



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Camila de Oliveira Pereira Teixeira

**Estudo de catalisadores contendo cobre para a reação de redução  
de NO pelo CO**

Rio de Janeiro

2018

Camila de Oliveira Pereira Teixeira

**Estudo de catalisadores contendo cobre para a reação de redução de  
NO pelo CO**



Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, PPGEQ, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadora(s): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fatima Maria Zanon Zotin  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luz Amparo Palacio Santos

Rio de Janeiro

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

T266 Teixeira, Camila de Oliveira Pereira

Estudo de catalisadores contendo cobre para a reação de redução de NO pelo CO. / Camila de Oliveira Pereira Teixeira. – 2018.

163 f.

Orientador: Fatima Maria Zanon Zotin  
Orientador: Luz Amparo Palacio Santos

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Catalisadores - Teses. 2. Hidrotalcita – Teses. 3. Cobre – Teses 4. Nobelio – Teses I. Zotin, Fatima Maria Zanon II. Santos, Luz Amparo Palacio III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 544.478

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

---

Assinatura

---

Data

Camila de Oliveira Pereira Teixeira

**Estudo de catalisadores contendo cobre para a reação de redução de NO pelo  
CO**

Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, PPGEQ, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 26 de março de 2018.

Banca Examinadora:

---

Fatima Maria Zanon Zotin, D. Sc. (Orientadora)  
Instituto de Química – UERJ

---

Luz Amparo Palacio Santos, D. Sc. (Orientadora)  
Instituto de Química – UERJ

---

Alexandre Barros Gaspar, D. Sc.  
Instituto Nacional de Tecnologia – INT

---

Fabio Souza Toniolo, D. Sc.  
COPPE - UFRJ

---

Raimundo Crisóstomo Rabelo Neto, D. Sc.  
Instituto Nacional de Tecnologia – INT

---

Lucia Regina Raddi de Araújo, D.Sc.  
Instituto de Química – UERJ

---

Deborah Vargas Cesar, D. Sc.  
Instituto de Química – UERJ

Rio de Janeiro

2018

## DEDICATÓRIA

A Deus,  
por estar sempre ao meu lado em todos os momentos da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela minha existência, por ter me fortalecido a ultrapassar cada obstáculo e por toda a sua proteção.

Às orientadoras Prof.<sup>a</sup>. Fátima Maria Zanon Zotin e Prof.<sup>a</sup> Luz Amparo Palacio Santos pela dedicação, confiança e, principalmente, pelo exemplo humano e profissional que levarei para sempre comigo.

A todos os meus familiares, especialmente aos meus pais, Idenilza e Jorge e meu irmão Igor, que sempre foram meus amigos, companheiros e que me incentivaram a alcançar cada objetivo.

Ao meu marido Rafael por todo amor, carinho, incentivo e compreensão.

À amiga Kelly Cristina, pelos momentos divididos juntos e por toda a sua amizade.

À amiga Samara, pela imensa colaboração e generosidade em compartilhar seus conhecimentos e por todos os momentos que passamos juntas.

A todos os amigos de laboratório, Guilherme, Karen, Daniel, Nathalli, pelas risadas e apoio durante esta trajetória..

Ao Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, pela realização de análises de Difração de Raios X.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS e seus funcionários sempre prestativos durante as análises de XANES e DRX *in situ*.

À Faperj pelo apoio financeiro.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do IQ-UERJ pela oportunidade.

E a todos aqueles que não tenham sido citados nominalmente, mas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta tese, muito obrigada!

## RESUMO

TEIXEIRA, C. O. P. *Estudo de catalisadores contendo cobre para a reação de redução de NO pelo CO*. 2018. 163 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Este estudo concentra-se principalmente na investigação da influência dos métodos de preparo sobre o comportamento oxirredutor e a estabilidade térmica estrutural de catalisadores à base de Cu e Al visando à melhora na atividade catalítica para a redução de NO pelo CO. Foram utilizados o método de mistura física dos óxidos (CuAl-o), método de reação no estado sólido (CuAl-s) e o método do precursor (CuAl-p, CuAl-HT-c e Cu-p). Para o catalisador CuAl-HT-c foi utilizado o método do precursor visando a obtenção da fase hidrotalcita, obtendo-se um precursor de elevada pureza e um catalisador com vantagens em relação aos outros métodos de preparo, como maior área superficial e maior redutibilidade. Além disso, pode-se dizer que este catalisador mostrou-se estrutural e texturalmente mais estável (por DRX *in situ*), pois manteve seu tamanho de cristal ao longo do tratamento térmico até 500°C. Ao analisar o efeito do pré-tratamento sob atmosfera inerte para todos os catalisadores, o catalisador derivado de hidrotalcita apresentou uma redução significativa a partir de 440 °C, com a formação de Cu<sub>2</sub>O e Cu metálico confirmados por DRX e XANES, ambos *in situ*. Em um primeiro ciclo de redução de NO pelo CO, o catalisador CuAl-HT-c não é o mais ativo, entretanto, sua atividade melhora após um segundo ciclo de reação, o que foi atribuído à difusão das espécies ativas para a superfície. Além disso, foi estudado o impacto do envelhecimento térmico a 900 °C por 12 h que resultou em um catalisador (CuAl-HT-c\_env) composto de uma mistura de CuO e CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, bem como uma significativa queda na área superficial. Entretanto, os resultados dos testes catalíticos mostraram que não ocorre desativação térmica, melhorando a atividade catalítica em relação ao catalisador calcinado, que foi relacionado à formação de espécies Cu<sup>+</sup>, vacâncias de oxigênio e estabilidade térmica. Após pré-tratamento com H<sub>2</sub>, o catalisador CuAl-HT-c mostrou o melhor desempenho catalítico, alcançando 100 % de conversão a 200 °C, quando já não se verifica a formação do poluente N<sub>2</sub>O. Todos os outros catalisadores demonstraram desativação, possivelmente pela aglomeração de espécies de Cu metálico. Por fim, esta tese mostra que os métodos de preparo dos catalisadores levam a diferentes formações de espécies reduzidas de cobre durante o pré-tratamento e durante a reação de redução de NO pelo CO. A formação de N<sub>2</sub>O demonstra ser favorecida principalmente pela presença de Cu<sup>+</sup> e possivelmente pela baixa reatividade da reação de redução de N<sub>2</sub>O pelo cobre metálico.

Palavras-chave: Conversor catalítico. Hidrotalcita. Cobre. NO<sub>x</sub>.

## ABSTRACT

TEIXEIRA, C. O. P. *Study of catalysts containing copper for NO reduction by CO*. 2018. 163 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

This study focuses mainly on the investigation of the influence of the preparation methods on the redox behavior and the structural thermal stability of Cu and Al based catalysts in order to improve the catalytic activity for NO reduction by CO. The physical mixing of the oxides method (CuAl-o), the solid-state reaction method (CuAl-s) and the precursor method (CuAl-p, CuAl-HT-c and Cu-p) were used. For the CuAl-HT-c catalyst, the precursor method was used to obtain the hydrotalcite phase, obtaining a high purity precursor and a catalyst with advantages over other preparation methods, such as greater surface area and greater reducibility. In addition, it can be said that this catalyst proved to be structurally and texturally more stable (by XRD in situ), as it maintained its crystal size throughout the heat treatment up to 500 ° C. By analyzing the pre-treatment effect under inert atmosphere for all catalysts, the hydrotalcite-derived catalyst showed a significant reduction from 440 ° C, with the formation of Cu<sub>2</sub>O and Cu foil confirmed by XRD and XANES, both in situ. In a first cycle of NO reduction by CO, the catalyst CuAl-HT-c is not the most active, however, its activity improves after a second cycle of reaction, which was attributed to the diffusion of the active species to the surface. Furthermore, the impact of thermal treatment at 900 ° C for 12 h resulted in a catalyst (CuAl-HT-c\_env) composed of a mixture of CuO and CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, as well as a significant drop in the surface area. However, the results of the catalytic tests showed that no thermal deactivation occurred, improving the catalytic activity in relation to the calcined catalyst, which was related to Cu<sup>+</sup> formation, oxygen vacancy and thermal stability. After pretreatment with H<sub>2</sub>, the CuAl-HT-c catalyst showed the best catalytic performance, reaching 100% conversion at 200 ° C, when the formation of the N<sub>2</sub>O pollutant is no longer present. All other catalysts demonstrated deactivation, possibly by the agglomeration of copper foil. Finally, this thesis shows that catalyst preparation methods lead to different formations of reduced copper species during pretreatment and NO reduction by CO reaction. The formation of N<sub>2</sub>O appears to be favored mainly by the presence of Cu<sup>+</sup> and possibly by the low reactivity of the reaction of reduction of N<sub>2</sub>O by copper foil.

Keywords: Catalytic converter. Hydrotalcite. Copper. NO<sub>x</sub>.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Evolução do consumo aparente de combustível fóssil e renovável no estado de São Paulo no período de 2006 a 2016, em TEP.....	22
Figura 2 -	Evolução da frota circulante no estado de São Paulo por categoria...	23
Figura 3 -	Contribuição relativa de cada categoria na emissão de poluentes no estado de São Paulo em 2016.....	25
Figura 4 -	Monólito poroso cerâmico e metálico.....	27
Figura 5 -	Estrutura interna de monólitos cerâmicos e metálicos.....	27
Figura 6 -	Representação do funcionamento de um conversor catalítico.....	28
Figura 7 -	Representação da estrutura da brucita.....	34
Figura 8 -	Representação da estrutura da hidrotalcita.....	35
Figura 9 -	Conversão de NO em função da temperatura na reação para o catalisador $\text{La}_2\text{CuO}_4$ (mistura reacional: 2000 ppm de CO + 2000 ppm de NO). (1) primeiro ciclo, aquecimento e resfriamento; (2) segundo ciclo, resfriamento; (3) terceiro ciclo, resfriamento.....	46
Figura 10 -	Espécies de Cu divalente: (I e II) espécies de cobre isoladas, (III) espécies de dímeros de cobre, (IV) óxido de cobre mássico.....	48
Figura 11 -	Fluxograma do preparo do precursor tipo hidrotalcita (CuAl-HT).....	57
Figura 12 -	Etapas experimentais de preparo do precursor tipo hidrotalcita (CuAl-HT).....	58
Figura 13 -	Célula de reação utilizada na análise de DRX <i>in situ</i> .....	61
Figura 14 -	Célula de reação utilizada para a análise de XANES.....	66
Figura 15 -	Unidade de teste catalítico.....	68
Figura 16 -	Difratograma do precursor CuAl-HT e do padrão da hidrotalcita.....	71
Figura 17 -	Análise termogravimétrica do precursor CuAl-HT.....	72
Figura 18 -	XANES <i>in-situ</i> na borda K do Cu durante o tratamento térmico do precursor CuAl-HT sob atmosfera de ar e padrão CuO.....	72
Figura 19 -	Difratograma do precursor Al-p'.....	74
Figura 20 -	Difratograma do precursor Cu-p'.....	74
Figura 21 -	Análise termogravimétrica do precursor Cu-p'.....	75
Figura 22 -	Análise termogravimétrica do precursor Al-p.....	75

Figura 23 - Difractogramas dos catalisadores de Cu e Al calcinados e do padrão CuO (ICSD 16025).....	77
Figura 24 - Difractogramas dos catalisadores Cu-p e do padrão CuO (ICSD16025).....	78
Figura 25 - Isoterma de adsorção dos catalisadores (a) CuAl-o, (b) CuAl-s, (c) CuAl-p, (d) CuAl-HT-c.....	79
Figura 26 - Isoterma de adsorção do catalisador Cu-p.....	80
Figura 27 - Perfis de redução dos catalisadores.....	81
Figura 28 - Perfis de redução na primeira e segunda RTP-H <sub>2</sub> do catalisador CuAl-HT-c.....	84
Figura 29 - Difractogramas de raios X durante o pré-tratamento com He do catalisador (a) CuAl-o, (b) CuAl-s, (c) CuAl-p e (d) CuAl-HT-c. Padrões: CuO (ICSD 16025), Cu <sub>2</sub> O (ICSD 52043) e Cu (ICSD 43493).....	86
Figura 30 - Difração de raios X de CuAl-o à temperatura de 500 °C e padrão de CuO (cinza claro: padrão convencional, cinza: padrão com largura de pico menor).....	87
Figura 31 - Evolução da intensidade durante o pré-tratamento com He do catalisador (a) CuAl-p e (b) CuAl-HT-c.....	88
Figura 32 - Evolução da largura à meia altura durante o pré-tratamento com He do catalisador (a) CuAl-p e (b) CuAl-HT-c.....	89
Figura 33 - Refinamento Rietveld referente ao difratograma do catalisador CuAl-HT-c. Pré-tratamento com He. Difractograma após o resfriamento (92°C).....	90
Figura 34 - XANES na borda K do Cu do catalisador CuAl-HT-c durante o pré-tratamento com He. (A) evolução com a temperatura; (B) comparação com os padrões CuO, Cu <sub>2</sub> O e Cu metálico. A direção das setas indica o incremento da temperatura.....	92
Figura 35 - Evolução das espécies de cobre do catalisador CuAl-HT-c durante o pré-tratamento com He.....	93
Figura 36 - XANES na borda K do Cu do catalisador Cu-p durante o pré-tratamento com He. (A) evolução com a temperatura; (B)	

	comparação com os padrões CuO, Cu <sub>2</sub> O e Cu metálico.....	95
Figura 37 -	Evolução dos diferentes estados de oxidação do cobre durante o pré-tratamento com He do catalisador Cu-p	
	Evolução dos diferentes estados de oxidação do cobre durante o pré-tratamento com He do catalisador Cu-p.....	96
Figura 38 -	Difratogramas de raios X do catalisador CuAl-HT-c durante o pré-tratamento com (a) O <sub>2</sub> , (b) H <sub>2</sub> e (c) CO. Padrões: CuO (ICSD 16025), Cu <sub>2</sub> O (ICSD 52043) e Cu (ICSD 43493).....	98
Figura 39 -	Evolução da área integrada durante o pré-tratamento do catalisador CuAl-HT-c com (a) H <sub>2</sub> e (b) CO.....	99
Figura 40 -	Evolução do FWHM do catalisador CuAl-HT-c durante o pré-tratamento com (a) O <sub>2</sub> , (b) H <sub>2</sub> e (c) CO.....	100
Figura 41 -	XANES na borda K do Cu do catalisador CuAl-HT-c durante o pré-tratamento com H <sub>2</sub> . (A) evolução com a temperatura; (B) comparação com os padrões CuO, Cu <sub>2</sub> O e Cu metálico. A direção das setas indica o incremento da temperatura.....	101
Figura 42 -	Evolução dos diferentes estados de oxidação do cobre durante o pré-tratamento com H <sub>2</sub> do catalisador CuAl-HT-c.....	102
Figura 43 -	Espectro de massa 18 durante o DRX in-situ para os catalisadores de Cu e Al. Pré-tratamento com He.....	106
Figura 44 -	Mecanismo de redução de Cu <sup>2+</sup> e [Cu <sup>2+</sup> -O <sup>2-</sup> -Cu <sup>2+</sup> ] <sup>2+</sup> usando H <sub>2</sub> como redutor.....	107
Figura 45 -	Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-o após pré-tratamento com He.....	110
Figura 46 -	Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-s após pré-tratamento com He.....	110
Figura 47 -	Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-s após pré-tratamento com He.....	113
Figura 48 -	Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-s após pré-tratamento com He.....	114
Figura 49 -	Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-p após pré-tratamento com He.....	115

Figura 50 - Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-p após pré-tratamento com He.....	115
Figura 51 - XANES da reação de NO com CO <i>in situ</i> . Catalisador: CuAl-HT-c. Pré-tratamento: He, 500 °C. (A) evolução com a temperatura; (B) comparação com os padrões CuO, Cu <sub>2</sub> O e Cu metálico.....	118
Figura 52 - Evolução dos diferentes estados de oxidação do cobre em atmosfera de NO e CO utilizando o catalisador CuAl-HT-c. Pré-tratamento com He.....	119
Figura 53 - Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-HT-c após pré-tratamento com He.....	120
Figura 54 - Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-HT-c após pré-tratamento com He.....	121
Figura 55 - XANES da reação de NO com CO <i>in situ</i> . Catalisador: Cu-p. Pré-tratamento: He, 500 °C. (A) evolução com a temperatura; (B) comparação com os padrões CuO, Cu <sub>2</sub> O e Cu metálico.....	123
Figura 56 - Evolução dos diferentes estados de oxidação do cobre em atmosfera de NO e CO utilizando o catalisador Cu-p. Pré-tratamento com He.....	124
Figura 57 - Conversão de NO e CO para o catalisador Cu-p após pré-tratamento com He.....	125
Figura 58 - Rendimento dos produtos para o catalisador Cu-p após pré-tratamento com He.....	125
Figura 59 - Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-o após pré-tratamento com H <sub>2</sub> .....	127
Figura 60 - Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-o após pré-tratamento com H <sub>2</sub> .....	128
Figura 61 - Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-s após pré-tratamento com H <sub>2</sub> .....	129
Figura 62 - Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-s após pré-tratamento com H <sub>2</sub> .....	130
Figura 63 - Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-p após pré-tratamento com H <sub>2</sub> .....	131
Figura 64 - Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-p após pré-tratamento com H <sub>2</sub> .....	132

Figura 65 - XANES da reação de NO com CO in situ. Catalisador: CuAl-HT-c. Pré-tratamento: H <sub>2</sub> , 500 °C. (A) evolução com a temperatura; (B) comparação com os padrões CuO, Cu <sub>2</sub> O e Cu metálico.....	133
Figura 66 - Evolução dos diferentes estados de oxidação do cobre em atmosfera de NO e CO utilizando o catalisador CuAl-HT-c. Pré-tratamento com H <sub>2</sub> .....	134
Figura 67 - Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-HT-c após pré-tratamento com H <sub>2</sub> .....	135
Figura 68 - Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-HT-c após pré-tratamento com H <sub>2</sub> .....	136
Figura 69 - Conversão de NO e CO para o catalisador Cu-p após pré-tratamento com H <sub>2</sub> .....	137
Figura 70 - Rendimento dos produtos para o catalisador Cu-p após pré-tratamento com H <sub>2</sub> .....	138
Figura 71 - Isoterma de adsorção do catalisador CuAl-HT_env.....	139
Figura 72 - Difratoograma do catalisador CuAl-HT-c_env e os padrões CuO (ICSD 16025) e Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ICSD 24491).....	140
Figura 73 - Perfil de redução do catalisador CuAl-HT-c_env.....	141
Figura 74 - Evolução com a temperatura no pré-tratamento com He do catalisador CuAl-HT-c_env e os padrões CuO (ICSD 16025) e Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ICSD 24491).....	142
Figura 75 - Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-HT-c_env após pré-tratamento com He.....	142
Figura 76 - Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-HT-c_env após pré-tratamento com He.....	143
Figura 77 - Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-HT-c_env após pré-tratamento com H <sub>2</sub> .....	145
Figura 78 - Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-HT-c_env após pré-tratamento com H <sub>2</sub> .....	145
Figura 79 - XANES da reação de NO com CO in situ. Catalisador: CuAl-HT-c_env Pré-tratamento: H <sub>2</sub> , 500 °C. (A) evolução com a temperatura; (B) comparação com os padrões CuO, Cu <sub>2</sub> O e Cu metálico.....	146

Figura 80 - Evolução dos diferentes estados de oxidação do cobre em atmosfera de NO e CO utilizando o catalisador CuAl-HT-c_env. Pré-tratamento He.....	147
Figura 81 - Comparação entre as conversões de NO utilizando os catalisadores após pré-tratamento com He.....	148
Figura 82 - Comparação entre os rendimentos de N <sub>2</sub> O utilizando os catalisadores após pré-tratamento com He.....	150
Figura 83 - Comparação entre as conversões de NO utilizando os catalisadores após pré-tratamento com H <sub>2</sub> .....	151
Figura 84 - Comparação entre as conversões de N <sub>2</sub> O utilizando os catalisadores após pré-tratamento com H <sub>2</sub> .....	151

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Métodos de preparo dos catalisadores.....	58
Tabela 2 -	Perda de massa nos diferentes estágios do precursor CuAl-HT durante a análise termogravimétrica.....	72
Tabela 3 -	Composição química do precursor tipo hidrotalcita CuAl-HT.....	73
Tabela 4 -	Percentual mássico de Cu e Al nos catalisadores.....	76
Tabela 5 -	Propriedades texturais dos catalisadores.....	78
Tabela 6 -	Porcentagem de redução dos catalisadores nos ciclos redox.....	83
Tabela 7 -	Propriedades texturais e de redutibilidade do catalisador CuAl-HT-c_env.....	139

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
1.	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
1.1	<b>Emissões veiculares</b> .....	21
1.2	<b>Catalisadores automotivos</b> .....	25
1.2.1	<u>Introdução</u> .....	25
1.2.2	<u>A reação de redução de NO pelo CO</u> .....	29
1.2.3	<u>N<sub>2</sub>O como produto da redução de NO pelo CO</u> .....	31
1.3	<b>Compostos tipo hidrotalcita</b> .....	33
1.3.1	<u>Introdução</u> .....	33
1.3.2	<u>Compostos tipo hidrotalcita de Cu e Al</u> .....	38
1.4	<b>Redução de NO utilizando catalisadores contendo cobre</b> .....	40
1.4.1	<u>Introdução</u> .....	40
1.4.2	<u>Influência do método de preparo e dos pré-tratamentos na redução de NO</u> .....	41
1.4.2.1	Óxidos mistos obtidos a partir do método do precursor tipo hidrotalcita para a redução de NO.....	42
1.4.2.2	Influência da ativação de catalisadores em diferentes atmosferas.....	44
1.4.3	<u>Mecanismos de redução de NO</u> .....	47
1.4.4	<u>Desativação</u> .....	52
1.5	<b>Contextualização do problema</b> .....	54
2.	<b>OBJETIVOS</b> .....	55
3.	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	56
3.1	<b>Preparo dos catalisadores</b> .....	56
3.2	<b>Caracterização</b> .....	59
3.2.1	<u>Difração de raios X (DRX)</u> .....	59
3.2.1.1	DRX tradicional.....	59
3.2.1.2	DRX <i>in situ</i> com radiação síncrotron.....	60
3.2.1.3	Refinamento Rietveld.....	62
3.2.2	<u>Análise termogravimétrica e termodiferencial (ATG/ATD)</u> .....	63
3.2.3	<u>Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X (XANES)</u> .....	63

3.2.4	<u>Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)</u> .....	66
3.2.5	<u>Fisissorção de N<sub>2</sub></u> .....	66
3.2.6	<u>Redução à temperatura programada (RTP)</u> .....	66
3.3	<b>Avaliação catalítica</b> .....	67
4	<b>RESULTADOS</b> .....	70
4.1	<b>Precusores</b> .....	70
4.1.1	<u>Caracterização do precursor tipo hidrotalcita (CuAl-HT)</u> .....	70
4.1.2	<u>Caracterização do precursor individual de Cu (Cu-p') e Al (Al-p)</u> .....	74
4.2	<b>Catalisadores</b> .....	76
4.2.1	<u>Caracterização dos catalisadores: propriedades estruturais e texturais</u> .....	76
4.2.1.1	Difração de Raios X.....	77
4.2.2	<u>Caracterização dos catalisadores: propriedades oxirredutoras</u> .....	81
4.2.3	<u>Redução térmica dos catalisadores durante pré-tratamento com He</u> .....	84
4.2.3.1	DRX <i>in situ</i> .....	85
4.2.3.2	XANES <i>in situ</i> .....	90
4.2.4	<u>Redutibilidade química do catalisador derivado do precursor tipo hidrotalcita</u> .....	96
4.2.4.1	DRX <i>in situ</i> .....	96
4.2.4.2	XANES <i>in situ</i> .....	101
4.3.3	<u>Discussão</u> .....	103
4.3	<b>Avaliação catalítica</b> .....	109
4.3.1	<u>Curvas de <i>lightoff</i> após pré-tratamento com He</u> .....	109
4.3.1.1	CuAl-o.....	109
4.3.1.2	CuAl-s.....	112
4.3.1.3	CuAl-p.....	114
4.3.1.4	CuAl-HT-c.....	117
4.3.1.5	Cu-p.....	122
4.3.2	<u>Curvas de <i>lightoff</i> após pré-tratamento com H<sub>2</sub></u> .....	126
4.3.2.1	CuAl-o.....	126
4.3.2.2	CuAl-s.....	128
4.3.2.3	CuAl-p.....	130
4.3.2.4	CuAl-HT-c.....	132
4.3.2.5	Cu-p.....	137

4.3.3	<u>Efeito do envelhecimento térmico</u> .....	139
4.3.4	<u>Discussão</u> .....	147
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	153
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	155
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	156

## INTRODUÇÃO

A qualidade do ar tem sido afetada negativamente por níveis elevados das emissões de poluentes atmosféricos. Segundo a Organização Mundial da Saúde, em 2012, cerca de três milhões de mortes por ano estão relacionadas à exposição à poluição do ar em ambientes externos (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2016), confirmando que a qualidade do ar deve ser devidamente monitorada de forma a garantir condições mínimas compatíveis com uma vida saudável.

A concentração de milhares de veículos gera toneladas de gases poluentes por dia, tornando-se um importante fator de degradação da qualidade do ar. Fala-se da emissão de poluentes e do aquecimento global, causados principalmente pelo efeito estufa, bem como dos impactos ocasionados pela influência do homem e seu cotidiano. Neste contexto, como os motores à combustão interna continuarão sendo, nos próximos anos, a principal forma de propulsão dos veículos, os impactos ao meio ambiente e à saúde pública relativos às emissões por fontes móveis assumem relevante importância, especialmente nos grandes centros urbanos.

Geralmente um grupo de poluentes é escolhido para servir como indicador da qualidade do ar. Estes poluentes são regulamentados, tais como: monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), ozônio (O<sub>3</sub>) e material particulado (MP). No entanto, existem substâncias que apesar de não serem regulamentadas requerem atenção devido aos problemas que podem causar ao meio ambiente e à saúde humana. Sendo assim, pesquisadores e autoridades devem estar atentos não só com os padrões de qualidade do ar, mas também com compostos que estão fora do grupo regulamentado. Nesse sentido, o poluente N<sub>2</sub>O é também um gás importante a ser considerado, pois as moléculas de N<sub>2</sub>O possuem tempo de vida médio de 114 anos e possuem potencial de efeito estufa 300 vezes maior em comparação com o CO<sub>2</sub>, além de que pode ser destruído na estratosfera, formando NO e contribuindo com a degradação da camada de ozônio.

A pesquisa por soluções para reduzir os impactos das emissões de poluentes atmosféricos, em estudos na área de catálise ambiental, tem se tornado cada vez mais relevante e primordial para o ser humano. Os conversores catalíticos atuam no sentido de reduzir o problema das emissões veiculares. A redução do NO pelo CO ( $\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{CO}_2$ ) é uma das mais importantes que acontece nos

conversores catalíticos, onde, ambos os reagentes são poluentes. Porém, esta reação também pode envolver a formação do gás intermediário  $N_2O$ .

Basicamente a atividade catalítica destes conversores se deve aos metais nobres. Entretanto, esses metais têm preço elevado e são utilizados em altas temperaturas estando, portanto, sujeitos à forte sinterização, o que exige o uso de maiores concentrações de forma a compensar essa perda de área metálica. Isso se agrava quando se usa a tecnologia *close-coupled* onde o conversor é colocado bem próximo à saída dos gases de escape do motor de forma a se minimizar as emissões a frio. A exposição a altas temperaturas pode provocar uma série de alterações nos catalisadores automotivos, podendo ocorrer no nível da alumina, dos metais preciosos, dos óxidos e também da cordierita. Uma série de reações indesejáveis entre os elementos constituintes dos conversores catalíticos pode ocorrer levando à desativação térmica do catalisador. Por exemplo, a formação de ligas, entre a platina ou o paládio e o ródio devido à exposição a altas temperaturas. Dessa forma, verifica-se que a atual formulação dos catalisadores automotivos é fortemente influenciada pela questão da estabilidade térmica dos materiais catalíticos envolvidos.

Tem sido observado que catalisadores de cobre apresentam elevada atividade catalítica quando preparado a partir de precursores tipo hidrotalcita. Os compostos do tipo hidrotalcita, também conhecidos como hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e argilas aniônicas, são materiais cristalinos naturais ou sintéticos formados pelo empilhamento de lamelas carregadas positivamente com água e ânions de compensação na região interlamelar. A calcinação destes compostos leva à formação de óxidos mistos, amplamente utilizados em catálise, tais como em processos de remoção de  $NO_x$  (MUÑOZ *et al.*, 2017), produção de hidrogênio (SIKANDER *et al.*, 2017), produção de metanol via hidrogenação de  $CO_2$  (GAO *et al.*, 2015), oxidação seletiva de amônia (JABŁOŃSKA *et al.*, 2012), entre outras.

Estudos revelam que espécies reduzidas de cobre nesses catalisadores também podem ser mais ativas. Por exemplo, Shannon *et al.* (1996) apontam que em catalisadores tipo hidrotalcita de Cu-Mg-Al, as espécies de  $Cu^+$  e  $Cu^0$  são mais ativas para a decomposição e redução de  $NO_x$  em presença de propano. Ge *et al.* (2013) estudaram a influência do pré-tratamento com CO em catalisadores CuM/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  (M = V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) para reações de redução do NO pelo CO. Os resultados mostraram que o pré-tratamento aumentou significativamente a

conversão de NO e seletividade à N<sub>2</sub> em baixas temperaturas. Nesse sentido, a etapa de pré-tratamento que antecede uma reação poderá ter um grande impacto no desempenho do catalisador. Apesar disso, não há estudos que se aprofundaram no assunto, seja para avaliar seu impacto no teste catalítico ou em algum ensaio de caracterização.

Normalmente, espera-se que o material não sofra mudanças significativas durante a realização de pré-tratamentos sob atmosfera inerte e temperaturas moderadas, ou seja, que não ocorra redução térmica do cobre. Porém, alguns estudos na literatura comentam sobre a redutibilidade do cobre mesmo em ambientes inertes (IWAMOTO *et al.*, 1991, LARSEN *et al.*, 1994), sendo mais comum esta auto-redução em zeólitas. Liu e Robota (1993) estudaram os diferentes estados de oxidação do cobre suportados em zeólita ZSM-5 durante a decomposição catalítica de NO. Ao investigar os resultados de espectros na região da borda de absorção (região XANES) do pré-tratamento com He a 500 °C por 1 h, os autores verificaram que 70 % dos íons de cobre na amostra foram auto-reduzidos a Cu<sup>+</sup> e o restante permaneceu como Cu<sup>2+</sup>.

Dessa forma, também emerge a questão sobre a influência da natureza do gás utilizado no pré-tratamento do catalisador (incluindo a redução térmica que se verifica em meio inerte) e as possíveis modificações físico-químicas sofridas pelo mesmo, tornando-o mais ou menos eficiente dependendo de sua aplicação. Assim, será avaliada nesta tese a questão da redutibilidade térmica e química de catalisadores preparados por diferentes metodologias em função da natureza dos gases utilizados em etapas de pré-tratamento.

Considerando os aspectos mencionados, esta tese visa contribuir para o aperfeiçoamento da tecnologia dos conversores catalíticos, de forma a minimizar a formação de N<sub>2</sub>O, mantendo-se elevadas conversões de NO pelo CO. As propriedades de óxidos mistos de cobre e alumínio foram estudadas para diferentes formas de preparo, sendo uma delas pelo método onde se obtém o precursor tipo hidrotalcita. Existem poucos autores que estudaram os óxidos mistos derivados de hidrotalcita tipo Cu-Al-CO<sub>3</sub> livre de impurezas de outras fases contendo Cu (LWIN *et al.* 1989). Estudos anteriores do grupo de pesquisa desta tese obtiveram sucesso na síntese destes óxidos com a fase de hidrotalcita pura, motivando a continuidade dos estudos destes materiais para a aplicação na reação de redução de NO pelo CO (MUÑOZ *et al.*, 2017). Nas pesquisas do grupo, não foi resolvida de forma

detalhada a questão do efeito que poderia causar a forma de contato do Cu com o Al do catalisador na reação de NO pelo CO. É conhecido que em catalisadores obtidos a partir de precursores tipo hidrotalcita existe um contato íntimo entre os metais, e para provar a efetividade deste contato, outras metodologias de preparo de catalisadores foram testadas nesta tese, a fim de comparar seu desempenho na reação de redução do NO pelo CO.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

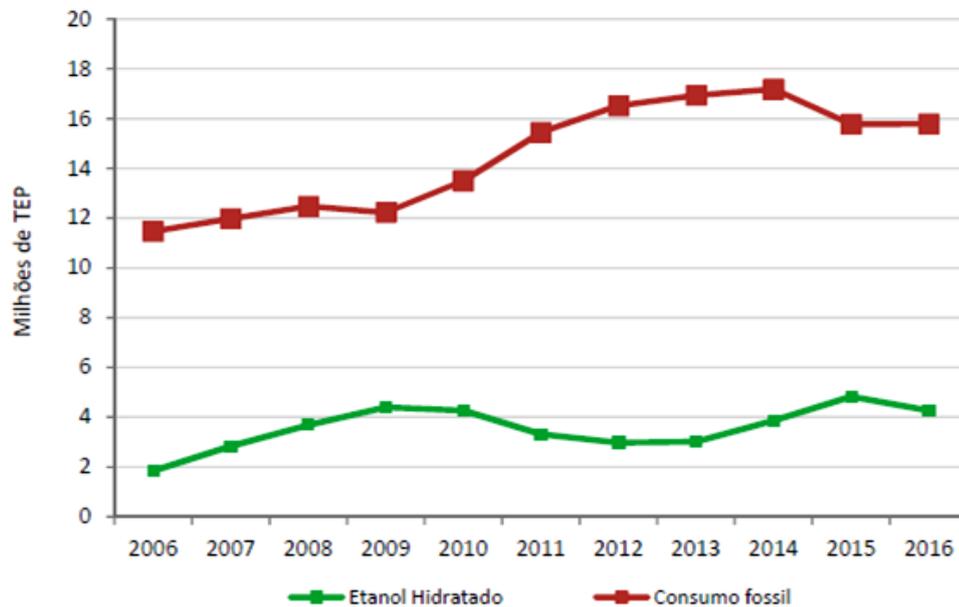
Com o objetivo de esclarecer as diversas questões que se referem ao emprego dos conversores catalíticos, como sua estabilidade térmica e a formação de  $N_2O$  a partir dos mesmos, os tópicos que contemplam esta revisão bibliográfica irão tratar principalmente das emissões atmosféricas, catalisadores automotivos e sobre óxidos mistos à base de cobre (envolvendo precursores tipo hidrotalcita) para fins de redução de  $NO_x$  oriundos de emissões veiculares.

### 1.1 Emissões veiculares

A deficiência crônica dos sistemas de transporte de massa tem provocado o aumento da motorização individual, intensificando o tráfego nos grandes centros urbanos. No Brasil, o padrão de mobilidade centrado no transporte motorizado individual mostra-se insustentável, causando congestionamentos constantes e a consequente degradação da qualidade do ar, aquecimento global e comprometimento da qualidade de vida.

O relatório de emissões veiculares do Estado de São Paulo mostra, através da Figura 1, a evolução do consumo de combustível fóssil em comparação ao consumo de combustível renovável (etanol hidratado), apresentado em TEP (tonelada equivalente de petróleo) para o período de 2006 a 2016. Nessa abordagem, considerou-se o volume de gasolina e diesel, independente da parcela renovável misturada a esses combustíveis (etanol anidro na gasolina e biodiesel no diesel). É possível verificar que após um período de aumento no consumo total de combustíveis fósseis, a partir de 2015 não há mais uma elevação no consumo, provável reflexo da redução da atividade econômica no país (CETESB, 2017).

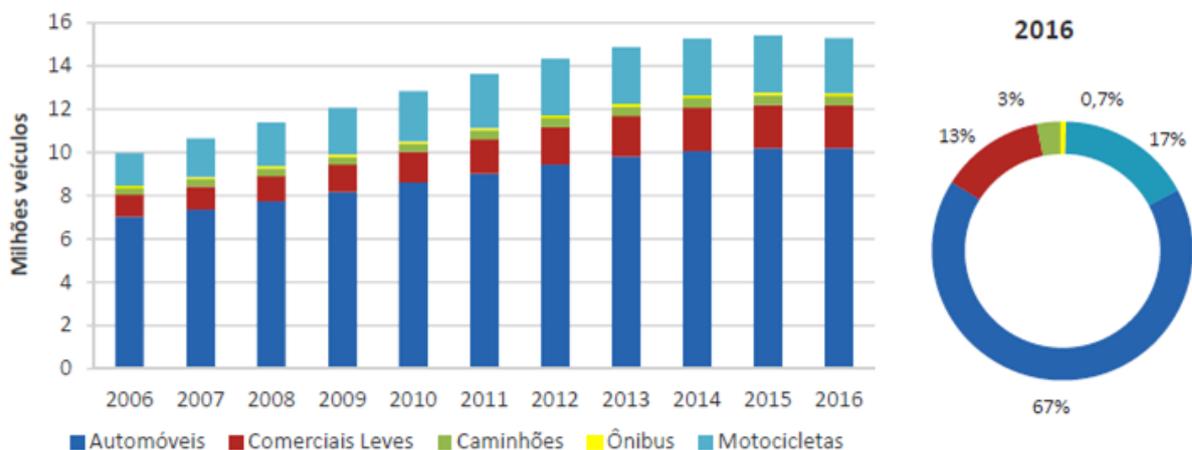
Figura 1 – Evolução do consumo aparente de combustível fóssil e renovável no estado de São Paulo no período de 2006 a 2016, em TEP.



Fonte: CETESB (2017).

Um crescente aumento da frota circulante ocorreu de 2006 a 2014, observando-se uma expressiva participação dos automóveis na composição dessa frota e o aumento na participação dos comerciais leves ao longo dos anos. Os veículos leves são responsáveis por uma parcela significativa das emissões de gases poluentes; em 2016 o percentual de automóveis foi de 67% em relação à frota circulante, como mostra a Figura 2.

Figura 2 – Evolução da frota circulante no estado de São Paulo por categoria.



Fonte: CETESB (2017).

Diante dos crescentes números da frota no país, torna-se determinante reduzir os níveis de emissão dos poluentes atmosféricos, entre os quais, podem-se destacar os seguintes poluentes:

- Monóxido de carbono (CO): gás incolor e inodoro provido da queima incompleta de combustíveis de origem orgânica (combustíveis fósseis, biomassa, etc). É emitido principalmente em áreas urbanas por veículos automotores. Devido à sua alta afinidade pela hemoglobina no sangue, é capaz de substituir o oxigênio e reduzir o fornecimento deste ao cérebro, ao coração e ao restante do corpo, durante o processo de respiração. Entre seus efeitos estão a fadiga e dor em baixa concentração, e a asfixia e morte em alta concentração.

- Óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>): são formados principalmente pela queima de combustíveis fósseis. Os principais poluentes do grupo dos óxidos de nitrogênio são o dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), o óxido nítrico (NO) e também o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), que apesar de ser menos citado enquanto poluente, acaba por exercer grande influência no que diz respeito ao problema do efeito estufa. O NO, sob a ação de luz solar se transforma em NO<sub>2</sub> e influencia na formação de oxidantes fotoquímicos como o ozônio. Altas concentrações de NO<sub>2</sub> podem aumentar os casos de problemas respiratórios, pulmonares e agravar à resposta das pessoas sensíveis a alérgenos. No ambiente pode ocasionar o smog fotoquímico e a chuva ácida.

-- Hidrocarbonetos (HC): compostos formados de carbono e hidrogênio derivados da queima incompleta e evaporação de combustíveis e de outros produtos orgânicos voláteis. São precursores para a formação do ozônio troposférico e apresentam potencial causador de efeito estufa (metano). Vários hidrocarbonetos são cancerígenos e mutagênicos, tal como o benzeno, do qual não há uma concentração totalmente segura no ambiente.

- Ozônio (O<sub>3</sub>): são poluentes secundários formados pelas reações entre óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis, na presença de luz solar, sendo estes últimos liberados na queima incompleta e evaporação de combustíveis e solventes. Pode levar à formação de “smog fotoquímico” além de prejuízos à saúde como o agravamento dos sintomas de asma, de deficiência respiratória, bem como de outras doenças pulmonares e cardiovasculares. O ozônio encontrado na faixa de ar próxima do solo, onde respiramos, é chamado de “mau ozônio” por ser tóxico. Entretanto, na estratosfera (a cerca de 25 km de altitude) o ozônio tem o importante papel de proteger a Terra dos raios ultravioletas do Sol.

- Aldeídos (RCHO): compostos químicos resultantes da oxidação parcial de alcoóis ou de reações fotoquímicas na atmosfera, envolvendo hidrocarbonetos. As emissões ocorrem devido à queima de combustíveis, principalmente o etanol. Podem causar irritação das mucosas, dos olhos, do nariz e das vias respiratórias e ainda possuem potencial carcinogênico.

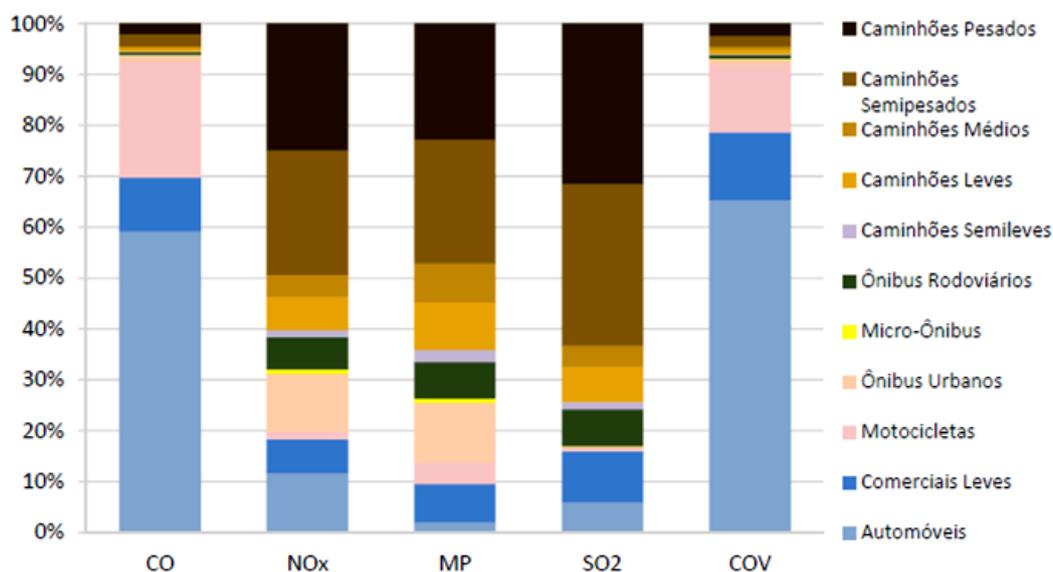
- Material particulado (MP): conjunto de poluentes constituídos de poeiras, fumaças e todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera por causa de seu pequeno tamanho. Em geral, podem ser classificados de acordo com o tamanho da partícula, sendo que quanto menores os tamanhos, maior a possibilidade de penetração no sistema respiratório. Dentre as principais fontes de material particulado destaca-se a da queima de combustíveis fósseis. Exposição sob altas concentrações e por longo tempo pode causar câncer respiratório, arteriosclerose, inflamação de pulmão, agravamento de sintomas de asma e pode levar à morte.

- Dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ): gás tóxico e incolor resultante principalmente da queima de combustíveis que contém enxofre, como óleo diesel, óleo combustível industrial e gasolina. É um gás precursor da formação de partículas de sulfato que são responsáveis pela redução da visibilidade na atmosfera. Pode também reagir com a água na atmosfera formando a chuva ácida, além de agravar os sintomas da asma e ocasionar um maior número de pacientes com problemas respiratórios.

- Óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ): é um importante gás do efeito estufa, seu tempo de vida médio de 114 anos e seu efeito é 300 vezes maior comparado ao do  $\text{CO}_2$ , outro importante gás do efeito estufa. Existe ainda a possibilidade de o óxido nitroso ser destruído na estratosfera, formando NO e contribuindo com a degradação da camada de ozônio.

Os automóveis foram responsáveis por 59 % das emissões de CO e 12% das emissões de  $\text{NO}_x$  no Estado de São Paulo em 2016, conforme pode ser visualizado na Figura 3. Percebe-se também que os caminhões são os maiores responsáveis pelas emissões de  $\text{NO}_x$ , pela especificidade da queima, bem como pela extensa frota de veículos pesados, já que a movimentação de cargas no Brasil como um todo é mal distribuída, ocorrendo em sua grande maioria via transporte rodoviário. No entanto, veículos a gasolina emitem 30% do total de  $\text{NO}_x$ , e constituem uma fração importante das emissões principalmente no centro de grandes cidades onde a circulação de automóveis é muito maior e nem sempre caminhões são permitidos.

Figura 3 – Contribuição relativa de cada categoria na emissão de poluentes no estado de São Paulo em 2016.



Fonte: CETESB (2017).

## 1.2 Catalisadores automotivos

### 1.2.1 Introdução

Os problemas decorrentes das emissões atmosféricas têm demandado a contínua melhoria da tecnologia de veículos para o alcance necessário de padrões de qualidade do ar compatíveis com a proteção da saúde das populações expostas. Diversas tecnologias alternativas têm sido consideradas para reduzir os níveis de emissões no motor, tais como: a melhoria no projeto do motor e da qualidade do combustível, o uso de combustíveis alternativos, a utilização de aditivos de combustível, o tratamento da exaustão, etc (PATEL; PATEL, 2012). Dentre as várias tecnologias disponíveis, o catalisador automotivo é uma importante solução pois minimiza a emissão de gases poluentes além de possuir vantagens em relação a outras formas de descontaminação como: alta eficiência em baixas concentrações de poluentes, pouco consumo de energia e uso de unidade de depuração de pequeno porte (RANGEL; CARVALHO, 2003).

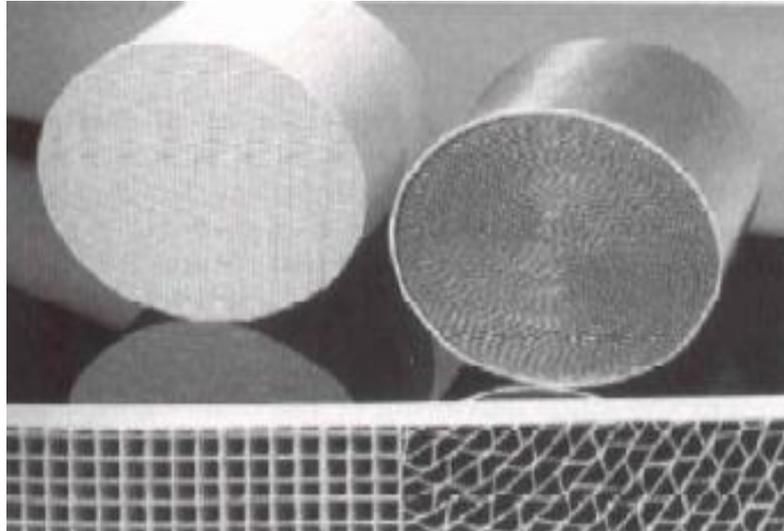
O primeiro conversor catalítico foi desenvolvido por um engenheiro mecânico francês chamado Eugene Houdry que vivia nos Estados Unidos. Em 1950, quando os resultados de estudos iniciais da poluição atmosférica foram publicados, Houdry ficou tão preocupado com o papel das emissões do automóvel que fundou a companhia *Oxy-Catalyst* com o objetivo de desenvolver catalisadores para motores à gasolina – uma ideia à frente do seu tempo que lhe originou uma patente (US2742437). Entretanto, a adoção generalizada de catalisadores nos automóveis só ocorreu quando regulamentos de controle de emissões mais rigorosos forçaram a remoção do agente anti-detonante – chumbo tetraetila – na gasolina, pelo fato do chumbo ser um elemento extremamente nocivo ao catalisador e poderia comprometer seu desempenho rapidamente. Os catalisadores para automóveis foram desenvolvidos em 1973, por uma equipe de engenheiros da empresa Engelhard, incluindo John J. Mooney e D. Keith Carl. Em 1979, com a exigência da redução das emissões de  $\text{NO}_x$ , iniciou-se o emprego de catalisadores de três vias (*TWC – Three-Way Catalyst*) para a remoção simultânea de CO, HC e  $\text{NO}_x$  (PATEL; PATEL, 2012). No Brasil, desde 1997, os sistemas de pós-tratamento de gases de exaustão de veículos à gasolina, por exigência da legislação, utilizam os catalisadores de três vias, reduzindo as emissões do CO, HC e de  $\text{NO}_x$  em mais de 90% por veículo (SILVA *et al.*, 2009).

Os catalisadores automotivos são geralmente estruturas monolíticas (cerâmicas ou metálicas), Figura 4, compostas de muitos canais de diâmetro hidráulico pequeno (0,5 a 10 nm). Devido ao grande número de canais, a área de contato entre o catalisador e a camada de fluido que se desloca no interior dos canais é muito grande. Além disso, os canais são retos e paralelos, de modo a minimizar a perda de carga no sistema. A estrutura monolítica tem um diâmetro de cerca de 15 cm e podem ter diferentes formas (PATEL; PATEL, 2012).

O monolito cerâmico é geralmente de cordierita ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), com uma estrutura similar à de uma colmeia (Figura 4). A cordierita é recoberta pelo material realmente catalítico (*washcoat*), composto por elementos ativos responsáveis pela oxidação e redução desses poluentes, conforme mostra a Figura 5. O uso dos catalisadores repetidas vezes pode levar a uma queda de atividade, normalmente associada a desativações térmicas (altas temperaturas), químicas (contaminação por óleo lubrificante ou enxofre) e mecânicas (abrasão e quebras por

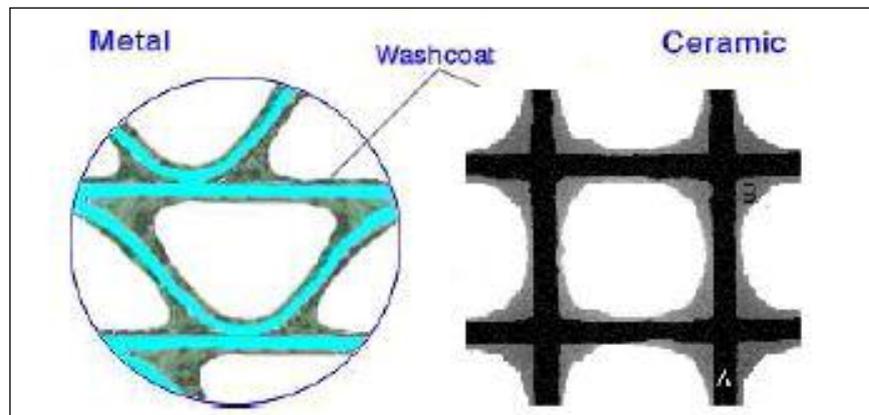
choques). Uma representação do funcionamento de um conversor catalítico pode ser visualizada na Figura 6.

Figura 4 – Monólito poroso cerâmico e metálico



Fonte: Silva *et al.* (2009).

Figura 5 – Estrutura interna de monólitos cerâmicos e metálicos

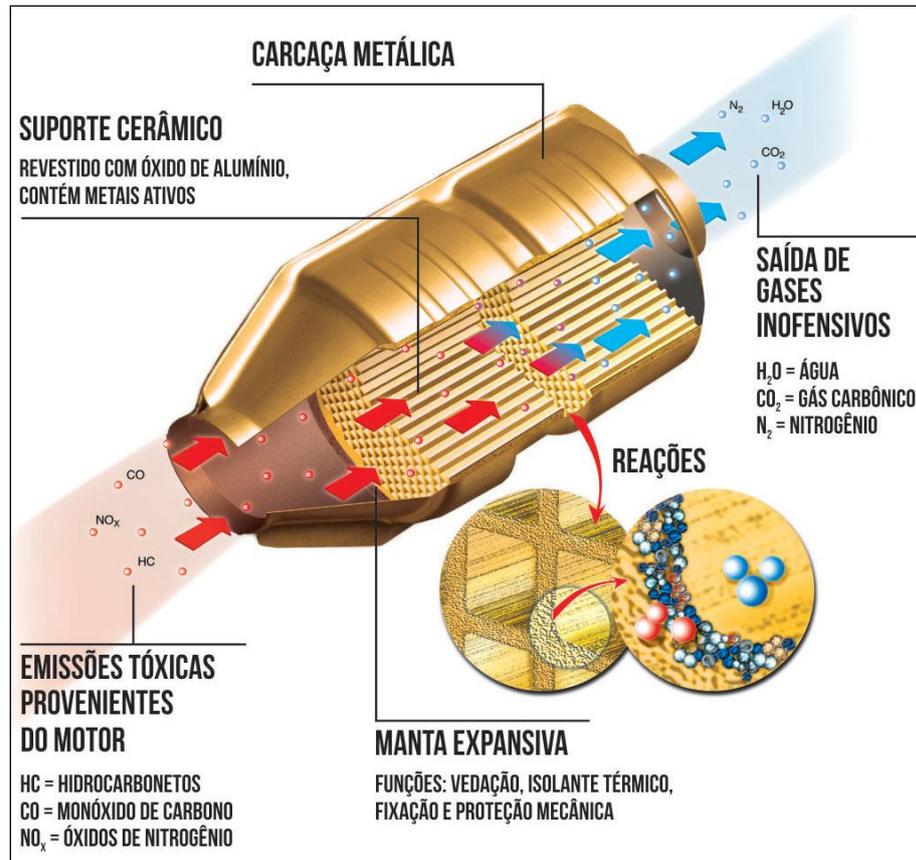


Fonte: Patel; Patel (2012).

