



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Daniel Pedrosa Lopes

**Avaliação de catalisadores derivados de hidrotalcita NiCuAl-Tereftalato na
reação de redução do NO pelo CO**

Rio de Janeiro

2016

Daniel Pedrosa Lopes

Avaliação de catalisadores derivados de hidrotalcita NiCuAl-Tereftalato na reação de redução do NO pelo CO

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

Orientadoras: Fatima Maria ZanonZotin
Luz Amparo Palacio Santos

Rio de Janeiro

2016

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

L864 Lopes, Daniel Pedrosa.
Avaliação de catalisadores derivados de hidrotalcita NiCuAl-
Tereftalato na reação de redução do NO pelo CO. / Daniel Pedrosa
Lopes. – 2016.
131 f.

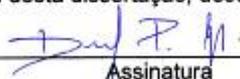
Orientadora: Fatima Maria Zanon Zotin
Luz Amparo Palacio Santos

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Catalisadores – Teses. 2. Hidrotalcita – Teses. 3. Cobre – Teses.
4. Níquel – 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 dissertação, desde que citada a fonte.


Assinatura

04/10/2021
Data

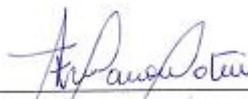
Daniel Pedrosa Lopes

Avaliação de catalisadores derivados de hidrotalcita NiCuAl-Tereftalato na reação de redução do NO pelo CO

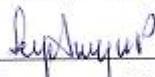
Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 03 de novembro de 2016.

Banca Examinadora:



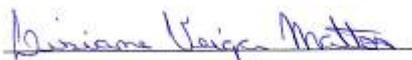
Prof. Dra. Fátima Maria Zanon Zotin (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ



Prof.ª Dra. Luz Amparo Palacio Santos (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ



Prof.ª Dra. Cristiane Assumpção Henriques
Instituto de Química – UERJ



Prof.ª Dra. Lisiane Veiga Mattos
Escola de Engenharia - UFF



Prof.ª Dra. Lúiza Cristina de Moura
Instituto de Química - UFRJ

Rio de Janeiro

2016

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, especialmente, à memória da minha irmã Viviane.

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas foram, de alguma forma ou outra, responsáveis pela realização deste trabalho. O carinho e o incentivo das pessoas e familiares ao nosso redor é algo de mais precioso que podemos conquistar, não há palavras suficientes que expressem a minha total gratidão, somente um sentimento enorme no meu peito.

Primeiramente, à quem sempre agradeço todos os dias, devo eterna gratidão a Deus. Sei que ele sempre foi o responsável pelos meus passos, minhas conquistas e o meu conforto nos momentos mais difíceis.

Quero agradecer com muito carinho a minha mãe e ao meu pai por me mostrar, desde pequeno, que os estudos é o que te torna um homem de bem. Estudo até hoje, isto significa que sou um bom filho.

Quero agradecer com forte emoção a minha orientadora Professora Luz Amparo Palacio Santos, a qual considero como uma mãe. Professora excelente, pessoa maravilhosa. Fui o seu primeiro aluno de iniciação científica na UERJ, e com muito esforço e dedicação, alcançamos juntos resultados muitos promissores, que ao final contribuíram para iniciar este trabalho. Sempre muito organizada, humilde e pronta para me atender, qualquer que fosse a dúvida. Muito do que aprendi sobre sínteses e catálise devo a ela. Um grande obrigado de coração!

À minha orientadora professora Fatima Maria Zanon Zotin, devo meu eterno agradecimento por todas as oportunidades que me concedeu. Muito séria e dedicada, uma professora maravilhosa. Sempre me lembrarei das minhas aulas com ela, meus olhos sempre brilhando, ela ensina com muita paixão. As aulas de Fenômenos de Transferência I na graduação foram as minhas favoritas! Agradeço, também, pelos conselhos valiosos.

As meus amigos e colegas de laboratório Verónica, Renata, Carla, Daiana, Letícia, Caique, Sabrina, Bruna, Samara, Guilherme, Camila, Isadora, Karen e Yordy que sempre me ajudaram com tudo que precisei e que tornaram o laboratório um ambiente divertido. Agradeço especialmente a Samara pela ajuda com a impressão das cópias deste trabalho para a banca avaliadora.

Ao professor Arnaldo Faro, por me conceder a utilização do equipamento de análise infravermelho do laboratório de Catálise Heterogênea na UFRJ.

Ao grupo Professora Fatima, Professora Luz, Karen, Samara, Camila e Yordy responsáveis pelas análises XANES dos meus catalisadores.

Ao Laboratório multiusuário do Instituto de Química da UFRJ pelas análises de difração de raios X.

Ao laboratório do CETEM pelas análises de fluorescência de raios X.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Tudo posso naquele que me fortalece.

Filipenses 4:3

RESUMO

LOPES, Daniel Pedrosa. *Avaliação de catalisadores derivados de hidrotalcita NiCuAl-Tereftalato na reação de redução do NO pelo CO*. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Grande parte dos catalisadores utilizados na redução de NO_x , são à base de metais nobres, que são caros e escassos, além de, em algumas situações, promoverem a formação de óxido nitroso. No presente trabalho avaliaram-se catalisadores alternativos, à base de cobre e níquel, na reação de redução do NO pelo CO com o intuito de se avaliar a atividade e a seletividade a N_2 . No preparo do precursor, empregou-se a rota de coprecipitação para obtenção de composto tipo hidrotalcita (HTLC) usando tereftalato como ânion de compensação e os metais cobre, níquel e alumínio como os constituintes das lamelas. Utilizaram-se diferentes razões $y = \text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ni})$ (0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1) e uma razão $\text{Al}/(\text{Cu}+\text{Ni}+\text{Al})$ de 0,5. A análise química indicou que os metais foram incorporados na estrutura dos sólidos na proporção desejada. Foi verificada a formação de composto com estrutura lamelar até valores de y menores ou iguais a 0,7. Os precursores calcinados, isto é, os catalisadores, são constituídos pelos óxidos CuO e NiO, e nos catalisadores envelhecidos, além desses óxidos binários, foram identificados também os espinélios NiAl_2O_4 e CuAl_2O_4 . Observou-se que os catalisadores com maior teor de níquel possuem maior área específica, estando de acordo com os resultados de tamanho de partícula do NiO. A análise de espectroscopia de absorção de raios X, revelou que os catalisadores contendo cobre possuem majoritariamente espécies Cu^{2+} . Foi observado que os catalisadores de cobre e níquel juntos possuem maior capacidade de redução quando comparados aos catalisadores de níquel ou cobre separados, sugerindo que, provavelmente, houve a formação de óxido misto entre os componentes. Constatou-se que o catalisador contendo somente níquel não é ativo para a reação em estudo, no entanto catalisadores contendo cobre e níquel apresentaram atividades significativas. Estudou-se também o comportamento destes catalisadores frente a um pré-tratamento redutor bem como o efeito de um envelhecimento térmico. O pré-tratamento redutor mostrou melhorar a atividade catalítica. Já o envelhecimento térmico promoveu queda na atividade do catalisador, com exceção do catalisador com $y = 0,5$, o qual praticamente manteve sua atividade após envelhecimento, indicando excelente estabilidade térmica e catalítica. Com relação à formação de N_2O , os resultados se mostraram promissores pois, apesar de estar presente, de modo geral os teores são consideravelmente menores que os observados nos catalisadores à base de metais nobres.

Palavras-chave: Hidrotalcita. Cobre. Níquel. Redução do NO. N_2O .

ABSTRACT

LOPES, Daniel Pedrosa. *Evaluation of catalysts derived from hydrotalcite NiCuAl-terephthalate in the NO reduction by CO*. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Most of the catalysts used in the NO_x reduction are based on noble metals. They are expensive and scarce, besides that, in some situations, they promote the formation of nitrous oxide. In the present work, alternative catalysts based on copper and nickel were evaluated in the NO reduction by CO, in order, to evaluate the activity and selectivity toward N₂. In the preparation of the precursor, the coprecipitation method was used to obtain hydrotalcite-like compound (HTLC) with terephthalate as a compensation anion, and the metals, copper, nickel and aluminum constituting the layers. Different ratios $y = \text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ni})$ (0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1) were used. It was used the ratio $\text{Al}/(\text{Cu}+\text{Ni}+\text{Al})$ equal to 0,5. The chemical analysis showed that the metals were incorporated in the structure of the solids in the desired proportion. The formation of layered compound was observed at y values smaller than or equal to 0,7. The calcined precursors, i.e., the catalysts, are constituted of CuO and NiO binaries oxides. In addition to these binary oxides, it was also identified the NiAl₂O₄ e CuAl₂O₄ spinels for the aged catalysts. It was observed that the catalysts with higher nickel content have high surface area, which it is in agreement with the results of the NiO particle size. The X-ray absorption spectroscopy analysis showed that the catalysts with copper have Cu²⁺ species, manly. It was observed that catalysts with nickel and copper together have greatest reduction capacity when compared to the catalysts with nickel or copper separated, suggesting that, probably there was the formation of mixed oxide between the components. It was found that the catalyst containing only nickel is not active for the reaction in this study, but catalysts containing copper and nickel showed significant activities. It was also studied the behavior of these catalysts toward a reducing pretreatment, and the effect of a thermal aging. The reducing pretreatment showed to improve the catalytic activity. However, the thermal aging promoted a decline in the activity of the catalysts, except the catalyst with $y = 0,5$, which, practically, maintained its activity after thermal aging, indicating that it has excellent thermal and catalytic stability. Regard to the N₂O formation, the results showed to be promising because, despite of its presence, in general the levels are considerably smaller than those levels observed in the catalysts based on noble metals.

Keywords: Hydrotalcite. Copper. Nickel,.NO reduction. N₂O.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Evolução da frota estimada de veículos por categoria	22
Figura 2 –	Evolução das emissões de poluentes no Estado de São Paulo	24
Figura 3 –	Contribuição relativa de cada categoria na emissão de poluentes em SP	25
Figura 4 –	Participação percentual na frota e média dos veículos leves em função das fases do PROCONVE em 2014	26
Figura 5 –	Estrutura de um conversor catalítico e seus principais componentes ...	28
Figura 6 –	Representação da substituição isomórfica na formação de hidrotalcita	33
Figura 7 –	Estrutura de hidrotalcita com lamelas do tipo brucita empilhadas	34
Figura 8 –	Representação do composto tipo hidrotalcita ZnAl intercalada com tereftalato	36
Figura 9 –	Esquema de calcinação e reconstrução de uma hidrotalcita	41
Figura 10 –	Aparato experimental da síntese do precursor	47
Figura 11 –	Diagrama esquemático da montagem experimental utilizada na realização de absorção de raios X duros (acima de 2000 eV)	52
Figura 12 –	Unidade de teste catalítico	55
Figura 13 –	Difração de raios X dos sólidos precursores. As linhas pontilhadas representam os picos principais do precursor Cu100	57
Figura 14 –	Difratograma do precursor Cu100 e padrão MIL-53 (Al)ht	59
Figura 15 –	Indexação dos precursores Cu0 e Cu30. As linhas pontilhadas representam os principais picos do precursor Cu100	61
Figura 16 –	Indexação do precursor Cu100. As linhas pontilhadas representam os picos principais	62

Figura 17 –	Espectros normalizados de infravermelho dos precursores. As linhas pontilhadas representam as correspondentes interações observadas. Os asteriscos em vermelho representam bandas adicionais do tereftalato as = assimétrico; s = simétrico	64
Figura 18 –	Análises termogravimétrica (TGA), térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTGA) dos precursores Cu100, Cu70 e Cu50. Na curva de DTA, a seta pontilhada indica o sentido de um evento exotérmico positivo	66
Figura 19 –	Análises termogravimétrica e térmica diferencial dos precursores Cu30 e Cu0. Na curva de DTA, a seta pontilhada indica o sentido de um evento exotérmico positivo	67
Figura 20 –	Difração de raios X dos catalisadores calcinados a 600 °C, padrão de CuO (ICSD 16025) e padrão de NiO (ICSD 76670). Os asteriscos representam os picos mais intensos do padrão CuO que aparecem no difratograma do catalisador CatCu30	71
Figura 21 –	Difração de raios X dos catalisadores calcinados com zoom, padrão de NiO (ICSD 76670). A linha pontilhada marca o centro do pico em 43,8° do difratograma do catalisador CatCu0	72
Figura 22 –	Padrões de óxido de níquel, cobre e óxidos de cobre-níquel. Todos pertencem ao mesmo grupo espacial F-3m m	73
Figura 23 –	Difração de raios X dos catalisadores envelhecidos a 900 °C	75
Figura 24 –	Padrões de aluminatos de cobre, níquel e cobre-níquel. Os asteriscos marcam os picos incomuns entre as fases	76
Figura 25 –	Isotermas de adsorção dos catalisadores	80
Figura 26 –	Distribuição de diâmetro de poro dos catalisadores	80
Figura 27 –	Espectros de XANES normalizados dos catalisadores	81
Figura 28 –	Perfis de redução dos catalisadores	82

Figura 29 –	Perfis de redução do catalisador CatCu50 reduzido e oxidado em temperatura ambiente, por exposição ao ar	86
Figura 30 –	Difração de raios X do catalisador CatCu50 como preparado (a) e uma semana após TPR e exposto ao ar, em temperatura ambiente (b); A linha pontilhada destaca a posição do pico deslocado da fase NiO ..	87
Figura 31 –	Perfil de redução do catalisador CatCu50Env	88
Figura 32 –	Conversão de NO (a) e conversão de CO (b) dos catalisadores calcinados a 600 °C em função da temperatura de reação. Pré-tratamento com He a 300 °C, por 1h; vazão de 13,5 Lh ⁻¹ . Teste: Mistura NO e CO; Vazão de 13,5 Lh ⁻¹ ; Temperatura ambiente até 500 °C; 2°C/min	90
Figura 33 –	Rendimento de N ₂ (a) e rendimento de N ₂ O (b) dos catalisadores calcinados a 600 °C em função da temperatura de reação. Pré-tratamento com He a 300 °C, por 1h; vazão de 13,5 Lh ⁻¹ . Teste: Mistura NO e CO; Vazão de 13,5 Lh ⁻¹ ; Temperatura ambiente até 500 °C; 2°C/min	92
Figura 34 –	Espectros de XANES obtidos ao longo da rampa de temperatura, durante a reação de redução do NO pelo CO para o catalisador CatCu100. As setas indicam o sentido do aumento da temperatura	94
Figura 35 –	Conversão de NO (a) e conversão do CO (b) dos catalisadores reduzidos em função da temperatura de reação. Pré-tratamento com H ₂ a 500 °C, por 1h; vazão de 13,5 Lh ⁻¹ . Teste: Mistura NO e CO; Vazão de 13,5 Lh ⁻¹ ; Temperatura ambiente até 500 °C; 2°C/min	95
Figura 36 –	Rendimento de N ₂ (a) e rendimento de N ₂ O (b) dos catalisadores reduzidos em função da temperatura de reação. Pré-tratamento com H ₂ a 500 °C, por 1h; vazão de 13,5 Lh ⁻¹ . Teste: Mistura NO e CO; Vazão de 13,5 Lh ⁻¹ ; Temperatura ambiente até 500 °C; Taxa de 2°C/min	97
Figura 37 –	Conversão de NO (a) e conversão de CO (b) para os catalisadores	

	envelhecidos em função da temperatura, pré-tratamento com He a 300 °C, por 1h; vazão de 13,5 Lh ⁻¹ . Teste: Mistura NO e CO; Vazão de 13,5 Lh ⁻¹ ; Temperatura ambiente até 500 °C; 2°C/min	99
Figura 38 –	Rendimento de N ₂ (a) e rendimento de N ₂ O (b) para os catalisadores envelhecidos em função da temperatura. Pré-tratamento com He a 300 °C, por 1h; vazão de 13,5 Lh ⁻¹ . Teste: Mistura NO e CO; Vazão de 13,5 Lh ⁻¹ ; Temperatura ambiente até 500 °C; 2°C/min	100
Figura 39 –	Difratogramas do precursor Cu100 e das fases malaquitas (Hidroxicarbonato de cobre). (Cu(HC ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂) (Cu(HC ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₆ 169665 P-1; Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ 182324 P1 21c 1; Cu ₂ (OH) ₃ COOH 260600 P1 21 1; (Cu (H ₂ O) ₂)(HCOO) ₂ (H ₂ O) ₂ 109967 P121n1	115
Figura 40 –	Difratograma do precursor Cu100 e das fases malaquitas (Hidroxicarbonato de cobre). Cu(HCOO) ₂ 151338 P b c a; Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ (H ₂ O) 58099 C 12c 1; Cu(HCOO) ₂ (H ₂ O) ₄ 97712 P 1 21a 1	116
Figura 41 –	Difratogramas do precursor Cu100 e das fases contendo a combinação dos elementos Al, O e C	117
Figura 42 –	Difratogramas do precursor Cu100 e das fases contendo a combinação dos elementos Cu, O e C	118
Figura 43 –	Difratogramas do precursor Cu100 e das fases contendo a combinação dos elementos Al, O, C e H. Al(HCOO) ₃ (CO ₂) _{0.75} (H ₂ O) _{0.25} 249424 I m-3; Al ₂ (C ₆ (CO ₂) ₆)(H ₂ O) ₁₆ 41122 I 41a c d Z	119
Figura 44 –	Difratogramas do precursor Cu100 e das fases contendo a combinação dos elementos Al, O, e H. (Al ₂ O ₃) ₅ (H ₂ O) 23651 P63 m c; Al(OH) ₃ 0581 P-1; Al(OH) ₃ 38108 P-31 m; Al(OH) ₃ 26830 P1 21a 1; Al(OH) ₃ 34393 I-1; (H ₃ O) ₂ Al ₂₂ O ₃₄ 2383 P63m mc	120
Figura 45 –	Difratogramas do precursor Cu100 e das fases contendo a	

	combinação dos elementos Al, O, e H. Al(OH) ₃ 245302 P21b 11;	121
	Al(OH) ₃ 181008 P n m a; Al(OH) ₃ 413987 P b c a; Al(OH) ₃	
	181006 P 21 21 21; Al(OH) ₃ 184003 P1 21n 1; Al(OH) ₃ 164048 P1 ..	
Figura 46 –	Difratogramas do precursor Cu100 e das fases contendo a combinação dos elementos Al, O, e H. AlO(OH) 166337 P n n m; AlO(OH) 15696 A m a m; AlO(OH) 27865 C m c m; AlO(OH) 173074 Pb n m; AlO(OH) 166335 P21 n m; Al(OH) ₃ code 38303 C 1 2m 1	122
Figura 47 –	Difratogramas do precursor Cu100 e das fases contendo a combinação dos elementos Cu, O, e H. Cu(OH) ₂ 68459 Cmc21; Cu(OH) ₂ 5455 Cmc m	123
Figura 48 –	Refinamento Rietveld do catalisador CatCu0Env. Rp = 4,79; Rwp = 6,95; Rexp = 4,04. Soma = total de todas as fases presente	124
Figura 49 –	Refinamento Rietveld do catalisador CatCu30Env. Rp = 3,89; Rwp = 7,93; Rexp = 9,18. Soma = total de todas as fases presente	125
Figura 50 –	Refinamento Rietveld do catalisador CatCu50Env. Rp = 1,90; Rwp = 3,35; Rexp = 6,52. Soma = total de todas as fases presente	126
Figura 51 –	Refinamento Rietveld do catalisador CatCu70Env. Rp = 1,52; Rwp = 3,60; Rexp = 8,97. Soma = total de todas as fases presente	127
Figura 52 –	Refinamento Rietveld catalisador CatCu100Env. Rp = 3,93; Rwp = 6,29; Rexp = 11,67. Soma = total de todas as fases presente	128
Figura 53 –	Espetros de XANES obtidos durante a reação de redução do NO pelo CO e padrões das espécies cobre. Catalisador CatCu100. (a) Espectro obtido a temperatura ambiente e padrões; (b) Espectro obtido a 500 °C e padrões	129
Figura 54 –	Espetros de XANES dispostos em 3D, obtidos durante a reação de redução do NO pelo CO para o catalisador CatCu100	130
Figura 55 –	Difratograma de raios X do compostos MIL-53 (Cu)	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Especificações dos reagentes	45
Tabela 2 –	Relação teórica e quantidades estequiométricas dos reagentes na síntese	46
Tabela 3 –	Gases utilizados nos testes catalíticos	54
Tabela 4 –	Parâmetros de célula unitária da fase hidrotalcita presente nos precursores.....	58
Tabela 5 –	Indexação do precursor Cu ₀ . Parâmetros refinados a = 2,975 e c = 42,233.....	60
Tabela 6 –	Indexação do precursor Cu ₃₀ . Parâmetros refinados a = 2,951 e c = 40,988	61
Tabela 7 –	Indexação do precursor Cu ₁₀₀ . Parâmetros refinados a = 6,582; b = 16,785 e c = 12,695	63
Tabela 8 –	Dados da análise termogravimétrica dos precursores por faixa de temperatura	67
Tabela 9 –	Resultados de análise por fluorescência de raios X dos precursores	68
Tabela 10 –	Fórmulas propostas dos precursores e comparação com análise termogravimétrica	69
Tabela 11 –	Fórmulas teóricas e experimentais dos catalisadores	69
Tabela 12 –	Tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores	74
Tabela 13 –	Refinamento Rietveld dos catalisadores envelhecidos	76
Tabela 14 –	Tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores envelhecidos. Os valores entre parênteses se referem aos catalisadores calcinados a 600 °C	77
Tabela 15 –	Valores de área BET, volume e diâmetro médio de poro dos catalisadores	78
Tabela 16 –	Área específica de catalisadores similares reportados na literatura	79
Tabela 17 –	Dados obtidos da análise de TPR dos catalisadores para redução com H ₂ até 800 °C	85
Tabela 18 –	Dados de temperatura e conversão obtidos das curvas de lightoff na conversão do NO	91

Tabela 19 –	Temperaturas de “light-off” (°C) dos catalisadores sem e com pré-tratamento com H ₂ na conversão do NO	96
Tabela 20 –	Temperatura “light-off” (T ₅₀) dos catalisadores calcinados a 600 e 900 °C	99

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	20
1.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
1.1	Emissões veiculares	22
1.2	Catalisador automotivo	27
1.3	Reação de redução de NO pelo CO	28
1.4	Hidrotalcitas	32
1.4.1	<u>Método de síntese de materiais tipo hidrotalcita</u>	37
1.4.2	<u>Porosidade e área específica</u>	39
1.4.3	<u>Estabilidade térmica</u>	39
1.4.4	<u>Óxidos mistos provenientes de materiais tipo hidrotalcita</u>	40
1.4.5	<u>Aplicações na área de catálise</u>	41
1.4.6	<u>O uso de óxidos mistos provenientes de compostos tipo hidrotalcita na reação de redução do NO pelo CO</u>	42
1.5	Considerações finais	43
2.	MATERIAIS E MÉTODOS	45
2.1	Preparo dos catalisadores	45
2.1.1	<u>Síntese dos precursores e preparo dos catalisadores</u>	45
2.2	Procedimento de envelhecimento à 900 °C	48
2.3	Caracterização dos precursores e catalisadores	48
2.3.1	<u>Difração de raios X (DRX)</u>	48
2.3.2	<u>Análise de fluorescência de raios X (FRX)</u>	50

2.3.3	<u>Termogravimetria e análise térmica diferencial (ATG/ATD)</u>	50
2.3.4	<u>Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (IV)</u>	51
2.3.5	<u>Fisissorção de N₂</u>	51
2.3.6	<u>Espectroscopia de absorção de raios X (XANES)</u>	51
2.3.7	<u>Redução a temperatura programada (TPR)</u>	52
2.4	Avaliação catalítica	53
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
3.1	Precusores	56
3.1.1	<u>Difração de raios X</u>	56
3.1.2	<u>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier</u>	63
3.1.3	<u>Análise térmica</u>	65
3.1.4	<u>Análise elementar</u>	68
3.2	Catalisadores	69
3.2.1	<u>Difração de raios X</u>	70
3.2.2	<u>Análise Textural dos catalisadores</u>	78
3.2.3	<u>Espectroscopia XANES dos catalisadores</u>	81
3.2.4	<u>Análise das propriedades redox</u>	82
3.3	Testes catalíticos	89
3.3.1	<u>Catalisadores calcinados a 600 °C</u>	89
3.3.2	<u>Catalisadores previamente reduzidos com H₂</u>	94
3.3.3	<u>Catalisadores envelhecidos</u>	98
	CONCLUSÕES	102

SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO.....	103
REFERÊNCIAS	104
APÊNDICE A - Difratomogramas do precursor Cu100 e das fases contendo a combinação dos elementos Al, Cu, C, O e H	115
APÊNDICE B - Refinamento Rietveld dos catalisadores envelhecidos	124
APÊNDICE C - Espectros XANES da reação de redução do NO pelo CO	129
ANEXO - Difrátograma de raios X e espectro de infravermelho do material MIL-53 (Cu)	131

INTRODUÇÃO

A intensificação do efeito estufa tem acarretado diversas modificações no nosso planeta, assim como a qualidade do ar tem sido alvo de inúmeros estudos. É crescente a preocupação com o meio ambiente, especialmente quando se trata da poluição atmosférica e o quanto ela afeta a saúde humana. Existe um grande número de fatores responsáveis pelo agravamento de doenças respiratórias e pulmonares, mesmo que direta ou indiretamente, com os óxidos de nitrogênio contribuindo efetivamente para o problema.

A frota veicular tem crescido e, conseqüentemente, as políticas de redução de emissões devem ser adequadas a tal realidade. Novas tecnologias têm sido implementadas a fim de se obter um conversor catalítico mais eficiente, visando a diminuição das emissões.

Uma das reações que ocorre em um conversor catalítico é a redução do NO pelo CO e um dos subprodutos desta reação é o N₂O (GARIN, 2001). A literatura reporta trabalhos com o intuito de minimizar sua formação e obter um catalisador mais seletivo ao N₂ na conversão do NO (MUÑOZ et al., 2015; CORRÊA et al, 2016). Os catalisadores à base de cobre têm se mostrado efetivos nesta reação, devido principalmente às suas excelentes propriedades oxirredutoras (YAO et al., 2013; XIANRUI et al., 2014; DENG et al., 2015). Catalisadores obtidos de materiais tipo hidrotalcita, contendo o metal cobre, possuem alta atividade e estabilidade térmica na reação de redução do NO pelo CO (MUÑOZ et al., 2015; CORRÊA et al, 2016). A rota de síntese de compostos tipo hidrotalcita é relativamente simples e barata, sendo o método da coprecipitação o mais utilizado (FORANO; HIBINO; LEROUX, 2006; TOUAHRA et al., 2016).

A literatura não reporta a síntese de compostos tipo hidrotalcita (HTLCs) com tereftalato na obtenção de catalisadores para serem aplicados na reação de redução do NO pelo CO. É muito mais comum a síntese de HTLC tendo o carbonato como ânion de compensação, por ser de simples obtenção.

Este trabalho é uma continuidade de várias pesquisas desenvolvidas dentro do mesmo grupo. Muñoz (2014) estudou catalisadores provenientes de HTLC CuAl-CO₃ na reação de redução do NO pelo CO e encontrou que os precursores destes catalisadores têm a facilidade de formar a fase malaquita (impureza). Ela também verificou que o material mais puro apresentou menor formação de N₂O. Corrêa (2015) estudou os parâmetros de síntese do precursor previamente estudados por Muñoz (2014) com o intuito de obter HTLC puro, livre da fase malaquita. O presente trabalho diferencia-se dos dois anteriores, já que apesar de

utilizar o cobre e o alumínio, utiliza também o níquel. Além disso, usa-se o tereftalato como ânion de compensação da fase hidrotalcita ao invés do carbonato, bem como diferentes razões de Ni/(Ni+Cu).

Assim, no presente trabalho pretende-se investigar catalisadores NiCuAl preparados por precursores tipo hidrotalcita tendo o tereftalato como ânion de compensação e aplicá-los na reação de redução do NO pelo CO, comparando-os em termos de atividade e seletividade, com ênfase na questão do N₂O. Para tanto, faz-se necessária a caracterização dos precursores e catalisadores, incluindo a identificação das fases presentes, a obtenção das propriedades texturais, oxirredutoras e das espécies ativas presentes (Cu²⁺, Cu⁺, Cu⁰ e Ni²⁺). Os catalisadores também serão submetidos a um envelhecimento térmico no intuito de se avaliar sua estabilidade, parâmetro importante para aplicações automotivas.

Em vista das informações apresentadas, o presente trabalho apresenta os seguintes objetivos específicos:

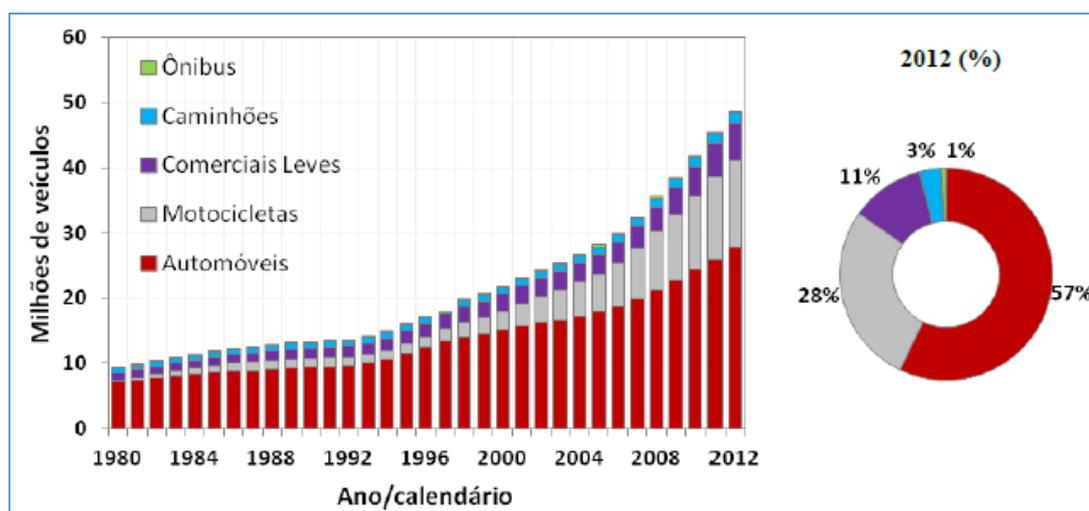
- ✓ Sintetizar HTLCs NiCuAl-Tereftalato com diferentes teores de cobre (0; 30; 50; 70 e 100%), usando o método de coprecipitação a pH constante;
- ✓ Identificar e caracterizar o HTLC NiCuAl-Tereftalato e o óxido proveniente da sua calcinação;
- ✓ Testar o HTLC NiCuAl-Tereftalato como precursor de catalisador na reação de redução do NO pelo CO;
- ✓ Avaliar o catalisador frente a um prévio tratamento redutor;
- ✓ Avaliar o catalisador frente ao envelhecimento térmico.

1. FUNDAMENTAÇÃO TEORICA

1.1. Emissões veiculares

A Figura 1 apresenta o crescimento da frota de veículos por categoria desde 1980. Nota-se que em 2012 o número de veículos atingiu 49 milhões, dos quais 57% correspondem a automóveis, 28% motocicletas, 11% a veículos comerciais leves, 3% a caminhões e 1% a ônibus. O aumento no total de veículos foi de aproximadamente 27% em relação à frota estimada em 2009.

Figura 1 - Evolução da frota estimada de veículos por categoria



Fonte: BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, 2014.

A frota circulante brasileira está concentrada em cinco Estados: São Paulo, com 36,8% do total; Minas Gerais, 10,4%; Rio de Janeiro, 9%; Rio Grande do Sul, 8,5%; e Paraná, com 8,1%. Ao todo 72,8% de todos os veículos que transitam no País circulam nestas regiões, são estas as cidades mais povoadas e onde está concentrado o comércio brasileiro (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE AUTOPEÇAS, 2015).

Na categoria de veículos leves admite-se um crescimento de 1% ao ano na eficiência média dos veículos novos que entram em circulação no país. No cenário brasileiro de longo prazo adotado no PNE 2050, os baixos níveis de “desmotorização” e a expectativa de aumento de renda resultam em um cenário em que a frota de veículos leves atinja 125 milhões de unidades em 2050, valor que inclui veículos individuais e comerciais leves. Desta maneira,

a taxa de motorização alcançará, aproximadamente, 1,7 habitante/veículo em 2050, cenário equivalente ao observado atualmente em países desenvolvidos tais como Estados Unidos, Reino Unido e Japão (BRASIL. Ministério de Minas e Energia, 2014).

Automóveis e motocicletas são os principais contribuintes de emissões relacionadas com a poluição do ar. Os principais poluentes veiculares responsáveis pela degradação do ar são:

- Monóxido de carbono (CO) - oriundo da queima incompleta do combustível;
- Hidrocarbonetos (HC) - combustão incompleta no motor;
- Óxidos de nitrogênio (NO_x), constituídos principalmente por NO e NO₂ térmico (reação entre N₂ e O₂ a altas temperaturas), “imediate” (N₂ + radicais livres de hidrocarbonetos), combustível (a partir de compostos nitrogenados do combustível, originados durante a combustão), além de possível emissão de N₂O;
- Óxidos de enxofre (SO_x) - decomposição de compostos orgânicos sulfurados do combustível;
- Material particulado em suspensão (MP) que correspondem a névoas de compostos orgânicos e inorgânicos sólidos com diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 100 µm - processos de combustão, condensação de vapores pouco voláteis;
- Ozônio (O₃) no nível troposférico - a partir de precursores como os hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio emitidos por processos de combustão;
- Dióxido de carbono (CO₂) - oxidação completa do carbono presente no combustível durante sua queima, considerado um gás de efeito estufa expressivo;
- Aldeídos (RCHO) - resultam da oxidação parcial do combustível durante a queima. Os principais aldeídos são o formaldeído e o acetaldeído (BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011; RIO DE JANEIRO (Estado). INEA, 2011; XUE; GRIFT; HANSEN, 2011; DRUMM et al., 2014).

A classe óxidos de nitrogênio é composta basicamente por NO, N₂O e NO₂. O NO sozinho não apresenta riscos à saúde, mas quando combinado com hidrocarbonetos (HC) não convertidos, sofre reações fotoquímicas, produzindo poluentes secundários como ozônio, nitratos orgânicos e outros óxidos de nitrogênio que são nocivos (ARMOR et al., 1992).

A formação do NO₂ se dá, de acordo à seguinte reação:

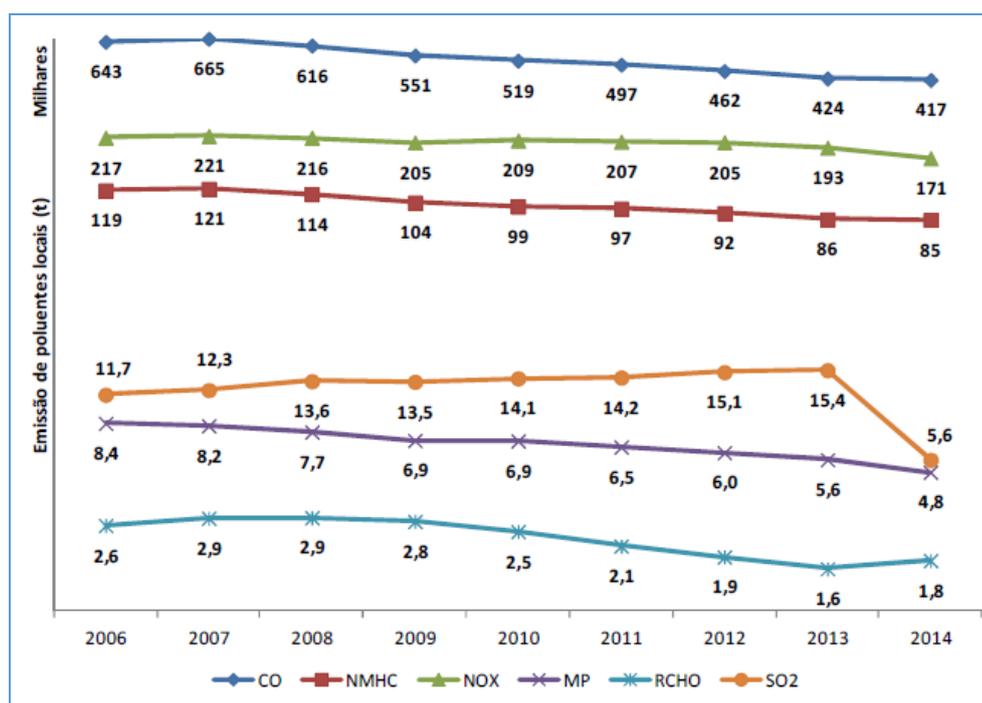


Devido a este equilíbrio, geralmente se usa o termo NO_x para fazer alusão à mistura NO + NO₂.

O NO_2 se trata de um forte agente oxidante e quando combinando com água, gera ácido nítrico (HNO_3) e ácido nitroso (HNO_2). Esses ácidos colaboram na formação da chuva ácida. Os NO_x também contribuem na destruição da camada de ozônio. O óxido nítrico pode gerar peroxiacetil nitrato (PAN), que contribui com a poluição global (ROY; BAIKER, 2009).

A Figura 2 apresenta a evolução das emissões de poluentes locais no período de 2006 a 2014 no Estado de São Paulo. Observa-se que mesmo com o crescimento constante da frota veicular, a emissão dos poluentes é decrescente, principalmente devido a incorporação de veículos com novas tecnologias em substituição aos veículos antigos, mais poluidores. Reduziu-se drasticamente a emissão de SO_2 em 2014 em função da alteração do teor de enxofre do diesel a partir de 2013 e, em especial da gasolina, a partir de 2014. Houve, também, a redução do consumo do diesel e aumento pouco significativo do consumo da gasolina.

