang, D., Li, D., He, F., Xie, J., Xiong, C. & Chen, Y. Experimental and DFT study of the adsorption and activation of NH ₃ and NO on Mn-based spinels supported on TiO ₂ catalysts for SCR of NO _x .	3,300	13	2019	93
Shi, J., Zhang, Z., Chen, M., Zhang, Z. & Shangguan, W. Promotion effect of tungsten and iron co-addition on the catalytic performance of MnO _x /TiO ₂ for NH ₃ -SCR of NO _x .	6,609	29	2017	89
Huang, C., Guo, R., Pan, W., Sun, X., Liu, S., Liu, J., Wang, Z. & Shi, X. SCR of NO _x by NH ₃ over MnFeO _x @TiO ₂ catalyst with a core-shell structure: The improved K resistance.	6,186	5	2019	85

Fonte: Autores (2021).

3.2 Descritivo científico das publicações sobre o uso de catalisadores tipo Mn/TiO₂ na SCR de NO com NH₃ a partir a revisão sistemática executada

Nesta parte do trabalho as principais informações técnicas descritas nos 19 artigos relatados na Tabela 2 são apresentadas em ordem, de acordo com o índice Inordin para a melhor compreensão do tema, conforme pode ser visto a seguir.

Catalisadores Mn/TiO₂ modificados com Ni foram preparados por meio de impregnação úmida e avaliados por Thirupathi e Smirniotis (2012) para diferentes razões atômicas de Ni/Mn (0,0; 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8) na SCR de NO com NH₃. Os autores relatam que a inserção de Ni a estrutura do catalisador tem grandes influências na conversão de NO e na seletividade para N₂. O catalisador com razão atômica Ni/Mn de 0,4 exibiu conversões de 100% com elevada seletividade a N₂ a 200 °C. Segundo os autores sugere-se que esse efeito se deve a uma grande dispersão das espécies metálicas na superfície do suporte. O material apresentou alta estabilidade, convertendo 100% de NO mesmo após 240 h de reação.

Thirupathi e Smirniotis (2011) estudaram a co-dopagem por impregnação úmida em catalisadores à base de Mn com metais de transição tais como: Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr e Ce. Os autores relatam que o Ni apresentou maior eficiência de redução de NO usando NH₃ como redutor, sendo o mais promissor dos metais inseridos. Análises de H₂-TPR e XPS indicaram o MnO₂ como fase dominante no catalisador Mn-Ni/TiO₂ com razão atômica Ni/Mn de 0,4. O aumento da redutibilidade do manganês pode explicar os maiores resultados de redução de NO, cerca de 100% a 200 °C, além disso a dopagem com níquel melhorou significativamente a estabilidade térmica do catalisador, apresentando conversões de NO, de 76% mesmo a temperaturas de 300 °C. Ao aumentar o teor de níquel acima da razão atômica inicial (0,4), a eficiência na SCR diminuiu para 81% e 77%, respectivamente nas razões atômicas Ni/Mn de 0,6 e 0,8. Segundo os autores, isso se deve possivelmente a diminuição de disponibilidade do óxido de manganês na superfície do catalisador em decorrência do aumento da carga de níquel. As condições de teste dos catalisadores empregadas foram: composição gasosa de 400 ppm de NO, 400 ppm de NH₃, 2% de O₂ e He como gás de equilíbrio, massa de catalisador de 0,1 g e GHSV de 50000 h⁻¹.