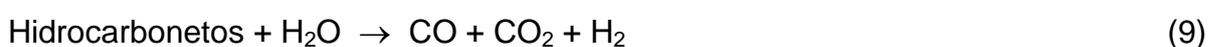
As reações catalíticas mais relevantes que acontecem no sistema de exaustão são a oxidação do monóxido de carbono e hidrocarbonetos para formar dióxido de carbono e água, mostradas pelas equações (1) a (3) e a redução dos óxidos de nitrogênio a  $N_2$ , representadas pelas equações (4) a (6). Os produtos desejados (dióxido de carbono, água e nitrogênio) são termodinamicamente favorecidos nas temperaturas típicas de exaustão (770 K). No entanto, a conversão global é determinada não só pela atividade dos catalisadores para promover essas

reações, mas também pela disponibilidade dos agentes redutores e oxidantes. Outras reações que podem ocorrer estão representadas pelas equações (7) a (13) (RANGEL; CARVALHO, 2003).

Figura 6 – Representação do funcionamento de um conversor catalítico.



Fonte: INMETRO (2017).





As equações (1) a (13) demonstram a necessidade de se considerar, em laboratório, as reações de oxidação e de redução, ocorrendo simultaneamente, assim como a ocorrência das reações secundárias. Nessa tese, em especial, será estudado o papel de novos materiais catalíticos sintetizados em laboratório na reação de redução de NO pelo CO (4), avaliando-se também a possível formação do gás tóxico N<sub>2</sub>O (11).

### 1.2.2 A reação de redução de NO pelo CO

A redução de NO pelo CO é uma das mais importantes reações que ocorrem nos conversores catalíticos, podendo ser utilizados diferentes metais de transição como catalisadores (XIE *et al.*, 2012). As emissões desses poluentes (NO e CO) são altamente indesejáveis devido à alta toxicidade e outros efeitos nocivos, como a acidificação do meio ambiente com a formação do “smog fotoquímico” prejudicando a saúde humana, conforme comentado anteriormente. Os problemas causados incentivam o desenvolvimento de catalisadores cada vez mais ativos e seletivos para a reação de redução de NO pelo CO, pois esta reação proporciona o abatimento desses gases poluentes originários de processos importantes como o craqueamento catalítico nas refinarias ou a queima de gasolina nos motores veiculares.

O uso de CO como agente redutor é uma vantagem para a aplicação dessa reação nos conversores catalíticos, já que este gás está presente em quantidades significantes nos gases de exaustão. O CO é oxidado a CO<sub>2</sub> e o NO é reduzido a N<sub>2</sub>, levando então ao controle de dois poluentes veiculares importantes. Geralmente, a redução do NO pelo CO é apresentada por uma reação em duas etapas que envolvem a formação do intermediário indesejável N<sub>2</sub>O de acordo com as seguintes equações (GRANGER *et al.*, 2005):



Alguns autores indicam que o mecanismo da reação de redução de NO pelo CO acontece da seguinte forma: o NO é adsorvido, se dissocia em uma vacância de oxigênio e finalmente os átomos de nitrogênio adsorvidos se recombinam e desorvem como N<sub>2</sub>. O CO atua como agente redutor reagindo com o oxigênio retido nas vacâncias, regenerando a superfície ativa do catalisador e sendo eliminado na forma de CO<sub>2</sub> (MIZUNO *et al.*, 1989; PETER *et al.*, 1998; PETER *et al.*, 2004).

Uma revisão da literatura mostra que os principais sistemas catalíticos aplicados na remoção de NO são: zeólitas M-ZSM-5 (M: metal de transição), metais nobres e óxidos mistos. No entanto, o primeiro (ZSM-5) possui baixa estabilidade hidrotérmica enquanto que o segundo (metais nobres) é caro e com tendência à sinterização (ZHU *et al.*, 2009). A sinterização do metal nobre normalmente é caracterizada pela aglomeração dos cristais de metal ativo, formando partículas maiores e reduzindo a superfície de contato com o reagente. O paládio é amplamente estudado devido a seu baixo custo e elevada disponibilidade, em relação à platina e ao ródio. Mas apesar de sua alta capacidade de reduzir os óxidos de nitrogênio e oxidar CO, este elemento na presença de hidrocarbonetos apresenta capacidade de remoção de NO em condições redutoras inferiores à apresentada por sistemas contendo ródio, devido a um envenenamento causado pelos hidrocarbonetos. Esse problema pode ser solucionado através da incorporação de outro metal. O ródio (Rh) é também utilizado devido à sua elevada capacidade de reduzir NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub>, no entanto, pesquisas por metais que substituam o ródio têm sido realizadas devido ao seu alto custo (DÍAZ *et al.*, 2004). Desse modo, sempre houve o interesse pelo uso de outros tipos de catalisadores e metais neste sistema de reação. Os óxidos mistos podem ser vistos como uma alternativa válida, tais como os óxidos mistos derivados de hidrotalcitas que serão comentados nos tópicos posteriores desta revisão bibliográfica. Do ponto de vista da vida útil e do custo de fabricação do catalisador, que são dois critérios importantes para o catalisador industrial, os óxidos mistos podem ser potenciais candidatos para a remoção de NO<sub>x</sub> (ZHU *et al.*, 2009).

### 1.2.3 N<sub>2</sub>O como produto da redução de NO pelo CO

Lipman e Delucchi (2002) verificaram que os veículos novos, com catalisadores de três vias, emitem mais N<sub>2</sub>O do que veículos antigos desprovidos de catalisadores. Nos catalisadores, o NO é reduzido diretamente a N<sub>2</sub> sob altas temperaturas, mas N<sub>2</sub>O é formado sob temperaturas mais baixas (abaixo de 350 °C), por esse motivo os maiores níveis de emissão deste poluente ocorrem no momento da partida e quando o motor ainda não atingiu temperaturas mais elevadas.

Dessa forma, a pesquisa por soluções para reduzir os impactos das emissões de N<sub>2</sub>O, em estudos na área de catálise ambiental, é muito importante. Como falado anteriormente, nos conversores catalíticos, este gás é formado como um intermediário na reação de redução de NO pelo CO.

Li *et al.* (2016) pesquisaram o efeito de espécies de cobre superficiais na reação de redução de NO pelo CO utilizando catalisadores xCuO-Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> (xCuOCZ), sendo x o percentual em massa de cobre (2, 5, 12 e 16), através de estudos de DRIFTS *in situ*. A forte interação entre o cobre e o CZ (cério e zircônio) levaram à formação de espécies Cu<sup>+</sup>. Os resultados indicaram uma correlação positiva entre a formação de N<sub>2</sub>O e a quantidade de Cu<sup>+</sup>. Assim, os autores concluíram que a quimissorção de NO ocorre preferencialmente em espécies Cu<sup>+</sup> que catalisam a redução de NO a N<sub>2</sub>O à baixa temperatura.

O estudo de Yao *et al.* (2013) mostrou que as atividades dos catalisadores CuO-CeO<sub>2</sub>, preparados por diferentes métodos, para a redução de NO pelo CO são consideráveis à baixas temperaturas (< 150 °C), mas não são seletivos a N<sub>2</sub> nessas condições (< 20 %). Isso significa que o NO é principalmente reduzido a N<sub>2</sub>O nessa faixa de temperatura. Foi observado que as atividades aumentaram muito lentamente entre 175 e 300 °C, no entanto, as seletividades melhoraram consideravelmente, indicando que N<sub>2</sub>O é reduzido à N<sub>2</sub> principalmente nessa região. Os autores mencionaram que os gases N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> observados a 150 °C sugerem que a reação entre o NO e o CO ocorre devido ao efeito sinérgico das espécies Cu<sup>+</sup> e das vacâncias superficiais de oxigênio.

No estudo de Zhang *et al.* (2010) para reação de redução de NO pelo CO com uso de catalisadores 4 %Cu/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0, 0,25, 0,50, 0,75, 1) foi observado que a quimissorção de NO ocorre preferencialmente em espécies Cu<sup>+</sup>, entretanto,

estas espécies foram consideradas benéficas para a redução intermediária de NO para N<sub>2</sub>O. Os autores explicam que embora os sítios de Cu<sup>+</sup> sejam importantes para a quimissorção de CO e NO, a remoção de O atômico da rede produzida a partir da decomposição de NO e N<sub>2</sub>O requer um consumo de oxigênio igual ou mais rápido através da oxidação de CO. O CO tem o duplo papel de remover o oxigênio enquanto mantém os sítios de Cu em estado reduzido. A acumulação de intermediários N<sub>2</sub>O verificada pelos autores abaixo de 250 °C sugere o papel limitante da remoção de oxigênio, e a extensão similar das conversões de CO e NO (e a ausência de N<sub>2</sub>O intermediário) para todos os catalisadores acima de 250 °C corroboram para o efeito sinérgico mencionado entre a oxidação de CO e redução de NO.

O trabalho de Boccuzzi *et al.* (1994) que estudou catalisadores de Cu/TiO<sub>2</sub> mostrou que o pré-tratamento com H<sub>2</sub> a 773 K ocasionou uma alta atividade para a reação de NO pelo CO, que se iniciou a temperatura ambiente. Os autores relacionaram esta alta atividade à presença de espécies reduzidas de titânia, no qual o NO é facilmente dissociado, próximo aos sítios Cu<sup>0</sup> e Cu<sup>+</sup> no qual o CO é adsorvido. As reações (14) e (15) mencionadas anteriormente foram termodinamicamente favorecidas a 298 K. A sequência de etapas de reação superficial foi sugerida por Boccuzzi *et al.* (1994) como:



O óxido nítrico foi adsorvido molecularmente em sítios de cobre completamente oxidados, enquanto o monóxido de carbono foi adsorvido principalmente em Cu<sup>0</sup> e Cu<sup>+</sup>, sendo a ligação com íons Cu<sup>2+</sup> muito fraca. Portanto,

nas amostras reduzidas em temperaturas elevadas, as duas moléculas não competem pelos mesmos sítios. A dissociação de NO pode facilmente ocorrer na titânia reduzida, de acordo com a reação (19), e também pode ocorrer em sítios  $\text{Cu}^0$ . A atividade catalítica manteve-se alta mesmo após a repetição com a mistura de NO e CO sem a intervenção de um novo pré-tratamento redutor (BOCCUZZI *et al.*, 1994).

### 1.3 Compostos tipo hidrotalcita

#### 1.3.1 Introdução

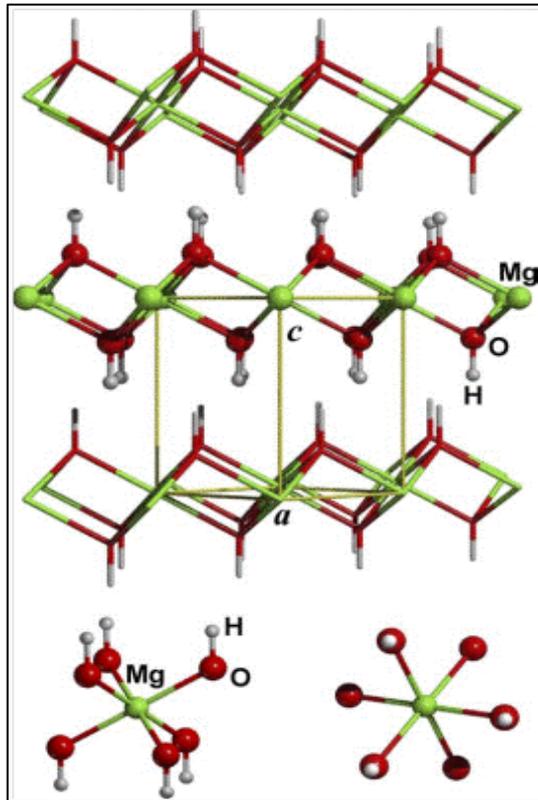
As hidrotalcitas possuem muitas características que as tornam atrativas para várias aplicações, como a facilidade de sua preparação e o baixo custo. Estes compostos possuem versatilidade de síntese, quanto à facilidade de inclusão de ânions, troca de cátions nas camadas e efeito memória. No campo da catálise heterogênea, destacam-se as características quanto à estabilidade térmica, porosidade e área superficial.

O mineral hidrotalcita é um hidróxido duplo com estrutura lamelar e uma argila aniônica de ocorrência natural, com fórmula molecular  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , que possui estrutura semelhante à da brucita,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . A brucita é um sólido lamelar onde os cátions  $\text{Mg}^{2+}$  estão coordenados octaédricamente às hidroxilas e cada octaedro formado está conectado a outro por meio de uma das arestas, conforme observado na Figura 7 (PASCALE *et al.*, 2004).

Os compostos do tipo hidrotalcita, são materiais cristalinos naturais ou sintéticos formados pelo empilhamento de lamelas carregadas positivamente com água e ânions de compensação na região interlamelar. Conforme pode ser visto na Figura 8, estes compostos são formados quando íons de magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) da brucita são substituídos por íons de alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ), tornando a lamela positivamente carregada. Por essa razão, ânions são necessários para manter a neutralidade da carga eletrônica, estes ficam localizados de forma desordenada na região

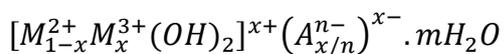
interlamelar, onde também se localizam as moléculas de água que contribuem na estabilização da estrutura (ZHIJAN, 2005).

Figura 7 – Representação da estrutura da brucita



Fonte: Pascale *et al.* (2004).

Os compostos tipo hidrotalcita podem ser representados pela seguinte fórmula geral:

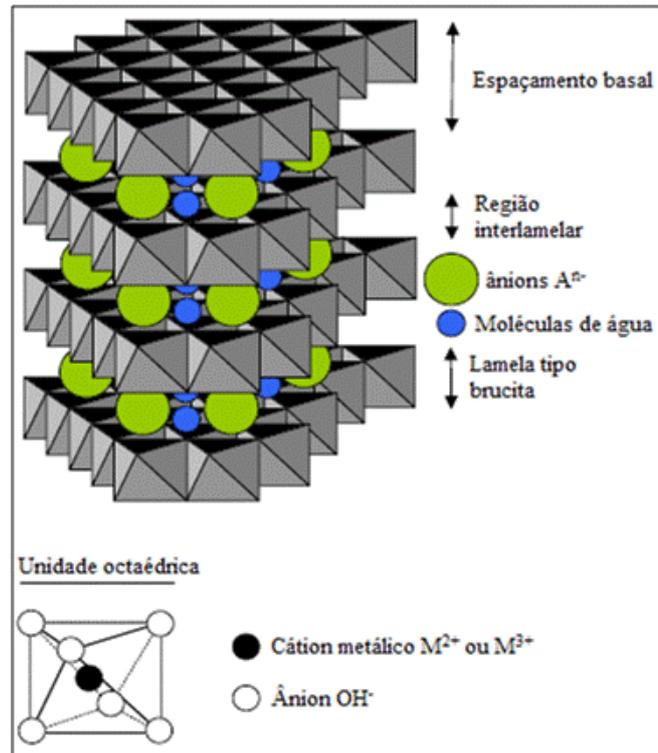


onde  $M^{2+}$  é um cátion bivalente,  $M^{3+}$  é um cátion trivalente e  $A^{n-}$  é o ânion interlamelar com carga  $n$ . O parâmetro  $x$  indica a relação  $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$  e  $m$  é a água de cristalização.

A síntese de materiais tipo hidrotalcita pode ser realizada por diferentes métodos como: hidrólise induzida; reidratação/reconstrução, sol-gel, métodos hidrotérmicos ou método de coprecipitação (JABŁOŃSKA E PALKOVITS, 2016). No entanto, o método de coprecipitação a pH constante é o procedimento de síntese

mais frequentemente aplicado, devido à sua simplicidade e produção associada de compostos tipo hidrotalcita com alto grau de cristalinidade.

Figura 8 – Representação da estrutura da hidrotalcita



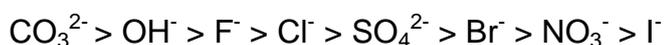
Fonte: adaptado de Goh *et al.* (2008).

Uma das características que torna a hidrotalcita um material atrativo é a versatilidade de síntese, quanto à facilidade de inclusão de ânions orgânicos e inorgânicos, além de poder trocar cátions nas camadas, visando à melhoria das características desejadas (BRAVO-SUÁREZ *et al.*, 2004). Entretanto, apesar de se poder utilizar uma grande variedade de metais, nem todos os elementos químicos da tabela periódica são adequados para a formulação de hidróxidos duplos lamelares (HDLs).

Uma grande quantidade de cátions metálicos já foram testados; os cátions divalentes mais comuns são os de Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca e os trivalentes são os de Al, Cr, Mn, Fe, Co e Ni (CONCEIÇÃO E PERGHER, 2007). Alguns aspectos para prever se um dado par de cátions pode formar um hidróxido duplo lamelar devem ser destacados como: (1) diferença entre os raios iônicos dos cátions; (2) número de coordenação; (3) tamanho da esfera de coordenação; (4) energia do retículo. Os raios iônicos não devem ser muito diferentes, caso contrário

formarão hidróxidos simples e não formarão um hidróxido duplo. A maioria dos HDLs conhecidos possuem cátions com raio iônico entre 0,5 e 0,74 Å. Para cátions com maior raio iônico, o arranjo octaédrico torna-se instável, causando uma distorção para o interior do domínio interlamelar, com o cátion deslocado em relação ao plano central da camada. O número de coordenação deve ser o mesmo e o tamanho da esfera de coordenação, que é função do raio iônico, carga e orbitais disponíveis do cátion, deve ser similar. Ainda, as energias reticulares dos dois cátions devem ser próximas e as possíveis reações entre os cátions devem ser consideradas, já que existe a possibilidade de oxirredução, tanto em meio ácido (na solução de cátions) quanto em meio básico (após a mistura dos dois cátions com a base). Estas reações ainda podem ocorrer em outras etapas da síntese, como no tratamento hidrotérmico realizado para formar HDLs de melhor qualidade (CREPALDI *et al.* 1998).

Outro fator limitante na síntese das hidrotalcitas é em relação à natureza dos ânions. Existem inúmeras espécies aniônicas, dentre as quais podem ser mencionadas: haletos ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ); oxo-ânions ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ...); ânions complexos ( $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[NiCl_4]^{2-}$ ...); polioxo-metalatos ( $V_{10}O_{28}^{6-}$ ,  $Mo_7O_{24}^{6-}$ ...) e ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas...). A labilidade do ânion para a troca iônica é outro fator importante, que dependerá de uma análise individual para cada caso. Em termos cinéticos, a substituição pode variar com o tamanho, a carga e a geometria, tanto do ânion a ser substituído como daquele a ser intercalado (CREPALDI *et al.* 1998). Quanto maior a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial, mais facilmente o HDL se formará. Crepaldi e Valim (1998) relataram a seguinte ordem de capacidade de estabilização da estrutura lamelar:



A hidrotalcita (sistema  $[Mg-Al-CO_3]$ ) e seus similares sintéticos são os HDLs (hidróxidos duplos lamelares) mais estudados quanto à sua estabilidade térmica. A estabilidade térmica é uma propriedade avaliada principalmente através de análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD). As faixas de temperatura onde certas espécies são decompostas podem variar tanto para o mineral natural quanto para materiais sintéticos. Segundo Cavani *et al.* (1991), o comportamento térmico das hidrotalcitas é geralmente dividido em duas etapas:

- A primeira etapa endotérmica, que ocorre a baixa temperatura corresponde à perda de água interlamelar com colapso na estrutura, esta etapa é reversível. Normalmente, esta primeira etapa pode se dividir em duas: da temperatura ambiente até aproximadamente 100 °C com perda da água adsorvida na superfície dos cristalitos e, geralmente, de 100 °C a 200 °C, com perda de moléculas de água localizadas no domínio interlamelar (hidratando os ânions intercalados).

- A segunda etapa endotérmica que ocorre a alta temperatura é devido à perda de massa de grupos hidroxilas das lamelas da brucita, bem como dos ânions. Nesta segunda etapa, normalmente entre 200 °C e 500 °C, observa-se a decomposição da maior parte dos grupos hidroxilas (desidroxilação) com formação de água e, entre 500 °C e 700 °C, são decompostos os grupos hidroxilas residuais colapsando a estrutura lamelar do HDL, geralmente com a formação de óxido ou oxihidróxido.

A decomposição de ânions intercalados depende geralmente da natureza do composto e deve ser analisada para cada caso. Em HDL de MgAl-CO<sub>3</sub>, a decomposição dos ânions carbonatos ocorre na faixa de 300 °C a 500 °C (CREPALDI *et al.* 2009).

Estas transições dependem quantitativamente e qualitativamente de muitos fatores, tais como: razão entre M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>, tipos de ânions, temperatura de secagem ou de hidratação, possível oxidação dos metais etc (CAVANI *et al.*,1991). Ânions orgânicos intercalados podem se tornar mais estáveis do que os mesmos na forma livre, pois as lamelas do HDL funcionam como uma “proteção” a estes ânions, permitindo suas aplicações em temperaturas mais elevadas. Em geral, um aumento na cristalinidade do material e uma redução da razão M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> aumenta a estabilidade térmica do material como um todo (REIS, 2009).

Muñoz *et al.* (2015) estudaram a decomposição térmica da hidrotalcita Cu-Al-CO<sub>3</sub> preparada pelo método de coprecipitação. Foram verificadas as seguintes variações nas propriedades do material com aquecimento: (I) remoção da água fisissorvida e interlamelar em 135 °C e 149 °C; (II) desidroxilação da camada tipo brucita e a decomposição térmica dos ânions carbonato situados no espaço interlamelar na faixa de 150 – 400 °C e (III) decomposição de espécies carbonato que ficaram retidas na estrutura entre 550-600°C, fase esta característica em materiais tipo hidrotalcita contendo cobre.

Com relação às propriedades texturais como tamanho de poros e área superficial dos HDLs, estas são de grande importância, pois estão intimamente ligadas com a sua aplicabilidade como adsorventes e catalisadores. O tamanho dos poros desses materiais varia entre 75 e 300 Å para HDL do sistema MgAl-CO<sub>3</sub>, ou seja, o material geralmente se caracteriza como mesoporoso (REIS, 2009). Géraud *et al.* (2006) demonstraram através de uma nova técnica utilizando uma combinação entre HDL de MgAl-CO<sub>3</sub> e partículas coloidais de poliestireno, com arranjo tridimensional, a possibilidade da síntese de materiais macroporosos. A área superficial normalmente varia entre 0 e 100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Valores mais altos podem ser alcançados quando estes materiais são submetidos a tratamentos térmicos. Entretanto, em temperaturas acima de 200 °C a estrutura lamelar do material começa a se decompor.

### 1.3.2 Compostos tipo hidrotalcita de Cu e Al

A forma de preparo dos catalisadores mássicos tem grande impacto no desempenho catalítico e diversas metodologias podem ser utilizadas como a coprecipitação, a reação em estado sólido e a rota que utiliza precursores tipo hidrotalcita. Esta última apresenta vantagens como proporcionar uma mistura íntima em escala atômica dos constituintes em teores elevados.

Os compostos tipo hidrotalcita de Cu e Al possuem grande potencial para diversas aplicações, principalmente na área de catálise ambiental. Existem poucos estudos na literatura com a síntese de hidrotalcitas de Cu e Al. A maioria das publicações que realizaram a síntese de compostos tipo hidrotalcita com cobre, utilizaram a sua forma trimetálica, tais como Zn-Cu-Al, Mg-Cu-Al, etc. Isto ocorre porque a obtenção da fase pura de hidrotalcita Cu-Al é muito difícil, uma vez que durante a coprecipitação há a formação de fases segregadas.

Estes compostos são conhecidos por geralmente apresentarem uma mistura da fase hidrotalcita com a fase malaquita [Cu(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]. Embora o íon Cu<sup>2+</sup> possua um raio iônico adequado (0,69 Å), ele precipita preferencialmente na fase malaquita por conta do efeito Jahn-Teller, onde os elétrons no orbital d<sup>9</sup> favorecem a formação distorcida de estruturas octaédricas (MUÑOZ *et al.* 2015). Alguns estudos têm sido

realizados sobre a cristalização deste tipo de hidrotalcita, ainda sem incluir um segundo cátion bivalente na estrutura.

LWIN *et al.* (2001) estudaram a formação de hidrotalcitas Cu-Al-CO<sub>3</sub> pelo método de coprecipitação com uma relação Cu/Al entre 0,5 - 4,0. Através da análise de DRX, observa-se a existência de uma mistura das fases hidrotalcita e malaquita em todas as amostras, esta última em maior proporção nos materiais com alta relação Cu/Al e a existência de espécies amorfas de Al nas amostras de baixa relação. Isto é evidenciado mediante a análise térmica, que apresenta perdas de massa exclusivamente da fase malaquita na região próxima a 300°C.

Velu *et al.* (1996) realizaram um estudo sobre os óxidos mistos provenientes de materiais derivados de hidrotalcita Cu-Al-CO<sub>3</sub> na reação de alquilação de fenol com metanol. Foi analisado principalmente o efeito do envelhecimento da suspensão na cristalização do material com uma relação Cu/Al = 3 sintetizada com excesso de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Os autores obtiveram a fase hidrotalcita pura e com uma cristalinidade aceitável sem envelhecer a suspensão. Com o envelhecimento, são obtidas misturas de fases de hidrotalcita, malaquita e outras não determinadas. Porém, nos estudos catalíticos o material contendo a mistura de fases apresenta-se mais ativo na conversão de fenol e mais seletivo na formação de o-cresol.

Alejandre *et al.* (1999) estudaram a cristalização deste tipo de hidrotalcita com uma relação Cu/Al entre 0,5-3, usando trietilamina como agente precipitante. Foram testados os óxidos provenientes destes preparos na oxidação de fenol. Através da técnica de DRX, foi identificada a presença de picos correspondentes à fase hidrotalcita em todas as amostras, no entanto, coexistem outras fases como a malaquita (Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)), a gibsita (Al(OH)<sub>3</sub>) e a gerardita (Cu<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>). Mediante o método de Rietveld foi calculada a quantidade de fase hidrotalcita, sendo o máximo encontrado de 85%, na amostra com a maior razão Cu/Al. Os autores observaram que a formação desta hidrotalcita torna-se mais fácil quando a amostra tem maior conteúdo de cobre.

Yamaoka *et al.* (1989) pesquisaram a síntese da hidrotalcita Cu-Al-CO<sub>3</sub> e suas propriedades de troca iônica num intervalo de Cu/(Cu+Al) de 0,23-0,87. Mediante a técnica de DRX observou-se que foi possível obter a hidrotalcita com uma cristalinidade aceitável quando se trabalhou com uma relação Cu/(Cu+Al) de 0,5 e um tempo de envelhecimento de 2 horas. As demais amostras preparadas apresentaram contaminação com outras fases como a malaquita e compostos

precipitados de sódio e cobre. Para que a formação da hidrotalcita prevaleça, um menor tempo de envelhecimento e altas relações  $\text{CO}_3/\text{Cu}$  podem diminuir a formação da malaquita.

Mediante a dificuldade de se obter um material derivado de hidrotalcita de Cu e Al livre de impurezas, a pesquisa de diversos parâmetros de síntese é algo importante. Assim, em estudos anteriores no grupo, Muñoz *et al.* (2015) e Corrêa *et al.* (2017) avaliaram diversos parâmetros de síntese visando a obtenção da hidrotalcita Cu-Al- $\text{CO}_3$  com elevada pureza. Muñoz *et al.* (2015), sintetizaram precursores tipo hidrotalcita de Cu e Al com razão entre os metais ( $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Cu})$ ) igual a 0,17. A fase hidrotalcita Cu-Al- $\text{CO}_3$  livre de impurezas foi obtida pelo método de coprecipitação e mostrou-se favorecida pelas seguintes condições: baixa razão de Cu/Al, maior grau de diluição da solução ( $\text{H}_2\text{O}/(\text{Al}+\text{Cu}) = 4344$ ), baixo tempo de envelhecimento e baixa temperatura de síntese (25 °C). Por outro lado, foram utilizados diferentes valores de x ( $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Cu}) = 0,17; 0,5$  e  $0,8$ ) na síntese de hidrotalcitas de Cu e Al com objetivo de comparar a sua composição quando aplicados como catalisadores na reação de redução de NO pelo CO. O precursor de maior pureza foi o que apresentou o menor teor de alumínio ( $x = 0,17$ ). Os resultados de DRX mostraram que quando o valor de x aumenta nos precursores, mais fases amorfas estão presentes. Nas amostras com maiores valores de x, espécies de alumínio extra apresentaram tendência à segregação na forma de hidróxido.

## **1.4 Redução de NO utilizando catalisadores contendo cobre**

### **1.4.1 Introdução**

Os óxidos metálicos apresentam várias propriedades que podem torná-los atrativos para uso industrial. Em primeiro lugar, os óxidos metálicos podem ser termicamente estáveis, que é importante porque um catalisador automotivo experimenta altas temperaturas durante certas etapas de seu funcionamento. Em segundo lugar, a composição de óxidos metálicos pode ser variada em uma larga

extensão, proporcionando assim mais flexibilidade para otimização (BETHKE *et al.*, 1995).

O cobre é um potencial metal para a eliminação de  $\text{NO}_x$  e sua utilização frequente se deve ao seu baixo custo e à sua atividade relativamente alta. Na literatura, óxidos de cobre suportados, por exemplo, em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , tem sido testados na reação de redução de NO pelo CO (LI *et al.*, 2016). Catalisadores de cobre suportados em alumina têm sido destaques como catalisadores de oxidação, promotores redox (FRIEDMAN, 1978), além de mostrarem alta atividade na conversão de óxidos de nitrogênio em  $\text{N}_2$  (CENTI *et al.*, 1995). Estudos de Strohmeier *et al.* (1985) mostraram que, em catalisadores  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  com teores de Cu de até 10%, o cobre entra nos defeitos estruturais da alumina de forma a produzir uma fase bem dispersa, não detectada por difração de raios X. Alguns parâmetros importantes, como o método de preparo, ativação durante o ciclo reacional e as condições de pré-tratamento podem influenciar na atividade catalítica de catalisadores contendo cobre.

#### 1.4.2 Influência do método de preparo e dos pré-tratamentos na redução de NO

A forma de preparo dos catalisadores mássicos tem grande impacto no desempenho catalítico e diversas metodologias podem ser utilizadas como a coprecipitação, a reação em estado sólido e a rota que utiliza precursores tipo hidrotalcita. Esta última apresenta vantagens como proporcionar uma mistura íntima em escala atômica dos constituintes em teores elevados. Catalisadores impregnados ou misturados mecanicamente podem formar óxidos mistos superficiais, como foi relatado em óxidos mistos de Ni e Al (SCHÜTH E UNGER, 1999). Durante a redução, esses óxidos se segregam novamente o que leva à formação dos óxidos individuais ( $\text{NiO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). No caso do catalisador mássico há a formação de óxidos mistos de alta área com composições variadas entre  $\text{NiO}$  e  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , definida pela composição do precursor (SCHÜTH E UNGER, 1999).

A influência do método de preparo de catalisadores  $\text{CuO-CeO}_2$ , com  $\text{CuO}/(\text{CuO} + \text{CeO}_2)$  igual a 5 % em massa, foi ressaltada por YAO *et al.* (2013), por afetar diretamente a atividade catalítica quando avaliados na reação de redução de

NO pelo CO. Os métodos de preparo foram: mistura mecânica, impregnação, moagem, tratamento hidrotérmico e coprecipitação. No método chamado de mistura mecânica, os autores afirmam que a interação entre as espécies de cobre e a céria é muito fraca. Este foi o único método que detectou CuO na difração de raios X, indicando que as espécies de CuO não estão completamente dispersas na superfície da céria. A incorporação do cobre levou à formação de mais vacâncias de oxigênio superficiais na céria, sendo o método de mistura mecânica o que obteve menor quantidade de vacâncias de oxigênio superficiais. Para todos os métodos, os resultados dos testes catalíticos mostraram que a conversão de NO é significativamente maior do que a do CeO<sub>2</sub> puro. A atividade do CeO<sub>2</sub> é insignificante antes de 225° e aumenta consideravelmente acima desta temperatura, fato que foi atribuído a uma possível redução da céria pelo CO no meio reacional formando mais vacâncias de oxigênio com o aumento da temperatura. Em temperaturas elevadas, pode haver energia suficiente para que o NO se dissocie nas vacâncias de oxigênio superficiais de CeO<sub>2</sub>. Além disso, os autores relatam, com base na literatura, que espécies Cu<sup>+</sup> podem adsorver moléculas de CO de forma eficiente, o que é benéfico para o avanço da reação envolvendo CO.

#### 1.4.2.1 Óxidos mistos obtidos a partir do método do precursor tipo hidrotalcita para a redução de NO

Os compostos derivados de hidrotalcita calcinados são amplamente utilizados como catalisadores e normalmente denominados “óxidos mistos derivados de hidrotalcita”. Existe um grande interesse na aplicação dos óxidos mistos derivados de hidrotalcitas como catalisadores ou como suportes catalíticos em reações redox na catálise ambiental. Quando metais de transição são incorporados na estrutura da hidrotalcita, os compostos obtidos podem ser utilizados, na oxidação seletiva de hidrocarbonetos e em reações de oxidação de compostos orgânicos voláteis (PÉREZ *et al.* 2014). Por exemplo, os materiais resultantes da calcinação de hidrotalcitas baseados em cobalto são muito ativos e seletivos nas reações de oxidação preferencial do CO (*PROX*), na decomposição de óxidos de nitrogênio assim como na decomposição de óxidos de enxofre. Os óxidos de hidrotalcitas

contendo Cu, Co ou Ni têm sido ativos e seletivos para as reações de eliminação de  $\text{NO}_x$  com amônia, decomposição catalítica de NO e  $\text{N}_2\text{O}$ , assim como na reforma a vapor do metanol. Além disso, os óxidos mistos tipo hidrotalcitas com metais nobres ou metais de transição também têm se destacado pela excelente atividade como catalisadores de armazenamento e redução de  $\text{NO}_x$ . A ampla utilização do preparo de óxidos mistos de hidrotalcitas é devido à sua grande versatilidade, com propriedades facilmente adaptadas e baixo custo, o que torna possível a produção de materiais destinados a satisfazer necessidades específicas (WANG *et al.*, 2012).

No estudo de Muñoz *et al.* (2015), já mencionado na tópico anterior, os catalisadores derivados de hidrotalcita de Cu e Al foram obtidos após calcinação a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  e os desempenhos catalíticos foram avaliados na redução de NO pelo CO. Outro precursor contendo as fases hidrotalcita e malaquita foi usado para comparar as propriedades e o desempenho dos catalisadores. Os resultados obtidos sugeriram que os catalisadores à base de hidrotalcita Cu-Al são promissores para a redução de NO, utilizando CO como agente redutor, particularmente aqueles obtidos a partir do precursor puro. O precursor com a mistura de fases hidrotalcita e malaquita não se mostrou uma alternativa interessante para esta reação, uma vez que produziu maior formação de  $\text{N}_2\text{O}$  a baixas temperaturas, que pode ter sido devido à coexistência de espécies  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .

Em outro trabalho do grupo sobre catalisadores derivados de hidrotalcita de Cu e Al foi observado para o catalisador obtido a partir de um precursor com fase hidrotalcita livre de impurezas, usando  $x$  igual a 0,17 ( $x = \text{Al}/(\text{Cu}+\text{Al})$ ), a menor temperatura de *lightoff* para a redução de NO pelo CO (temperatura em que 50 % da conversão é atingida) comparada aos outros catalisadores com outras razões molares ( $x = 0,5$  e  $0,8$ ) (CORRÊA *et al.*, 2017). Este mesmo catalisador foi comparado com a atividade do catalisador mássico CuO e do catalisador preparado pela mistura de CuO e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mostrando ser significativamente superior para a atividade de redução de NO. O catalisador com  $x$  igual a 0,5 apresentou a menor redutibilidade conforme os resultados de TPR e foi o que obteve a maior temperatura de *lightoff* na redução de NO pelo CO, entretanto, alcançou 100 % de conversão a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  com baixa seletividade para  $\text{N}_2\text{O}$ . O tratamento térmico deste mesmo catalisador a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h ocasionou um aumento da cristalinidade do material, mostrando fases de CuO e  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . Quando testado para a reação catalítica, mostrou menor temperatura de *lightoff* em relação ao mesmo catalisador

calcinado a 600 °C. Um pré-tratamento redutor com H<sub>2</sub> aumentou significativamente a sua atividade catalítica, deslocando também o rendimento de N<sub>2</sub>O para menores temperaturas.

#### 1.4.2.2 Influência da ativação de catalisadores em diferentes atmosferas

Márquez *et al.* (2001) destacaram a influência dos diferentes íons de cobre formados em atmosferas inertes e redutoras para a remoção de NO<sub>x</sub>. Os autores investigaram a presença de espécies ativas de cobre, por XPS/XAES (*X-Ray excited Auger Electron Spectroscopy*), em óxidos mistos derivados de hidrotalcita Cu/Mg/Al (razão molar: 67,7/21,5/10,8 ) com e sem ativação com N<sub>2</sub> e com H<sub>2</sub>, ambos a 550 °C por 30 min. Sem ativação, as espécies de cobre foram identificadas como Cu<sup>2+</sup> e o catalisador não mostrou atividade para a remoção de NO, indicando claramente que as espécies Cu<sup>2+</sup> não são sítios ativos para esta reação. Sob tratamento térmico em nitrogênio a 550 °C, o catalisador demonstrou transições típicas de Cu<sup>2+</sup> para Cu<sup>+</sup>. Esta observação foi suportada pelo desaparecimento dos satélites associados à transição fotoeletrônica principal, indicando redução quase total de Cu<sup>2+</sup> para Cu<sup>+</sup>. Estes resultados foram associados à presença de grandes partículas de cobre reduzida na superfície. Além da redução parcial do cobre, o tratamento térmico em N<sub>2</sub> foi acompanhado por uma pequena diminuição da relação Cu/Mg, atribuída à migração de íons de cobre para a matriz do catalisador. Já a ativação com H<sub>2</sub> mostrou que os íons de cobre são reduzidos a cobre metálico, observando-se também uma diminuição nas relações Cu/Al ou Cu/Mg na superfície externa, indicando a agregação para formar grandes partículas de espécies de cobre metálico. Os sítios ativos foram Cu<sup>0</sup> para a decomposição de NO e Cu<sup>0</sup> e/ou Cu<sup>+</sup> para a redução utilizando um hidrocarboneto. Os autores destacaram que óxidos mistos derivados de hidrotalcita possuem a capacidade de redispersão dos sítios ativos de cobre sem destruir a estrutura do material, o que os tornam diferentes de outros catalisadores, por exemplo, as zeólitas. Esta característica é essencial para o bom desempenho catalítico a altas temperaturas.

A influência do pré-tratamento foi destacada por Xiaoyuan *et al.* (2005), verificando que a atividade catalítica de óxidos mistos CuO/TiO<sub>2</sub> pode ser

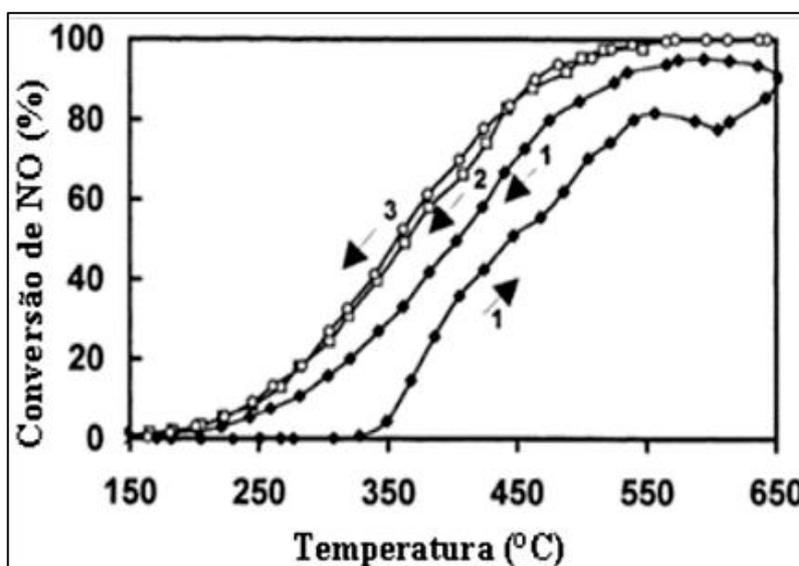
significativamente afetada, resultando na seguinte ordem de atividade: pré-tratamento em atmosfera de  $H_2$  > pré-tratamento de redução-reoxidação > pré-tratamento redutor com CO > pré-tratamento com os gases de reação (amostra fresca). Quanto menor a valência de cobre, menor a temperatura de reação necessária para a decomposição de NO. A maior parte da literatura relata que  $Cu^+$  tem habilidade para a adsorção de NO e CO (GE *et al.*, 2013; MÁRQUEZ *et al.*, 2001; PADAMA *et al.*, 2012; XIONG *et al.*, 2014). Entretanto, os autores afirmam que, por isto, a adsorção de NO pode ser também dificultada (devido à adsorção competitiva). A atividade para a decomposição de NO foi:  $Cu^0 > Cu^+ > Cu^{2+}$ . Após pré-tratamento em  $H_2$  e o processo redox, vacâncias de oxigênio foram formadas na superfície do catalisador, o que contribuiu para aumentar a atividade.

A redução de NO pelo CO também foi estudada por Boccuzzi *et al.* (1994) em catalisadores  $Cu/TiO_2$  (10 %  $Cu/(Cu + TiO_2)$ ). Os autores analisaram, por espectroscopia de infravermelho *in situ* (IV *in situ*), as diferenças no comportamento das amostras pré-tratadas com  $H_2$  a 573, 673 e 773 K. Por análise de IV *in situ*, as diferenças no comportamento das amostras pré-tratadas com  $H_2$  a 300, 400 e 500 °C mostraram que a etapa determinante na reação de redução de NO pelo CO no catalisador é a dissociação de NO, enquanto que a ativação de CO é a etapa secundária. A amostra reduzida a menor temperatura foi a menos ativa, mostrando uma banda forte de CO adsorvida em sítios de cobre, mas não dissocia NO. Já as amostras reduzidas de forma mais drástica mostraram inicialmente uma banda de absorção de CO muito fraca, mas uma atividade alta na dissociação do NO. A baixa intensidade da banda de absorção de CO na amostra reduzida a 500°C e sua mudança para altas frequências foi interpretada como uma indicação de que, nessas amostras, os sítios de cobre estão quase isolados. Após a interação com NO, os aumentos de diferentes intensidades nas bandas dos sítios de cobre (a de alta frequência aumentou mais do que a outra) foram uma evidência clara de que, em condições de reação, a superfície se torna mais rica em Cu e, portanto, os sítios de cobre se tornam menos isolados.

No estudo de Peter *et al.* (1998), foi destacado a ativação do catalisador após sucessivos ciclos reacionais. A reação de redução de NO pelo CO foi realizada sob uma rampa de temperatura de 150 a 650 °C utilizando o catalisador tipo perovskita  $La_2CuO_4$ . Em seguida, fizeram o retorno, partindo de 650 até 150 °C, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 2 °C  $min^{-1}$ . Outros ciclos sucessivos de aumento e

diminuição da temperatura foram realizados até a estabilização da atividade catalítica. Foi observado que, durante os primeiros ciclos, para uma dada temperatura, a conversão de CO e a formação paralela de CO<sub>2</sub> ocorreram com uma percentagem mais elevada do que a conversão de NO. Para maior clareza, a curva de conversão de NO para o catalisador La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> do trabalho de Peter *et al.* (1998) em função da temperatura é apresentada na Figura 9.

Figura 9 – Conversão de NO em função da temperatura na reação para o catalisador La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (mistura reacional: 2000 ppm de CO + 2000 ppm de NO). (1) primeiro ciclo, aquecimento e resfriamento; (2) segundo ciclo, resfriamento; (3) terceiro ciclo, resfriamento



Fonte: Peter *et al.* (1998).

É importante notar que ocorre uma histerese positiva no primeiro e segundo ciclos, ou seja, o catalisador foi ativado na presença dos reagentes. A temperatura de *lightoff* diminuiu de 430 para 400 °C após o primeiro ciclo e ao final do segundo ciclo diminuiu para 340 °C. Após o terceiro ciclo a histerese não é mais observada, o que indica a estabilização da atividade. Depois da estabilização, o início da conversão do NO ocorre entre 150 e 200 °C, que são temperaturas ainda mais baixas. Segundo os autores, uma provável explicação é o fato da fase mais ativa para essa reação parecer ser a de cobre metálico. Como não é feito um tratamento redutor antes da reação, é provável que a formação dessas espécies ocorra através

da redução das partículas de cobre pelo CO, sendo alcançadas com as várias idas e vindas no meio reacional.

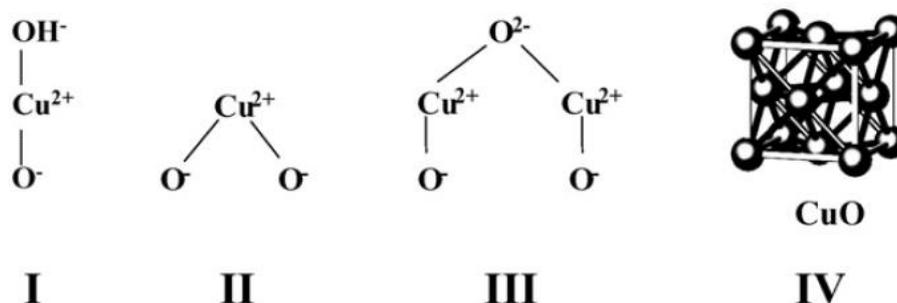
#### 1.4.3 Mecanismos de redução de NO

Os mecanismos de conversão de NO e os sítios necessários para esta reação estão bem discutidos para catalisadores de metais nobres. Muitos estudos sobre as estruturas ativas e os mecanismos também têm sido conduzidos em catalisadores contendo cobre (COSTA *et al.*, 2002; JANG *et al.* 1996; SÁRKÁNY *et al.*, 1992). O papel catalítico de vários cátions de Cu e os detalhes da formação de ligações de N-N e O-O durante a redução de NO, no entanto, permanecem sujeitos a discussões.

Costa *et al.* (2002) explicam que a troca de íons de Cu em ZSM-5 utilizando sais aquosos de Cu leva às espécies  $\text{Cu}^{2+}$ , e algumas destas espécies podem se autoreduzir em  $\text{Cu}^+$  durante o pré-tratamento térmico em He com a dessorção simultânea de átomos de oxigênio. As espécies  $\text{Cu}^+$  são consideradas ativas para a decomposição de NO. A formação N-N tem sido proposta ocorrer via adsorção de duas moléculas de NO em um único sítio  $\text{Cu}^+$  para formar complexos  $\{\text{Cu}^+(\text{NO})_2\}$ , que se decompõem em  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{Cu}^{2+}\text{O}^-$ . O balanço de carga inadequado associado às espécies  $\text{Cu}^{2+}\text{O}^-$  pode ser evitado quando cada uma das duas moléculas de NO são colocadas nos dois cátions  $\text{Cu}^+$  vizinhos dentro de um par  $\{\text{Cu}^+ - \text{Vo} - \text{Cu}^+\}$  (Vo; vacância de oxigênio), que então formaria  $\text{N}_2\text{O}$  e um dímero de cobre ligado ao oxigênio  $\{\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Cu}^{2+}\}^{2+}$ . Com esta etapa resolve-se o balanço de cargas, sendo consistente com o aumento observado nas taxas de decomposição de NO à medida que a relação Cu/Al aumenta e os dímeros com oxigênio se tornam mais prevalentes (COSTA *et al.*, 2002). A coexistência de dímeros de Cu oxidados  $\{\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Cu}^{2+}\}^{2+}$  e sua forma reduzida  $\{\text{Cu}^+ - \text{Vo} - \text{Cu}^+\}^{2+}$  foram verificados em Cu-ZSM-5 por Costa *et al.* (2002) durante a redução à temperatura programada com  $\text{H}_2$  e CO. Durante a síntese de zeólitas via troca iônica, os autores relatam que espécies  $\text{Cu}^{2+}$  podem formar íons  $\{\text{Cu}^{2+} - (\text{OH})\}^+$ , que podem então reagir com grupos hidroxilas ou com outro  $\{\text{Cu}^{2+} - (\text{OH})\}^+$  durante o tratamento térmico para formar monômeros  $\text{Cu}^{2+}$  ou dímeros  $\{\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Cu}^{2+}\}^{2+}$ , respectivamente. Íons

$\text{Cu}^+$  não são comumente estáveis e cristalitos  $\text{Cu}_2\text{O}$  dificilmente são formados durante a síntese ou durante o subsequente tratamento térmico em atmosfera oxidante, exceto quando é formado pela autoredução a alta temperatura. Assim, vários tipos de espécies de Cu podem coexistir após a síntese e tratamento térmico em ar, como mostra a Figura 10.

Figura 10 – Espécies de Cu divalente: (I e II) espécies de cobre isoladas, (III) espécies de dímeros de cobre, (IV) óxido de cobre mássico



Fonte: Costa *et al.* (2002)

Zhang *et al.* (2010) estudaram a reação de redução de NO pelo CO utilizando catalisadores  $\text{Cu}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ . Um aumento na conversão de NO foi observado sobre  $\text{CeO}_2$  com a adição de 4 % de Cu, iniciando a 200 °C e atingindo o valor de 96 % a 400 °C. A adsorção inicial de NO e a decomposição sobre o cobre altamente disperso foram consideradas como um passo importante para a reação de redução de NO pelo CO. Comparado com  $\text{Cu}/\text{CeO}_2$ , a melhoria na conversão de NO é ainda mais evidente com a adição também de Zr, que apresentou as seguintes vantagens: fortes interações de Cu e Zr levando a uma relação  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  mais alta, pois a quimissorção de NO ocorre preferencialmente em  $\text{Cu}^+$  e com a maior mobilidade de oxigênio da superfície.

Ge *et al.* (2013) explicam que a quimissorção de NO ocorre devido à presença de orbitais antiligantes ( $\pi^*$ ). Estes orbitais vazios de energias suficientemente baixas são capazes de se sobreporem de forma muito eficiente com orbitais “d” do metal (rico em elétrons). Esta sobreposição permite ao metal compartilhar seus elétrons, enviando-os para o ligante, conhecida como ligação reversa (retrodoação, “*back-bonding*”). Este processo de doação pode determinar o

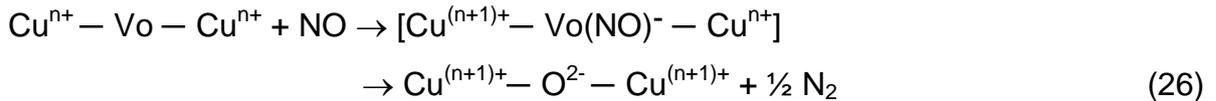
enfraquecimento e a ruptura da ligação N-O, que ocorre mais facilmente em uma superfície reduzida, especialmente  $\text{Cu}^+$ , do que em uma superfície oxidada, já que a transferência de elétrons líquida é mais fácil em sítios reduzidos. Além disso, ao contrário do  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^+$  possui afinidades aproximadamente iguais para a ligação com NO e CO, indicando que as espécies  $\text{Cu}^+$  podem ativar NO e CO simultaneamente (GE *et al.*, 2013; SCHNEIDER *et al.*, 1996; XIAOYUAN *et al.*, 2005). A clivagem promocional da ligação N-O também é indiretamente suportada pela diminuição da energia de ativação aparente após o pré-tratamento redutor (GE *et al.*, 2013). Este decréscimo da energia de ativação ocorre provavelmente devido à sinergia entre espécies reduzidas que pode acelerar a taxa de dissociação e redução de NO adsorvido.

É fato que as vacâncias de oxigênio e a menor valência de cobre podem desempenhar papéis importantes. Wu *et al.* (2000) estudaram o comportamento catalítico de sistemas de óxidos mistos  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4\pm\lambda}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) e  $\text{La}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4\pm\lambda}$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em reações de decomposição direta de NO e sua redução pelo CO. Os resultados demonstraram que os catalisadores são ativos para a reação de redução de NO pelo CO. Foi mostrado que a atividade para a decomposição de NO está relacionada com as vacâncias de oxigênio. O paralelismo entre a concentração de  $\text{Cu}^+$  e a atividade inicial sugeriram que espécies  $\text{Cu}^+$  possuem alta habilidade para a ativação de NO através da seguinte reação:



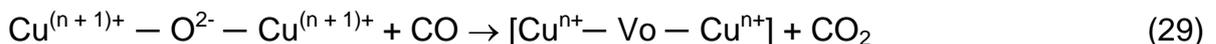
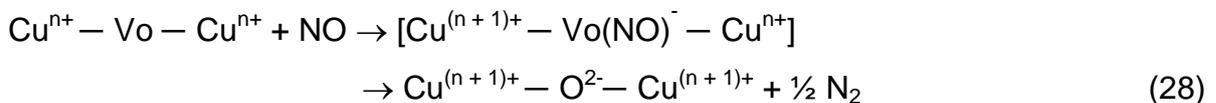
Isto é porque a ordem de ligação N-O do  $\text{NO}^-$  (2,0) é menor do que do NO (2,5) e  $\text{NO}^+$  (3,0), assim, a ligação N=O para  $\text{NO}^-$  é mais fácil de ser quebrada. As espécies de cobre na superfície ou próximas podem ser facilmente oxidadas pelo O da molécula de NO, resultando na rápida desativação.

A presença de vacâncias de oxigênio é muito importante não só para a adsorção e ativação da molécula de NO, mas também por aumentar a mobilidade de oxigênio na rede, o que, por sua vez, é benéfico para a regeneração do sítio ativo para a decomposição de NO. Com base nas mudanças redox entre as espécies de Cu, uma tentativa de mecanismo foi proposta por Wu *et al.* (2000) para a decomposição de NO em óxidos mistos à base de Cu:



onde Vo é vacância de oxigênio.