Figura 2 - Evolução das emissões de poluentes no Estado de São Paulo

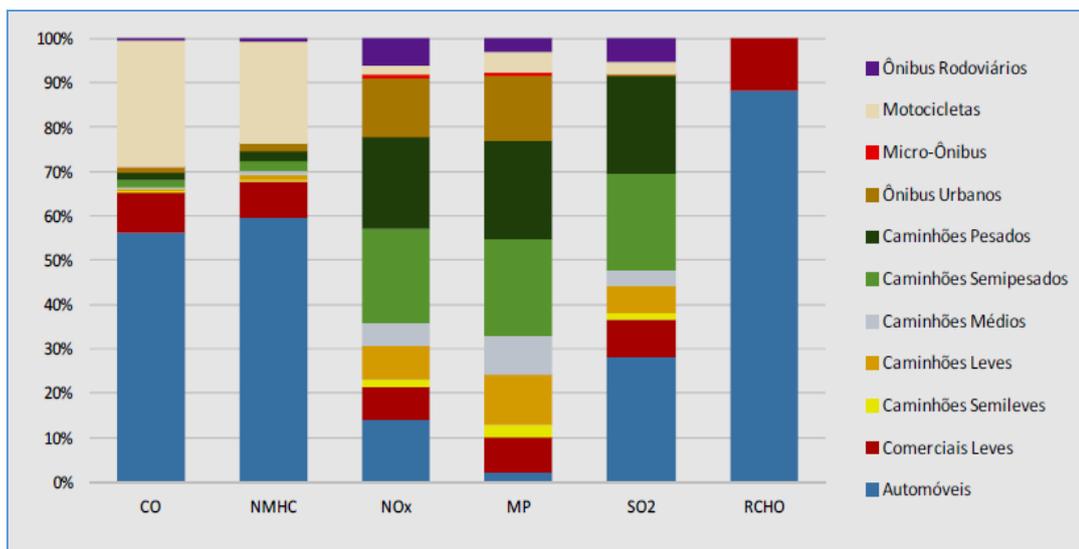


Fonte: CETESB, 2014.

Na Figura 3 é demonstrada a contribuição relativa de cada categoria de veículo nas emissões dos poluentes. Pode-se destacar a maior contribuição dos veículos do ciclo Otto nas emissões de CO e NMHC (hidrocarbonetos não convertidos, exceto o metano), tanto automóveis como motocicletas, causada pelos fatores de emissões específicos como também pela grande quantidade de veículos nessas categorias. Os caminhões pesados, semipesados e

ônibus urbanos destacam-se pela grande participação nas emissões de NO_x e MP, já que são os mais usados e portanto, os que mais emitem. As emissões de SO₂ estão relacionadas com teor de enxofre contido nos combustíveis fósseis comercializados no país (CETESB, 2013).

Figura 3 – Contribuição relativa de cada categoria na emissão de poluentes em SP



Fonte: CETESB, 2013.

Apesar do diesel ser considerado mais poluente, a gasolina, muito utilizada em veículos leves, apresenta altos fatores de emissão de gases (massa de poluente emitida pelos veículos ao circular por uma determinada distância), contribuindo também para a poluição atmosférica (TEIXEIRA; FELTES; RAMOS, 2008; CETESB, 2013).

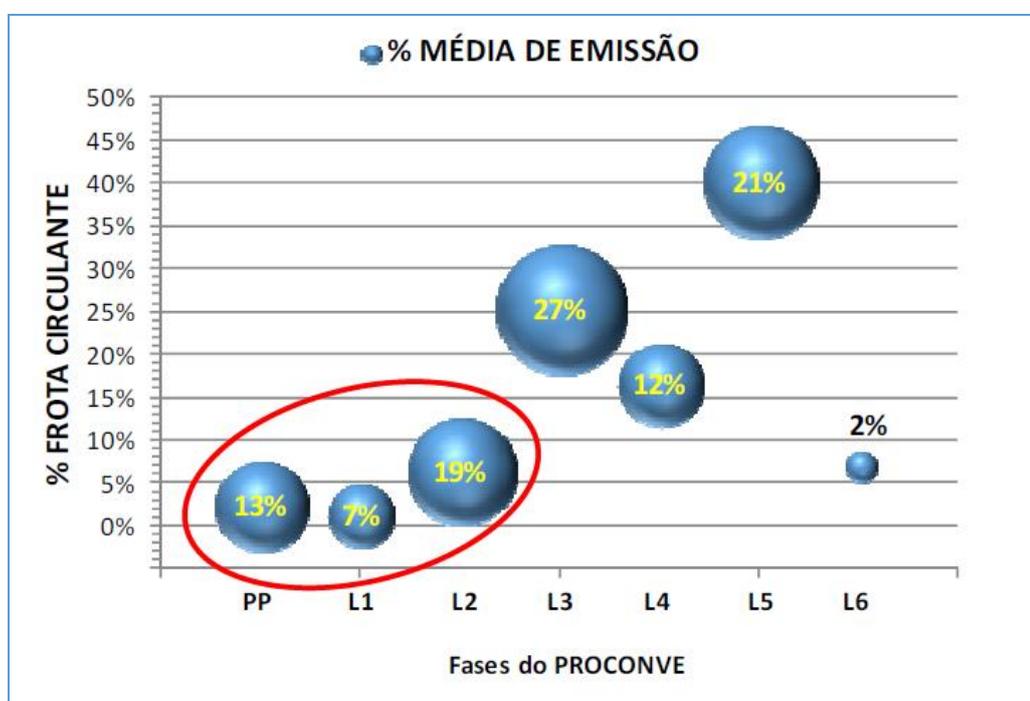
NO_x são perigosos poluentes atmosféricos responsáveis por diversos problemas, como dificuldades respiratórias, “smog” fotoquímico, formação de chuva ácida e consequente acidificação dos solos e água (JABLÓNSK; PALOMARES; CHMIELARZ, 2013). Devido aos perigos que a presença dos NO_x pode causar à saúde e à natureza, foram elaboradas algumas leis para controlar essas emissões. Há uma grande variação quanto ao tipo e grau de exigência das leis entre os países.

No Brasil, na década de 80, criou-se a Resolução nº 18, de 6 de maio de 1986, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, que instituiu o PROCONVE (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores). O PROCONVE foi posteriormente complementado por outras Resoluções do CONAMA que determinaram os limites de emissão para veículos leves e pesados. Veículos e motores novos devem atender aos limites máximos de emissão em ensaios padronizados e com combustíveis de referência,

segundo é exigido pelo PROCONVE. O programa também estabelece a certificação de protótipos e veículos da produção, a autorização especial do órgão ambiental federal para uso de combustíveis alternativos, o recolhimento e reparo dos veículos encontrados em desconformidade com as normas (CETESB, 2014).

A Figura 4 mostra a participação percentual na frota e a média da emissão dos veículos leves (automóveis e comerciais) do ciclo Otto em função das fases do PROCONVE. A porcentagem média de emissão considera a soma de todos os poluentes locais emitidos pela frota em 2014.

Figura 4 – Participação percentual na frota e média dos veículos leves em função das fases do PROCONVE em 2014



Fonte: CETESB, 2014.

Cada esfera relaciona as fases do PROCONVE e os veículos em circulação fabricados para atender seus padrões. A fase L6 é responsável por apenas 2% da emissão total da categoria, ainda que participe com 7% da frota. As esferas destacadas pela linha vermelha representam as fases antigas, PP (Pré-PROCONVE), L1 e L2 somam apenas 10% da frota, mas contribuem com 39% da emissão total. Veículos que atenderam a fase L2 possuem quase 20 anos de circulação. De acordo com os dados apresentados, nota-se que os veículos mais antigos e com tecnologia defasada ainda possuem grande impacto nas emissões, isso

demonstra a necessidade de políticas de renovação da frota veicular e restrição de circulação destes modelos em áreas mais poluídas (CETESB, 2014).

Em vista da preocupação da redução das emissões veiculares e das políticas aplicadas, é importante entender o funcionamento de um catalisador automotivo, bem como sua atividade e estabilidade.

1.2 Catalisador automotivo

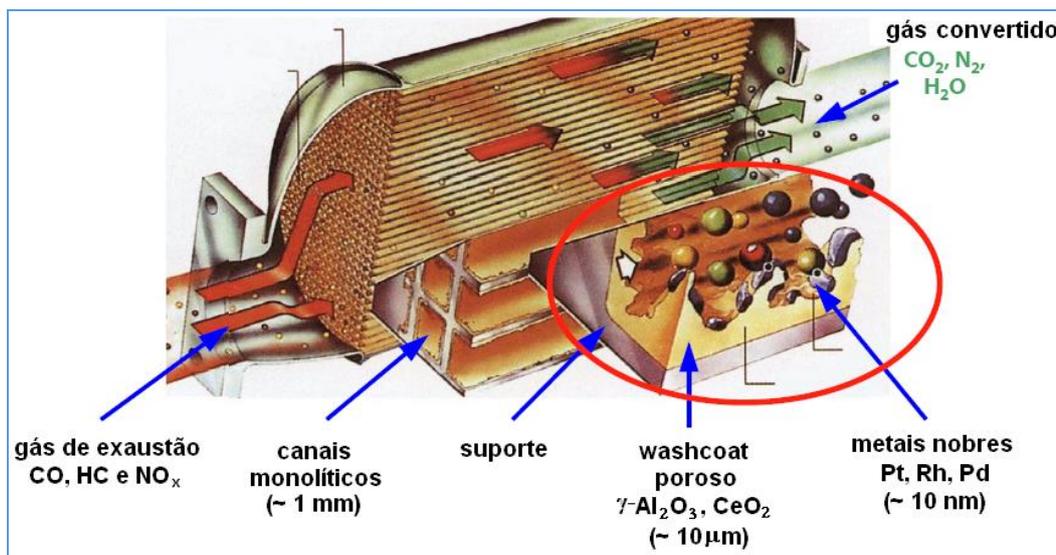
Estudos dos catalisadores de três vias (TWC - *three-way catalysts*) começaram em 1980 como uma extensão dos catalisadores de duas vias (*two-way catalysts*). Estes últimos eram capazes de remover somente o CO e os hidrocarbonetos (HC) promovendo as reações de oxidação destes poluentes com o oxigênio do ar. Os catalisadores de três vias estão aptos a reduzir os NOx de maneira simultânea à oxidação do CO e dos HCs (hidrocarbonetos não convertidos). A utilização deste, passou a ser obrigatória em todos os automóveis fabricados no Brasil a partir de 1997 (BOWKER et al., 1998; RANGEL et al., 2003).

O catalisador automotivo constitui-se por um conjunto de componentes que atuam sinergicamente na conversão dos poluentes. As reações de oxidação dos hidrocarbonetos (HC) e do monóxido de carbono (CO) são catalisadas por metais nobres como platina (Pt) e/ou paládio (Pd) e, normalmente, ródio (Rh), com a participação dos óxidos mistos de cério e zircônio (CZ), na presença de aditivos. A conversão dos NOx é uma das etapas mais complexas do sistema, pois em meio oxidante, engloba a redução dessas espécies a N₂. Contudo, pode-se envolver duas espécies poluentes, de forma simultânea, no caso, a redução dos óxidos de nitrogênio pelo CO ou pelos HCs (BOWKER et al., 1998).

A Figura 5 apresenta a estrutura geral do conversor catalítico e seus principais componentes. No interior do envoltório metálico encontra-se uma estrutura monolítica de material cerâmico (cordierita) ou de metal, onde o catalisador é depositado (ROY; BAIKER, 2009).

Os conversores catalíticos atuais, aperfeiçoados em várias combinações de metais nobres como Pt, Pd e Rh formando a fase ativa, promovem uma efetiva conversão de CO, NOx e hidrocarbonetos remanescentes. A eficácia do TWC pode atingir mais de 95%.

Figura 5 – Estrutura de um conversor catalítico e seus principais componentes



Fonte: KOCI et al., 2004.

1.3. Reação de redução do NO pelo CO

A redução catalítica utilizando o CO como agente redutor foi uma das primeiras possibilidades de investigação com o objetivo de eliminar o NO dos gases de exaustão veicular (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998). Se destaca por ser uma das reações mais importantes que ocorrem nos conversores catalíticos automotivos, onde ambos os reagentes são poluentes indesejáveis.

Comumente a reação de redução do NO pelo CO (Equações 2, 3 e 4) acontece pelas reações envolvendo a formação de N₂O como intermediário de reação. Em altas conversões de NO, tipicamente acima da temperatura de "lightoff" (temperatura na qual reação atinge 50% de conversão), a sucessiva redução do N₂O toma lugar sobre o metal nobre nos catalisadores de três vias.



As reações de formação do intermediário N₂O e sua subsequente transformação em N₂ foram omitidos por um tempo dos mecanismos de reação que descreviam a reação de redução do NO pelo CO, até que alguns autores salientaram a importância destas reações (GRANGER et al., 2004). Uma das limitações dos catalisadores de três vias é a redução incompleta do NO

a N_2O , principalmente durante a partida a frio do motor, o qual pode ser formado em maiores proporções que o N_2 nestas condições.

Ribeiro (2013) estudou catalisadores comerciais à base de Pd e Rh para a redução do NO pelo CO e também observou importantes emissões de N_2O . Foi realizado um pré-tratamento redutor utilizando H_2 , com o objetivo de verificar o seu efeito sobre a formação de N_2O , uma vez que a dissociação do NO com formação de N_2 seria promovida pela presença de vacâncias de oxigênio no óxido misto de Pd e Rh. No entanto, foi observado que mesmo para catalisadores comerciais em condições redutoras ainda houve formação de N_2O em quantidades significativas.

Okamoto et al. (1993), estudaram catalisadores de óxido de cobre (CuO) e óxido de cobre suportado em alumina (CuO/ Al_2O_3) para reação de redução de NO com CO, onde foi visto uma alta atividade catalítica para esse sistema. Bauerle et al. (1992), mostraram que CuO/ Al_2O_3 e Cu/ Cr_2O_4 exibiram atividade catalítica para reação de NO com CO a temperatura acima de 320 °C, com excesso de CO. Por sua vez, Okamoto, (1997), reportou que catalisadores de Cu/ ZrO_2 e Cu-Fe apresentaram alta atividade e seletividade a N_2 para reações de NO com CO, em temperaturas ao redor de 170 °C. A aplicação de óxidos mistos de cobre e cromo suportado em alumina foi estudada por Stegenga et al. (1991), e foi confirmado que estes sistemas são bastante efetivos em reações de redução de NO com CO na presença de oxigênio.

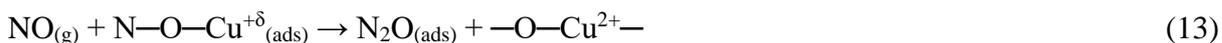
Liu et al. (1999), estudaram uma série de três catalisadores CoAlCu obtidos por três diferentes modo de preparo, diferentes razões Co:Al:Cu e diferentes temperaturas de calcinação. A partir dos resultados de teste catalíticos, TPD (Temperatura Programada de dessorção) de NO e TPD de CO, foi proposto um simples mecanismo de reação:



Onde O-Cat representa o oxigênio da rede do catalisador e \square -Cat representa a vacância de oxigênio.

Esse mecanismo propõe a liberação de N_2O a baixas temperaturas (< 250 °C) e a decomposição deste a altas temperaturas (>250 °C). Contudo este mecanismo não ressalta qual espécie é ativa para a reação, se o cobre, cobalto, ou ambas.

Patel et al. (2015), estudaram a atividade do catalisador alumina mesoporosa contendo cobre, na reação de redução do NO pelo CO, e propuseram um mecanismo de reação baseado no modelo Langmuir-Hinshelwood, onde ambos os reagentes interagem com a superfície do catalisador:



Este mecanismo é iniciado pela adsorção das moléculas CO na superfície do catalisador como mostra a Equação 10. As moléculas CO adsorvidas se ligam com o oxigênio do cristalito óxido de cobre para dar origem ao CO₂ adsorvido, o qual é desprendido posteriormente como mostra a Equação 15, forma-se também, nesta etapa, espécies livres —Cu^{δ+} (que representam sítios reduzidos no catalisador). Moléculas de NO da fase gasosa se ligam às espécies —Cu^{δ+}, originando o intermediário N—O—Cu^{δ+}, o qual se combina com outra molécula NO gasosa para formar o N₂O adsorvido (Equação 13) e regenerar novamente o sítio —O—Cu²⁺— (Equações 13 e 14). Interessante notar que neste mecanismo proposto não há liberação de N₂O pois no trabalho deles não foi observado liberação de N₂O. A literatura propõe outros mecanismos de reação envolvendo o cobre, mas que muitas das vezes não são explicados completamente (LONDON e BELL, 1973; YOSHIDA et al., 2017).

A literatura reporta diferentes trabalhos com diversos tipos de catalisadores contendo o cobre e diferentes ambientes redutores, presença de espécies Cu²⁺ e/ou Cu⁺ (FU; TIAN; LIN, 1991; NAGAI et al., 2013; GE et al., 2013; YAO et al., 2013; XIANRUI et al., 2014; XIONG et al., 2014; MUÑOZ, 2014; CÔRREA, 2015; SUN et al., 2015). Estes trabalhos tentam sustentar a preferência de adsorção das espécies CO e NO nos diferentes sítios presentes. Neste contexto, é importante saber a função de cada espécie no mecanismo de reação, pois assim podem-se desenvolver catalisadores com propriedades redutoras compatíveis com esta reação.

Fu, Tian e Lin (1991), estudaram a adsorção dos gases NO e CO em um catalisador CuO/γ-Al₂O₃ mediante a técnica de espectroscopia no infravermelho a baixa temperatura. Estes encontraram que o CO e o NO podem ser adsorvidos aleatoriamente nos sítios Cu⁺ ou Cu²⁺ em temperaturas de 100°C, aproximadamente. Acima dessas temperaturas foi observado que o CO adsorve-se preferencialmente nos sítios Cu⁺ e o NO nos Cu²⁺.

Yao et al. (2013), prepararam materiais Cu-Ce por diferentes métodos (mistura mecânica, impregnação, moagem; tratamento hidrotérmico e co-precipitação). Encontraram que a performance catalítica está de acordo com a concentração de vacâncias de oxigênio na superfície, redutibilidade e concentração de Cu^+ , sugerindo que o efeito sinérgico entre as espécies Cu^+ e as vacâncias de oxigênio dos catalisadores CuO-CeO₂ exercem um papel importante no modelo de reação. A alta dispersão de CuO provê sítios ativos para adsorção de CO (espécies Cu^+) e intensificação dos efeitos sinérgicos. A formação de vacâncias de oxigênio e Ce^{3+} causada pela incorporação de Cu^{2+} dentro da rede CeO₂ é predominantemente afetada pela divergência das espécies Cu: quanto mais dispersas estiverem as espécies Cu, mais vacâncias de oxigênio e Ce^{3+} são produzidas (SUN et al., 2015).

É conhecido que um pré-tratamento redutor melhora bastante a atividade do catalisador, a literatura reporta trabalhos com catalisadores contendo cobre, que foram submetidos a um prévio tratamento redutor, na maioria dos casos utilizou-se o CO como agente redutor (GE et al., 2013; XIANRUI et al., 2014; XIONG et al., 2014).

Xianrui et al. (2014), investigaram a influência de um pré-tratamento empregando CO, como agente redutor, ao catalisador CuO/Ce₂O na redução do NO pelo CO. Encontraram que a atividade e seletividade aumentaram bastante. Através do resultado de FTIR *in situ*, verificou-se que o pré-tratamento alterou a adsorção do NO e CO no catalisador, o qual facilitou a decomposição do NO. Xiong et al. (2014), estudaram o comportamento dos catalisador CuO-V₂O₅/γ-Al₂O₃ após pré-tratamento com CO. O catalisador exibiu alta atividade. Resultados indicaram que as espécies dispersas Cu^{2+} -O-V⁵⁺ na superfície foram reduzidas para Cu^+ -Y-V⁴⁺ (Y- representa a vacância de oxigênio) e o aparecimento de vacâncias de oxigênio na superfície simultaneamente.

Nagai et al. (2013), exploraram o comportamento dinâmico do catalisador Cu/ CeO₂ sob condições estáticas e periódicas de operação (ciclo de atmosfera rica-pobre em oxigênio). Encontraram que as vacâncias de oxigênio e espécies reduzidas de Cu sob condições periódicas podem ser produzidas devido à forte interação entre o cobre e o suporte, o qual melhora a atividade para redução do NO. Ge et al. (2013), estudaram catalisadores pré-tratados com CO do sistema binário CuM/γ-Al₂O₃ (M = V, Mn, Fe, Co, Ni Zn). Foi demonstrado que o pré-tratamento aumentou significativamente a conversão em baixas temperaturas e a seletividade do N₂ dependendo do metal empregado. Dentre estes, o catalisador CuNi/γ-Al₂O₃ exibiu a maior atividade e seletividade e excelente estabilidade. A melhora na atividade resulta da:

- Obtenção de vacâncias de oxigênio e mais espécies Cu^+ com razões adequadas de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$;
- Diminuição da energia de ativação aparente na conversão do NO;
- Ativação e dissociação mais favorável do NO na superfície reduzida.

Em vista das informações apresentadas, o cobre se apresenta como excelente elemento na composição de um catalisador na reação de redução do NO pelo CO, principalmente se houver tratamento redutor. No presente grupo de pesquisa estudou-se catalisadores a base de cobre utilizando como rota de síntese o preparo de catalisadores de cobre oriundos de HTLC de carbonato. Muñoz (2014), estudou catalisadores provenientes de HTLC contendo cobre e alumínio, foi concluído que o catalisador proveniente deste precursor possui excelente atividade catalítica frente a reação de redução do NO pelo CO, principalmente catalisadores obtidos de precursores contendo somente fase pura hidrotalcita. Côrrea (2015), seguiu a mesma linha de pesquisa, mas com o intuito de otimizar os parâmetros de síntese à fim de se obter material tipo hidrotalcita puro livre da fase malaquita, esta fase aparece para este composto hidrotalcita contendo cobre. Concluiu-se que catalisadores obtidos de precursores com maior grau de pureza apresentaram menor formação de N_2O e observou, também, que a formação de N_2O aumenta quando se aumenta a razão de cobre.

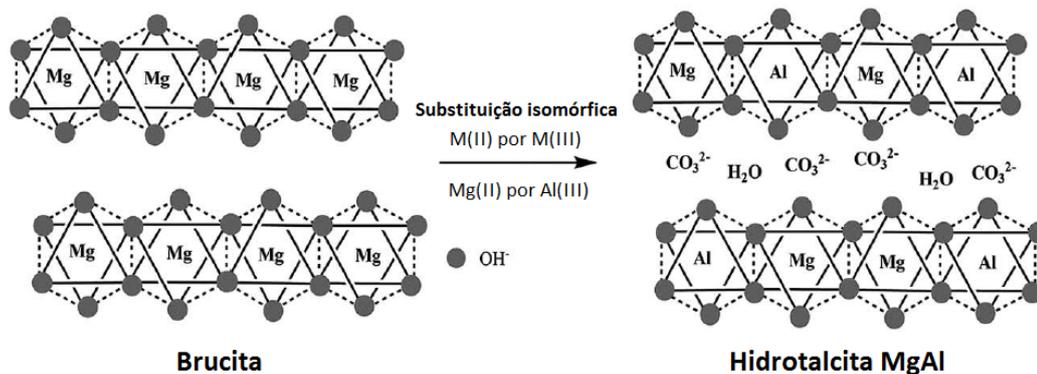
1.4. Hidrotalcitas

Compostos do tipo hidrotalcita (HTLCs) são compostos de estrutura definida por lamelas empilhadas do tipo brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Nestas lamelas estão situados cátions responsáveis por atribuir carga positiva. Entre as lamelas estão localizados ânions, juntamente com moléculas de água, compensando a carga positiva (NANGOI et al., 2015; ZHU et al., 2014; LEE et al., 2016).

Nas hidrotalcitas os cátions Mg^{2+} são substituídos por outros cátions di ou trivalentes, assim como mostra a Figura 6. A literatura reporta diversos cátions que podem substituir o magnésio, tais como Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} e Cr^{3+} (BOOKIN; DRITS, 1993; COSIMO et al., 1998). A alocação aleatória dos metais nas camadas da brucita pode garantir melhor dispersão dos metais no catalisador obtido por este tipo de precursor (BHATTACHARYYA et al., 1998; XIAO et al., 2017).

Como mostra a Figura 6, as lamelas mantêm a estrutura do tipo brucita, mas após a substituição isomórfica há um excedente de carga positiva, este é compensado por ânions, e como consequência ocorre o empilhamento das diversas lamelas presentes.

Figura 6 – Representação da substituição isomórfica na formação de hidrotalcita

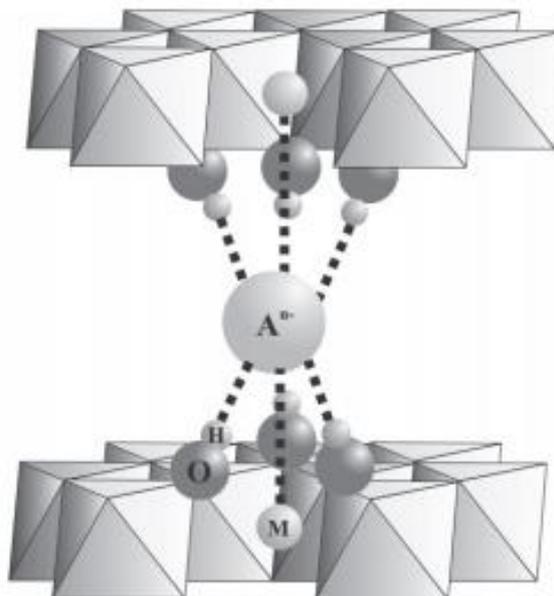


Fonte: BASKARAN; CHRISTOPHER; SAKTHIVEL, 2015 (Adaptado).

O sucesso na substituição dos cátions nas lamelas depende de fatores, tais como a similaridade do raio iônico dos cátions, o tamanho dos ligantes e o número de coordenação. Quando se utilizam cátions com raios iônicos muito diferentes, pode-se obter o hidróxido dos metais individuais ao invés do composto lamelar. Cátions muito grandes resultam em estrutura instável, acarretando em distorção da região interlamelar. Isso ocorre em estruturas contendo o cátion La^{3+} (CREPALDI; VALIM, 1998). Por isso em cada síntese deve ser tomada atenção particular quanto à estabilidade do composto formado, sendo necessário o preparo de um precursor intermediário em alguns casos. A síntese de compostos tipo hidrotalcita diretamente com o metal pretendido muitas das vezes não ocorre, então utiliza-se como alternativa a troca aniônica, no qual o ânion a ser substituído apresenta o metal desejado (DREZDZON et al., 1988; CRESPO et al., 1997; ARIAS et al., 2013). A literatura reporta a troca aniônica de ânions que contenham esses tipos de metais, um exemplo é o heptamolibdato. Não há relatos de síntese direta de HTLC contendo o cátion molibdato (ARIAS et al., 2013; COELHO et al., 2015).

A Figura 7 apresenta a estrutura de hidrotalcita com lamelas do tipo brucita empilhadas e como os ânions são interligados nas hidroxilas através de ligações de hidrogênio. Essas ligações podem ser fortes o suficiente conferindo estabilidade à estrutura dependendo da densidade de carga das lamelas e do ânion estabilizador.

Figura 7 – Estrutura de hidrotalcita com lamelas do tipo brucita empilhadas



Fonte: BRAVO-SUÁREZ, 2004.

O primeiro mineral natural com esta estrutura foi descoberto na Suécia em 1842, sendo sua fórmula geral proposta $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 \cdot H_2O$ (CALLE et al., 2003). A primeira síntese deste material ocorreu em 1933 por Feitknetch (BOOKER et al., 1991), pela precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos com uma base. Estes compostos são representados pela seguinte fórmula geral:



onde M^{2+} e M^{3+} são cátions bivalentes e trivalentes respectivamente e A^{-m} é o ânion interlamelar, x é a fração de cátion trivalente e n é a água de cristalização (BASKARAN et al., 2015; COELHO et al., 2015).

As propriedades catalíticas dos catalisadores obtidos de compostos tipo hidrotalcita dependem da natureza dos cátions e do ânion utilizado. Estes parâmetros influenciarão a estabilidade térmica, bem como a basicidade (CAVANI, TRIFIRO, VACCARI, 1991; COSIMO et al., 1998; XIE et al., 2006; MASCALA et al., 2008).

A densidade de carga positiva nas lamelas depende da relação M^{II}/M^{III} , quanto maior a quantidade de metal trivalente, mais carregada positivamente serão as lamelas. Isto tem grande efeito na quantidade de ânions necessários na estabilização desta estrutura e, portanto, nas características do material resultante. A razão M^{II}/M^{III} é, normalmente, encontrada entre 2-4 na obtenção de hidrotalcitas puras, por exemplo quando se utiliza altos teores de Al^{3+} , pode ocorrer a formação de hidróxido de alumínio amorfo (BELLOTTO et al., 1996). Há

relatos, na literatura, de preparo de HTLC com alto teor de alumínio, mas em contrapartida há o aparecimento da fase segregada $\text{Al}(\text{OH})_3$ quando se aumenta muito o teor de alumínio (ARIAS et al., 2013; COELHO et al., 2015).

Brindley e Kikkawa, (1979), estudaram compostos tipo hidrotalcita contendo Mg e Al e Ni e Al, e descobriram que para valores menores que 2 da razão M^{II}/M^{III} , ocorre a formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ devido ao aumento do número de octaedros de Al vizinhos. Quanto maior a quantidade de metal trivalente presente, mais difícil é a troca cineticamente, e o oposto dificulta a capacidade de troca total. Geralmente a faixa de obtenção de compostos tipo hidrotalcita puros se encontra entre $0,20 \leq x \leq 0,33$ (TOUAHRA et al., 2016).

Difícilmente encontram-se limitações na escolha dos ânions a serem intercalados nas lamelas, o problema está na obtenção de material puro, pois pode ocorrer a formação de mistura de fases ou a cristalinidade pode ser consideravelmente afetada. O CO_2 da atmosfera pode contaminar a solução, caso não sejam tomadas as devidas precauções, e ocorrer juntamente a formação de HTLC de carbonato (CAVANNI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, 1991). A intercalação de uma grande variedade de espécies aniônicas é reportada na literatura, e estas podem ser tanto inorgânicas como orgânicas (ROY et al., 1992). Algumas espécies de ânions interlamelares são:

- Haletos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-);
- Oxo-ânions (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-});
- Ânions complexos ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$);
- Polioxo-metalatos ($\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$);
- Ânions orgânicos (alquilsulfatos, carboxilatos, porfirinas).

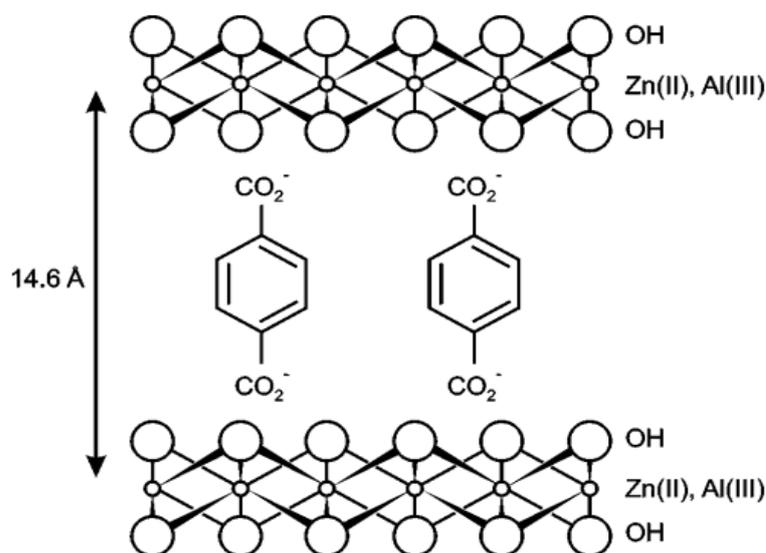
A formação de uma estrutura estável da hidrotalcita depende exclusivamente da capacidade de estabilização do ânion intercalado (CREPALDI; VALIM, 1998). Ânions que possuem duas cargas negativas tendem a estabilizar mais que ânions monovalentes, o ânion carbonato é mais comumente encontrado na literatura por ser o mais estável dos ânions divalentes. Por isso, num meio onde não há o controle do CO_2 atmosférico dissolvido na solução, pode-se também formar fase hidrotalcita contendo carbonato.

Dependendo da aplicação do HTLC, após a síntese, pode-se facilmente efetuar a troca do ânion interlamelar por outro mais conveniente. Uma característica marcante dos materiais tipo hidrotalcita é a sua alta capacidade de troca aniônica por uma ampla variedade de íons interlamelares orgânicos ou inorgânicos (YANG; FISCHER; POLDER, 2014).

Os compostos tipo hidrotalcita com o ânion carbonato são os mais encontrados comumente na literatura, basicamente porque a síntese é relativamente simples e na maioria das vezes não requer muitas etapas no preparo, também devido ao custo relativamente baixo (NEWMAN; JONES, 1998).

Em particular, HTLC contendo o ânion tereftalato, Figura 8, possuem amplo espaço interlamelar de 14,6 Å (GAGO et al., 2004).

Figura 8 – Representação do composto tipo hidrotalcita ZnAl intercalada com tereftalato



Fonte: GAGO et al., 2004.

Newman e Jones (1998), estudaram o efeito da quantidade de água na região interlamelar e a densidade de carga das lamelas na orientação do ânion tereftalato, este geralmente pode assumir duas posições, vertical ou horizontal. Eles concluíram que na condição de alta densidade de carga e grande quantidade de água, o tereftalato assume posição vertical, com espaçamento da região interlamelar de 14,0 Å, já no caso de baixa densidade de carga e pouca água, o tereftalato assume posição horizontal (região interlamelar de 8,4 Å).

Este tipo de material possui a vantagem de poder efetuar a troca do ânion tereftalato por espécies nas quais não se forma a fase hidrotalcita se feito com o cátion ou o ânion desejado diretamente. Por possuir amplo espaço interlamelar, pode-se efetuar a troca por ânions grandes, como o heptamolibdato por exemplo. Arias et al. (2013), reportaram a troca aniônica de HTLC NiAl-Tereftalato por heptamolibdato, Neste trabalho, conseguiu-se uma

relação de Al a Al + Ni de até 0,5, devido ao uso de tereftalato. Muitas das vezes a troca aniônica não é total, cabe-se neste caso utilizar o termo grau de troca, o qual pode variar dependendo das condições tomadas durante o processo de troca, tais como a disponibilidade do ânion, pH do meio, a temperatura e a velocidade de agitação.

O grau de troca também depende da tendência do substituinte e do ânion interlamelar a ser intercalado, o qual é determinado pela densidade de carga de cada ânion. Quanto mais alta a densidade de carga do ânion, mais forte será a interação elostrotástica com as lamelas (CREPALDI et al., 2002; ARIAS et al., 2013).

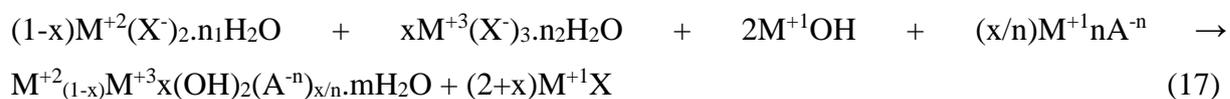
A literatura reporta vários trabalhos de troca aniônica utilizando o tereftalato como ânion de partida por outros ânions a fim de obter material com características específicas a determinadas aplicações (DREZDON et al., 1998; KANEYOSHI; JONES, 1998; CARRIAZO et al., 2006; ARIAS et al., 2013; COELHO et al., 2015).

Os HTLCs contendo tereftalato apresentam duas excelentes características como rigidez das moléculas e a hidrofobicidade dos grupos fenil (VUCELIC; MOGGRIDGE; JONES, 1995). Contudo, se as condições de síntese não forem controladas, como agitação, temperatura, entre outros fatores, pode haver a contaminação por outros ânions. Como dito anteriormente, inclusive o próprio CO₂ da atmosfera pode ser incorporado, durante a síntese, na região interlamelar como carbonato juntamente com o tereftalato. Porém essa contaminação pode ser tão baixa, que não se observa a fase hidrotalcita de carbonato no difratograma de raios X, somente nota-se a fase hidrotalcita de tereftalato. A confirmação da presença de carbonato se faz por análise de espectrometria no infra-vermelho.

1.4.1. Método de síntese de materiais tipo hidrotalcita

A síntese de HTLC envolve etapas relativamente simples e de baixo custo. O processo se torna complexo se no meio reacional outros ânions estiverem presentes, neste caso necessita-se de controle de variáveis tais como temperatura, grau de agitação, pH do meio e atmosfera controlada (com fluxo de N₂, por exemplo). Existem diversos métodos de síntese na obtenção deste material, a escolha de tal depende da estabilidade do precursor formado e de suas características, das quais a cristalinidade se destaca.

A coprecipitação é o método mais tradicional (FORANO; HIBINO; LEROUX, 2006; TOUAHRA et al., 2016). A reação química que ocorre, é a seguinte (CREPALDI; VALIM, 1998):



onde M^{+1} é o cátion precursor do ânion a ser intercalado e da base utilizada, podendo ser Na^{+1} , K^{+1} , NH_4^{+1} , enquanto que X^{-1} é o ânion dos precursores metálicos (NO_3^{-} , Cl^{-}).

A coprecipitação pode ser realizada por dois métodos, a pH variável ou a pH constante. A síntese a pH variável consiste na adição da solução contendo os sais dos metais (nitrato de níquel, cobre e alumínio por exemplo) na solução contendo o agente precipitante (NaOH) e o ânion a ser intercalado (CO_3^{-} , tereftalato, entre outros).

A coprecipitação a pH constante, baixa saturação, consiste na adição simultânea das soluções, em geral, pode ser feita manualmente com o uso de buretas ajustando-se a velocidade de gotejamento ou utilizando um dosador automático com controle de pH. O controle do pH na síntese do HTLC de tereftalato favorece maior cristalinidade do sólido obtido.

Pode-se controlar o mecanismo de nucleação-precipitação através de ajustes no pH, temperatura e velocidade de agitação, resultando em partículas com o tamanho definido (ZENG et al., 2009). Posteriormente a síntese, pode-se utilizar um pré-tratamento hidrotérmico para aumentar a cristalinidade e controle do tamanho de partícula (SHARMA et al., 2007).