Li et al. (2007) investigaram o uso de diferentes percussores na síntese de catalisadores de óxido de manganês suportados em TiO₂ preparados por impregnação úmida e carga de Mn de 20% (p/p). Os testes foram realizados com uma mistura gasosa de 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃ e 3% de O₂, com N₂ como gás de equilíbrio sob fluxo de 300 mL min⁻¹ e massa de catalisador de 500 mg. Os autores observaram que o nitrato de manganês (MN) e acetato de manganês (MA) induzem distintos estados de oxidação do metal na obtenção de catalisadores para a SCR de NO com NH₃. O catalisador MA-MnO_x/TiO₂ mostrou uma atividade de conversão de NO de cerca de 70% a baixa temperatura (50 °C), atingindo 100% a 150 °C. Por outro lado, a conversão de NO sobre o catalisador MN-MnO_x/TiO₂ cresceu lentamente ao aumentar a temperatura, alcançou resultado máximo de 96% de conversão a 200 °C. A maior atividade catalítica do percussor de acetato de manganês foi atribuída a formação de uma superfície altamente dispersa de Mn₂O₃ enquanto com o nitrato de manganês foi observado a formação principalmente de MnO₂.

Catalisadores do tipo Mn/TiO₂ modificados com Nb foram sintetizados por Li et al. (2016) para avaliar a resistência ao Zn na SCR de NO_x com NH₃. No estudo os autores utilizaram amostras sintetizadas, livres de Zn, as quais possuíam razões molares de Mn/TiO₂ de 0,2:1 e Mn-Nb/TiO₂ de 0,15:0,05:1. Adicionalmente foram usadas amostras envenenadas com Zn obtidas pelo método de impregnação com razões molares de Zn/Mn ou Zn/Mn+Nb de 1:8. A mistura de gases foi composta por 600 ppm de NO, 600 ppm de NH₃, 5% de O₂ com equilíbrio de Ar. A GHSV usada foi de 108.000 h⁻¹. Os resultados para o material Mn/TiO₂ apresentam conversões máximas de NO de 95% a 200 °C. Na ausência de Zn, ao se adicionar o Nb foi observada conversão de 95% em temperaturas entre 150 °C e 350 °C. Para os materiais envenenados com Zn, as atividades catalíticas foram menores, apresentando valores de 20% a 200 °C para o Mn/TiO₂ e 80% a 200 °C para o material modificado com Nb. Os autores sugerem que a modificação com Nb pode ocasionar menor cristalinidade e maior formação de Mn⁴⁺ e oxigênio adsorvido, o que promove a reação de redução do NO com NH₃.

Metais tipo terras raras são também relatados como componentes ativos para catalisadores em SCR, em função dos orbitais 4f incompletos e 5d vazios. O samário foi estudado na dopagem de material $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ para a SCR de NO_x com NH_3 usando razões molares de Sm/Mn de 0,1; 0,3 e 0,5 via metodologia de co-precipitação inversa. Os autores observaram que o Sm produziu cerca de 100% de conversão para o material com razão molar 0,3 de Sm/Mn em temperaturas de 210 °C a 360 °C, sob condições de teste de 500 ppm de NO , 500 ppm de NH_3 , 5% de O_2 e N_2 como gás de equilíbrio, GHSV de 36000 h^{-1} e massa de catalisador de 600 mg. Além disso, a inserção do Sm com razão molar de 0,3 Sm/Mn promoveu 100% da seletividade de N_2 entre 120-390 °C (Gao et al., 2018).

Xie et al. (2020) investigaram o efeito de metais de transição inseridos na estrutura do material tipo óxido misto de titânio e manganês. Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida e apresentaram razão molar de 0,05/0,3/1 para M/Mn/Ti, onde M = Ce, Fe, Co e Ni. Os estudos de conversão foram feitos para 500 ppm de NO e 500 ppm de NH_3 , O_2 de 5%, Ar como gás de equilíbrio e velocidades espaciais de 120000 mL/g h e 60.000 mL/g h . Os resultados encontrados sugerem o melhor desempenho do catalisador Ni-Mn/ TiO_2 em comparação aos outros materiais, com conversão acima dos 90% em temperaturas de 150 °C a 200 °C em ambas as velocidades espaciais horária testadas. Os autores enfatizam que a GHSV é uma propriedade de grande relevância e que proporciona atividades catalíticas distintas. O aumento da GHSV de 60.000 para $120000 \text{ mLh}^{-1} \text{ g}^{-1}$ mostra consequências indesejáveis para a eficiência catalítica nas condições estudadas, o que é evidente principalmente a 100 °C. Para GHSV de $120000 \text{ mLh}^{-1} \text{ g}^{-1}$ as conversões de NO ficam em aproximadamente 70% enquanto para a GHSV de $60000 \text{ mLh}^{-1} \text{ g}^{-1}$ as conversões chegaram a cerca de 80% na mesma temperatura de reação sobre o material Ni-Mn/ TiO_2 .