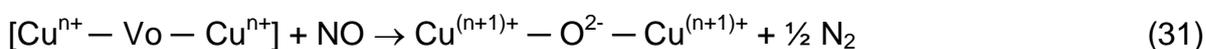
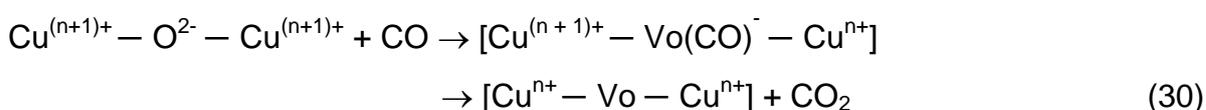
Para a reação de redução de NO pelo CO, Wu *et al.* (2000) observaram que a atividade catalítica estava relacionada com as espécies  $\text{Cu}^+$ . A variação da conversão de NO pôde ser dividida em duas regiões: na faixa de menor temperatura ( $\leq 400$  °C) e na faixa de maior temperatura ( $> 400$  °C). No primeiro intervalo, a atividade catalítica aumenta com o decréscimo da valência média de íons de Cu. De acordo com as características da estrutura molecular de NO e CO, os autores verificaram que quanto menor a valência do íon metálico, mais fácil é a ativação da molécula de NO. Opostamente, o íon metálico de maior valência (ou seja, buracos de elétrons) desempenharia um importante papel na ativação de CO. Embora a molécula de CO tenha uma estrutura semelhante à do NO, ela é facilmente adsorvida sobre os óxidos mistos para forma  $\text{CO}^+$ , ou seja, o elétron é transferido para o íon metálico de maior valência. Portanto, o íon metálico de menor valência foi considerado desfavorável para a adsorção e ativação da molécula de CO. Com base nessas discussões, a ativação de NO por um íon de menor valência, especialmente  $\text{Cu}^+$ , é mais importante do que a ativação de CO na faixa de menor temperatura. O mecanismo de redução de NO pelo CO proposto por Wu *et al.* (2000) para a menor faixa de temperatura foi:



A etapa determinante do mecanismo para a faixa de menor temperatura da reação entre o NO e o CO e para o mecanismo de decomposição de NO foram as mesmas (Eq. 26 e 28), sendo a única diferença entre os dois mecanismos a regeneração do sítio ativo, uma realizada termicamente (Eq. 27) e a outra pelo agente redutor (Eq. 29).

Geralmente, temperaturas mais elevadas são favoráveis para a transferência de oxigênio da rede ( $O^{2-}$ ), isto é, para que o oxigênio possa participar do ciclo de reação catalítica. Mas isto depende da natureza do catalisador, se o oxigênio da rede faz parte do ciclo da reação ou não. Para catalisadores nos quais existe uma grande quantidade de vacâncias de oxigênio, a mobilidade de oxigênio é maior e é mais fácil para o oxigênio da rede participar da reação catalítica (WU *et al.*, 2000).

Para a faixa de maior temperatura, Wu *et al.* (2000) sugeriram o seguinte mecanismo de redução de NO pelo CO:



Do ponto de vista energético, a temperatura mais baixa é favorável para a adsorção da molécula de NO sobre os óxidos mistos, mas desfavorável para a ativação e dissociação da molécula de NO. Assim, a dissociação da molécula de NO é a etapa determinante da velocidade a uma temperatura mais baixa. Evidentemente, a menor valência do íon metálico desempenha papel importante. Por outro lado, a temperatura mais elevada é favorável para a ativação da dissociação da molécula de NO, mas desfavorável para a adsorção da molécula de NO. Conforme discutido acima, a adsorção de NO é muito importante para a reação da decomposição direta do NO e sua redução pelo CO. Então, a adsorção de NO desempenharia um papel determinante a temperatura mais alta. As vacâncias de oxigênio são favoráveis para a adsorção de NO, pois pode fornecer os sítios de adsorção para o NO. Além disso, ainda mais importante é a mobilidade do oxigênio da rede que, por sua vez, é benéfica para a regeneração do sítio ativo.

Entretanto, o estudo de Xiong *et al.* (2014) mencionam que quando o catalisador é exposto à mistura dos gases NO e CO, as moléculas de CO podem ser adsorvidas nos sítios de  $\text{Cu}^+$ . Estas espécies de CO adsorvidas em  $\text{Cu}^+$  podem se combinar com radicais O gerados pela dissociação de NO adsorvido ( $\text{NO}_{\text{ads}}$ ) ou nas vacâncias de oxigênio adjacentes para formar  $\text{CO}_2$ . Os N adsorvidos ( $\text{N}_{\text{ads}}$ ) resultantes se recombinam com  $\text{NO}_{\text{ads}}$  ou CO para produzir  $\text{N}_2\text{O}$  ou se combinam com outros  $\text{N}_{\text{ads}}$  para gerar  $\text{N}_2$ . O subproduto  $\text{N}_2\text{O}$  pode se dissociar ainda mais com

a assistência de uma vacância de oxigênio, evoluindo assim para  $N_2$  e O adsorvido ( $O_{ads}$ ). Em seguida, CO vizinho combina-se com  $O_{ads}$  para formar  $CO_2$  e novos sítios ativos na superfície são regenerados (XIONG *et al.*, 2014).

Portanto, as espécies de cobre com comportamento redox seriam responsáveis pelo ciclo catalítico em óxidos mistos e, embora ocorram divergências na literatura quanto à espécie mais ativas de cobre para a redução de NO, na maioria dos casos, a presença de espécies reduzidas gerando vacâncias de oxigênio tem sido constantemente relatada por proporcionar um melhor desempenho catalítico nas reações de redução de NO pelo CO.

#### 1.4.4 Desativação

Uma série de fatores diferentes pode ocasionar perda da atividade de catalisadores em geral, como fenômenos de envenenamento ou sinterização, entre outros. No caso dos catalisadores automotivos, a desativação química por enxofre era uma das mais prevalentes, mas com a redução significativa do teor de enxofre dos combustíveis, a desativação térmica passou a ser a mais importante e mais intensa após a implementação da tecnologia *closed-couple*, onde o catalisador é disposto bem próximo do motor, aquecendo-se rapidamente, devido à sua exposição aos gases de escape muito quentes. Nessas condições, minimizam-se as emissões a frio (poluentes emitidos a baixas temperaturas), porém submete-se o catalisador a temperaturas muito elevadas, exigindo que os mesmos sejam mais robustos em termos de resistência térmica. Assim, é comum observar a sinterização de cristalitos de metais ativos, com redução significativa de sua área superficial ativa. As mudanças morfológicas também podem resultar em um volume decrescente dos poros, impedindo a transferência de massa dos reagentes e produtos.

Twigg e Spencer (2001) relataram a seguinte ordem crescente de estabilidade térmica dos metais:



Portanto, conclui-se que os catalisadores à base de cobre sejam mais suscetíveis à sinterização do que outros catalisadores metálicos comumente usados, por exemplo, os catalisadores de níquel e ferro usados em plantas de amônia e hidrogênio na reforma a vapor de hidrocarbonetos.

O efeito da sinterização de metais foi tratado por Moulijn *et al.* (2001) através de correlações semi-empíricas como função do ponto de fusão. A temperatura de Hüttig, cujo valor é 30% da temperatura de fusão do metal é onde os átomos superficiais adquirem mobilidade. Já a temperatura de Tamman (50% do valor da temperatura de fusão) é onde os átomos estruturais passam a ter mobilidade. Dessa forma, a sinterização terá início em temperaturas localizadas entre estes dois valores de temperatura.

O cobre apresenta uma baixa temperatura de Hüttig, já que apresenta um ponto de fusão relativamente baixo (1083 °C), em comparação, por exemplo, com o ferro (1535 °C) e o níquel (1455 °C). Assim, os catalisadores à base de cobre devem ser operados em temperaturas relativamente baixas, geralmente não superiores a 300 °C para não se observar sinterização. Entretanto, com a adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a estabilidade térmica pode ser significativamente maior. A sinterização térmica pode ser minimizada em catalisadores bem formulados e sintetizados sob condições controladas. A estabilidade térmica depende fortemente dos métodos de síntese e não apenas da composição (TWIGG; SPENCER, 2001).

No estudo de Márquez *et al.* (2001), os óxidos mistos derivados de hidrotalcita Mg/Al/Cu contendo 5 % de Cu demonstraram ser ativos para a remoção de NO sob altas temperaturas. Os resultados da determinação da área superficial do metal Cu, obtidos no estudo de SUN *et al.* (1999), mostraram claramente que, nas condições de síntese sob CO/H<sub>2</sub>, a perda de atividade foi correlacionada com a perda da área superficial de Cu. A migração de cobre para formar partículas maiores diminuiu o número de átomos de cobre expostos, bem como diminuiu a extensão do contato interfacial entre o cobre e o suporte.

## 1.5 Contextualização do problema

De acordo com os argumentos apresentados nesta revisão, é notório que ainda seja necessária a busca por sistemas cada vez mais eficazes na eliminação dos poluentes atmosféricos, principalmente óxidos de nitrogênio. Apesar da grande disponibilidade de catalisadores encontrados na literatura, ainda existem limitações relacionadas à complexidade das variáveis do sistema, bem como à importante questão relativa às emissões de poluentes não legislados, como é o caso do  $N_2O$ .

Nesta contínua busca de novas opções de catalisadores, mais ativos e mais seletivos, percebe-se um grande interesse no metal cobre, que além de seu baixo custo, segundo os estudos, apresenta-se como um material de elevada atividade catalítica para a redução de  $NO_x$ . Os óxidos mistos derivados de hidrotalcita contendo cobre são de grande interesse para a catálise ambiental, entretanto, o sistema  $Cu-Al-CO_3$  ainda é pouco estudado, devido à dificuldade de se obter um precursor livre de outras fases segregadas. As espécies de cobre reduzidas são geralmente responsáveis por uma melhora na atividade de conversão de  $NO$ , tornando-se muito importante a compreensão dos mecanismos que envolvem a formação dessas espécies, bem como entender como elas agem no meio reacional. Finalmente, a estabilidade térmica e química dos catalisadores deve igualmente nortear os estudos.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo principal desta tese é contribuir para o desenvolvimento de catalisadores à base de cobre, visando à minimização das emissões de gases poluentes, especialmente no tocante à redução de  $\text{NO}_x$ .

Como objetivos específicos, destacam-se:

- Preparar catalisadores à base de cobre e alumínio por diversas rotas de preparo, incluindo um precursor tipo hidrotalcita com elevada pureza, à base de cobre e alumínio;
- Identificar, caracterizar e quantificar as espécies de cobre presentes nos catalisadores mais promissores;
- Investigar a redutibilidade térmica e química;
- Avaliar a influência de pré-tratamentos, a saber, inerte, redutor e oxidante nos catalisadores à base de cobre;
- Avaliar o desempenho catalítico dos óxidos mistos na reação de redução de NO pelo CO;
- Avaliar a influência dos diferentes métodos de preparo sobre as propriedades dos catalisadores, bem como na reação
- Avaliar o impacto do envelhecimento térmico na reação.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Preparo dos catalisadores

O método de preparo utilizado para a síntese do catalisador a partir de precursor tipo hidrotalcita foi escolhido com base em estudos anteriores realizados no nosso grupo de pesquisa (Muñoz *et al.* 2015). O precursor tipo hidrotalcita foi sintetizado usando o método de coprecipitação a pH controlado, conforme mostram as Figuras 11 e 12. Na preparação foram utilizadas duas soluções: uma ácida, contendo as fontes dos metais de Cu e Al na relação  $Al/(Cu+Al) = 0,17$  e uma básica, contendo NaOH e  $Na_2CO_3$  ( $CO_3/(Cu+Al) = OH/(Cu+Al) = 1,3$ ). A relação molar de água foi  $H_2O/(Cu+Al) = 4430$ . O processo de mistura das duas soluções foi conduzido usando duas bombas dosadoras, com adição gota a gota das soluções, mantendo-se agitação vigorosa e o pH da mistura constante ( $9,0 \pm 0,3$ ) durante todo o processo. A formação de sólido foi observada imediatamente após a mistura das soluções. Posteriormente, a suspensão foi removida, filtrada e lavada com água deionizada até se obter um pH igual ao da água de lavagem e o sólido foi seco a 50 °C em estufa durante 30 min. O precursor obtido foi chamado de CuAl-HT. Finalmente, para a obtenção do catalisador, o precursor tipo hidrotalcita foi calcinado a 600 °C durante 3 horas usando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. O óxido obtido por este método foi chamado de CuAl-HT-c.

Para comparar as propriedades do catalisador obtido a partir do precursor tipo hidrotalcita (CuAl-HT-c) foram preparados catalisadores de Cu e Al utilizando outras metodologias. Estes catalisadores foram preparados com as mesmas proporções molares utilizadas no preparo do precursor tipo hidrotalcita descritas acima e mesma temperatura de calcinação, sendo nomeados como: CuAl-s, CuAl-o, CuAl-p e Cu-p.

Dentre as técnicas selecionou-se a de reação em estado sólido, por sua simplicidade. Para isso, foi feita a mistura física dos nitratos de Cu e Al, utilizando gral e pistilo para moer intensamente e misturar os sólidos, seguida de calcinação a 600 °C a uma taxa de 5 °C min<sup>-1</sup> durante 8h, de modo a favorecer a reação no estado sólido. Este sólido foi denominado CuAl-s.

Óxidos de Cu e Al também foram obtidos a partir da calcinação dos nitratos individuais, e mistura física, macerando exaustivamente os respectivos óxidos individuais de acordo com a proporção estabelecida ( $Al/(Cu+Al) = 0,17$ ), finalizando com a calcinação dessa mistura a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 3h com taxa de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , dando origem ao sólido denominado CuAl-o.

Finalmente, um precursor de Cu e um de Al foi sintetizado de acordo com o método de coprecipitação utilizado no preparo do precursor tipo hidrotalcita, utilizando as mesmas condições (proporção de água, carbonato de sódio e hidróxido de sódio, tempos e temperaturas). Estes precursores foram chamados Cu-p' e Al-p'. Ambos os precursores foram fisicamente misturados na proporção  $Al/(Cu+Al) = 0,17$  e, em seguida, a mistura foi calcinada nas mesmas condições anteriores. Este catalisador foi designado como CuAl-p. O primeiro precursor (Cu-p') foi calcinado isoladamente nas mesmas condições dando origem ao catalisador denominado Cu-p. A Tabela 1 e a Figura 13 apresentam de forma resumida os métodos utilizados para o preparo de todos os catalisadores.

Figura 11 – Fluxograma do preparo do precursor tipo hidrotalcita (CuAl-HT)

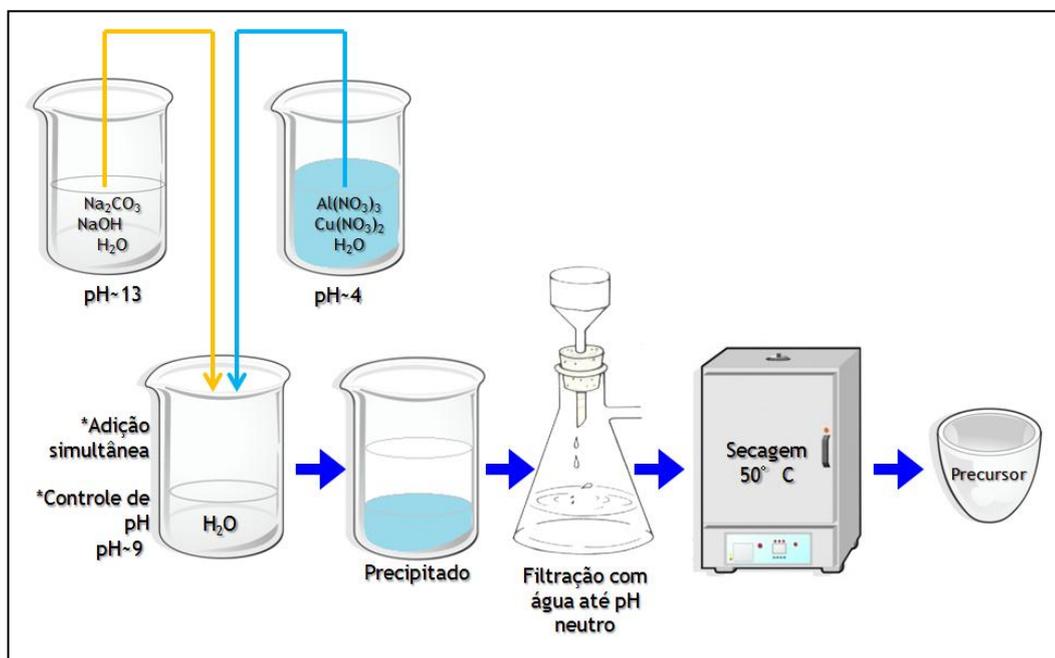


Figura 12 – Etapas experimentais de preparo do precursor tipo hidrotalcita (CuAl-HT)



Tabela 1 – Métodos de preparo dos catalisadores

Catalisador	Método	Descrição do método
CuAl-o	Mistura física dos óxidos	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Obtenção dos óxidos individuais de Cu e Al a partir da calcinação dos nitratos</li> <li>- Mistura física dos óxidos de Cu e Al</li> <li>- Calcinação da mistura</li> </ul>
CuAl-s	Reação no estado sólido	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mistura física dos nitratos de Cu e de Al</li> <li>- Calcinação da mistura</li> </ul>
CuAl-p	Método do precursor - mistura	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Obtenção dos precursores Cu-p' e Al-p' pelo método de precipitação*</li> <li>- Mistura física dos precursores Cu-p' e Al-p'</li> <li>- Calcinação da mistura</li> </ul>
CuAl-HT-c	Método do precursor	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Obtenção do precursor com estrutura tipo hidrotalcita por coprecipitação</li> <li>- Calcinação do precursor tipo hidrotalcita</li> </ul>
Cu-p	Método do precursor	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Obtenção do precursor Cu-p' através da precipitação*</li> <li>- Calcinação do precursor Cu-p'</li> </ul>

\*Mesmas condições reacionais do método de coprecipitação do precursor tipo hidrotalcita (razão  $\text{CO}_3/\text{metais}$ , razão  $\text{OH}/\text{metais}$ , razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{metais}$ , pH, agitação e temperatura de secagem).

O efeito do envelhecimento térmico foi investigado para o catalisador CuAl-HT-c. Dessa forma, o catalisador foi submetido a tratamento térmico a 900 °C durante 12 h com uma taxa de 10 °C/ min. Este catalisador foi denominado CuAl-HT-c\_env.

## 3.2 Caracterização

### 3.2.1 Difração de raios X (DRX)

#### 3.2.1.1 DRX tradicional

A análise de DRX de pós foi utilizada para determinar as fases cristalinas presentes nas amostras dos precursores e catalisadores. Os dados do precursor tipo hidrotalcita (CuAl-HT) e o seu catalisador (CuAl-HT-c) foram coletados em um equipamento Miniflex II da Rigaku, com radiação Cu K $\alpha$  (30 kV e 15 mA), velocidade de 0,05 °/passo, tempo de contagem de 2,0 s/passos e intervalo de 2 $\theta$  de 10 a 80 °.

As análises de DRX para as amostras dos precursores Cu-p', Al-p' e dos catalisadores Cu-p e CuAl-HT-c\_env foram realizadas em um equipamento Bruker-AXS D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K $\alpha$  (40 kV/40 mA), com passo de 0,02°, tempo de contagem acumulada de 184 segundos por passo, coletados de 5 a 105° 2 $\theta$ . É importante destacar que com o comprimento de onda do Co foi possível converter os dados de 2 $\theta$  de Co para 2 $\theta$  de Cu com o auxílio da lei de Bragg.

A interpretação qualitativa dos difratogramas foi efetuada por comparação com a base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Os padrões usados foram Cu (ICSD 43493), Cu<sub>2</sub>O (ICSD 52043), CuO (ICSD 16025) e CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ICSD 24491).

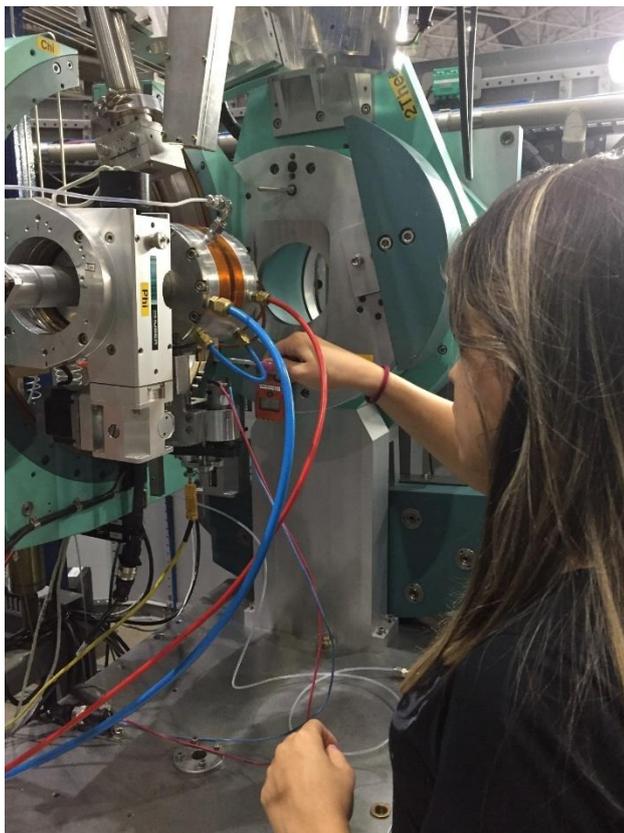
### 3.2.1.2 DRX *in situ* com radiação síncrotron

A radiação síncrotron recebe este nome de um tipo de acelerador de partículas e tem se tornado um termo genérico para descrever radiação de partículas carregadas, viajando em velocidades relativísticas em um campo magnético que as força a viajar ao longo de um caminho curvado. A radiação síncrotron é produzida em anéis de armazenamento onde elétrons e pósitrons são mantidos circulando com energia constante. Nestes dispositivos um campo de força magnética alternado força o elétron a seguir caminhos oscilatórios ao invés de se moverem em linha reta. Os raios X gerados por fontes síncrotron possuem brilho muito maior que as fontes padrão de raios X (ALS-NIELSEN; MCMORROW, 2001).

A análise de DRX *in situ* utilizando radiação síncrotron foi utilizada para determinar as fases cristalinas presentes nos catalisadores, para avaliar a evolução dessas fases e do tamanho dos cristalitos em diferentes condições de pré-tratamento. Pelas limitações de tempo de feixe, não foi possível analisar o catalisador Cu-p por DRX *in situ*.

As medidas de DRX *in situ* foram realizadas na linha D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil). O comprimento de onda utilizado foi de 1,54922 Å. As amostras em pó foram colocadas em um porta amostra de aço inox de 1 mm de profundidade. O porta amostra foi inserido em um forno instalado no difratômetro Huber, Figura 13, da linha de feixe no modo de reflexão (geometria de Bragg-Brentano). Os difratogramas de raios X foram obtidos por um detector Mythen-1K (Dectris). Um conjunto de dados foi coletado a cada 2 min, desde a temperatura ambiente até 500 °C, com um intervalo  $2\theta$  de 25 a 55°. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob a atmosfera de ar sintético, hélio, hidrogênio ou monóxido de carbono, com fluxo de 40 mL min<sup>-1</sup>, com exceção do ar sintético (50 mL min<sup>-1</sup>). Uma vez atingida a temperatura de 500 °C, esta foi mantida constante por aproximadamente 20 min. Finalmente, o forno foi resfriado até a temperatura ambiente.

Figura 13 – Célula de reação utilizada na análise de DRX *in situ*



A interpretação qualitativa dos difratogramas foi efetuada por comparação com a base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Os padrões usados foram Cu (ICSD 43493), Cu<sub>2</sub>O (ICSD 52043), CuO (ICSD 16025) e CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ICSD 24491).

Após a identificação das fases de cobre nos óxidos mistos, os dados de área integrada e da largura à meia altura ou FWHM (full width at half maximum) dos picos em aproximadamente 48,8° (CuO), 36,5 ° (Cu<sub>2</sub>O) e 43° (Cu) foram obtidos utilizando o software WinPLOTR (ROISNEL *et al.*, 2001; ROISNEL; RODRÍGUEZ-CARVAJAL *et al.*, 1998). Os picos mais intensos nos difratogramas dos padrões de Cu<sub>2</sub>O e Cu metálico foram escolhidos para a integração da área e obtenção do FWHM nos difratogramas, mas para o CuO foi escolhido um pico de menor intensidade, porém, não sobreposto, de forma a facilitar a sua integração. No entanto, foi realizada uma normalização para corrigi-lo para a maior intensidade no cálculo da área integrada.

Apesar de a intensidade máxima do pico ser muito usada para análise qualitativa de dados de DRX, ela não é aceitável para cálculos quantitativos, já que

não considera o alargamento do pico causado pelo instrumento (difratômetro) e pelas características da amostra. A área abaixo do pico, conhecida como intensidade integrada, é a que representa a verdadeira intensidade do pico, e considera diferentes fatores, tais como a geometria da difração, fenômenos de absorção, orientação preferencial, coordenação e tipo de átomos, e quantidade da fase (PECHARSKY E ZAVALIJ, 2005).

Por outro lado, para calcular o tamanho dos cristalitos, normalmente é usada a equação de Scherrer:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (32)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética e  $\theta$ , o ângulo de difração. Esta equação relaciona o tamanho aparente do cristalito  $L$  com o FWHM ( $\beta$ ), sendo inversamente proporcionais. Portanto, à medida que o tamanho do cristalito diminui, o pico fica mais largo. A constante de proporcionalidade  $K$  (constante de Scherrer) depende da forma do cristal e de sua distribuição de tamanho. Geralmente, considera-se que o material possua todos os cristalitos de mesma forma e tamanho. Entretanto, uma partícula pode ter diferentes cristalitos. A maioria das aplicações da equação de Scherrer assume formas de cristalito esférico, no entanto, para se conhecer a forma média do cristalito são necessárias outras técnicas de análise. Para o presente trabalho é possível prever a evolução do tamanho aparente dos cristalitos pela variação do FWHM.

### 3.2.1.3 Refinamento Rietveld

Inicialmente a calibração do comprimento de onda da linha XPD do LNLS foi realizada refinando o difratograma de raios X do padrão coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), com o programa CHEKCELL. O refinamento Rietveld do catalisador CuAl-HT-c foi realizado com o objetivo de determinar a composição da mistura de óxidos. Foi usado o software GSAS (LARSON E DREELE, 1989) e como modelo estrutural as fases CuO,  $\text{Cu}_2\text{O}$  e Cu reportadas no ICSD, com os códigos previamente mencionados.

Os parâmetros refinados foram o fator de escala, o background, a fração de cada fase e a forma do pico. O refinamento Rietveld foi avaliado pelas figuras de mérito  $R_p$  (fator residual de perfil),  $wR_p$  (fator residual de perfil ponderado) e  $\chi^2$  (qualidade do ajuste).

### 3.2.2 Análise termogravimétrica e termodiferencial (ATG/ATD)

Análises ATG/ATD foram realizadas com o objetivo de se verificar a evolução térmica do precursor tipo hidrotalcita (CuAl-HT) e dos precursores obtidos pelo método de coprecipitação individual de Cu e Al (Cu-p' e Al-p'). As temperaturas de decomposição das amostras foram usadas na seleção da temperatura de calcinação. Os experimentos foram realizados em um analisador SDT Q600 (TA Instruments) a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , desde a temperatura ambiente até  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , sob fluxo de ar.

### 3.2.3 Espectroscopia de Alta Resolução na Região da Borda de Absorção de Raios X (XANES)

A espectrometria de absorção de raios X se tornou uma poderosa ferramenta analítica e de pesquisa, principalmente devido ao uso de fontes de radiação síncrotron. Os espectros obtidos utilizando radiação síncrotron são muito mais limpos (muito pouco ruído), o que tornou este tipo de radiação extremamente útil para o trabalho de espectroscopia de absorção de raios X nas últimas décadas (GAUR *et al.* 2013).

No processo de absorção de raios X, a quantidade básica medida é o coeficiente de absorção  $\mu(E)$  de raios X, que descreve o quão fortemente os raios X são absorvidos como função da energia dos raios X ( $E$ ). Geralmente,  $\mu(E)$  decresce suavemente à medida que a energia aumenta, ou seja, os raios X tornam-se mais penetrantes. Entretanto, em energias específicas que são características dos átomos do material, existem aumentos abruptos denominados bordas de absorção.

Esses valores de energia correspondem aos valores das energias de ligação dos elétrons nas camadas eletrônicas de um dado elemento, sendo estas chamadas de borda K, borda L, etc., correspondendo à camada K, camada L, etc (REHR; ALBERS, 2000)

O espectro de XAFS (espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X) é tipicamente dividido em três regimes: região de pré-borda, região de borda de absorção, e as transições para o estado do contínuo que é subdividida em região de XANES (espectroscopia de alta resolução na região da borda de absorção de raios X) e região de EXAFS (espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X estendida) (NEWVILLE, 2014).

A região de XANES está compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES trabalha na região onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações do átomo absorvedor (NEWVILLE, 2014).

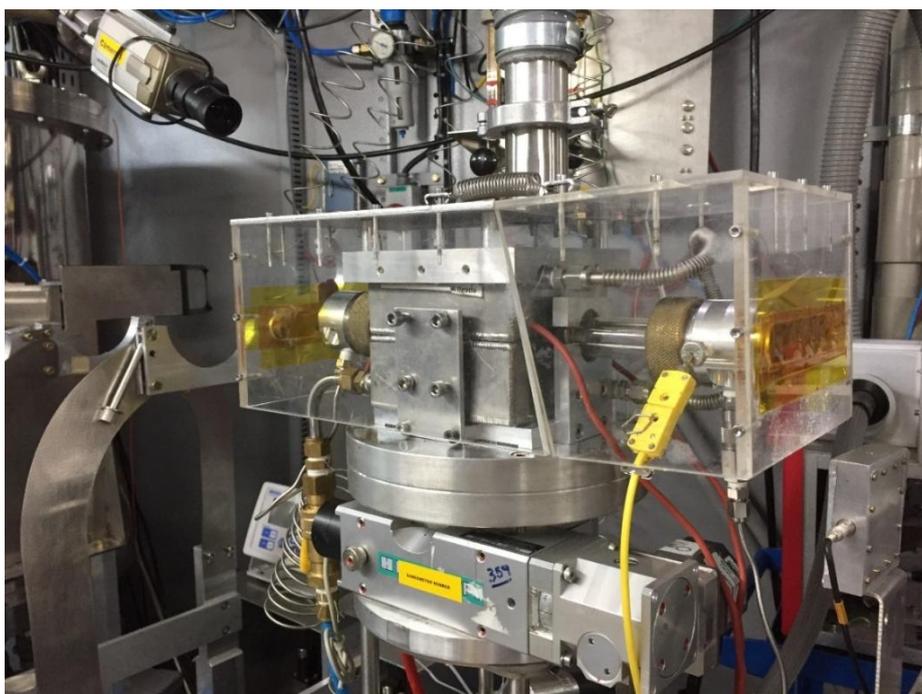
A interpretação de XANES é complicada pelo fato de que não há uma simples descrição analítica (ou mesmo física) da região de XANES. Cálculos precisos de todas as características espectrais ainda são difíceis, demorados e nem sempre confiáveis. Ao tomar padrões de espécies químicas bem definidas, a análise de XANES pode ser usada para determinar a quantidade relativa das diferentes espécies numa dada amostra. Entretanto, os métodos comumente usados são a análise de componentes principais e ajuste por combinação linear (GAUR *et al.* 2009).

Para esta tese, os espectros XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*) foram obtidos na linha D06A-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) a fim de se extrair informações sobre os possíveis estados de oxidação do cobre nos catalisadores em estudo. A Figura 14 mostra a célula de reação utilizada para a análise de XANES. Um monocromador de Si (111) foi utilizado para selecionar a energia de raios X da luz síncrotron produzido pelo anel de armazenamento de elétron de 1,37 GeV com uma corrente máxima de 200 mA. Os espectros de absorção na borda K do Cu foram registrados no modo de

transmissão, em uma faixa de energia de fótons entre 8800-9200 eV, usando uma câmera CCD. As amostras foram diluídas em um ligante (nitreto de boro) e conformadas em pastilhas. As pastilhas foram preparadas com massa de 100 mg, sendo aproximadamente 10 mg correspondente à massa da amostra, exceto para o catalisador envelhecido, no qual foram utilizadas aproximadamente 17 mg de amostra. Estas pastilhas foram aquecidas *in situ* em atmosfera de ar, He ou 5 % H<sub>2</sub> (40 mL min<sup>-1</sup>) com uma rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até 500 °C. Durante a reação, as medidas foram feitas em atmosfera de 5 % NO (8 mL min<sup>-1</sup>) e 5 % CO (8 mL min<sup>-1</sup>) em He (24 mL min<sup>-1</sup>). As amostras conformadas em pastilhas foram aquecidas *in situ* com taxa de 5 °C min<sup>-1</sup> a partir da temperatura ambiente até 500 °C com patamar a 500 °C por, aproximadamente, 20 min. Os espectros dos padrões CuO, Cu<sub>2</sub>O e Cu metálico foram coletados para comparação com os espectros dos catalisadores.

Os espectros de XANES foram utilizados na quantificação das espécies de cobre presente nos catalisadores (CuAl-HT-c, Cu-p e CuAl-HT-c\_env) a partir da combinação linear dos espectros dos padrões, isto é, CuO, Cu<sub>2</sub>O e Cu metálico e ajuste aos espectros dos catalisadores. Para realizar a combinação linear usou-se o *software* Polymath 5.1. Previamente, os espectros de XANES usados na quantificação foram normalizados por meio do *software* Athena versão 0.8 0.56.

Figura 14 – Célula de reação utilizada para a análise de XANES



### 3.2.4 Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

Na determinação do teor real dos metais nos precursores, empregou-se a técnica de espectroscopia óptica de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). As análises foram realizadas em um equipamento ARCOS, Spectro Genesis. As amostras foram dissolvidas previamente usando uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico.

### 3.2.5 Fisissorção de N<sub>2</sub>

O equipamento utilizado para as medidas de fisissorção de N<sub>2</sub> foi um analisador ASAP 2020 da Micromeritics. Os catalisadores foram analisados na forma de pó. O pré-tratamento consistiu em aquecer a amostra a 300 °C sob vácuo de 50 mTorr por 2 h. Os dados das isotermas foram tratados pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller) para determinação da área específica, enquanto o método BJH foi utilizado para determinação do diâmetro médio e do volume de poros.

### 3.2.6 Redução à temperatura programada (RTP)

Os experimentos de RTP foram realizados em uma unidade multipropósito Autochem 2920 da Micromeritics. O procedimento adotado consistiu em, primeiramente, realizar um pré-tratamento sob fluxo de He, com rampa de 10 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura de 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, foi realizada a primeira redução do catalisador com uma mistura 10 % H<sub>2</sub>/argônio, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até 500 °C e, em seguida, um resfriamento até a temperatura ambiente.

Para o catalisador CuAl-HT-c, após a primeira redução (RTP1), foi realizado também um tratamento oxidante em 5 % O<sub>2</sub>/He utilizando a mesma taxa de aquecimento até 500 °C, seguido de resfriamento até a temperatura ambiente. Em seguida foi realizada uma segunda redução (RTP2), sob as mesmas condições da RTP1. A vazão em todas as etapas foi de 30 mL min<sup>-1</sup>. A massa de catalisador utilizada foi de, aproximadamente, 50 mg.

### 3.3 Avaliação catalítica

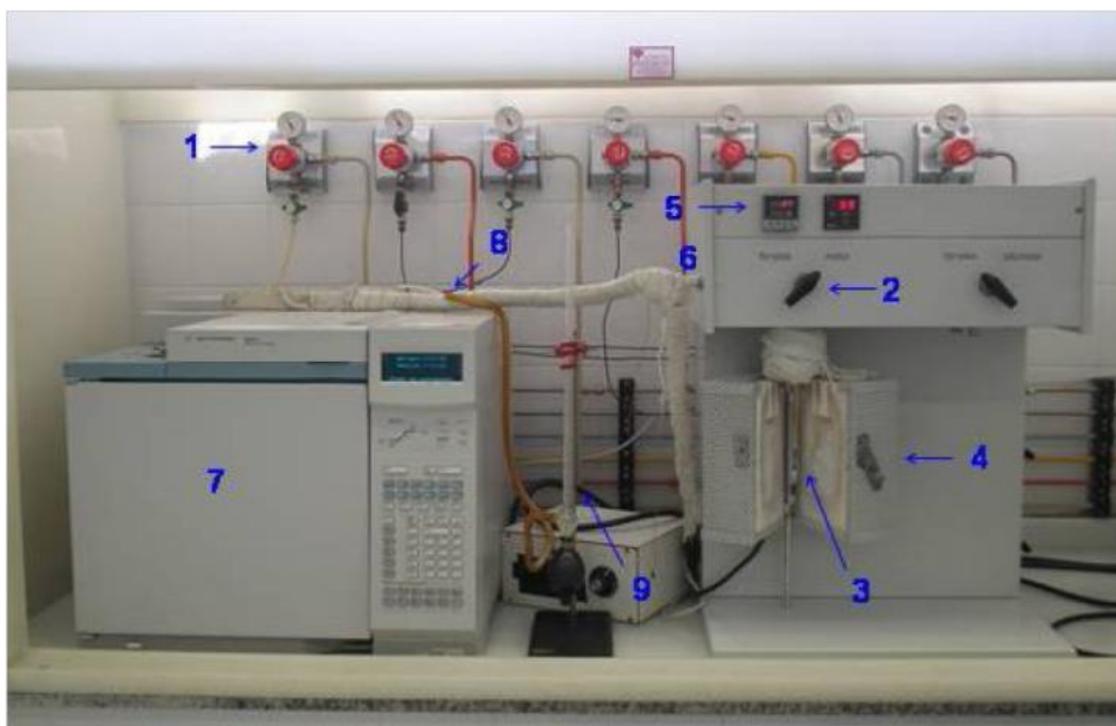
Para a realização dos ensaios catalíticos, foram utilizadas as amostras em pó homogeneizadas (aproximadamente 120 mg). Em um trabalho anterior do grupo, Fernandes *et al.* (2006), peneirou amostras de catalisador em etapas, utilizando-se três peneiras em série, de modo a se obter três faixas de granulometria: 20-40 mesh, 40-60 mesh e 60-80 mesh. Efeitos difusionais foram avaliados testando-se cada faixa de tamanho de partícula, repetindo-se os experimentos várias vezes na mesma faixa granulométrica. Chegou-se a conclusão de que, a partir da faixa compreendida entre 40-60 mesh, as curvas de *light-off* coincidiam. Apesar de não garantir a inexistência de efeitos difusionais, esses resultados garantiram que, caso existam, eles são semelhantes, e permitem que os catalisadores sejam comparáveis.

Dessa maneira, as amostras dos catalisadores em estudo nesta tese foram peneiradas em etapas a fim de se recolher a fração correspondente à granulometria de 40-60 mesh. A massa de catalisador, aproximadamente 120 mg, foi diluída com carvão de silício, na proporção mássica de 1:3, segundo procedimento adotado em Fernandes (2007), com o objetivo de se minimizar a formação de pontos quentes no interior do reator.

Antes do início da avaliação catalítica, foi realizado um pré-tratamento em fluxo de He ou H<sub>2</sub>, a 500 °C por 1 h com taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>. A unidade de avaliação catalítica, apresentada na Figura 15, é constituída de um reator de vidro pirex tipo “tubo em U”, de diâmetro interno de 0,66 cm, um forno vertical com controle de temperatura PID, que possibilita a programação de oito taxas de aquecimento e oito patamares diferentes.

As análises dos reagentes e produtos foram realizadas em um cromatógrafo a gás Agilent 6890N equipado com detector de condutividade térmica, usando uma coluna de 3 m recheada com material PORAPAK N SUPELCO operando em condições ambiente. A temperatura do detector TCD foi de 250 °C, e a temperatura da linha igual a temperatura ambiente. A avaliação catalítica foi realizada ao longo de uma rampa de temperatura de 2°C min<sup>-1</sup> desde a temperatura ambiente até 500 °C. A reação de redução do NO pelo CO foi avaliada empregando-se uma mistura contendo 1% CO e 1% de NO (balanço em He). A vazão em todos os ensaios catalíticos foi mantida em 13,5 L/h.

Figura 15 - Unidade de teste catalítico



Legenda: (1) Postos de controle de pressão dos gases, (2) Válvula de controle da passagem da mistura (forno/bypass), (3) Reator de vidro pirex contendo o leito catalítico, (4) Forno, (5) Controlador de temperatura do forno, (6) Saída da mistura do forno para o cromatógrafo, (7) Cromatógrafo gasoso, (8) Saída dos gases do cromatógrafo, (9) Medidor de vazão.

Foram construídos gráficos de conversão de NO e CO em função da temperatura gerando as curvas de *lightoff* de modo a comparar as atividades dos catalisadores com os diferentes métodos de preparo e gás de pré-tratamento adotados nesta tese. Além disso, foram construídos os gráficos de rendimento relativos à formação de N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. A conversão de NO (X<sub>NO</sub>) e a conversão de CO (X<sub>CO</sub>) foram calculadas segundo as equações:

$$X_{\text{NO}}(\%) = \frac{100 \cdot (\text{mol NO}_{\text{inicial}} - \text{mol NO})}{\text{mol NO}_{\text{inicial}}} \quad (33)$$

$$X_{\text{CO}}(\%) = \frac{100 \cdot (\text{mol CO}_{\text{inicial}} - \text{mol CO})}{\text{mol CO}_{\text{inicial}}} \quad (34)$$

O rendimento de  $\text{N}_2$  ( $R_{\text{N}_2}$ ), o rendimento de  $\text{N}_2\text{O}$  ( $R_{\text{N}_2\text{O}}$ ) e o rendimento de  $\text{CO}_2$  ( $R_{\text{CO}_2}$ ) foram calculados conforme as seguintes equações:

$$R_{\text{N}_2}(\%) = \frac{2 \times \text{mol N}_2 \times 100}{\text{mol NO}_{\text{inicial}}} \quad (35)$$

$$R_{\text{N}_2\text{O}}(\%) = \frac{2 \times \text{mol N}_2\text{O} \times 100}{\text{mol NO}_{\text{inicial}}} \quad (36)$$

$$R_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{\text{mol CO}_2 \times 100}{\text{mol CO}_{\text{inicial}}} \quad (37)$$

## 4 RESULTADOS

Conforme apresentado nos objetivos, serão testados vários preparos de catalisadores à base de cobre e alumínio para serem, em seguida, avaliados na reação de redução do NO pelo CO. Nesta primeira etapa apresentam-se os detalhes relativos à obtenção dos catalisadores, seguida das respectivas caracterizações e avaliações catalíticas.

Considerando a importância do estado de oxidação do cobre nos catalisadores contendo esse elemento, procurou-se acompanhar a evolução dos mesmos ao longo de calcinações e pré-tratamentos que antecedam ensaios de caracterização ou testes catalíticos, conforme será destacado ao longo do trabalho.

### 4.1 Precursores

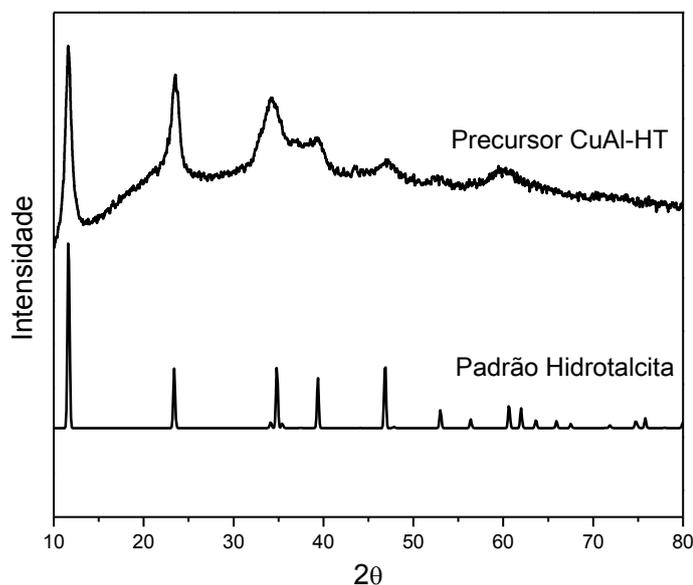
No item 3.1 do tópico de Materiais e Métodos detalhou-se a forma de preparo dos catalisadores utilizados neste estudo. A seguir, apresentam-se informações relativas ao preparo dos precursores preparados pelo método de coprecipitação, utilizando hidróxido de sódio e carbonato de sódio como agentes precipitantes de Cu-Al, Cu e Al. Estes precursores depois foram usados para obter óxidos mistos de Cu e Al.

#### 4.1.1 Caracterização do precursor tipo hidrotalcita (CuAl-HT)

A confirmação da obtenção da estrutura da hidrotalcita foi realizada fazendo a comparação com o padrão de uma hidrotalcita isomórfica  $(Mg_4Al_2)(OH)_{12}(CO_3)(H_2O)_3)_{0,5}$  (ICSD 6296), já que a estrutura da hidrotalcita contendo cobre, ainda não foi reportada na literatura. Na Figura 16, verifica-se que, através do método de coprecipitação utilizado, obteve-se a fase hidrotalcita pura para o precursor CuAl-HT. Vale ressaltar que não foram observadas impurezas de

malaquita (hidroxicarbonato de cobre e alumínio), como é frequente quando se tenta sintetizar materiais tipo hidrotalcita contendo Cu e Al (LWIN *et al.*, 2001)

Figura 16 – Difratoograma do precursor CuAl-HT e do padrão da hidrotalcita



A seleção da temperatura de calcinação para a obtenção dos óxidos mistos foi realizada através dos resultados de análise termogravimétrica (ATG e DTG), conforme mostra a Figura 17 para o precursor CuAl-HT. A remoção de água adsorvida na superfície dos cristalitos e no domínio interlamelar manifesta-se pelos picos entre 54 e 147 °C na curva de DTG. Ao continuar a elevação da temperatura, inicia-se a desidroxilação e a perda de ânions carbonatos até 400 °C. Por último, ocorre a decomposição dos carbonatos mais estáveis e o colapso da estrutura lamelar da hidrotalcita (CAVANI *et al.*, 1991). Observa-se que as maiores perdas de massa ocorreram no primeiro (< 150 °C) e no segundo estágios (150 – 400 °C), com perdas de massa de 14,1 e 13,7%, respectivamente (ver Tabela 2). Na zona de alta temperatura (400 – 600 °C), onde ocorre a decomposição dos carbonatos mais estáveis, a perda total de massa é 4,4 %. Até se alcançar a temperatura de 600°C, a amostra perdeu 32,2 % de sua massa inicial. Após isto, a amostra não apresentou mais mudanças com o tratamento térmico.

Os estados de oxidação do cobre, durante a rampa de temperatura, foram investigados por XANES (Figura 18), onde todos os espectros mostraram-se semelhantes ao  $\text{Cu}^{2+}$  de referência.

Figura 17 – Análise termogravimétrica do precursor CuAl-HT

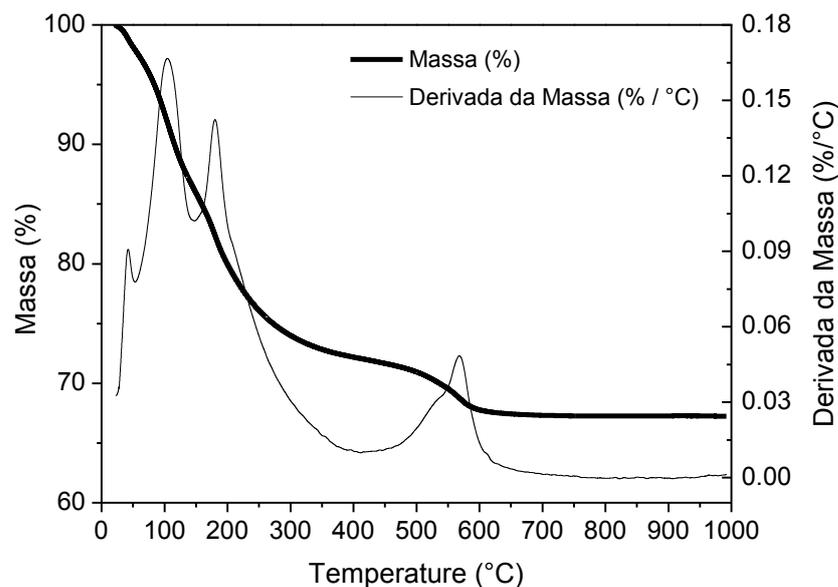
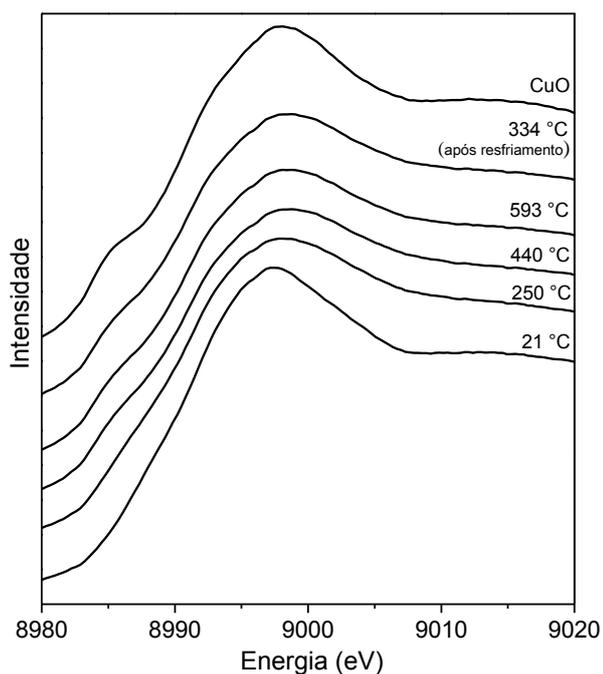


Tabela 2 – Perda de massa nos diferentes estágios do precursor CuAl-HT durante a análise termogravimétrica

	Estágio I	Estágio II	Estágio III	Perda total
Faixa de temperatura (°C)	< 150	150 - 400	400 - 600	
Perda de massa (%m/m)	14,1	13,7	4,4	32,2

Figura 18 – XANES *in-situ* na borda K do Cu durante o tratamento térmico do precursor CuAl-HT sob atmosfera de ar e padrão CuO

Para determinar a composição do precursor tipo hidrotalcita (CuAl-HT), foi considerada a análise de Cu e Al por ICP-OES bem como os resultados de TGA. A fórmula geral da hidrotalcita proposta neste trabalho é  $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , onde  $x = 0,17$ . Pela quantificação de Al e Cu por análise química foi determinada a relação molar Al/(Al+Cu), correspondente ao valor x na fórmula. Os valores estão apresentados na primeira linha da Tabela 3.

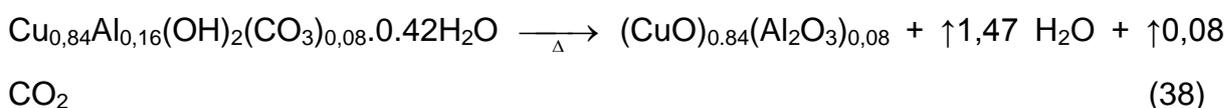
Tabela 3. Composição química do precursor tipo hidrotalcita CuAl-HT

	Al (% m/m)	Cu (% m/m)	$x^a$	Voláteis <sup>b</sup> (% m/m)
Experimental	4,4	54,3	0,16	24,8
Fórmula	4,15	50,9	0,16	28,6

<sup>a</sup>  $x = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Cu})$  Relação molar. <sup>b</sup> Sem considerar água fisissorvida.

Observa-se que o valor de x obtido é praticamente igual ao esperado (0,17). O resultado de análise térmica (Figura 17) mostra que a perda de água foi de 14 % no estágio inicial. Desse percentual, até 100 °C considera-se como a perda de água fisissorvida (7,4 %) e entre 100 e 150 °C como água de hidratação (6,7%). Assim, pode-se assumir que o restante (85,9%) corresponda ao sólido desidratado, com fórmula  $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2}$  ( $x = 0,16$ ). A partir desta hipótese foi calculado m (número de águas de hidratação), obtendo-se 0,42 mol de água/mol de sólido desidratado. Assim, chegou-se à fórmula para o precursor:  $\text{Cu}_{0,84}\text{Al}_{0,16}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,08} \cdot 0,42\text{H}_2\text{O}$ . Esta fórmula foi usada para calcular as composições que estão na segunda linha da Tabela 3. Nota-se que os valores estão muito próximos, sendo mais um indicativo da pureza do precursor.

A quantidade de voláteis da Tabela 3 foi determinada experimentalmente através da perda total de massa, sem considerar a região menor que 100 °C. Por outro lado, a quantidade de voláteis teórica foi determinada considerando a reação de decomposição térmica:



#### 4.1.2 Caracterização do precursor individual de Cu (Cu-p') e Al (Al-p)

Os precursores somente de cobre, Cu-p', e somente de alumínio, Al-p', obtidos individualmente por coprecipitação, foram analisados por DRX e verificou-se a natureza praticamente amorfa de ambos, como mostram as Figuras 19 e 20.