Na síntese de HTLC contendo tereftalato é necessário o controle da temperatura. Este controle ajuda na descarbonatação da solução evitando a dissolução do CO_2 atmosférico como carbonato no meio. A literatura reporta compostos tipo hidrotalcita contendo tereftalato sintetizados pelo método de coprecipitação onde o valor de x não está na faixa usual ($0,2 < x < 0,33$). Encontra-se HTLCs com x entre 0,3 - 0,5 (ARIAS et al., 2013; COELHO et al., 2015).

A coprecipitação tem a vantagem de produzir um material que originará um catalisador homogêneo com características intermediárias de ambos elementos constituintes. Assim o catalisador obtido agrega características essenciais à reação pretendida. Benito et al. (2015) realizaram um estudo de catalisador contendo Ni e Rh obtidos à partir de HTLCs preparados por coprecipitação ou por deposição química à vapor. Eles observaram que o

catalisador obtido por coprecipitação possui alta estabilidade das partículas metálicas na matriz do óxido, e alta interação entre ambos os metais, devido ao aumento da reducibilidade do Ni e melhora da dispersão.

1.4.2. Porosidade e área específica

A porosidade e área específica são características importantes atribuídas aos HTLCs em diversas aplicações tais como adsorventes e catálise. Existem métodos que visam a melhora da área específica tais como o tratamento hidrotérmico e mudanças no preparo, como a velocidade de adição das soluções e a concentração das mesmas. A alteração de parâmetros de síntese é um caminho interessante na busca de um material com propriedades adequadas a determinada aplicação. A mudança destes parâmetros afeta basicamente a cristalinidade do precursor, a forma como os cristais são formados e o seu crescimento, e tem efeitos importantes no catalisador obtido (CREPALDI; VALIM, 1998; MUÑOZ et al., 2014).

A composição química afeta consideravelmente a morfologia do precursor obtido, como a substituição dos cátions Mg^{2+} por íons Fe^{2+} e Cu^{2+} . A substituição por Cu^{2+} resulta em mudança nas propriedades texturais, levando a formação de poros mais uniformes, mesoporos mais largos e redução na área específica, já a substituição por Fe^{2+} produz microporosidade do sólido, não-uniformidade, redução do tamanho do poro e aumento da área específica (FORANO; HIBINO; LEROUX, 2006).

1.4.3. Estabilidade térmica

A decomposição térmica de materiais lamelares pode ocorrer em mais de duas etapas. A quantidade de eventos pode ser influenciada pela densidade de carga das lamelas, devido a interação eletrostática entre os constituintes da região interlamelar e as lamelas, entretanto a natureza dos cátions não influencia (KOOLI et al., 1996; PÉREZ-RAMÍREZ; ABELLÓ; VAN DER PERS, 2007).

A decomposição térmica de HTLC contendo tereftalato geralmente ocorre em três estágios. O primeiro estágio corresponde a perda de água fisissorvida e água presente na

região interlamelar, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 200 °C. A segunda etapa geralmente inicia-se acima de 200 °C e é atribuída a desidroxilação parcial das lamelas. Uma terceira etapa é atribuída a desidroxilação completa das lamelas, juntamente com a decomposição e eliminação dos ânions orgânicos em temperaturas acima de 400 °C (KOOLI et al., 1996; DREZDON et al., 1998; GAGO et al., 2004; ARIAS et al., 2013a).

A decomposição térmica do HTLC resulta em diferentes fases óxidos, ou óxidos mistos, soluções sólidas ou compostos espinélios (GAC, 2011). No caso de compostos tipo hidrotalcita contendo Ni, Cu e Al, tem-se como óxidos obtidos NiO, CuO, em baixas temperaturas, e em altas temperaturas, além destes, pode surgir as fases espinélios NiAl₂O₄ e CuAl₂O₄ (ASHOK; SUBRAHMANYAM; VENUGOPAL, 2008; SOUZA et al., 2012; TUZA et al., 2013).

1.4.4. Óxidos mistos provenientes de materiais tipo hidrotalcita

Os óxidos mistos derivados da decomposição de compostos tipo hidrotalcita apresentam potencial para aplicação na área de catálise devido às suas propriedades básicas (SHEN; TU; HU, 1998; CLAUSE et al., 1992). Os HTLCs sob tratamento térmico geram óxidos com distribuição homogênea, em que os metais presentes possuem maior interação. Estes óxidos apresentam alta área específica e atividade catalítica (MACHEJ et al., 2014; GENTY et al., 2016). Geralmente óxidos provenientes de HTLC exibem características morfológicas intermediárias dos óxidos individuais (PÉREZ-RAMIREZ et al., 2007).

Dependendo da temperatura de calcinação, podem-se formar diferentes óxidos mistos dos metais presentes na estrutura da hidrotalcita, o que afeta a reatividade e a resistência a deposição ao coque e contribui na atividade global do processo (CRESPO et al., 1997; TOUAHRA et al., 2016).

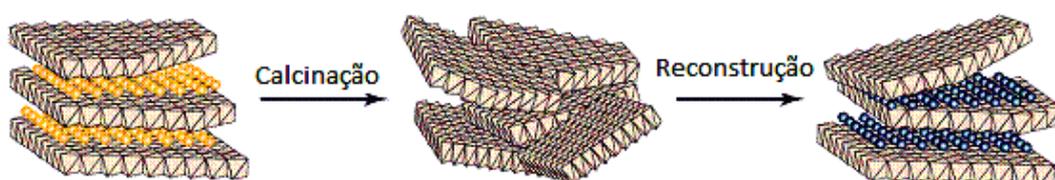
Os óxidos oriundos de compostos tipo hidrotalcita possuem características únicas em comparação com os óxidos obtidos de forma direta, tais como:

- Alta área específica;
- Efeitos de sinergia entre os metais presentes, devido a homogeneidade do material, que por sua vez contribui com propriedades básicas e de hidrogenação;
- Formação de pequenos cristalitos metálicos altamente estáveis;

- Efeito memória, o qual permite reestruturar o HTLC após a calcinação, neste caso pode-se incorporar diferentes ânions de compensação (CAVANNI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, 1991; VACCARI, 1999).

A Figura 9, apresenta um esquema de calcinação e reconstrução de uma hidrotalcita. O grau de reordenamento das lamelas após a reconstrução dependerá da temperatura de calcinação, maiores temperaturas dificultam esta etapa, já que o sólido sofre diversas modificações estruturais. Em geral altas temperaturas de calcinação favorece a perda de área metálica, principalmente devido ao efeito de sinterização.

Figura 9 – Esquema de calcinação e reconstrução de uma hidrotalcita



Fonte: VELÁSQUEZ, 2008.

1.4.5. Aplicações na área de catálise

Materiais do tipo hidrotalcita começaram a ser produzidos em escala industrial pela indústria química Kyowa em 1966 com diversas aplicações como catalisadores básicos, adsorventes, antiácidos, como tecnologias na captura de CO₂ e a utilização do efeito memória destes materiais, os quais são aplicados em várias reações catalisadas por catalisadores básicos (LEE et al., 2006; LEE et al., 2016). Diversas são as aplicações atribuídas a este material, em geral temos (CAVANNI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, 1991):

- Catalisadores básicos (polimerização de alcenos, condensação aldólica);
- Reforma de hidrocarbonetos (nafta com CH₄) com água;
- Reações de hidrogenação (produção de metano, metanol, álcoois pesados, parafinas e olefinas do gás de síntese e hidrogenação do nitrobenzeno);
- Reações de oxidação;
- Catalisadores suportados para reação Ziegler-Natta.

É de grande interesse o desenvolvimento de catalisadores contendo cobre na catálise heterogênea, especialmente compostos tipo hidrotalcita e argilas pilarizadas (ZHOU et al., 2011). Zhou et al. (2011), estudaram a atividade e seletividade de catalisadores tipo hidrotalcita CuAl (sem calcinar) na oxidação de clorofenóis utilizando o peróxido de hidrogênio como agente oxidante. E obtiveram alta atividade catalítica utilizando estes precursores em fase líquida sob condições suaves de oxidação.

Catalisadores obtidos a partir de compostos tipo hidrotalcita apresentam grande potencial quando aplicadas na reação “*water-gas shift*” devido à alta dispersão e homogeneidade das partículas metálicas que confere alta estabilidade catalítica (SOUZA et al., 2008). Arias et al. (2013) prepararam catalisadores sulfetados NiMoAl por rota de hidrotalcita e posterior calcinação, e aplicaram estes catalisadores nas reações de hidrotreamento de dibenzotiofeno e da tetralina. Eles obtiveram melhores resultados que catalisadores convencionais NiMo/Al₂O₃.

1.4.6. O uso de óxidos mistos provenientes de compostos tipo hidrotalcita na reação de redução do NO pelo CO

Os catalisadores oriundos de compostos tipo hidrotalcita que mostraram boa atividade nesta reação possuem necessariamente o cobre em sua composição. A literatura reporta combinações de óxidos mistos que atendem ao quesito para esta reação (alta conversão e seletividade ao N₂), em especial, há uma busca de um material que alcance total conversão do NO e CO, resultando em menor ou nenhuma produção de N₂O (LIU et al., 1999; Wen e He, 2002; MUÑOZ et al., 2014; CORRÊA et al., 2015).

Óxidos mistos derivados de compostos tipo hidrotalcita pertencem às classes de materiais testados para a redução de óxidos de nitrogênio tanto para fontes fixas quanto para fontes móveis. A flexível estrutura dos compostos tipo hidrotalcita oferece a oportunidade de introduzir vários metais no material para prover catalisadores ativos e seletivos para remoção de NO_x e N₂O (JABŁOŃSKA; PALKOVITS, 2016). Catalisadores obtidos de compostos tipo hidrotalcita Cu-Al são materiais promissores na redução do NO pelo CO, especialmente quando o óxido é obtido de um precursor puro, estes catalisadores possuem ótimas propriedades texturais e redox (MUÑOZ et al., 2014). Corrêa et al. (2015) seguiram a mesma linha de pesquisa e estudaram os efeitos de parâmetros de síntese. Eles obtiveram resultados

promissores quanto à atividade catalítica e verificaram, também, que uma mistura física de Al_2O_3 e CuO não possui comportamento catalítico equivalente a de um catalisador derivado de HTLC Cu-Al.

Liu et al. (1999), estudaram catalisadores CoAlM e MgAlM ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) provenientes de compostos tipo hidrotalcita. Eles encontraram que a conversão de NO alcança 100% em baixa temperatura (aprox. 120°C). Os catalisadores contendo Co, Cu e Al possuem maior atividade que aqueles contendo somente Co, Al ou Cu, Al . A atividade catalítica aumenta com a concentração de cobalto e o íon Cu exerce um óbvio efeito na atividade catalítica. Wen e He, (2002), estudaram catalisadores Cu-Ce provenientes de compostos tipo hidrotalcita nesta reação, na presença de $\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ e SO_2 . A conversão de NO foi muito mais alta com o catalisador Cu-Ce do que os catalisadores de cobre ou cério separados. O catalisador Cu-Ce exerceu alta atividade e excelente resistência a H_2O e ao envenenamento por SO_2 .

1.5. Considerações finais

No panorama ambiental atual sobre as emissões veiculares, seus constituintes poluidores e a incessante busca por um catalisador ideal para a conversão total do NO pelo CO e a mínima formação de N_2O . O presente trabalho vem propor a síntese de óxidos mistos derivados de materiais tipo hidrotalcita $\text{NiCuAl-Tereftalato}$, que sejam ativos, com elevada resistência térmica frente ao envelhecimento ao qual o catalisador é naturalmente submetido, e com propriedades adequadas à reação.

Em virtude de catalisadores automotivos conterem metais nobres como fase ativa, nota-se a importância no desenvolvimento de catalisadores alternativos, mais viáveis economicamente e de fácil obtenção. Os catalisadores à base de cobre se mostram satisfatórios na reação de redução do NO pelo CO como mostrado por trabalhos já publicados.

Uma das dificuldades da síntese de compostos tipo hidrotalcita contendo cobre, é a obtenção de um produto livre de impurezas e/ou outras fases presentes, como por exemplo a fase malaquita. Pode-se ter ainda a formação de misturas de fases hidrotalcitas contendo carbonato, o qual pode ser facilmente incorporado à estrutura do HTLC pelo CO_2 atmosférico dissolvido no meio líquido durante a síntese.

Continuando a linha de pesquisa do grupo (Muñoz (2104) e Corrêa (2015)), na qual compostos tipo hidrotalcita contendo só Cu e Al foram testadas como precursores para a reação de NO com CO para dar N₂. O presente trabalho diferencia-se dos anteriores mencionados por incluir o níquel na composição do precursor, incorporar um teor de alumínio maior ($x = \text{Al}^{3+}/(\text{Ni}^{2+}+\text{Cu}^{2+}+\text{Al}^{3+}) = 0,5$) e utilizar um método de preparo dos precursores diferente, utilizando-se uma metodologia já otimizada para HTLC NiAl-Tereftalato. (INTERNATIONAL WORKSHOP ON LAYERED MATERIALS, 2012)

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo dos catalisadores

2.1.1 Síntese dos precursores e preparo dos catalisadores

A Tabela 1 apresenta uma lista dos reagentes utilizados na síntese dos precursores.

Tabela 1 – Especificações dos reagentes

Substância	Fórmula	Pureza	Fonte
Nitrato de níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	>97%	Vetec Química Fina LTDA
Nitrato de cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	>99%	Vetec Química Fina LTDA
Nitrato de alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	>98%	Sigma-Aldrich
Ácido tereftálico	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	>98%	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio	NaOH	>99%	Vetec Química Fina LTDA

Fonte: O autor, 2016.

Neste trabalho sintetizaram-se materiais tipo hidrotalcitas no sistema Ni-Cu-Al-tereftalato designados por NiCuAl-TA, precursores dos catalisadores que foram testados na reação de redução do NO pelo CO. Eles foram preparados pelo método de coprecipitação em pH constante, usando tereftalato como ânion de compensação. Utilizou-se no preparo de todos os precursores o valor fixo de x (que indica a relação de $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Cu}+\text{Ni})$ na fórmula da hidrotalcita) igual a 0,5, ou seja, usou-se uma quantidade molar de cátions trivalentes (Al) igual à de cátions divalentes (Ni e Cu). Segundo Cavani, Trifirò e Vaccari (1991), os materiais do tipo hidrotalcita geralmente são obtidos com o valor de x na faixa 0,2 – 0,33, mas a literatura reporta materiais do tipo hidrotalcita com tereftalato onde x tem valor igual ou superior a 0,5 (ARIAS et al., 2013; COELHO et al., 2015). Assim, no presente trabalho manteve-se $x = 0,5$ e variou-se somente o valor de y, que corresponde à razão $\text{Cu}/(\text{Ni}+\text{Cu})$.

Utilizou-se como sufixo na nomenclatura dos precursores, o valor de y multiplicado por 100, como demonstrado na Tabela 2. Então, o precursor Cu0, possui 0% de cobre (100% dos cátions divalentes correspondem a níquel somente) e o precursor Cu100, possui 100% dos cátions divalentes de cobre.

Para cada precursor, prepararam-se duas soluções, uma solução ácida contendo os metais e outra solução básica contendo o agente precipitante. As soluções ácidas (contendo os cátions metálicos) continham 2 mol de água, 0,005 mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 0,005 mol de Ni e Cu, obedecendo a relação $y = \text{Cu}/(\text{Ni}+\text{Cu}) = 0,5$. Variou-se o valor de y (0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1), os quais correspondem à diferentes teores de cobre em cada material, como pode ser observado na Tabela 2. As soluções básicas consistiram de 2 mol de água, agente precipitante (0,02 mol de hidróxido de sódio) e o ânion de compensação (0,005 mol de ácido tereftálico). Utilizou-se o dobro da quantidade estequiométrica de tereftalato, devido a melhora na cristalinidade da hidrotalcita obtida quando se utiliza excesso de tereftalato (INTERNATIONAL WORKSHOP ON LAYERED MATERIALS, 2012).

Tabela 2 – Relação teórica e quantidades estequiométricas dos reagentes na síntese

	$y^{(a)}$	Quantidades dos sais que compõem a solução ácida (mol)			Quantidades dos reagentes que compõem a solução básica (mol)	
		$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4^{(b)}$	NaOH
Cu100	1	-	0,0050	0,0050	0,0049	0,0200
Cu70	0,7	0,0015	0,0035	0,0050	0,0049	0,0200
Cu50	0,5	0,0025	0,0025	0,0050	0,0049	0,0200
Cu30	0,3	0,0035	0,0015	0,0050	0,0049	0,0200
Cu0	0	0,0050	-	0,0050	0,0049	0,0200

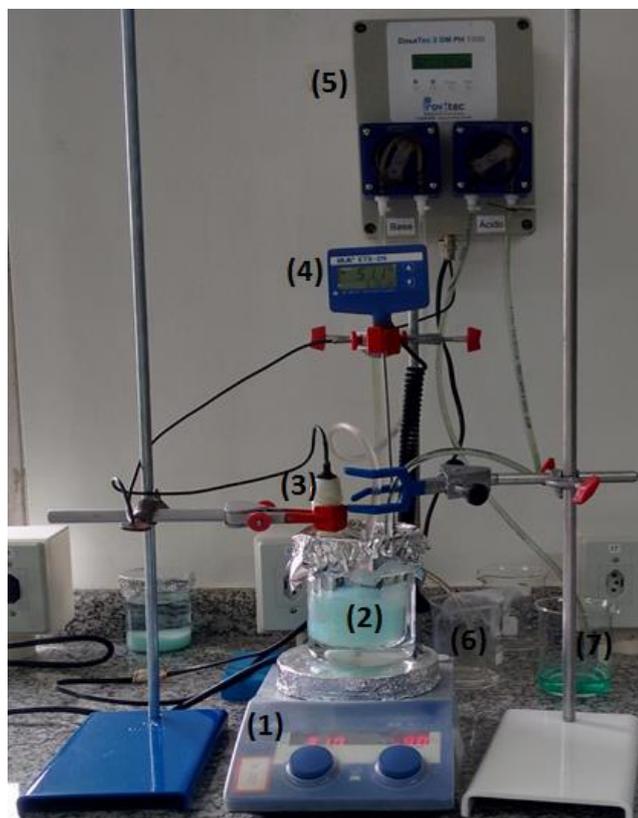
^(a) $y = \text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Al})$ (molar). ^(b) Ácido tereftálico.

Fonte: O autor, 2016.

No preparo de cada precursor, as duas soluções foram adicionadas simultaneamente por um dosador, em um béquer contendo 50 ml de água, destilada sob constante agitação. O pH foi controlado em 6,5 utilizando um controlador de pH (marca Provitec, modelo 2900). A síntese foi realizada a 50 °C sob agitação magnética. O béquer foi mantido fechado com papel

alumínio durante a síntese para evitar perda de água por evaporação. A Figura 10 apresenta o aparato experimental utilizado na síntese dos precursores.

Figura 10 – Aparato experimental da síntese do precursor



Fonte: O autor, 2016.

onde:

- (1) Placa de aquecimento com controle de aquecimento e agitação;
- (2) Béquer da síntese (capacidade 250 ml) dentro de outro béquer (capacidade 500 ml). O béquer maior continha água em banho-maria e termopar do controlador de temperatura;
- (3) Eletrodo de pH;
- (4) Controlador de temperatura;
- (5) Controlador do pH com duas bombas dosadoras das soluções;
- (6) Béquer contendo solução básica;
- (7) Béquer contendo solução ácida (contendo os cátions metálicos);

Ao término da mistura, a suspensão foi mantida por 1 h sob agitação a 50 °C. Logo após, ficou em repouso por 24 h (envelhecimento). O sólido obtido, foi filtrado, lavado com

abundante água destilada para a completa remoção dos nitratos e seco em temperatura ambiente em dessecador com sílica-gel por uma semana.

Finalmente, o sólido foi calcinado a 600 °C durante 4 horas usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min em ar sob pressão atmosférica, sem fluxo (atmosfera estática), a fim de remover todo o material volátil ou termicamente decomponível da estrutura do precursor e permitir o re-ordenamento da estrutura. Os catalisadores após calcinados foram armazenados em tubos de Eppendorf para posterior caracterização e testes catalíticos.

Os materiais calcinados foram denominados de forma similar aos precursores, acrescentando o prefixo “Cat” (abreviação de catalisador) à frente do nome do respectivo precursor.

2.2 Procedimento de envelhecimento à 900 °C

O envelhecimento térmico dos precursores foi realizado em uma mufla marca Jung nº 4240 modelo 0913. As amostras foram envelhecidas na temperatura de 900 °C, usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, durante 4 h, em ar estático. Este procedimento foi realizado com o objetivo de simular o desgaste térmico sofrido pelos catalisadores automotivos operando em condições reais. Os catalisadores envelhecidos foram armazenados em tubos de Eppendorf para posterior caracterização e testes catalíticos. Os catalisadores envelhecidos foram denominados acrescentando o prefixo “Cat” e o sufixo “Env” ao respectivo nome do precursor de origem.

2.3 Caracterização dos precursores e catalisadores

2.3.1 Difração de raios X (DRX)

Os precursores e catalisadores foram analisados por difração de raios X com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes nos materiais. Essa caracterização foi

realizada no laboratório multiusuário de raios X do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Os difratogramas dos precursores, assim como os precursores calcinados e envelhecidos, foram obtidos em um equipamento marca Rigaku Ultima IV, na faixa de 3-70 ° (2θ), velocidade do goniômetro de 2 °/min, usando radiação CuKα (λ = 0,15418 nm), gerada a 40 kV e 20 mA. Para a identificação das fases cristalinas e interpretação dos difratogramas, utilizou-se a base de dados PDF (Powder Diffraction File) mantida pelo International Centre for Diffraction Data (ICDD), e a base de dados da Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Foi realizado o refinamento dos parâmetros de rede e a indexação dos precursores Cu0, Cu30 e Cu100. Utilizou-se o *software* Checkcell (LAUGIER; BOCHU; CHECKCELL, 2000). Adotou-se a diferença aceitável de 0,15 (diferença entre o 2θ experimental e o calculado). Os picos com diferença maior que este valor foram considerados não ajustados, assim sendo, os compostos que possuem a presença destes picos não ajustados não são considerados puros. Para estes compostos, admite-se que mais de uma fase está presente.

Os parâmetros *a* e *c* de célula calculados para a fase hidrotalcita utilizando as fórmulas $a = 2d(110)$ e $c = 3d(003)$ (COELHO et al., 2015).

Foi realizado refinamento Rietveld na determinação quantitativa das fases cristalinas presentes nos catalisadores envelhecidos. Para isto, utilizou-se o *software* Powdercell (KRAUS; NOLZE, 2000). O sucesso no ajuste dos perfis depende da cristalinidade dos difratogramas. Difratogramas menos cristalinos geram ajustes inadequados. Um bom ajuste é caracterizado por baixo valores dos parâmetros Rp, Rwp e Rexp, denominados fatores de concordância ou resíduos (MARTINEZ, 2005; PEIXOTO, 2011; SALVI, 2015).

Esses resíduos representam a diferença entre os valores de intensidades observadas e calculadas, no entanto um ajuste adequado depende também da observação visual do perfil gerado durante o andamento do refinamento (MARTINEZ, 2005; PEIXOTO, 2011; SALVI, 2015). Os perfis ajustados encontram-se no Apêndice B.

Foi também possível determinar o tamanho médio dos cristalitos através da equação de Scherrer:

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (18)$$

onde:

L = tamanho médio dos cristalitos (nm)

B = largura a meia altura do pico de difração (rad)

θ = ângulo de difração

k = constante que depende da geometria da partícula (0,9 considerando geometria esférica)

2.3.2 Análise de fluorescência de raios X (FRX)

Foi realizada análise elementar, por fluorescência de raios X (FRX), dos precursores a fim de quantificar os metais presentes. As amostras foram preparadas por fusão à 1050 °C na Máquina Vulcan utilizando como razão de diluição 1:10 (0,8g de amostra seca à 100 °C e 8g de fundente). O fundente utilizado foi o Tetraborato de Lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 100 %). As amostras previamente preparadas, foram analisadas em um equipamento espectrômetro por fluorescência de raios X (tipo WDS-1), modelo AXIOS (Panalytical). As análises foram realizadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

2.3.3 Termogravimetria e análise térmica diferencial (ATG/ATD)

Foram realizados ensaios termogravimétricos dos precursores. Esta técnica permitiu observar o comportamento dos precursores com o aumento da temperatura, bem como as temperaturas em que ocorrem mudanças estruturais dos materiais durante o processo de calcinação. Com isso foi possível determinar a temperatura ideal de calcinação dos precursores, a partir da qual se obtém um material estável, sem perda posterior de massa.

As análises foram realizadas em um equipamento de análise térmica da marca TA Instruments, modelo SDT Q600; a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 900°C, sob fluxo de N_2 , a uma vazão de 20 mL/min.

2.3.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (IV)

Com o intuito de verificar as principais ligações presentes nos precursores, principalmente as bandas correspondentes ao tereftalato, e a possível presença ou não de carbonato e/ou nitrato, foi realizada a espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier. O equipamento utilizado é da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum One. Em todos os experimentos, as amostras foram dispersas em brometo de potássio (KBr). O percentual de amostra utilizado no preparo das pastilhas foi de aproximadamente, 1 %m/m. Posteriormente, uma vez prensadas, as pastilhas foram analisadas, e os espectros obtidos na região entre 4000 a 400 cm^{-1} . Para obtenção dos espectros, empregou-se 30 varreduras para cada amostra e 30 para a obtenção do *background*. Estas análises foram realizadas no laboratório de Catálise Heterogênea do Instituto de Química da UFRJ.

2.3.5 Fisissorção de N_2

A área específica foi determinada usando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller). A distribuição do tamanho de poro foi calculada usando o modelo BJH (Barret-Joyner-Halenda), assumindo geometria de poro cilíndrica. O volume de poro foi determinado com o volume de nitrogênio dessorvido no ponto $P/P_0 = 0,98$.

O pré-tratamento das amostras foi feito submetendo-se as mesmas ao vácuo até se atingir uma pressão de 2 μmHg , a uma temperatura de 300 °C, e posteriormente foi pesada para dar início à adsorção do nitrogênio a -196 °C. Esta análise foi realizada em um equipamento ASAP da Micromeritics, modelo 2020.

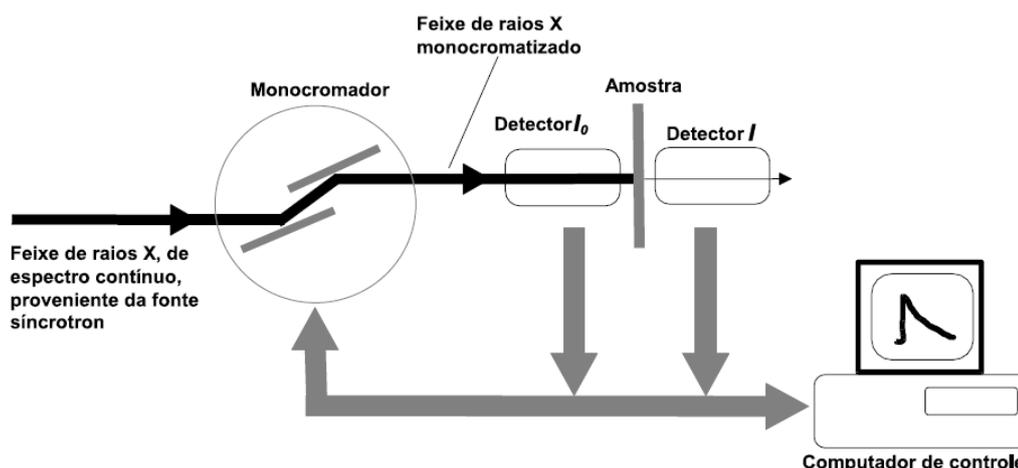
2.3.6 Espectroscopia de absorção de raios X (XANES)

Realizou-se espectroscopia de absorção de raios X na borda K de absorção do cobre dos catalisadores. Esta análise possibilitou verificar os estados de oxidação das espécies de cobre presentes nos catalisadores (Cu^{2+} , Cu^{1+} e Cu^0).

Os espectros XANES foram medidos na linha D06A-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Um monocromador de Si (1 1 1) foi utilizado para selecionar o feixe de raios-X da luz síncrotron produzido pelo anel de armazenamento de elétron 1,37 GeV com uma corrente máxima de 200 mA. Os espectros de absorção na borda K do Cu foram registados no modo de transmissão, em uma faixa de energia de fótons entre 8800-9200 eV, usando uma câmera CCD.

A Figura 11 apresenta um diagrama esquemático da montagem experimental utilizada na realização de absorção de raios X duros, região onde a energia dos fótons se apresentam acima de 2000 eV.

Figura 11 – Diagrama esquemático da montagem experimental utilizada na realização de absorção de raios X duros (acima de 2000 eV)



Fonte: CEZAR, 2003.

2.3.7 Redução a temperatura programada (TPR)

As análises de redução a temperatura programada foram realizadas usando um equipamento Autochem II modelo 2920 da Micromeritics, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD).

As análises de TPR consistiram, primeiramente, de pré-tratamento com fluxo de argônio (50 cm³STP/min) desde a temperatura ambiente até 500 °C, por 1 hora. Após esfriar até temperatura ambiente, em fluxo de argônio, na mesma atmosfera, foi iniciada a TPR com

uma mistura redutora H_2/Ar (10 % v/v), 50 cm^3 STP/min, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 800°C .

Realizou-se, também, uma redução do catalisador CatCu50 em várias etapas ao longo de 3 semanas (quatro TPRs ao total), com o intuito de conhecer o grau de redução mantido após vários dias de exposição à atmosfera. Primeiramente foi realizado um pré-tratamento seguido da primeira TPR como descrito anteriormente, mas desta vez a TPR foi realizada somente até 500°C (TPR1). Após a TPR1, o reator foi resfriado com argônio até temperatura ambiente e, posteriormente, retirado da unidade de TPR e mantido aberto em contato com a atmosfera por sete dias, em temperatura ambiente. No sétimo dia, realizou-se o mesmo pré-tratamento (remoção de umidade e outros contaminantes) seguido da segunda TPR até 500°C (TPR2), com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Com isso foi possível quantificar a fração oxidada. Após a TPR2 e esfriamento em argônio, o reator ficou novamente exposto ao ambiente, mas agora por duas semanas. Então foi realizado novamente o mesmo pré-tratamento com argônio seguido da terceira TPR (TPR3), até 500°C . Da mesma forma, quantificou-se o quanto de cobre havia sido oxidado no período. Após a TPR3, passou-se somente argônio pelo reator por 30 min, logo em seguida foi realizado um pré-tratamento com uma mistura de O_2/He até 500°C por 1 hora. Então, o reator foi resfriado com fluxo de argônio, até a temperatura ambiente, e realizou-se a quarta TPR nas mesmas condições (TPR4) o que permitiu determinar a fração máxima oxidada. Uma TPR adicional, com uma maior quantidade de amostra foi realizada (TPR1 e 7 dias em condições atmosféricas) com o objetivo de fazer difração de raios X da amostra tratada.

2.4 Avaliação catalítica

Realizou-se avaliação dos catalisadores (precursores calcinados a 600°C) na reação de redução do NO pelo CO e dos catalisadores envelhecidos, previamente secos a 300°C . A Tabela 3 apresenta os gases utilizados no teste catalítico.

Os testes catalíticos foram realizados com as amostras em forma de pó, previamente peneiradas com granulometria de 40-60 mesh. Esta faixa granulométrica garante, nas condições do experimento, que os efeitos difusionais intrapartícula sejam desprezíveis. A fim de minimizar a formação de pontos quentes no interior do reator, o leito catalítico foi diluído com carvão de silício, na proporção mássica de 1:3 (MEYER, 2007).

Previamente ao teste catalítico foi realizado um pré-tratamento em fluxo de He, a 300°C por 1 hora, a fim de remover a água fisissorvida do catalisador. Os catalisadores também foram submetidos a um pre-tratamento redutor, para tal, usou-se um fluxo H₂ a 500 °C, por 1 hora.

Tabela 3 – Gases utilizados nos testes catalíticos

Gás	Fórmula	Pureza	Fonte
Hidrogênio	H ₂	>99%	AGA Gases
Hélio	He	>99%	Linde Gases
Mistura de NO e CO	NO/CO	>99%	Linde Gases

Fonte: O autor, 2016.

A unidade utilizada para a avaliação catalítica é apresentada na Figura 12. A avaliação catalítica foi realizada em um reator Pyrex, em forma de U (6,6 mm de diâmetro interno), posicionado em um forno vertical equipado com controlador PID de temperatura. A mistura reacional continha 1% v/v de NO e 1% v/v de CO em He. Amostras de 0,12-0,13 g dos catalisadores foram testadas sob velocidade espacial de 35,000 h⁻¹ e com vazão de 13,5 L h⁻¹, desde a temperatura ambiente até 500 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min. 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. As vazões utilizadas foram de 40 ml/min. Esta configuração permitiu determinar a concentração dos reagentes (CO e NO) e produtos (N₂, N₂O e CO₂) a cada 7 min.

As reações consideradas no sistema foram:



A conversão dos reagentes (NO e CO) foram calculadas de acordo com as equações:

$$X_{\text{NO}}(\%) = \frac{100 (\text{mol NO}_{\text{inicial}} - \text{mol NO})}{\text{mol NO}_{\text{inicial}}} \quad (22)$$

$$X_{\text{CO}}(\%) = \frac{100 (\text{mol CO}_{\text{inicial}} - \text{mol CO})}{\text{mol CO}_{\text{inicial}}} \quad (23)$$

O rendimento dos produtos (N_2O e N_2) foram calculados conforme as equações:

$$\text{Rendimento } N_2(\%) = \frac{2 * \text{mol } N_2 * 100}{\text{mol } NO} \quad (24)$$

$$\text{Rendimento } N_2O(\%) = \frac{2 * \text{mol } N_2O * 100}{\text{mol } NO_{\text{inicial}}} \quad (25)$$

Figura 12 – Unidade de teste catalítico



Fonte: O autor, 2016.

onde:

- 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 a gás
- 8- saída dos gases do cromatógrafo
- 9- medidor de vazão

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Precursores

Nesta seção será apresentada a caracterização correspondente aos precursores do tipo hidrotalcita, sintetizados pelo método de coprecipitação. Serão exibidos os resultados da identificação e caracterização estrutural dos precursores feita por meio de difração de raios X e espectroscopia no infravermelho. Também será mostrada a determinação da composição química dos materiais por fluorescência de raios X. Por último, serão discutidas as transformações ocorridas nos precursores tipo hidrotalcita quando submetidos a aquecimento, através de análise termogravimétrica, técnica mediante a qual se determinou a temperatura de calcinação dos precursores para dar origem aos catalisadores.

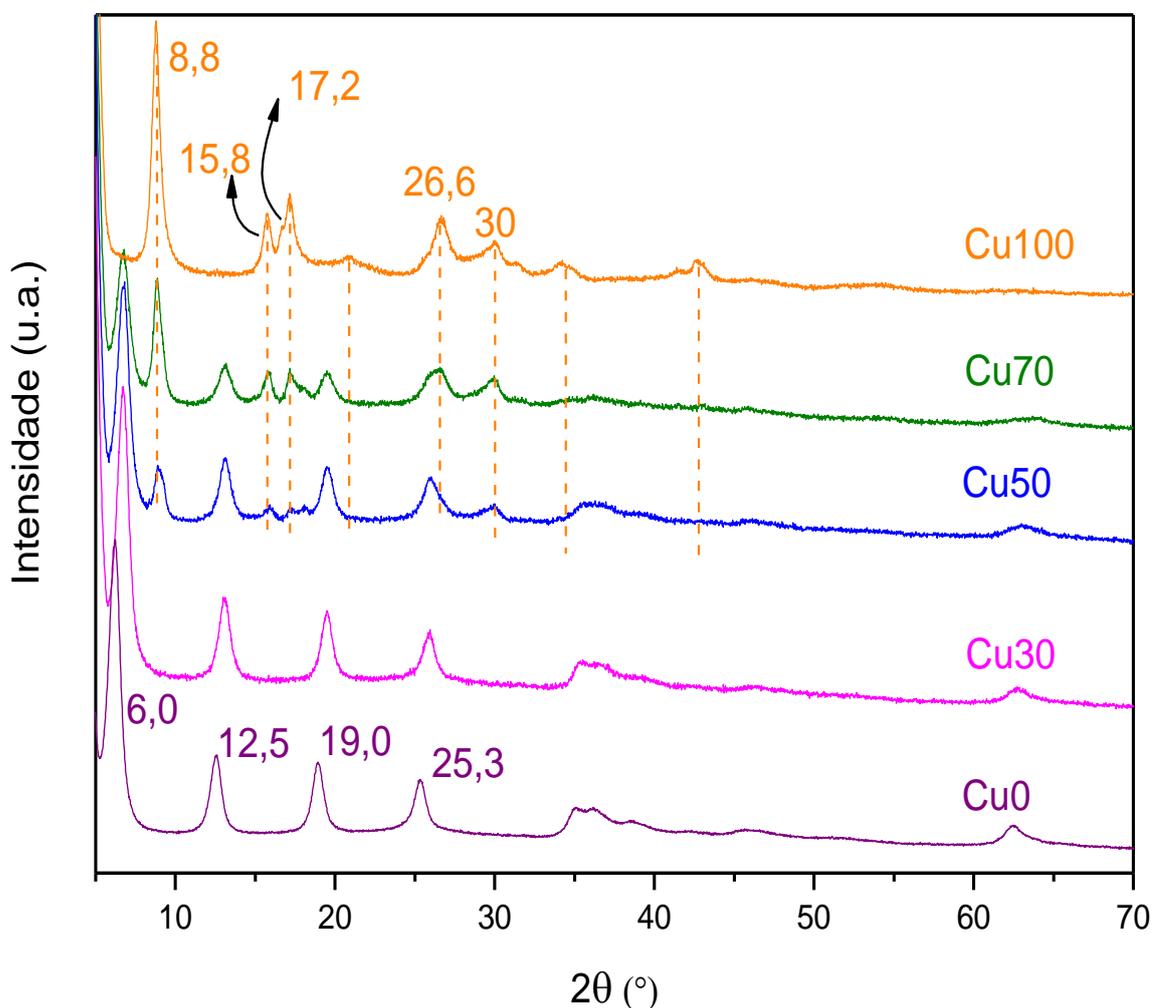
3.1.1 Difração de raios X

A Figura 13 apresenta os difratogramas de raios X dos precursores tipo hidrotalcita no sistema NiCuAl-TA, com diferentes teores de cobre. No caso do precursor com 0% de cobre (Cu0) constatou-se que se trata de um composto tipo hidrotalcita com ânion tereftalato, como será explicado a seguir. A distância entre os planos atômicos do primeiro pico corresponde à distância interlamelar do HTLC com ânion tereftalato, com $d = 14,7 \text{ \AA}$ ($2\theta = 6,32^\circ$) (ARIAS et al., 2013). Para esta posição, assume-se que o tereftalato está orientado verticalmente. Os outros picos característicos de materiais tipo hidrotalcita, também estão presentes ($12,55^\circ$; $19,03^\circ$; $25,49^\circ$; $62,5^\circ$) (NEWMAN; JONES, 1998; CREPALDI et al., 2002; ARIAS et al., 2013; COELHO et al., 2015). Os picos desse precursor (Cu0) são intensos e definidos, indicando alta cristalinidade.