Kim et al. (2010) relataram que a atividade de redução catalítica de NO_x com catalisadores Mn/ TiO_2 pode estar diretamente relacionada ao método de síntese do material, sendo geralmente mais empregados as técnicas de sol-gel e impregnação. Os catalisadores do tipo Mn/ TiO_2 foram preparados variando os teores de Mn de 12 a 30% em peso usando os métodos sol-gel e de impregnação por umidade incipiente. Os materiais foram testados com uma mistura gasosa de 500 ppm de NO_x , 500 ppm de NH_3 , 5% de O_2 , 10% de H_2O e equilíbrio de N_2 , massa de catalisador de 1 g e velocidade espacial de 100000 h^{-1} . Os autores observam que ao aumentar o teor de Mn de 13% para 28% (p/p) para o material preparado por umidade incipiente a atividade catalítica diminui. O catalisador Mn/ TiO_2 (30% p/p) preparado por sol - gel apresentou maior desempenho na redução de NO em comparação ao material Mn/ TiO_2 (13% p/p) preparado por umidade incipiente, correspondentes a 90% e 65% de conversão de NO a 250 °C, respectivamente. O maior desempenho do material sintetizado por sol-gel é atribuído à alta dispersão de MnO_2 proporcionado neste método de preparação.

O material Mn-Ce/ TiO_2 suportado em óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e parcialmente reduzido foi preparado por impregnação úmida e estudado por Ye et al. (2019). Os autores estudaram o uso desse material para a SCR de NO_x a temperaturas entre 100 e 300 °C. Os óxidos metálicos foram inicialmente nano-dispersos na superfície do óxido de grafeno e os testes de atividade catalítica foram feitos com 500 ppm de NO_x , 5% de O_2 , 500 ppm de NH_3 em equilíbrio de N_2 e GHSV de 100.000 mL/g h . Os resultados para o material Mn-Ce/ TiO_2 suportado em óxido de grafeno parcialmente reduzido apresentam redução de NO_x de cerca de 99% em temperaturas entre 150-250 °C. Essa atividade de redução pode estar relacionada às características de alta transferência de calor, além disso a alta dispersão, grandes áreas superficiais e alta estabilidade térmica, propriedades intrínsecas do grafeno.

Segundo Hao et al. (2022), o uso do TiO_2 como suporte, apresenta uma série de vantagens, pois este tem elevada estabilidade térmica, além de uma grande resistência ao envenenamento por SO_2 . O TiO_2 também fornece sítios de adsorção para formação de NH_3 coordenado, ou seja, centros ácidos de Lewis e Brønsted que favorecem as reações de SCR.

Li et al. (2019) investigaram materiais óxidos de Mn-Ce suportados em nanofolhas de TiO_2 de face {0 0 1} na SCR de NO_x . Os catalisadores preparados por impregnação úmida foram submetidos a correntes dos gases reagentes contendo

0,08% de NO, 0,08% de NH₃ e 5% de O₂ balanceados em N₂. A GHSV usada foi de 10000 h⁻¹. Os resultados mostram conversões de 90% a 160 °C para os materiais suportados em nanofolhas (Mn-Ce/TiO₂) com face {0 0 1}, enquanto para o material anatase (Mn-Ce/TiO₂) de face {1 0 1} a conversão foi de 61,4% na mesma temperatura. Os autores relacionam a maior atividade catalítica do Mn-Ce/TiO₂-NS a exposição preferencial das faces {0 0 1} do TiO₂ que podem aumentar a área superficial específica e favorecer a SCR de NO_x.