Figura 19 - Difratoograma do precursor Al-p'

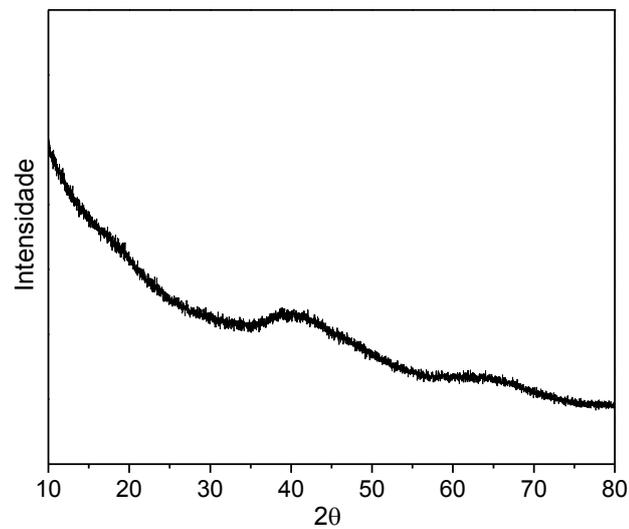
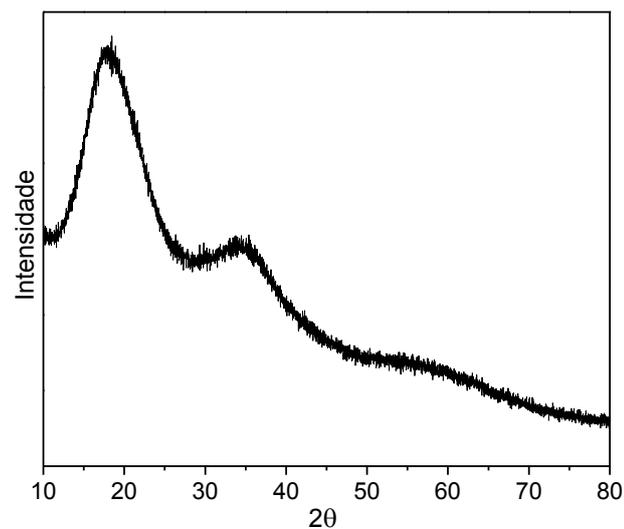


Figura 20 – Difratoograma do precursor Cu-p'



A análise termogravimétrica do precursor somente de cobre (Cu-p'), Figura 21, mostrou a perda total de 32 % de sua massa inicial, ocorrendo até 428 °C.

Sugere-se que entre 42 °C e 143 °C ocorra a perda de água adsorvida, seguida da desidroxilação e da perda de ânions carbonatos até 345 °C. Por último, representado pelo pico em 389 °C da curva de derivada da massa, ocorre a perda de grupos hidroxilas residuais e a formação do óxido de cobre.

Já para o precursor somente de alumínio (Al-p'), Figura 22, a amostra perdeu em torno de 43 % de sua massa inicial até se alcançar a temperatura de 500 °C. A partir de 50 °C inicia-se a perda de umidade. Com o aumento progressivo da temperatura observa-se que a perda de massa ocorre gradativamente, que deve corresponder aos compostos orgânicos e grupos hidroxilas.

Figura 21 – Análise termogravimétrica do precursor Cu-p'

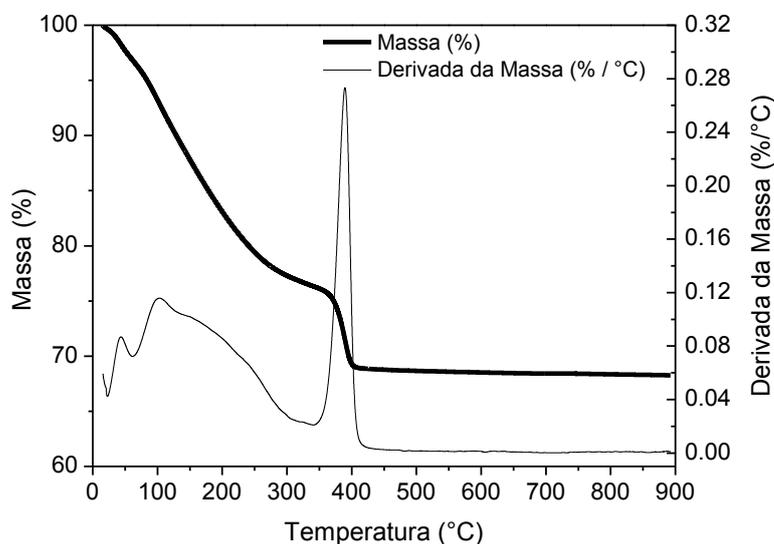
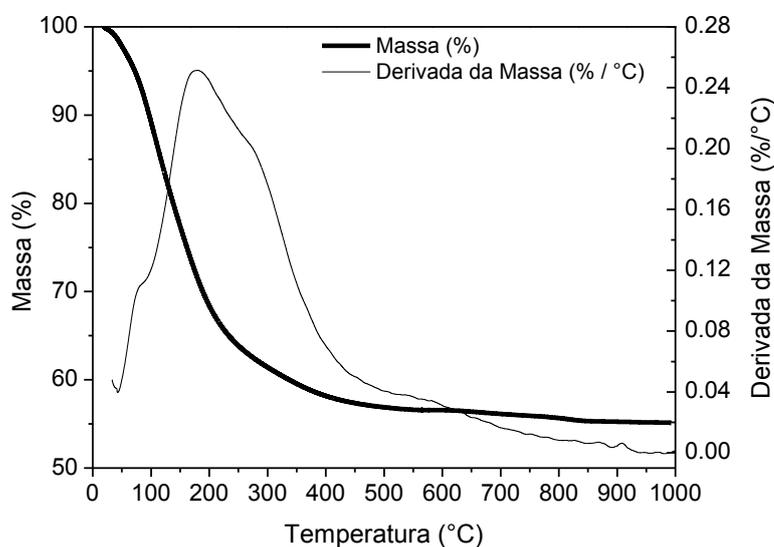


Figura 22 – Análise termogravimétrica do precursor Al-p'



## 4.2 Catalisadores

Os catalisadores obtidos após a calcinação a 600 °C serão investigados nesta seção com o objetivo de esclarecer a influência do método de preparo em suas propriedades estruturais, texturais e de redutibilidade.

### 4.2.1 Caracterização dos catalisadores: propriedades estruturais e texturais

No presente estudo, todos os precursores preparados se apresentaram estáveis, sem indicar ocorrência de eventos térmicos após 600 °C. Assim, definiu-se a temperatura de calcinação de 600 °C para todos os catalisadores.

Os catalisadores foram preparados experimentalmente com a mesma razão molar Al/(Cu+Al) de 0,17. CuAl-HT-c e CuAl-p foram analisados por ICP-OES, pois poderiam apresentar a razão molar modificada devido à possibilidade de solubilização de um dos metais nas condições de síntese, evitando assim uma precipitação completa. Foi mostrado na seção anterior que a relação molar dos metais foi a esperada, e como proposto na reação (38), essa relação é mantida após calcinação. A Tabela 4 apresenta o teor mássico de Cu a Al para cada catalisador.

Tabela 4 – Percentual mássico de Cu e Al nos catalisadores

Catalisador	$x = \text{Al}/(\text{Cu}+\text{Al})$ (molar)	Cu % (m/m)	Al % (m/m)
CuAl-o	0,17	70,6	6,0
CuAl-s	0,17	70,6	6,0
CuAl-p	0,15	72,6	5,4
CuAl-HT-c	0,16	71,2	5,8
Cu-p	0	79,9	0

#### 4.2.1.1 Difração de Raios X

Os difratogramas dos catalisadores de Cu e Al obtidos na temperatura ambiente são apresentados na Figura 23. Estes difratogramas foram obtidos no LNLS. Observa-se que todos os catalisadores apresentam a fase característica do CuO e não há indícios da formação de espécies de alumínio cristalinas indicando sua característica amorfa. Nota-se que o difratograma do catalisador CuAl-HT-c apresenta picos mais largos, atribuído a um menor tamanho de cristalito em relação aos outros catalisadores.

O difratograma do catalisador Cu-p é apresentado na Figura 24. O difratograma do Cu-p não foi obtido com fonte de luz síncrotron e, por isto, foi apresentado em outra figura. O catalisador Cu-p também apresentou a fase cristalina característica CuO.

Figura 23 – Difratogramas dos catalisadores de Cu e Al calcinados e do padrão CuO (ICSD 16025)

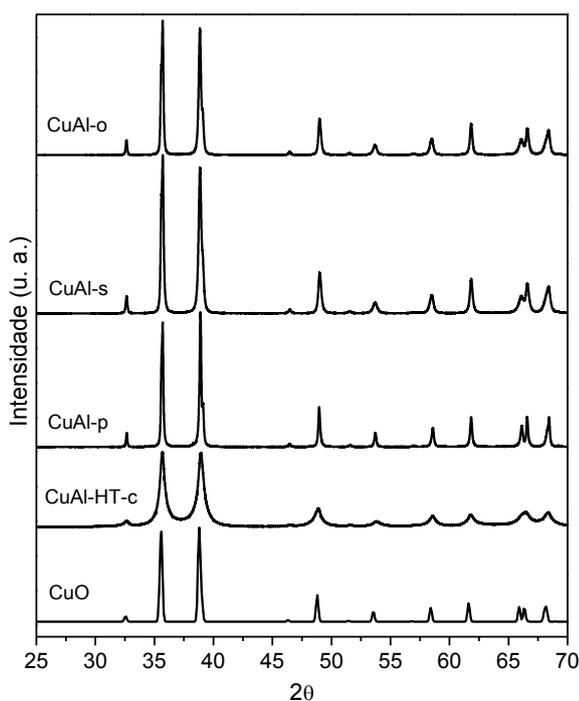
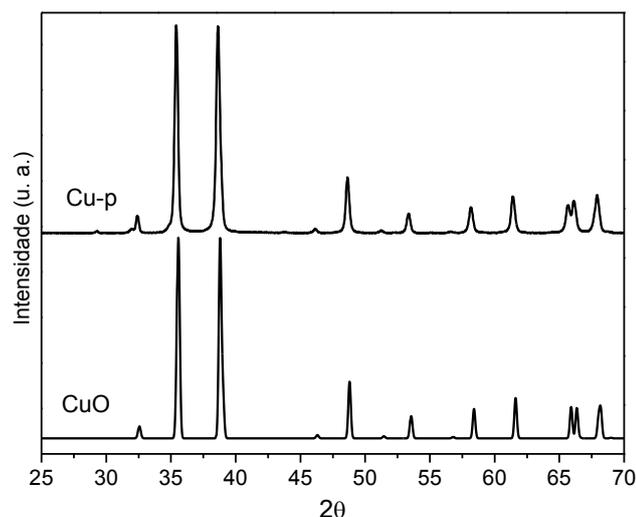


Figura 24 – Difratomogramas dos catalisadores Cu-p e do padrão CuO (ICSD 16025)



A Tabela 5 apresenta os valores de área específica dos catalisadores e de volume e raio de poros, calculados a partir dos dados de adsorção de nitrogênio e dos modelos BET e BJH. Nota-se que os valores encontrados para o catalisador CuAl-HT-c foram consideravelmente superiores aos valores obtidos para os outros catalisadores, evidenciando a influência do método de preparo e tipo de precursor nas propriedades texturais dos catalisadores.

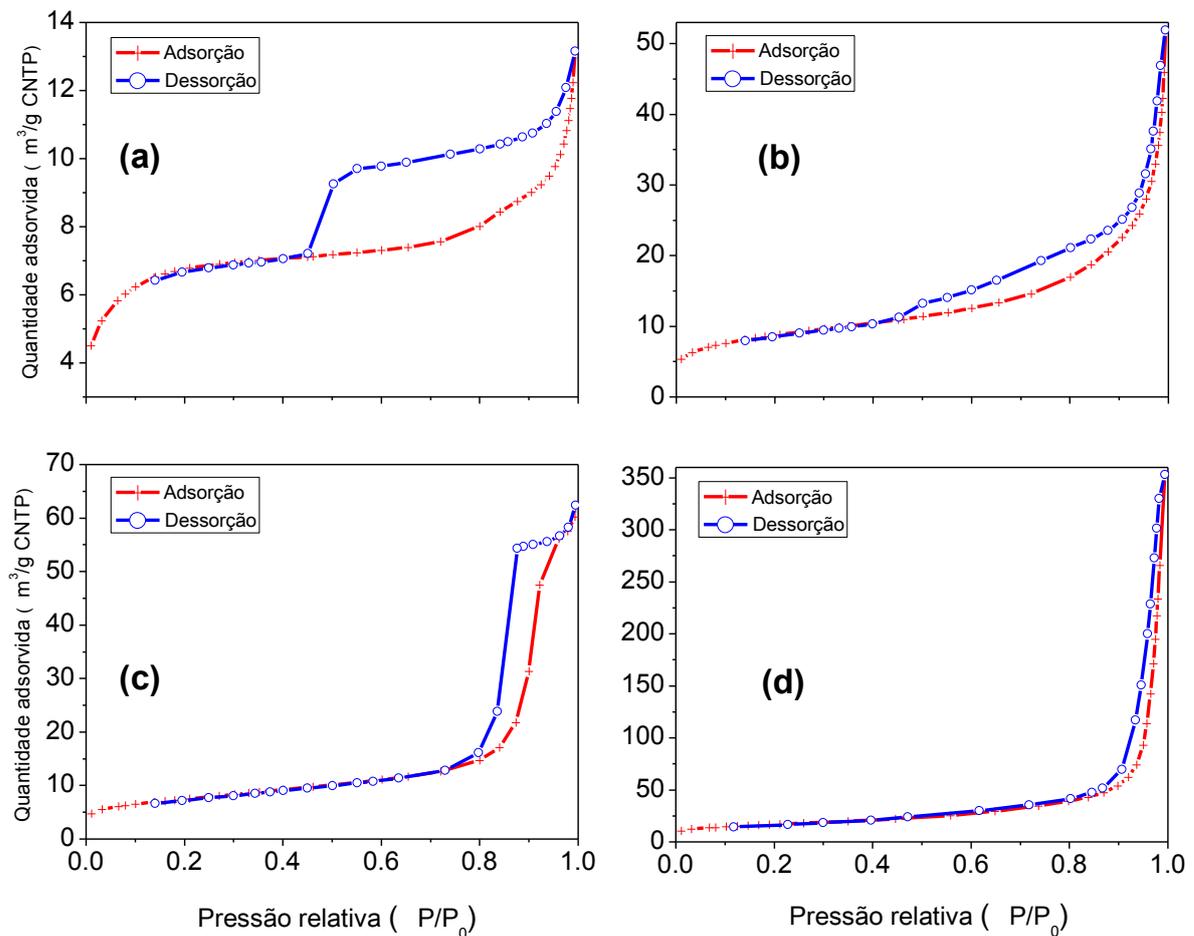
Tabela 5 – Propriedades texturais dos catalisadores

Catalisador	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Raio do poro (nm)
CuAl-o	23	0,01	3
CuAl-s	31	0,08	6
CuAl-p	27	0,1	7
CuAl-HT-c	59	0,5	16
Cu-p	5	-	-

A isoterma de adsorção fornece informações sobre a estrutura porosa do adsorvente. As isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores CuAl-o, CuAl-

s, CuAl-p e CuAl-HT-c apresentadas na Figura 25 são do tipo IV, típica de sólidos mesoporosos, segundo a classificação da IUPAC. Estas isotermas, na maioria dos casos, exibem uma região na qual a pressão relativa sofre pouca variação e o volume adsorvido aumenta bruscamente. Associado com o processo de condensação capilar está o *loop* de histerese, que traz como resultado o preenchimento completo dos mesoporos em pressão relativa menor que 1. À baixa pressão, prevalece o processo de formação da monocamada enquanto que a adsorção da multicamada ocorre a pressões mais altas. Quanto menor a inclinação da isoterma, mais homogênea é a distribuição de tamanho de poros. Percebe-se que a quantidade de adsorção é maior para o catalisador CuAl-HT-c, uma vez que a amostra possui uma área superficial mais alta que os outros catalisadores (RYU *et al.*, 1999).

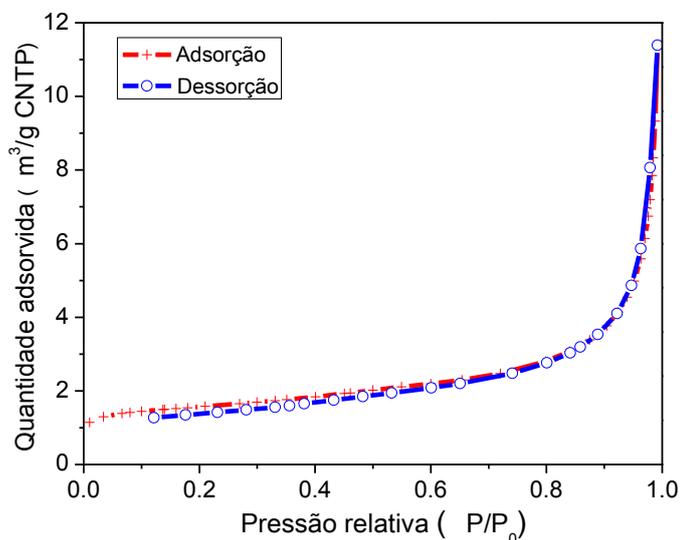
Figura 25 – Isoterma de adsorção dos catalisadores (a) CuAl-o, (b) CuAl-s, (c) CuAl-p, (d) CuAl-HT-c



O ciclo de histerese apresentado para os catalisadores CuAl-o e CuAl-s é do tipo H3, o qual é característico de sólidos contendo agregados de partículas formando poros em formato de fenda sem um tamanho ou forma uniformes (AMGARTEN, 2006). Também é característica da presença de poros grandes e abertos, que permitem uma fácil difusão dos reagentes através dos materiais (THÀO, 2013). Já os catalisadores CuAl-p e CuAl-HT-c apresentaram histerese tipo H1. Este tipo de histerese é frequentemente relatado para materiais que consistem de aglomerados ou partículas compactadas, aproximadamente esféricas e dispostas de maneira bastante uniforme (ZHAO *et al.*, 2016). Além disso, a histerese tipo H1 representa a condensação capilar e dessorção em mesoporos cilíndricos abertos (PRAMOD *et al.*, 2015).

Na Figura 26 é apresentada a isoterma de adsorção do catalisador Cu-p, a qual exibe um comportamento típico de isoterma tipo II, que é semelhante à isoterma tipo IV, mas não mostra a histerese. Esta isoterma é característica de materiais não porosos ou macroporosos e não apresenta restrição quanto à adsorção em monocamada ou multicamadas (AMGARTEN *et al.*, 1999).

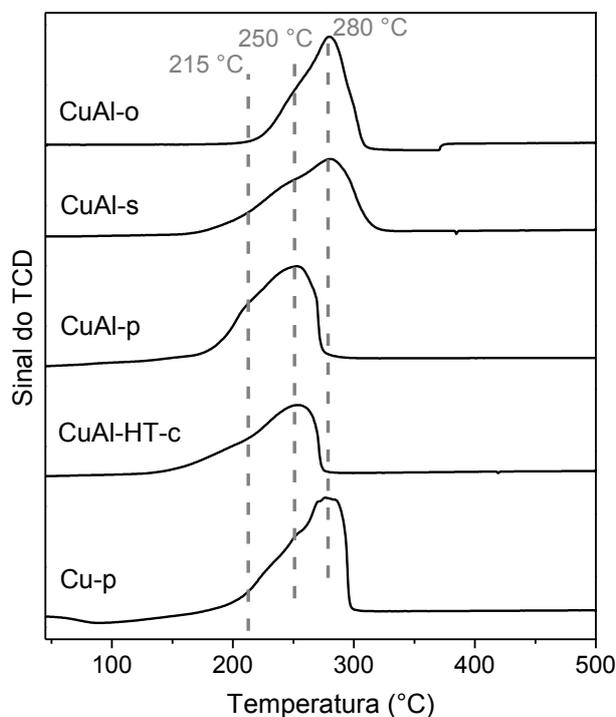
Figura 26 – Isotherma de adsorção do catalisador Cu-p



#### 4.2.2 Caracterização dos catalisadores: propriedades oxirredutoras

As análises de RTP-H<sub>2</sub> foram utilizadas para determinar o comportamento redutor dos catalisadores e também investigar as diferenças conforme o método de preparo. A Figura 27 apresenta os perfis de redução obtidos para os catalisadores. Percebe-se que a redução nas amostras obtidas pelo método do precursor com posterior calcinação ocorreram em faixas de temperaturas menores comparadas com os óxidos mistos CuAl-s e CuAl-o. O método do precursor pode ter ocasionado uma melhor dispersão das espécies de cobre, favorecendo a sua redução à menores temperaturas. A exceção foi o catalisador Cu-p, preparado pelo método do precursor, mas sem a presença de alumínio. Seu perfil de redução ocorre na mesma faixa de temperatura dos catalisadores CuAl-s e CuAl-o. Como o catalisador Cu-p apresentou baixa área superficial, sugere-se que os sítios de cobre estejam menos dispersos na superfície, ocasionando maiores temperaturas de redução durante a RTP.

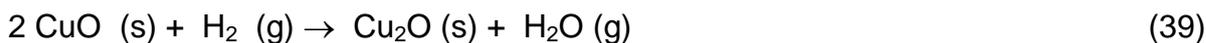
Figura 27 – Perfis de redução dos catalisadores



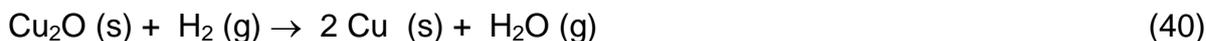
Os experimentos de RTP-H<sub>2</sub> mostram que a redução do CuO pode ocorrer em um, dois ou três estágios (DOW *et al.*, 1996; KIM *et al.*, 2003). Deve-se ressaltar que as temperaturas de redução de óxidos mistos de cobre e alumínio variam significativamente na literatura e são função do método de preparo, do teor de cobre, da razão Cu/Al, além das condições de realização do experimento de RTP com destaque para o tipo de pré-tratamento realizado.

Os perfis de redução dos catalisadores calcinados do presente trabalho apresentaram três estágios nas posições 215, 250 e 280 °C. A identificação desses picos não é simples. De acordo com a literatura, o primeiro estágio corresponde à redução de espécies de CuO altamente dispersas na superfície, o que está coerente com o que se discutiu sobre a influência do alumínio. Ele também pode ser atribuído à redução de dímeros de cobre [(Cu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-Cu<sup>2+</sup>)]<sup>2+</sup> ou monômeros de cobre que se reduzem a Cu<sup>+</sup> por volta de 215°C. Observa-se que esse pico está presente principalmente nos catalisadores onde se utilizou o método do precursor, que proporciona espécies mais facilmente redutíveis (COSTA *et al.*, 2002).

O segundo pico representa a redução de CuO mássico a cobre metálico. No entanto, não se pode descartar a possibilidade de o cobre divalente se reduzir para monovalente também nessa faixa de temperatura, permitindo assim mecanismos redox na superfície do catalisador (BLANCH-RAGA *et al.*, 2013; DUMAS *et al.*, 1989; IDEM *et al.*, 1994; LWIN *et al.*, 2000; MUÑOZ *et al.*, 2015). Kim *et al.* (2003) estudaram o comportamento cinético da redução de CuO e afirmaram que a redução de CuO ocorre mais facilmente do que a redução de Cu<sub>2</sub>O. A energia de ativação aparente para o CuO foi encontrada como aproximadamente 14,5 kcal/mol, enquanto o valor de 27,4 kcal/mol foi encontrado para a redução de Cu<sub>2</sub>O. Por este fato, muitas vezes a formação de Cu<sub>2</sub>O não é observada durante a redução de CuO. Os autores sugeriram que durante a redução de CuO, o sistema pode atingir estados metaestáveis, como um intermediário ou subóxido, e reagir com hidrogênio em vez de formar Cu<sub>2</sub>O. Para confirmar a formação de Cu<sub>2</sub>O foi preciso limitar o fluxo de hidrogênio, diminuindo a taxa de redução para permitir a transformação de estados metaestáveis para Cu<sub>2</sub>O. Já Dumas *et al.* (1989) afirmaram que a visualização de Cu<sub>2</sub>O somente é possível em catalisadores com alto teor de cobre. Portanto, no segundo estágio, é possível que se tenha também a seguinte reação de redução de CuO superficial:



Já no terceiro estágio, pode-se considerar a redução das espécies  $\text{Cu}_2\text{O}$ , como mostra a seguinte reação química:



A partir do consumo estequiométrico de hidrogênio considerado para a redução de  $\text{CuO}$  a  $\text{Cu}^0$  dos catalisadores e do obtido experimentalmente, foi possível estimar a porcentagem de cobre reduzido nestes catalisadores, como mostra a Tabela 6. Entre os catalisadores, o que apresentou menor percentual de redução foi o catalisador  $\text{CuAl-HT-c}$ , indicando que a redução pode ter ocorrido durante o pré-tratamento. Esse fato incentivou a busca por uma explicação das diferenças observadas.

Tabela 6 – Porcentagem de redução dos catalisadores nos ciclos redox

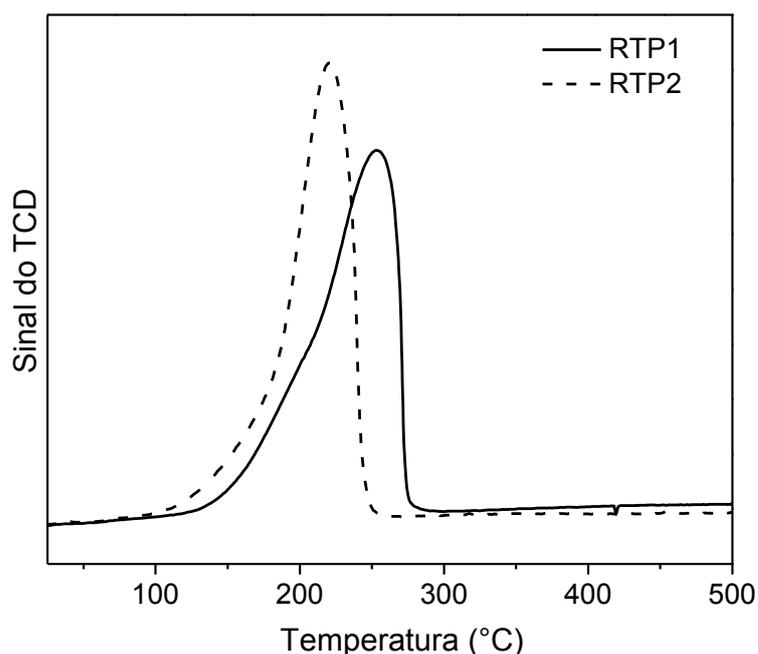
Catalisador	Redução do cobre
$\text{CuAl-HT-c}$	87 %
$\text{CuAl-s}$	91 %
$\text{CuAl-o}$	89 %
$\text{CuAl-p}$	99 %
$\text{Cu-p}$	93 %

Uma dessas tentativas foi estudar o catalisador derivado de hidrotalcita,  $\text{CuAl-HT-c}$ , seguindo a sequência: primeira redução (RTP1), com posterior tratamento oxidante (5 %  $\text{O}_2/\text{He}$  na mesma temperatura) e uma segunda redução (RTP2). Nota-se que a redução de cobre na RTP2 (Figura 28) inicia em temperaturas menores do que na RTP1. Durante o tratamento oxidante, as espécies reduzidas são oxidadas novamente a  $\text{CuO}$ , de tal forma que todo o cobre presente esteja oxidado. Além disso, após a primeira redução e o tratamento oxidante, pode ter ocorrido dessorção de espécies mais estáveis, aumentando a sua redutibilidade, levando ao deslocamento da curva de RTP2 para menores temperaturas. Para a RTP2, 92 % do

cobre foi reduzido, enquanto que na RTP1 esse percentual era de 87 %, conforme foi visto na Tabela 6. Como discutido anteriormente, no início da RTP1 podem existir espécies já reduzidas de cobre e após o tratamento oxidante, estas espécies são oxidadas, levando ao maior consumo de H<sub>2</sub> durante a RTP2.

Apesar da melhora observada no percentual de redução, ainda não se alcançou a conversão completa. A literatura também comenta sobre a possibilidade de autoredução do cobre em temperaturas elevadas, sob atmosfera de hélio (IWAMOTO *et al.*, 1991) e mesmo em condições oxidantes (DALCONI *et al.*, 2006). Diante disso, deu-se início ao estudo de uma possível redução do catalisador ao longo da rampa de temperatura do pré-tratamento que antecede a RTP (e o teste catalítico).

Figura 28 – Perfis de redução na primeira e segunda RTP-H<sub>2</sub> do catalisador CuAl-HT-c



#### 4.2.3 Redução térmica dos catalisadores durante pré-tratamento com He

O pré-tratamento dos catalisadores que antecede algumas análises como RTP, DTP, entre outras, bem como o teste catalítico, foi investigado por DRX *in situ* e por XANES e será discutido a seguir.

#### 4.2.3.1 DRX *in situ*

Possíveis mudanças na estrutura e tamanho dos cristalitos da(s) fase(s) presente(s) nos catalisadores podem ocorrer durante o pré-tratamento térmico que antecede a reação. Para estudar este efeito da temperatura em atmosfera inerte, ou seja, sua redução térmica, os catalisadores foram analisados por DRX *in situ* durante o pré-tratamento com He até 500 °C, com rampa de temperatura de 10 °C min<sup>-1</sup>, como mostra a Figura 29.

Nas Figuras 29(a) e 29(b), os óxidos mistos CuAl-o e CuAl-s não mostraram mudanças nas fases cristalinas presentes, permanecendo os difratogramas característicos de CuO durante todo o aquecimento em He. Uma análise termodinâmica foi realizada por Goldstein e Mitchell (2011) para determinar a estabilidade térmica do CuO em meio inerte. Os resultados indicaram que, em atmosfera de nitrogênio, o CuO permanece relativamente estável até cerca de 600 °C. Em temperaturas superiores detecta-se a saída de oxigênio devido à decomposição do CuO. CuO é reduzido termicamente em temperaturas inferiores a 1000 °C, com formação principal de Cu<sub>2</sub>O e uma pequena formação de Cu metálico.

Portanto, os óxidos CuAl-o e CuAl-s na temperatura de 500 °C ainda se mostraram estáveis, o que está de acordo com a literatura e significa que não tiveram alterações significativas na estrutura original do CuO.

Cabe aqui uma observação com relação ao padrão de cobre utilizado nas comparações. Para todos os catalisadores, exceto para o CuAl-HT-c, observa-se pela Figura 29 que, conforme a temperatura aumenta, os dois picos principais do CuO (35,5° e 38,8 °) vão ficando mais finos, e começam a aparecer dois ombros em 35,4 e 38,9 °. Esses novos picos pertencem à fase CuO, entretanto não é muito comum que eles se resolvam (se separem), pois para isto acontecer o material precisa ser muito cristalino e o equipamento de difração de raios X tem que ter uma alta resolução. Na Figura 30 mostra-se o padrão gerado para o CuO (ICSD 16025), usando uma forma de pico com uma largura convencional e com uma largura mais fina. Pode-se observar que esses dois ombros da amostra coincidem em posição e intensidade relativa com os do padrão CuO.

Figura 29 - Difratoformas de raios X durante o pré-tratamento com He do catalisador (a) CuAl-o, (b) CuAl-s, (c) CuAl-p e (d) CuAl-HT-c. Padrões: CuO (ICSD 16025), Cu<sub>2</sub>O (ICSD 52043) e Cu (ICSD 43493)

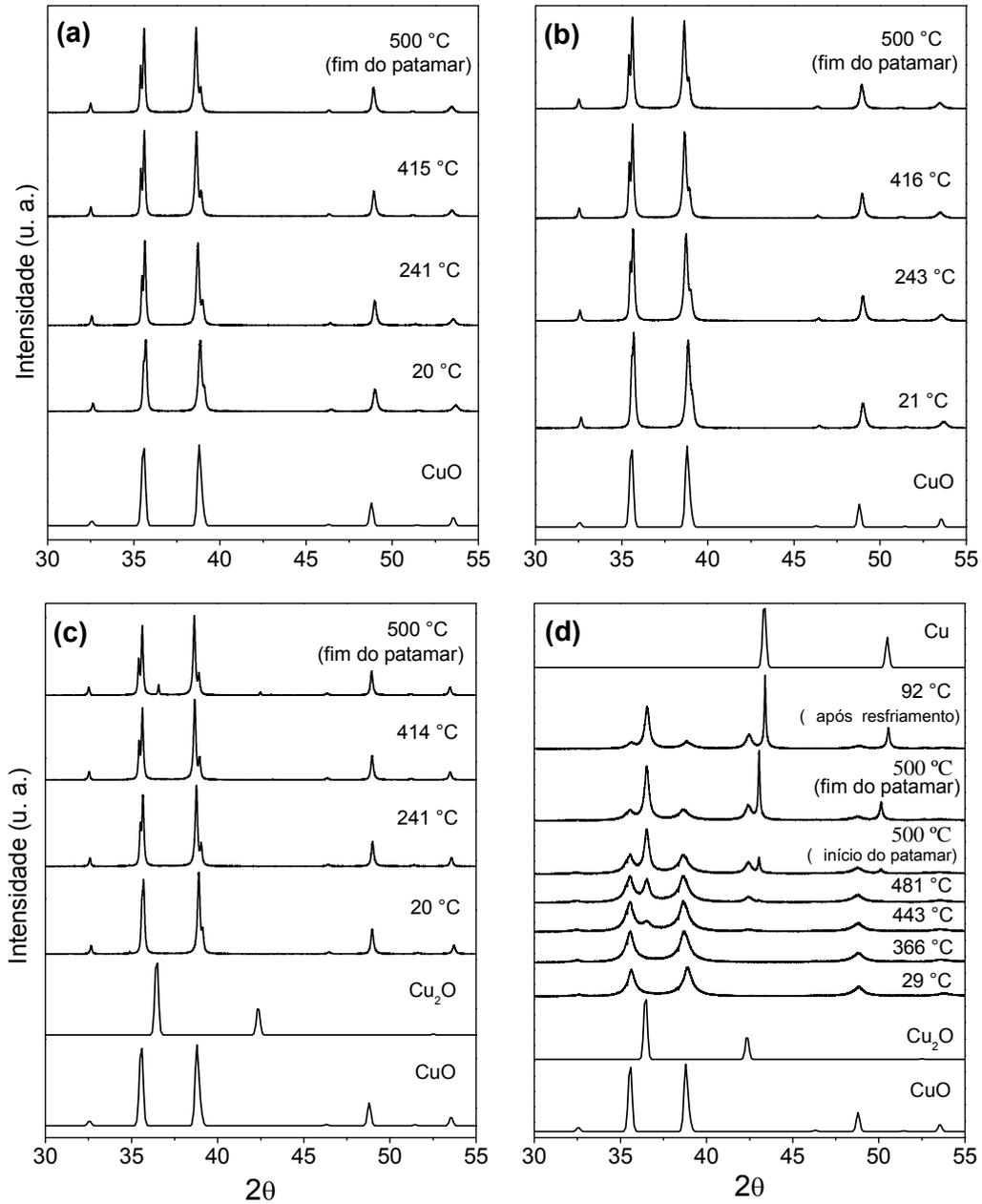
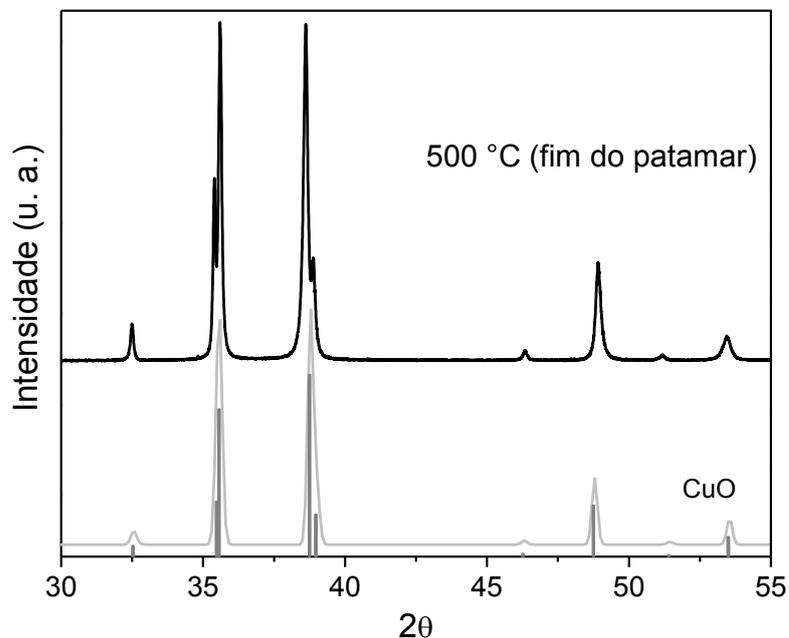


Figura 30 - Difração de raios X do catalisador CuAl-o à temperatura de 500 °C e padrão de CuO (cinza claro: padrão convencional, cinza: padrão com largura de pico menor)



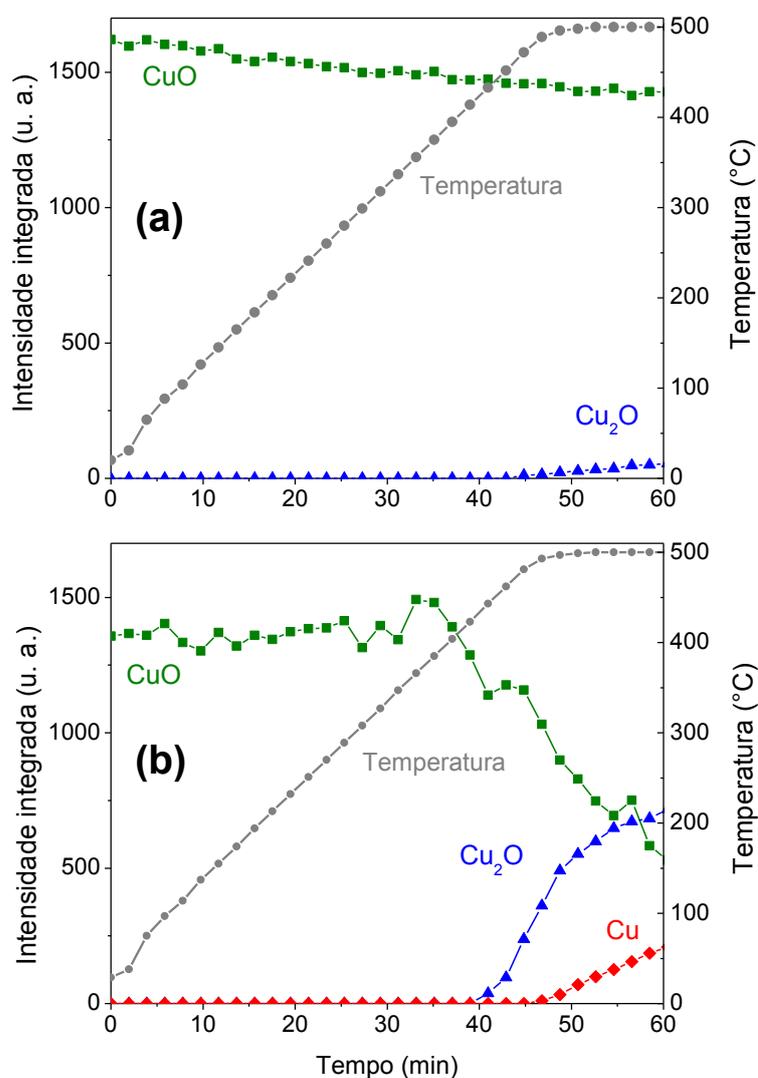
As amostras que apresentaram mudanças na estrutura durante o pré-tratamento (Figuras 29(c) e 29(d)) foram CuAl-p e CuAl-HT-c, as duas que foram preparadas pelo método do precursor. Para elas, apresenta-se a evolução das fases cristalinas CuO, Cu<sub>2</sub>O e Cu metálico em função do tempo/temperatura. Isto foi realizado através do cálculo da área integrada dos picos (chamada de intensidade integrada) mais intensos nos respectivos difratogramas, a saber, 48,8°; 36,5° e 43°.

Na Figura 31(a) pode-se observar a variação da composição das fases durante o pré-tratamento com He da amostra CuAl-p. Percebe-se um ligeiro declínio na curva de concentração de CuO, juntamente com o leve aumento da concentração de Cu<sub>2</sub>O durante o patamar a 500 °C.

A Figura 31(b) apresenta os resultados relativos ao catalisador CuAl-HT-c. Nota-se um decaimento da curva de CuO simultaneamente ao crescimento das curvas de Cu<sub>2</sub>O e Cu metálico em temperaturas superiores a 440 °C. Durante o patamar de temperatura a 500 °C, a formação de Cu<sub>2</sub>O apresenta uma tendência à estabilização enquanto se observa um aumento de cobre metálico. Dessa forma, parte significativa da redução do catalisador ocorre numa temperatura constante e avança com o tempo. Mas a formação dessas espécies reduzidas foi observada em

tratamento sob He e temperaturas alcançando 500°C, apenas para os catalisadores provenientes do método do precursor.

Figura 31 - Evolução da intensidade durante o pré-tratamento com He do catalisador (a) CuAl-p e (b) CuAl-HT-c

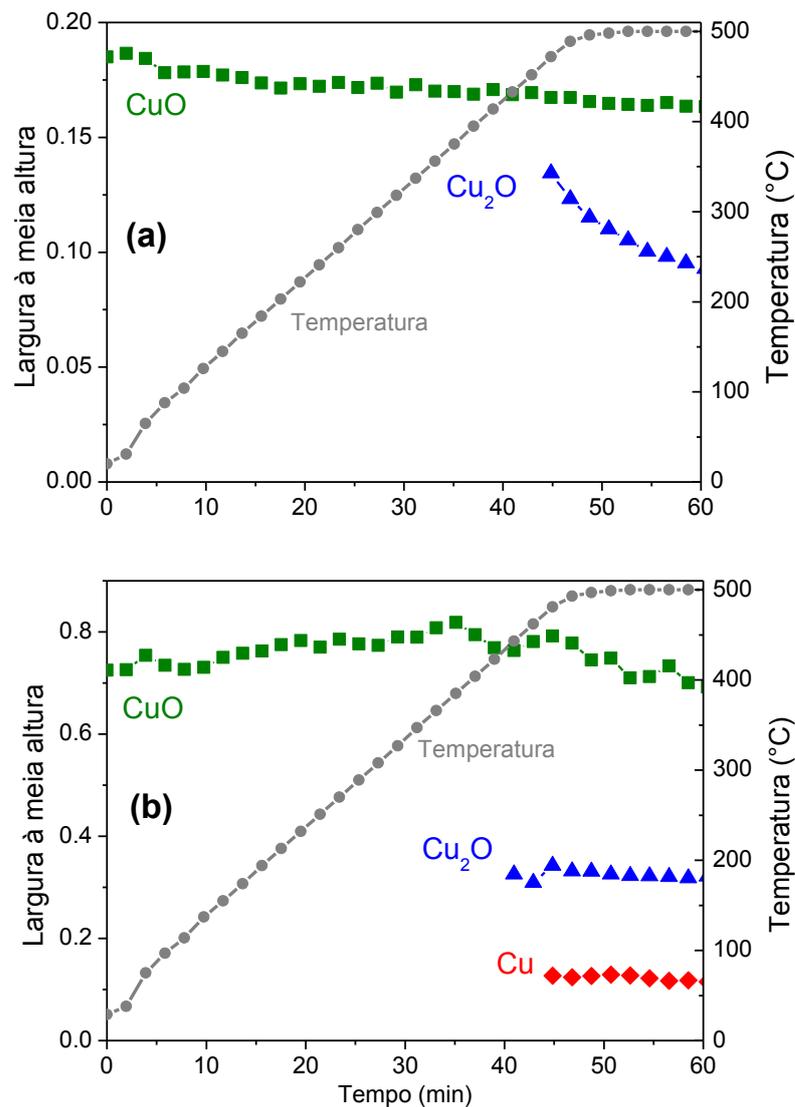


De forma a se compreender esse fenômeno, buscou-se analisar o impacto térmico em parâmetros estruturais do catalisador. Um parâmetro importante em catálise é o grau de cristalinidade, já que ele pode ter um efeito direto no desempenho do catalisador. Partículas com cristalitos menores normalmente apresentam maiores áreas específicas, o que a sua vez conduz a uma fração maior de átomos expostos aos reagentes. Conforme explicado no tópico 3.2.1.2 da parte

de Materiais e Métodos, através da variação da largura à meia altura é possível prever a evolução aparente dos cristalitos.

Na Figura 32(a) apresenta-se a evolução da largura à meia altura com a temperatura para as três fases cristalinas presentes (CuO, Cu<sub>2</sub>O e Cu) no catalisador CuAl-p.

Figura 32 -. Evolução da largura à meia altura durante o pré-tratamento com He do catalisador (a) CuAl-p e (b) CuAl-HT-c

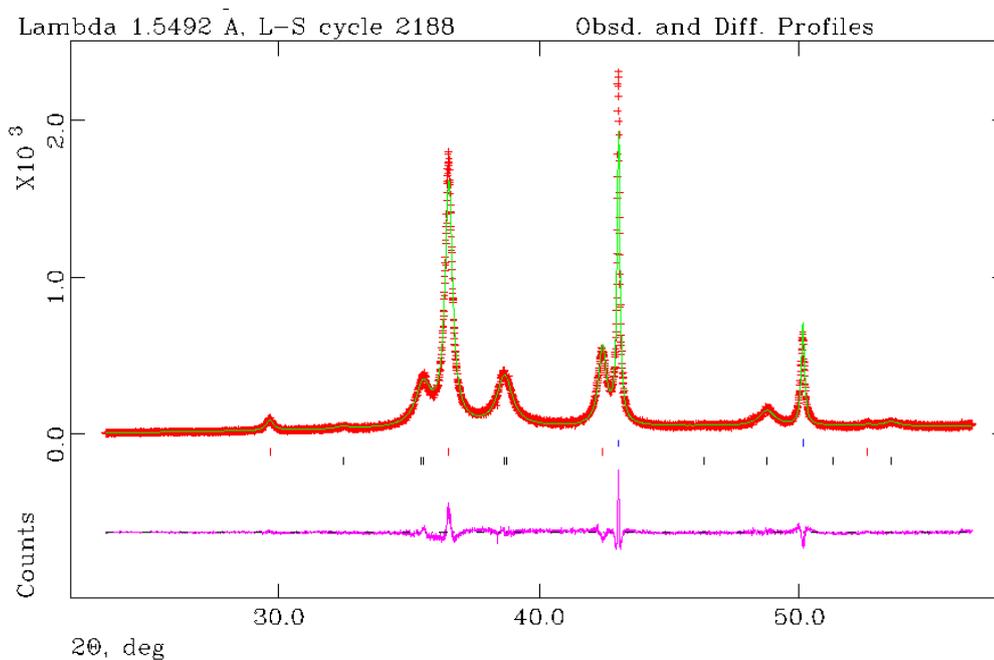


É possível verificar o crescimento dos cristalitos da fase Cu<sub>2</sub>O através do decréscimo a 500 °C na curva da largura à meia altura. A fase cristalina CuO não apresenta mudanças significativas com a temperatura, mantendo praticamente o mesmo tamanho de cristalitos ao longo de todo o pré-tratamento com He. Já no

catalisador CuAl-HT-c (Figura 32(b)) não ocorrem mudanças drásticas, apenas flutuações na curva da largura à meia altura da fase CuO. Este resultado está sugerindo que o catalisador preparado a partir de hidrotalcita apresenta uma maior estabilidade textural/estrutural frente ao tratamento térmico.

De forma a se quantificar as espécies de cobre presente ao final do pré-tratamento com He, utilizou-se o método de Rietveld para quantificar as fases presentes (Figura 33). Constatou-se a presença de 17% de Cu metálico, 45% de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e 37% CuO no catalisador CuAl-HT-c

Figura 33 – Refinamento Rietveld referente ao difratograma do catalisador CuAl-HT-c. Pré-tratamento com He. Difratograma após o resfriamento (92 °C)



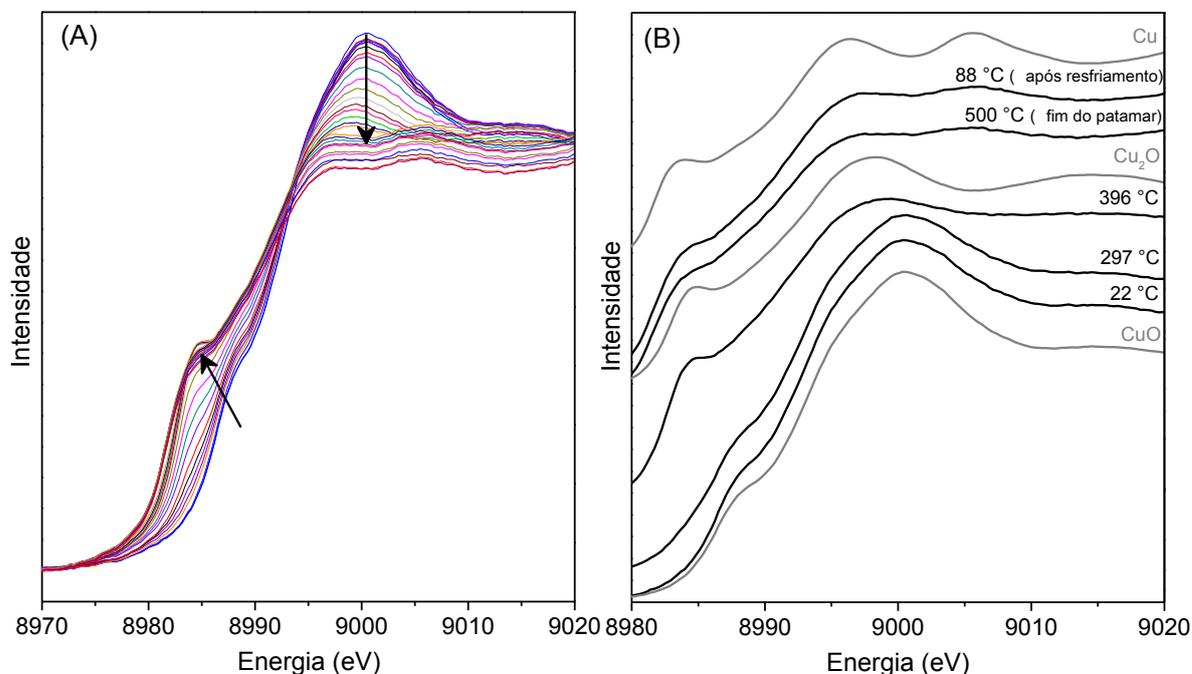
#### 4.2.3.2 XANES *in situ*

XANES é uma técnica precisa para a determinação do estado de oxidação do cobre ao longo de uma reação ou de um pré-tratamento em diferentes atmosferas. Dessa forma, ela foi utilizada na quantificação dessas espécies durante experimentos *in situ*.

Comparado aos outros catalisadores de cobre e alumínio, a redutibilidade do catalisador CuAl-HT-c demonstrou ser mais intensa, com o diferencial de formação de cobre metálico durante uma redução térmica até 500°C, conforme resultados de DRX *in situ*. De forma a se compreender melhor esse comportamento, ou seja, o fato de um pré-tratamento com He sob rampa de temperatura até 500°C promover uma redução do catalisador com formação de Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>0</sup>, optou-se por fazer um experimento complementar utilizando XANES. O objetivo desta etapa foi confirmar a redução térmica para o catalisador CuAl-HT-c. Em seguida, também foi realizada uma avaliação do tratamento térmico com He do catalisador Cu-p, pois não foi possível avaliar este catalisador anteriormente por DRX *in situ*.

Os resultados de XANES para o catalisador CuAl-HT-c na presença de He estão mostrados na Figura 34. Pode-se observar que ao aquecer até 297 °C, o perfil praticamente não se altera e é semelhante ao CuO de referência. A presença de Cu<sup>2+</sup> é caracterizada por uma banda fraca na região de pré-borda de absorção a 8988 eV, atribuída à transição 1s → 3d, e uma banda de absorção mais forte próximo a 9000 eV, devido à transição 1s → 4p do Cu<sup>2+</sup>. Comparando-se os espectros de XANES entre 297 e 396 °C, nota-se que na região de pré-borda aparece uma nova banda em, aproximadamente, 8984 eV, atribuída à transição 1s → 4p, enquanto a intensidade da banda na borda de absorção diminui, caracterizando a formação de Cu<sup>+</sup>. Com o aumento progressivo da temperatura percebe-se uma nova mudança no espectro, com a banda de pré-borda atribuída à transição 1s → 4p tornando-se menos intensa. Também surge uma banda pós-borda (em aproximadamente 9005 eV) semelhante ao espectro de referência de Cu<sup>0</sup>. Durante o resfriamento, os espectros permanecem semelhantes ao obtido a 500 °C (LIU; ROBOTTA, 1993; MACIEL *et al.*, 2012). Portanto, assim como para o DRX *in situ*, os espectros XANES do catalisador CuAl-HT-c mostram que o tratamento térmico em atmosfera inerte (He) modifica o catalisador, com formação de espécies Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>0</sup>.