Os picos referentes à fase hidrotalcita nas composições intermediárias (Cu30; Cu50 e Cu70), quando comparados ao precursor Cu0, possuem os picos correspondentes à distância interlamelar (faixa $6^\circ - 30^\circ$) levemente deslocados para 2θ maiores, com defasagem de $2\theta = 0,55^\circ$. O pico na posição próximo de $2\theta = 62,5^\circ$ também se desloca para ângulos maiores com o aumento do teor de cobre. Isso se deve a uma orientação diferente do ânion tereftalato na

região interlamelar. O difratograma indica que a distância interlamelar desta fase é menor devido ao deslocamento dos picos para ângulos maiores. A Tabela 4 apresenta os parâmetros de célula calculados para a fase hidrotalcita com ânion tereftalato para todos os precursores, exceto para o Cu100, que não formou esta fase. A literatura não reporta HTLC de tereftalato contendo cobre e alumínio e, nas condições de síntese estudadas do presente trabalho, não foi possível obter este tipo de material.

Figura 13 – Difração de raios X dos sólidos precursores. As linhas pontilhadas representam os picos principais do precursor Cu100



Fonte: O autor, 2016.

Os parâmetros a e c foram calculados utilizando as fórmulas $a = 2d(110)$, $c = 3d(003)$. A reflexão (003) corresponde à distância entre as lamelas (espaçamento basal), atribuída à soma da espessura da lamela com o ânion interlamelar. A reflexão (110) o corresponde à distância entre átomos metálicos (COELHO et al., 2015).

O raio iônico do Al^{3+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} são, respectivamente, 0,53Å, 0,69Å e 0,73Å para a coordenação octaédrica, sendo esta a coordenação nas lamelas da hidrotalcita; mas a espécie Cu^{2+} pode alcançar raio iônico 0,57Å devido ao efeito Jahn-Teller, este efeito ocasiona a distorção do octaedro e se torna pronunciado em altas concentrações de cobre no material (FUENTES et al., 2011; XU et al., 2011; LI et al., 2014; SHANNON, 1976).

Tabela 4 – Parâmetros de célula unitária da fase hidrotalcita presente nos precursores

Precursor	2Θ(110)	<i>d</i>(110)(Å)	<i>a</i>(Å)	2Θ(003)	<i>d</i>(003)(Å)	<i>c</i>(Å)
Cu70	64,00	1,45	2,909	6,73	13,00	39,401
Cu50	63,10	1,47	2,947	6,73	13,00	39,401
Cu30	62,76	1,48	2,961	6,73	13,00	39,401
Cu0	62,50	1,49	2,972	6,20	14,26	42,765

Fonte: O autor, 2016.

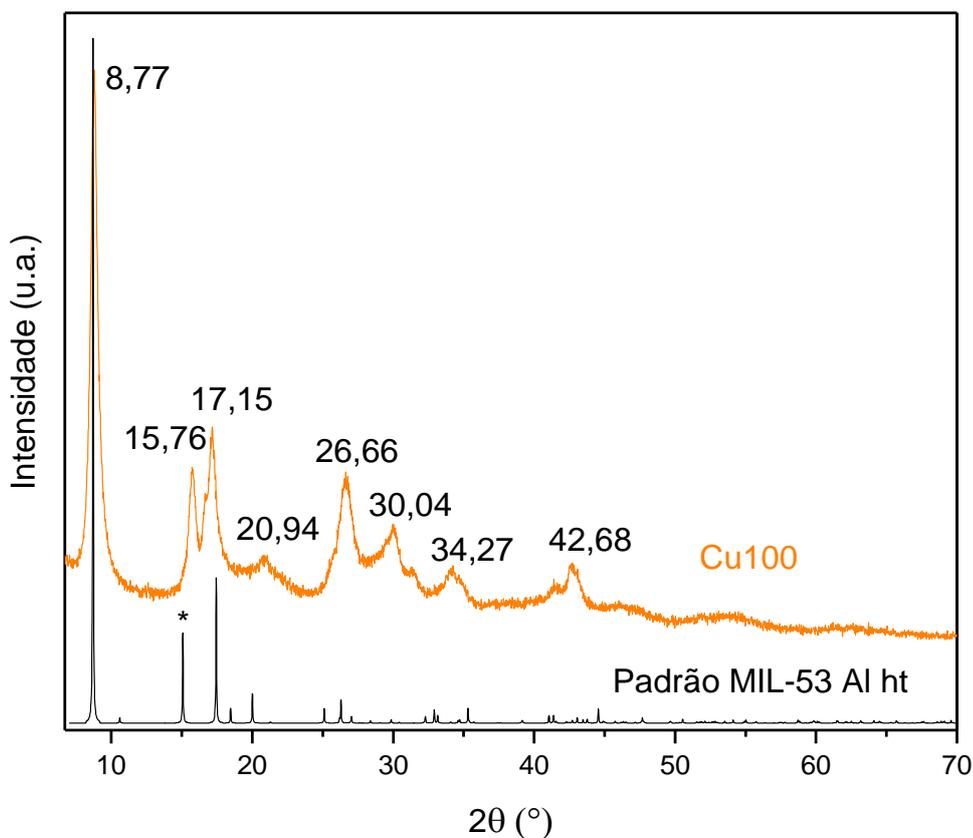
Os resultados da Tabela 4 estão de acordo com o esperado, ou seja, quanto maior o teor de cobre, o parâmetro de célula *a* diminui, evidenciando que o níquel é substituído por átomos de cobre nas lamelas da hidrotalcita, pois estes são menores devido ao efeito Jahn-Teller.

Segundo alguns autores (ALEJANDRE et al., 1999; RIVES; KANNAN, 2000; LWIN et al., 2001), não é possível a obtenção de HTLC CuAl-CO₃ puro, ou seja, usando carbonato como ânion de compensação, porque o cobre presente nas lamelas do HTLC sofre distorção devido ao efeito Jan-Teller e, geralmente, forma-se a fase malaquita (LWIN et al., 2001; ALEJANDRE et al., 1999). No entanto, em trabalhos anteriores de nosso grupo, foram realizadas diversas sínteses até se conseguir definir as condições para obter HTLC CuAl-CO₃ puro (Muñoz, 2014; Corrêa, 2015). Por outro lado, não se encontraram relatos na literatura de síntese de materiais tipo hidrotalcita usando tereftalato como ânion de compensação (CuAl-TA); sendo assim, não se sabia a priori se a fase malaquita poderia ser formada neste caso. Os resultados de difração de raios X do presente trabalho indicam que de fato não é obtida a fase malaquita, como é recorrente no caso de materiais tipo hidrotalcita contendo carbonato como ânion de compensação. A formação de malaquita (hidroxicarbonato de cobre) poderia ocorrer apenas através do contato da suspensão com o CO₂ da atmosfera. No Apêndice A encontram-se todos os padrões de difração de raios X da fase malaquita da base de dados ICSD e a comparação com o difratograma do precursor Cu100 (Figuras 39 e 40).

Os precursores com composições intermediárias, desde Cu30 até Cu70 ($y = 0,3 - y = 0,7$) também possuem a fase hidrotalcita, porém, a partir de $y = 0,5$, fica evidente a formação de uma nova fase, com a mesma estrutura do precursor Cu100. Esta fase cristalina

corresponde ao 1-4-benzenodicarboxilato de alumínio, reportado na literatura como MIL-53 (Al)ht, $\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_4)$ (LOISEAU, 2004), também denominado hidroxitereftalato de alumínio. A abreviação ht vem do método de síntese, hidrotérmico. Nota-se que com o aumento do teor de cobre, diminui-se a intensidade dos picos da fase hidrotalcita, dando lugar ao aparecimento da fase MIL-53 (Al)ht. A Figura 14 apresenta o difratograma do precursor Cu100, comparando-o com o composto MIL-53(Al)ht (hidroxitereftalato de alumínio).

Figura 14 – Difratograma do precursor Cu100 e padrão MIL-53 (Al)ht



Fonte: O autor, 2016.

Este padrão foi gerado pelo programa Powdercel (KRAUS; NOLZE, 2000) utilizando parâmetros de rede e posições atômicas fornecidas na literatura (LOISEAU, 2004). As posições $2\theta = 8,53^\circ$; $17,52^\circ$; $26,79^\circ$ e $31,32^\circ$ (padrão hidroxitereftalato de alumínio) também coincidem com as posições do padrão MIL-53(Cu) (tereftalato de cobre), um material de cobre isoestrutural com o composto MIL-53(Al)ht (ANBIA; SHEYKHI, 2012; ANBIA; SHEYKHI, 2013). A literatura não reporta os parâmetros de rede e posições atômicas do composto MIL-53 (Cu) por isso não foi possível gerar o padrão dele.

O pico na posição $15,76^\circ$ está deslocado com relação ao padrão do MIL-53(Al)ht, e também do MIL-53(Cu). Os picos nas posições $2\theta = 30,04^\circ$; $34,27^\circ$ e $42,68^\circ$ não foram identificados, indicando que o precursor Cu100 não é uma fase pura, como foi suposto inicialmente, senão uma mistura de fases. Realizou-se uma intensa busca em diferentes bases de dados e na literatura para tentar identificar os picos adicionais do difratograma do precursor Cu100. Foram consultadas as bases ICDD (The International Centre for Diffraction Data), do Laboratório de Raios X do Setor de Caracterização Tecnológica do CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), e do Laboratório Multiusuário de Análise de Raios X do Instituto de Química /UFRJ, também utilizou-se uma busca na base ICSD da CAPES. No Apêndice A (Figura 39 a Figura 47) estão os padrões encontrados na base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) com todas as possibilidades de combinação dos elementos Al, Cu, C, O e H em uma possível identificação deste precursor, porém não foi encontrado nenhum padrão de difração com os picos nas posições desejadas.

Nas Tabelas 5 e 6 encontram-se o refinamento dos parâmetros de rede e a indexação dos precursores puros, Cu0 e Cu30, respectivamente. A hidrotalcita de tereftalato possui simetria R3 hexagonal e grupo espacial R-3m. Utilizaram-se como valores iniciais os parâmetros de célula a e c determinados para estes precursores na Tabela 4.

Tabela 5 – Indexação do precursor Cu0. Parâmetros refinados $a = 2,975$ e $c = 42,233$

Hkl	2θ (obs)	2θ (calc)	Diferença
0 0 3	6,13	6,28	-0,15
0 0 6	12,59	12,58	0,01
0 0 9	18,89	18,92	-0,03
0 0 12	25,35	25,31	0,04
0 1 2	35,22	35,16	0,06
1 0 4	36,08	35,95	0,13
1 1 0	62,45	62,58	-0,13

Fonte: O autor, 2016.

Observa-se da Tabela 5, que as diferenças encontradas entre o 2θ do padrão experimental e o 2θ do padrão calculado são pequenas, indicando que o precursor Cu0 é um material puro, contendo só a fase hidrotalcita. Contudo o refinamento do precursor Cu30 indica que este material não é puro, os picos, em sua maioria, não foram ajustados

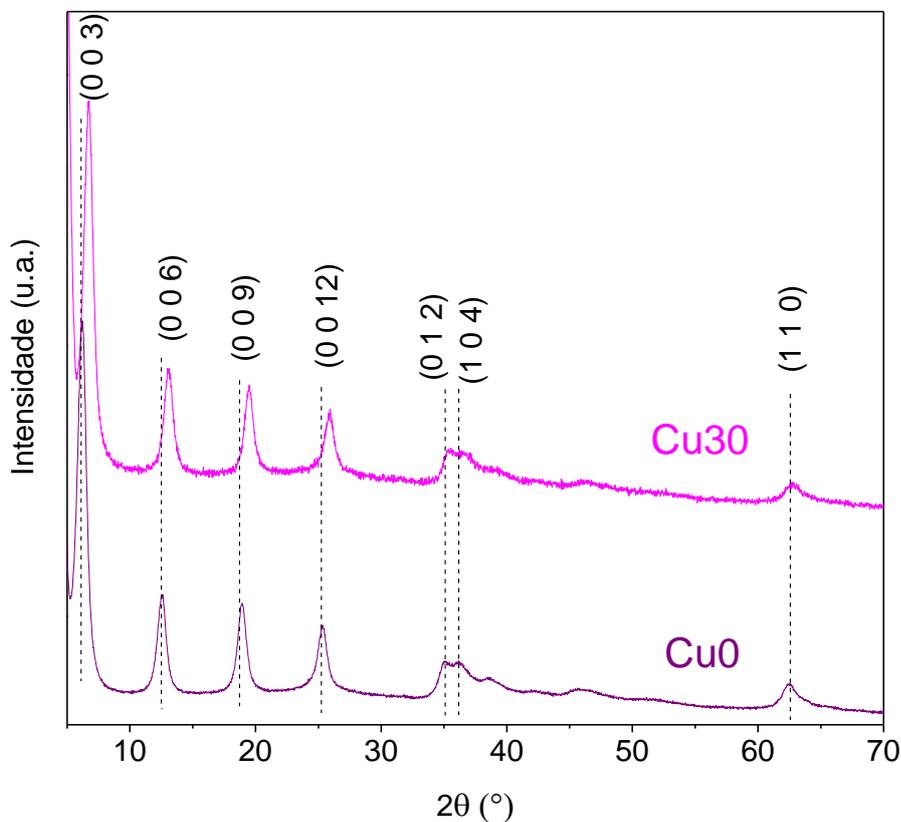
precisamente. Particularmente os picos nas posições 003; 012; 104 e 110 apresentam diferença muito alta. No difratograma somente observa-se a fase hidrotalcita; possivelmente a outra fase encontra-se amorfa. A Figura 15 apresenta a indexação destes precursores com os índices de Miller.

Tabela 6 – Indexação do precursor Cu30. Parâmetros refinados $a = 2,951$ e $c = 40,988$

Hkl	2 Θ (obs)	2 Θ (calc)	Diferença
0 0 3	6,73	6,47	0,26
0 0 6	13,70	12,96	0,11
0 0 9	19,50	19,49	0,01
0 0 12	25,94	26,09	-0,15
0 1 2	35,56	35,39	0,17
1 0 4	36,46	36,22	0,23
1 1 0	62,76	62,99	-0,24

Fonte: O autor, 2016.

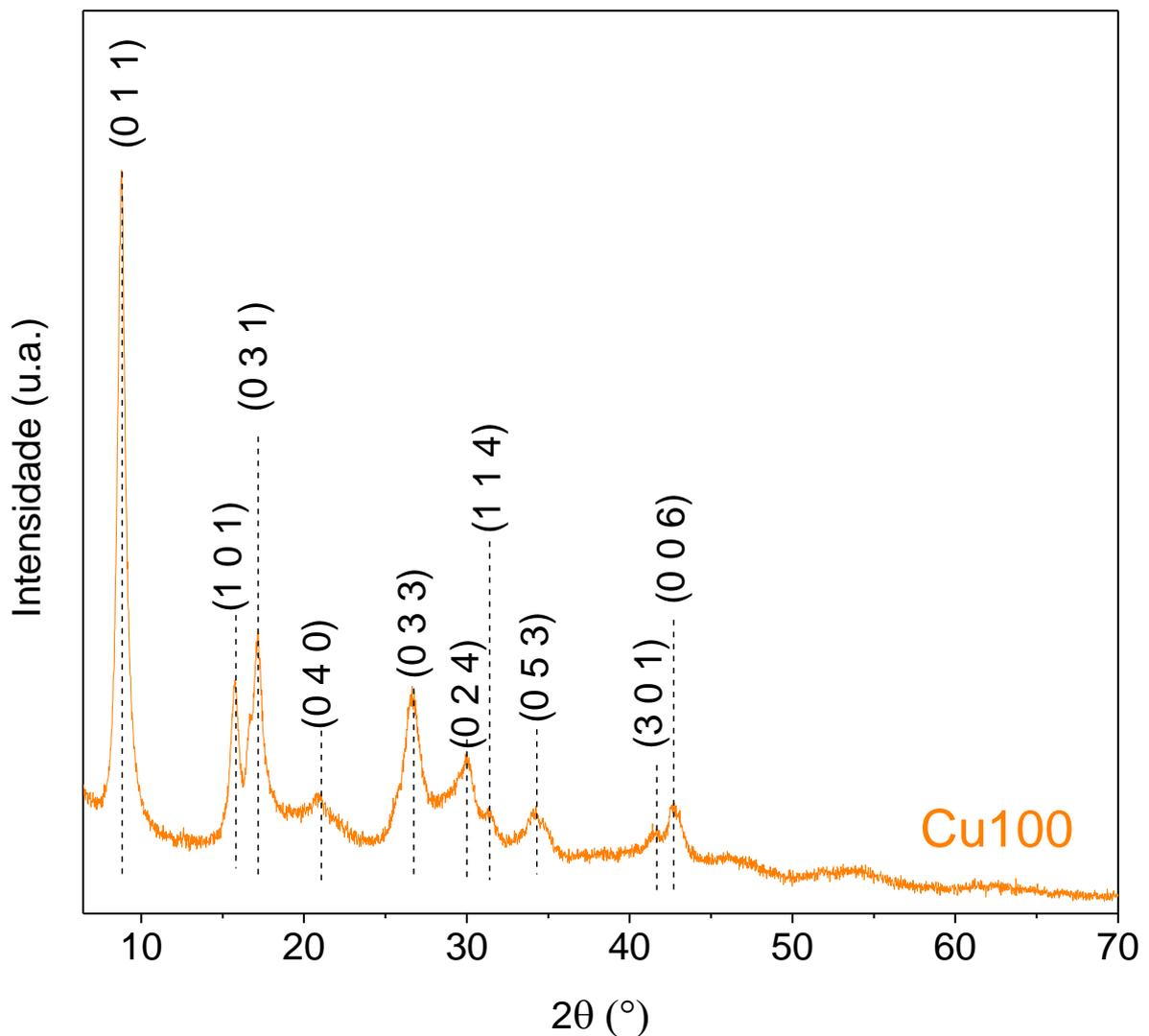
Figura 15 – Indexação dos precursores Cu0 e Cu30. As linhas pontilhadas representam os principais picos do precursor Cu100



Fonte: O autor, 2016.

Na Tabela 7 encontram-se a indexação e o refinamento dos parâmetros de rede do precursor Cu100. Para este, utilizou-se como parâmetros iniciais os do material MIL-53 (Al)ht, cuja simetria é ortorrômbica, grupo espacial Imma e parâmetros de rede $a = 6,608$, $b = 16,675$ e $c = 12,813$ (LOISEAU, 2004). Observa-se que a maioria dos picos não se ajustam, indicando que este material não é puro. A Figura 16 apresenta a indexação do precursor Cu100 com os índices de Miller.

Figura 16 – Indexação do precursor Cu100. As linhas pontilhadas representam os picos principais



Fonte: O autor, 2016.

Tabela 7 – Indexação do precursor Cu100. Parâmetros refinados $a = 6,582$; $b = 16,785$ e $c = 12,695$

Hkl	2Θ (obs)	2Θ (calc)	Diferença
0 1 1	8,77	8,73	0,04
1 0 1	15,76	15,15	0,61
0 3 1	17,15	17,31	-0,16
0 4 0	20,94	21,15	-0,21
0 3 3	26,66	26,39	0,27
0 2 4	30,04	30,08	-0,04
1 1 4	31,45	31,73	-0,28
0 5 3	34,27	34,06	0,21
3 0 1	41,61	41,74	-0,13
0 0 6	42,68	42,70	-0,02

Fonte: O autor, 2016.

3.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

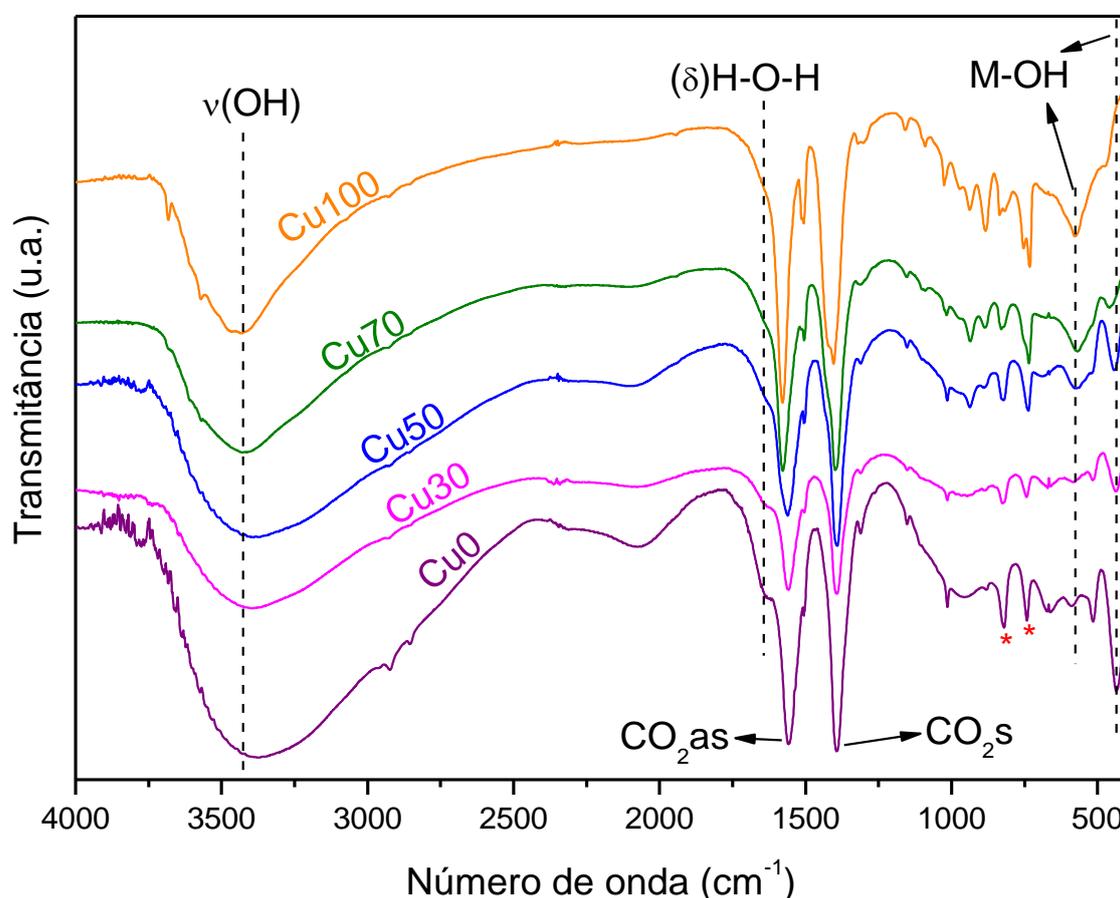
Nos espectros normalizados de infravermelho dos precursores (Figura 17) observa-se na região de 3000-3700 cm^{-1} uma banda intensa e larga atribuída ao estiramento O-H, $\nu(\text{OH})$, dos grupos hidroxila das lamelas da hidrotalcita e, também, das moléculas de água presentes na região interlamelar (ARIAS et al., 2013b; BRATERMAN; XU; YARBERRY, 2004). Todos os precursores possuem banda de deformação da água em 1642 cm^{-1} a qual se refere à deformação angular das moléculas de água, $\delta(\text{H-O-H})$ (KOOLI et al., 1996; DAS; PARIDA, 2007). Ressaltando que para o precursor Cu100 esta banda é menos intensa, e se intensifica para os precursores que possuem a fase hidrotalcita.

No precursor Cu0 são observadas duas bandas características do tereftalato. Em 1563 cm^{-1} há uma banda no precursor correspondente à ligação C=O e à deformação axial assimétrica dos grupos carboxílicos. Em 1392 cm^{-1} encontra-se a segunda banda, atribuída à deformação axial simétrica do íon carboxilato do ânion tereftalato. As bandas em 742 e 820 cm^{-1} também são referentes ao ânion tereftalato (DAS; PARIDA, 2007; ARIAS et al., 2013),

mas elas são menos intensas. Bandas em números de ondas mais baixos ($437,9$ e $578,6$ cm^{-1}) são atribuídas aos modos de estiramento das ligações metais-oxigênio.

A banda em 435 cm^{-1} representa a vibração do estiramento Ni-O (JITIANU et al., 2000), esta banda é mais intensa para o precursor Cu0, o qual possui maior teor de níquel. As bandas características do Cu-O estão localizadas em 585 e 450 cm^{-1} (ZARCEÑO, 2005). A banda em 585 cm^{-1} é mais intensa e alargada para os precursores que contém maior teor de cobre. Os precursores Cu30 e Cu50 apresentaram espectros quase iguais ao do Cu0.

Figura 17 – Espectros normalizados de infravermelho dos precursores. As linhas pontilhadas representam as correspondentes interações observadas. Os asteriscos em vermelho representam bandas adicionais do tereftalato. as = assimétrico; s = simétrico



Fonte: O autor, 2016.

Os precursores contendo 70 e 100% de cobre (em relação ao total de Cu + Ni) possuem as bandas em 1563 cm^{-1} deslocadas para 1580 cm^{-1} , aproximadamente, possivelmente devido a diferenças na interação e/ou orientação do tereftalato neste material, identificado como hidróxi-tereftalato de alumínio e/ou tereftalato de cobre. A presença dessas

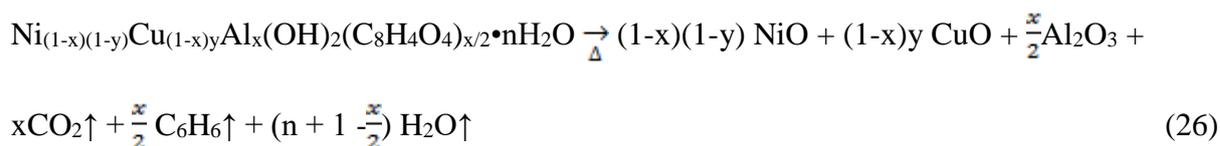
bandas no Cu100 confirma a presença de hidróxi-tereftalato de alumínio, como identificada por DRX pela Figura 14.

3.1.3 Análise térmica

Os termogramas (Figura 18 e Figura 19) exibem o percentual de perda de massa com o aumento progressivo da temperatura e pela análise térmica diferencial observa-se a presença dos efeitos endotérmicos e exotérmicos durante a perda dos componentes do material. A literatura indica que o processo de decomposição do HTLC é descrito em três etapas (KOOLI et al., 1996; GAGO et al., 2004), mas em algumas ocasiões dois eventos podem estar sobrepostos e assim, podem-se observar apenas duas etapas, como foi o caso dos precursores aqui analisados.

Na primeira etapa, identifica-se um evento endotérmico que consiste da perda de moléculas de água adsorvidas na superfície e das moléculas de água da região interlamelar. Com relação a esta etapa, os precursores Cu0, Cu30 e Cu50 perdem em torno de 20% da massa, já os precursores Cu70 e Cu100 perdem 14 e 6% da massa, respectivamente, indicando que a fase principal de Cu100 (que também está em uma proporção considerável no Cu70), possui pouca água em sua composição. Ressalta-se, também, que o precursor Cu100 perde água em uma faixa menor de temperatura, se comparado com os outros precursores, e essa faixa vai desde a temperatura ambiente até 143 °C.

A segunda etapa consiste em um evento exotérmico, que corresponde à desidroxilação das lamelas e da perda dos ânions tereftalato interlamelar, que para estes precursores são observáveis em uma única etapa. A reação de decomposição proposta é mostrada a seguir:

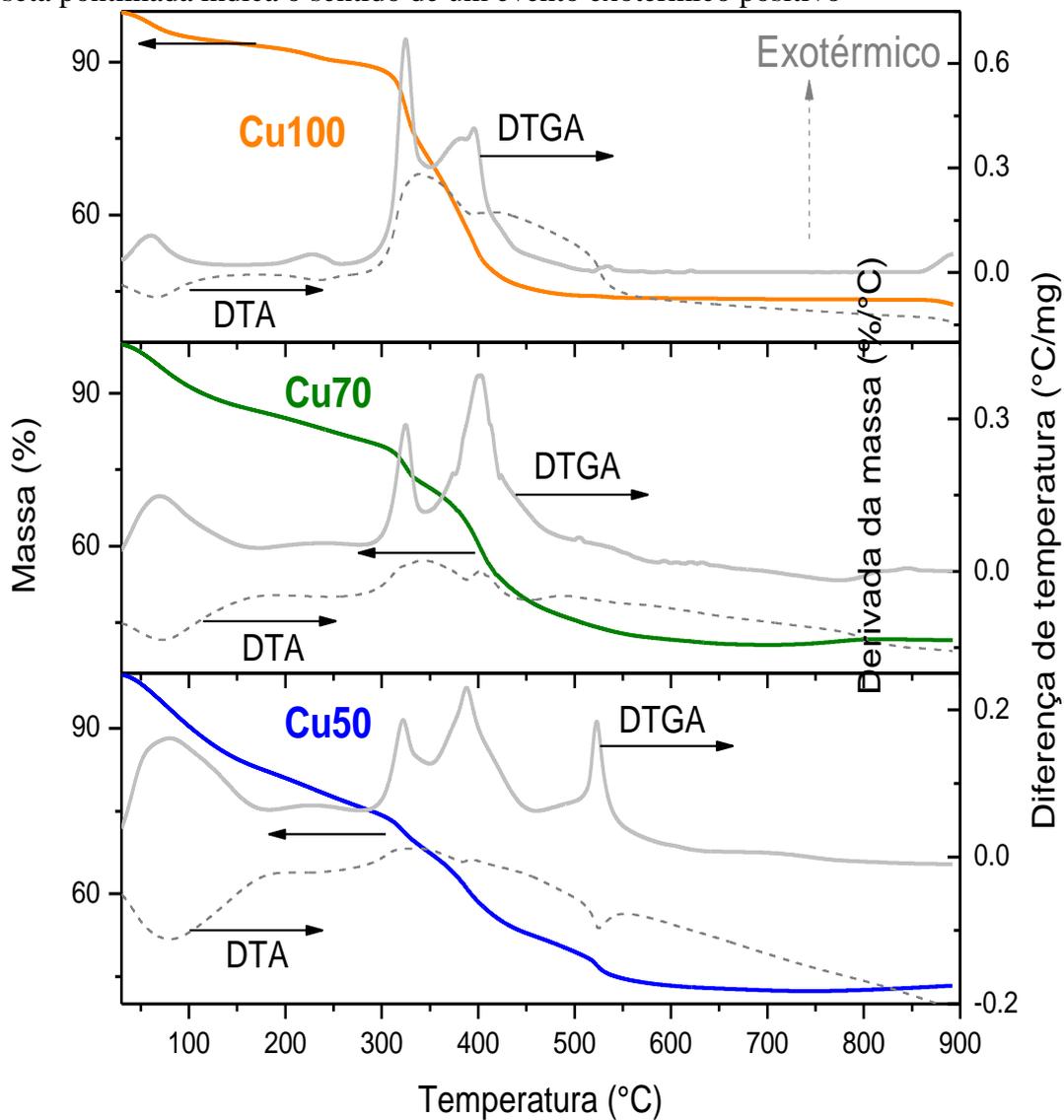


O precursor Cu100 tem o maior percentual de perda nesta etapa, indicando que o mesmo consiste majoritariamente de material orgânico, pois já que não se forma hidrotalcita e espera-se que este precursor consista de hidróxi-tereftalato de alumínio e/ou tereftalato de cobre. A curva da massa do precursor Cu100 caiu mais suavemente até atingir 270 °C,

quando inicia o colapso de sua estrutura. Na Tabela 8 são apresentadas as perdas por faixa de temperatura por etapa, para cada precursor.

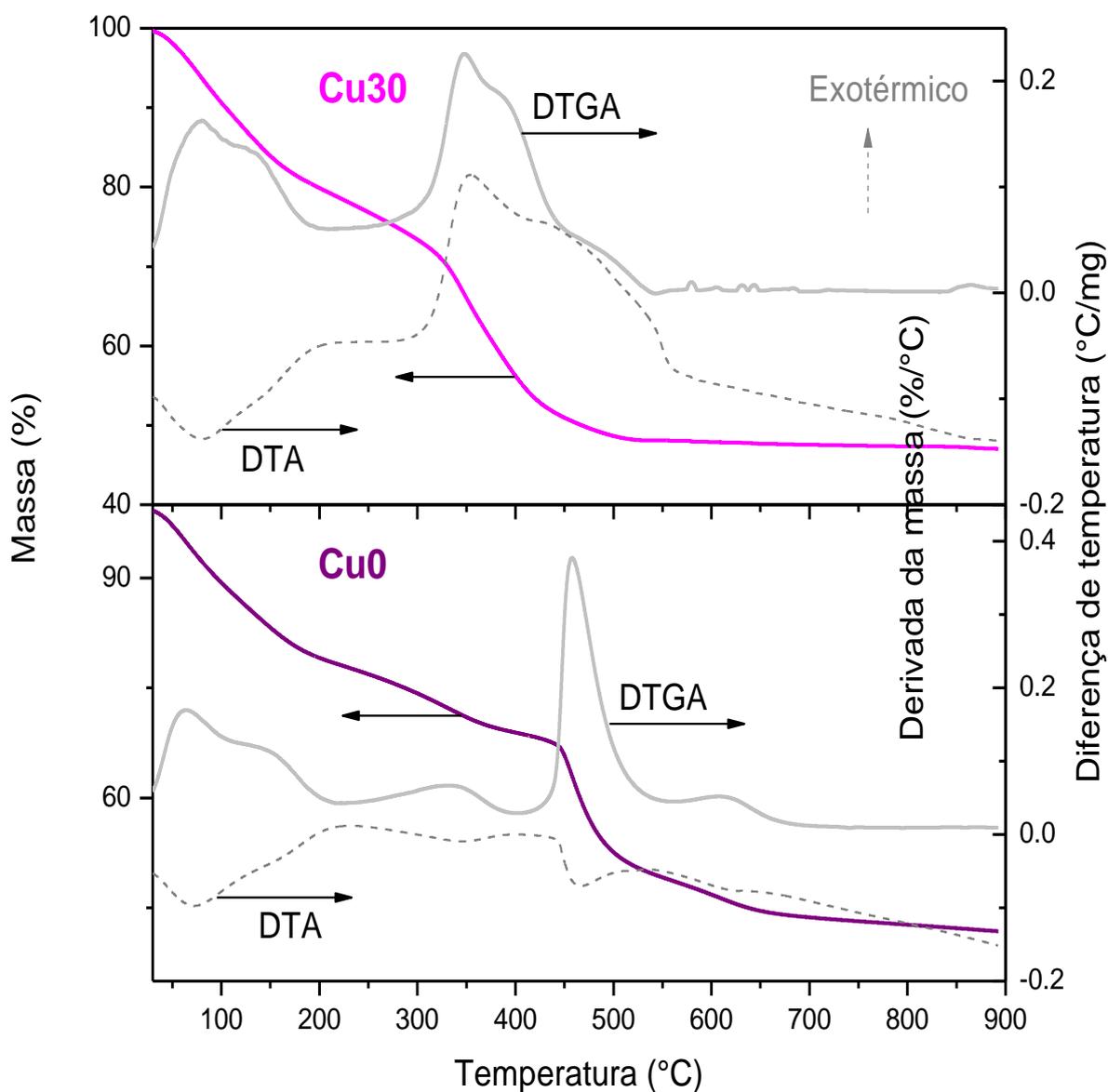
Ao todo, os precursores possuem perda de um pouco mais da metade do material de partida em 600 °C. A temperatura de 600 °C foi selecionada para ser a temperatura de calcinação de todos os precursores. Após esta temperatura os materiais possuem baixo percentual de perda de massa. De forma a minimizar a presença de voláteis nos sólidos, os precursores foram calcinados por 4 horas em condição isotérmica (600°C).

Figura 18 – Análises termogravimétrica (TGA), térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTGA) dos precursores Cu100, Cu70 e Cu50. Na curva de DTA, a seta pontilhada indica o sentido de um evento exotérmico positivo



Fonte: O autor, 2016.

Figura 19 – Análises termogravimétrica e térmica diferencial dos precursores Cu30 e Cu0. Na curva de DTA, a seta pontilhada indica o sentido de um evento exotérmico positivo



Fonte: O autor, 2016.

Tabela 8 – Dados da análise termogravimétrica dos precursores por faixa de temperatura

<i>Precursor</i>	<i>Etapa 1 (°C)</i>	<i>Perda (%)</i>	<i>Etapa 2 (°C)</i>	<i>Perda (%)</i>	<i>Perda total (%)</i>
Cu100	Tamb – 143	6	143 - 900	50	56
Cu70	Tamb – 182	14	182 - 900	45	59
Cu50	Tamb – 200	19	200 - 900	39	58
Cu30	Tamb – 212	21	212 - 900	32	53
Cu0	Tamb – 211	22	211 - 900	36	58

Fonte: O autor, 2016.

3.1.4 Análise elementar

Os resultados de análise elementar por fluorescência de raios X são apresentados na Tabela 9.

Com os resultados da FRX foram calculadas as relações atômicas de Al para o total de metais, bem como de Cu para o total de metais divalentes, indicado com y na tabela ($y = \text{Cu}/(\text{Ni}+\text{Cu})$). Conforme apresentado na Tabela 9, as relações obtidas são similares às esperadas, indicando que todos os metais, em suas devidas proporções, foram incorporados no sólido final. A partir dos resultados de fluorescência de raios X e análise termogravimétrica foram propostas as fórmulas teóricas e experimentais dos materiais obtidos (precursores e catalisadores).