Niu et al. (2021) investigaram o uso do túlio para modificar o catalisador tipo MnO_x/TiO₂ visando aplicação a SCR de NO com NH₃. Os materiais foram sintetizados por impregnação úmida e as condições de teste foram de 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃ e 5% de O₂ balanceados em N₂ e massa de catalisador usada de 180 mg. Os resultados mostraram que a inserção de Tm no catalisador produz 100% de conversão de NO entre 150 °C e 270 °C sob GHSV de 36.000 h⁻¹. As conversões apresentadas para GHSV de 180.000 h⁻¹ para o material não modificado com Tm foram de aproximadamente 90% a 240 °C, entretanto o material com Tm nesta condição levou a 95% de redução do NO.

Huang et al. (2019) relatam que a dopagem com metais de transição como Cr, Mn, Fe, Cu pode aumentar a atividade catalítica dos catalisadores. Os autores sintetizaram uma série de catalisadores por impregnação de umidade incipiente, dopados com metais terra raras (Mn-RE/TiO₂ onde RE = Ce, Sm, Nd, Er e Y), com razão de mássica de Mn/TiO₂ de 30% e 3% de razão mássica RE/TiO₂. O efeito do Nd na SCR de NO_x foi o mais significativo, dentre os outros, apresentando conversão máxima de 100% a 100 °C. Os autores atribuíram a maior atividade do material dopado com Nd ao aumento área superficial BET, ao menor tamanho médio de poros e as espécies MnO_x altamente dispersas induzidas pelo Nd. Os testes foram conduzidos para uma mistura gasosa contendo NO (600 ppm), NH₃ (600 ppm), O₂ (3%) em equilíbrio de N₂ e sob GHSV de 40.000 h⁻¹.

Sun et al. (2018) investigaram a aplicação de catalisador do tipo MnMo/TiO₂, Mo/TiO₂ e Mn/TiO₂ sintetizados por co-precipitação e com uma razão molar MnMo/TiO₂ de 0,23 na SCR de NO com NH₃. As condições de teste foram de: NO (600 ppm), NH₃ (600 ppm), O₂ (5%), H₂O (5%), SO₂ (100 ppm), balanceados com Ar e sob GHSV de 108000 h⁻¹. Os autores relatam conversões inferiores a 35% para o catalisador Mo/TiO₂ entre 50 e 400 °C. Já para o material Mn/TiO₂ a conversão atingiu 90% entre 219 e 319 °C. Comparativamente, o catalisador combinado de MnMo/TiO₂ com razão molar Mn/Mo de 0,04 apresentou resultados superiores a 95% a temperaturas entre 200 e 300 °C. A relação de conversão de NO_x com MnMo/TiO₂ é aproximadamente o dobro da observada para o material contendo apenas Mn.

Jiang et al. (2020) sintetizaram materiais Mn/TiO₂ com uma razão molar de 0,1 a 0,6 Mn/Ti pelo método de pirólise com spray ultrassônico. Os resultados de conversão para esse material se mostraram elevados a temperatura entre 120 e 240 °C, apresentando conversão máxima de aproximadamente 97% para o material Mn(0,5)/TiO₂ sob velocidade espacial (GHSV) de 30000 h⁻¹. Os gases de teste foram conduzidos com NO (1000 ppm), NH₃ (1000 ppm), O₂ (5%) e N₂ como gás de equilíbrio. Os autores relatam que a atividade catalítica do catalisador aumenta até uma razão Mn/Ti de até 0,5.

Jia et al. (2018) sintetizaram catalisadores do tipo MnO_x/TiO₂, MnO_x/ZrO₂ e MnO_x/ZrO₂-TiO₂ e estudaram a aplicação na SCR de NO_x com NH₃. Dentre esses, o material MnO_x/TiO₂ apresentou 100% de eficiência de redução de NO_x entre 240 e 360 °C. Por outro lado, o catalisador MnO_x/ZrO₂-TiO₂ apresentou a mesma atividade com maior resistência a H₂O e SO₂. As condições de teste usadas foram de 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, 4% de O₂, 10% de H₂O, 200 ppm de SO₂ e N₂ como gás de equilíbrio sob GHSV de 35000 h⁻¹ e massa de catalisador de 0,55 g.