Figura 34 – XANES na borda K do Cu do catalisador CuAl-HT-c durante o pré-tratamento com He. (A) evolução com a temperatura; (B) comparação com os padrões CuO, Cu<sub>2</sub>O e Cu metálico. A direção das setas indica o incremento da temperatura

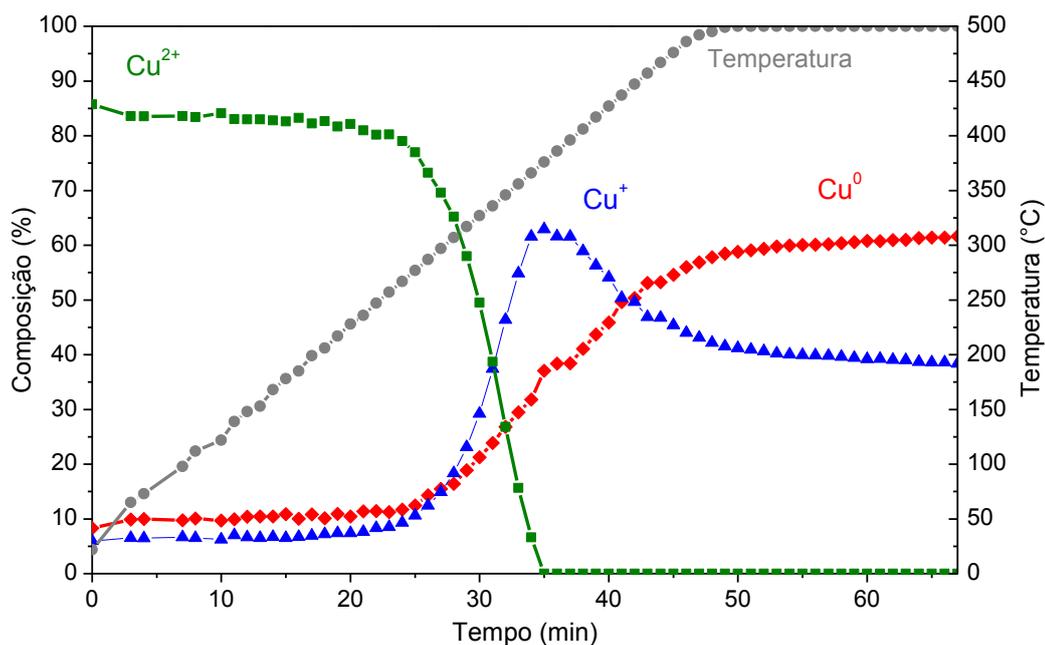


A quantificação destes resultados de XANES foi realizada com base nos espectros dos padrões e é mostrada na Figura 35. Os resultados sugerem que no início a espécie predominante seja Cu<sup>2+</sup>, com 86 %. Com a elevação da temperatura, a amostra vai sofrendo redução em meio inerte e a partir de 376 °C já não se identificam as espécies de Cu<sup>2+</sup>. Nesta mesma temperatura, a concentração de Cu<sup>+</sup> alcança o máximo de 63 % e em seguida esta diminui até o final do pré-tratamento a 500 °C, devido à redução de Cu<sup>+</sup> para Cu<sup>0</sup>. Ao final do aquecimento, o catalisador CuAl-HT-c é composto por 38 % de Cu<sup>+</sup> e 62 % de Cu<sup>0</sup>.

Uma comparação entre os resultados de DRX *in situ* e de XANES (Figuras 29(d) e 34) mostra certa divergência. Observa-se que nos resultados de DRX *in situ* não há espécies Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>0</sup> no início do pré-tratamento, como verificado por XANES. Além disso, por XANES não se observam mais espécies de Cu<sup>2+</sup> ao término do pré-tratamento com He, diferente do que se observa na Figura 29(d) (DRX), onde é nítida a presença dessa espécie. No primeiro caso, uma possível explicação estaria no fato dessas espécies de cobre observadas apenas por XANES (Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>0</sup>) não serem cristalinas e estarem em uma baixa concentração (menor de 10%) e,

portanto, não visualizadas por DRX, como observado por Clausen *et al.* (1991). Para o segundo caso, ou seja, espécies de  $\text{Cu}^{2+}$  registradas por DRX e não visualizadas por XANES, uma questão importante para se tentar esclarecer essa divergência é compreender em que condições as análises foram realizadas.

Figura 35 – Evolução das espécies de cobre do catalisador CuAl-HT-c durante o pré-tratamento com He



O estudo de Grunwaldt *et al.* (2004) destaca a influência de diferentes células de reação utilizadas para a espectroscopia de absorção de raios X. Os autores compararam a redução do catalisador CuO/ZnO em duas células de reação diferentes. Na primeira, utilizaram 30 % de CuO/ZnO diluído em nitrato de boro usado na forma de pastilha, em uma célula na qual o gás passava por ambos os lados da amostra. A segunda célula consistia em um capilar, na qual o gás atravessava a amostra, utilizada na forma de pó peneirado. Os resultados XANES sobre a reação em atmosfera de  $\text{H}_2$  mostraram que a redução utilizando o capilar ocorreu mais rapidamente, comparado à primeira célula. Para ambas as células ocorreu a formação intermediária de  $\text{Cu}^+$ , sendo a maior parte de  $\text{Cu}^{2+}$  convertida diretamente para  $\text{Cu}^0$ . No entanto, a fração de  $\text{Cu}^+$  para as células eram levemente diferentes, sendo maior para a primeira célula com a pastilha. A redução do catalisador iniciava-se em ambos os casos à mesma temperatura, mas o tempo de

redução era claramente diferente, o que foi atribuído à geometria diferente das células *in situ*. As explicações para tais diferenças poderiam estar relacionadas às limitações de transferência de massa ou às condições de fluxo das células. O tempo completo para a redução do catalisador foi expresso como:

$$\tau = \tau_{film} + \tau_{poro} + \tau_{reação} \quad (41)$$

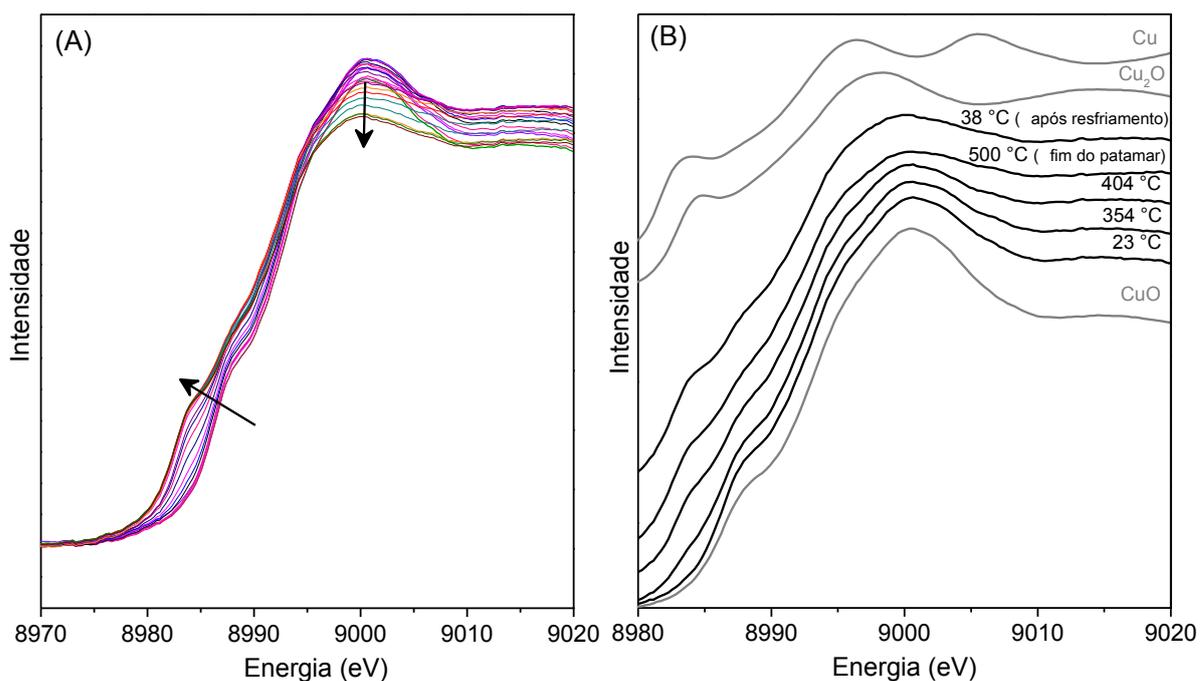
onde  $\tau_{film}$ ,  $\tau_{poro}$  e  $\tau_{reação}$  é o tempo para a transferência de massa externa, a difusão de poros e a reação química, respectivamente. No entanto, o controle pela reação química não explicaria as diferenças entre os dois tipos de células, portanto, foram estimados apenas os tempos para a transferência de massa externa e a difusão dos poros. De acordo com as equações utilizadas pelos autores, para ambas as células, a etapa de difusão dos poros foi a etapa limitante. No caso da primeira célula, utilizando a pastilha, o tempo total de redução foi significativamente maior do que com a célula utilizando o capilar. Assim, concluiu-se que as diferenças entre as duas células eram esperadas devido aos efeitos de difusão dos poros. (GRUNWALDT *et al.*, 2004).

No presente trabalho, as análises XANES foram realizadas com o material diluído em um ligante (nitreto de boro) e empastilhado, colocado em um porta-amostra no interior de um tubo no qual o gás do pré-tratamento pode escoar através da amostra e pelas laterais do porta-amostra; nas análises de DRX *in situ* foram utilizadas pastilhas autosuportadas, dispostas em um porta-amostra que era submetido a um movimento de rotação, e o gás escoava em torno à amostra, mas sem atravessá-la. Assim, pode-se dizer que no experimento de XANES *in-situ* parece mais fácil reduzir a pastilha como um todo, já que ao menos parte do fluxo deve atravessar a amostra, facilitando sua redução. Por DRX, o gás deve alcançar a pastilha em sua profundidade apenas por difusão. Portanto, assim como no estudo de Grunwaldt *et al.* (2004), os efeitos difusionais são diferentes para cada célula de tratamento utilizada para a análise de DRX *in situ* e XANES, e isto influencia na formação de espécies diferentes de cobre durante as análises do pré-tratamento.

Os resultados de XANES para o catalisador monometálico Cu-p podem ser verificados na Figura 36. Percebe-se que ocorrem mudanças nos espectros com a temperatura, conforme mostra a Figura 36 (A). Na Figura 36 (B), o espectro obtido a

temperatura ambiente (antes do aquecimento) apresenta uma banda fraca na região pré-borda a 8988 eV e uma banda de absorção mais intensa em aproximadamente 9000 eV, relacionadas às transições do  $\text{Cu}^{2+}$ , conforme falado anteriormente. No entanto, com o aquecimento progressivo, percebe-se que em  $404^\circ\text{C}$ , por exemplo, há uma mudança nos espectros, com o surgimento de uma banda pré-borda em aproximadamente 8984 eV, indicando a transição para espécies  $\text{Cu}^+$ . Entretanto, a altas temperaturas ou após o resfriamento, o espectro não mostra claramente um único estado de oxidação predominante, sugerindo a existência de diferentes espécies de cobre com composições possivelmente próximas.

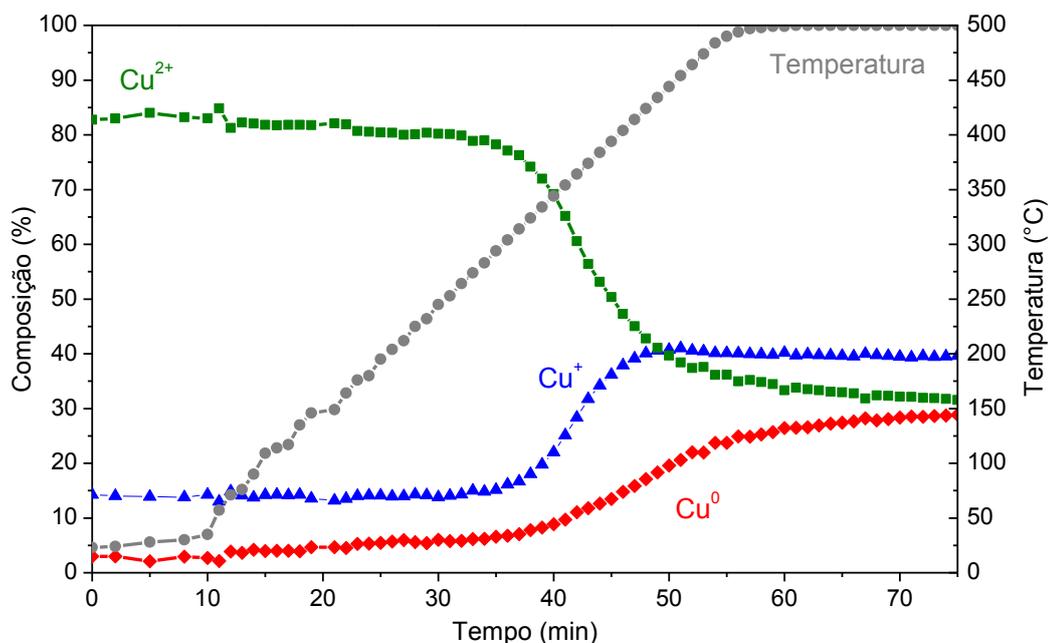
Figura 36 - XANES na borda K do Cu do catalisador Cu-p durante o pré-tratamento com He. (A) evolução com a temperatura; (B) comparação com os padrões  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  e Cu metálico. A direção das setas indica o incremento da temperatura



Para esclarecer isto, a quantificação dos espectros para o pré-tratamento com He utilizando o catalisador Cu-p são apresentadas na Figura 37. Inicialmente, o catalisador Cu-p apresenta 83 % de  $\text{Cu}^{2+}$  e começa a se reduzir de forma mais significativa a partir de  $280^\circ\text{C}$ . Entretanto, ao contrário do catalisador CuAl-HT-c, a composição de  $\text{Cu}^+$  não apresenta um máximo com posterior queda, mas continua a crescer até  $414^\circ\text{C}$ , quando a partir de então se estabiliza mesmo no patamar de temperatura a  $500^\circ\text{C}$ . A formação de  $\text{Cu}^0$  inicia na mesma faixa de temperatura e

crece lentamente até o fim do patamar a 500 °C. Ao final do patamar, tem-se uma mistura das três espécies de cobre, 31 % de  $\text{Cu}^{2+}$ , 40 % de  $\text{Cu}^+$  e 29 % de  $\text{Cu}^0$ .

Figura 37 – Evolução dos diferentes estados de oxidação do cobre durante o pré-tratamento com He do catalisador Cu-p



#### 4.2.4 Redutibilidade química do catalisador derivado do precursor tipo hidrotalcita

##### 4.2.4.1 DRX *in situ*

Entre todos os catalisadores avaliados, o CuAl-HT-c mostrou características estruturais e texturais diferenciadas, tanto em condições ambientes como durante o pré-tratamento com He. Foi também avaliada a redutibilidade dessa amostra no pré-tratamento com diferentes atmosferas.

Primeiramente, essa avaliação foi feita em presença de oxigênio (Figura 38(a)), para verificar a possibilidade da redução do cobre também nestas condições. Entretanto, em atmosfera oxidante, todos os difratogramas obtidos durante a rampa de temperatura e após o patamar a 500 °C foram característicos da fase  $\text{CuO}$ , ou

seja, aparentemente não houve mudança no estado de oxidação do cobre nessas condições.

Também foram estudados os pré-tratamentos do catalisador CuAl-HT-c usando-se dois agentes redutores,  $H_2$  e CO. As Figuras 38(b) e 38(c) confirmam a evolução da redução do CuO (única fase cristalina presente após calcinação) com a temperatura. Quando tratada com  $H_2$  (Figura 38(b)) a transição  $CuO \rightarrow Cu_2O \rightarrow Cu$  ocorre de forma rápida entre 244 e 282 °C. Nessa faixa pode-se visualizar a formação de  $Cu_2O$  que, no entanto, rapidamente se transforma em Cu com o aumento da temperatura. Como era esperado, a redução durante o tratamento com CO ocorre em uma faixa de temperatura mais elevada do que durante o pré-tratamento com  $H_2$ , o que está de acordo com a literatura, pois o CO é um agente redutor mais fraco que o  $H_2$  (DECOLATTI *et al.*, 2011; LING-YUN *et al.*, 2012). A transição  $CuO \rightarrow Cu_2O \rightarrow Cu$  ocorre entre 312 e 369 °C, sendo possível observar o aumento do pico de  $Cu^+$  até 350 °C, quando se inicia a redução a Cu. Em ambos os tratamentos, com  $H_2$  ou com CO, é obtido um catalisador final com um difratograma típico de cobre metálico.

Durante o pré-tratamento com  $O_2$  apenas a fase cristalina do CuO esteve presente nas condições de estudo, entretanto, é interessante apresentar a evolução das fases durante o pré-tratamento redutor com  $H_2$  e CO. Conforme exposto anteriormente, o pré-tratamento com  $H_2$  indicou uma rápida redução do catalisador CuAl-HT-c.

A Figura 39(a) mostra que a aproximadamente a 282 °C, todo o CuO foi consumido restando ainda  $Cu_2O$  que é rapidamente reduzido a cobre metálico até aproximadamente 302 °C e em um intervalo de 4 min. A partir daí a amostra contém apenas cobre metálico até o final do pré-tratamento. Já no pré-tratamento com CO, a Figura 39 (b) mostra claramente que a formação de  $Cu_2O$  ocorre com maior intensidade e num maior intervalo de aproximadamente 10 min.

Figura 38 - Difratoogramas de raios X do catalisador CuAl-HT-c durante o pré-tratamento com (a) O<sub>2</sub>, (b) H<sub>2</sub> e (c) CO. Padrões: CuO (ICSD 16025), Cu<sub>2</sub>O (ICSD 52043) e Cu (ICSD 43493)

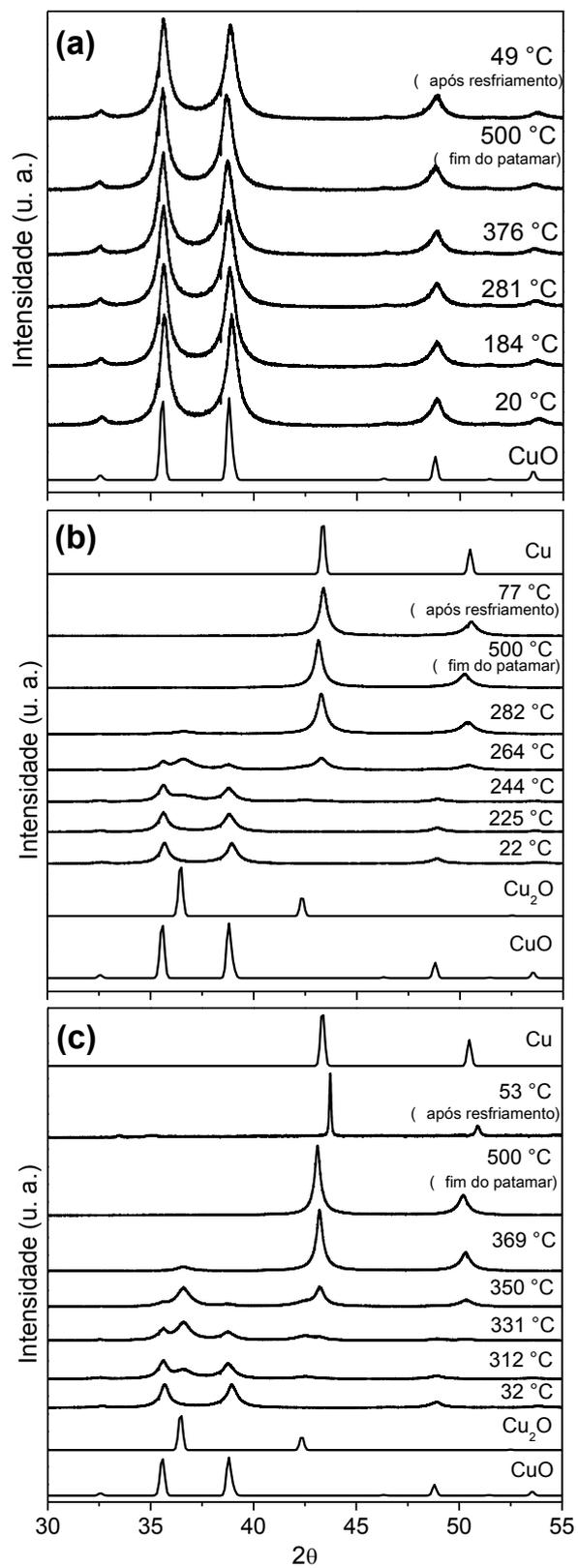
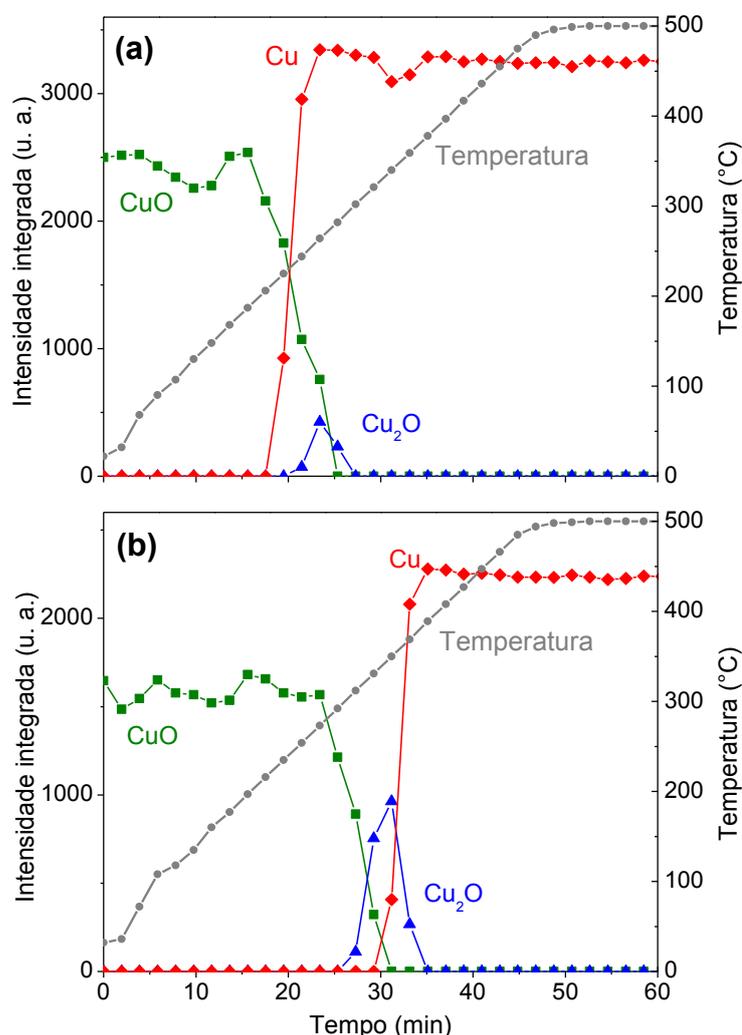


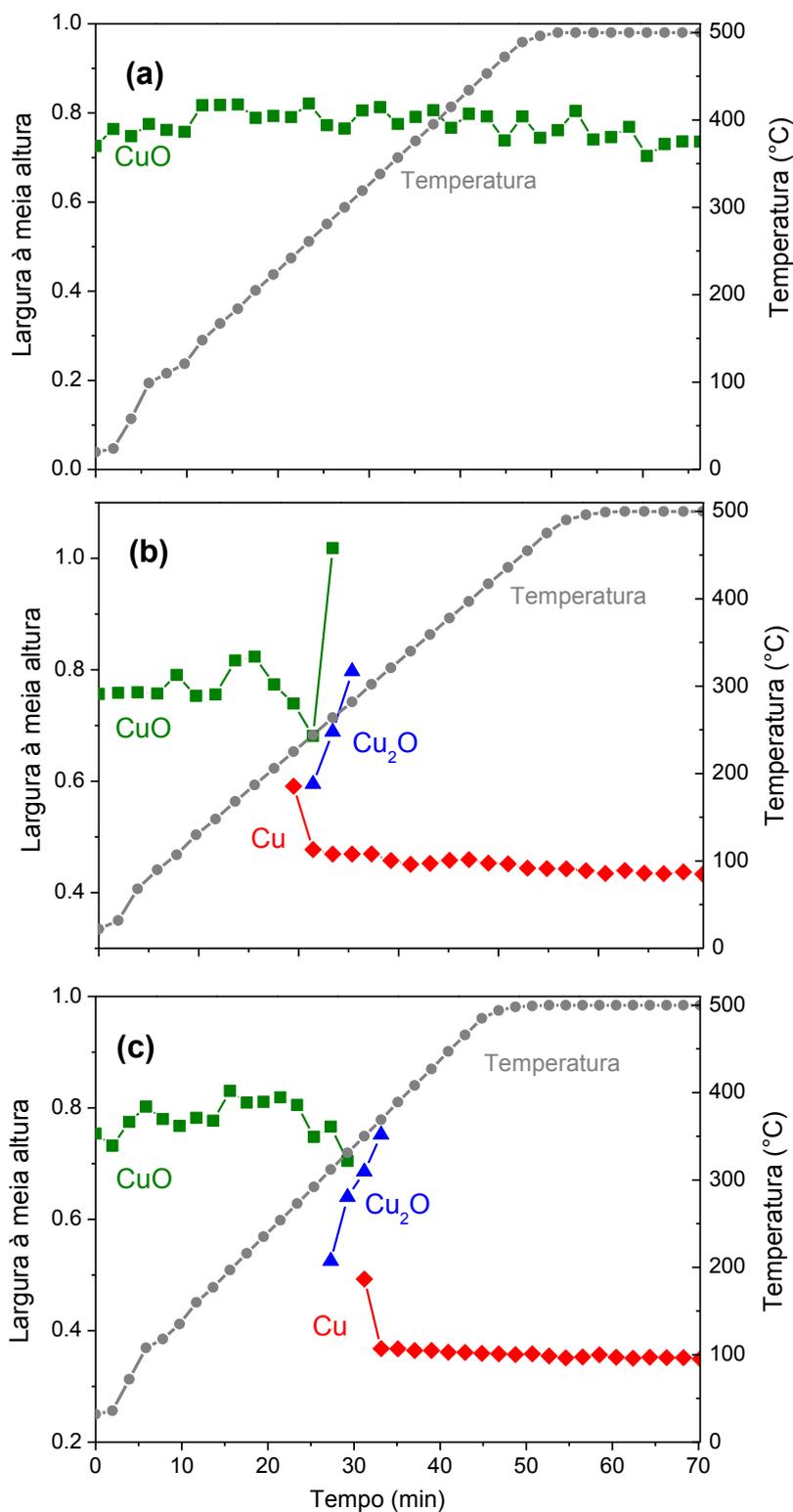
Figura 39 - Evolução da área integrada durante o pré-tratamento do catalisador CuAl-HT-c com (a) H<sub>2</sub> e (b) CO



Por outro lado, as curvas de FWHM mostram que não ocorreram mudanças significativas no tamanho dos cristalitos durante o pré-tratamento em atmosfera oxidante, conforme pode ser verificado na Figura 40(a).

Durante o pré-tratamento com H<sub>2</sub>, percebe-se a diminuição da cristalinidade da fase CuO com o aumento da temperatura (Figura 40(b)) através do aumento do FWHM que é verificado juntamente com a formação da fase Cu<sub>2</sub>O e Cu metálico. O FWHM da fase Cu<sub>2</sub>O aumenta rapidamente, indicando que esta fase está sendo totalmente reduzida. Já a fase de cobre metálico torna-se mais cristalina a 244 °C, e a partir desta temperatura não ocorrem mudanças significativas na curva do FWHM.

Figura 40 - Evolução do FWHM do catalisador CuAl-HT-c durante o pré-tratamento com (a) O<sub>2</sub>, (b) H<sub>2</sub> e (c) CO



A evolução do FWHM para as fases cristalinas presentes durante o pré-tratamento com CO pode ser visualizada na Figura 40(c). A formação e a redução

de  $\text{Cu}_2\text{O}$  são confirmadas através do aumento do FWHM até o desaparecimento desta fase cristalina. É verificado também o aumento da cristalinidade entre 225 e 244 °C referente à fase de Cu metálico. A partir de 244 °C não ocorrem mudanças na cristalinidade do catalisador CuAl-HT-.c.

#### 4.2.4.2 XANES *in situ*

Os resultados XANES utilizando o catalisador CuAl-HT-c no pré-tratamento redutor com  $\text{H}_2$  podem ser verificados na Figura 41. Inicialmente, observa-se uma banda fraca na região de pré-borda de absorção a 8988 eV, atribuída à transição  $1s \rightarrow 3d$ , e uma banda de absorção mais forte, próxima a 9000 eV, característica da transição  $1s \rightarrow 4p$  do  $\text{Cu}^{2+}$ . De 296 °C a 316 °C, a região de pré-borda desloca-se para, aproximadamente, 8984 eV, atribuída à transição  $1s \rightarrow 4p$ , enquanto a intensidade da banda na borda de absorção diminui, caracterizando a formação de  $\text{Cu}^+$ . Já a 500 °C, a banda de pré-borda atribuída à transição  $1s \rightarrow 4p$  se desloca para menores comprimentos de onda e surge uma banda pós-borda (em aproximadamente 9005 eV) semelhante ao espectro de referência de  $\text{Cu}^0$ . Durante o resfriamento, os espectros permanecem semelhantes ao obtido a 500 °C.

Na Figura 42, pode-se observar a quantificação das diferentes espécies de cobre com a mudança de temperatura, referente à Figura 41. É possível perceber que as espécies reduzidas de cobre começam a aumentar a partir de aproximadamente 200 °C. Até 316 °C, todo o  $\text{Cu}^{2+}$  é transformado em espécies reduzidas de cobre e, nesta mesma temperatura, ocorre um pico na formação de  $\text{Cu}^+$ , alcançando 53 % de composição. Este percentual é inferior ao máximo verificado com o pré-tratamento com He, indicando que a redução direta ao cobre metálico acontece mais fortemente no pré-tratamento com  $\text{H}_2$ . Com o aumento progressivo da temperatura, a partir de 336 °C, é obtido 100 % de Cu metálico.

Figura 41 – XANES na borda K do Cu do catalisador CuAl-HT-c durante o pré-tratamento com H<sub>2</sub>. (A) evolução com a temperatura; (B) comparação com os padrões CuO, Cu<sub>2</sub>O e Cu metálico. A direção das setas indica o incremento da temperatura

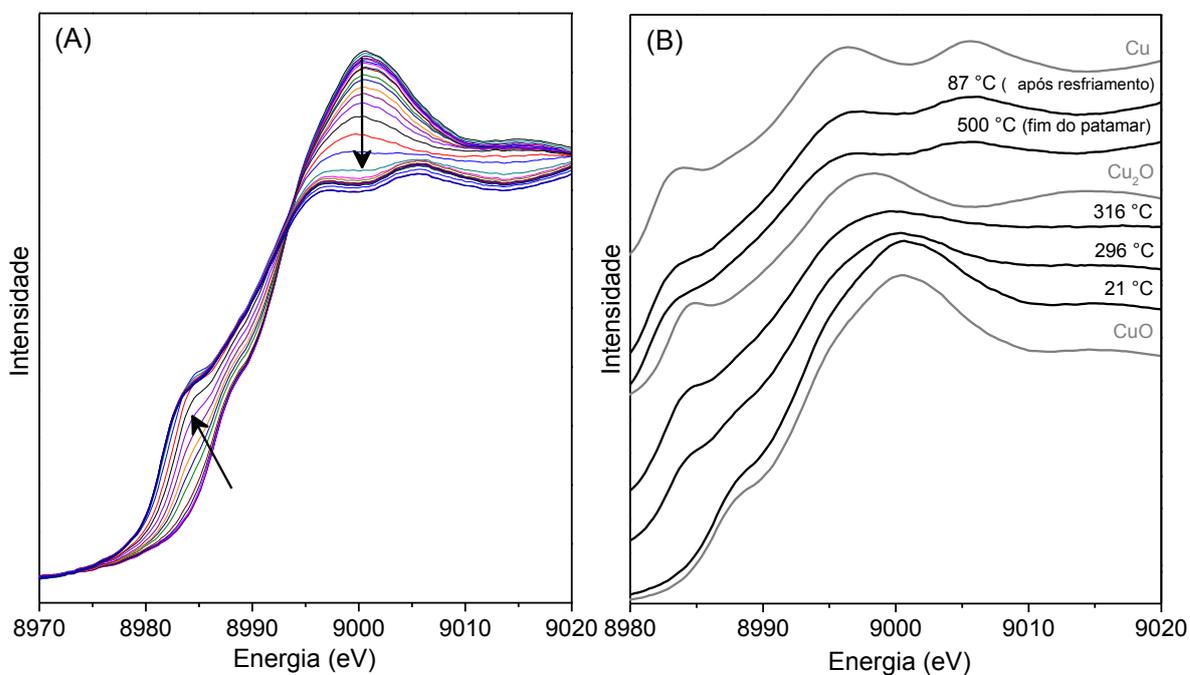
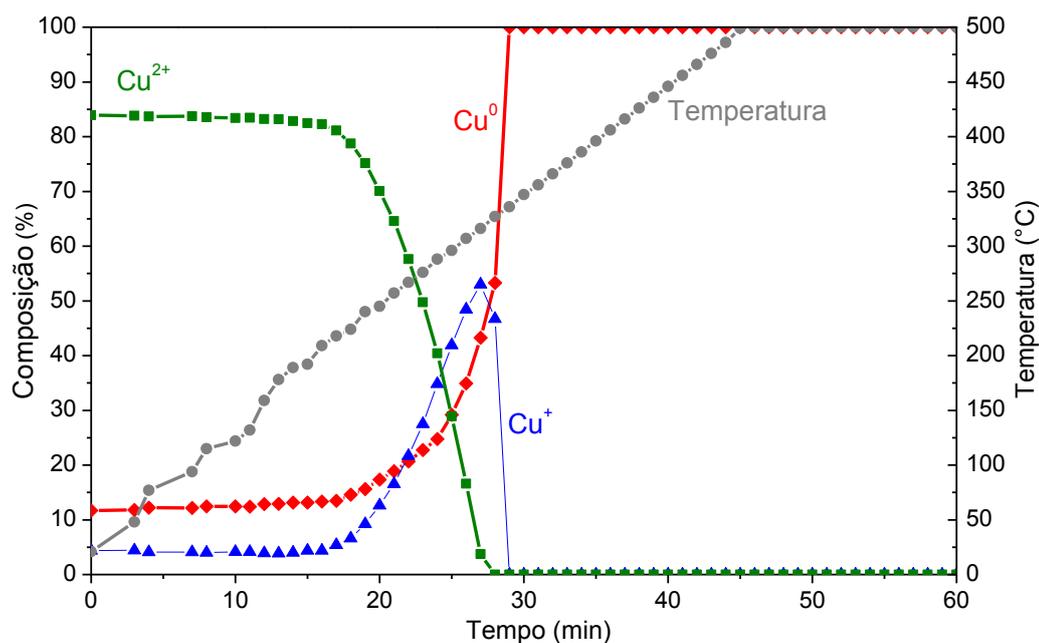


Figura 42 – Evolução dos diferentes estados de oxidação do cobre durante o pré-tratamento com H<sub>2</sub> do catalisador CuAl-HT-c



### 4.3.3 Discussão

No estudo da caracterização dos catalisadores mostrou-se através da difração de raios X, que quando o catalisador de cobre e alumínio é preparado por várias metodologias, apenas uma diferença no tamanho dos cristalitos da fase tenorita é observada no óxido proveniente do precursor tipo hidrotalcita. Mas outras caracterizações posteriores confirmaram que apesar de todos os óxidos preparados terem a mesma estrutura cristalina, há características importantes que os diferenciam, tais como as propriedades texturais e de redutibilidade.

Sobre as propriedades texturais dos óxidos, é importante destacar o catalisador oriundo do precursor tipo hidrotalcita (CuAl-HT-c) cuja área específica, o diâmetro e o volume de poros são nitidamente superiores. A influência da temperatura nesses parâmetros é de grande importância pelas aplicações em temperaturas elevadas. Nesse contexto, as espécies formadas mantiveram seu tamanho de cristal durante todo o aquecimento (Figura 32). Isto não acontece com o óxido formado a partir da precipitação individual do Al e do Cu (com os mesmos agentes do precursor tipo hidrotalcita) e posterior mistura e calcinação (CuAl-p). A estrutura da hidrotalcita proporciona propriedades diferenciadas, provavelmente por proporcionar um contato íntimo do Al com o Cu. O alumínio mais próximo confere uma estabilidade nas dimensões dos cristais presentes. Um fenômeno similar foi observado por Rotgerink *et al.* (1986) para materiais tipo hidrotalcita NiAl calcinados e reduzidos. Segundo os autores, os íons de alumínio nos cristais de NiO ou Ni metálico são os responsáveis pela estabilização do tamanho dos cristalitos, quando comparado com materiais com excesso de Ni (Ni/Al = 20).

Além da questão textural e estrutural, a redutibilidade dos catalisadores é um parâmetro fundamental para análise de seu desempenho em inúmeras reações de oxirredução. Para entender melhor esse aspecto, optou-se pela realização de um estudo sobre a redutibilidade térmica dos quatro óxidos através de experimentos *in situ* durante aquecimento em atmosfera inerte (procedimento usual antes de se fazer um teste catalítico). Surpreendentemente, observou-se que os óxidos preparados a partir do método do precursor (CuAl-HT-c e CuAl-p) exibiram mudanças de estrutura durante o aquecimento em presença de um gás inerte, sendo estas mudanças mais drásticas no caso do precursor tipo hidrotalcita. Comparando-se as metodologias

empregadas, o método do precursor tipo hidrotalcita é o que proporciona um maior contato entre o cobre e a alumina.

Apesar de não se encontrar relatos na literatura sobre este fenômeno especificamente em óxidos de cobre/alumínio originados de precursor tipo hidrotalcita, vários artigos discutem a autoredução principalmente em catalisadores Cu/ZSM-5 com elevada razão Cu/Al. Algumas informações relacionadas à redução de óxidos de Cu em presença de Al durante tratamento térmico também têm sido relatadas.

De acordo com Hu *et al.* (2016), que estudaram óxido de cobre e alumínio obtido por mistura mecânica (70% m/m de CuO e 30% m/m de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), esse sistema apresenta uma alta capacidade de liberar oxigênio gasoso principalmente a altas temperaturas, entre 850 e 1000 °C, se autoreduzindo, de acordo com a reação:



O cobre também é considerado o metal de transição de maior redutibilidade entre os íons trocados em zeólitas (DALCONI *et al.*, 2006). Liu e Robota (1993) ao investigarem os espectros XANES do pré-tratamento com He a 500 °C por 1 h, também verificaram a presença de espécies reduzidas de cobre. A análise mostrou que 70 % dos íons de cobre na amostra foram auto-reduzidos a Cu<sup>+</sup> e o restante permaneceu como Cu<sup>2+</sup>. Os autores sugeriram que a formação de Cu<sup>+</sup> ocorre devido à dessorção de O<sub>2</sub> do CuO. Iwamoto *et al.* (1991) relataram através de análises físico-químicas que, após pré-tratamento com He a 500 °C, a composição da zeólita Cu-MFI-116 continha 40 % de espécies Cu<sup>+</sup>.

Outros mecanismos da autoredução de CuO são propostos na literatura. Iwamoto *et al.* (1991) e Naccache *et al.* (1971) sugeriram que moléculas de água coordenadas próximas aos íons Cu<sup>2+</sup> são facilmente ionizadas e dissociadas devido aos fortes campos eletromagnéticos e então formam sítios ácidos de Brønsted e Cu(OH)<sup>+</sup>. A presença de Cu<sup>+</sup> a altas temperaturas ocorre devido à dimerização ou polimerização de espécies Cu(OH)<sup>+</sup> por desidratação para formar espécies Cu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-Cu<sup>2+</sup> e posterior redução de Cu<sup>2+</sup> através do desprendimento de ½ O<sub>2</sub>. Larsen *et al.* (1994) também propuseram um mecanismo no qual a redução térmica dos íons Cu<sup>2+</sup> é acompanhada pela dessorção de água, e o seguinte mecanismo foi formulado:



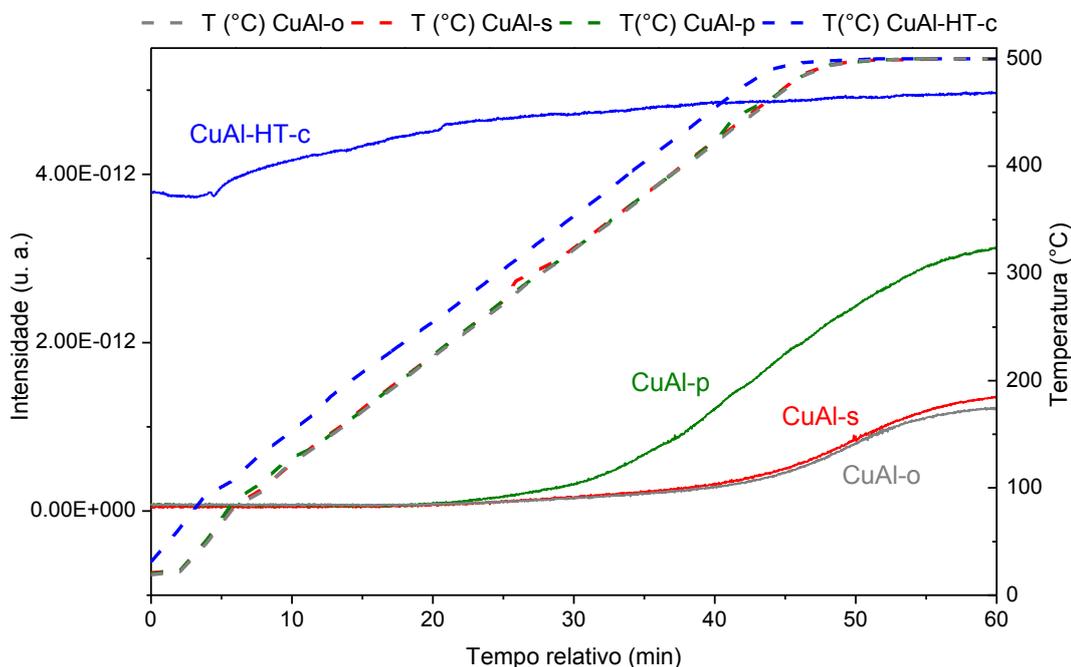
Sárkány *et al.* (1992) também propuseram que a autoredução em He se dá pela perda de oxigênio de dímeros de cobre ( $\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Cu}^{2+}$ ) que são espécies normalmente mais fáceis de se reduzir.

De acordo com Lee *et al.* (2003) a redução de filmes de cobre parcial ou totalmente oxidados por tratamento térmico sob vácuo mostrou que para óxidos parcialmente reduzidos (como é o caso, conforme resultados de XANES), a redução térmica ocorre a partir de 200°C e se dá pela movimentação de oxigênio que reduz a  $\text{Cu}^+$  o composto no qual estava (que podem ser as espécies  $\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Cu}^{2+}$ ), indo oxidar partículas de cobre metálico já presentes. Os autores comentam que isso está de acordo com a análise termodinâmica do sistema que mostra que a reação entre o oxigênio do CuO com o cobre metálico é termodinamicamente favorável ( $\Delta G < 0$ ) na formação do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , diferente da situação onde há a liberação de oxigênio para o meio, como apresentado a seguir:



Nesta tese, uma justificativa para a intensa redução térmica dos catalisadores CuAl-HT-c com a elevação da temperatura em meio inerte seria uma maior presença dessas espécies ( $\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Cu}^{2+}$ ). A formação dessas espécies é acompanhada pela dessorção de água conforme reação (43) e o espectro de massas coletado durante os experimentos *in-situ* de DRX no pré-tratamento com He na Figura 43 confirmam uma saída contínua de água durante toda a rampa de temperatura, que ainda permanece, durante o patamar a 500 °C.

Figura 43 - Espectro de massa 18 durante o DRX in-situ para os catalisadores de Cu e Al. Pré-tratamento com He



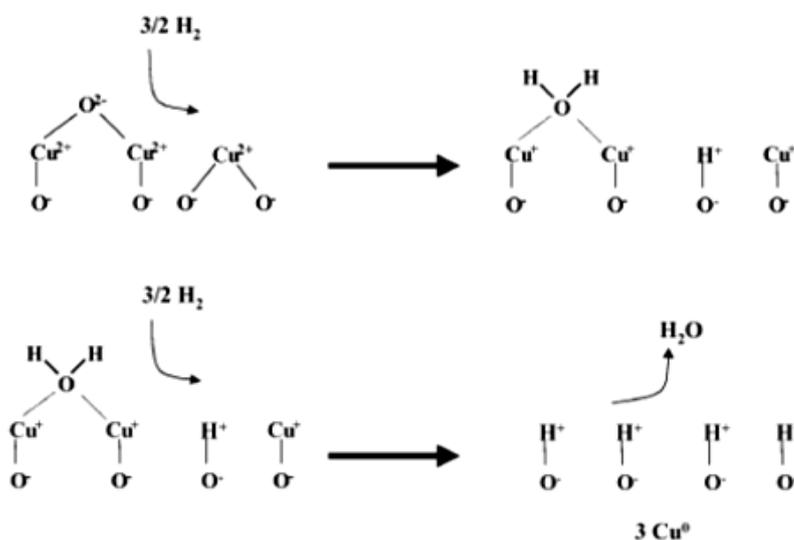
A formação de cobre metálico é confirmada ocorrer a partir da redução do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , sob tratamento térmico a alto vácuo (POULSTON *et al.*, 1996). Além desse, tem-se o estudo de Dalconi *et al.* (2006), que analisaram a rampa de temperatura da amostra Cu-ZSM-5 com alto teor de cobre e verificaram a autoredução do excesso de cobre durante o tratamento térmico sob fluxo de ar e sua progressiva oxidação para  $\text{CuO}$ . Os autores relataram não só a formação de  $\text{Cu}^+$ , mas também de espécies Cu metálico mesmo em atmosfera oxidante. Foi sugerido que, dependendo das condições da troca iônica (pH, temperatura e solução de troca), ocorram precipitações locais de hidróxido de cobre. Estas espécies multinucleares de cobre dispersas na superfície da zeólita foram consideradas como amorfas e não detectadas a temperatura ambiente. Durante o aquecimento e progressiva desidratação da zeólita, mudanças nas espécies de cobre dispersas ocorrem, levando à formação de partículas de cobre metálico. Os autores presumiram que a formação de  $\text{Cu}^0$  esteja estritamente relacionada à decomposição de espécies de hidróxido de cobre, além da desidratação da zeólita, através de um processo de redução autocatalítica dos íons de cobre. O início de formação de  $\text{Cu}^0$  é observado a partir de 350°C.

Ainda com foco na questão da redutibilidade do catalisador CuAl-HT-c, neste trabalho foram feitas medidas *in situ* para estudar o comportamento deste catalisador na presença de outros gases não inertes, como O<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>.

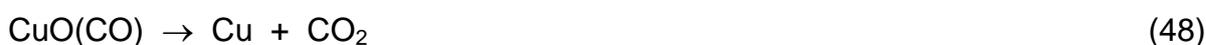
Com oxigênio (Figura 38(a)) não se observou redução térmica, não havendo mudança de fase (CuO), nem de tamanho de cristalitos. A possibilidade de redução, inclusive em atmosfera oxidante, tinha sido considerada, já que na literatura se reporta uma redução transitória do Cu<sup>2+</sup> (aparência de espécies Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>0</sup>) a temperaturas inferiores a 600 °C em presença de ar (DALCONI *et al.*, 2006).

Uma análise da redução sob atmosfera de hidrogênio para CuAl-HT-c mostra coerência entre os resultados de DRX *in situ* e de RTP. Em ambos confirmou-se que na presença de H<sub>2</sub> a redução é muito mais efetiva, obtendo-se Cu metálico após alcançar-se a temperatura de 300°C. De acordo com Costa *et al.*, (2002) muitas espécies de cobre podem estar presentes após o preparo e a calcinação do catalisador, como as apresentadas na Figura 10 da revisão bibliográfica. Espécies de cobre isoladas foram identificadas apenas após tratamentos a baixas temperaturas da amostra. A formação de dímeros observada pelos autores é maior quando se aumenta a razão Cu/Al e foi proposta a partir da ocorrência de autoredução em He e através da formação de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> durante redução com H<sub>2</sub> e CO, respectivamente. Com base nesses resultados, os autores propuseram o seguinte mecanismo mostrado na Figura 44.

Figura 44 – Mecanismo de redução de Cu<sup>2+</sup> e [Cu<sup>2+</sup>–O<sup>2-</sup>–Cu<sup>2+</sup>]<sup>2+</sup> usando H<sub>2</sub> como redutor



A redução com CO ocorre em temperaturas abaixo da verificada durante a redução térmica (em atmosfera de He) e acima das obtidas usando H<sub>2</sub>. É provável que a redução se inicie pela adsorção de CO nos sítios de cobre dentro da matriz sólida de CuO. Com base no pressuposto de que a adsorção de CO segue o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (WANG *et al.*, 2002), Goldstein e Mitchell (2011) sugeriram o seguinte mecanismo para descrever os sistemas de reação CuO/CO e Cu<sub>2</sub>O/CO:



Nessas reações, CuO(CO), Cu<sub>2</sub>O(CO) e Cu(CO) são sítios de cobre com CO adsorvido na superfície formados através das reações 47, 50 e 53 quando as espécies de cobre estão expostas a CO. As reações 54 e 55 representam as reações de migração, onde o CO pode se difundir na superfície entre os sítios de cobre. As reações 48, 49 e 51 são representativas de reações de dessorção, onde um átomo de oxigênio na matriz do óxido de cobre faz uma ligação com o CO adsorvido formando CO<sub>2</sub>, que se dessorve.

Finalmente, nesta etapa, destaca-se ainda a estabilidade do CuAl-HT-c com relação à evolução do tamanho dos cristalitos das fases cristalinas CuO e Cu metálico. Observou-se que os mesmos permaneceram praticamente constantes mesmo variando-se os gases de pré-tratamento, apenas o Cu<sub>2</sub>O diminuiu seu tamanho com aumento da temperatura, provavelmente por ser uma espécie transitória com produção e consumo acontecendo na superfície da partícula.

### 4.3 Avaliação catalítica

A seguir, apresentam-se os resultados de avaliação catalítica para a reação de redução do NO pelo CO utilizando-se os catalisadores obtidos pelas diferentes tecnologias de preparo. Serão mostradas as curvas de *lightoff* para a conversão de NO e CO, bem como o rendimento em N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> para ambos os pré-tratamentos, sob fluxo de inerte (He) e sob fluxo redutor (H<sub>2</sub>).

#### 4.3.1 Curvas de *lightoff* após pré-tratamento com He

Deve-se ressaltar que essa discussão, além dos resultados obtidos no teste catalítico tem como suporte o estado inicial dos catalisadores após tratamento térmico em atmosfera de hélio fornecido pelos resultados de DRX *in situ*, RTP e, em alguns casos, XANES, discutidos na seção 4.2.3.2. No entanto é importante salientar que os experimentos diferem na forma de contato entre os reagentes e o catalisador (sem ou com percolação do meio catalítico) conforme discutido anteriormente.

##### 4.3.1.1 CuAl-o

As Figuras 45 e 46 apresentam os resultados de avaliação catalítica para o catalisador CuAl-o (mistura física dos óxidos individuais com posterior calcinação). No início do teste, segundo os resultados de DRX, o cobre deve se encontrar na forma oxidada. Nesse caso, para a reação iniciar foi necessária a redução parcial da superfície, o que ocorreu quando o CO começou a reduzir o cobre, ou seja, ao redor de 250°C, conforme se pode observar na Figura 45. Entretanto, após alcançar a conversão máxima, ao redor de 80 %, a atividade catalítica diminuiu levando a menores conversões de NO e CO. Esse catalisador, como observado pela RTP, apresentou a maior temperatura de início da redução sob H<sub>2</sub> e, como será

observado ao longo deste capítulo, também é o que inicia a reação em temperaturas mais elevadas, coerente com o fato da conversão do NO se basear em um processo de oxirredução.

Figura 45 – Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-o após pré-tratamento com He

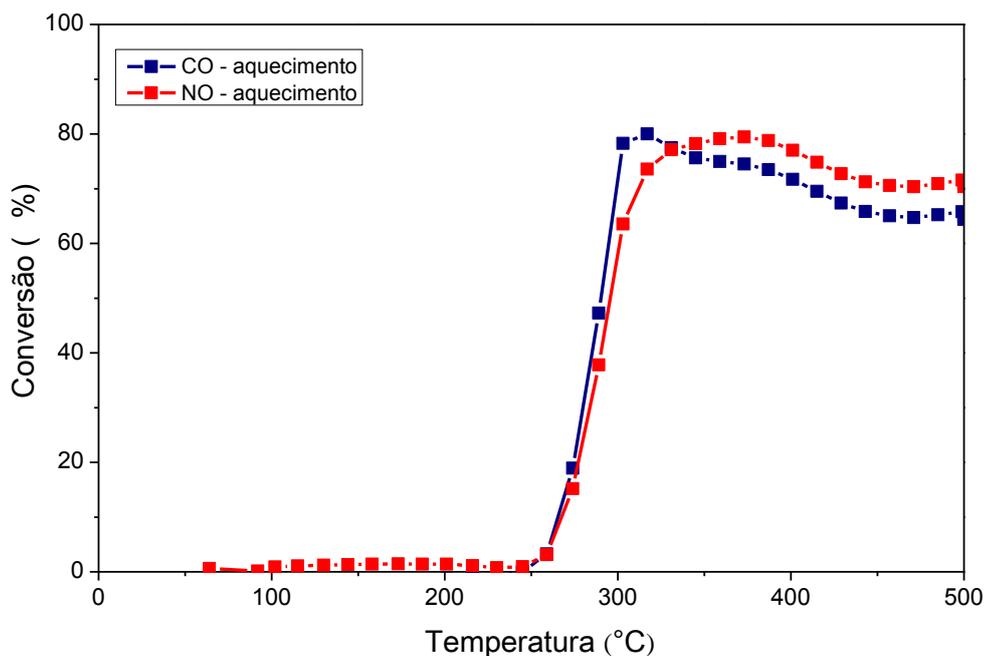
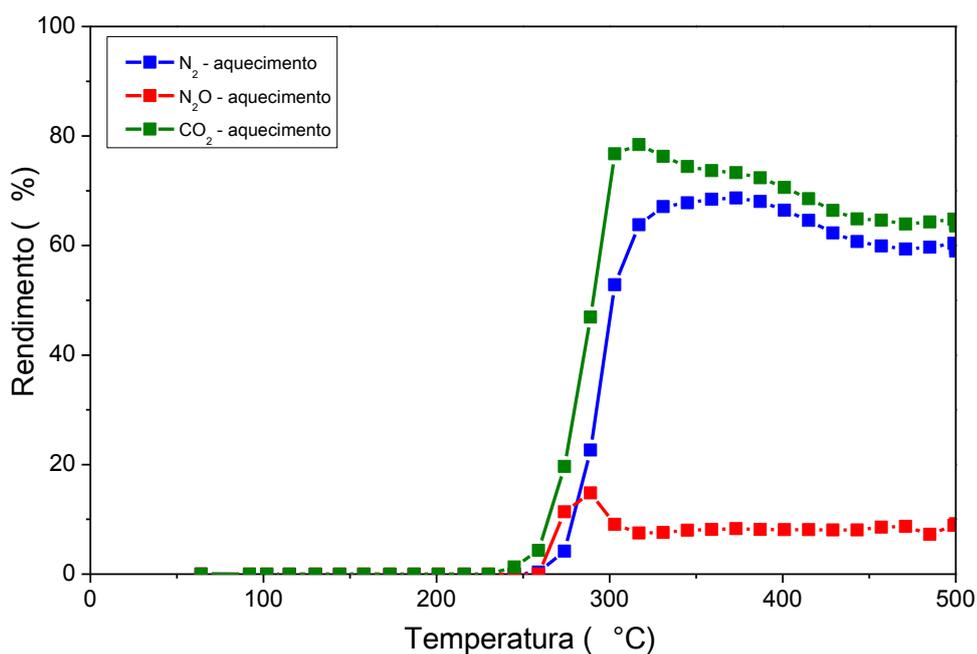


Figura 46 – Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-o após pré-tratamento com He



Como comentado anteriormente na revisão bibliográfica, Yao *et al.* (2013) mostraram que a escolha do método de preparo dos catalisadores CuO-CeO<sub>2</sub> influenciam na redução de NO pelo CO. No método chamado de mistura mecânica, semelhante ao método do catalisador CuAl-o, os autores afirmam que a interação entre as espécies de cobre e a céria é muito fraca. Este foi o único método, segundo os autores, que indicou a presença de CuO por difração de raios X, ou seja, as espécies de CuO não estão completamente dispersas na superfície da céria.