Tabela 9 – Resultados de análise por fluorescência de raios X dos precursores

Precursor	% m/m ^a			Al/(Al+Ni+Cu) ^b		y ^c
	Al ₂ O ₃	NiO	CuO	Experimental	Experimental	
Cu100	39,3	0	60,7	0,50	1 (1)	
Cu70	41,8	18,6	39,6	0,52	0,67 (0,7)	
Cu50	37,7	34,1	28,2	0,48	0,44 (0,5)	
Cu30	44,9	41,7	13,4	0,55	0,23 (0,3)	
Cu0	38,3	61,7	0	0,48	0 (0)	

^aBase seca. ^bRelação atômica. O valor teórico é 0,5. ^cRelação atômica de Cu/(Cu+Ni). Entre parêntese o valor teórico

Fonte: O autor, 2016.

A Tabela 10 apresenta as fórmulas propostas dos precursores. Considerou-se que todos os precursores possuem somente a fase hidrotalcita. Calculou-se a perda de voláteis e comparou-se com o resultado de análise térmica. A partir da equação 26, calculou-se a perda total teórica segundo a fórmula proposta. Observa-se que somente o precursor Cu0 não possui nenhum desvio da perda de massa no TGA em relação à perda de massa calculada com a fórmula proposta, confirmando que a fórmula proposta está correta para este precursor. Os desvios nos outros precursores são um pouco maiores, o que poderia indicar que a fórmula não representa o sólido em sua totalidade e que poderia haver algum tipo de impureza.

Tabela 10 – Fórmulas propostas dos precursores e comparação com análise termogravimétrica

Precursor	Fórmula proposta	Perda de voláteis (%)	Perda total TG (%)	Erro (%)
Cu100	$\text{Cu}_{0,50}\text{Al}_{0,50}(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0,25} \cdot 0,43\text{H}_2\text{O}$	49	56	14,1
Cu70	$\text{Ni}_{0,16}\text{Cu}_{0,32}\text{Al}_{0,52}(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0,26} \cdot 1,09\text{H}_2\text{O}$	54	59	8,3
Cu50	$\text{Ni}_{0,29}\text{Cu}_{0,23}\text{Al}_{0,48}(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0,24} \cdot 1,53\text{H}_2\text{O}$	56	58	4,3
Cu30	$\text{Ni}_{0,35}\text{Cu}_{0,10}\text{Al}_{0,55}(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0,28} \cdot 1,78\text{H}_2\text{O}$	59	53	10,6
Cu0	$\text{Ni}_{0,52}\text{Al}_{0,48}(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0,24} \cdot 1,83\text{H}_2\text{O}$	58	58	0

Fonte: O autor, 2016.

As fórmulas dos sólidos residuais (depois da decomposição térmica), que corresponderiam a dos catalisadores foram propostas também a partir dos resultados de fluorescência de raios X e são apresentadas na Figura 11. É importante esclarecer que estas fórmulas expressam a composição do sólido e não as fases cristalinas presentes.

Tabela 11 – Fórmulas teóricas e experimentais dos catalisadores

Catalisador	Fórmula teórica	Fórmula experimental
CatCu100	$\text{Cu}_{0,50}\text{Al}_{0,50}\text{O}_{1,25}$	$\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{1,25}$
CatCu70	$\text{Ni}_{0,15}\text{Cu}_{0,35}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{1,25}$	$\text{Ni}_{0,16}\text{Cu}_{0,32}\text{Al}_{0,52}\text{O}_{1,26}$
CatCu50	$\text{Ni}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{1,25}$	$\text{Ni}_{0,29}\text{Cu}_{0,23}\text{Al}_{0,48}\text{O}_{1,24}$
CatCu30	$\text{Ni}_{0,35}\text{Cu}_{0,15}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{1,25}$	$\text{Ni}_{0,35}\text{Cu}_{0,10}\text{Al}_{0,55}\text{O}_{1,27}$
CatCu0	$\text{Ni}_{0,50}\text{Al}_{0,50}\text{O}_{1,25}$	$\text{Ni}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{O}_{1,24}$

Fonte: O autor, 2016.

3.2. Catalisadores

Nesta seção serão apresentadas as caracterizações dos catalisadores. Primeiramente, serão avaliados os difratogramas de raios X dos catalisadores. Esta técnica nos auxiliará na identificação das fases cristalinas presentes. Em seguida, será apresentado o refinamento Rietveld dos catalisadores envelhecidos, o que auxiliou na determinação quantitativa do

percentual das fases presentes. Determinou-se também o tamanho do cristalito utilizando a equação de Scherrer. Os resultados de análise textural dos catalisadores são apresentados em sequência, e compreendem a determinação da área específica, volume de poros, diâmetro de poros e a distribuição do tamanho de poros. Em seguida, analisam-se os espectros XANES que contêm informações sobre o estado de oxidação das espécies de cobre presente nos catalisadores. Por último, será feita uma análise das propriedades redox dos catalisadores, utilizando-se a técnica de redução a temperatura programada (TPR).

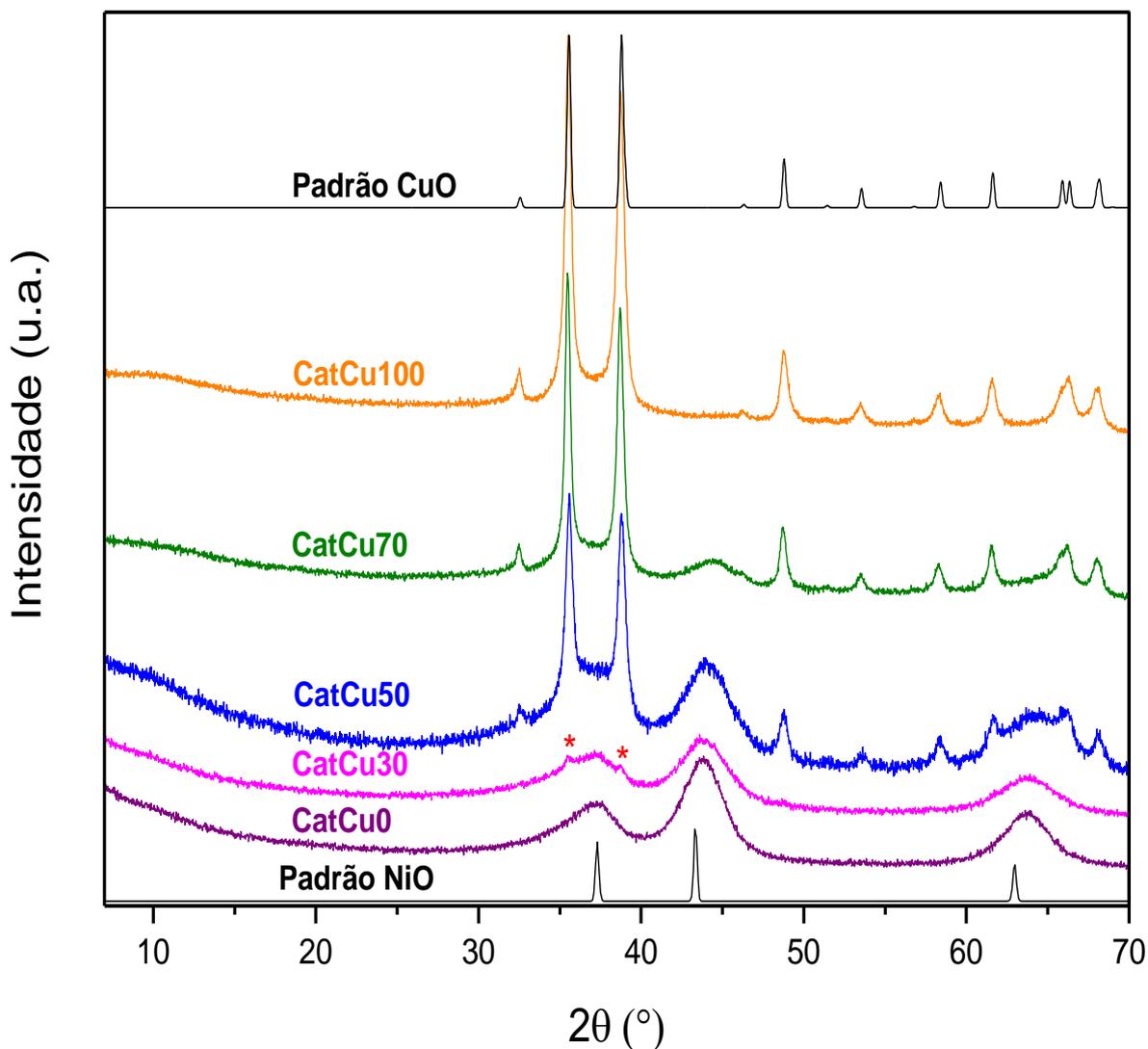
3.2.1 Difração de raios X

Na Figura 20, apresentam-se os difratogramas de raios X dos catalisadores bem como do CuO e do NiO da base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Nota-se que após calcinação a 600 °C, o precursor Cu0 (CatCu0) apresentou a fase cristalina NiO e o precursor Cu100 (CatCu100) apresentou a fase cristalina CuO (Figura 20). Os catalisadores com composições intermediárias (CatCu30, CatCu50 e CatCu70) apresentaram as duas fases cristalinas, NiO e CuO.

Com relação ao difratograma do catalisador CatCu0, observa-se que os picos da fase NiO, nas posições $2\theta = 63^\circ$ e $43,3^\circ$, estão deslocados para ângulos maiores ($2\theta = 65^\circ$ e $43,8^\circ$, respectivamente). Este comportamento se deve à incorporação de alumínio na rede do NiO. O alumínio, por possuir raio menor que o níquel ($0,53 \text{ \AA}$ para o Al^{3+} e $0,69 \text{ \AA}$ para o Ni^{2+}), reduz as dimensões da célula unitária, como reportado na literatura (RIVES; KANNAN, 2000; KOVANDA et al., 2009; FUENTES et al., 2011). No entanto, pode haver, também, a presença da fase aluminato nestes materiais.

O difratograma do catalisador CatCu30 apresenta picos discretos do CuO nas posições $2\theta = 35,5^\circ$ e $38,9^\circ$ (são os picos mais intensos da fase CuO), os outros picos característicos desta fase não são perceptíveis no difratograma. Há uma concordância entre o teor de Ni e Cu em cada material e suas respectivas fases óxidos. Os catalisadores com altos teores de cobre exibem maior cristalinidade. Nenhuma fase contendo alumínio é observada no difratograma, possivelmente devido ao fato do alumínio estar presente como uma fase amorfa e inserido na rede dos óxidos dos metais.

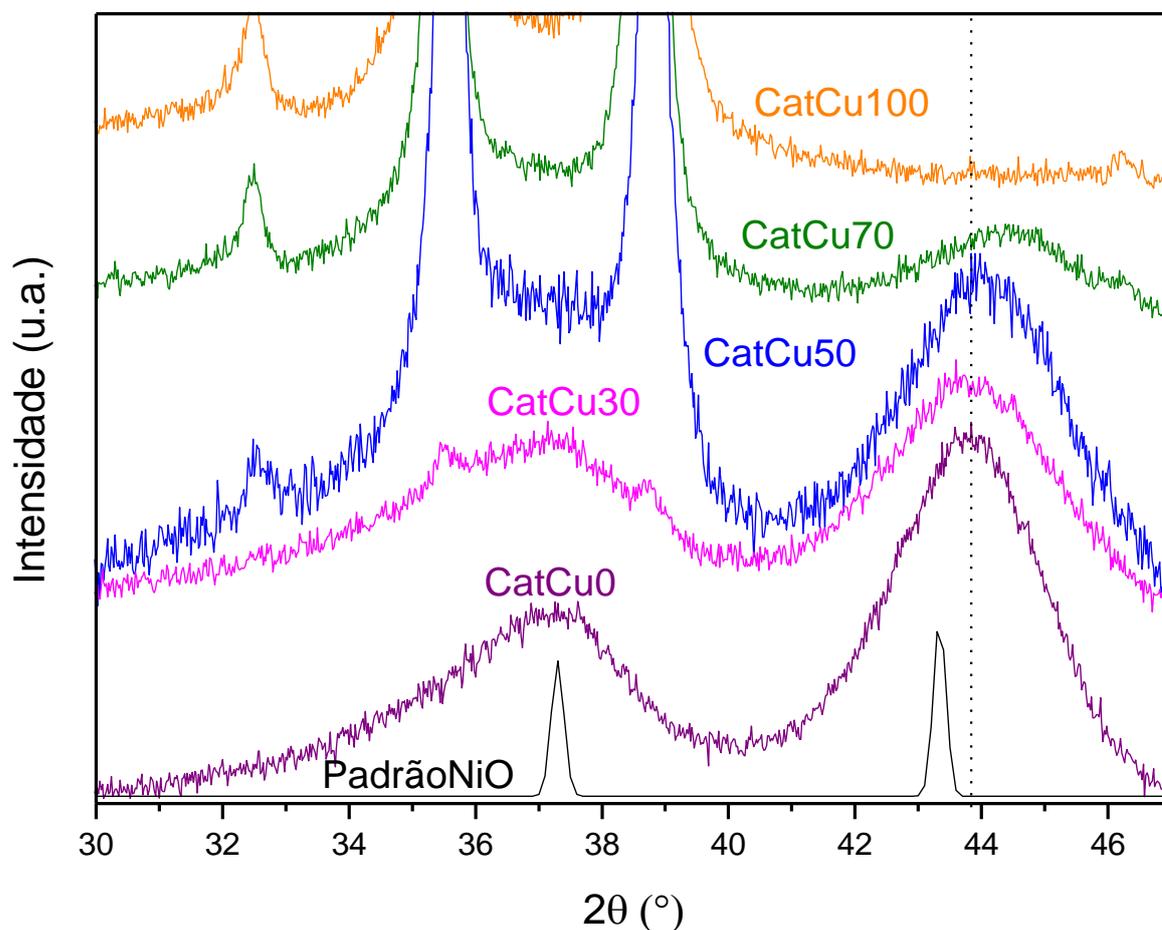
Figura 20 – Difração de raios X dos catalisadores calcinados a 600 °C, padrão de CuO (ICSD 16025) e padrão de NiO (ICSD 76670). Os asteriscos representam os picos mais intensos do padrão CuO que aparecem no difratograma do catalisador CatCu30



Fonte: O autor, 2016.

A Figura 21 apresenta um zoom na região próxima do pico em 43,3°. O deslocamento deste pico é crescente para catalisadores contendo maior teor de cobre (CatCu50 e CatCu70). De acordo com os resultados de fluorescência de raios X, a proporção de alumínio é constante em todos os materiais. E já que o deslocamento dos picos é maior para os catalisadores CatCu50 e CatCu70 (maior teor de cobre), levanta-se a hipótese de que átomos de cobre possam estar na rede da fase NiO, substituindo átomos de níquel, o que poderia confirmar a presença de óxido misto.

Figura 21 – Difração de raios X dos catalisadores calcinados com zoom, padrão de NiO (ICSD 76670). A linha pontilhada marca o centro do pico em $43,8^\circ$ do difratograma do catalisador CatCu0

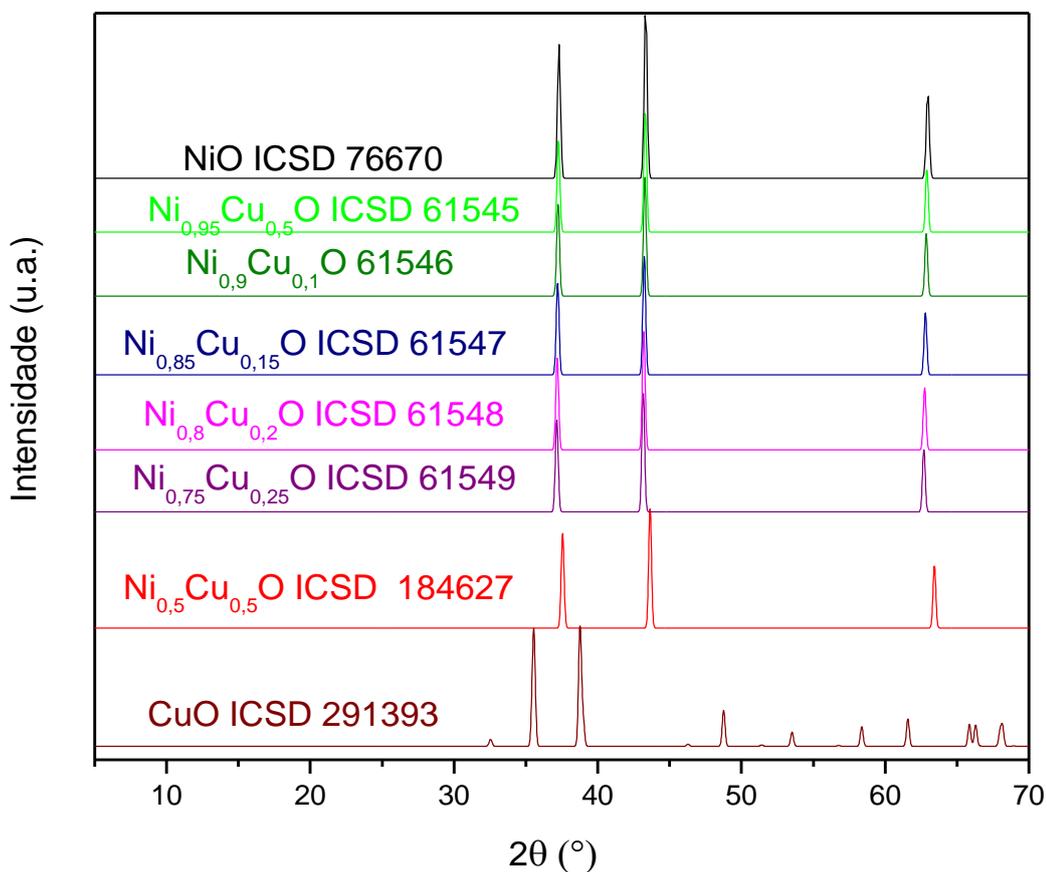


Fonte: O autor, 2016.

A Figura 22 apresenta padrões do óxido misto $\text{Ni}_y\text{Cu}_{1-y}\text{O}$ com diferentes proporções de cobre e níquel. Este óxido possui um comportamento interessante com relação à proporção dos metais divalentes presente, Ni^{2+} e Cu^{2+} . Para entender este comportamento, parte-se do óxido de níquel puro substituindo, aos poucos, os átomos de níquel por cobre, como mostra a Figura 22. Observa-se que para baixos teores de cobre a estrutura do óxido de níquel permanece intacta, mas quando se aumenta o teor de cobre, observa-se deslocamento dos picos, que é notável para o óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}$. Isto se deve à diferença dos raios iônicos dos metais, o cobre possui maior raio iônico (Ni^{2+} possui raio de $0,69 \text{ \AA}$ e Cu^{2+} de $0,73 \text{ \AA}$) (LI et al., 2014). Contudo, não se pode afirmar, observando-se somente o difratograma da Figura 20, que os catalisadores CatCu30; CatCu50 e CatCu70 formaram óxido misto, ou seja, se possuem a fase $\text{Ni}_y\text{Cu}_{1-y}\text{O}$, pois até 25% de cobre os padrões são parecidos com o do NiO. No

entanto, de acordo com os padrões, observam-se deslocamentos dos picos a partir de 50% de cobre no material.

Figura 22 – Padrões de óxido de níquel, cobre e óxidos de cobre-níquel. Todos pertencem ao mesmo grupo espacial F-3m m



Fonte: O autor, 2016.

Na Tabela 12 são apresentados os tamanhos médios dos cristalitos dos catalisadores calculados pela equação de Scherrer (Equação 18). Observa-se que os cristais de NiO são bem menores que os cristalitos do CuO; já os cristais de CuO são maiores para catalisadores com maior teor de cobre. Não foi possível realizar o cálculo para a fase CuO do catalisador CatCu30 pois os picos correspondentes a esta fase são pouco intensos e se sobrepõem ao pico largo da fase NiO na posição $2\theta = 37,30^\circ$ (Figura 20). Os cristalitos de NiO não apresentam diferença significativa no tamanho. Contudo, catalisadores com maior teor de cobre tendem a formar partículas maiores.

Tabela 12 – Tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores

Catalisadores	Tamanho médio dos cristalitos (nm)	
	NiO	CuO
CatCu100	-	19,1
CatCu70	3,0	21,4
CatCu50	2,8	15,2
CatCu30	2,6	Não aplicável
CatCu0	2,7	-

Os picos escolhidos na determinação do tamanho médio do cristalito das fases NiO e CuO foram, respectivamente, 43° e 35,5°

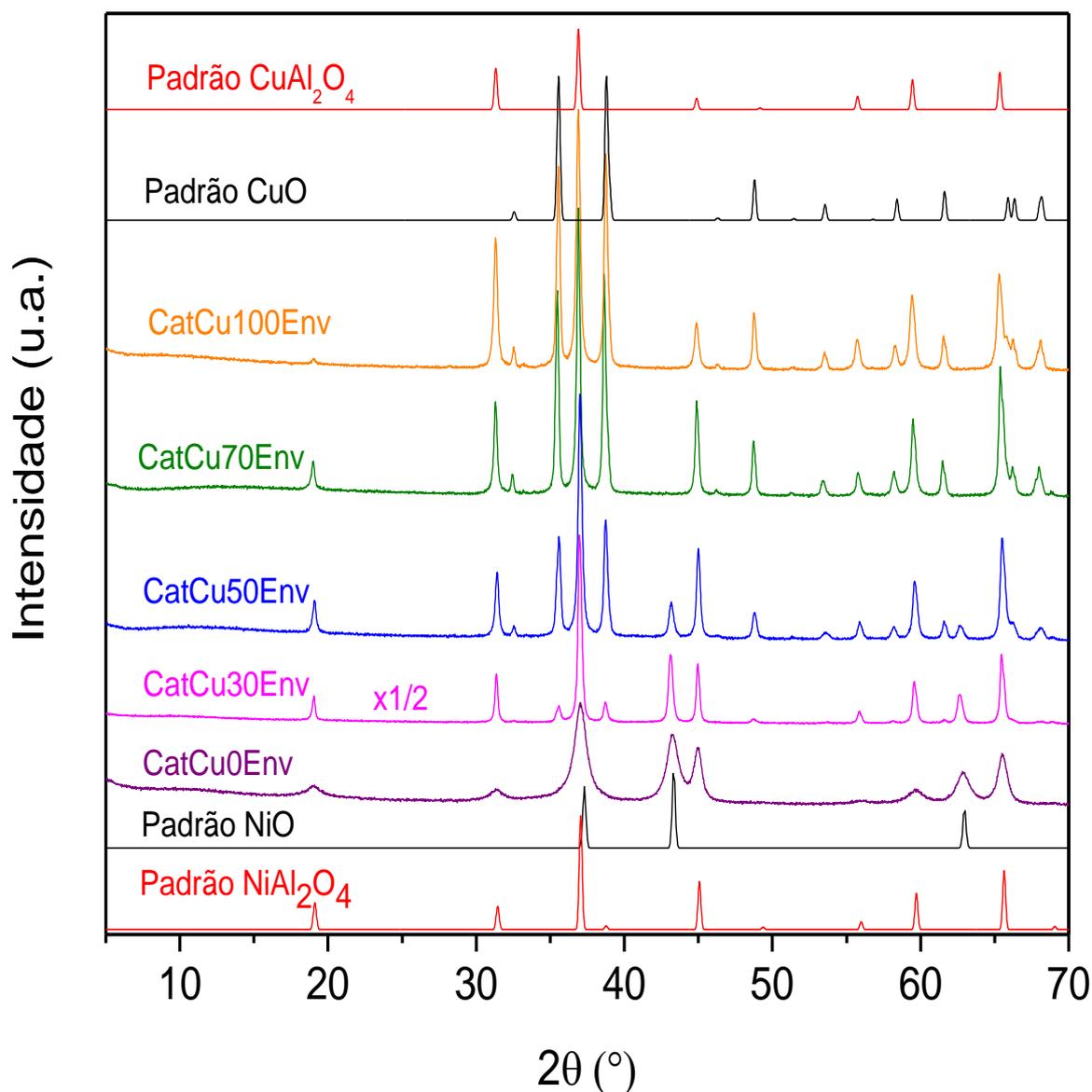
Fonte: O autor, 2016.

A Figura 23 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores envelhecidos (precursores calcinados a 900 °C). Os picos são mais intensos e definidos que os catalisadores oriundos da calcinação dos precursores a 600 °C, o que indica maior cristalinidade, como esperado. O envelhecimento térmico ocasionou mudanças estruturais, gerando a formação de espinélios de Cu-Al e Ni-Al, além de aumentar a cristalinidade das fases já presentes nos catalisadores, como as dos óxidos CuO e NiO. Nota-se que com o envelhecimento a fase CuO que não era tão perceptível no difratograma para o catalisador CatCu30, agora se destaca. Somente o difratograma do catalisador CatCu0Env não exibe alta cristalinidade, mas mesmo assim, é maior que a do seu correspondente catalisador calcinado a 600 °C.

A Figura 24 apresenta os padrões das bases de dados ICSD das fases espinélio de aluminato de cobre, aluminato de níquel e aluminato de cobre e níquel com diferentes relações de metais divalentes. Os aluminatos de composições intermediárias, que apresentam tanto o cobre quanto o níquel, possuem o padrão idêntico ao aluminato de cobre, com exceções de alguns picos característicos, representados por asteriscos na Figura 24. O sistema $Cu_xNi_{1-x}Al_2O_4$ pode ser considerado uma solução sólida entre os espinélios binários $CuAl_2O_4$ e $NiAl_2O_4$ (AREÁN; VIÑUELA, 1985).

Assim, o Ni pode entrar na estrutura do aluminato de cobre, ou vice-versa, o cobre pode entrar na estrutura do aluminato de níquel, sem que ocorra mudança dos parâmetros de cela, pois as posições dos picos basicamente não variam, observando-se só uma pequena alteração na intensidade dos mesmos, e a presença de determinados picos (identificados por asteriscos na Figura 24).

Figura 23 – Difração de raios X dos catalisadores envelhecidos a 900 °C

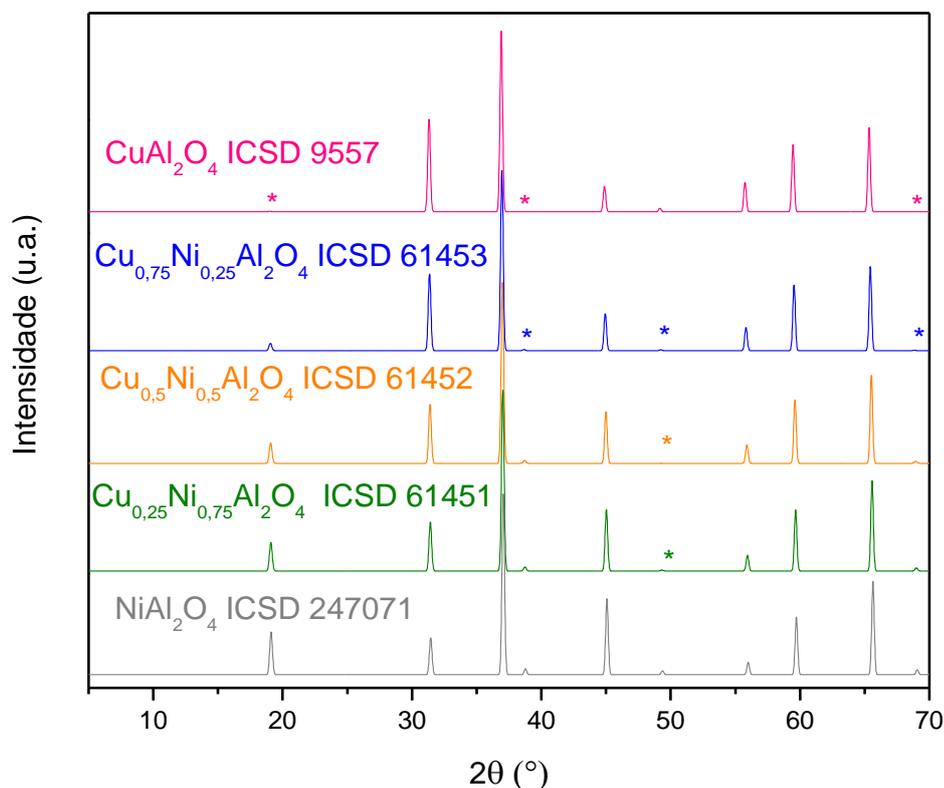


Fonte: O autor, 2016.

Visto que todos os catalisadores envelhecidos possuem aluminato, seja de níquel, seja de cobre, é impossível identificá-los pela simples observação dos seus difratogramas, devido a sobreposição dos picos de todas as fases presentes. Faz-se necessário realizar uma análise mais específica, no caso, aplicando o refinamento Rietveld na determinação quantitativa das fases cristalinas presente. Os resultados encontram-se na Tabela 13. Os perfis ajustados encontram-se no Apêndice B (Figura 48 a Figura 52). Observa-se que os perfis foram ajustados satisfatoriamente, com exceção do CatCu0Env, pois o difratograma deste não exibe alta cristalinidade, condição essencial no sucesso do ajuste. Verifica-se que estes resultados

apresentam uma tendência lógica quanto a distribuição das fases cristalinas NiO e CuO, mas não para os aluminatos.

Figura 24 – Padrões de aluminatos de cobre, níquel e cobre-níquel. Os asteriscos marcam os picos incomuns entre as fases



Fonte: O autor, 2016.

Tabela 13 – Refinamento Rietveld dos catalisadores envelhecidos

Catalisadores	Fases presentes (%)			
	NiO	NiAl ₂ O ₄	CuO	CuAl ₂ O ₄
CatCu100Env	-	-	22,5	77,5
CatCu70Env	-	43,1	15,2	41,7
CatCu50Env	2	54,2	15,7	28,1
CatCu30Env	10,4	54,5	3,1	31,9
CatCu0Env	26,4	73,6	-	-

Fonte: O autor, 2016.

Assim, as fases majoritárias são os aluminatos, típicos de materiais calcinados em altas temperaturas. O catalisador CatCu70Env não exibe a fase NiO, indicando que todo o níquel encontra-se na forma de aluminato. Os catalisadores de composições intermediárias (y = 0,3; 0,5 e 0,7) apresentaram teores mais altos de aluminato de níquel tanto em relação ao

NiO como ao aluminato de cobre. A literatura reporta que, em sistemas contendo Ni e Al, a fase NiAl_2O_4 é preferencialmente formada em altas temperaturas de calcinação e com o aumento do tempo de envelhecimento, devido a interação do NiO com a alumina (PEÑA et al., 1996; CESTEROS et al., 2000). Porém, observa-se que aluminato de níquel se forma preferencialmente ao NiO comparado à formação de CuAl_2O_4 e CuO nos catalisadores contendo cobre. Uma hipótese seria que uma parte do cobre estaria com uma estrutura do tipo $\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{75}\text{Al}_2\text{O}_4$, já que este composto possui estrutura similar à do NiAl_2O_4 como observado na Figura 24. Assim, o resultado da Tabela 13 estaria “mascarado”, indicando erroneamente um acréscimo no percentual da fase NiAl_2O_4 para os compostos contendo cobre e níquel.

Na Tabela 14 são apresentados os tamanhos médios dos cristalitos dos catalisadores envelhecidos calculados pela equação de Scherrer (Equação 18). Observa-se que com o envelhecimento dos materiais, há um aumento do tamanho dos cristais, devido ao fenômeno de sinterização e formação de óxido misto. As fases dos catalisadores envelhecidos possuem picos sobrepostos, então utilizou-se os perfis gerados pelo refinamento Rietveld que se encontram no Apêndice B na determinação do tamanho médio dos cristalitos. O catalisador CatCu70Env não apresenta a fase NiO.

Tabela 14 – Tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores envelhecidos. Os valores entre parênteses se referem aos catalisadores calcinados a 600 °C

Catalisadores	Tamanho médio dos cristalitos (nm)			
	NiO	NiAl_2O_4	CuO	CuAl_2O_4
CatCu100Env	- (-)	- (-)	34,3 (19,1)	20,0 (-)
CatCu70Env	- (3,0)	42,5 (-)	40,7 (21,4)	12,5 (-)
CatCu50Env	18,9 (2,8)	31,5 (-)	23,8 (15,2)	8,8 (-)
CatCu30Env	18,7 (2,6)	33,8 (-)	34,8 (-)	17,9 (-)
CatCu0Env	8,9 (2,7)	10,4 (-)	- (-)	- (-)

Os picos escolhidos na determinação do tamanho médio do cristalito das fases NiO, CuO, NiAl_2O_4 e CuAl_2O_4 foram, respectivamente, 43°, 35,5°, 37° e 37°.

Fonte: O autor, 2016.

3.2.2 Análise Textural dos catalisadores

A Tabela 15 apresenta os valores de área específica, calculados a partir de dados de dessorção de nitrogênio e do modelo BET das amostras calcinadas a 600 °C. Os catalisadores apresentaram áreas bastante elevadas em comparação com os catalisadores relatados na literatura, como demonstrado na Tabela 16 (precursores também obtidos pelo método de coprecipitação).

Tabela 15 – Valores de área BET, volume e diâmetro médio de poro dos catalisadores

<i>Catalisador</i>	<i>Área BET</i> (m^2/g)	<i>Volume de Poro</i> (<i>BJH</i>) (cm^3/g)	<i>Diâmetro de poro(BJH)</i> (nm)
CatCu100	83,3	0,57	26,7
CatCu70	126,0	0,24	14,4
CatCu50	254,7	0,42	10,4
CatCu30	254,2	0,31	6,7
CatCu0	288,9	0,46	6,7

Fonte: O autor, 2016.

Observa-se que com o aumento do teor de cobre, tem-se a redução significativa da área específica. Segundo Souza, et al., (2012), catalisadores com maior quantidade de cobre podem formar agregados que resultam na redução da área específica, o que foi comparado pelo cálculo do tamanho médio dos cristaltos já discutido anteriormente. Os catalisadores com maior teor de níquel apresentaram maiores áreas, esses resultados corroboram com os reportados na literatura, como demonstrado na Tabela 16. Além disso, são coerentes com os resultados de DRX já que o tamanho médio dos cristaltos de NiO é bem menor que os de CuO, conforme Tabela 12.

As isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores são mostradas na Figura 25. Os catalisadores apresentam isotermas de adsorção do tipo IV com histerese do tipo H3 segundo a classificação da IUPAC, o qual indica sólidos mesoporosos. O laço de histerese, ocasionado pela condensação capilar no interior dos poros, é do tipo H3 (THAO; HUYEN, 2015; ABDELSADEK et al., 2016). Os poros possuem neste caso, o formato do tipo fenda. Esse

resultado é comum para catalisadores contendo cobre e/ ou níquel (MUÑOZ, 2014; CORRÊA, 2015).

Tabela 16 – Área específica de catalisadores similares reportados na literatura

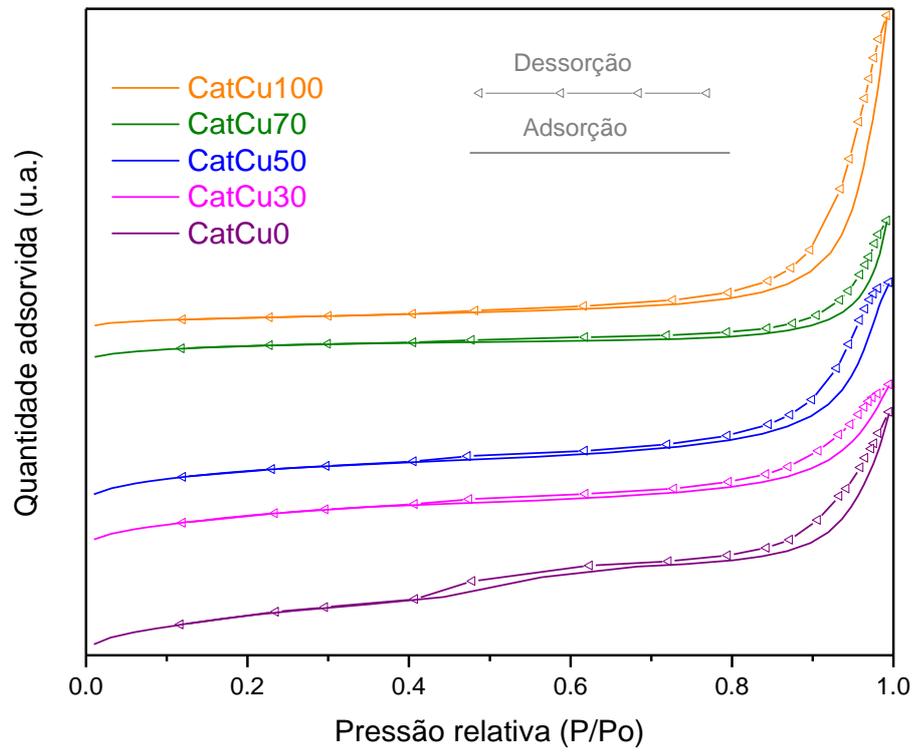
Precursor	X^a	y^b	Temperatura de Calcinação (°C)	Área BET (m²/g)	Referência
CuAl-CO₃	0,17	1	600	42	MUÑOZ, 2014
CuAl-CO₃	0,17	1	600	90	CORRÊA, 2015
CuAl-CO₃	0,33	1	450	47	VELU; SWAMY, 1996
NiCuAl-CO₃	0,1	0,3	450	120	ASHOK et al, 2008
NiCuAl-CO₃	0,30	0,14	450	163	ASHOK et al, 2008
NiAl-CO₃	0,35	0	450	182	ASHOK et al, 2008

^aRelação atômica Al/(Al+Ni+Cu). ^bRelação atômica de Cu/(Cu+Ni)

Fonte: O autor, 2016.