Wei et al. (2018) sintetizaram Mn/TiO₂ pelo método de co-precipitação usando razão atômica Mn/Ti de 0,4. A composição dos gases reagentes seguiu proporções de 1:1 de NO e NH₃ (1000 ppm) e 3% de O₂ balanceados em N₂ sob GHSV de 40000 h⁻¹. O material original apresentou atividade catalítica acima de 85% entre 150 °C e 270 °C. Já o material envenenado por K mostra uma queda significativa na atividade de redução, a qual se mantém abaixo de 75% na mesma faixa de temperatura. Os autores atribuíram a desativação do catalisador após o envenenamento por K, principalmente devido a

deposição do mesmo, o que causa diminuição da área superficial e do volume de poros.

Fang et al. (2019) avaliaram a eficiência catalítica de materiais a base de Mn com Ni e Cu para razões molares de 0,4 para Mn/Ti, 2 para Mn/Cu e 2 para Mn/Ni. As condições de teste foram: 720 ppm de NO, 800 ppm de NH₃ e 3% de O₂, balanceados por N₂ sob uma vazão total de 1120 mL/min. Os resultados apresentados mostram eficiências de redução de NO_x acima de 87% para o catalisador Ni-Mn/TiO₂ a 179 °C e de 93% para o material Cu-Mn/TiO₂ na mesma temperatura.

Shi et al. (2017) estudaram a co-dopagem com tungstênio e ferro em materiais MnO_x/TiO₂. Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida e foram testados com 600 ppm de NO, 600 ppm de NH₃ e 15% de O₂ balanceados em N₂. A GHSV foi de 240.000 h⁻¹. Os autores observaram que a atividade catalítica de redução de NO_x para o material MnFe/Ti foi de 91% com aumento de 27% e o limite inferior da janela de temperatura mudou de 200 °C para 150 °C em comparação com o Mn/Ti, sendo, porém, observado diminuição da eficiência a 400 °C. Já para o catalisador dopado com tungstênio (Mn/WTi) a conversão aumentou em 40% em comparação ao material Mn/Ti a 400 °C.

Huang et al. (2019) sintetizaram pelo método de deposição por imersão catalisador MnFeO_x@TiO₂ tipo *core/shell* visando melhorar a resistência a K na SCR de NO_x com NH₃. O material foi testado em corrente de gás reagente com proporções de 1NO:1NH₃ (600 ppm), 5% de O₂ em equilíbrio de Ar e GHSV de 108000 h⁻¹. Em comparação com o material suportado MnFeO_x/TiO₂, o catalisador MnFeO_x@TiO₂ apresenta melhor eficiência de redução de NO_x, tanto quando envenenado por K, (aproximadamente 60%) como também no teste standard (acima de 95%) numa temperatura entre 250 e 400 °C.

4. Conclusão

O método Ordinato se mostrou eficiente na busca de publicações com grande importância técnica científica, conseguindo investigar de forma preliminar trabalhos relevantes ao tema do estudo por meio de buscas com palavras-chaves em bases de dados pré-definidas. Esta metodologia sistemática possibilitou a realização de uma análise técnica/científica de alto impacto e grande relevância sobre catalisadores a base de óxido de manganês e óxido de titânio.

Em geral, observa-se muitos trabalhos relacionados a temática desse artigo de revisão e constata-se no contexto sistemático que materiais a base de óxido de manganês e óxido de titânio dopados com metais de transição ou terra raras são extremamente promissores e eficientes na SCR de NO_x com NH₃. Oportunamente, sugere-se que pesquisas adicionais com novos materiais empregados na reação SCR sejam realizadas em novas plataformas de acesso a revistas científicas como: Royal Society of Chemistry (RSC), Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), Springer e ainda executar buscas a partir de critérios como “Áreas de Conhecimento”, por exemplo: Chemical Engineering, Materials Science e Environmental Science, e artigos de revisão da literatura.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará.