Com base na literatura, espécies Cu<sup>+</sup> relacionadas a uma maior atividade a baixas temperaturas devem estar presentes, e podem interagir com moléculas de CO e/ou NO de forma eficiente, o que melhora a atividade para a reação de redução do NO. Entre todos os métodos de preparo, o método da mistura mecânica foi o que apresentou o pior desempenho catalítico segundo Yao *et al.* (2013), o que foi atribuído à menor concentração de espécies Cu<sup>+</sup>, devido à menor formação de vacâncias de oxigênio na superfície da céria.

Retomando o perfil de RTP do catalisador CuAl-o, observa-se um consumo de H<sub>2</sub> praticamente único, atribuído à redução de espécies de CuO cristalinas a Cu<sup>0</sup>, similar ao obtido com óxidos de cobre mássicos (Cu<sup>2+</sup>) cuja redução ocorre a 340°C (ZHENG *et al.*, 2005). O fato da temperatura de redução do CuAl-o ocorrer um pouco abaixo (280-290°C) de 340°C, provavelmente se deve à presença de alumínio, proporcionando partículas de CuO relativamente menores no CuAl-o do que as presente no CuO mássico (NIU *et al.*, 2015).

Dessa forma, o método de mistura física parece ter levado à formação de aglomerados de CuO, com certa interação com o alumínio. A queda na atividade para temperaturas acima de 400°C, pode estar associada a uma menor estabilidade térmica do catalisador, já que nessas condições já se ultrapassou a temperatura de Hüttig (para o cobre, aproximadamente, 325°C) o que proporciona mobilidade aos átomos superficiais, favorecendo a aglomeração dos mesmos. Esse fenômeno pode ocasionar sinterização parcial do mesmo, com conseqüente perda de atividade catalítica.

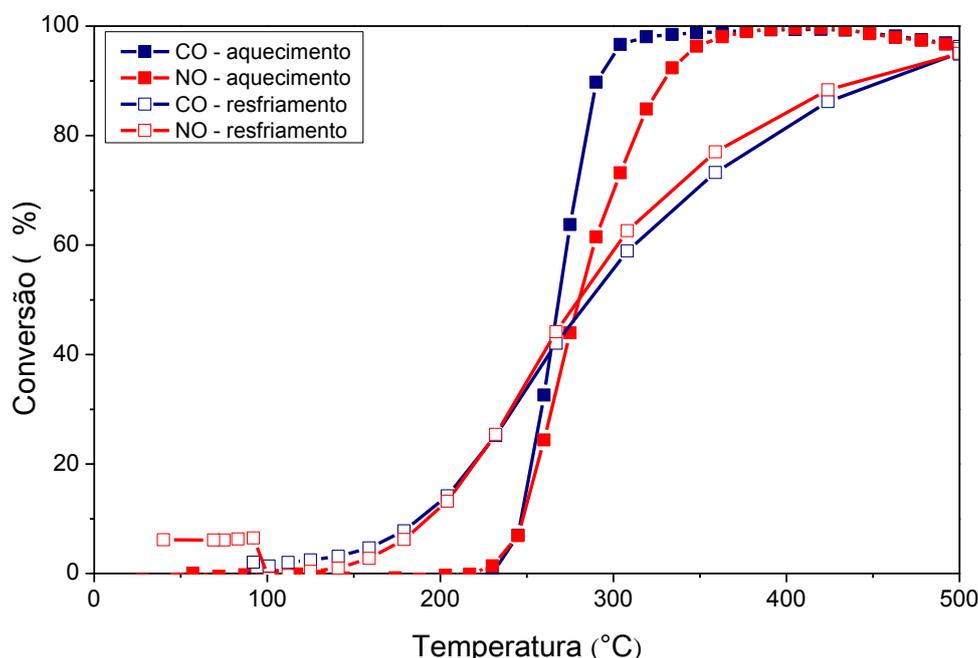
Sobre a formação de N<sub>2</sub>O, esta se mantém ao longo da reação e pode estar associada à baixa atividade do catalisador em converter o óxido nitroso em N<sub>2</sub>.

#### 4.3.1.2 CuAl-s

Na Figura 47 estão apresentadas as curvas de *lightoff* de conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-s, preparado pelo método de reação no estado sólido. Essa técnica tem como desvantagem a possibilidade de originar catalisadores com certa heterogeneidade em termos de composição, já que depende de um excelente contato entre os precursores. Uma comparação dos difratogramas de raios X mostra que esse catalisador se mostrou ligeiramente menos cristalino que o CuAl-o e, conseqüentemente, apresenta partículas menores.

Com base nos resultados de DRX *in situ*, esse catalisador também se encontrava oxidado após o pré-tratamento em hélio. Verifica-se, pela Figura 47, que o catalisador inicia a sua atividade a partir de aproximadamente 230 °C, temperatura ligeiramente menor que a observada no CuAl-o, possivelmente pelo menor tamanho das partículas. A atividade aumenta rapidamente pela redução do catalisador, gerando vacâncias de oxigênio e espécies reduzidas de cobre, justificando a formação significativa de N<sub>2</sub>O nessas condições. Atingiu-se 100 % de conversão de NO e CO em temperaturas acima de 350 °C. Nesse caso, acompanhou-se também o resfriamento do sistema. Observa-se que a atividade catalítica na rampa de descida apresenta uma curva de *lightoff* diferente da obtida ao longo da rampa de aquecimento, com a maior parte dela indicando perda de atividade. Há uma série de fatores como desativação térmica do catalisador, alteração da estrutura do sítio ativo ou variação na cobertura da superfície do catalisador que podem ter influenciado nessa queda de desempenho durante a curva de resfriamento (MÁRQUEZ *et al.*, 2001; TWIGG; SPENCER, 2001). Provavelmente, como no caso anterior, o catalisador teve alterações na sua estrutura proporcionada pela alta temperatura alcançada (500°C), consideravelmente acima da temperatura de Hüttig do cobre, o que ocasionou perda de atividade. Na rampa de descida, a baixas temperaturas, o aumento de atividade observado pode ser devido à formação de vacâncias de oxigênio durante a exposição a altas temperaturas.

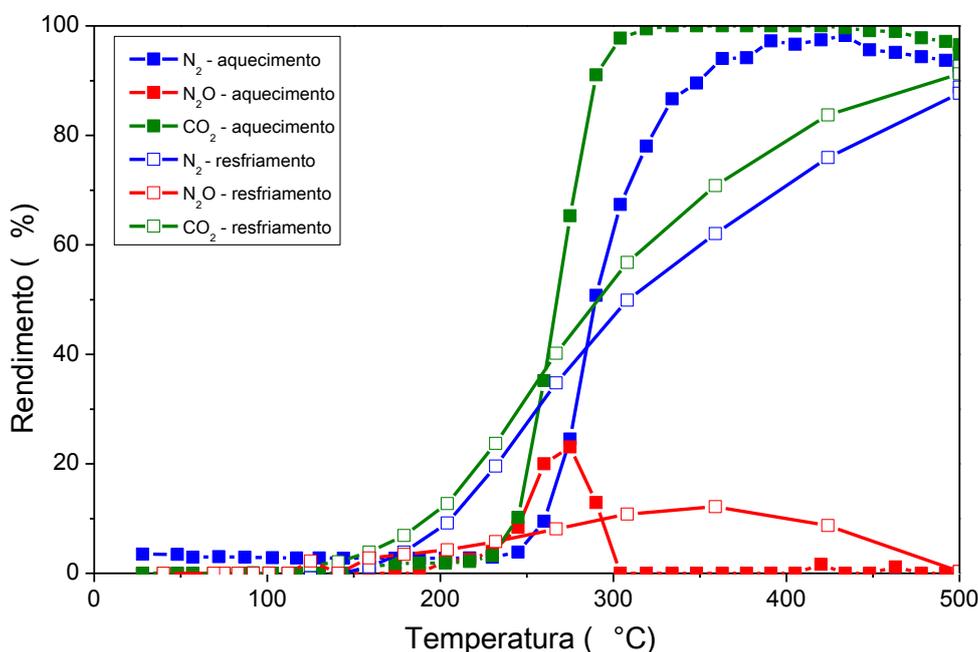
Figura 47 – Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-s após pré-tratamento com He



Na Figura 48, a curva de aquecimento mostra que o catalisador CuAl-s é mais seletivo a  $N_2O$  entre 200 e 275 °C. Durante o resfriamento, a curva de formação de  $N_2O$  ocorre em uma maior faixa de temperatura, mesmo sob temperaturas altas, o que é indesejável, e provavelmente se deve à formação de vacâncias, normalmente associadas à presença de  $Cu^+$

Sobre isso, autores relatam que espécies  $Cu^+$  favorecem a reação intermediária de redução de NO para  $N_2O$  (LI *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2010), o que estaria de acordo com a formação de  $N_2O$  verificada entre 230 e 300°C durante o aquecimento na Figura 48. Quando a temperatura excede 275 °C, o CO consegue reduzir as espécies de cobre a  $Cu^0$  que é o sítio ativo para a formação de  $N_2$  já que o cobre metálico pode promover a transformação de  $N_2O$  a  $N_2$  de forma eficiente (YAO *et al.*, 2013). Em temperaturas acima de 300°C não se observa mais o aparecimento de  $N_2O$  no meio e as curvas de conversão de NO e CO se aproximam. Em temperaturas maiores que 350°C as curvas se sobrepõem e apenas  $N_2$  é produto da reação.

Figura 48 – Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-s após pré-tratamento com He



#### 4.3.1.3 CuAl-p

Os resultados de conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-p, preparado pelo método do precursor individual de Cu e Al, mistura dos precursores individuais, com posterior calcinação, podem ser verificados na Figura 49. Nesse caso, o estado inicial do catalisador aparentemente já está alterado pelo pré-tratamento, já que se observa a presença de uma pequena parcela de  $\text{Cu}^+$  por DRX *in situ*. Com isso a conversão de NO é nitidamente antecipada, iniciando-se a partir de 150 °C, não havendo necessidade de se aguardar a redução do cobre pelo CO. Dessa forma, esse catalisador se mostra mais ativo em baixas temperaturas que os catalisadores anteriores, CuAl-o e CuAl-s. Entre 220 e 250 °C, aproximadamente, ocorre um pico de conversão de NO e CO, provavelmente intensificado pelo início da redução do cobre pela ação do CO, que coincide com o pico de formação de  $\text{N}_2\text{O}$  na Figura 50. Destaca-se o alto rendimento em  $\text{N}_2\text{O}$ , próximo a 50 %.

Figura 49 – Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-p após pré-tratamento com He

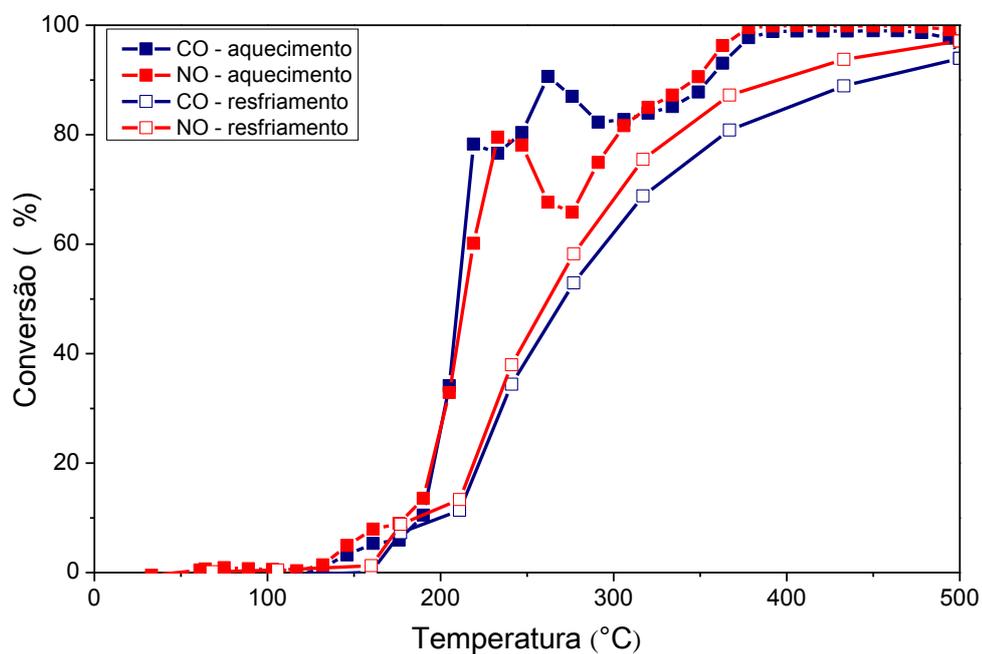
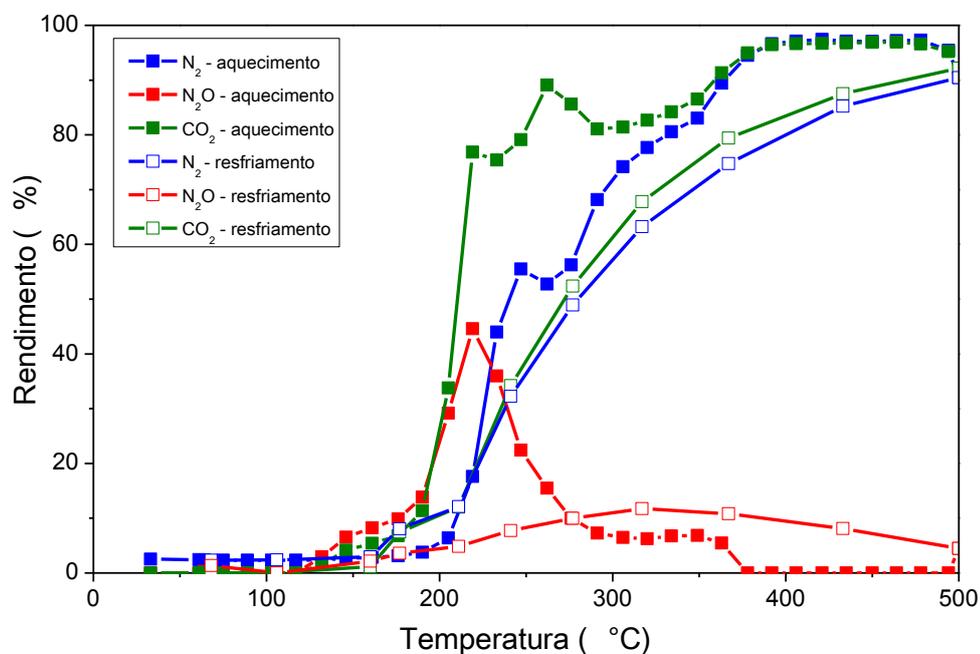
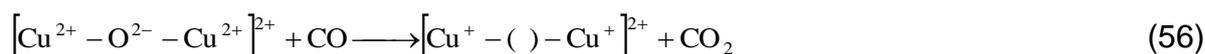


Figura 50 – Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-p após pré-tratamento com He



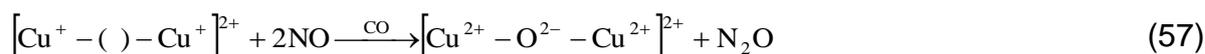
Considerando a presença das espécies de dímeros de cobre como discutida na análise de RTP (pico ao redor de 215°C) e pela formação de água ( $m/e = 18$ ) ao

longo do pré-tratamento realizado durante a análise de DRX *in situ* (Figura 43) e que está de acordo com a literatura para sistemas contendo teores elevados de cobre (COSTA *et al.*, 2002; MORETTI, 1994), uma proposta para justificar a elevada formação de óxido nitroso envolveria duas etapas: inicialmente, a redução do cobre com a formação de  $\text{Cu}^+$  e vacâncias de oxigênio, seja por efeito térmico, seja pela redução do CO, conforme reação a seguir:



onde ( ) indica a vacância de oxigênio.

Na segunda etapa, de acordo com Costa *et al.* (2002), a formação de  $\text{N}_2\text{O}$  pode ser explicada pela interação de duas moléculas de NO com a espécie reduzida e recuperação da espécie dimérica:



Essas espécies reduzidas (provavelmente formadas ao longo do pré-tratamento com He por redução térmica), explicariam a formação de  $\text{N}_2\text{O}$  em temperaturas mais baixas. O pico de  $\text{N}_2\text{O}$  ao redor de  $220^\circ\text{C}$  provavelmente se intensifica pela redução promovida pelo CO. Nesse momento, observa-se um grande aumento na formação de  $\text{N}_2$  que pode ser justificado pela esperada formação de Cu metálico bem como de vacâncias de oxigênio que poderão contribuir com a quebra da ligação N-O (BOCCUZZI *et al.*, 1994). Não se pode excluir a possibilidade de ocorrência da reação (58), se houver a presença concomitante de espécies CuO e  $\text{Cu}^0$ , conforme observado por (LEE *et al.*, 2003).



Na Figura 50, é possível observar que a conversão de NO e CO durante o resfriamento é menor comparado ao aquecimento. Além disso, ocorre a formação de  $\text{N}_2\text{O}$  mesmo a altas temperaturas, como observado para o CuAl-s. Conforme comentado anteriormente, após o contato com a mistura reacional durante o aquecimento, o catalisador sofre a ação de efeitos térmicos e químicos, com

possível sinterização parcial, mas ainda com a presença de vacâncias de oxigênio, justificando o rendimento em  $N_2O$  mesmo em temperaturas elevadas.

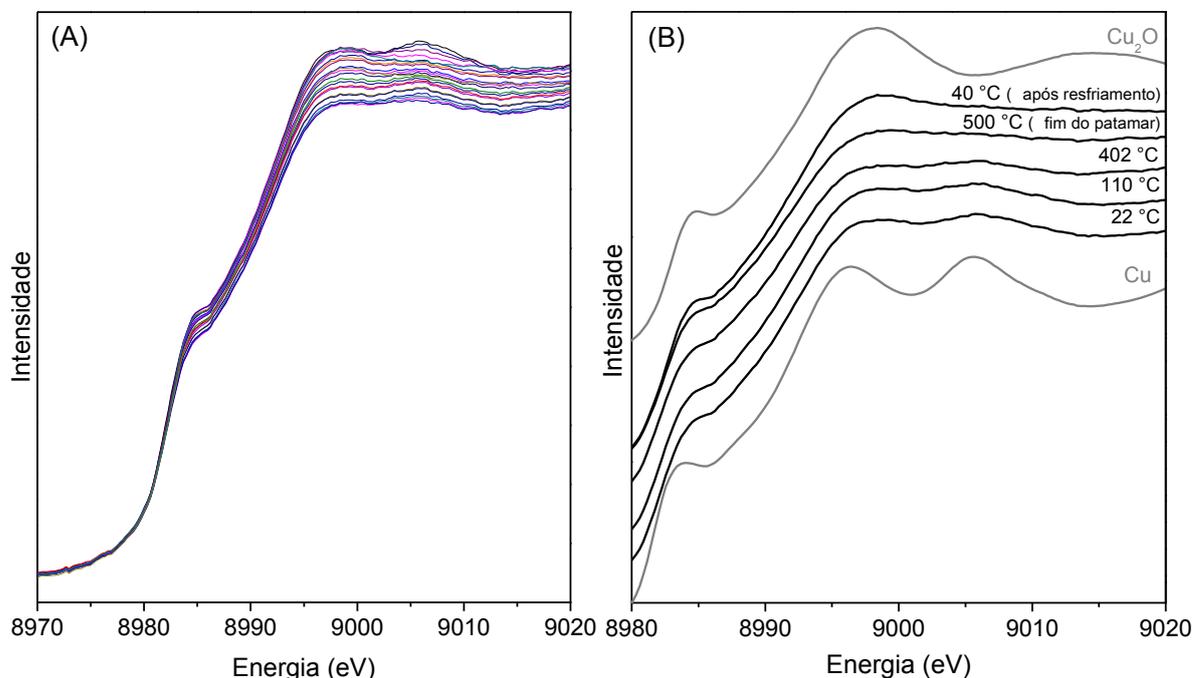
#### 4.3.1.4 CuAl-HT-c

##### I. Resultados de XANES ao longo da rampa de temperatura sob atmosfera de NO e CO

Dentre todos os catalisadores avaliados até aqui, o catalisador CuAl-HT-c foi selecionado para ser analisado por XANES durante a reação de redução de NO pelo CO após pré-tratamento com He, tendo em conta a sua redutibilidade térmica. O CuAl-HT-c foi preparado por coprecipitação conjunta a partir dos precursores de hidrotalcita Cu e Al, seguido da calcinação do sólido obtido.

A Figura 51 mostra a evolução dos espectros do catalisador CuAl-HT-c com a temperatura. O primeiro espectro da reação, obtido após o pré-tratamento com He, é similar ao apresentado a 500°C na Figura 34, que era composto por 38 % de  $Cu^+$  e 62 % de  $Cu^0$ , confirmando que o cobre sofreu significativa redução ao longo do referido pré-tratamento. A banda pré-borda com o aumento da temperatura e consequente avanço da reação de redução de NO pelo CO torna-se mais intensa. Esta banda pré-borda localiza-se aproximadamente a 8984 eV, característica da transição  $1s \rightarrow 4p$ , indicando a presença de  $Cu^+$ . A banda pós-borda próxima a 9005 eV é característica do Cu metálico de referência e fica menos evidente a partir de 500 °C. Estas mudanças sugerem que o cobre metálico pode estar sendo oxidado no meio reacional levando à formação de  $Cu^+$ .

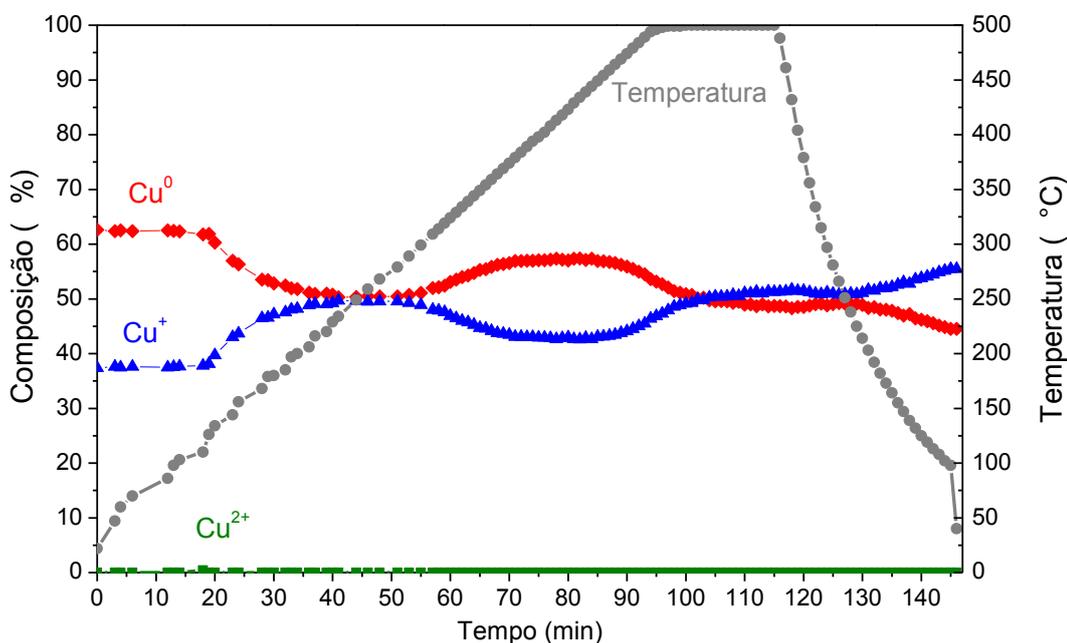
Figura 51 - XANES da reação de NO com CO *in situ*. Catalisador: CuAl-HT-c. Pré-tratamento: He, 500 °C. (A) evolução com a temperatura; (B) comparação com os padrões CuO, Cu<sub>2</sub>O e Cu metálico



A Figura 52 mostra que inicialmente o catalisador CuAl-HT-c apresenta 63 % de Cu<sup>0</sup> e 37 % de Cu<sup>+</sup>. O cobre metálico é oxidado a Cu<sup>+</sup> com o aumento da temperatura até 230 °C, quando as composições de Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>0</sup> se igualam, com 50 % cada. Quando a temperatura excede 235 °C, o Cu<sup>+</sup> começa a ser reduzido novamente a Cu<sup>0</sup> até alcançar a temperatura de 430 °C, com a composição igual a 43 % de Cu<sup>+</sup> e 57 % de Cu<sup>0</sup>. A partir de 430 °C, a oxidação de Cu<sup>0</sup> ocorre gradativamente, o crescimento da composição de Cu<sup>+</sup> permanece até o final do resfriamento, obtendo a composição final de 55 % de Cu<sup>+</sup> e 45 % Cu<sup>0</sup>.

Dessa forma, ficou claro que o catalisador que inicialmente tinha mais Cu<sup>0</sup> do que Cu<sup>+</sup>, inverte essa tendência. Após algumas oscilações observa-se o crescimento da espécie Cu<sup>+</sup> e a queda da espécie Cu<sup>0</sup>.

Figura 52 – Evolução dos diferentes estados de oxidação do cobre em atmosfera de NO e CO utilizando o catalisador CuAl-HT-c. Pré-tratamento com He



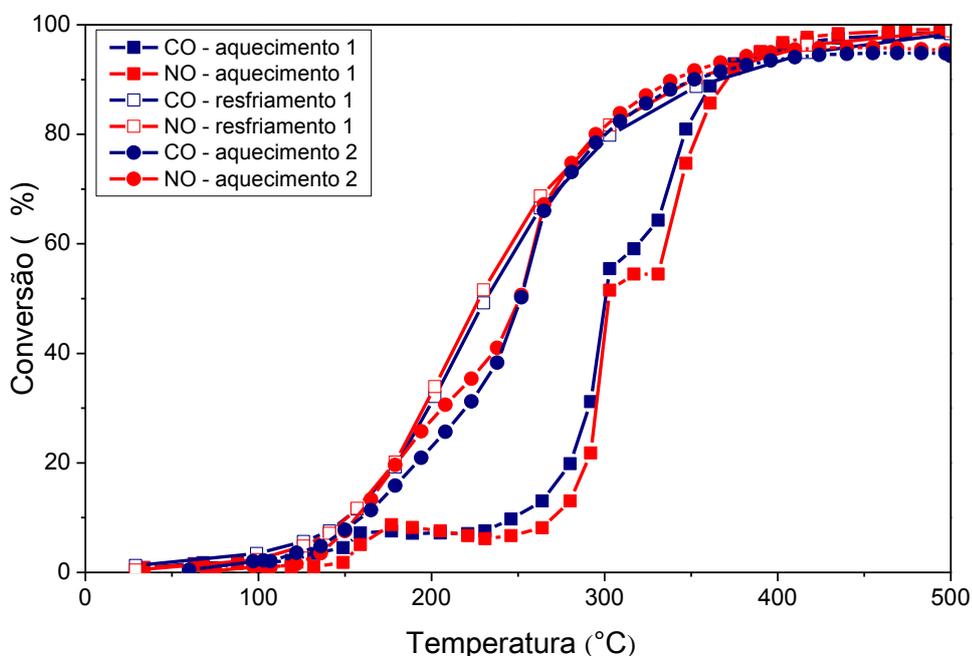
## II. Resultados do Teste Catalítico

As curvas de *lightoff* do catalisador CuAl-HT-c são apresentadas na Figura 53, mas a fim de investigar a estabilidade da atividade catalítica, um estágio adicional foi realizado. Assim, as curvas de *lightoff* foram obtidas para o primeiro aquecimento até 500 °C (aquecimento 1), para o resfriamento até a temperatura ambiente (resfriamento 1) e para o segundo aquecimento até 500 °C (aquecimento 2). Com base nos resultados de DRX e XANES ao longo do pré-tratamento, conclui-se que o estado inicial do catalisador CuAl-HT-c inclui as duas espécies de cobre reduzidos  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^0$ .

Dessa forma, é justificável que as conversões de NO e CO se iniciem a partir de 150 °C conforme indica a Figura 53. Mas, nota-se uma atividade baixa até 350°C, comparada a observada para o CuAl-p (Figura 49). Analisando os resultados de XANES em atmosfera de NO e CO (Figura 51) também se observa que no início do teste não houve variação das espécies de  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^0$ , apenas com o avanço da temperatura começaram a ocorrer mudanças nas espécies de cobre. Segundo a literatura, o teor de metais de transição na superfície de óxidos mistos tipo

hidrotalcita, especialmente em amostras com cobre, é significativamente menor comparado ao encontrado no *bulk* (CHMIELARZ *et al.*, 2011). Tal fenômeno foi observado por Bridier *et al.* (2010) para óxidos de Cu-Al tipo hidrotalcita calcinados a 600 °C e foi explicado pela migração do metal de transição penetrando o interior da alumina. Portanto, durante o primeiro aquecimento, efeitos difusionais podem ter levado a uma maior temperatura de *lightoff*. Já nas corridas posteriores, é provável que ocorra uma redispersão nos sítios ativos de cobre durante os ciclos redox, especialmente de espécies  $\text{Cu}^+$ , levando à melhora na atividade catalítica.

Figura 53 – Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-HT-c após pré-tratamento com He

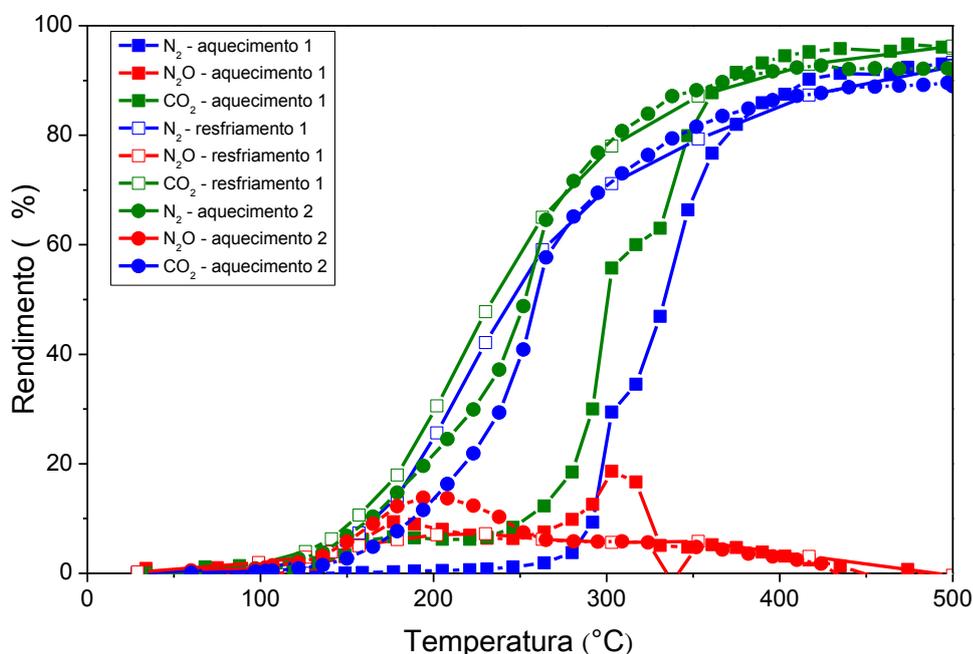


Em termos de produtos formados, Figura 54, notam-se duas regiões de intensa formação de  $\text{N}_2\text{O}$ . Como explicado anteriormente, a primeira provavelmente se deve à oxidação das espécies diméricas de cobre pelo NO. A segunda deve estar relacionada com a redução promovida pelo CO, que deve formar Cu metálico e vacâncias de oxigênio.

O aumento de atividade verificado no resfriamento, após a primeira corrida do teste catalítico usando o catalisador CuAl-HT-c, pode ser também atribuído à obtenção de uma superfície reduzida com mais espécies  $\text{Cu}^+$  (55%) comparada a do início do teste (38%), bem como à presença de cobre metálico. Segundo a literatura,

ambos podem favorecer o enfraquecimento da ligação N-O, promovendo sua dissociação (GE *et al.*, 2013; MÁRQUEZ *et al.*, 2001; PADAMA *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2000; XIONG *et al.*, 2014). Ge *et al.* (2013) destacaram que a presença de orbitais antiligantes em espécies reduzidas ocasionam o enfraquecimento e a ruptura da ligação N-O e que a sinergia entre as espécies reduzidas pode provocar um decréscimo na energia de ativação, acelerando a taxa de dissociação e redução de NO adsorvido.

Figura 54 – Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-HT-c após pré-tratamento com He



Assim, ao contrário dos catalisadores anteriores de cobre e alumínio, CuAl-s e CuAl-p, durante o resfriamento ocorreu uma melhora na atividade catalítica, diminuindo significativamente a temperatura de *lightoff*. Além disso, a maior estabilidade desses catalisadores está coerente com o fato do método utilizado que partiu de um precursor tipo hidrotalcita, promover sólidos termicamente mais estáveis uma vez que a maior interação do cobre com o alumínio confere uma estabilidade nas dimensões dos cristais presentes. Vale ressaltar que conforme os resultados anteriores de RTP, DRX *in situ* e XANES, o catalisador CuAl-HT-c mostrou maior redutibilidade dentre todos os catalisadores de Cu e Al deste estudo e os testes catalíticos vem confirmar através de seu melhor desempenho.

#### 4.3.1.5 Cu-p

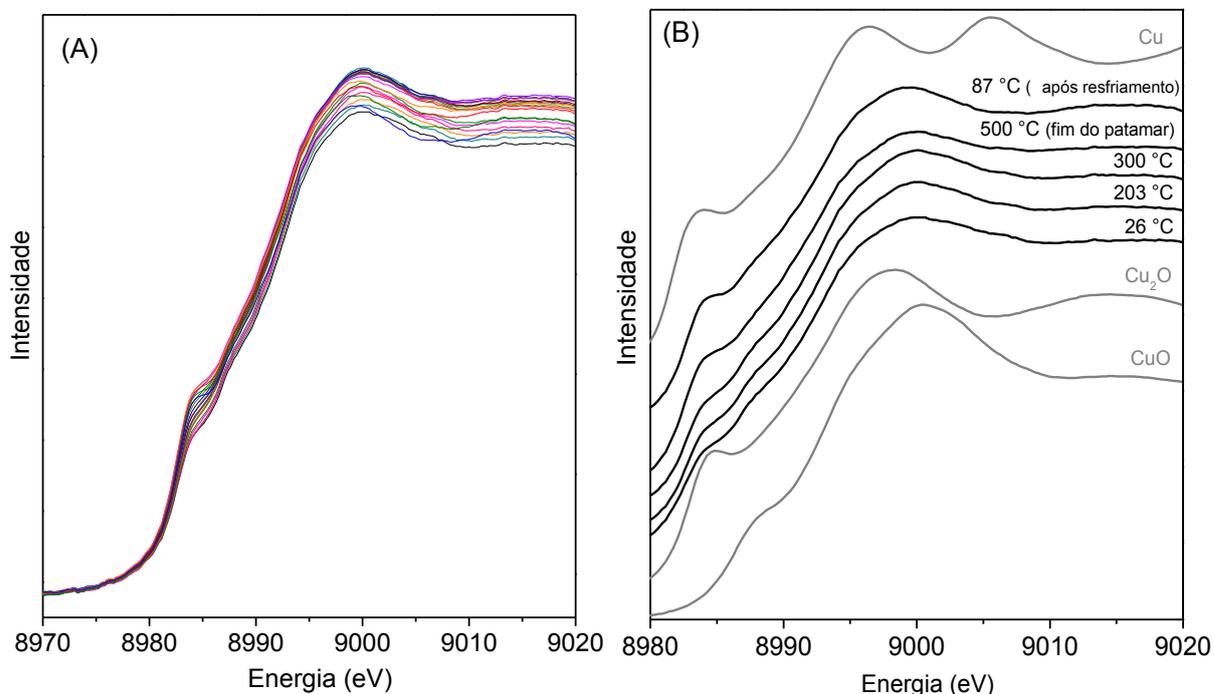
##### I. Resultados de XANES ao longo da rampa de temperatura sob atmosfera de NO e CO

O catalisador Cu-p foi preparado por precipitação individual do cobre similar ao feito para a obtenção do precursor tipo hidrotalcita, mas sem a adição do precursor de alumínio, Cu-p, foi também testado por XANES sob atmosfera de NO e CO. Dentre todos os catalisadores avaliados até aqui, o catalisador Cu-p foi selecionado para esta análise durante a reação de redução de NO pelo CO após pré-tratamento com He, tendo em conta o seu bom desempenho catalítico.

A Figura 55 apresenta as curvas de XANES para a evolução da reação de NO pelo CO com a temperatura utilizando o catalisador Cu-p. Inicialmente, a 26 °C, percebe-se que o espectro apresenta uma banda pré-borda localizada a 8984 eV característica da transição  $1s \rightarrow 4p$ , indicando a presença de  $\text{Cu}^+$ . Ainda na região pré-borda, verifica-se também uma banda localizada em 8988 eV atribuída à transição  $1s \rightarrow 3d$  do  $\text{Cu}^{2+}$ . Na região pós-borda em aproximadamente 9005 eV é verificada uma banda suave, sugerindo a presença de  $\text{Cu}^0$ , conforme comparação com o espectro Cu metálico de referência. Com o aumento da temperatura, a banda pré-borda próxima a 8984 eV torna-se mais intensa, sendo provável o aumento da composição de  $\text{Cu}^+$ . Já a banda em 8988 eV diminui gradativamente, sugerindo que o  $\text{Cu}^{2+}$  esteja sendo reduzido em atmosfera de NO e CO.

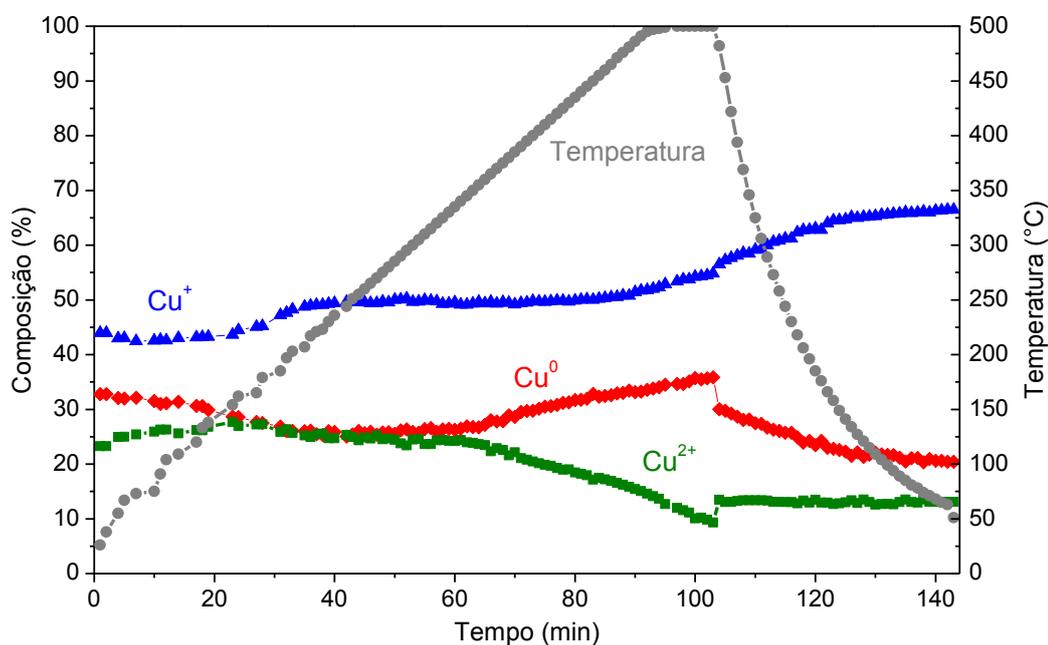
Ao final do resfriamento, ocorre uma mudança mais perceptível no espectro do catalisador Cu-p, com uma banda de absorção em 8998 eV mais intensa e uma pós-borda em 9015 eV, ambas semelhantes aos espectro  $\text{Cu}_2\text{O}$  de referência. Contudo, as mudanças nos espectros mostram ser muito pequenas, comparadas ao catalisador anterior, CuAl-HT-c.

Figura 55 - XANES da reação de NO com CO *in situ*. Catalisador: Cu-p. Pré-tratamento: He, 500 °C. (A) evolução com a temperatura; (B) comparação com os padrões CuO, Cu<sub>2</sub>O e Cu metálico



A quantificação das espécies Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>0</sup> para o catalisador Cu-p em atmosfera de NO e CO pode ser verificada na Figura 56. No início, o catalisador apresenta 33 % de Cu<sup>0</sup>, 44 % de Cu<sup>+</sup> e 23 % de Cu<sup>2+</sup>, compatível com o final do tratamento térmico sob He (29 % de Cu<sup>0</sup>, 40 % de Cu<sup>+</sup> e 31 % de Cu<sup>2+</sup>). A curva de Cu<sup>0</sup> cai com o aumento da temperatura de 33 % para 25 % até aproximadamente 244 °C, indicando a oxidação de Cu<sup>0</sup> para a formação de Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>2+</sup>. Acima de 360 °C até o fim do patamar a 500 °C, o Cu<sup>2+</sup> é reduzido a Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>0</sup>, entretanto, como o crescimento da curva de composição de Cu<sup>0</sup> é mais intensa, ocorre principalmente a redução de Cu<sup>2+</sup> para Cu<sup>0</sup>. Já durante o resfriamento, a composição de Cu<sup>2+</sup> se estabiliza e ocorre principalmente a oxidação de Cu<sup>0</sup> a Cu<sup>+</sup> até o retorno à temperatura ambiente. A composição final do catalisador Cu-p resulta em 13 % de Cu<sup>2+</sup>, 67 % de Cu<sup>+</sup> e 20 % de Cu<sup>0</sup>.

Figura 56 – Evolução dos diferentes estados de oxidação do cobre em atmosfera de NO e CO utilizando o catalisador Cu-p. Pré-tratamento com He



## II. Resultados do Teste Catalítico

As curvas de *lightoff* para o catalisador Cu-p são apresentadas na Figura 57. É possível verificar que a conversão de NO e CO inicia-se a partir de 200 °C, aproximadamente, e atinge 100 % de conversão de NO e CO a partir de 340 °C. O bom desempenho catalítico pode estar associado à presença de dímeros de cobre reduzidos formado durante o pré-tratamento com He (Figura 10) e também ao maior teor de cobre no catalisador para a mesma massa utilizada nos experimentos. Peter *et al.* (2004) associaram o aumento da atividade de catalisadores à base de cobre para a reação de redução do NO pelo CO ao aumento no teor de Cu superficial. Como não há alumínio na composição, o teor de cobre na superfície do Cu-p deve ser maior.

A Figura 58 mostra o rendimento dos produtos. Nota-se que o rendimento em N<sub>2</sub>O cresce até 262 °C, alcançando 42 %, e provavelmente se deve à presença de espécies Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>0</sup>, comprovadas por XANES (Figura 55), e vacâncias de oxigênio que contribuem tanto com a formação de N<sub>2</sub>O como N<sub>2</sub>, esta última devido à quebra

da molécula de NO. Vale ressaltar que nesse momento, a curva de conversão de CO passa a ser superior à de NO, indicando que o CO estaria sendo usado na redução das espécies de cobre presentes.

Figura 57 – Conversão de NO e CO para o catalisador Cu-p após pré-tratamento com He

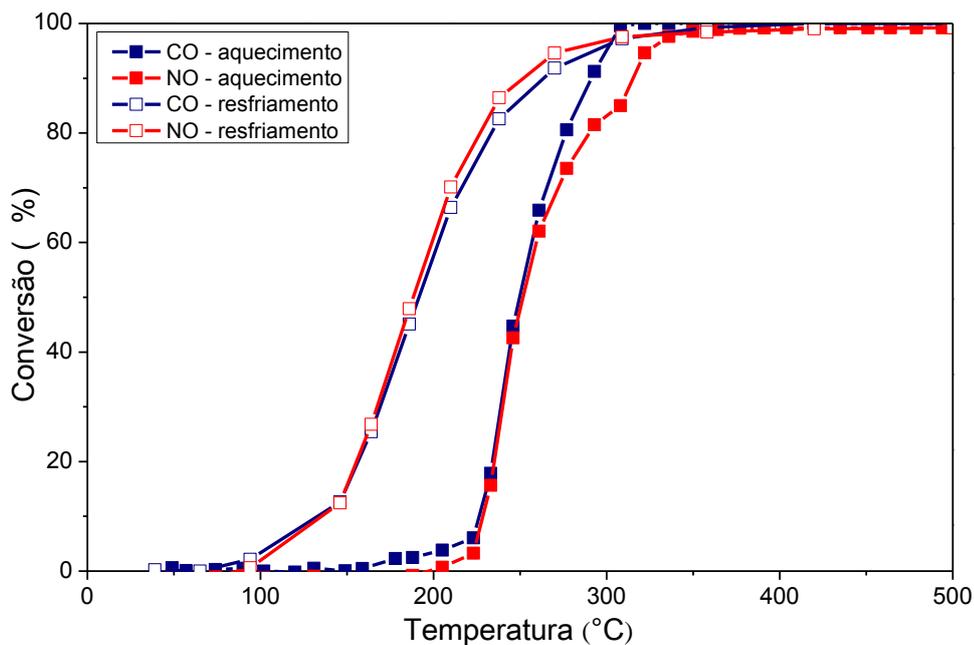
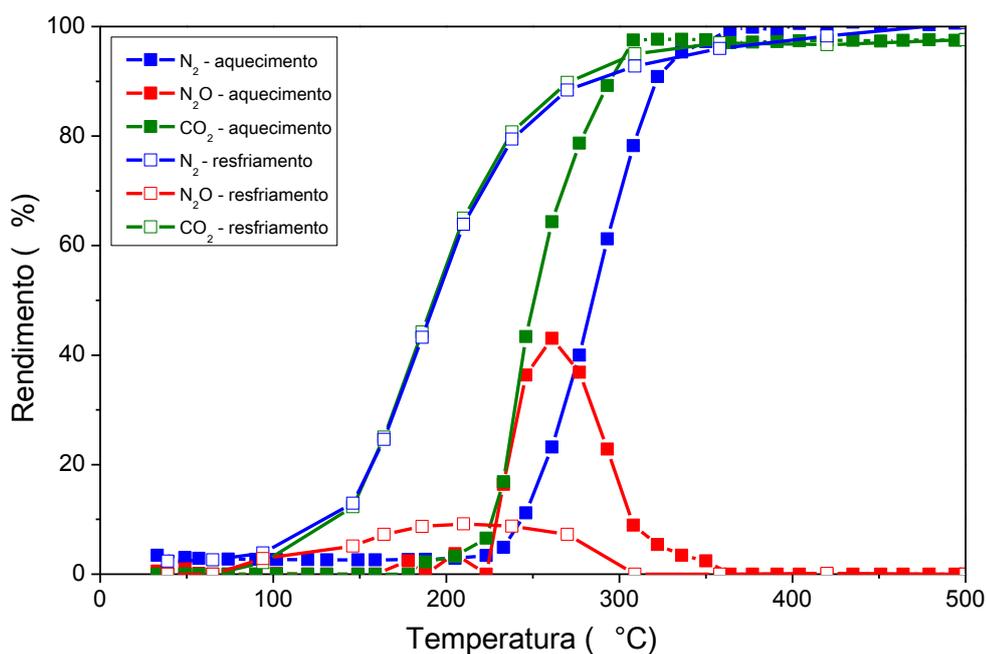


Figura 58 – Rendimento dos produtos para o catalisador Cu-p após pré-tratamento com He



Durante o resfriamento, o catalisador demonstra ainda maior atividade, reduzindo significativamente a temperatura de *lightoff*. Não se observou a desativação ocorrida nos catalisadores CuAl-s e CuAl-p, o que pode ser atribuído ao método de preparo por coprecipitação (CREPALDI *et al.* 2000), bem como a ação do efeito da temperatura e do avanço da redução que pode ter proporcionado uma maior atividade após a reação (aquecimento) (ZHU *et al.*, 2010).

#### 4.3.2 Curvas de *lightoff* após pré-tratamento com H<sub>2</sub>

Como comentado anteriormente nesta tese, estudos mostraram que pode haver ativação de catalisadores após pré-tratamento redutor (GE *et al.*, 2013; CORRÊA *et al.*, 2017; PETER, S. D. *et al.*, 2000; XIONG *et al.*, 2014). De forma a avaliar este efeito, foram realizadas avaliações catalíticas após um pré-tratamento realizado com H<sub>2</sub>, sob as mesmas condições utilizadas durante o pré-tratamento com He.

##### 4.3.2.1 CuAl-o

Os resultados de avaliação catalítica utilizando o catalisador CuAl-o podem ser visualizados nas Figuras 59 e 60. Pode-se dizer que após o pré-tratamento redutor com H<sub>2</sub>, o catalisador praticamente não demonstrou atividade para a reação de redução de NO pelo CO. Após o pré-tratamento com He, comentado no tópico anterior, verificou-se que além de 300 °C, o catalisador também tinha a sua atividade catalítica parcialmente diminuída. Além disso, o catalisador CuAl-o apresentava, somente a fase CuO, como mostrado anteriormente nos resultados de DRX *in situ*. Isso indica um caráter oxirredutor limitado. Na análise RTP-H<sub>2</sub> foi possível perceber que não se observa o pico de redução ao redor de 215°C observado nos outros catalisadores e atribuído à redução de dímeros de cobre (Cu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-Cu<sup>2+</sup>) ou monômeros de cobre que se reduzem a Cu<sup>+</sup> por volta de 215°C. Assim, espera-se que após o pré-tratamento com H<sub>2</sub>, o catalisador CuAl-o seja formado apenas pela

fase de Cu metálico. Pela perda completa de sua atividade, sugere-se que ocorra desativação após pré-tratamento com  $H_2$  devido à sinterização das partículas de  $Cu^0$  (PETER *et al.*, 2004; SUN *et al.*, 1999). Esse efeito pode ter sido mais intenso neste catalisador devido a uma menor interação de CuO com o alumínio obtida pelo método de mistura física, conferindo uma baixa estabilidade térmica. Não foi observado um efeito positivo ao longo do resfriamento, confirmando que não houve alteração nas espécies presentes.