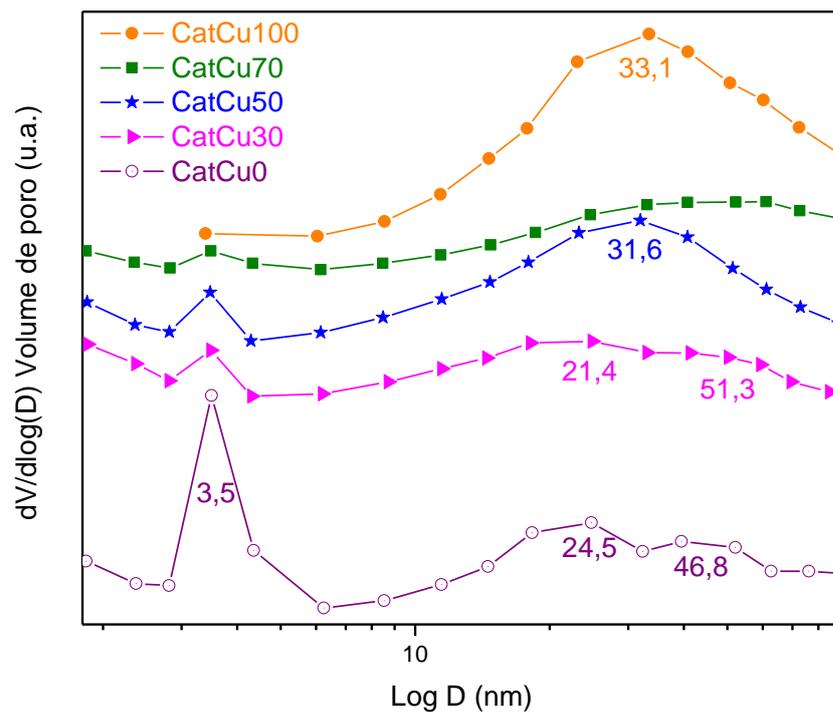
A distribuição de tamanho de poros (Figura 26) foi obtida a partir das isotermas de adsorção utilizando o método BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). Todos os catalisadores apresentam poros da ordem de mesoporos (diâmetros na faixa de 2-50 nm). Com exceção do CatCu100, todos possuem uma parcela pequena de poros na região de pequenos mesoporos, em torno de 3,5nm, o que está de acordo com a literatura para materiais do tipo hidrotalcita (KUSTROWSKI et al., 2004; KUSTROWSKI et al., 2009; DUDEK et al., 2012). Ao aumentar do teor de cobre, essa parcela diminui. A distribuição do tamanho de poro do catalisador CatCu0 se apresenta em 3 distintas regiões (em torno de 3,5, 24,5 e 46,8nm), o catalisador CatCu30 tem distribuição similar, materiais do tipo hidrotalcita seguem esta tendência (KUSTROWSKI et al., 2004). O catalisador CatCu70 possui distribuição mais larga compreendendo toda a faixa em análise. Os catalisadores CatCu50 e CatCu100 apresentam picos largos com distribuição em torno de 31 e 33 nm, respectivamente.

Figura 25 – Isotermas de adsorção dos catalisadores



Fonte: O autor, 2016.

Figura 26 – Distribuição de diâmetro de poro dos catalisadores

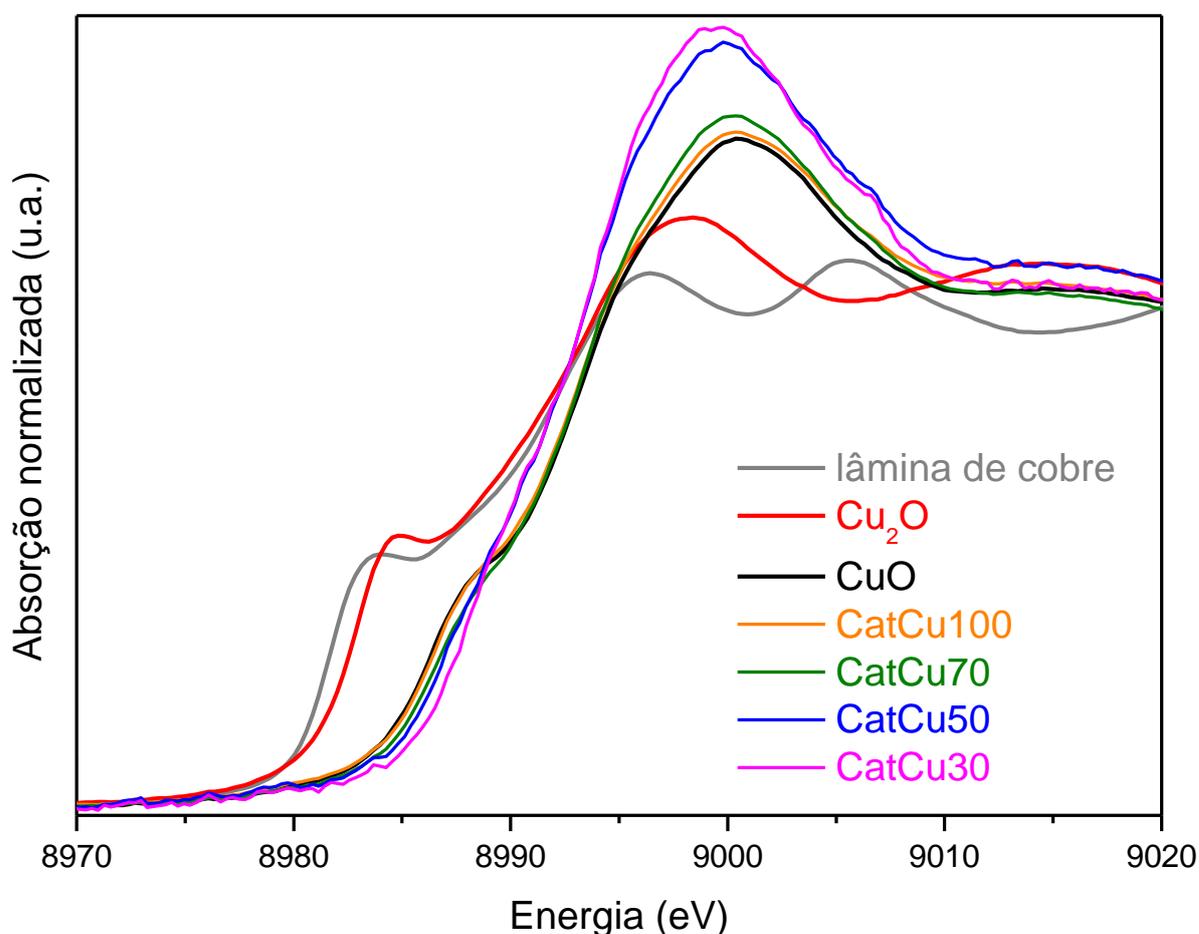


Fonte: O autor, 2016.

3.2.3 Espectroscopia XANES dos catalisadores

A Figura 27 apresenta os espectros de XANES normalizados dos catalisadores realizados a temperatura ambiente. Também apresentam-se os padrões das espécies cobre em diferentes estados de oxidação. Estes espectros de absorção são relacionados com a absorção das espécies cobre somente, e nos permitem identificar qual estado de oxidação destas espécies (MINKINA, 2016; BHUIYANA; LINA; HSIAOB, 2014; ZHANG; HELLINGA; MCEWENA, 2016). Observa-se que todos os catalisadores possuem somente espécies Cu^{2+} , além de que, os catalisadores com maior teor de cobre apresentam uma leve tendência de redução a temperatura ambiente. Esta tendência é observada devido ao deslocamento dos espectros para esquerda na faixa 8980-8990 eV.

Figura 27 – Espectros de XANES normalizados dos catalisadores

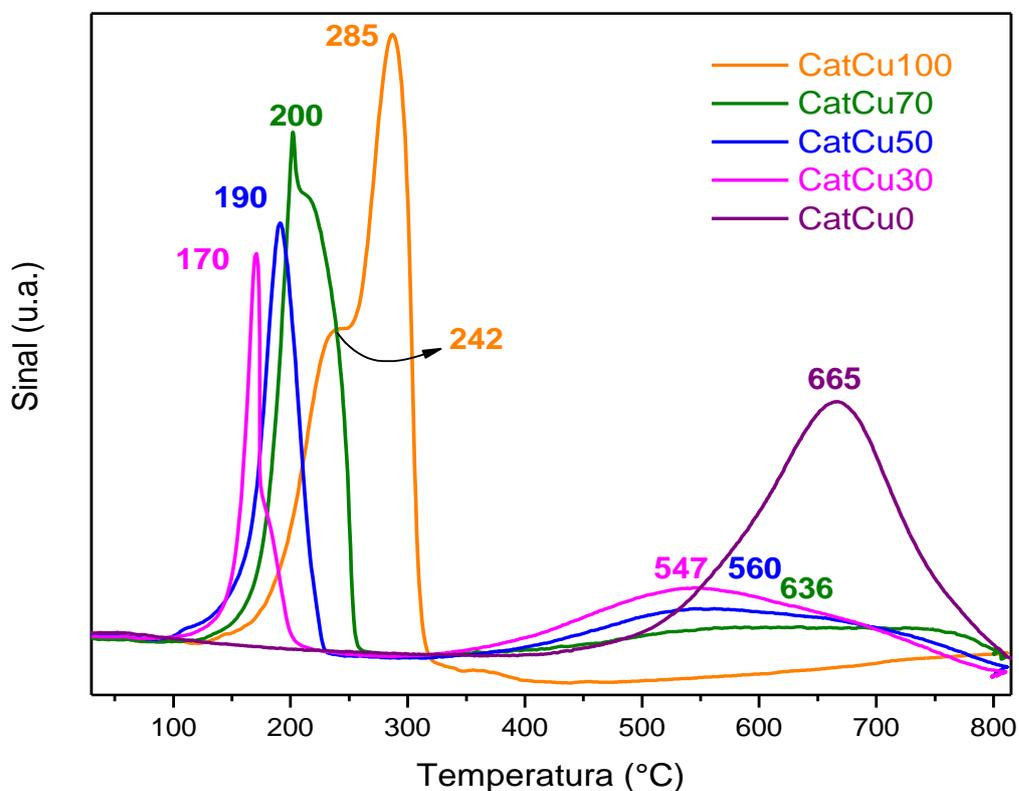


3.2.4 Análise das propriedades redox

Os perfis de redução são característicos de cada material e estão intimamente relacionados com o grau de dispersão e a natureza das espécies presentes, bem como com a interação destas espécies com o suporte ou a matriz sólida. Muitas das vezes para uma análise mais completa das espécies redutíveis (Cu^+ e Cu^{2+} , por exemplo) são necessárias técnicas complementares, tais como difração de raios X e espectroscopia Raman, por exemplo. Como já foi mencionado, no presente trabalho realizou-se a técnica espectroscopia XANES para as bandas do cobre e foram identificadas, na temperatura ambiente, espécies Cu^{2+} somente.

A Figura 28 apresenta os perfis de redução dos catalisadores (precursores calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$). O catalisador CatCu0 só começa a reduzir próximo de $450\text{ }^\circ\text{C}$ e possui um máximo de redução em $665\text{ }^\circ\text{C}$, este possui somente espécies de níquel redutíveis interagindo com a alumina (espécies aluminato de níquel). Catalisadores contendo níquel geralmente apresentam redução em altas temperaturas (FUENTES et al., 2011; LI et al., 2014; DRAGOI et al., 2015).

Figura 28 – Perfis de redução dos catalisadores



O catalisador CatCu100 que contém cobre e alumínio em sua composição, apresenta dois picos de redução, a saber, 242 e 285 °C. Por hipótese, o primeiro pico (242 °C) pode corresponder a redução de espécies CuO dispersas e o segundo pico, a espécies Cu²⁺ com maior interação com o suporte (alumina).

Munõz (2014) e Corrêa et al., (2016), do mesmo grupo de pesquisa do presente trabalho, também estudaram catalisadores contendo Cu e Al. Muñoz (2014) estudou catalisador CuAl e observou um pico de redução em 300 °C atribuído a redução de CuO mássico e um ombro em 340 °C. Este ombro foi atribuído à redução de espécies Cu₂O, e a presença destas espécies foi confirmada no material por análise Raman. Este segundo pico também poderia corresponder à redução de partículas maiores de CuO (BRIDIER; LÓPEZ; PÉREZ-RAMÍREZ, 2010; DUMAS et al., 1989). Corrêa et al. (2016) encontraram um pico de redução em 215 °C e um ombro em 245 °C, para um catalisador com 83% molar de cobre (percentual relativo ao teor de metais). Para um catalisador com 50% de cobre, encontraram três picos de redução com posições em 215, 245 e 300 °C. Para um catalisador com 20% de cobre, encontraram um pico largo, que pode ser entendido como uma composição dos picos que aparecem em 215 e 245 °C. O pico em 215 °C foi atribuído a redução de espécies CuO dispersas, o ombro em 245 °C foi associado a espécies Cu⁺, as quais se formam durante o processo de redução. Os outros picos foram associados com a redução de espécies CuO do “*bulk*” e espécies cobre com diferentes interações com o suporte.

Os catalisadores que contém níquel e cobre em sua composição, CatCu30, CatCu50 e CatCu70, apresentam estágios distintos de redução em baixas e altas temperaturas. Estes perfis de redução são semelhantes aos reportados na literatura para catalisadores contendo níquel e cobre (ASHOK et al., 2008; SOUZA et al., 2012; TUZA et al., 2013; LI et al., 2014; ZHU et al., 2014; DRAGOI et al., 2015).

Observa-se que os máximos de redução possuem uma tendência com relação ao teor de níquel, os catalisadores com maior teor de níquel, exceto CatCu0, tendem a se reduzir em temperaturas mais baixas. O fato da temperatura de redução ter sido diminuída, poder ser uma justificativa para a formação de óxido misto Ni_yCu_{1-y}O (KO et al., 2005; TANG et. al, 2017).

Tang et al. (2017), estudaram catalisadores à base de NiO-CeO₂ e descobriram que catalisadores de cério contendo níquel também se reduzem a uma menor temperatura quando comparados a catalisadores com CeO₂ somente, possivelmente devido à interação do NiO com os átomos de cério. Através de análise Raman, foi confirmado a presença de Ni na rede do Ce-O, além do aumento de vacâncias de oxigênio com a incorporação de níquel no material. Nota-se em seu trabalho que não há redução em altas temperaturas (>400 °C),

conduzindo à conclusão de que as espécies de níquel reduzem a baixas temperaturas e são facilitadas pela presença de Ce. Segundo Dragoi et al. (2015), este comportamento sugere alta dispersão metálica e interação sinérgica entre as espécies presentes. Seguindo esta linha de raciocínio, pode-se concluir que o níquel exerce influência significativa no comportamento redutor do material.

Ainda na Figura 28, observa-se que o pico máximo de redução a altas temperaturas, provavelmente relacionado à redução do níquel, é deslocado para temperaturas inferiores ($665\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 636\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 560\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 547\text{ }^{\circ}\text{C}$) para materiais com menor teor de cobre. Segundo Souza et al. (2012), somente pequenas quantidades de cobre promovem a redução das espécies de níquel a baixas temperaturas. Também está muito claro que a redução do cobre ocorre em temperaturas mais baixas com a queda no teor de Cu no catalisador. Então existe uma proporção ótima destes metais a qual conduz a uma excelente propriedade redox do material como um todo, o que poderia estar associado a uma maior dispersão metálica.

Segundo Ashok et al. (2008) as espécies dispersas de Ni^{2+} são facilmente reduzidas em baixas temperaturas e as espécies NiO do “*bulk*” são reduzidas em temperaturas ao redor de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As reações propostas de redução das espécies são:



onde a equação (28) pode ocorrer em dois estágios de redução ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$).

A Tabela 17 apresenta os graus de redução alcançados para todos os catalisadores. De acordo com esta tabela, nenhum dos catalisadores atingiu 100% de redução, mesmo para a TPR sendo feita até 800°C . O catalisador CatCu100 apresentou o mais alto grau de redução, 86%, e o catalisador CatCu30 o mais baixo, 61%. Observa-se também uma tendência dos catalisadores contendo cobre a se reduzirem em temperaturas mais baixas com o aumento do teor de níquel. Souza et al. (2008) estudaram catalisadores $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e obtiveram grau de redução de 70% no experimento de TPR. Eles compararam este comportamento com um catalisador comercial $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e obtiveram grau de redução de 82%. Uma possível explicação seria a forte interação das espécies de cobre com as outras espécies presentes, o que inibe a completa redução.

Ko et al. (2005) prepararam uma série de catalisadores $\text{CuO}-\text{ZrO}_2$ por coprecipitação com diferentes razões $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zr})$ (10; 20; 30; 40; 50 e 70%). Antes da TPR foi realizado um

pré-tratamento das amostras com corrente de O₂/N₂ até 300 °C e os resultados indicaram que o grau de redução aumenta com o teor de cobre. Eles obtiveram um grau de redução de 53,2% para o catalisador com 10% em cobre, e uma redução de 75,7% para o catalisador com 70% em cobre. Concluíram que o cobre não reduzido estaria na rede da zircônia substituindo espécies Zr⁴⁺, e esta parcela de cobre é de difícil redução.

A razão de consumo de H₂ entre as áreas de baixa e alta temperatura (Tabela 17), são maiores que as razões Cu/Ni nos catalisadores, como esperado, já que parte do níquel pode também estar sendo reduzida em regiões de baixa temperatura.

Tabela 17 – Dados obtidos da análise de TPR dos catalisadores para redução com H₂ até 800 °C

Catalisadores	% Redução	Razão Q ₁ / Q ₂ ^a	Razão Cu/Ni ^b
CatCu100	86,1	-	-
CatCu70	83,1	3,1	2,0
CatCu50	66,0	1,1	0,8
CatCu30	61,9	0,5	0,3
CatCu0	74,2	-	-

^aRazão de consumo de H₂, onde Q₁ = quantidade de H₂ consumido no intervalo de temperatura ambiente até 400 °C; Q₂ = quantidade de H₂ consumido no intervalo de 400 – 800 °C.

^bRazão atômica obtida a partir de FRX

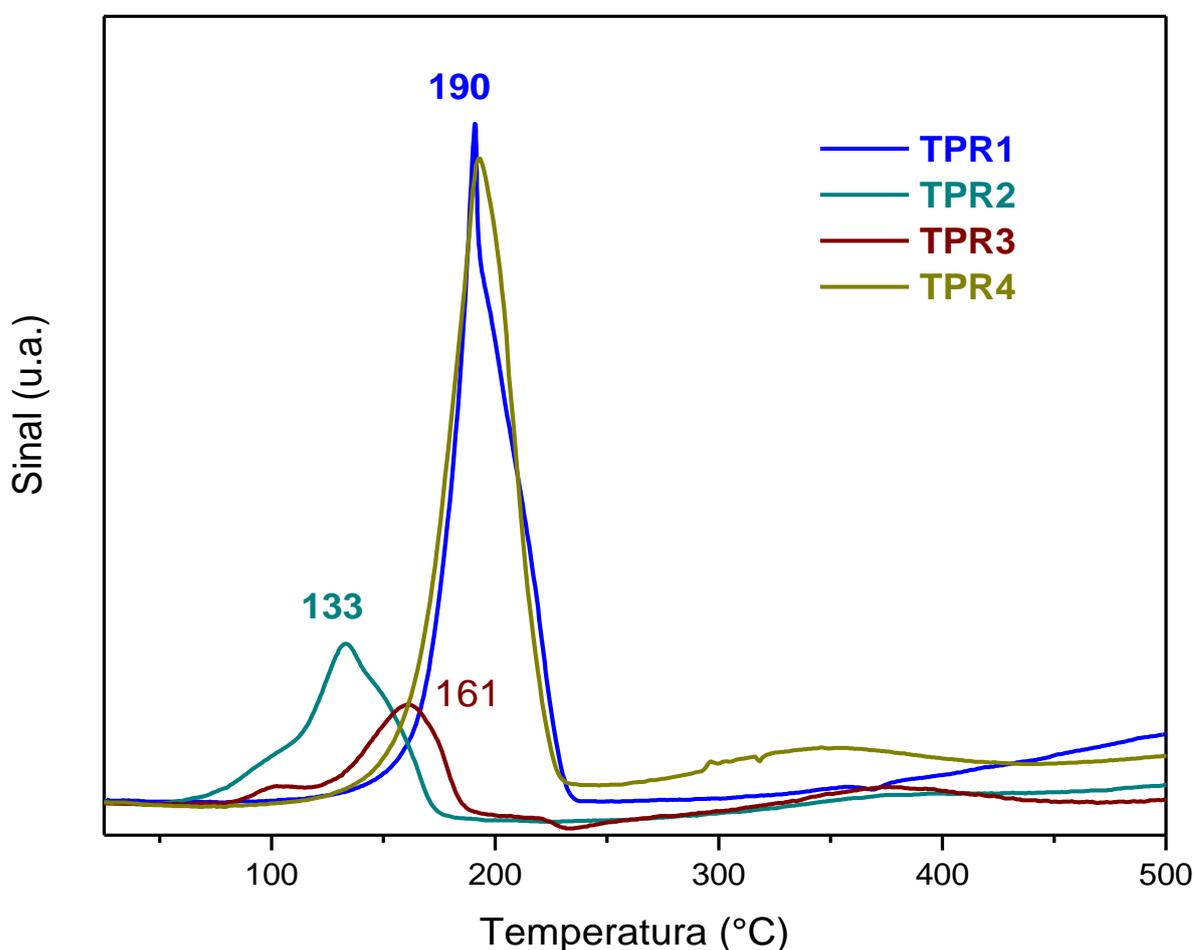
Fonte: O autor, 2016.

Para uma análise conclusiva das etapas de redução, faz-se necessário uma análise *in situ* do experimento de redução a temperatura programada, como análises de XANES feitas ao longo de toda a rampa de temperatura. Dessa forma, analisando as bordas de absorção do cobre e as do níquel, seria possível identificar quais espécies estão se reduzindo em temperaturas mais baixas, e quais são menos suscetíveis à redução.

A Figura 29 apresenta perfis de redução sequenciais do catalisador CatCu50. Este experimento foi realizado com o intuito de investigar a estabilidade do catalisador frente à redução uma vez sendo exposto ao ambiente após a realização de uma TPR. Chamou-se TPR1 a realizada até 500 °C, nesta alcançou-se 47% de redução (redução total até 500 °C), já a TPR 2 reduziu 20,1%, indicando que maior parte do catalisador ainda se encontrava reduzido após uma semana exposto a atmosfera.

A TPR2 começa a temperatura mais baixa então, como hipótese, a maior parte das espécies redutíveis referente ao cobre se encontram como Cu^+ , então para alcançar completa redução a rota é mais fácil, sendo esta realizada a temperaturas mais baixas. A TPR3 realizada após duas semanas do catalisador ter sido exposto ao ar, ainda se encontrava parcialmente reduzida, apresentou redução de 18,5% (somente oxidou 28,5%), ressaltando a boa redutibilidade das espécies presentes neste catalisador.

Figura 29 – Perfis de redução do catalisador CatCu50 reduzido e oxidado em temperatura ambiente, por exposição ao ar

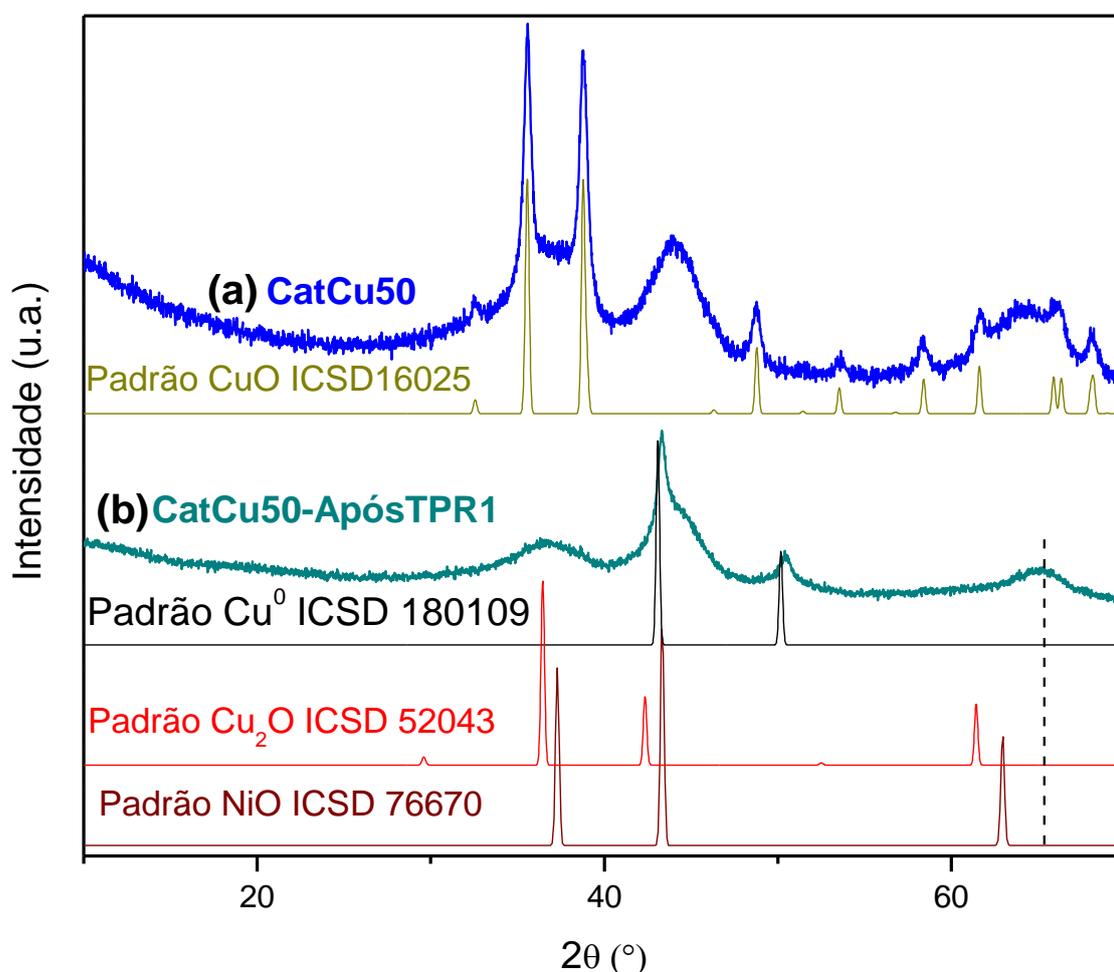


Fonte: O autor, 2016.

A TPR4, foi realizada logo após a TPR3 seguida de pré-tratamento oxidante em fluxo, atingiu 45,3% de redução, ou seja, após oxidação total, a amostra se reduziu por completo novamente, sem mudança no grau de redução total.

De forma a identificar as espécies de cobre presentes nas amostras deixadas em contato com o ar foram feitas análises de difração de raios X. A Figura 30 apresenta os resultados para o catalisador uma semana após a TPR1. Nota-se que o cobre ainda está aparentemente reduzido, e as espécies de níquel se encontram oxidadas. Deve-se lembrar que a TPR1 foi feita até 500°C (diferente das TPRs apresentadas na Figura 28 que foram até 800°C). Como já mencionado na discussão de difração de raios X, nota-se que o pico da fase NiO na posição $2\theta = 63^\circ$ está deslocado para um ângulo maior ($2\theta = 65^\circ$), isto pode ser justificado quando há a incorporação de alumínio na rede do NiO.

Figura 30 – Difração de raios X do catalisador CatCu50 como preparado (a) e uma semana após TPR e exposto ao ar, em temperatura ambiente (b); A linha pontilhada destaca a posição do pico deslocado da fase NiO

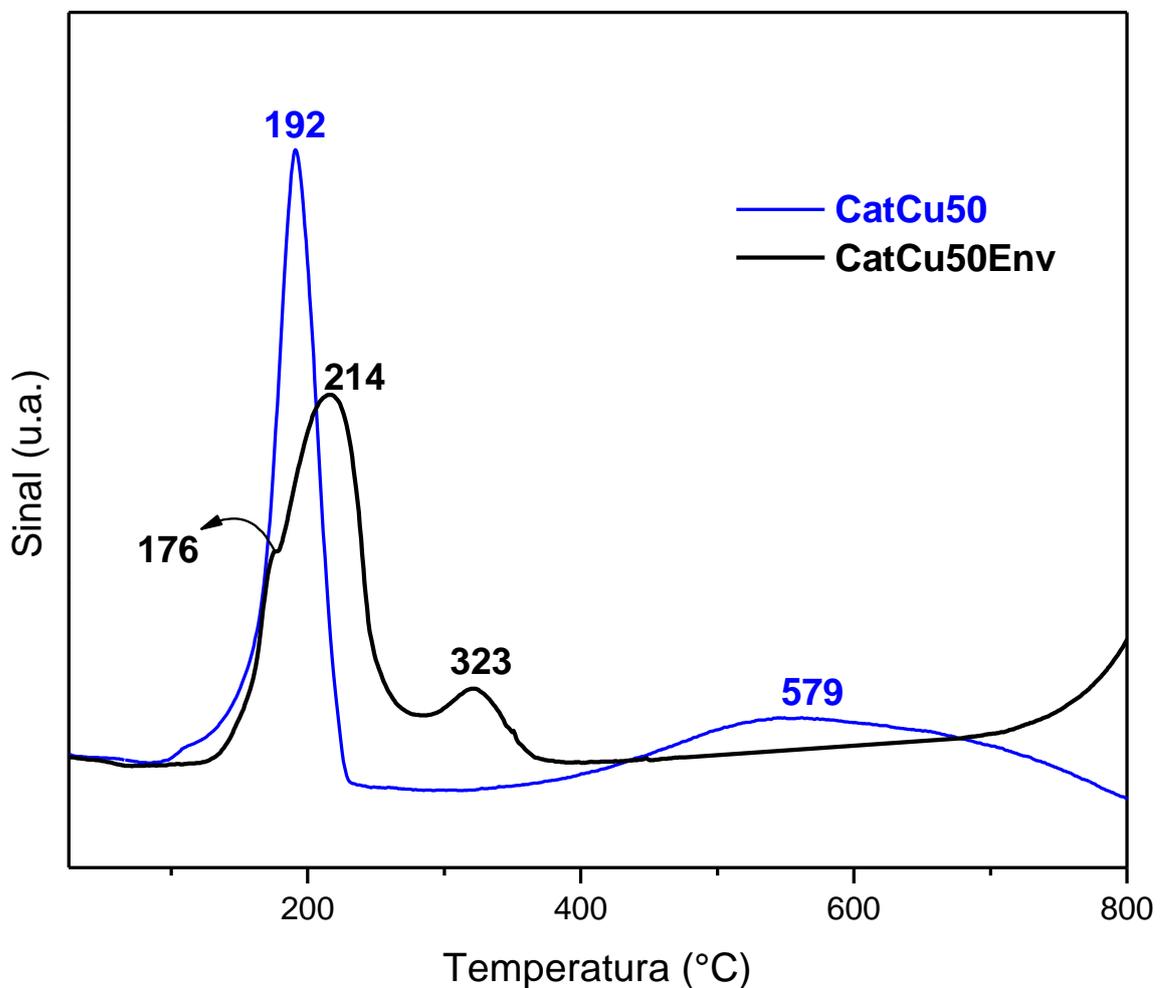


Fonte: O autor, 2016.

A Figura 31 apresenta o perfil de redução do catalisador CatCu50Env. Observa-se que mesmo após o envelhecimento, este catalisador possui picos de redução em baixas

temperaturas. O perfil apresenta três picos de redução em 176, 214, 323 °C e o início de um quarto em 482 °C e alcança o máximo em altas temperaturas. Após o envelhecimento, nota-se que o catalisador modifica a sua estrutura e, provavelmente, nem todas as espécies ficam acessíveis à redução a baixas temperaturas, já que em altas temperaturas, há a facilidade de migração das espécies redutíveis no sólido, facilitando a redução. Como hipótese, o primeiro pico poderia corresponder à redução de partículas dispersas de CuO, o segundo e terceiro picos corresponderiam à redução de partículas maiores de CuO e NiO, ou mesmo de espécies com maior interação entre si. Não se pode descartar a ocorrência de redução do níquel em temperaturas mais baixas.

Figura 31 – Perfil de redução do catalisador CatCu50Env



Fonte: O autor, 2016.

3.3 Testes catalíticos

Nesta seção serão apresentados os testes catalíticos dos catalisadores calcinados a 600 e 800 °C. Primeiramente serão discutidos os resultados dos catalisadores pré-tratados em hélio a 300 °C, além de uma análise XANES in situ dos catalisadores (também pré-tratados em hélio). Em seguida apresentam-se os resultados da atividade catalítica dos catalisadores reduzidos, pré-tratados com H₂ a 500 °C. Por último teremos os resultados dos catalisadores envelhecidos, pré-tratados somente com hélio a 300 °C.

3.3.1 Catalisadores calcinados a 600 °C

Nesta etapa do presente trabalho, a meta é avaliar catalisadores provenientes de materiais tipo hidrotalcita contendo os metais níquel e cobre. Como discutido anteriormente, óxidos mistos provenientes de HTLCs possuem uma mistura íntima de seus constituintes, agregando qualidades específicas das espécies presentes. Além disso, catalisadores à base de cobre são uma excelente opção para a reação de redução do NO pelo CO devido às suas propriedades oxirredutoras.

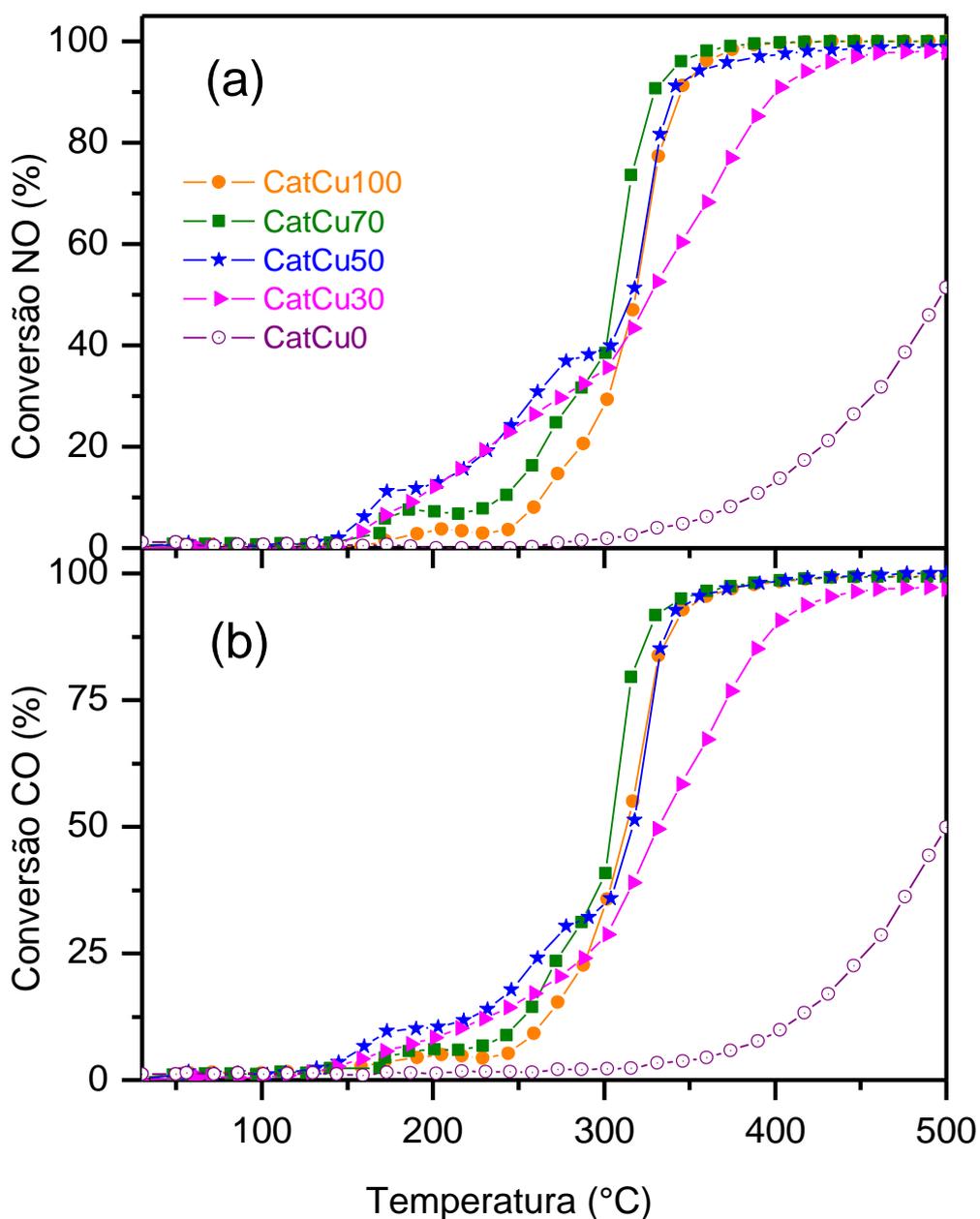
A Figura 32(a) apresenta as curvas de “*lightoff*” para a conversão de NO. Todos os catalisadores, exceto CatCu0, atingiram conversão próxima de 100%, destacando a importância do cobre na reação. Observa-se que os catalisadores CatCu30 e CatCu50 foram mais ativos em temperaturas mais baixas (145 – 300 °C). Este comportamento é condizente ao comportamento observado na TPR, estes se reduzem em temperaturas mais baixas.

A conversão do CO apresenta comportamento similar ao do NO para todos os catalisadores (Figura 32(b)).

A Tabela 18 apresenta os dados de temperatura quando se atinge 50% de conversão (T₅₀); a temperatura quando atinge 100% de conversão (T₁₀₀) e a conversão quando se alcança 500 °C (X₅₀₀). Nota-se que os catalisadores, com exceção do CatCu0, apresentam uma temperatura T₅₀ de 317 ± 10°C. Não se observa qualquer tendência com o aumento ou diminuição do teor de cobre. Dessa forma, as amostras se comportam de modo similar em termos de T₅₀.

O catalisador CatCu0 é o menos ativo, ele possui somente espécies de níquel, sem a presença de cobre. Contudo, pode ser que as espécies Ni não estejam reduzidas e por isso são menos ativas para a reação nas condições estudadas.