Referências

ANTT. (2018). *Idade Média dos Veículos*. Agência Nacional de Transporte Terrestres. Brasília. http://portal.antt.gov.br/index.php/content/view/20272/Idade_Media_dos_Veiculos.html.

Alves, L., Holz, L. I., Fernandes, C., Ribeirinha, P., Mendes, D., Fagg, D. P., & Mendes, A. (2021). A comprehensive review of NO_x and N₂O mitigation from industrial streams. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 111916, doi.org/10.1016/j.rser.2021.111916

- Borillo, G. C., Tadano, Y. S., Godoi, A. F. L., Pauliquevis, T., Sarmiento, H., Rempel, D., Yamamoto, C. I., Marchi, M. R.R., Potgieter-Vermaak, S., & Godoi, R.H.M. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated analogs associated to particulate matter emission from a Euro V-SCR engine fuelled with diesel/biodiesel blends. *Science of The Total Environment*, 644, 675-682. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.007
- Burwell JR, R. L. (1976). Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units - Appendix II. Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Part II. Heterogeneous catalysis. International Union of Pure and Applied Chemistry. Elsevier.
- Cheng, X., & Bi, X. T. (2014). A review of recent advances in selective catalytic NO_x reduction reactor technologies. *Particuology*, 16, 1-18. doi.org/10.1016/j.partic.2014.01.006
- Cleveland, M. J., Ziemba, L.D., Griffin, R. J., Dibb, J. E., Anderson, C. H., Lefer, B., & Rappengluck, B. (2012). Characterization of urban aerosol using aerosol mass spectrometry and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Atmospheric Environment*, 54, 511-518. doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.02.074
- CETESB. (2021). *Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2020*. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. São Paulo.
- CONAMA. (2008). *Resolução-RE N°403 de 11 de novembro de 2008*. Conselho Nacional do Meio Ambiente.
- DENATRAN. (2019). *Estatística Frota 2019: Quantidade de Veículos por UF Município e Combustível*. Departamento Nacional de Trânsito. <https://www.gov.br/infraestrutura/pt-br/assuntos/transito/conteudo-denatran/frota-de-veiculos-2019>.
- Fang, D., Li, D., He, F., Xie, J., Xiong, C., & Chen, Y. (2019). Experimental and DFT study of the adsorption and activation of NH₃ and NO on Mn-based spinels supported on TiO₂ catalysts for SCR of NO_x. *Computational Materials Science*, 160, 374-381. doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.01.025
- Gao, C., Shi, J., Fan, Z., Wang, B., Wang, Y., He, C., Wang, X., Li, J., & Niu, C. (2018). "Fast SCR" reaction over Sm-modified MnO_x-TiO₂ for promoting reduction of NO_x with NH₃. *Applied Catalysis A: General*, 564, 102-112. doi.org/10.1016/j.apcata.2018.07.017
- Hao, C., Zhang, C., Zhang, J., Wu, J., Yue, Y., & Qian, G. (2022). An efficient strategy to screen an effective catalyst for NO_x-SCR by deducing surface species using DRIFTS. *Journal of Colloid and Interface Science*, 606, 677-687. doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.070
- Huang, C., Guo, R., Pan, W., Sun, X., Liu, S., Liu, J., Wang, Z., & Shi, X. (2019). SCR of NO_x by NH₃ over MnFeO_x@TiO₂ catalyst with a core-shell structure: the improved K resistance. *Journal of the Energy Institute*, 92, 1364-1378. doi.org/10.1016/j.joei.2018.09.005
- Huang, J., Huang, H., Jiang, H., & Liu, L. (2019). The promotional role of Nd on Mn/TiO₂ catalyst for the low-temperature NH₃-SCR of NO_x. *Catalysis Today*, 332, 49-58. doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.031