Figura 59 – Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-o após pré-tratamento com  $H_2$

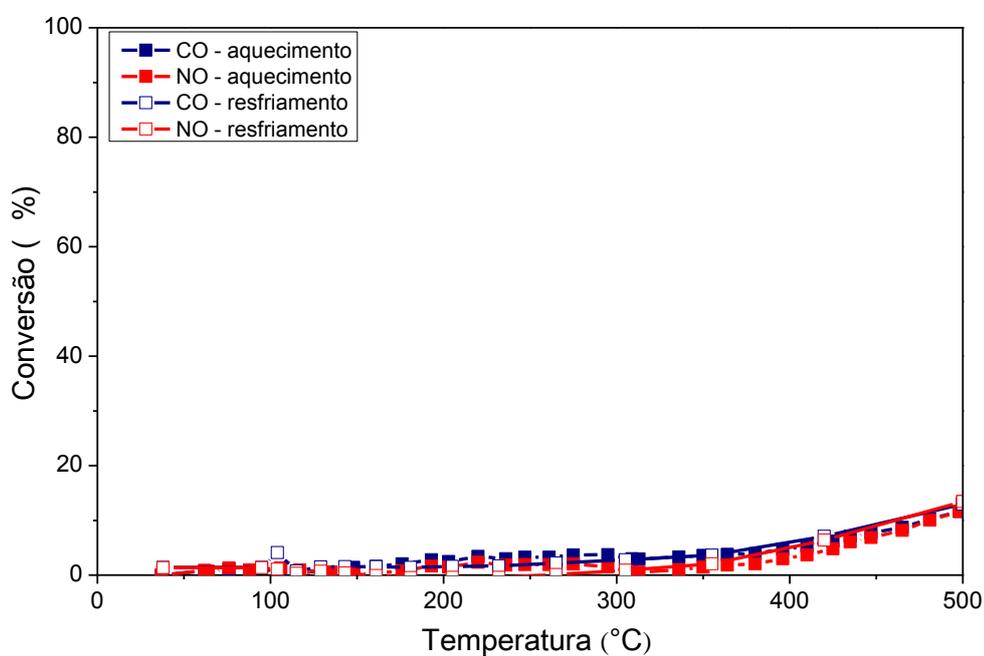
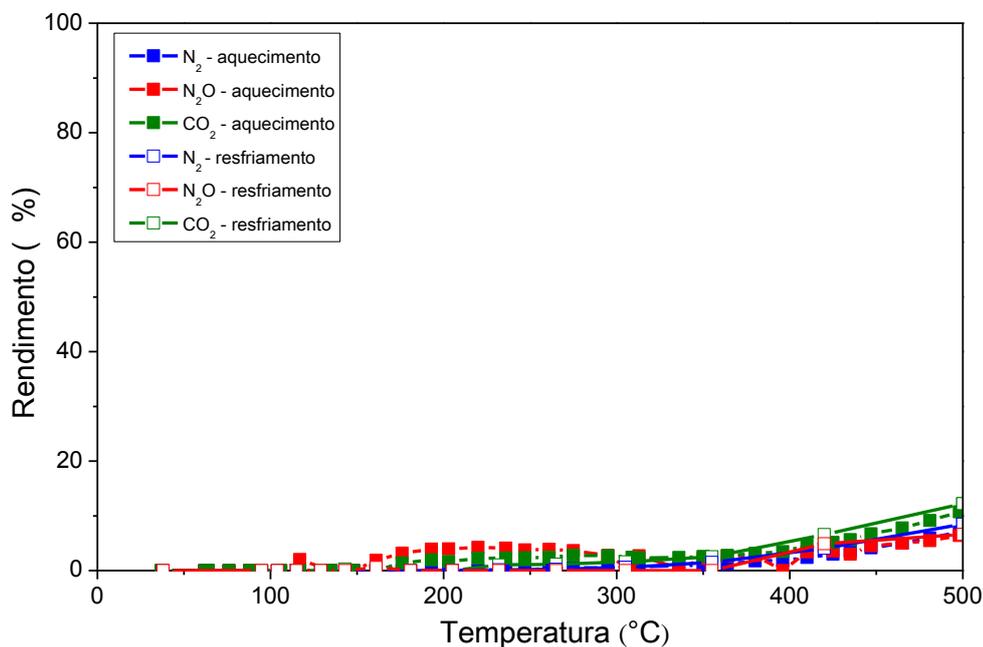


Figura 60 – Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-o após pré-tratamento com H<sub>2</sub>



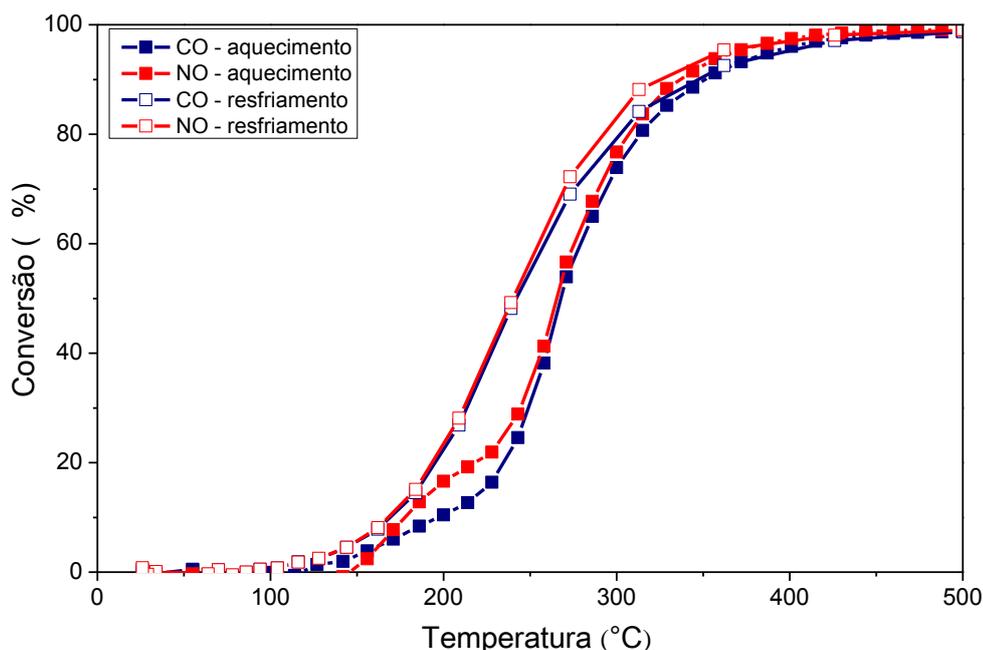
#### 4.3.2.2 CuAl-s

Na Figura 61 pode ser verificada a conversão de NO e CO utilizando o catalisador CuAl-s. Percebe-se que o pré-tratamento redutor com H<sub>2</sub> não demonstrou uma significativa melhora na conversão de NO e CO. Além disso, o rendimento de N<sub>2</sub>O, mostrado na Figura 62, foi significativamente maior, sendo formado durante um maior intervalo de temperatura, entre 114 e 400 °C, aproximadamente. Nesse caso, quando o NO começa a ser convertido, o cobre metálico e vacâncias de oxigênio são sítios ativos para a reação de dissociação de NO, ocorrendo a reação de formação de N<sub>2</sub>O ( $2 \text{ NO} + \text{ CO} \rightarrow \text{ N}_2\text{O} + \text{ CO}_2$ ), como sugerido na revisão bibliográfica pelo mecanismo proposto por (BOCCUZZI *et al.*, 1994) nas equações 17-24. Isso ocorre à custa de certa oxidação da superfície. Acima de 200 °C, é verificada a formação intensa de N<sub>2</sub>, neste momento é possível que o N<sub>2</sub>O formado possa oxidar o cobre metálico segundo a seguinte reação (LÓPEZ-SUÁREZ *et al.*, 2008):



Nessa temperatura, o CO reage com a superfície parcialmente oxidada, podendo propiciar a formação dímeros de Cu,  $[\text{Cu}^+ - (\text{O}) - \text{Cu}^+]^{2+}$ , altamente reativos na formação de  $\text{N}_2\text{O}$  que reagirão com cobre metálico segundo a reação (59), intensificando a formação de  $\text{N}_2$ . A partir de 400 °C, já não se verifica a saída de  $\text{N}_2\text{O}$ , o qual é totalmente convertido, predominando assim a formação de  $\text{N}_2$ , que ocorre devido às condições da superfície (presença provável de vacâncias de oxigênio e espécies  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^0$  que facilitam a quebra da ligação N-O) e à faixa de temperatura.

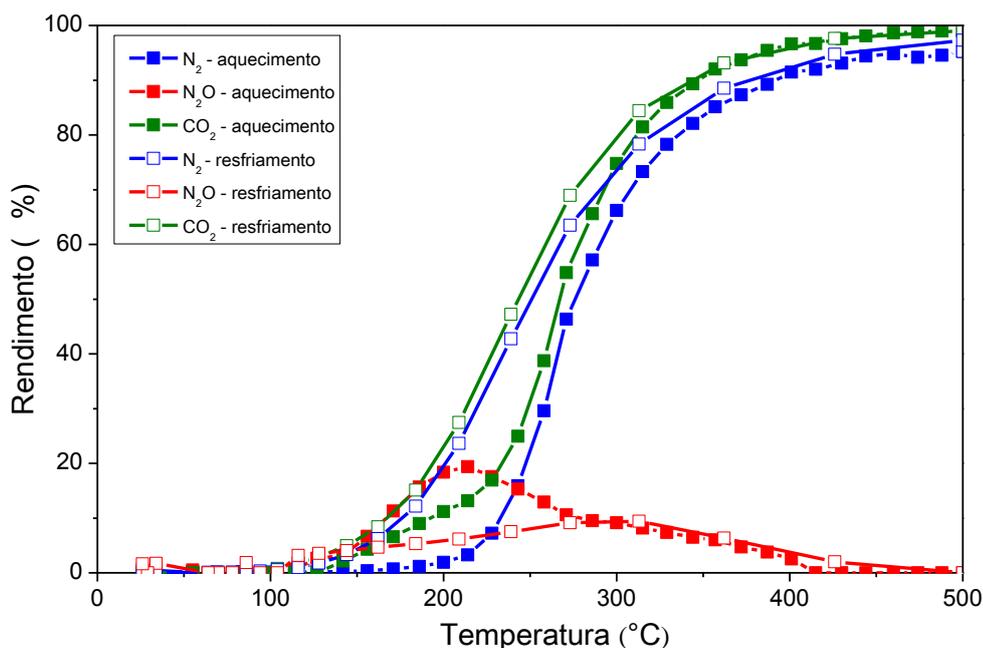
Figura 61 – Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-s após pré-tratamento com  $\text{H}_2$



Ao contrário da reação após o pré-tratamento com He, o catalisador CuAl-s não demonstrou desativação durante o resfriamento. No entanto, nota-se que a curva de resfriamento da reação (pré-tratamento com He), Figura 47, tem comportamento semelhante à primeira curva de *lightoff* (aquecimento) após pré-tratamento com  $\text{H}_2$ , ambas com temperatura de *lightoff* em aproximadamente 280 °C. De acordo com o discutido anteriormente, o tratamento redutor pode estar proporcionando uma redispersão das espécies de cobre, ativando o mesmo. Assim,

sugere-se que após o tratamento redutor e durante a rampa de aquecimento em atmosfera de NO e CO, as fases ativas de Cu estejam mais dispersas na superfície do catalisador, apresentando um melhor desempenho na referida reação.

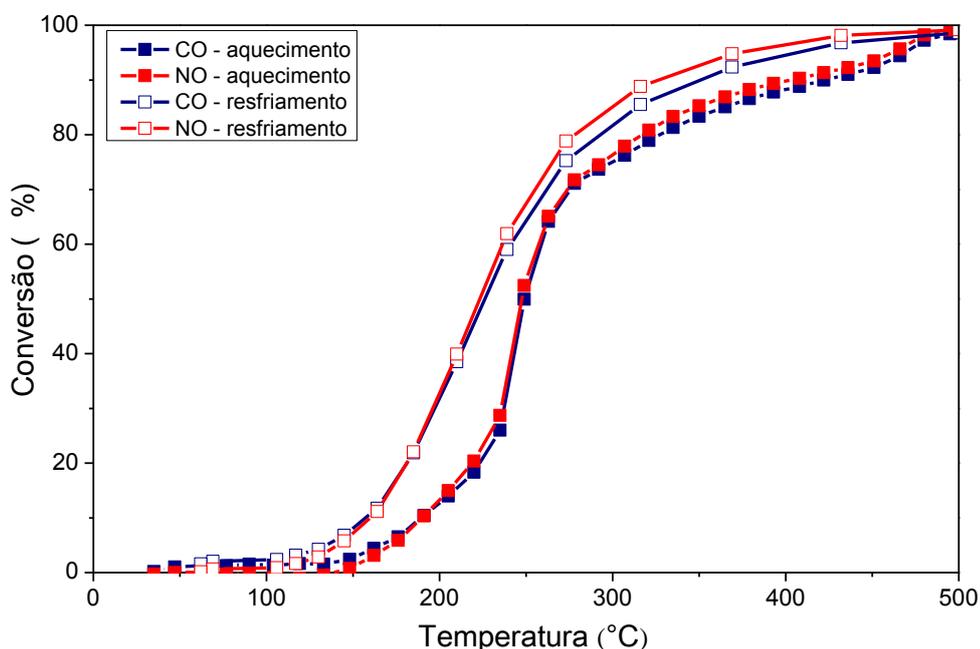
Figura 62 – Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-s após pré-tratamento com H<sub>2</sub>



#### 4.3.2.3 CuAl-p

A conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-p é apresentada na Figura 63. As curvas de *lightoff* para o NO e o CO praticamente coincidem durante todo o aquecimento do teste catalítico e, a princípio, indicam que a reação principal é a de CO com NO gerando principalmente N<sub>2</sub>, diferente do observado anteriormente após o pré-tratamento com He onde há nítido descolamento das curvas. No entanto, uma análise da Figura 63 mostra que o óxido nitroso continua sendo formado. A coincidência das curvas pode ter ocorrido pelo fato de, na mesma faixa de temperatura, estar ocorrendo a redução do catalisador pelo CO. Com isso, há um consumo extra de CO pela redução.

Figura 63 – Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-p após pré-tratamento com H<sub>2</sub>

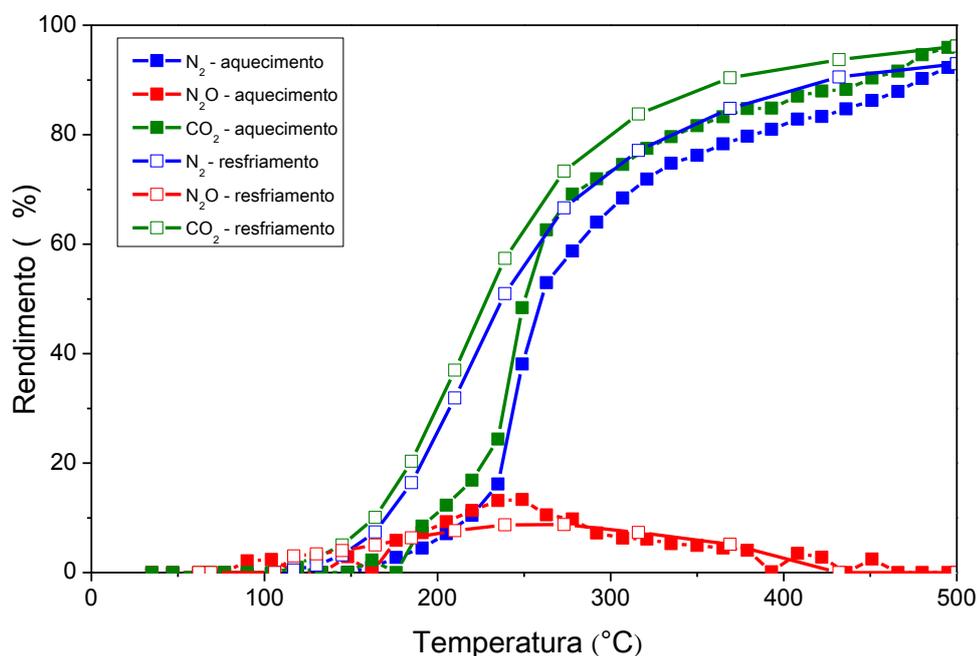


Conforme os resultados de RTP-H<sub>2</sub>, o catalisador CuAl-p deve apresentar, após o pré tratamento com H<sub>2</sub> a 500°C a fase de Cu metálico. Como discutido anteriormente, a baixas temperaturas, ocorre a dissociação de NO em vacâncias de oxigênio ou em cobre metálico, com a formação de N<sub>2</sub>O. Em presença de N<sub>2</sub>O, o cobre metálico é facilmente oxidado a Cu<sup>+</sup>, com a formação de N<sub>2</sub>. As espécies Cu<sup>+</sup> formadas ao redor de 240 °C também favorecem a maior formação de N<sub>2</sub>O que se convertem a N<sub>2</sub>.

Percebe-se que o rendimento de N<sub>2</sub>O na Figura 64 é bem inferior ao observado durante a reação após o pré-tratamento com He (Figura 50). Aparentemente, o catalisador reduzido é mais ativo na conversão do N<sub>2</sub>O devido, provavelmente, a uma maior disponibilidade de espécies Cu<sup>0</sup>, sítios de formação de N<sub>2</sub> pela reação (58).

A curva de *lightoff* durante o resfriamento indica uma melhora no desempenho catalítico. Isso provavelmente se deve a uma redispersão das espécies de cobre, melhorando seu caráter oxirredutor.

Figura 64 – Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-p após pré-tratamento com H<sub>2</sub>

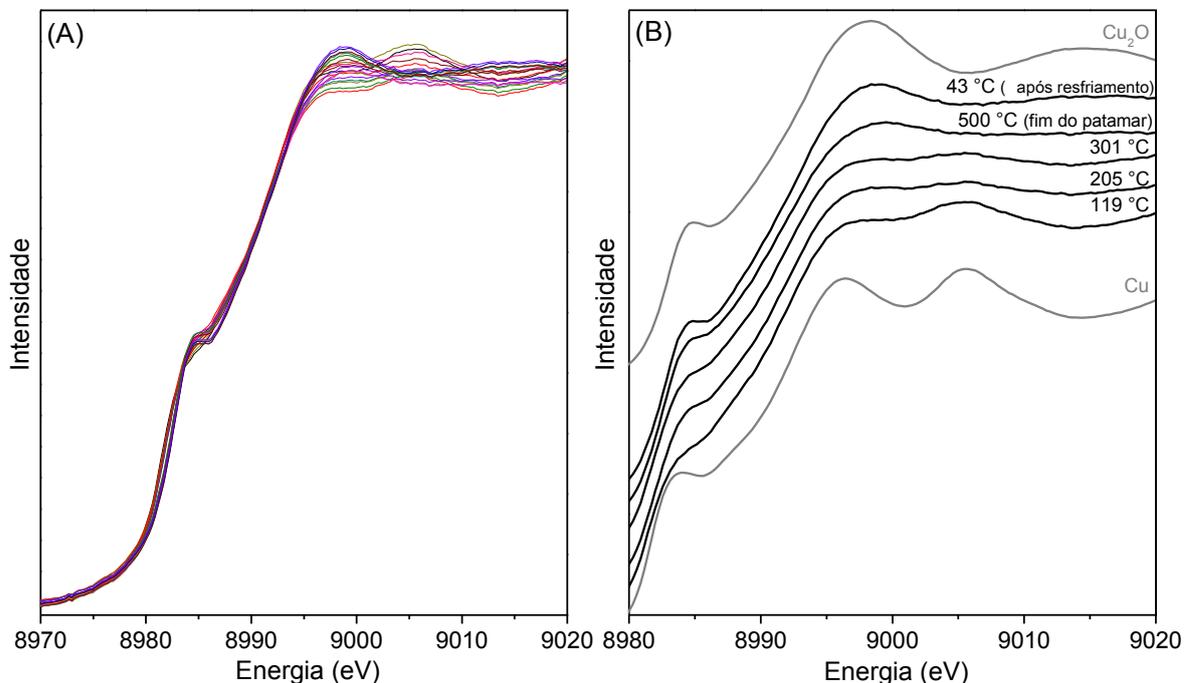


#### 4.3.2.4 CuAl-HT-c

##### I. Resultados de XANES durante a reação e após pré-tratamento com H<sub>2</sub>

A evolução dos espectros XANES na referida reação com a temperatura para o catalisador CuAl-HT-c pré-tratado com H<sub>2</sub> pode ser visualizada na Figura 65. A 119 °C, quando se obteve o primeiro espectro XANES, nota-se boa semelhança com o padrão de Cu metálico. Com o contínuo aumento da temperatura, a intensidade da banda pré-borda em 8984 eV parece aumentar. Também se percebe que a banda de absorção se desloca para maiores energias, para 8998 eV e a banda pós-borda referente ao Cu<sup>0</sup> (em 9005 eV) diminui. Estas mudanças demonstram que o Cu<sup>0</sup> está sendo oxidado a Cu<sup>+</sup> no meio reacional.

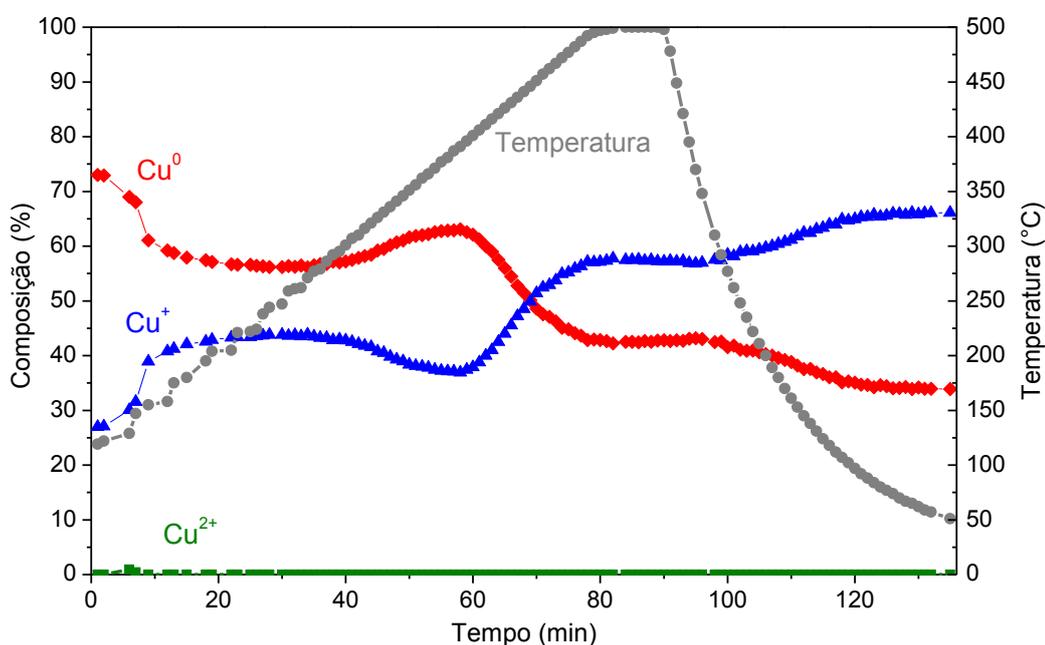
Figura 65 - XANES da reação de NO com CO in situ. Catalisador: CuAl-HT-c. Pré-tratamento: H<sub>2</sub>, 500 °C. (A) evolução com a temperatura; (B) comparação com os padrões CuO, Cu<sub>2</sub>O e Cu metálico



Através da quantificação das espécies de cobre, mostrada na Figura 66, pode-se observar que a 119 °C o catalisador CuAl-HT-c apresenta 73 % de Cu<sup>0</sup> e 27 % de Cu<sup>+</sup>, ou seja, as reações de oxidação de Cu<sup>0</sup> já ocorrem nesta temperatura com a formação de Cu<sup>+</sup>. Durante o patamar de temperatura a 500 °C, a composição de Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>0</sup> parece se estabilizar. Já no resfriamento, a concentração de Cu<sup>0</sup> cai novamente dando lugar a maior concentração de Cu<sup>+</sup>. Ao final do resfriamento, tem-se a composição final de 34 % de Cu<sup>0</sup> e 66 % de Cu<sup>+</sup>.

As variações da concentração de Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>0</sup> na Figura 66 demonstram que o catalisador sofre reações de oxidação e redução, o que ocasiona uma redispersão dos sítios no sólido e a formação de vacâncias de oxigênio, que pode favorecer o desempenho catalítico do catalisador CuAl-HT-c.

Figura 66 – Evolução dos diferentes estados de oxidação do cobre em atmosfera de NO e CO utilizando o catalisador CuAl-HT-c. Pré-tratamento com H<sub>2</sub>



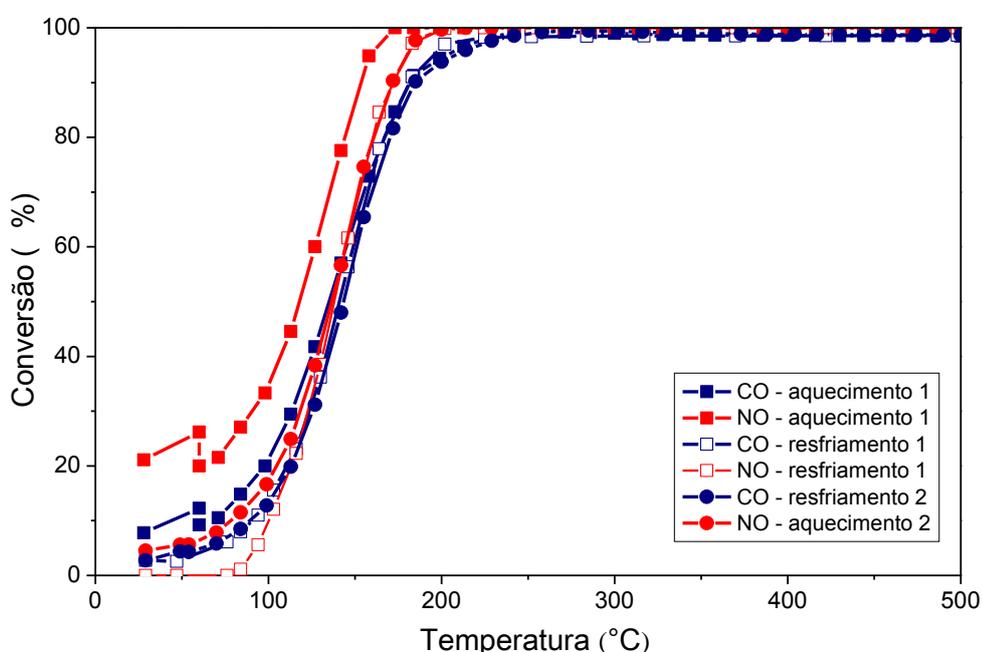
#### I. Resultados do teste catalítico

Na Figura 67 estão apresentadas as curvas de *lightoff* do catalisador CuAl-HT-c para o primeiro aquecimento até 500 °C (aquecimento 1), seguido pelo resfriamento até a temperatura ambiente (resfriamento 1) e um segundo aquecimento (aquecimento 2). Destaca-se a alta atividade desse catalisador que deve estar associada ao seu alto poder de oxirredução, estando de acordo com os resultados de XANES onde se observa uma evolução grande das espécies Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>0</sup>. Da mesma forma como os catalisadores CuAl-s e CuAl-p, o pré-tratamento redutor levou a um aumento significativo na atividade catalítica. Dandekar e Vannice (1999) observaram que a dispersão de espécies de cobre no catalisador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é muito maior em catalisadores reduzidos (tratados com CO) do que em catalisadores apenas calcinados.

Mais especificamente para óxidos mistos derivados de hidrotalcita, segundo Márquez *et al.* (2001) apresentam uma capacidade singular de redispersão da fase metálica (fase ativa), superior às observadas em catalisadores preparados por

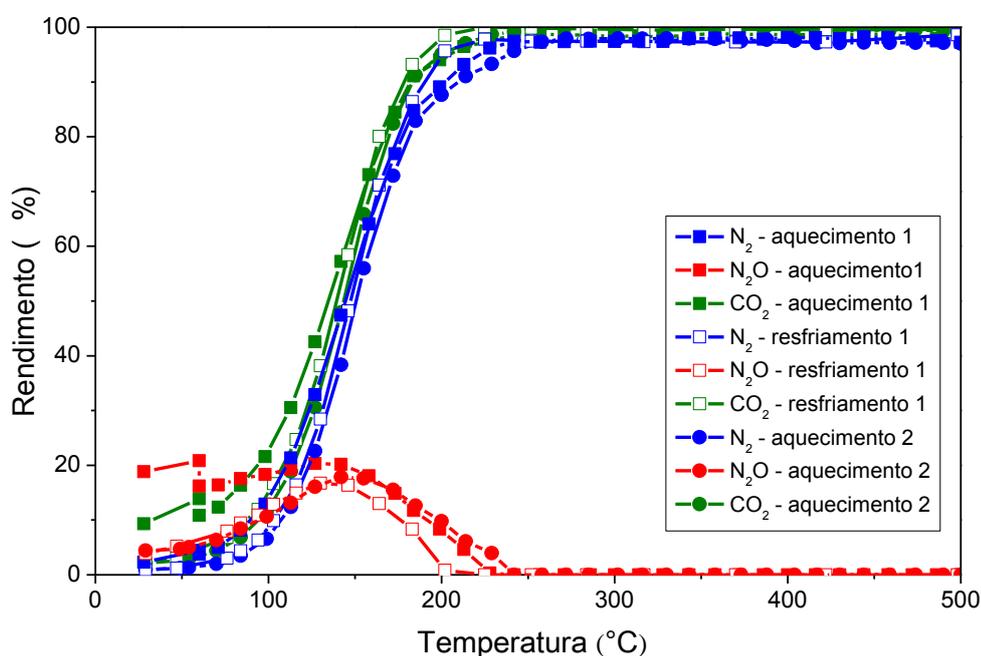
métodos convencionais. Analisando esse aspecto, nesta tese, o catalisador CuAl-HT-c apresentou maior área superficial entre os catalisadores além de tamanho de partículas de cobre bem menores que as observadas para os outros catalisadores em estudo. Em condições redutoras e com a elevação da temperatura foi constatado um aumento significativo do FWHM (largura à meia altura), indicando diminuição significativa no tamanho dos cristais, conforme observado para a espécie  $\text{Cu}^+$ , Figura 32(b) e Figura 40(b), o que promove sua redutibilidade e está de acordo com o excelente desempenho observado para esse catalisador.

Figura 67 – Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-HT-c após pré-tratamento com  $\text{H}_2$



Assim, o catalisador pré-reduzido com  $\text{H}_2$  já inicia a sua atividade à temperatura ambiente, quando deve ocorrer a dissociação de NO nas vacâncias de oxigênio (incluindo as formadas por espécies diméricas reduzidas,  $[\text{Cu}^+ - (\text{O}) - \text{Cu}^+]^{2+}$ , altamente ativas para a reação) e/ou nos sítios de Cu metálico com a formação preferencial de  $\text{N}_2\text{O}$ , verificada na Figura 68. Em seguida, o Cu metálico é facilmente oxidado pelo  $\text{N}_2\text{O}$  (reação (59)), formando mais espécies  $\text{Cu}^+$  com consequente formação de  $\text{N}_2\text{O}$  que, interagindo com o  $\text{Cu}^0$ , leva a  $\text{N}_2$ .

Figura 68 – Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-HT-c após pré-tratamento com H<sub>2</sub>



Uma comparação do N<sub>2</sub>O formado sob tratamento com He e tratamento com H<sub>2</sub> (Figuras 54 e 68) mostra que a formação de N<sub>2</sub>O no segundo caso se mostrou um pouco mais intensa. Provavelmente isso ocorre, pois em tão baixas temperaturas, a atividade da reação de formação de N<sub>2</sub> a partir do N<sub>2</sub>O pode ser afetada. No entanto, um fato relevante a se destacar é que após 200 °C, quando o catalisador alcança 100 % de conversão, já não se verifica a presença de N<sub>2</sub>O, algo muito promissor para o catalisador.

Outra observação relevante é a coincidência das curvas de *lightoff* (aquecimento 1, resfriamento 1 e aquecimento 2), sugerindo que o catalisador CuAl-HT-c apresente maior estabilidade catalítica em relação aos anteriores na reação de redução de NO pelo CO. A ação de efeitos térmicos sobre esse catalisador será analisada posteriormente, em tópico específico.

#### 4.3.2.5 Cu-p

As Figuras 69 e 70 apresentam os resultados de avaliação catalítica do catalisador Cu-p para a conversão de NO e CO e para os rendimentos dos produtos, respectivamente. O catalisador Cu-p foi avaliado durante duas corridas da reação de redução de NO pelo CO, chamadas de aquecimento 1 e aquecimento 2. No aquecimento 1, a conversão de NO e CO inicia a partir de 200 °C, aumentando rapidamente até 300 °C, quando alcança a conversão aproximada de 65 %. A partir de 300 °C, a conversão de NO e CO aumenta de forma mais gradativa, alcançando 90% de redução a 500°C. Em relação ao desempenho bem abaixo do observado para esse mesmo catalisador após pré-tratamento com He (Figuras 57), sugere-se que o tratamento redutor afetou negativamente o Cu-p, provavelmente através do crescimento das partículas de cobre que se mostram menos ativas já que apresentam menor redutibilidade (MARCHI *et al.*, 1996).

Figura 69 – Conversão de NO e CO para o catalisador Cu-p após pré-tratamento com H<sub>2</sub>

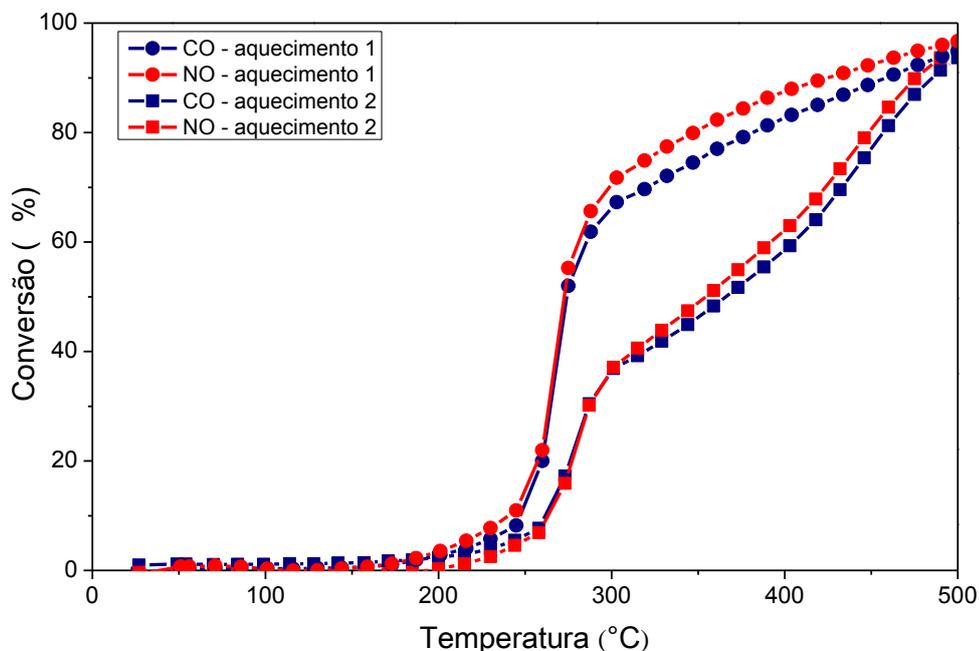
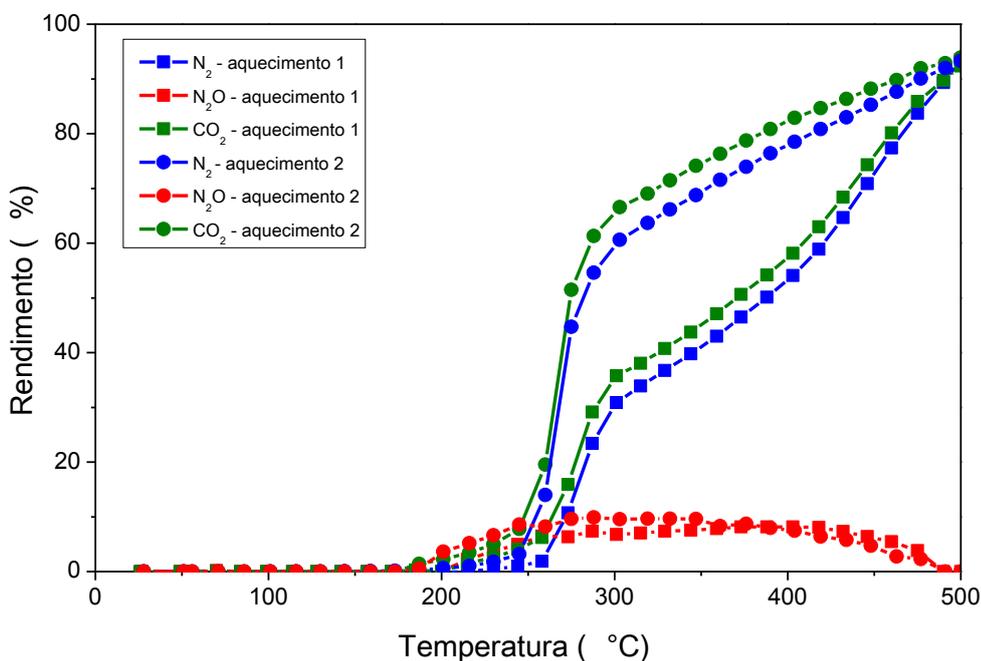


Figura 70 – Rendimento dos produtos para o catalisador Cu-p após pré-tratamento com H<sub>2</sub>



Após o aquecimento 1, nas curvas de *lightoff* do aquecimento 2, o catalisador Cu-p demonstra ter melhorado seu desempenho, provavelmente por ter ocorrido regeneração parcial de alguma espécie ativa como o Cu<sup>+</sup>.

Assim como para o catalisador CuAl-o, obtido pela mistura dos óxidos individuais, sugere-se que o catalisador Cu-p tenha sofrido a desativação devido ao pré-tratamento redutor com H<sub>2</sub>, levando à sinterização das partículas de Cu metálico. Uma comparação com o catalisador CuAl-p mostra que o alumínio parece ter um papel essencial na estabilidade térmica e catalítica desses catalisadores.

A curva de rendimento de N<sub>2</sub>O apresentada na Figura 70 mostra que o pré-tratamento com H<sub>2</sub> levou aos menores rendimentos de N<sub>2</sub>O, que pode ser devido à menor atividade do catalisador, ocorrendo menor dissociação de NO pelo cobre metálico e, assim, menor concentração de espécies Cu<sup>+</sup> na superfície do catalisador.

### 4.3.3 Efeito do envelhecimento térmico

Para efeitos de simulação do envelhecimento térmico sofrido pelos catalisadores automotivos, o catalisador CuAl-HT-c foi submetido à calcinação à 900 °C durante 12 h. Este novo sólido foi denominado CuAl-HT-c\_env.

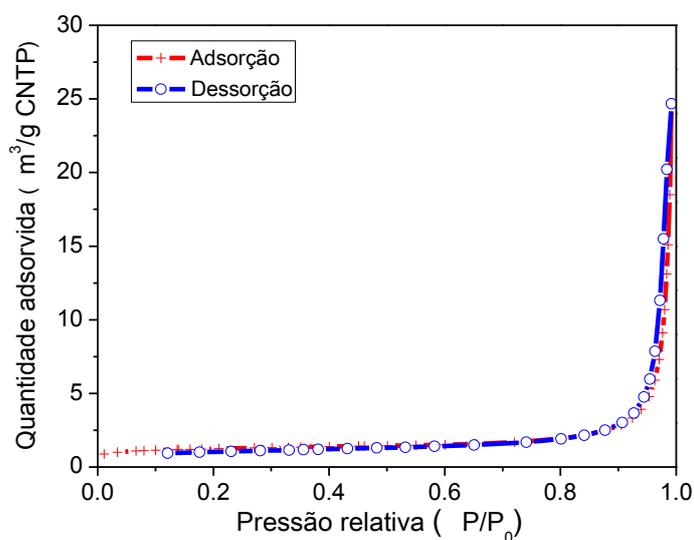
A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos por análise de fisissorção de N<sub>2</sub>. A área BET caiu significativamente com o envelhecimento térmico (de 59 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para 4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), que deve ter ocorrido devido ao processo de sinterização a altas temperaturas.

Tabela 7 – Propriedades texturais do catalisador CuAl-HT-c\_env

Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de Poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Raio do Poro (nm)
4	0,04	27

A Figura 71 mostra a isoterma de adsorção do catalisador CuAl-HT\_env, que exibe um comportamento típico de isoterma tipo II, características de materiais não porosos ou macroporosos.

Figura 71 – Isotherma de adsorção do catalisador CuAl-HT\_env



A análise DRX após o envelhecimento térmico é mostrada na Figura 72. O difratograma mostra uma mistura das fases cristalinas da tenorita ( $\text{CuO}$ ) e do aluminato de cobre ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ), este com estrutura do tipo espinélio ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ) (ICSD 24491), o que concorda com os resultados obtidos por vários trabalhos na literatura (ALEJANDRE *et al.*, 1999; BASTIANI *et al.*, 2004; BRIDIER *et al.*, 2010; CAVANI *et al.*, 1991; LWIN *et al.*, 2000; MUÑOZ *et al.*, 2015).

O perfil de redução do catalisador envelhecido pode ser visualizado na Figura 73. Nesse caso, alcançou-se 100 % de redução de cobre comparado ao consumo estequiométrico de  $\text{H}_2$ . Até 300 °C, é verificado um único evento de consumo de  $\text{H}_2$ , associado à redução das espécies  $\text{Cu}^{2+}$  para Cu metálico (ALEJANDRE *et al.*, 1999; DUMAS *et al.*, 1989), diferente do catalisador calcinado onde a redução finaliza-se nessa faixa de temperatura. Durante o envelhecimento a 900 °C pode ocorrer formação de espécies menos redutíveis. A formação dessas espécies deve ser devido à difusão de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , evidenciada pela formação de aluminato de cobre como confirmado pelo resultado de difração de raios X (DUMAS *et al.*, 1989). No perfil de RTP percebe-se um pequeno evento a, aproximadamente, 430 °C, atribuído à presença de  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  de difícil redução, como consequência do tratamento térmico à alta temperatura (DUMAS *et al.*, 1989).

Figura 72 – Difratograma do catalisador CuAl-HT-c\_env e os padrões CuO (ICSD 16025) e  $\text{Al}_2\text{O}_4$  (ICSD 24491)

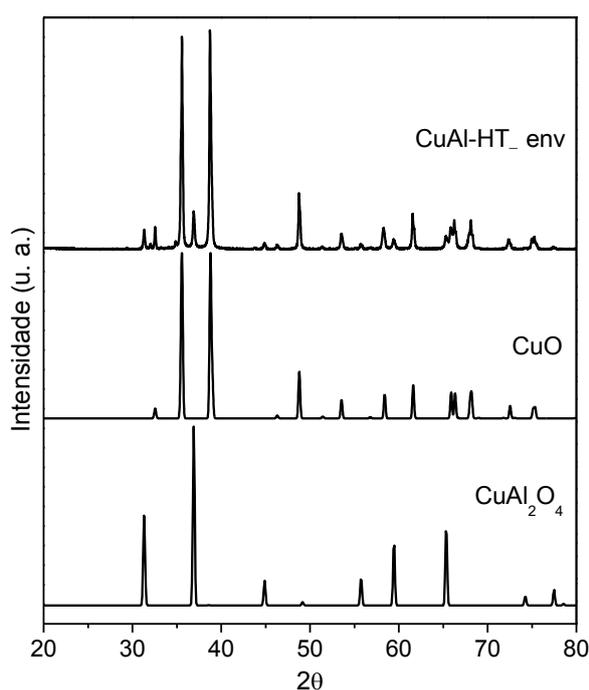
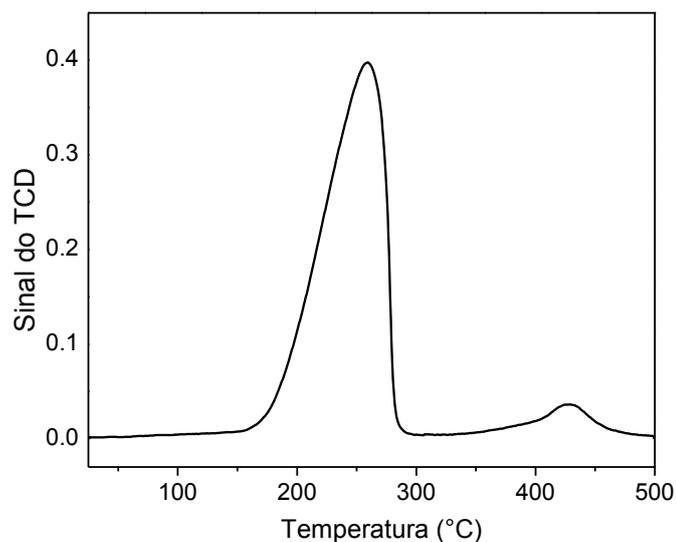


Figura 73 – Perfil de redução do catalisador CuAl-HT-c\_env



A Figura 74, que apresenta os resultados de DRX *in situ*, mostra que o catalisador CuAl-HT-c\_env não apresentou evolução significativa das fases cristalinas de cobre durante o pré-tratamento com He, ao contrário do verificado com o catalisador calcinado CuAl-HT-c. As fases cristalinas presentes continuam sendo de CuO e CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mesmo após o resfriamento até 168 °C. Estes resultados confirmam que catalisador envelhecido necessita de temperaturas mais elevadas para se reduzir, como constatado pela análise de RTP-H<sub>2</sub>.

Na Figura 75 apresentam-se as curvas de *lightoff* (aquecimento e resfriamento) do teste catalítico de redução do NO pelo CO. A Figura 76 mostra o rendimento dos produtos obtidos. Tendo como base os resultados obtidos para o catalisador CuAl-HT-c, observa-se que não ocorreu perda de atividade catalítica após o envelhecimento do mesmo por 12h a 900°C, fato inesperado tendo em conta a perda de área superficial e de redutibilidade. No entanto, esta melhora da atividade catalítica pode ser atribuída à presença da fase cristalina CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (YIN *et al.*, 2003).

Figura 74 - Evolução com a temperatura no pré-tratamento com He do catalisador CuAl-HT-c\_env e os padrões CuO (ICSD 16025) e Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ICSD 24491)

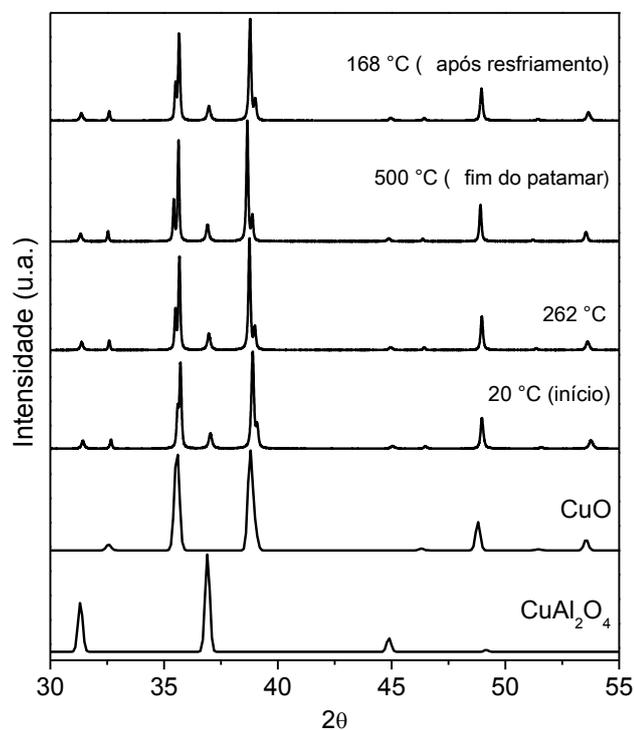


Figura 75 – Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-HT-c\_env após pré-tratamento com He

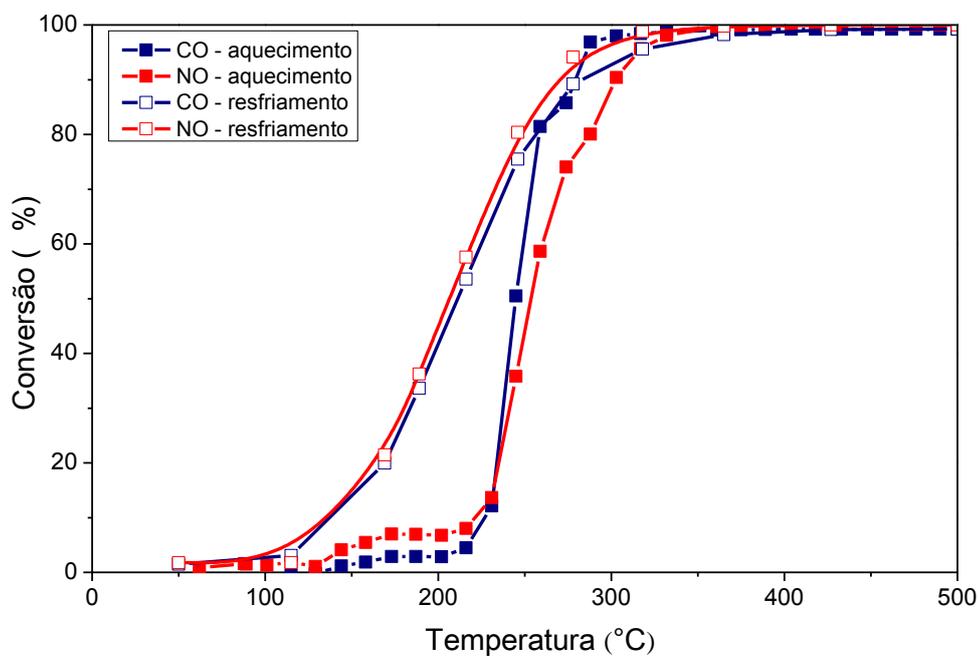
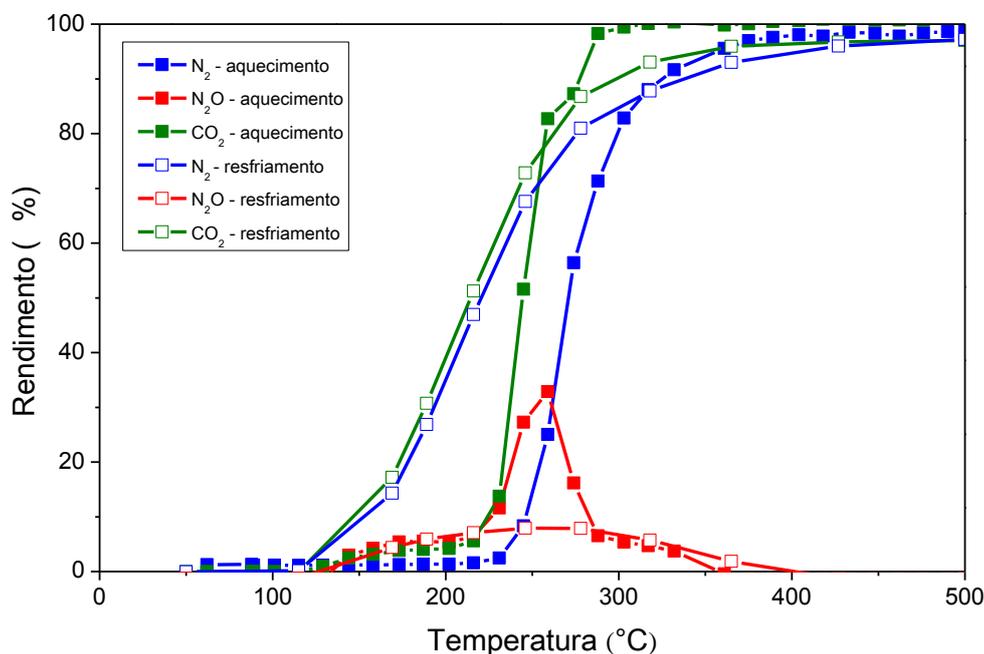


Figura 76 – Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-HT-c\_env após pré-tratamento com He



Os catalisadores de cobre em alumina com estrutura do tipo espinélio, desempenham um importante papel na redução de NO<sub>x</sub> (CHI; CHUANG, 2000; SHIMIZU *et al.*, 1998; YIN *et al.*, 2003) e na oxidação de CO (SEVERINO *et al.*, 1998). Estudos experimentais comprovaram que óxidos mistos Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a alta temperatura (> 600 °C) podem apresentar a fase CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que é mais ativa do que o CuO mássico para a redução de NO com C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (KIM *et al.*, 2001). Nessa fase, os íons Cu<sup>2+</sup> estão altamente dispersos na matriz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e, geralmente, estes íons agem como sítios ativos em reações catalíticas. Shimizu *et al.* (1998) investigaram o catalisador CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para a redução catalítica seletiva de NO com propano e relataram que o íon Cu<sup>2+</sup> é o principal componente ativo, desempenhando um papel crucial em todas as etapas catalíticas importantes. Os autores salientaram que a alta atividade e a seletividade do catalisador é atribuída ao íon Cu<sup>2+</sup> na matriz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zhao *et al.* (2011) estudaram a adsorção de moléculas de NO em CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (100) usando a teoria da densidade funcional (DFT) e concluíram que a adsorção em sítios Cu<sup>2+</sup> é energeticamente favorável, indicando que elas seriam as espécies ativas. Mas fica claro que faltam estudos mais aprofundados sobre a redução do NO pelo CO para se propor um mecanismo para esse novo sistema.

De qualquer forma, o catalisador CuAl-HT-c\_env contém um percentual relativamente pequeno de espécies aluminato tendo como base os resultados de DRX *in situ*, que acompanharam o pré-tratamento sob He que antecedeu a análise e indicaram a fase CuO como sendo a principal. Tendo isso em conta, analisando as curvas de *lightoff*, percebe-se um grande consumo de CO a partir de 230°C, provavelmente reduzindo o CuO presente no catalisador a Cu<sup>+</sup> e Cu metálico, o que vai ocasionar a formação de vacâncias de oxigênio com intensa formação de N<sub>2</sub>O bem como a redução de óxido nitroso em N<sub>2</sub> através da oxidação do cobre metálico a Cu<sup>+</sup>. Após 400°C, a seletividade é de 100% a N<sub>2</sub>. O resfriamento em atmosfera reacional mostra um melhor desempenho conforme observado no catalisador calcinado, provavelmente devido ao maior número de vacâncias de oxigênio e espécies reduzidas de Cu<sup>+</sup>, como já discutido anteriormente. Permanece a dúvida sobre a ação catalítica das espécies aluminato nesse sistema, mas elas devem estar conferindo a estabilidade térmica observada tendo em conta as condições de envelhecimento.

A Figura 77 mostra a conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-HT-c\_env após pré-tratamento com H<sub>2</sub>. Com o pré-tratamento redutor, a conversão de NO e CO não alcança 100 %. Esta perda na atividade catalítica pode estar relacionada à redução das espécies de aluminato de cobre, que conforme os resultados de RTP-H<sub>2</sub> ocorre em temperatura inferior a 500 °C (temperatura do pré-tratamento). O rendimento de N<sub>2</sub>O na Figura 78 cresce entre 100 e 200 °C, com um valor máximo de 18 %, e em seguida ocorre principalmente a formação de N<sub>2</sub>. Espera-se que o catalisador após pré-tratamento com H<sub>2</sub> apresente principalmente espécies Cu metálico. Inicialmente, deve ocorrer a dissociação de NO nas vacâncias de oxigênio e/ou nos sítios de cobre metálico, com a formação de N<sub>2</sub> e /ou N<sub>2</sub>O. O N<sub>2</sub>O pode oxidar as espécies de cobre metálico com a formação de espécies Cu<sup>+</sup>, favorecendo a formação de N<sub>2</sub>O até a temperatura elevada de 400 °C. Durante o resfriamento, o catalisador mantém a sua atividade para a conversão de NO e CO, exceto no rendimento dos produtos, quando a formação de N<sub>2</sub>O caiu à baixa temperatura (< 250 °C), possivelmente devido à coexistência em diferentes proporções de espécies Cu<sup>0</sup> e Cu<sup>+</sup> na superfície do catalisador comparada ao início do aquecimento.