Figura 32 – Conversão de NO (a) e conversão de CO (b) dos catalisadores calcinados a 600 °C em função da temperatura de reação. Pré-tratamento com He a 300 °C, por 1h; vazão de 13,5 Lh⁻¹. Teste: Mistura NO e CO; Vazão de 13,5 Lh⁻¹; Temperatura ambiente até 500 °C; 2°C/min



Analisando as curvas de “*lightoff*” de todos os catalisadores, nota-se que elas, à exceção do CatCu0, apresentam eventos de tendência à formação de patamares ao longo da rampa de temperatura. O catalisador CatCu100 possui um patamar em 244 °C (4%). O catalisador CatCu30 também apresenta um patamar em 302 °C (conversão de 36%). Já o catalisador CatCu50 possui dois suaves patamares: entre 173 e 197 °C (12 % de conversão) e entre 278 e 300 °C (39 %).

Tabela 18 – Dados de temperatura e conversão obtidos das curvas de *lightoff* na conversão do NO

Catalisador	T₅₀ (°C)^a	T₁₀₀ (°C)^b	X₅₀₀^c
CatCu100	319	430	100
CatCu70	306	430	100
CatCu50	316	484	98,9
CatCu30	327	479	97,8
CatCu0	498	Não atinge	51,4

^aTemperatura na qual se atinge 50% de conversão

^bTemperatura na qual se atinge 100% de conversão

^cConversão a 500 °C

Fonte: O autor, 2016.

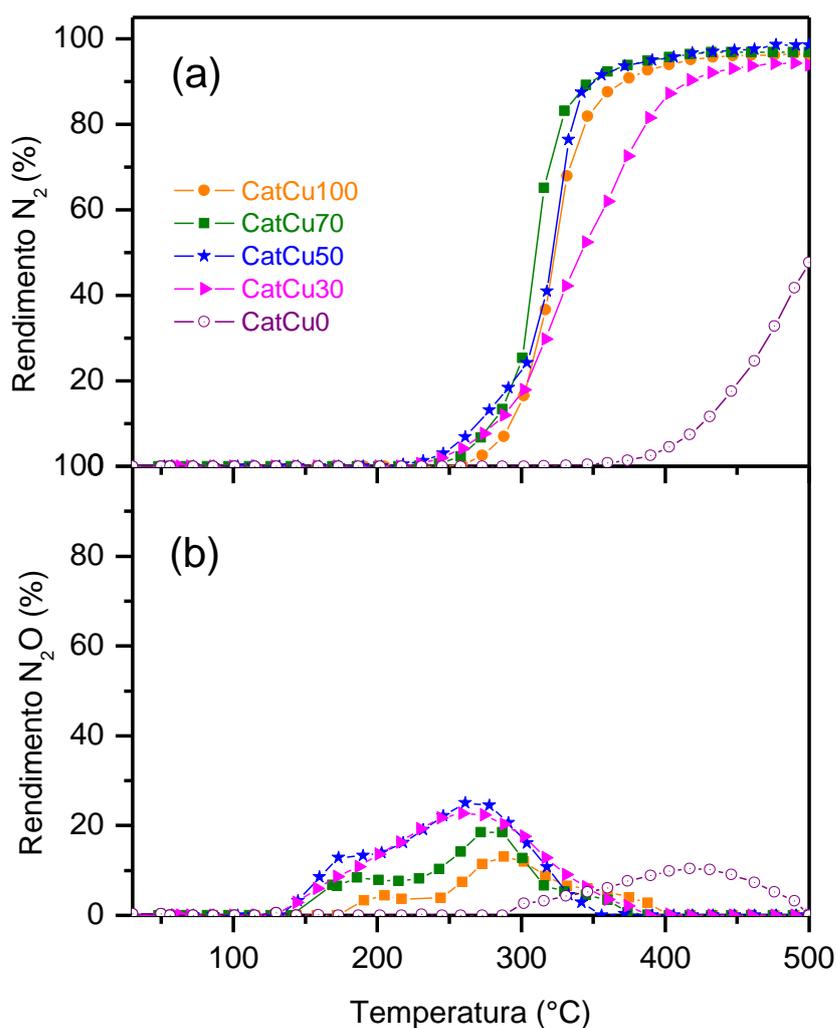
O catalisador CatCu70 apresenta também dois suaves patamares, um entre 177 – 228 °C (8%) e outro ao redor de 290°C (35%). Esses eventos parecem estar associados à mudança de mecanismo de reação, nesses casos privilegiando a formação de N₂O (equação 20). A maior atividade dos catalisadores CatCu30 e CatCu50 a baixas temperaturas está provavelmente associada à formação de N₂O, conforme Figura 33(b).

Houve a formação de N₂O (Figura 33(b)) em intervalos bem definidos, os quais coincidem com as inflexões (ou tendência a patamares) verificadas nas curvas de conversão do NO. A formação preferencial de N₂O ocorre em regiões de baixas temperaturas (130 - 404 °C), exceto para o catalisador com 0% de Cu, o qual forma N₂O em temperaturas mais altas (289 – 500 °C). O catalisador CatCu100 apresentou a menor formação de N₂O (máximo de 13% a 287 °C). Com relação à formação de N₂O, observa-se a seguinte sequência CatCu30 ≈ CatCu50 > CatCu70 > CatCu100. Apesar do catalisador CatCu0 apresentar menor formação de N₂O, este poluente é formado na faixa de operação dos veículos automotivos (T > 400°C).

Flores-Sanches et al. (2015) estudaram catalisadores de CuO, NiO e ZnO separadamente na reação de redução do NO pelo CO. Os catalisadores foram preparados

simplesmente pela decomposição térmica dos sais usados como precursores. Atingiu-se conversão de 100% a 525 °C com NiO e 100% (275 °C) com CuO. Concluíram que o catalisador CuO possui melhor performance frente a reação, contudo em seus resultados, observa-se a formação de N₂O em toda extensão de temperatura estudada (100 – 500 °C). Diferente do trabalho de Flores-Sanches et al. (2015), os catalisadores do presente trabalho apresentam uma mistura mais íntima de seus elementos constituintes, o que influencia a atividade e seletividade do catalisador. Os resultados mostram que a formação de N₂O ocorre abaixo de 400 °C para os catalisadores contendo cobre, e acima de 285 °C para o catalisador que não contém cobre (CatCu0).

Figura 33 – Rendimento de N₂ (a) e rendimento de N₂O (b) dos catalisadores calcinados a 600 °C em função da temperatura de reação. Pré-tratamento com He a 300 °C, por 1h; vazão de 13,5 Lh⁻¹. Teste: Mistura NO e CO; Vazão de 13,5 Lh⁻¹; Temperatura ambiente até 500 °C; 2°C/min



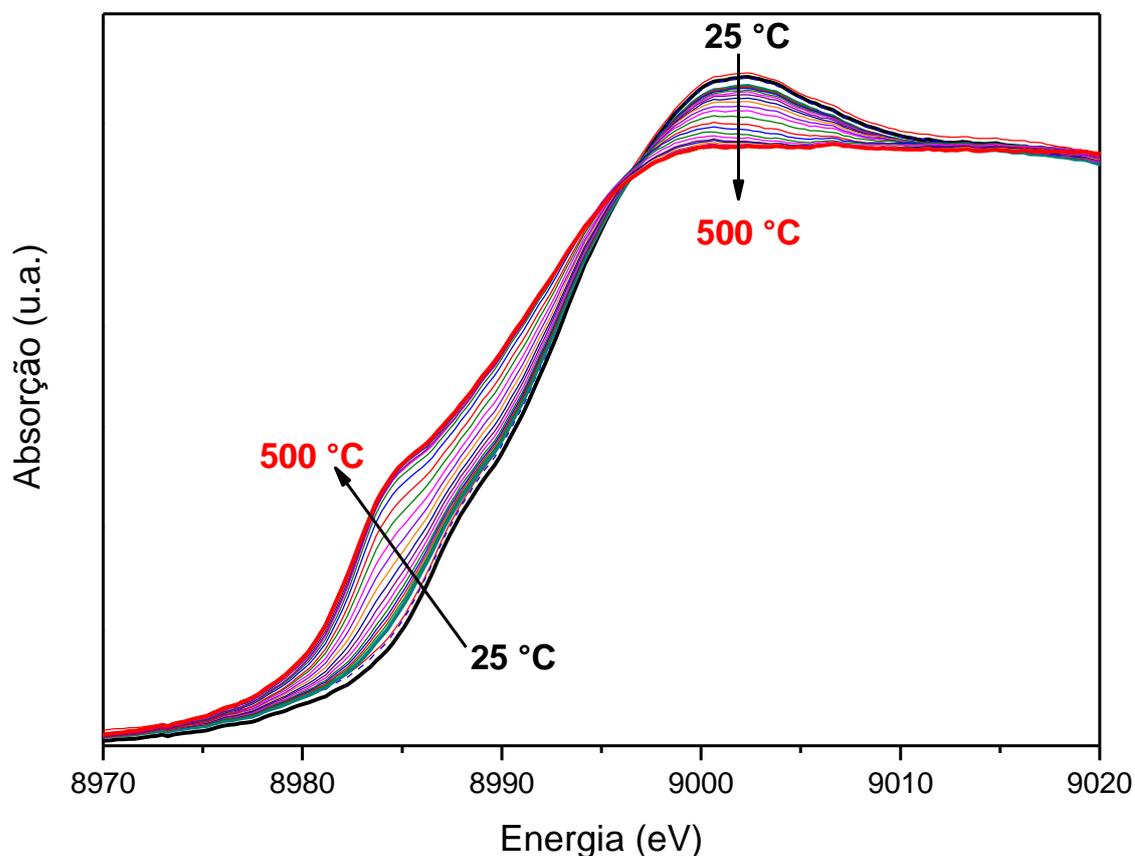
Munõz (2014), que estudou catalisadores CuAl oriundos de materiais tipo hidrotalcita usando carbonato como ânion de compensação, observou que pontos máximos das curvas de rendimento de N_2O coincidiam com pontos de inflexão observados nas curvas de conversão de NO e CO. Também se observou a formação de N_2O em temperaturas abaixo de $400\text{ }^\circ\text{C}$ em seu trabalho. No entanto, no presente trabalho não se observa a presença de tais pontos de inflexão, somente pequenos patamares de temperatura.

Corrêa (2015) que seguiu a mesma linha de pesquisa de Muñoz (2014), explorou as condições de síntese do precursor com o intuito de formar HTLC puro livre da fase malaquita, que é muito comum de aparecer na síntese de HTLC CuAl- CO_3 . Os resultados indicaram que amostras com maior teor de cobre se mostravam mais ativas para a reação; por outro lado, apresentavam maior formação de N_2O . Esse aspecto não está de acordo com os resultados do presente trabalho, onde as sínteses dos precursores também foram realizadas por rotas de coprecipitação, porém sendo utilizadas diferentes proporções de metais e outro ânion interlamelar (tereftalato). O CatCu100 que contém o maior teor de cobre foi o que apresentou menor formação de N_2O . De forma a tentar entender o que está ocorrendo com o cobre ao longo da reação, optou-se por acompanhar a evolução de seu estado de oxidação no catalisador CatCu100 por XANES. A Figura 34 apresenta os espectros obtidos ao longo da rampa de temperatura.

No Apêndice C, encontra-se os espectros de XANES a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e $500\text{ }^\circ\text{C}$ juntamente com os padrões de cobre Cu^0 , Cu^+ e Cu^{2+} (Figura 53). Ainda no Apêndice C, encontra-se os espectros de XANES, obtidos ao longo da reação, dispostos em 3D (Figura 54).

Até 300°C o estado de oxidação do cobre permaneceu constante e igual ao do padrão CuO, ou seja, Cu^{2+} . A partir de 300°C , verifica-se um deslocamento contínuo da borda de absorção em direção aos padrões de Cu_2O e Cu^0 , indicando que o cobre está sendo parcialmente reduzido nessas condições. Com base nesses resultados parece que o Cu^{2+} contribui com a formação de óxido nitroso. A formação de N_2 começa a crescer significativamente acima de 300°C , ou seja, com a redução do cobre, conforme observado na Figura 33(a). Nessa Figura 33(a) não se observam diferenças significativas entre os catalisadores, somente o catalisador isento de cobre que formou N_2 apenas em temperaturas acima de 400°C .

Figura 34 – Espectros de XANES obtidos ao longo da rampa de temperatura, durante a reação de redução do NO pelo CO para o catalisador CatCu100. As setas indicam o sentido do aumento da temperatura



Fonte: O autor, 2016.

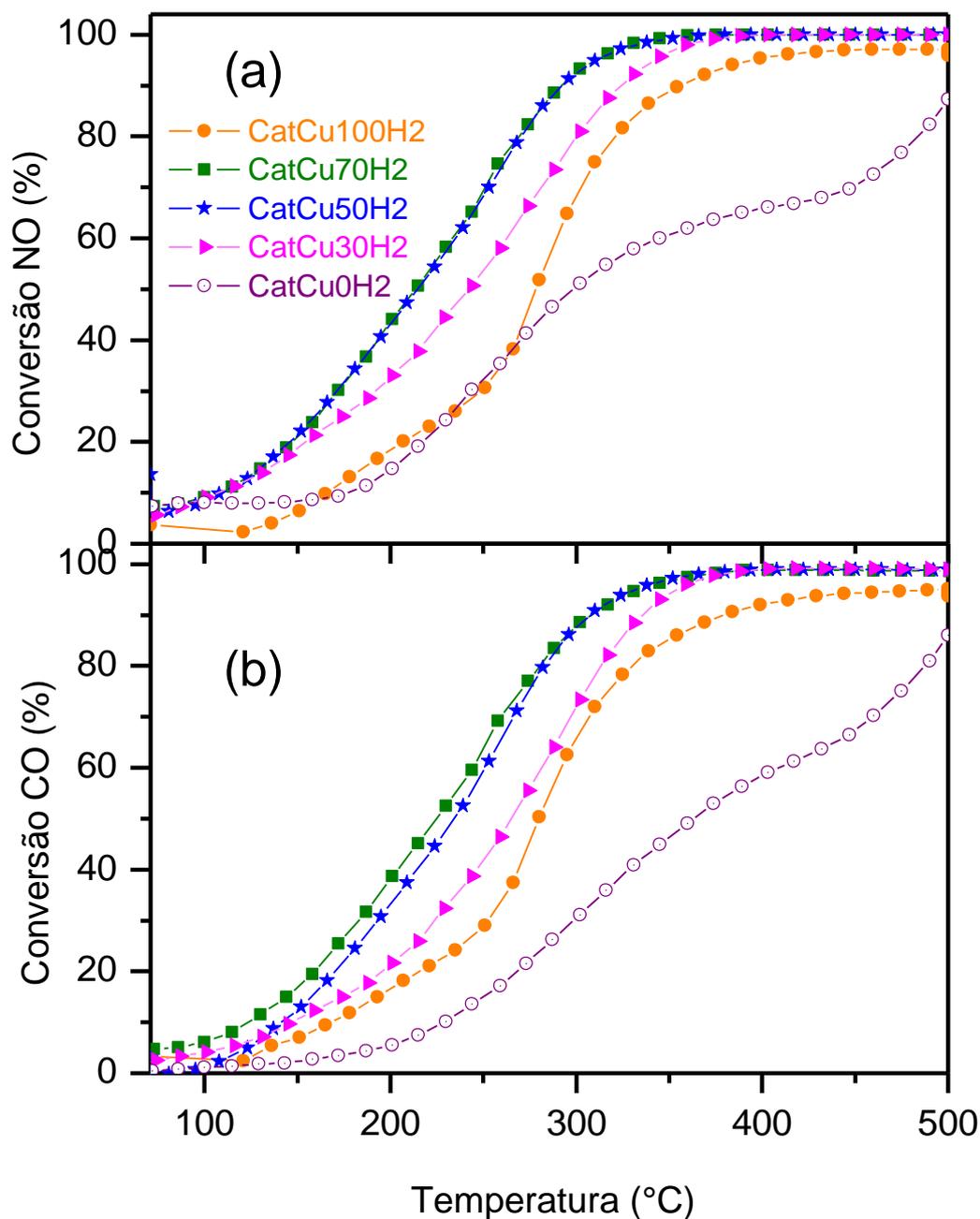
3.3.2 Catalisadores previamente reduzidos com H₂

Como já mencionado na revisão bibliográfica, a literatura reporta trabalhos onde os catalisadores são pré-tratados previamente ao teste catalítico em atmosfera redutora, como, por exemplo, utilizando CO. O pré-tratamento em atmosfera inerte ou redutora não só remove oxigênio e água adsorvida aumentando a disponibilidade de sítios ativos, mas também prepara a superfície (reduz), deixando-a pronta para a reação. Este pré-tratamento aumenta a conversão e a seletividade, dependendo do tipo de óxidos metálicos presentes no material (GE et al., 2013; XIONG et al., 2014; XIANRUI 2014).

A Figura 35 apresenta as conversões de NO e CO, respectivamente, para os catalisadores em estudo, pré-tratados sob H₂. Observa-se melhora significativa na conversão

dos reagentes com o pré-tratamento redutor bem como na seletividade a N_2 , conforme se pode constatar pela Figura 36(a).

Figura 35 – Conversão de NO (a) e conversão do CO (b) dos catalisadores reduzidos em função da temperatura de reação. Pré-tratamento com H_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$, por 1h; vazão de $13,5\text{ Lh}^{-1}$. Teste: Mistura NO e CO; Vazão de $13,5\text{ Lh}^{-1}$; Temperatura ambiente até $500\text{ }^\circ\text{C}$; $2^\circ\text{C}/\text{min}$



Fonte: O autor, 2016.

De acordo com a Tabela 19, as temperaturas T_{50} diminuem de forma considerável, possivelmente pela maior disponibilidade de espécies ativas no catalisador CatCu0

ocasionadas pelo tratamento redutor. Nota-se que os catalisadores contendo níquel foram os que apresentaram as maiores diferenças. Uma possível explicação poderia estar no fato do níquel ser ativo apenas na forma reduzida, mas sua redução aparenta ser mais difícil de ocorrer nas condições reacionais. Estudos de XANES in situ precisam ser realizados de forma a confirmar essa hipótese.

Tabela 19 – Temperaturas de “light-off” (°C) dos catalisadores sem e com pré-tratamento com H₂ na conversão do NO

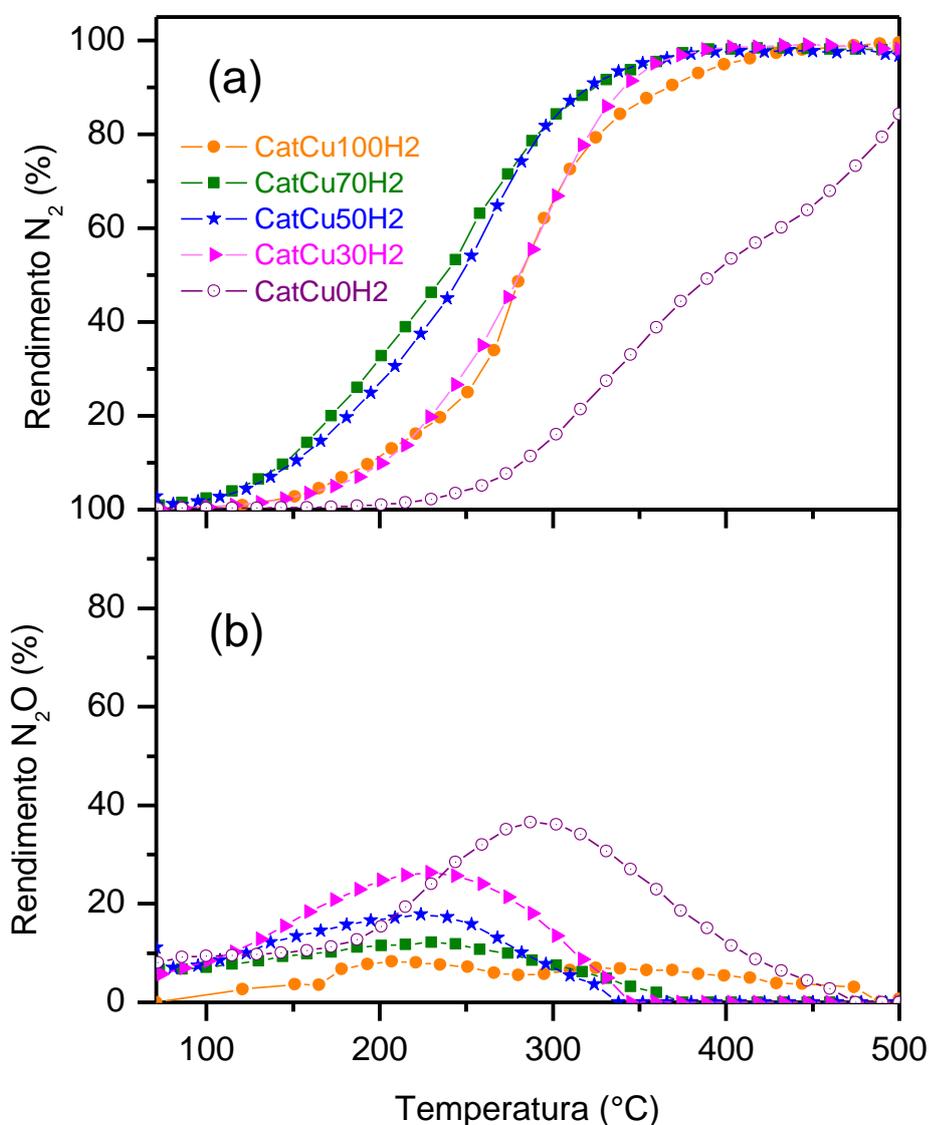
<i>Catalisador</i>	<i>Sem pré-tratamento</i>	<i>Pré-tratado</i>	<i>Diferença</i>
CatCu100	318	278	- 40
CatCu70	306	213	- 93
CatCu50	316	214	- 102
CatCu30	327	242	- 85
CatCu0	498	298	- 200

Fonte: O autor, 2016.

Conforme mostrado na Figura 36(b), após tratamento redutor os catalisadores apresentam menor rendimento de N₂O, com exceção dos catalisadores CatCu0H₂ e CatCu30H₂ que tiveram acréscimo de 26 e 4%, respectivamente, em relação aos catalisadores sem redução inicial. As curvas de rendimento de N₂O estão deslocadas para temperaturas mais baixas. Até mesmo o formato das curvas é diferente, antes apresentavam um formato cônico e mais estreito, agora estão mais alargadas. Isto provavelmente diz respeito à presença de espécies reduzidas ou parcialmente reduzidas, as quais são mais ativas para a reação. Vale ainda ressaltar a influência do níquel na formação de N₂O. O catalisador sem níquel (CatCu100H₂) emite menos N₂O, apesar de se notar que ele emite em praticamente toda a faixa de temperatura estudada, conforme também observado por Flores-Sanches et al. (2015), estudando o desempenho do CuO nessa reação. No entanto, além do aumento na atividade dos catalisadores contendo níquel após pré-redução, nota-se claramente uma tendência de maior formação de N₂O para os catalisadores contendo maiores percentuais de níquel. Uma análise das figuras de rendimento a N₂ mostram de forma mais clara o ganho que se teve com o pré-tratamento redutor nesse sistema, observando-se formação significativa de nitrogênio mesmo em temperaturas tão baixas quanto 200 °C.

Segundo Ge et al. (2013), que estudaram catalisadores CuM/ γ -alumina (M = V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) preparados por impregnação via úmida, e avaliaram a atividade catalítica na redução do NO, o catalisador CuNi/ γ -alumina pré-tratado com CO também se mostrou mais ativo, seletivo e com excelente estabilidade química. O sucesso na melhora do desempenho do catalisador frente ao tratamento redutor foi atribuído ao enfraquecimento da ligação N-O no processo de quimissorção desta molécula na superfície reduzida.

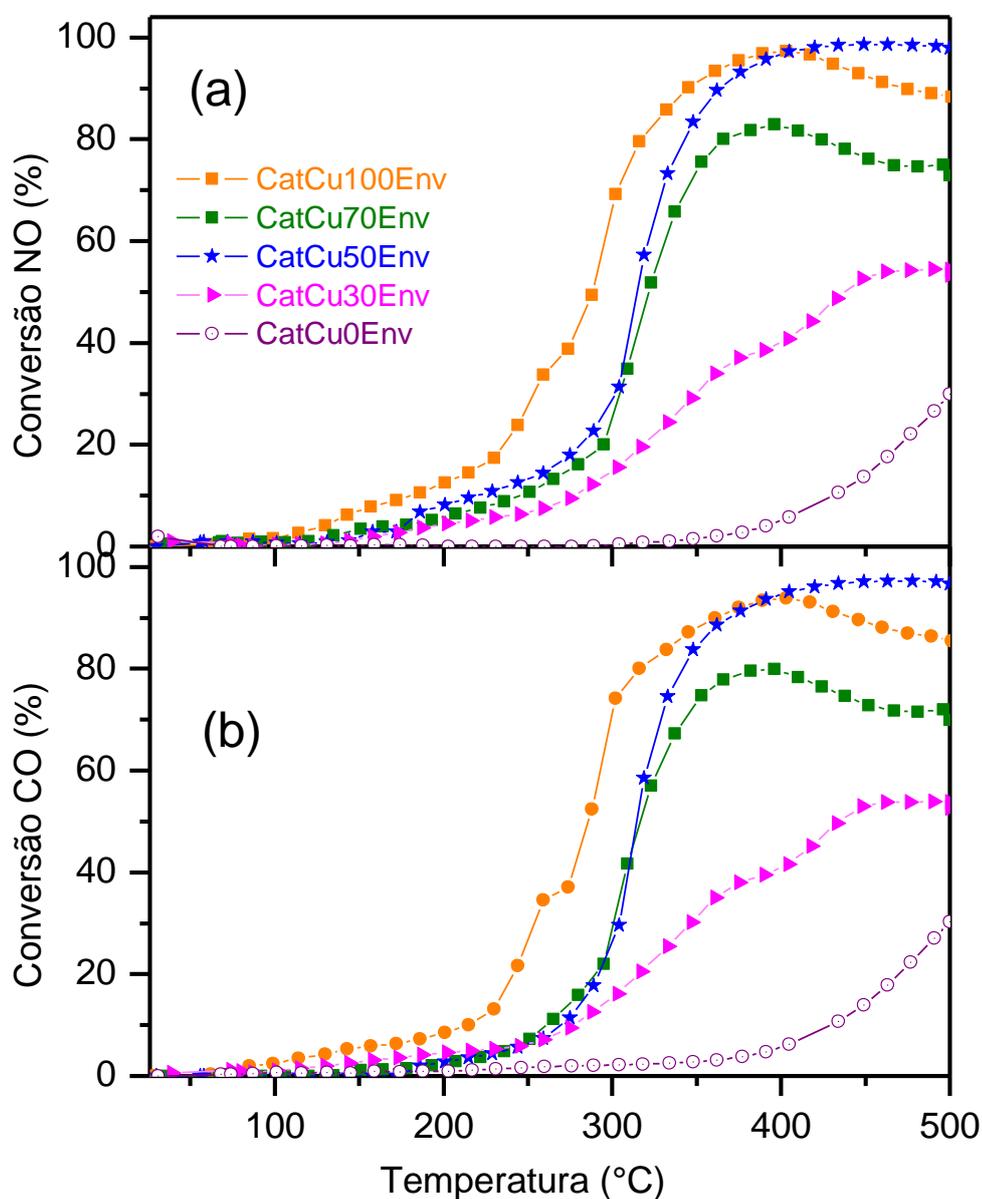
Figura 36 – Rendimento de N₂ (a) e rendimento de N₂O (b) dos catalisadores reduzidos em função da temperatura de reação. Pré-tratamento com H₂ a 500 °C, por 1h; vazão de 13,5 Lh⁻¹. Teste: Mistura NO e CO; Vazão de 13,5 Lh⁻¹; Temperatura ambiente até 500 °C; Taxa de 2°C/min



3.3.3 Catalisadores envelhecidos

A Figura 37 mostra que após envelhecimento a 900°C, o desempenho dos catalisadores no teste catalítico utilizando o pré-tratamento convencional (300°C, sob fluxo de hélio) foi afetado por esse tratamento térmico quando comparado aos catalisadores calcinados a 600 °C.

Figura 37 – Conversão de NO (a) e conversão de CO (b) para os catalisadores envelhecidos em função da temperatura, pré-tratamento com He a 300 °C, por 1h; vazão de 13,5 Lh⁻¹. Teste: Mistura NO e CO; Vazão de 13,5 Lh⁻¹; Temperatura ambiente até 500 °C; 2°C/min



O maior impacto foi na estabilidade da atividade em altas temperaturas de reação (>400°C) quando se constata certa desativação. O catalisador mais afetado foi o CatCu30Env e o que se mostrou mais resistente termicamente foi o CatCu50Env. Observa-se que as curvas de “*light-off*” de conversão do CO são similares às de NO.

Na Tabela 20 são apresentadas as temperaturas “*light-off*” dos catalisadores calcinados a 600 °C e 900 °C. Nota-se que o catalisador CatCu30Env apresentou um aumento importante desta temperatura na conversão do NO, valendo destacar o comportamento do CatCu0Env que nem alcançou a T₅₀. Isso ocorreu devido, provavelmente, à degradação térmica (sinterização). Ressalta-se que esses dois catalisadores são os que apresentam maiores teores de níquel. Isso pode indicar que os catalisadores com muito níquel são menos estáveis termicamente.

O catalisador CatCu100 envelhecido foi o único que apresentou uma temperatura de “*light-off*” menor comparada ao catalisador calcinado a 600 °C, como se o catalisador tivesse sido ativado; contudo ele não se mostrou estável, apresentando queda na atividade para temperaturas superiores a 400°C. O catalisador CatCu50 não apresentou mudança significativa em sua atividade após envelhecimento (temperaturas de “*light-off*” similares), indicando excelente estabilidade térmica e catalítica. Nesse sentido, de acordo com o refinamento Rietveld realizado, observa-se que esse catalisador possui majoritariamente a fase aluminato de níquel, conhecida por conferir boa estabilidade térmica (SAHLI et al., 2006; BLAS et al, 2016).

Tabela 20 – Temperatura “*light-off*” (T₅₀) dos catalisadores calcinados a 600 e 900 °C

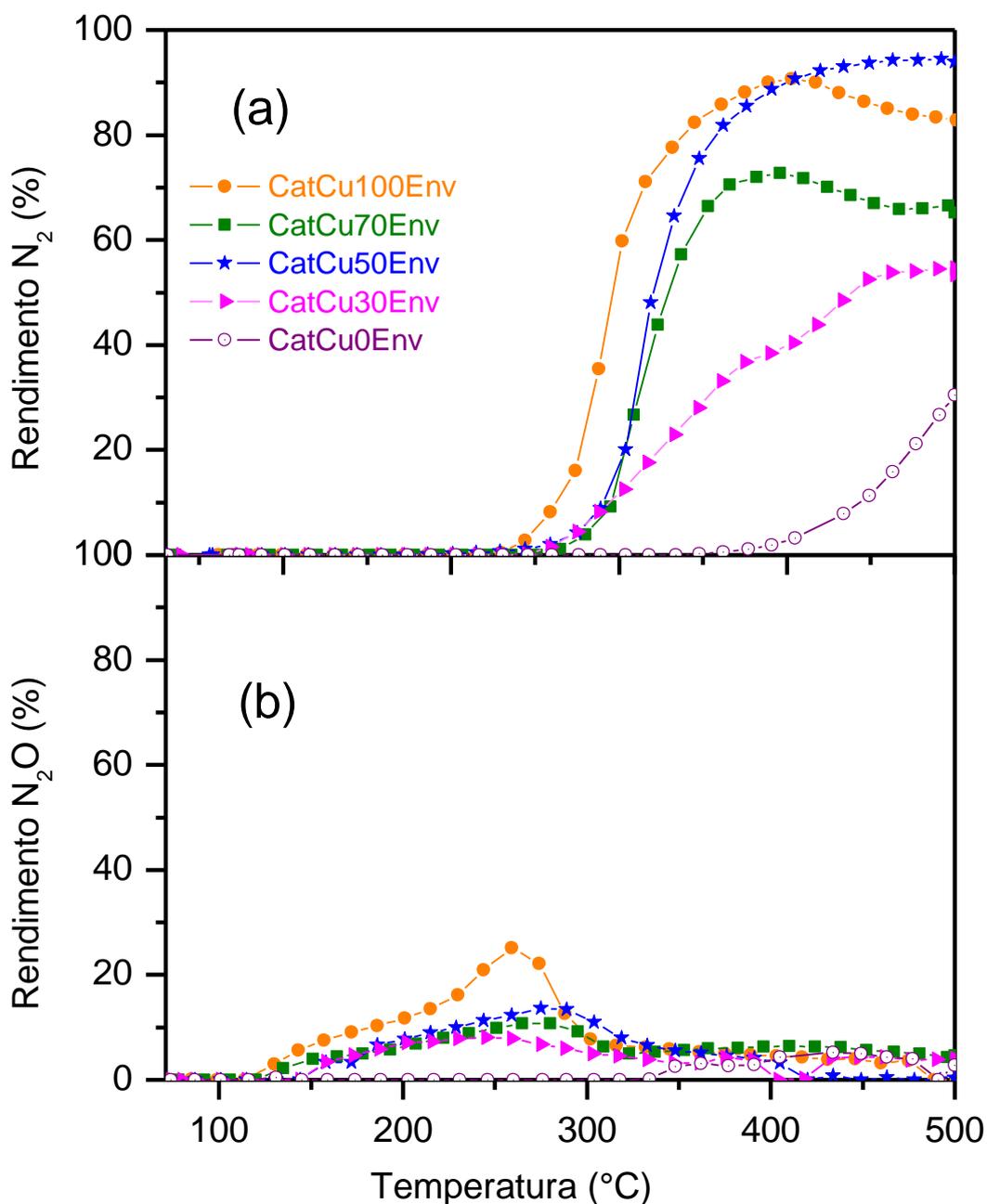
<i>Catalisador</i>	<i>Calcinado a 600 °C</i>	<i>Envelhecido</i>	<i>Diferença</i>
CatCu100	318	289	- 29
CatCu70	306	322	+16
CatCu50	316	314	- 2
CatCu30	327	437	+ 110
CatCu0	498	-	-

Fonte: O autor, 2016.

O rendimento de N₂ ocorre a temperaturas maiores que 250 °C, e apresentam a mesma forma das curvas de “*light-off*” de conversão dos reagentes, caracterizando a formação predominante de N₂ nesta faixa de temperatura (Figura 38(a)).

Com relação ao rendimento em N_2O , o catalisador CatCu100 havia apresentado o menor valor dentre os catalisadores calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$, mas após o envelhecimento, o seu comportamento se alterou conforme observado pela Figura 38(b). Dentre os envelhecidos, ele atinge o maior rendimento a N_2O , ou seja, 25% em $260\text{ }^\circ\text{C}$, aproximadamente.

Figura 38 – Rendimento de N_2 (a) e rendimento de N_2O (b) para os catalisadores envelhecidos em função da temperatura. Pré-tratamento com He a $300\text{ }^\circ\text{C}$, por 1h; vazão de $13,5\text{ Lh}^{-1}$. Teste: Mistura NO e CO; Vazão de $13,5\text{ Lh}^{-1}$; Temperatura ambiente até $500\text{ }^\circ\text{C}$; $2^\circ\text{C}/\text{min}$



Ainda, com base na Figura 36, todos os catalisadores apresentaram rendimentos de N_2O deslocados para maiores temperaturas. Esse comportamento também foi observado em catalisadores comerciais à base de metais nobres (ODAKA; KOIKE; SUZUKI, 2000). Segundo o refinamento Rietveld, estes catalisadores envelhecidos possuem majoritariamente fases espinélios.

Muñoz (2014) estudando catalisadores obtidos a partir da calcinação de materiais tipo hidrotalcita $CuAl-CO_3$ verificaram que após o envelhecimento térmico ocorria uma diminuição das temperaturas de “*light-off*” bem como um aumento na redutibilidade, apesar da queda significativa nos valores de áreas específicas. Concluíram, então, que a área de catalisadores compostos majoritariamente de aluminato de cobre tem pequeno efeito em sua atividade.

Corrêa (2015) também usando catalisadores à base de HTLC $CuAl-CO_3$ calcinados, também verificaram um aumento considerável na formação de N_2O após envelhecimento térmico (triplicou, com relação ao catalisador não envelhecido), o que está coerente com o observado para o catalisador CatCu100.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível obter composto tipo hidrotalcita utilizando diferentes proporções de níquel e cobre, contudo não se obteve um composto puro, com exceção do precursor CatCu0 (sem cobre) no qual obteve-se apenas o composto tipo hidrotalcita NiAl-tereftalato, chegando-se às seguintes conclusões:

- todos os metais foram incorporados na proporção desejada
- os catalisadores possuem somente óxidos de cobre e níquel cristalinos, ao passo que com o envelhecimento, surgem as fases espinélios
- os catalisadores com maior teor de níquel possuem áreas específicas maiores,
- em todos os catalisadores o cobre encontra-se no estado de oxidação +2, na temperatura ambiente
- o níquel promove a redução do cobre a baixas temperaturas, o que poderia ser atribuído a um efeito sinérgico entre espécies de cobre e níquel no catalisador
- o catalisador CatCu50 reduzido após ser exposto a atmosfera ambiente por vários dias mostra que as espécies cobre não se oxidaram, ao passo que as espécies níquel sofreram oxidação
- todos os catalisadores apresentaram atividade satisfatória na reação de redução do NO pelo CO, com exceção do catalisador sem cobre (CatCu0).
- catalisadores contendo cobre e níquel foram os que apresentaram melhor atividade, destacando a importância de ambos na reação.
- o catalisador sem a presença de níquel (CatCu100) apresentou menor formação de N₂O, porém este não se mantém estável após envelhecimento.
- o pré-tratamento redutor dos catalisadores aumentou significativamente a atividade, deslocando as curvas “*lightoff*” para regiões de baixa temperatura.
- o envelhecimento térmico ocasionou a perda de atividade dos catalisadores, com exceção do catalisador CatCu50, que se manteve estável em toda faixa de temperatura estudada.

SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DO TRABALHO

- Estudar diferentes condições de síntese com o intuito de obter o precursor puro (precursores contendo cobre e níquel) e avaliar a atividade do mesmo na reação de redução do NO pelo CO,
- Realizar análises de espectroscopia Raman para verificar a possível presença de fases amorfas.
- Realizar um pré-tratamento redutor, antes do teste catalítico, dos catalisadores envelhecidos para verificar se estes se mantêm com atividade estável em toda faixa de temperatura.