- Jankowska, A., Ciuba, J., Kowalczyk, A., Rutkowska, M., Piwowarska, Z., Michalik, M., & Chmielarz, L. (2021). Mesoporous silicas of MCM-41 type modified with iron species by template ion-exchange method as catalysts for the high-temperature NH₃-SCR process - Role of iron species aggregation, silica morphology and associated reactions. *Catalysis Today*, 390-391, 281-294. doi.org/10.1016/j.cattod.2021.09.033
- Jia, B., Guo, J., Luo, H., Shu, S., Fang, N., & Li, J. (2018). Study of NO removal and resistance to SO₂ and H₂O of MnO_x/TiO₂, MnO_x/ZrO₂ and MnO_x/ZrO₂-TiO₂. *Applied Catalysis A: General*, 553, 82-90. doi.org/10.1016/j.apcata.2017.12.016
- Jiang, B., Lin, B., Li, Z., Zhao, S., & Chen, Z. (2020). Mn/TiO₂ catalysts prepared by ultrasonic spray pyrolysis method for NO_x removal in low-temperature SCR reaction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 586, 124210. doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124210
- Kim, H. J., Jo, S., Kwon, S., Lee, J., & Park, S. (2022). NO_x emission analysis according to after-treatment devices (SCR, LNT + SCR, SDPF), and control strategies in Euro-6 light-duty diesel vehicles. *Fuel*, 310, 122297. doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122297
- Kim, H., Kasipandi, S., Kim, J., Kang, S., Kim, J., Ryu, J., & Bae, J. (2020). Current catalyst technology of selective catalytic reduction (SCR) for NO_x removal in South Korea. *Catalysts*, 10, 52. doi.org/10.3390/catal10010052.
- Kim, Y. J., Kwon, H. J., Nam, I., Choung, J. W., Kil, J. K., Kim, H., Cha, M., & Yeo, G. K. (2010). High de NO_x performance of Mn/TiO₂ catalyst by NH₃. *Catalysis Today*, 151, 244-250. doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.074
- Li, J., Chen, J., Ke, R., Luo, C., & Hao, J. (2007). Effects of precursors on the surface Mn species and the activities for NO reduction over MnO/TiO₂ catalysts. *Catalysis Communications*, 8, 1896-1900. doi.org/10.1016/j.catcom.2007.03.007
- Li, Q., Li, X., Li, W., Zhong, L., Zhang, C., Fang, Q., & Chen, G. (2019). Effect of preferential exposure of anatase TiO₂ {0 0 1} facets on the performance of Mn-Ce/TiO₂ catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Chemical Engineering Journal*, 369, 26-34. doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.054
- Li, W., Guo, R., Wang, S., Pan, W., Chen, Q., Li, M., Sun, P., & Liu, S. (2016). The enhanced Zn resistance of Mn/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR reaction by the modification with Nb. *Fuel Processing Technology*, 154, 235-242. doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.08.038
- Mohan, S., & Dinesha, P. (2021). Global kinetic modeling of low-temperature NH₃-SCR for NO_x removal using Cu-BEA catalyst. *Materialstoday: Proceedings*, 52, 1321-1325. doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.062
- Niu, C., Wang, B., Xing, Y., Su, W., He, C., Xiao, L., Xu, Y., Zhao, S., Cheng, Y., & Shi, J. (2021). Thulium modified MnO_x/TiO₂ catalyst for the low-temperature selective catalytic reduction of NO with ammonia. *Journal of Cleaner Production*, 290, 125858. doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125858
- Pagani, R., Kovaleski J. L., & Resende, L. M. (2015). Methodi Ordinatio: a proposed methodology to select and rank relevant scientific papers encompassing the impact factor, number of citation, and year of publication. *Scientometrics*, 105, 2109-2135. doi.org/10.1007/s11192-015-1744-x
- Shahir, V. K., Jawahar, C. P., & Suresh, P. R. (2015). Comparative emissions of diesel and biodiesel on CI engine with emphasis to emissions - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 686-697. doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.042