Figura 77 – Conversão de NO e CO para o catalisador CuAl-HT-c\_env após pré-tratamento com H<sub>2</sub>

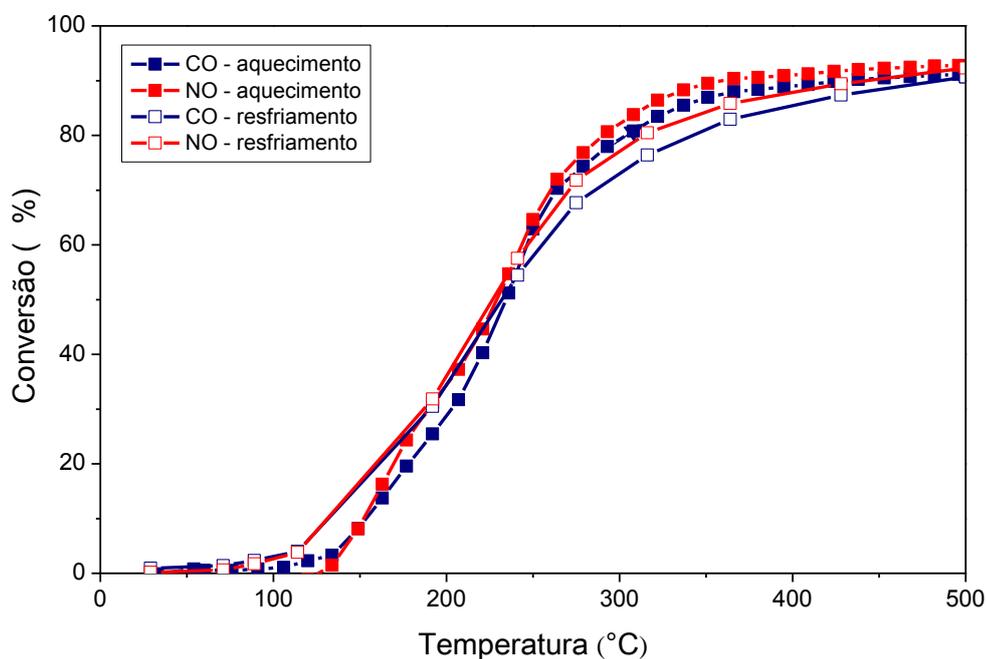
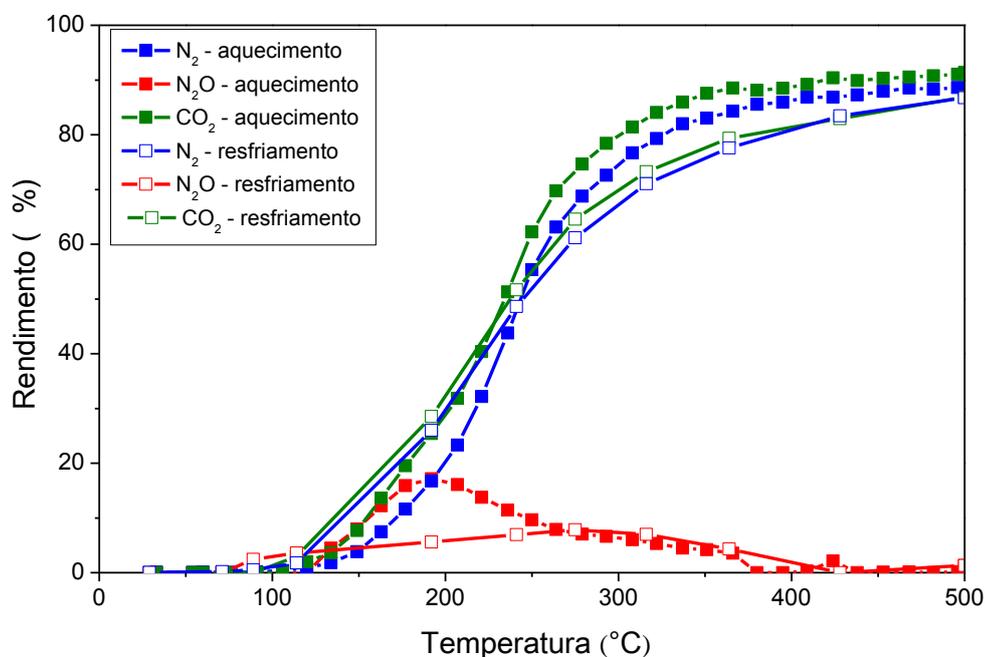


Figura 78 – Rendimento dos produtos para o catalisador CuAl-HT-c\_env após pré-tratamento com H<sub>2</sub>



Os espectros XANES do catalisador CuAl-HT-c\_env em fluxo de NO e CO, após o pré-tratamento com H<sub>2</sub>, são apresentados na Figura 79. Inicialmente, a 37 °C, percebe-se a semelhança principalmente com o padrão de Cu metálico, com a

banda pós-borda em aproximadamente 9005 eV. Com o aumento da temperatura, esta banda diminui de intensidade, enquanto que a banda de absorção torna-se mais intensa. Ao final do resfriamento, nota-se que o espectro obtido demonstra perfil semelhante ao  $\text{Cu}_2\text{O}$  de referência.

A quantificação dos espectros XANES na Figura 80 mostra que inicialmente o catalisador apresenta 69 % de  $\text{Cu}^0$  e 31 % de  $\text{Cu}^+$ . Com o aumento da temperatura, as espécies  $\text{Cu}^0$  são oxidadas a  $\text{Cu}^+$ , reação esta que está associada à conversão do  $\text{N}_2\text{O}$  a  $\text{N}_2$ , mas que por XANES se observa em temperaturas mais elevadas que a observada no teste. É provável que as diferenças nas células de reação da avaliação catalítica do XANES e do teste catalítico convencional expliquem essas incongruências.

Figura 79 – XANES da reação de NO com CO in situ. Catalisador: CuAl-HT-c\_env  
Pré-tratamento:  $\text{H}_2$ , 500 °C. (A) evolução com a temperatura; (B) comparação com os padrões  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  e Cu metálico

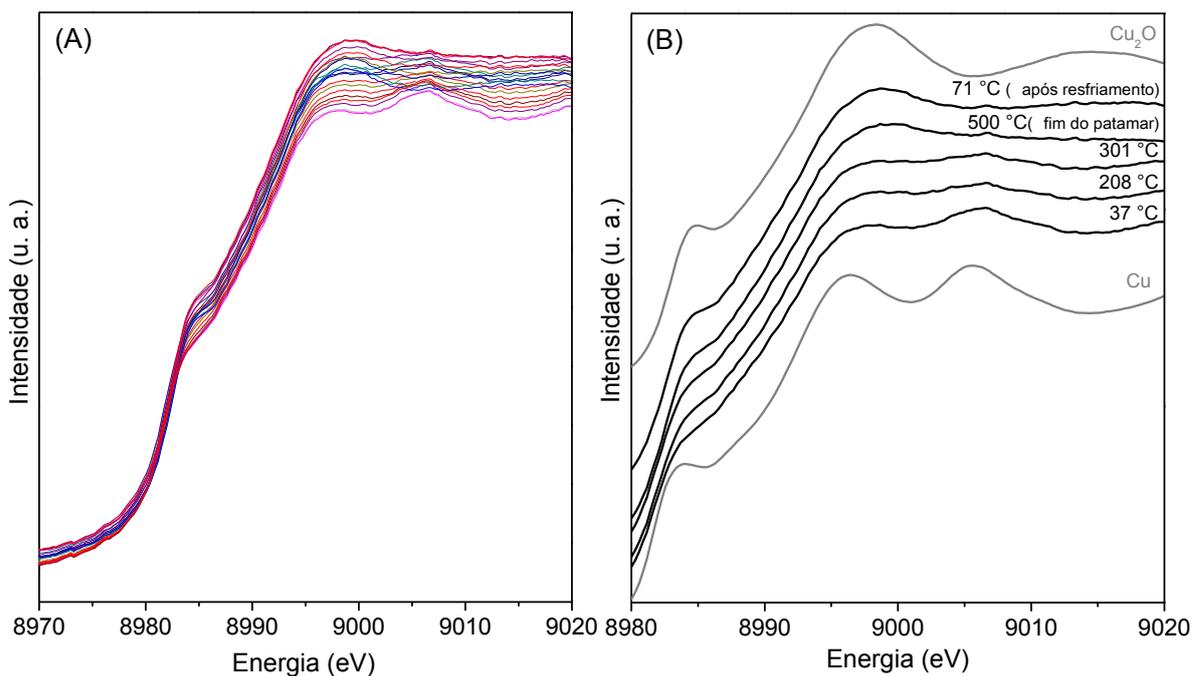
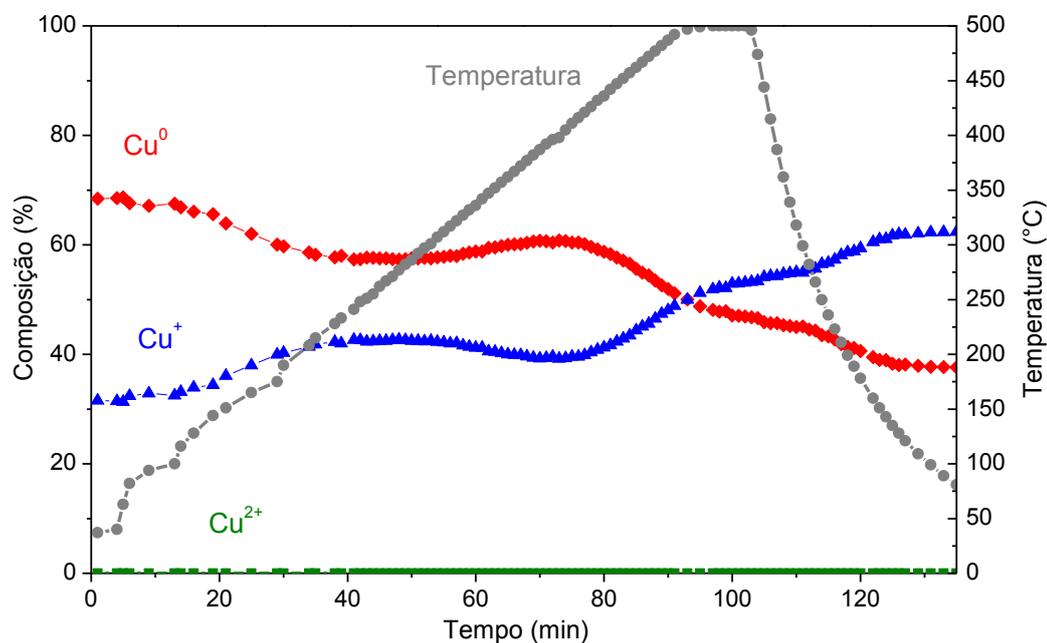


Figura 80 – Evolução dos diferentes estados de oxidação do cobre em atmosfera de NO e CO utilizando o catalisador CuAl-HT-c\_env. Pré-tratamento com H<sub>2</sub>



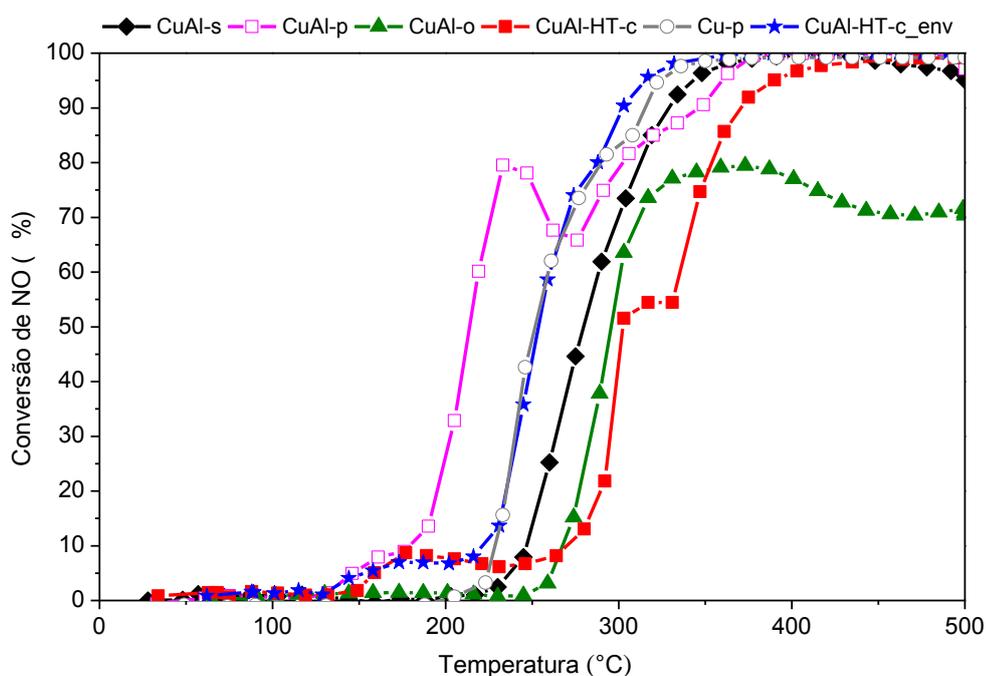
#### 4.3.4 Discussão

No intuito de comparar os desempenhos catalíticos dos catalisadores preparados neste estudo, serão mostrados neste tópico gráficos comparativos entre as curvas de *lightoff* e gráficos com os rendimentos de N<sub>2</sub>O em função da temperatura. Também serão ressaltadas as principais justificativas atribuídas ao comportamento catalítico dos óxidos mistos durante a reação de redução de NO pelo CO.

Primeiramente, a Figura 81 mostra a comparação entre as curvas de *lightoff* obtidas após o pré-tratamento com He. A menor temperatura de *lightoff* foi obtida com o catalisador CuAl-p. Os resultados de DRX *in situ* para este catalisador mostraram a formação de Cu<sup>+</sup> após o pré-tratamento com He, valor que pode ser mais elevado quando se utiliza um reator sob fluxo (GRUNWALDT *et al.*, 2004). Nos resultados mostrados por RTP-H<sub>2</sub>, o catalisador apresentou um pico de consumo de H<sub>2</sub> importante atribuído à redução de dímeros de cobre, [Cu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-Cu<sup>2+</sup>]<sup>2+</sup>, ou monômeros de cobre que se reduzem a Cu<sup>+</sup> por volta de 215°C. Assim, sugere-se

que a menor temperatura de *lightoff* obtida para o catalisador CuAl-p esteja relacionada a uma superfície reduzida, com a presença de vacâncias de oxigênio e dímeros reduzidos  $[Cu^+-( )-Cu^+]^{2+}$ , o que proporcionou intensa formação de  $N_2O$  a baixas temperaturas, inclusive ocasionando um ponto de inflexão na curva de *light-off*. Como demonstrado no decorrer dos resultados anteriores de avaliação catalítica, estes resultados concordam com a literatura, onde a atividade de espécies  $Cu^+$  para a reação de redução de NO pelo CO está associada a uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio (WU *et al.*, 2000; XIAOYUAN *et al.*, 2005; XIONG *et al.*, 2014; YAO *et al.*, 2013).

Figura 81 – Comparação entre as conversões de NO utilizando os catalisadores após pré-tratamento com He



Continuando com a ordem da menor temperatura de *lightoff*, o catalisador Cu-p apresentou, por XANES *in situ*, 44 % de espécies  $Cu^+$  no início da análise sob fluxo de NO e CO. Após o aumento da temperatura até 500 °C e o resfriamento, este valor aumentou para 67 %. Apesar disso, não se observaram dois eventos de formação de  $N_2O$  como o CuAl-p, provavelmente por não haver espécies diméricas que promovessem a reação de formação de óxido nitroso, conforme constatado pelos resultados de RTP. O intenso crescimento nas curvas de conversão de NO e CO, que caracterizam a formação do “S” na curva de *light-off* observado para esse e

para todos os outros catalisadores, é atribuído à redução do catalisador pelo CO, gerando espécies  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^0$  e vacâncias de oxigênio muito ativas, que vão gerar  $\text{N}_2\text{O}$  que, em seguida será convertido a  $\text{N}_2$  provavelmente pela reação com o  $\text{Cu}^0$ .

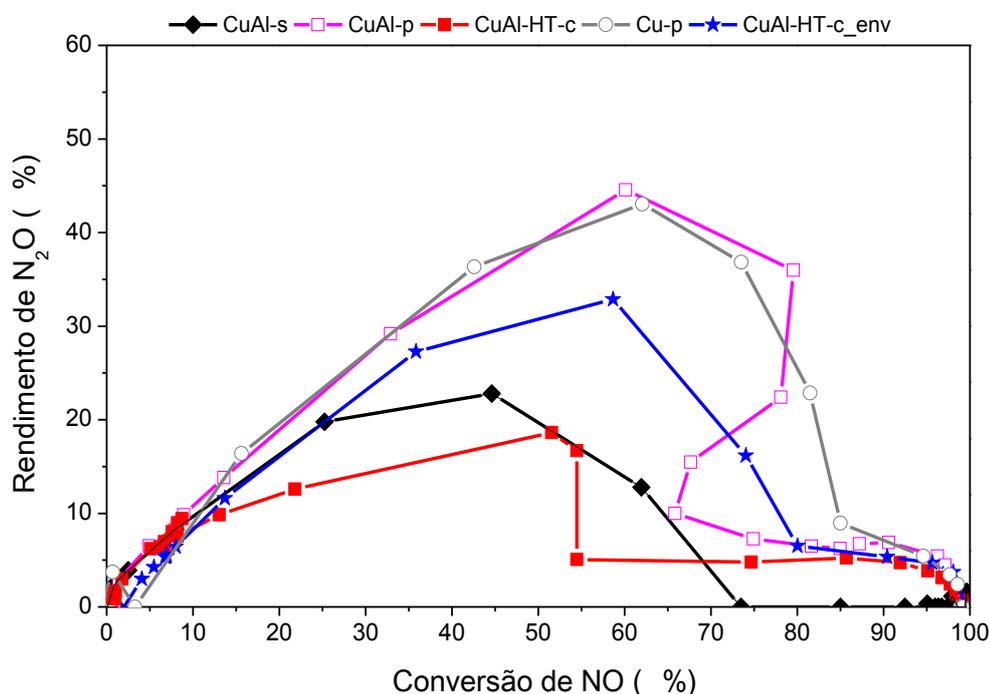
O catalisador envelhecido derivado de hidrotalcita mostrou praticamente a mesma temperatura de *light-off* do catalisador Cu-p, destacando a importância da alumina que, devido à formação de aluminato de cobre, estabilizou térmica e quimicamente o catalisador, conforme ressaltado pela literatura (CHI; CHUANG, 2000; SEVERINO *et al.*, 1998; SHIMIZU *et al.*, 1998; YIN *et al.*, 2003). Assim, o catalisador CuAl-HT-c\_env além de ter resistido ao envelhecimento térmico inclusive com melhora de desempenho, não sofreu variações nas espécies de cobre presentes ao longo do pré-tratamento sob He, observando-se apenas aluminato e óxido de cobre por DRX.

Os catalisadores CuAl-s e CuAl-o sofreram desativação demonstrando que o método de preparo por mistura física dos óxidos ou por reação no estado sólido dos sais precursores tratados sob He não se mostraram efetivos na obtenção de catalisadores térmica e quimicamente estáveis.

O catalisador derivado de hidrotalcita mostra um desempenho aparentemente ruim quando comparado aos outros (mostrados na Figura 81). Segundo a literatura, o teor cobre na superfície de óxidos mistos tipo hidrotalcita, é significativamente menor comparado ao encontrado no *bulk* (CHMIELARZ *et al.*, 2011). Esse fenômeno é explicado pela migração do metal de transição para o interior da alumina (BRIDIER *et al.* 2010). Devido à melhora no desempenho do catalisador durante o resfriamento, a hipótese acima parece razoável uma vez que o aquecimento em meio reacional deve ter contribuído para a difusão dessas espécies para a superfície, facilitada pelas vacâncias de oxigênio geradas ao longo da reação, o que está coerente com a elevada capacidade de redispersão dos sítios de cobre durante os ciclos redox conforme constatado por Márquez *et al.* (2001).

A Figura 82 compara os rendimentos de  $\text{N}_2\text{O}$  obtidos durante a reação de redução de NO pelo CO para os catalisadores CuAl-s, Cu-p, CuAl-p, CuAl-HT-c e CuAl-HT-c\_env. Nota-se que todos os catalisadores apresentaram uma alta formação de  $\text{N}_2\text{O}$ . Destaca-se do conjunto, os catalisadores derivados de hidrotalcita (CuAl-HT-c e CuAl-HT-c\_env) e o catalisador CuAl-s por apresentarem os menores valores dentre os estudados, indicando que se trata de um catalisador promissor para esta reação.

Figura 82 – Comparação entre os rendimentos de N<sub>2</sub>O utilizando os catalisadores após pré-tratamento com He



A Figura 83 mostra as curvas de *lightoff* para os catalisadores pré-tratados com H<sub>2</sub>. O catalisador CuAl-HT-c apresentou temperatura de *lightoff* significativamente menor comparado aos outros catalisadores deste estudo. Os resultados de DRX *in situ* durante o pré-tratamento com H<sub>2</sub> mostraram que este catalisador é texturalmente mais estável, o que concorda com os resultados de avaliação catalítica, onde não foi verificada desativação térmica.

Para todos os outros catalisadores, o pré-tratamento redutor não ocasionou melhora na atividade catalítica, conforme mostra a Figura 83. O surgimento de espécies Cu<sup>0</sup> durante o pré-tratamento com H<sub>2</sub> pode ter sido acompanhado de uma queda na dispersão da fase ativa, gerando aglomerados de cobre metálico (sinterização).

No entanto, o rendimento de N<sub>2</sub>O com os catalisadores pré-reduzidos foi inferior aos catalisadores pré-tratados com He, como pode ser verificado na Figura 84. Uma possível explicação estaria no fato da redução com H<sub>2</sub> produzir espécies de Cu metálico favorecendo a redução direta de NO a N<sub>2</sub>. Na literatura é encontrado que espécies Cu<sup>+</sup> favorecem a reação intermediária de redução de NO para N<sub>2</sub>O (LI

*et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2010). O rendimento máximo foi inferior a 20 % para todos os catalisadores.

Figura 83 – Comparação entre as conversões de NO utilizando os catalisadores após pré-tratamento com H<sub>2</sub>

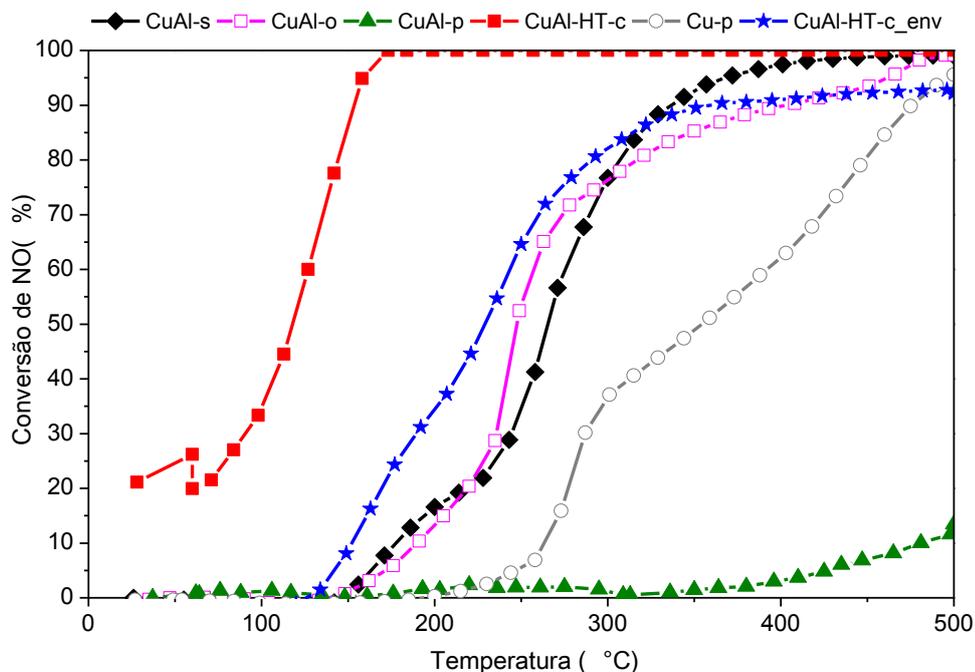
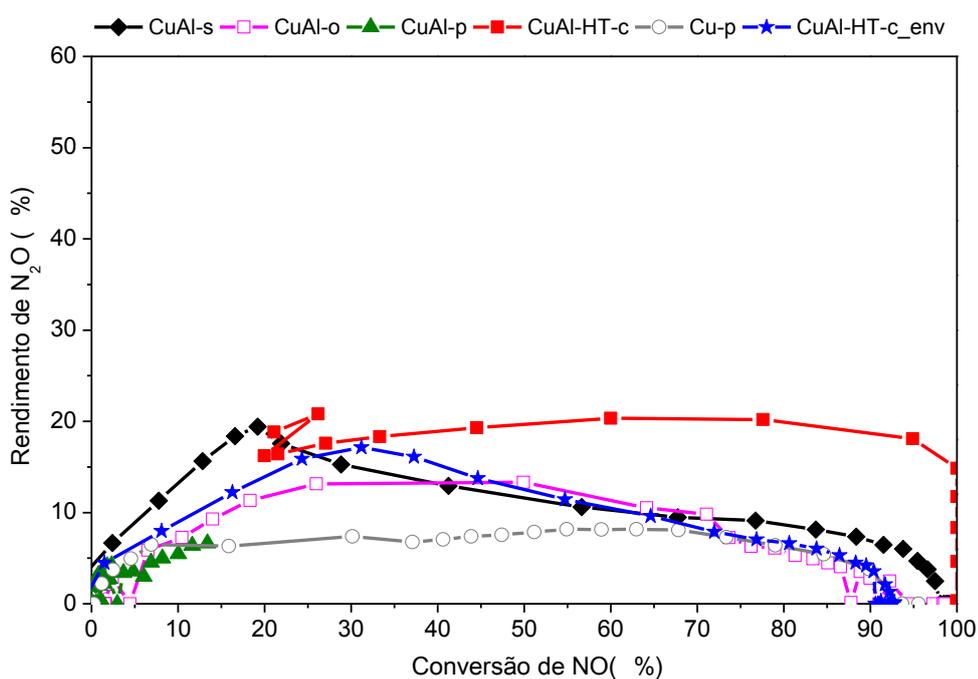


Figura 84 – Comparação entre os rendimentos de N<sub>2</sub>O utilizando os catalisadores após pré-tratamento com H<sub>2</sub>



Infelizmente, não foi possível comparar por análise XANES a conversão de NO e CO e a correspondente formação de produtos ao longo dos ensaios. Porém, foi possível verificar que tanto no catalisador CuAl-HT-c como no CuAl-HT-c\_env, há uma importante evolução das espécies reduzidas durante a reação, significando que as mesmas estão envolvidas tanto na formação de N<sub>2</sub>O como na de N<sub>2</sub>.

Pelo observado, analisando-se os resultados obtidos, propõem-se que a alta formação de N<sub>2</sub>O ocorra em dois momentos principais, ou seja, na presença de espécies diméricas reduzidas (altamente ativas, indiretamente constatadas por RTP) que normalmente ocorre em baixas temperaturas, ou quando ocorre a redução do catalisador pelo CO, acompanhada de alta formação de vacâncias de oxigênio, Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>0</sup>. Dessa forma, entende-se que a formação de N<sub>2</sub>O acaba sendo quase inevitável considerando a própria natureza da reação que envolve etapas redox. A minimização de espécies diméricas através da utilização de teores mais baixos de cobre e a busca por catalisadores onde a reação de redução do CO ocorra em temperaturas abaixo de 250°C e que sejam mais ativos para a reação de redução de N<sub>2</sub>O devem direcionar a continuidade dos estudos.

## CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste trabalho de tese destacou a influência do método de preparo que altera substancialmente o comportamento oxirredutor e a estabilidade térmica/estrutural de catalisadores à base de Cu e Al e, conseqüentemente, afetaram o desempenho destes catalisadores na reação de redução de NO pelo CO.

Foi obtido com sucesso um precursor tipo hidrotalcita Cu-Al, de elevada pureza. O catalisador obtido pelo método do precursor tipo hidrotalcita apresentou vantagens comparado aos óxidos preparados por outros métodos. Entre as principais estão:

(i) A redutibilidade térmica em meio inerte (He) foi bem superior à dos demais catalisadores, com formação de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e Cu metálico a partir de 440 °C, confirmada por DRX *in situ* e XANES, que foi atribuída à maior quantidade de espécies diméricas.

(ii) Foi estrutural e texturalmente mais estável, já que as espécies formadas mantêm seu tamanho de cristal ao longo do tratamento térmico até 500°C.

(iii) Seu envelhecimento térmico a 900 °C não só não causou perda de atividade catalítica e como a melhorou, quando o tratamento foi em atmosfera inerte. Essa atividade do catalisador foi relacionada à formação de  $\text{Cu}^+$ , vacâncias de oxigênio e à estabilidade térmica que pode estar sendo conferida pela fase aluminato nesse sistema.

(iv) Em um primeiro ciclo de redução de NO pelo CO ele não é o mais ativo, entretanto, sua atividade melhora após um segundo ciclo de reação, o que foi atribuído à difusão das espécies ativas para a superfície.

Também foi possível verificar que as condições do pré-tratamento afetam o estado final do catalisador, podendo promover mudanças significativas, que vão depender da redutibilidade térmica e química de catalisadores. Entre as principais conclusões em relação ao tipo de gás de pré-tratamento estão:

(i) O uso do hidrogênio como agente redutor foi mais efetivo que o CO na redução do catalisador derivado do precursor tipo hidrotalcita, promovendo a redução plena do catalisador a  $\text{Cu}^0$ . Para os outros catalisadores o  $\text{H}_2$  demonstrou provocar sua desativação, o que pode ter ocorrido devido à sinterização de cobre metálico.

(ii) Após o pré-tratamento com  $H_2$ , o catalisador obtido com o precursor tipo hidrotalcita mostrou a menor temperatura de *lightoff* comparada com todos os catalisadores testados nesta tese, inclusive os testados após o pré-tratamento com He. Acima de 200 °C, o catalisador alcança 100 % de conversão e não se verifica a presença de  $N_2O$ . A elevada atividade deste catalisador foi atribuída à presença de vacâncias de oxigênio, incluindo as formadas por espécies diméricas reduzidas e à capacidade de redispersão dos sítios ativos dos óxidos mistos derivados de hidrotalcitas.

Finalmente, a formação de  $N_2O$  ocorre principalmente em momentos de intensa reatividade do catalisador, favorecidas pela presença de vacâncias de oxigênio, espécies  $Cu^+$  e provável baixa reatividade da reação de redução do  $N_2O$  pelo cobre metálico.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesta tese, o catalisador derivado do precursor tipo hidrotalcita se destacou comparado aos demais quanto as suas propriedades texturais e de redutibilidade, bem como na atividade catalítica para a reação de redução de NO pelo CO após pré-tratamento com H<sub>2</sub> e quando testado após o envelhecimento térmico. Sendo assim, as seguintes propostas são apresentadas para a continuidade do estudo destes catalisadores:

- Realizar um estudo da superfície ativa dos catalisadores com a técnica de DRIFTS (espectroscopia de infravermelho com refletância difusa) para avançar no entendimento do mecanismo da redução do NO pelo CO.
- Estudar a influência da vazão do gás de pré-tratamento na redução de NO pelo CO, por análise XANES e DRX.
- Realizar experimentos de XANES e DRX *in situ* utilizando geometria capilar do reator, a fim de reproduzir condições equiparáveis às do reator convencional de leito fixo.
- Fazer a análise quantitativa dos resultados de XANES dos catalisadores também pela técnica numérica de PCA (análise de componentes principais), com o intuito de validar/selecionar o melhor método.
- Analisar por XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X) *in situ* com o objetivo de aprimorar o estudo das características texturais.
- Preparar o precursor tipo hidrotalcita de Cu e Al com a incorporação de novos metais ativos para a redução de NO pelo CO, tais como Zr e Ce.

## REFERÊNCIAS

ALEJANDRE, *et al.* Preparation and Activity of Cu–Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors for the Oxidation of Phenol Aqueous Solutions. *J. Catal.*, v. 324, p. 311–324, 1999.

ALEJANDRE *et al.* Preparation and Study of Cu–Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors. *Chem. Mater.*, v. 11, n. 4, p. 939–948, 1999.

ALS-NIELSEN, J., MCMORROW, D. *Elements of Modern X-Ray Physics*. 2 ed. Chichester: Wiley, 2011.

AMGARTEN, D. R. Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso. 2006. 80 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BASTIANI, R. *et al.* Influence of thermal treatments on the basic and catalytic properties of mg , al-mixed oxides derived from hydrotalcites. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 21, n. 2, p. 193–202, 2004.

BETHKE, K. A. *et al.* Metal oxide catalysts for lean NO<sub>x</sub> reduction. *Catal. Today*, v. 26, n. 2, p. 169–183, 1995.

BLANCH-RAGA, N. *et al.* Cu mixed oxides based on hydrotalcite-like compounds for the oxidation of trichloroethylene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 52, n. 45, p. 15772–15779, 2013.

BOCCUZZI, F. *et al.* Nitric oxide reduction by CO on Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts. *J. Catal.*, v. 146, p. 449–459, 1994.

BRAVO-SUÁREZ, J. J. *et al.* Review of the synthesis of layered double hydroxides : a thermodynamic approach. *Quím. Nova*, v. 27, n. 4, p. 601–614, 2004.

BRIDIER, B. *et al.* Partial hydrogenation of propyne over copper-based catalysts and comparison with nickel-based analogues. *J. Catal.*, v. 269, n. 1, p. 80–92, 2010.

CAVANI, F. *et al.* Hydrotalcite-type anionica clays: preparation, properties and applications. *Catal. Today*, v. 11, p. 173–301, 1991.

CENTI, G. *et al.* Adsorption and reactivity of NO on copper-on-alumina catalysts: I. Formation of nitrate species and their influence on reactivity in NO and NH<sub>3</sub> Conversion. *J. Catal.*, v. 51, 17-92 1995.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Emissões veiculares no estado de São Paulo - 2016*. São Paulo: CETESB, 2017. 219 p. Relatório técnico.

CHI, Y.; CHUANG, S. C. Infrared Study of NO Adsorption and Reduction with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> in the Presence of O<sub>2</sub> over CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.*, v. 190, p. 75–91, 2000.

CHMIELARZ, L. *et al.* An influence of thermal treatment conditions of hydrotalcite-like materials on their catalytic activity in the process of N<sub>2</sub>O decomposition. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 105, n. 1, p. 161–170, 2011.

CLAUSEN, B. S. *et al.* In situ cell for combined XRD and on-line catalysis tests: Studies of Cu-based water gas shift and methanol catalysts. *J. Catal.*, v. 132, n. 2, p. 524–535, 1991.

CONCEIÇÃO, L. *et al.* Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. *Quím. Nova*, v. 30, n. 5, p. 1077–1081, 2007.

CORRÊA, C.L. *et al.* Effect of composition and thermal treatment in catalysts derived from Cu-Al hydrotalcites-like compounds in the NO reduction by CO. *Catal. Today*, v. 289, p. 133–142, 2017.

CREPALDI, E. L. *et al.* Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides. *J. Brazil. Chem. Soc.*, v. 11, n. 1, p. 64–70, 2000.

CREPALDI, E. *et al.* Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Quim. Nova*, v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998.

COSTA, P. *et al.* Spectroscopic and chemical characterization of active and inactive Cu species in NO decomposition catalysts based on Cu-ZSM5. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 4, n. 18, p. 4590–4601, 2002.

DALCONI, M. C. *et al.* Over-loaded Cu-ZSM-5 upon heating treatment: A time resolved X-ray diffraction study. *Micropor. Mesopor. Mat.*, v. 94, n. 1–3, p. 139–147, 2006.

DANDEKAR, A.; VANNICE, M. A. Decomposition and reduction of N<sub>2</sub>O over copper catalysts. *Appl. Catal. B-Environ.*, v. 22, n. 3, p. 179–200, 1999.

DECOLATTI, H. P. *et al.* Characterization of dispersed indium species obtained by thermal treatment of In-NH<sub>4</sub>-zeolites and their impact on the SCR of NO<sub>x</sub>. *Micropor. Mesopor. Mat.*, v. 145, n. 1–3, p. 41–50, 2011.

DÍAZ CÓNSUL, J. M. *et al.* Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio. *Quím. Nova*, v. 27, n. 3, p. 432–440, 2004.

DONOHUE, M.D; ARANOVICH, G.L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Adv. Colloid Interfac. Sci.*, v. 76–77, p. 137–152, 1998.

DOW, W. *et al.* Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst. *J. Catal.*, v. 170, n. 135, p. 155–170, 1996.

DUMAS, J. M. *et al.* Preparation of supported copper catalysts. *Appl. Catal.*, v. 47, p. L9–L15, 1989.

FERNANDES, D. M. *et al.* Catalisadores automotivos comerciais: avaliação química, estrutural e catalítica, antes e após envelhecimento. *Anais do Simpósio Ibero-americano de Catálise*, 2006. Gramado: 2006.

FERNANDES, D. M. *Estudo da influência da temperatura na desativação de catalisadores automotivos comerciais*. 2007. 155 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

FRIEDMAN, R. Characterization of Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 55, n. 1, p. 10–28, 1978.

GAO, P. *et al.* Cu/Zn/Al/Zr catalysts via phase-pure hydrotalcite-like compounds for methanol synthesis from carbon dioxide. *J. CO<sub>2</sub> Util.*, v. 11, p. 41–48, 2015.

GAUR, A. *et al.* Copper K-edge XANES of Cu(I) and Cu(II) oxide mixtures. *Journal of Phys. Conf. Ser.*, v. 190, n. 1, 2009.

GAUR, A. *et al.* X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS) Spectroscopy – A Review. *Proc. Indian Natn. Sci. Acad.*, v. 79, n. 4, p. 921–966, 2013.

GE, C. *et al.* Treatment induced remarkable enhancement of low-temperature activity and selectivity of copper-based catalysts for NO reduction. *Catal. Sci. Technol.*, v. 3, n. 6, p. 1547, 2013.

GÉRAUD, E. *et al.* Synthesis and characterization of macroporous MgAl LDH using polystyrene spheres as template. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 67, n. 5–6, p. 903–908, 2006.

GOH, K. *et al.* Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions : A review. *Water Res.*, v. 42, p. 1343–1368, 2008.

GOLDSTEIN, E. A.; MITCHELL, R. E. Chemical kinetics of copper oxide reduction with carbon monoxide. *P. Combust. Inst.*, v. 33, n. 2, p. 2803–2810, 2011.

GRANGER, P. *et al.* An overview of kinetic and spectroscopic investigations on three-way catalysts: Mechanistic aspects of the CO + NO and CO + N<sub>2</sub>O reactions. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, v. 228, n. 1–2, p. 241–253, 2005.

GRUNWALDT, J.D. *et al.* X-ray absorption spectroscopy under reaction conditions: suitability of different reaction cells for combined catalyst characterization and time-resolved studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 6, n. 11, p. 3037–3047, 2004.

HU, W. *et al.* The interaction between CuO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the reactivity of copper aluminates below 1000 °C and their implication on the use of the Cu–Al–O system for oxygen storage and production. *RSC Adv.*, v. 6, n. 114, p. 113016–113024, 2016.

IDEM, R. O. *et al.* Production of Hydrogen from Methanol. 1. Catalyst Characterization Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 33, n. 9, p. 2047–2055, 1994.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. *Programa de análise de produtos: Relatório sobre análise em conversor catalítico - 2017*. Rio de Janeiro: INMETRO, 2017. 18 p. Relatório técnico.

IWAMOTO, M. *et al.* Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. 1. Decomposition on excessively copper-ion-exchanged ZSM-5 zeolites. *J. Phys. Chem.*, v. 95, n. 9, p. 3727–3730, 1991.

JABŁOŃSKA, M. *et al.* Mixed metal oxides Mg-Cu-Fe obtained from hydrotalcites as catalysts for selective oxidation of ammonia to nitrogen and water vapour (SCO). *CHEMIK*, v. 66, n. 7, p. 750-757, 2012.

JABŁOŃSKA, M.; PALKOVITS, R. Nitrogen oxide removal over hydrotalcite-derived mixed metal oxides. *Catal. Sci. Technol.*, v. 6, n. 1, p. 49–72, 2016.

JANG, H. J. *et al.* Redox behavior of CuZSM-5 Catalysts: FTIR investigations of reactions of adsorbed NO and CO. *J. Phys. Chem.*, v. 100, n. 22, p. 9416–9420, 1996.

KIM, J. Y. *et al.* Reduction of CuO and Cu<sub>2</sub>O with H<sub>2</sub>: H embedding and kinetic effects in the formation of suboxides. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 125, n. 35, p. 10684–10692, 2003.

KIM, T. *et al.* Surface properties and reactivity of Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for NO reduction by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> - Influences of calcination temperatures and additives. *Appl. Catal. A*, v. 210, p. 35–44, 2001.

LARSEN, S. C. *et al.* Electron Paramagnetic Resonance Studies of Copper Ion-Exchanged ZSM-5. *J. Phys. Chem*, v. 98, p. 11533–11540, 1994.

LARSON, A. C.; DREELE V. General Structure Analysis System. *J. Chem. Inf. Model.*, v. 53, p. 160, 1989.

LEE, S. Y. *et al.* Copper oxide reduction through vacuum annealing. *Appl. Surf. Sci.*, v. 206, n. 1–4, p. 102–109, 2003.

LI, P. *et al.* Effect of surface copper species on NO + CO reaction over xCuO-Ce<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> Catalysts: in situ DRIFTS studies. *Catalysts*, v. 6, n. 8, p. 124, 2016.

LI, Z. *Novel solid base catalysts for michael additions: synthesis, characterization and application*. 2005. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química). Faculdade de Matemática e Ciências Naturais - Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, 2005.

LING-YUN, Y. *et al.* Action rules of H<sub>2</sub> and CO in gas-based direct reduction of iron ore pellets. *J. Cent. South Univ.*, v. 19, p. 2291–2296, 2012.

LIPMAN, T.E.; DELUCCHI, M. A. Emissions of nitrous oxide and methane from conventional and alternative fuel motor vehicles. *Climatic Change*, v. 53, n. 4, p. 477–516, 2002.

LIU, D. J.; ROBOTTA, H. J.. In situ XANES characterization of the Cu oxidation state in Cu-ZSM-5 during NO decomposition catalysis. *Catal. Lett.*, v. 21, n. 3–4, p. 291–301, 1993.

LÓPEZ-SUÁREZ, F. E. *et al.* Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for soot oxidation: Copper loading effect. *Appl. Catal. B-Environ.*, v. 84, p. 651-658, 2008.

LWIN, Ye *et al.* Synthesis and characterization of Cu–Al layered double hydroxides. *Mater. Res. Bull.*, v. 36, n. 1–2, p. 193–198, jan. 2001.

LWIN, Y. *et al.* XRD and TPR studies of Cu-Al hydrotalcite derived highly dispersed mixed metal oxides. *React. Kinet. Catal. L.*, v. 70, n. 2, p. 303–310, 2000.

MACIEL, C. G. *et al.* Study of CuO/CeO<sub>2</sub> catalyst with for preferential CO oxidation reaction in hydrogen-rich feed (PROX-CO). *Appl. Catal. A-Gen.*, v. 431–432, p. 25–32, 2012.

MARCHI, A. J. *et al.* Dehydrogenation of isopropyl alcohol on a Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst: A study of the activity evolution and reactivation of the catalyst. *Appl. Catal. A-Gen.*, v. 142, n. 2, p. 375–386, 1996.

MÁRQUEZ, F. *et al.* Characterisation of the active copper species for the NO<sub>x</sub> removal on Cu/Mg/Al mixed oxides derived from hydrotalcites: an in situ XPS/XAES study. *J. Mater. Chem.*, v. 11, n. 6, p. 1675–1680, 2001.

MIZUNO, N. *et al.* Reactions of carbon monoxide and nitric oxide over La<sub>2-x</sub>A'<sub>x</sub>Cu<sub>1-y</sub>B'<sub>y</sub>O<sub>4</sub>: A potassium tetrafluoronickelate (K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>)-type mixed oxide. *Chem. Mater.*, v. 1, n. 2, p. 232–236, 1989.

MORETTI, G. Turnover frequency for NO decomposition over Cu-ZSM-5 catalysts: insight into the reaction mechanism. *Catal. Lett.*, v. 28, n. 2–4, p. 143–152, 1994.

MOULIJN, J. *et al.* Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? *Appl. Catal. A-Gen.*, 212, p. 3–16, 2001.

MUÑOZ, V. *et al.* Copper–aluminum hydrotalcite type precursors for NO<sub>x</sub> abatement. *Catal. Today*, v. 250, p. 173–179, 2015.

NACCACHE, C M; TAARIT, Y B. Oxidising and Acidic Properties of Copper-Exchange Y Zeolite. *J. Catal.*, v. 22, p. 171–181, 1971.

NEVVILLE, M. Fundamentals of XAFS. *Rev. Mineral. Geochem.*, v. 78, n. 1, p. 33–74, 2014.

NIU, X. *et al.* Preparation of hollow CuO/SiO<sub>2</sub> spheres and its catalytic performances for the NO + CO and CO oxidation. *Sci. Rep.*, v. 5, n. 1, p. 1–8, 2015.

PADAMA, A. A. B. *et al.* NO dissociation on Cu(111) and Cu<sub>2</sub>O(111) surfaces: A density functional theory based study. *J. Phys-Condens. Mat.*, v. 24, n. 17, 2012.

PASCALE, F. *et al.* Vibrational spectrum of brucite, Mg(OH)<sub>2</sub>: A periodic ab initio quantum mechanical calculation including OH anharmonicity. *Chem. Phys. Lett.*, v. 396, n. 4–6, p. 308–315, 2004.

PATEL, B. S.; PATEL, K. D. A review paper on catalytic converter for automotive exhaust emission. *Int. J. Appl. Eng. Res.*, v. 7, n. 11, p. 1398–1402, 2012.

PE´REZ, A. *et al.* Enhanced VOC oxidation over Ce/CoMgAl mixed oxides using a reconstruction method with EDTA precursors. *Appl. Catal. A-Gen.*, v. 477, p. 109–116, 2014.

PETER, S. D. *et al.* Catalytic properties of La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> in the CO + NO reaction. *Catal. Lett.*, v. 54, n. 1998, p. 79–84, 1998.

PETER, S. D. *et al.* Influence of the nature of the lanthanide element of Ln<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> precursors on the catalytic activity obtained after activation in the CO + NO reaction. *C. R. Chimie*, v. 7, p. 57–61, 2004.

POULSTON, S. *et al.* Surface oxidation and reduction of CuO and Cu<sub>2</sub>O studied using XPS and XAES. *Surf. Interface Anal.*, v. 24, n. 12, p. 811–820, 1996.

PRAMOD, C. V. *et al.* Hydrotalcite-SBA-15 composite material for efficient carbondioxide capture. *J. CO<sub>2</sub> Util.*, v. 12, p. 109–115, 2015.

RANGEL, M. C.; CARVALHO, M. F. A. Impacto dos Catalisadores Automotivos no Controle da Qualidade do Ar. *Quím. Nova*, v. 26, n. 2, p. 265–277, 2003.

REHR, J J; ALBERS, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.*, v. 72, n. 3, p. 621–654, 2000.

REIS, M. J. *Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com macromoléculas intercaladas*. 2009. 95 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Departamento de Química, Universidade de São Paulo, 2009.

RODRIGUEZ, A *et al.* Reduction of CuO in H<sub>2</sub>: in situ time-resolved XRD studies. *Catal. Lett.*, v. 85, p. 247–254, 2003.

ROISNEL, T. *et al.* WinPLOTTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Materials Science Forum, Proceedings of the European Powder Diffraction Conference (EPDIC7)*, v. 378–381, p. 118–123, 2001.

ROISNEL, T.; RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. *WinPLOTTR, a graphic tool for powder diffraction*. 45 p. França, 1998. Disponível em: <<http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/winplotr/winplotr.htm>>. Acesso em: 22 jan. 2018

ROTGERINK, H. G. J. Lansink *et al.* The effect of Ni-Al ratio on the properties of coprecipitated nickel-alumina catalysts with high nickel contents. *Appl. Catal.*, v. 27, p. 41–53, 1986.

RYU, Z. *et al.* Characterization of pore size distributions on carbonaceous adsorbents by DFT. *Carbon*, v. 37, n. 8, p. 1257–1264, 1999.

SÁRKÁNY, J. *et al.* Redox chemistry in excessively ion-exchanged Cu / Na-ZSM-5. *Catal. Lett.*, v. 16, p. 241–249, 1992.

SCHNEIDER, W. F. *et al.* Cluster models of Cu binding and CO and NO adsorption in Cu-exchanged zeolites. *J. Phys. Chem.*, v. 100, n. 15, p. 6032–6046, 1996.

SCHÜTH, F.; UNGER, K. *Preparation of Solid Catalysts*. 528 p. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

SEVERINO, F. *et al.* Nature of copper active sites in the carbon monoxide oxidation on  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  spinel type catalysts. *J. Catal.*, v. 177, n. 1, p. 82–95, 1998.

SHANNON, I. J. *et al.* Hydrotalcite-derived mixed oxides containing copper: catalysts for the removal of nitric oxide. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 92, n. 21, p. 4331–4336, 1996.

SHIMIZU, Ken ichi *et al.* Transition metal-aluminate catalysts for NO reduction by  $\text{C}_3\text{H}_6$ . *Appl. Catal. B-Environ.*, v. 18, n. 1–2, p. 163–170, 1998.

SIKANDER, U. *et al.* A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems. *Int. J. Hydrogen Energ.*, p. 1–18, 2017.

SILVA, R A *et al.* Caracterização textural, morfológica e estrutural de catalisadores automotivos novos e usados. *Cerâmica*, v. 55, p. 170–176, 2009.

STROHMEIER, B.R. *et al.* Surface spectroscopic characterization of Cu-alumina catalysts. *J. Catal.*, v. 94, p. 514–530, 1985.

SUN, J. T. *et al.* Deactivation of  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  methanol synthesis catalyst by sintering. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, n. 10, p. 3868–3872, 1999.

THO, N. T. Synthesis and characterization of Mg-Al-O hydrotalcite - type material. *DHQGHN*, v. 7, p. 65–70, 2013.

TWIGG, M. V.; SPENCER, M. S. Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions. *Appl. Catal. A-Gen.*, v. 212, n. 1–2, p. 161–174, 2001.

VELU, S; SWAMY, C. S. Selective C-alkylation of phenol with methanol over catalysts derived from copper-aluminium hydrotalcite-like compounds. *Appl. Catal. A-Gen.*, v. 145, n. 145, p. 141–153, 1996.

WANG, J. B. *et al.* Synergistic Catalysis of Carbon Monoxide Oxidation over Copper Oxide Supported on Samaria-Doped Ceria. *J. Catal.*, v. 208, n. 2, p. 370–380, 2002.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease*. Geneva: WHO, 2016. 131 p. Relatório técnico.

WU, Y. *et al.* The role of redox property of La Sr , Th CuO playing in. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, v. 155, p. 89–100, 2000.

XIAOYUAN, J. *et al.* Effect of Pretreatment Atmosphere on CuO/TiO<sub>2</sub>: Activities in NO + CO Reaction. *Catal. Lett.*, v. 104, p. 169–175, 2005.

XIE, H. *et al.* Explore the catalytic reaction mechanism in the reduction of NO by CO on the Rh<sub>7</sub><sup>+</sup> cluster: A quantum chemical study. *J. Phys. Chem. C*, v. 116, n. 14, p. 7776–7781, 2012.

XIONG, Y. *et al.* Effect of CO-pretreatment on the CuO–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for NO reduction by CO. *Catal. Sci. Technol.*, v. 4, n. 12, p. 4416–4425, 2014.

YAMAOKA, T. *et al.* Synthesis of Cu-Al hydrotalcite like compound and its ion exchange property. *Mater. Res. Bull.*, v. 24, p. 1183–1199, 1989.

YAO, X. *et al.* NO reduction by CO over CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts: effect of preparation methods. *Catal. Sci. Technol.*, v. 3, n. 5, p. 1355, 2013.

YIN, Xilin *et al.* Adsorption of NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and NO on copper-aluminate catalyst: An ab initio density functional study. *Theor. Chem. Acc.*, v. 109, n. 4, p. 190–194, 2003.

ZHANG, R. *et al.* Catalytic reduction of NO by CO over Cu/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> prepared by flame synthesis. *J. Catal.*, v. 272, n. 2, p. 210–219, 15 jun. 2010.

ZHAO, Q. *et al.* Adsorption of NO and NH<sub>3</sub> over CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *J. Cent. South Univ. Technol.*, v. 18, p. 1883-1890, 2009.

ZHAO, S. *et al.* Enhancement effects of ultrasound assisted in the synthesis of NiAl hydrotalcite for carbonyl sulfide removal. *Ultrason. Sonochem.*, v. 32, p. 336–342, 2016.

ZHENG, X. C. *et al.* The preparation and catalytic behavior of copper-cerium oxide catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation. *Appl. Catal. A-Gen.*, v. 283, n. 1–2, p. 217–223, 2005.

ZHU, J.; THOMAS, A. Perovskite-type mixed oxides as catalytic material for NO removal. *Appl. Catal. B-Environ.*, v. 92, n. 3–4, p. 225–233, 2009.

ZHU, Y. Y. *et al.* The Influence of Copper Particle Dispersion in Cu/SiO<sub>2</sub> Catalysts on the Hydrogenation Synthesis of Ethylene Glycol. *Catal. Lett.*, v. 135, n. 3–4, p. 275–281, 2010.