- Shen, Q., Dong, S., Li, S., Yang, G., & Pan, X. (2021). A review on the catalytic decomposition of NO by perovskite-type oxides. *Catalysts*, 11, 622. doi.org/10.3390/catal11050622
- Shi, J., Zhang, Z., Chen, M., Zhang, Z., & Shangguan, W. (2017). Promotion effect of tungsten and iron co-addition on the catalytic performance of MnO_x/TiO₂ for NH₃-SCR of NO_x. *Fuel*, 210, 783-789. doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.035
- Sun, X., Guo, R., Liu, J., Fu, Z., Liu, S., Pan, W., Shi, X., Qin, H., Wang, Z., & Liu, X. (2018). The enhanced SCR performance of Mn/TiO₂ catalyst by Mo modification: Identification of the promotion mechanism. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 16038-16048. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.057
- Thirupathi, B., & Smirniotis, P. G. (2011). Co-doping a metal (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ce, and Zr) on Mn/TiO₂ catalyst and its effect on the selective reduction of NO with NH₃ at low-temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 110, 195-206. doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.09.001
- Thirupathi, B., & Smirniotis, P. G. (2012). Nickel-doped Mn/TiO₂ as an efficient catalyst for the low-temperature SCR of NO with NH₃: Catalytic evaluation and characterizations. *Journal of Catalysis*, 288, 74-83. doi.org/10.1016/j.jcat.2012.01.003
- Wang, A., & Olsson, L. The impact of automotive catalysis on the United Nations sustainable development goals. *Nature Catalysis*, 2, 566-570. doi.org/10.1038/s41929-019-0318-3
- Wei, L., Cui, S., Guo, H., & Zhang, L. (2018). The effect of alkali metal over Mn/TiO₂ for low-temperature SCR of NO with NH₃ through DRIFT and DFT. *Computational Materials Science*, 144, 216-222. doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.12.013
- Xie, S., Li, L., Jin, L., Wu, Y., Liu, H., Qin, Q., Wei, X., Liu, J., Dong, L., & Li, B. (2020). Low temperature high activity of M (M = Ce, Fe, Co, Ni) doped M-Mn/TiO₂ catalysts for NH₃-SCR and in situ DRIFTS for investigating the reaction mechanism. *Applied Surface Science*, 515, 146014. doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146014
- Xu, G., Guo, X., Cheng, X., Yu, J., & Fang, B. (2021). A review of Mn-based catalysts for low temperature NH₃-SCR: NO_x removal and H₂O/SO₂ resistance. *Nanoscale*, 13, 7052. doi.org/10.1039/D1NR00248A
- Yan, R., Lin, S., Li, Y., Liu, W., Mi, Y., Tang, C., Wang, L., Wu, P., & Peng, H. (2020). Novel shielding and synergy effects of Mn-Ce oxides confined in mesoporous zeolite for low temperature selective catalytic reduction of NO_x with enhanced SO₂/H₂O tolerance. *Journal of Hazardous Materials*, 396, 122592. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122592
- Ye, B., Lee, M., Jeong, B., Kim, J., Lee, D. H., Baik, J. M., & Kim, H. (2019). Partially reduced graphene oxide as a support of Mn-Ce/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Catalysis Today*, 328, 300-306. doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.007
- Zhang, W., Chen, J., Guo, L., Zheng, W., Wang, G., Zheng, S., & Wu, X. (2021). Research progress on NH₃-SCR mechanism of metal-supported zeolite catalysts. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 49, 1294-1315. doi.org/10.1016/S1872-5813(21)60080-4
- Zhao, W., Dou, S., Zhang, K., Wu, L., Wang, Q., Shang, D., & Zhong, Q. (2019). Promotion effect of S and N co-addition on the catalytic performance of V₂O₅/TiO₂ for NH₃-SCR of NO_x. *Chemical Engineering Journal*, 364, 401-409. doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.166