REFERÊNCIAS

- ABDELSADEK, Z. et al. In-situ hydrogasification/regeneration of NiAl-hydrotalcite derived catalyst in the reaction of CO₂ reforming of methane: A versatile approach to catalyst recycling. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 14, p. 98–105, 2016.
- ABELLÓ, S.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Steam activation of Mg–Al hydrotalcite. Influence on the properties of the derived mixed oxides. **Microporous and Mesoporous Materia**, v. 196, p. 102–108, 2006.
- ALEJANDRE, A. et al. Preparation and Study of Cu–Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors. **Chem. Mater.**, p. 939–948, 1999.
- ANBIA, M.; SHEYKHI, S. Preparation of multi-walled carbon nanotube incorporated MIL-53-Cu composite metal–organic framework with enhanced methane sorption. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 1583–1586, 2013.
- ANBIA, M.; SHEYKHI, S. Synthesis of nanoporous copper terephthalate [MIL-53(Cu)] as a novel methane-storage adsorbent. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, p. 680–684, 2012.
- AREAN, C. O.; VIÑUELA, J. S. Díez. Structural study of copper-nickel aluminate (Cu_xNi_{1-x}Al₂O₄) spinels. **Journal of Solid State Chemistry**, v.60, n. 1, p. 1-5, 1985.
- ARIAS, S. et al. Synthesis and characterization of terephthalate intercalated NiAl layered double hydroxides with high Al content. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 2084-2093, 2013.
- ARIAS, S. et al. Unsupported NiMoAl hydrotreating catalysts prepared from NiAl-terephthalate hydrotalcites exchanged with heptamolybdate. **Catalysis Today**, v. 213, p. 198–205, 2013.
- ARMOR, J.N. Environmental catalysis. **Applied Catalysis B: environmental**, v.1, p. 221-256, 1992.
- ASHOK J.; SUBRAHMANYAM, M.; VENUGOPAL, A. Hydrotalcite structure derived Ni–Cu–Al catalysts for the production of H₂ by CH₄ decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 2704-2713, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE AUTOPEÇAS. Sindicato Nacional da Indústria de Componentes para Veículos Automotores. **Relatório da Frota Circulante de 2015**. Disponível em: <<http://www.sindipecas.org.br/area-atuacao/?co=s&a=frota-circulante>>. Acesso em 20 set. 2016.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v.73, p. 373-380, 1951.

BASKARAN, T.; CHRISTOPHER, J.; SAKTHIVEL, A. Progress on layered hydrotalcite (HT) materials as potential support and catalytic materials. **Royal Society of Chemistry Adv.**, n. 5, p. 98853–98875, 2015.

BAUERLE, G.L.; SERVICE, G.R.; NOBE, K. Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Carbon Monoxide. Effect of Oxygen. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.** v. 11, p. 54-58, 1972.

BELLOTTO, M. et al. A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry. **Phys. Chem.**, v. 100, p. 8527-8534, 1996.

BENITO, P. Coprecipitation versus chemical vapour deposition to prepare Rh/Ni bimetallic catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 150–159, 2015.

BERES A. et al. Layered double hydroxides and their pillared derivatives – materials for solid base catalysis; synthesis and characterization. **Appl. Catal. A – Gen.**, v. 182, p. 237–247, 1999.

BHATTACHARYYA, A.; Chang, V.W. D.J. CO₂ reforming of methane to syngas. I. Evaluation of hydrotalcite clay-derived catalysts. **Appl. Clay Sci.**, v. 13, p. 317–328, 1998.

BHUIYANA, M. M. R; LINA, S. D.; HSIAOB, T. Effect of calcination on Cu–Zn-loaded hydrotalcite catalysts for C–C bond formation derived from methanol. **Catalysis Today**, v. 226, p. 150–159, 2014.

BLAS, L. et al. Thermal stability study of NiAl₂O₄ binders for Chemical Looping combustion application. **Fuel**, v. 182, n. 15, p. 50–56, 2016.

BOOKER, N. A. et al. Sewage clarification with magnetite particles. **Water Science Technology**, v. 123, p. 1703-1712, 1991.

BOOKIN, A. S.; DRITS, V.A. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. Possible polytypes and their diffraction features. **Clays and Clay Minerals**, v. 41, n. 5, p. 551-557, 1993.

BOWKER, M. **The basis and applications of heterogeneous catalysis**. Oxford: Oxford University Press, 1998.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Demanda de energia 2050**. Disponível em <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Plano-Nacional-de-Energia-2050>>. Acesso em: 20 set. 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **1º inventário nacional de emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários**: relatório final. [s.l: s.n.], 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Inventário nacional de emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários**: Relatório final [s.l: s.n.], 2014.

BRATERMAN, P. S.; XU, Z. P.; YARBERRY, F. Handbook of Layered Materials. In: **Layered Double Hydroxides (LDHs)**. New York, EUA: Marcle Dekker, 2004. p. 373–474.

BRAVO-SUÁREZ, JUAN J. Models For The Estimation Of Thermodynamic Properties Of Layered Double Hydroxides: Application To The Study Of Their Anion Exchange Characteristics. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 574-581, 2004.

BRIDIER, B.; LÓPEZ, N.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Partial hydrogenation of propyne over copper-based catalysts and comparison with nickel-based analogues. **Journal of Catalysis**, v. 269, n. 1, p. 80–92, 2010.

BRINDLEY, G.W.; KIKKAWA, S. A crystal-chemical study of Mg,Al and Ni,Al hydroxy perchlorates and hydroxy-carbonates. **American Mineralogist**, v. 64, p. 836-843, 1979.

CALLE, C. DE LA et al. A crystal-chemical study of natural and synthetic anionic clays. **Clays and Clay Minerals**, v. 51, n. 2, p. 121-132, 2003.

CARRIAZO, D. et al. Hydrotalcites composition as catalysts: Preparation and their behavior on epoxidation of two bicycloalkenes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 95, p. 39–47, 2006.

CAVANNI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173–301, 1991.

CENTI, G.; PERATHONER, S. Nature of active species in copper-based catalysis and their chemistry of transformation of nitrogen oxides. **Applied Catalysis A: general**, v. 132, p. 179-259, 1995.

CESTEROS, Y. et al. Preparation and Characterization of Several High-Area NiAl₂O₄ Spinel. Study of Their Reducibility. **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 331-335, 2000.

CETESB. EMISSÕES VEICULARES NO ESTADO DE SÃO PAULO. 2013. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/veicular/relatorios-e-publicacoes/> >. Acesso em: 20 set. 2016.

CETESB. EMISSÕES VEICULARES NO ESTADO DE SÃO PAULO. 2014. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/veicular/relatorios-e-publicacoes/> >. Acesso em: 20 set. 2016.

CEZAR, JÚLIO CRIGINSKI. **Estudos de propriedades estruturais e magnéticas em materiais granulares por espectroscopia de absorção de raios X**. 2003. 227 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

CHO, K.; SHANKS, B.H.; BAILEY, J. E. Kinetics of NO reduction by CO over supported rhodium catalysts: Isotopic cycling experiments. **Journal of Catalysis**, v. 499, p. 486–499, 1989.

CLAUSE, O. et al. Preparation and characterization of nickel-aluminum mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcite-type precursors. **Journal of Catalysis**, v. 133, p. 231-246, 1992.

COELHO T. et al. Influence of the Mg^{2+} or Mn^{2+} contents on the structure of NiMnAl and CoMgAl hydrotalcite materials with high aluminum contents. **Catalysis Today**, v. 250, p. 87–94, 2015.

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. **Catalysis Today**, v. 289, p. 133–142, 2017.

CORRÊA, CARLA LEVI OLIVEIRA. **Influência da fase hidrotalcita de Cu-Al na redução do NO pelo CO**. [Rio de Janeiro]: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2015.

COSIMO, J. I. D. et al. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides **Catalysis**, v. 178, p. 499–510, 1998.

CREPALDI, E. L. et al. Sorption of terephthalate anions by calcined and uncalcined hydrotalcite-like compounds. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** v. 211, p. 103–114, 2002.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, 1998.

CRESPO, I. et al. Intercalation of iron hexacyano complexes in Zn,Al-hydrotalcite. **Solid State Ionics**, v. 101–103, p. 729–735, 1997.

DAS, J.; PARIDA, K. M. Heteropoly acid intercalated Zn/Al HTlc as eficiente catalyst for esterification of acetic acid using n-butanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 264, p. 248–254, 2007.

DENG, C. et al. NO reduction by CO over CuO supported on CeO₂-doped TiO₂: the effect of the amount of a few CeO₂. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, p. 16092–16109, 2015.

DRAGOI, B. et al. Structural and catalytic properties of mono- and bimetallic nickel-copper nanoparticles derived from MgNi(Cu)Al-LDHs under reductive conditions Brindusa. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 92–102, 2015.

DREZDZON, M. A. Synthesis of Isopolymetalate-Pillared Hydrotalcite via Organic-Anion-Pillared Precursors. **Inorg. Chem.**, v. 27, p. 4628–4632, 1998.

DRUMM, F. C. et al. Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores. **REGET/UFSM**, v. 18, n. 1, p. 66–78, Abr, 2014.

DUDEK, B. et al. Influence of textural and structural properties of Mg Al and Mg Zn Al containing hydrotalcite derived oxides on Cr(VI) adsorption capacity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, p. 929–936, 2012.

DUMAS, J. M. et al. Preparation of supported copper catalysts II. Reduction of copper/alumina catalysts. **Applied Catalysis**, v. 47, p. L9–L15, 1989.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionlc clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173–301, 1991.

FLORES-SANCHEZ, L. A. et al. Reduction of nitric oxide by carbon monoxide over NiO, CuO, and ZnO catalysts. **Reac Kinet Mech Cat**, v. 114, p. 597-609, 2015.

FORANO, C.; HIBINO, T.; LEROUX, F. Layered double hydroxides. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (eds.). **Handbook of Clay science**, v. 1, p. 1021–1095. 2006.

FU, Y.; TIAN, Y.; LIN, P. A low-temperature IR spectroscopic study of selective adsorption of NO and CO on CuO/ γ -Al₂O₃. **Journal of Catalysis**, v. 91, p. 85–91, 1991.

FUENTES, E. M. et al. A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGS. **Catalysis Today**, v. 171, p. 290-296, 2011.

GAC, W. Acid–base properties of Ni–MgO–Al₂O₃ materials. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 2875–2880, 2011.

GAGO, S. et al. Zn-Al Layered Double Hydroxide Pillared By Different Dicarboxylate Anions. **Ceramics – Silikáty**, v. 48, n. 4, p. 155-158, 2004.

GARCIA, L. et al. Hydrogen Production by Steam Gasification of Biomass Using Ni-Al Coprecipitated Catalysts Promoted with Magnesium. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 1222-1230, 2002.

GARIN, F. Mechanism of NO_x decomposition. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, n. 1-2, p. 183–219, 2001.

GE, C. et al. Treatment induced remarkable enhancement of low-temperature activity and selectivity of copper-based catalysts for NO reduction. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, p. 1547-1557, 2013.

GENTY, E. et al. Effect of Ce substituted hydrotalcite-derived mixed oxides on total catalytic oxidation of air pollutant. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, p. 277 – 281, 2016.

GOH, K.H.; LIM, T.T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. **Water Research**, v.42, p. 1343-1368. 2008.

GRANGER, P.; MALFOY, P.; LECLERCQ, G. Kinetics of the CO + N₂O reaction over noble metals: II. Rh/A1203 and Pt-Rh/A1. **Journal of Catalysis**, v. 203, 2004.

INTERNATIONAL WORKSHOP ON LAYERED MATERIALS: NATURE TEACHES, SCIENCE IMPROVES, 4, 2012, São Paulo. **Effect of Synthesis Parameters in the obtention of terephthalate intercalated nickel-Aluminum LDH**. São Paulo, Universidade de Campinas, 2012.

JABŁONSKA M., PALOMARES A.E., CHMIELARZ L. NO_x storage/reduction catalysts based on Mg/Zn/Al/Fe hydrotalcite-like materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 231, p. 273–280, 2013.

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

JITIANU, M.; et al. Thermal behaviour of hydrotalcite-like compounds: Study of the resulting oxidic forms. **International Journal of Inorganic Materials**, v.2, p. 287-300, 2000.

KANEYOSHI, M.; JONES, W. Exchange of interlayer terephthalate anions from a Mg–Al layered double hydroxide: formation of intermediate interstratified phases. **Chemical Physics Letters**, v. 296, p. 183–187, 1998.

KANNAN, S.; SWAMY, C. S. Catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined cobalt aluminum hydrotalcites. **Catalysis Today**, v. 53, p. 725-737, 1999.

KO, J. B. et al. Cu–ZrO₂ catalysts for water-gas-shift reaction at low temperatures. **Catalysis Letters**, v. 105, n. 3–4, 2005.

KOČÍ et al. Nonlinear dynamics of automobile exhaust gas converters: the role of nonstationary kinetics. **Chemical Engineering Science**, v. 59, p. 5597-5605, 2004.

KOOLI, F. et al. Synthesis and Properties of Terephthalate and Benzoate Intercalates of Mg - Al Layered Double Hydroxides Possessing Varying Layer Charge. **Chem. Mater.**, v. 4756, n. 10, p. 1969–1977, 1996.

KOVANDA, F. et al. Effect of hydrothermal treatment on properties of Ni–Al layered double hydroxides and related mixed oxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 27-36, 2009.

KRAUS, W.; NOLZE, G. **Powdercell for Window**: Federal Institute for Materials Research and Testing. Germany, [s.n.]: 2000. Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/powdcell/>>. Acesso em: 24 jul. 2016.

KUSTROWSKI, P. et al. Acidity and basicity of hydrotalcite derived mixed Mg–Al oxides studied by test reaction of MBOH conversion and temperature programmed desorption of NH₃ and CO₂. **Materials Research Bulletin**, v. 39, p. 263–281, 2004.

KUSTROWSKI, P. et al. Tuning of textural properties of mixed metal oxides by changes in anionic composition of hydrotalcite-like precursors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 775–782, 2009.

LAUGIER, J.; BOCHU, B. **CHECKCELL**. França: Laboratoire des Matereriaux et du Génie Physique de L'École Supérieure de Physique de Grenobl, 2000. Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/achekcell.htm>>. Acesso em: 20 maio 2015.

LEE, G. et al. Simple preparation method for Mg–Al hydrotalcites as base catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 423, p. 347–355, 2016.

LEE, W. D. et al. Preparation and properties of layered double hydroxide/poly(ethyleneterephthalate) nanocomposites by direct melt compounding. **Polymer**, v. 47, p. 1364–1371, 2006.

LI, D. et al. Preparation of NiCu/Mg/Al catalysts from hydrotalcite-like compounds for hydrogen production by steam reforming of biomass tar. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 10959-10970, 2014.

LIU et al. Catalytic reduction of NO, by CO on hydrotalcites-derived mixed oxides CoAlM and MgAlM (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, CU). **Chinese Journal Of Chemlstry**, v. 17, n. 6, p. 559-608, 1999.

LOISEAU, T. A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. **Chem. Eur. J.**, v. 10, p. 1373-1382, 2004.

LONDON, J.; BELL, A. Infrared spectra of carbon monoxide, carbon dioxide, nitric oxide, nitrogen dioxide, nitrous oxide and nitrogen adsorbed on copper oxide. **Journal of Catalysis**, v. 40, p. 32-40, 1973.

LWIN, Y. et al. Synthesis and characterization of Cu-Al layered double hydroxides. **Materials Research Bulletin**, v. 36, p. 193-198, 2001.

MASCALA, G. S. et al. Transesterification Catalysts from Iron Doped Hydrotalcite-like Precursors: Solid Bases for Biodiesel Production. **Catalysis Letters**, v. 122, p. 205-209, 2008.

MACHEJ, T. et al. Cu/Mn-based mixed oxides derived from hydrotalcite-like precursorsas catalysts for methane combustion. **Applied Catalysis A: General**, v. 474, p. 87-94, 2014.

MAIA, T. A.; BELLIDO, JORGE D. A.; ASSAF, E. M. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/ γ -Al₂O₃. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 339-345, 2007.

MEYER, D. **Estudo da influência da temperatura na desativação de catalisadores automotivos comerciais**. [Rio de Janeiro]: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2007.

MINKINA, T. M. New Approaches to Studying Heavy Metals in Soils by X-Ray Absorption Spectroscopy (XANES) and Extractive Fractionation. **Geochemistry International**, v. 54, n. 2, p.197-204, 2016.

MUÑOZ LONDOÑO, VERÓNICA. **Materiais tipo hidrotalcita contendo Cu como precursores de catalisadores para a redução de NO pelo CO**. [Rio de Janeiro]: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2014.

MUÑOZ et al. Copper-aluminum hydrotalcite type precursors for NO_x abatement. **Catalysis Today**, v. 250, p. 173-179, 2015.

NAGAI, Y. et al. Operando XAFS study of catalytic NO reduction over Cu/CeO₂: the effect of copper-ceria interaction under periodic operation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 8461-8465, 2013.

NANGOI, I. M. et al. Theoretical studies of the interaction of terephthalate anion in MgAl-layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 131-137, 2015.

NEWMAN, S. P.; JONES, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. **New Journal Chemistry**, p.105-115, 1998.

OCAÑA ZARCEÑO, M. DE LOS Á. **Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: Aplicación en catálisis básica**. 2005. 306 f. Tese (Doutorado em engenharia química) - Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Complutense de Madrid, Madrid, 2005.

ODAKA, M.; KOIKE, N.; SUZUKI, H. Influence of catalyst deactivation on N₂O emissions from automobiles. **Chemosphere Global Change Scienc**, p. 413-423, 2000.

OKAMOTO, Y. Zirconia-supported copper catalysts for NO-CO reactions (Surface copper species on zirconia). **Journal Chemical Society, Faraday Translation**, v. 93, p. 3879-3885, 1997.

OKAMOTO, Y. et al. Surface copper-TiO₂ interaction species for NO-CO reactions. **Applied Surface Science**, v. 121/122, p. 509-512, 1997.

OKAMOTO, Y.; OHTO, K.; IMANAKA, T. Reduction of nitric oxide by carbon monoxide over zirconia-supported metal oxide catalysts. **Collection of chemical engineering treatises**, v. 19, p. 863-869, 1993.

PÂRVULESCU, V.; GRANGE, P.; DELMON, B. Catalytic removal of NO. **Catalysis Today**, v. 46, p. 233-216, 1998.

PATEL, A. et al. Structural sensitivity of mesoporous alumina for copper catalyst loading used for NO reduction in presence of CO. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 101, p. 27-43, 2015.

PEÑA, J. A. et al. Hydrogenation of Acetylene over Ni/NiAl₂O₄ Catalyst: Characterization, Coking, and Reaction Studies. **Journal Of Catalysis**, v. 159, p. 313-322, 1996.

PÉREZ-RAMÍREZ, J.; ABELLÓ, S.; VAN DER PERS, N. M. Influence of the Divalent Cation on the Thermal Activation and Reconstruction of Hydrotalcite-like Compounds. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 3642-3650, 2007.

RAMASWAMY, V. et al. Structural and spectral features of nano-crystalline copper-stabilized zirconia. **Catalysis Today**, v. 97, p. 63-70, 2004.

RANGEL, M. C.; CARVALHO, M. F. A. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. **Química nova**, v. 26, p. 265-277, 2003.

RIBEIRO, Douglas Guerreiro. **Estudo da desativação hidrotérmica de catalisadores automotivos comerciais**. 2013. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

RIO DE JANEIRO (Estado). INEA. **Plano de Controle da Poluição Veicular**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2011.

RIVES, V.; KANNANB, S. Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing Cu²⁺, Ni²⁺ and Al³⁺. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, p. 489-495, 2000.

ROY, A. et al. **Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.

ROY, S.; BAIKER, A. NO_x Storage-Reduction Catalysis: from mechanism and materials properties to storage-reduction performance. **Chemical Reviews**, v. 6, p. 179–198, 2009.

SAHLI, N. et al. Ni Catalysts From NiAl₂O₄ Spinel For CO₂ Reforming Of Methane. **Catalysis Today**, v. 113, p. 187–193, 2006.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii And Systematic Studies Of Interatomic Distances In Halides And Chalcogenides. **Acta Cryst.**, A32, p. 751-767, 1976.

SHARMA, S. K. et al. Effect Of Hydrothermal Conditions On Structural And Textural Properties Of Synthetic Hydrotalcites Of Varying Mg/Al Ratio. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 4856-4865, 2007.

SHEN, J.; TU, M.; HU, C. Structural And Surface Acid/Base Properties Of Hydrotalcite-Derived Mg/Al Oxides Calcined At Varying Temperatures. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 137, p. 295, 1998.

SOUZA, G. et al. Decomposition Of Ethanol Over Ni-Al Catalysts: Effect Of Copper Addition. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 335 – 345, 2012.

SOUZA, M. M. V. M. Copper-Based Catalysts Prepared From Hydrotalcite Precursors For Shift Reaction At Low Temperatures. **Catalysis Today**, v. 133–135, p. 750–754, 2008.

STEGENGA, S. et al. Catalysis and Automotive Pollution Control II, Studies in Surface. **Science and Catalysis**, v. 71, 1991.

SUN, S. et al. Low-temperature CO oxidation on CuO/CeO₂ catalysts: the significant effect of copper precursor and calcination temperature. **Catalysis Science Technology**, v. 5, p. 3166–3181, 2015.

TANABE, Eurico Yuji. **Óxidos do tipo Perovskitas para reações de decomposição direta de NO e redução de NO com CO**. 2006. 137 f. Dissertação (Mestrado em ciências (Físico-químicas)) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

TANG, C. et al. Solid State Preparation of NiO-CeO₂ catalyst for NO reduction. **Catalysis Today**, v. 281, p. 575-582, 2017.

TEIXEIRA, E. C.; FELTES, S.; RAMOS, R. Estudo das emissões de fontes móveis na região metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do sul. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 244–248, 2008.

THAO, N. T.; HUYEN, L. T. K. Catalytic Oxidation Of Styrene Over Cu-Doped Hydrotalcites. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 840–850, 2015.

TICHIT, D. et al. Preparation of Zr-Containing Layered Double Hydroxides and Characterization of the Acido-Basic Properties of Their Mixed Oxides. **Chem. Mater.**, v. 14, p. 1530-1538, 2002.

TOUAHRA, F. et al. Effect of the Ni/Al ratio of hydrotalcite-type catalysts on their performance in the methane dry reforming process. **Appl Petrochem Res**, v. 6, p.1–13, 2016.

TRIANAFYLLIDIS, K. S. et al. Iron-modified hydrotalcite-like materials as highly efficient phosphate sorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 342, p. 427–436, 2010.

TUZA, P. V. et al. Production Of Renewable Hydrogen By Aqueous-Phase Reforming Of Glycerol Over Ni-Cu Catalysts Derived From Hydrotalcite Precursors. **Renewable Energy**, v. 50, p. 408-414, 2013.

VACCARI, A. Clays And Catalysis: A Promising Future. **Applied Clay Science**, v. 14, n. 4, p. 161–198, 1999.

VELÁSQUEZ, J. **Obtención Y Caracterización De Hidrotalcitas Trimetalicas Como Precursores Para Catalizadores**. [s.l.] Universidad de Antioquia, 2008.

VELU S.; SWAMY, C. S. Selective C-Alkylation Of Phenol With Methanol Over Catalysts Derived From Copper-Aluminium Hydrotalcite-Like Compounds. **Applied Catalysis A: General**, v. 145, p. 141-153, 1996.

VUCELIC, M.; MOGGRIDGE, G. D.; JONES, W. Thermal Properties of Terephthalate- and Benzoate-Intercalated LDH. **J. Phys. Chem.**, v. 99, n. 20, 1995.

WEN, B; HE, M. Study Of The Cu-Ce Synergism For NO Reduction With CO In The Presence Of O₂, H₂O And SO₂ In FCC Operation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 75–82, 2002.

XIANRUI, G. et al. Promotional effect of CO pretreatment on CuO/CeO₂ catalyst for catalytic reduction of NO by CO. **Journal of Rare Earths**, v. 32, n. 2, p. 139-145, 2014.

XIAO, S. Highly efficient Cu-based catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol. **Catalysis Communications**, v. 281, p. 327-336, 2016.

XIE, W.; PENG, H.; Chen, L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis: Chemical A**, v. 246, p. 24–32, 2006.

XIONG, Y. et al. Effect of CO-pretreatment on the CuO–V₂O₅/γ-Al₂O₃ catalyst for NO reduction by CO. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, p. 4416–4425, 2014.

XU, C. et al. Effect of activation temperature on the surface copper particles and catalytic properties of Cu–Ni–Mg–Al oxides from hydrotalcite-like precursors. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 996–999, 2011.

XUE, J.; GRIFT, T. E.; HANSEN, A. C. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 2, p. 1098–1116, 2011.

YANG, Z.; Fischer, H.; Polder, R. Synthesis and characterization of modified hydrotalcites and their ion exchange characteristics in chloride-rich simulated concrete pore solution. **Cement & Concrete Composites**, v. 47, p. 87–93, 2014.

YAO, X. et al. NO reduction by CO over CuO–CeO₂ catalysts: effect of preparation methods. **Catalysis Science Technology**, v. 3, p. 1355-1366, 2013.

YOSHIDA, H. Catalytic CO–NO reaction over Cr–Cu embedded CeO₂ surface structure. **Catalysis Today**, v. 281, p. 590-595, 2017.

ZENG, H. et al. Preparation of Mg-Al hydrotalcite by urea method and its catalytic activity for transesterification. **AIChE Journal**, v. 55, n. 5, p. 1229-1235, 2009.

ZHANG, R. Reduction of NO by CO over nanoscale LaCo_{1-x}Cu_xO₃ and LaMn_{1-x}Cu_xO₃ perovskites. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 258, p. 22–34, 2006.

ZHANG, R.; HELLINGA, K.; MCEWENA, J. Ab initio X-ray absorption modeling of Cu-SAPO-34: Characterization of Cu exchange sites under different conditions. **Catalysis Today**, v. 267, p. 28–40, 2016.

ZHAO, Y. et al. Preparation of layered double hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. **Chemical Materials**. v. 14, p. 4286-4291. 2002.

ZHOU, S. et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Cu–Ni–Al hydrotalcite. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 627–633, 2011.

ZHU, H. et al. Selective hydrogenation of furfural to cyclopentanone over Cu-Ni-Al hydrotalcite-based catalysts. **Korean Journal Chemical Engineering**, v. 31, n. 4, p. 593-597 2014.

APÊNDICE A – Difractogramas do precursor Cu100 e das fases contendo a combinação dos elementos Al, Cu, C, O e H

As Figuras nesta seção apresentam as buscas realizadas na base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) com todas as possibilidades de combinação dos elementos Al, Cu, C, O e H. Em especial, as Figuras 39 e 40 referem-se a comparação do difratograma do precursor Cu100 com os padrões de diferentes fases malaquitas existentes nesta base de dados. Os padrões são identificados pela fórmula do composto, número e o respectivo grupo espacial pertencente.

Figura 39 – Difractogramas do precursor Cu100 e das fases malaquitas (Hidroxicarbonato de cobre). $(\text{Cu}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{Cu}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2)(\text{H}_2\text{O})_6$ 169665 P-1; $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 182324 P1 21c 1; $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$ 260600 P1 21 1; $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 109967 P121n1

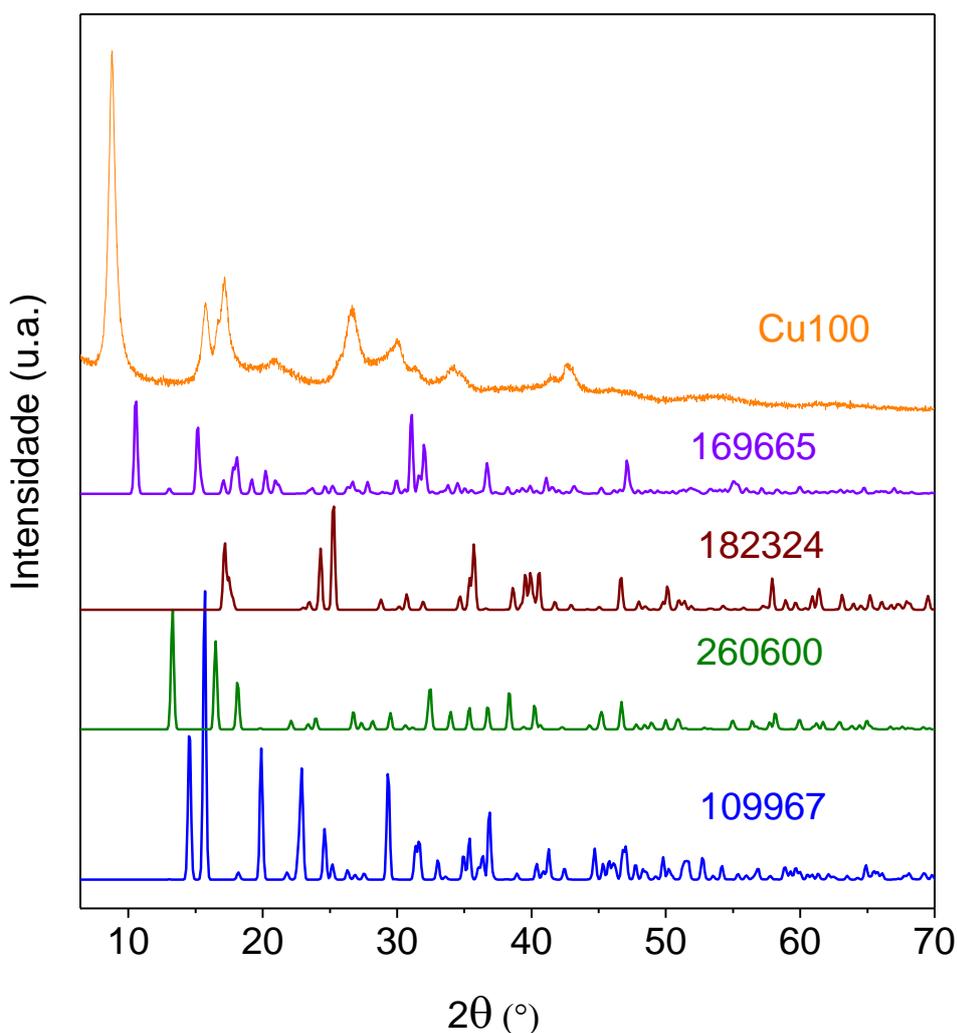
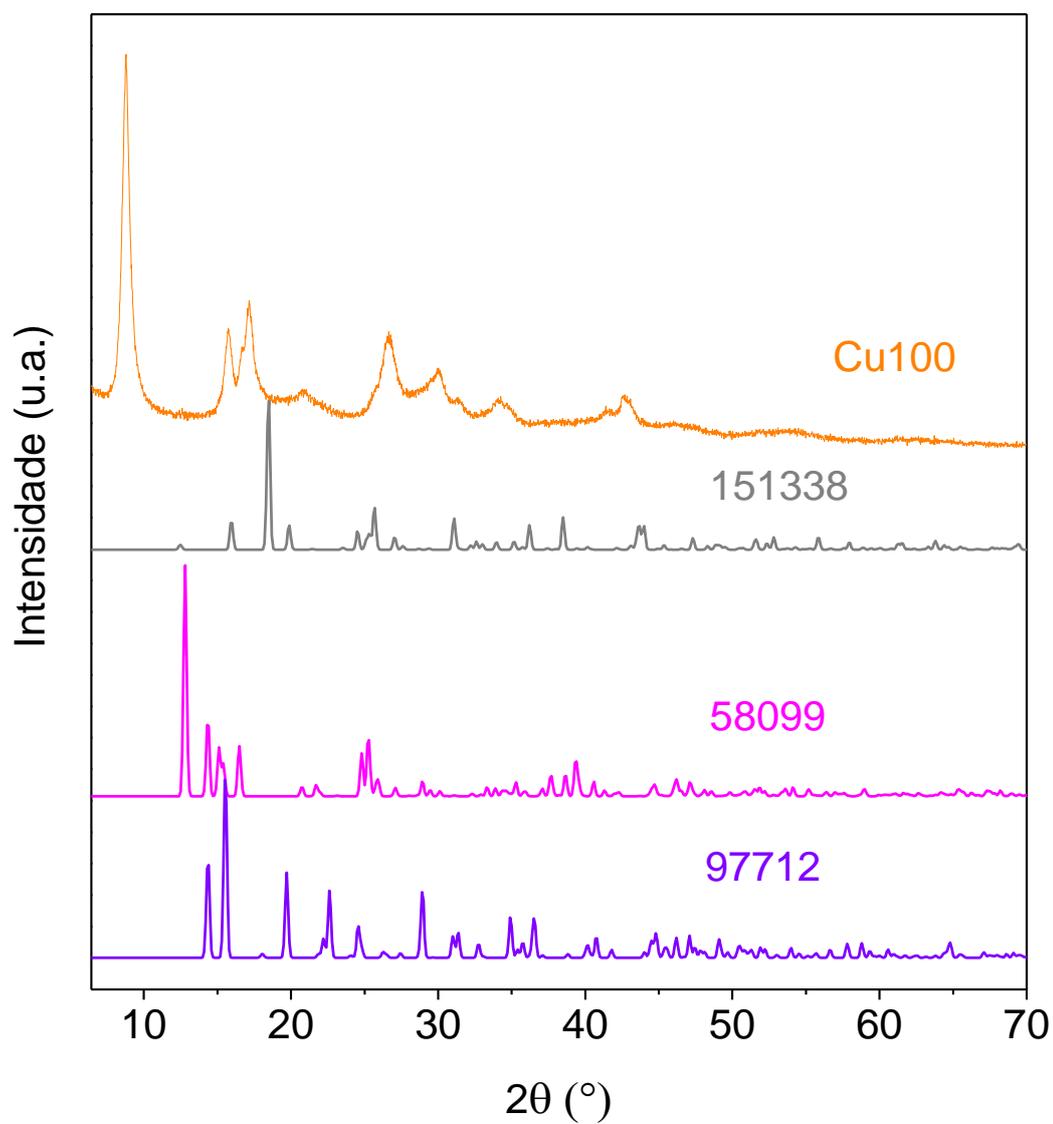
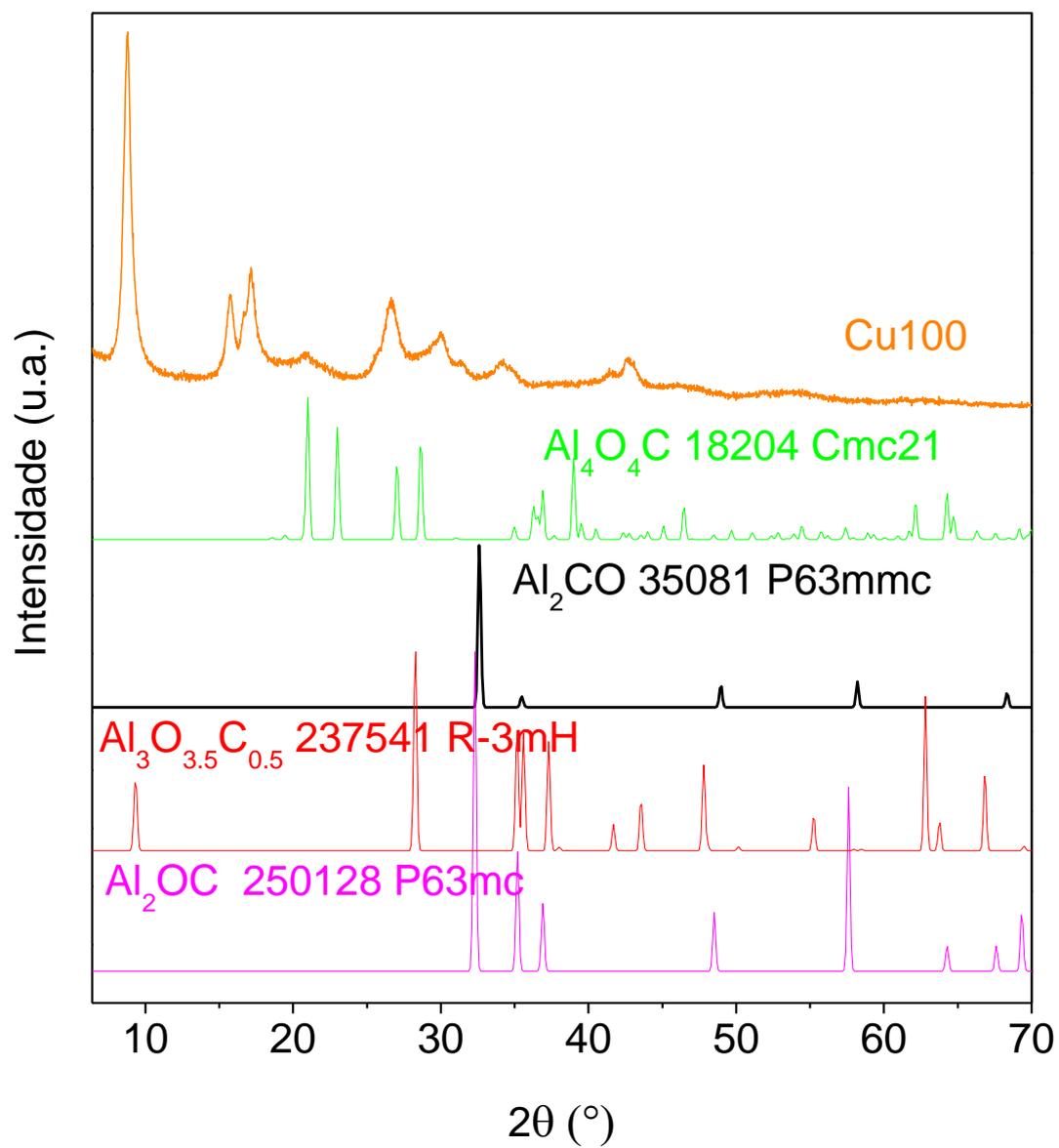


Figura 40 – Difratoograma do precursor Cu100 e das fases malaquitas (Hidroxicarbonato de cobre). $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ 151338 P b c a; $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})$ 58099 C 12c 1; $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 97712 P 1 21a 1



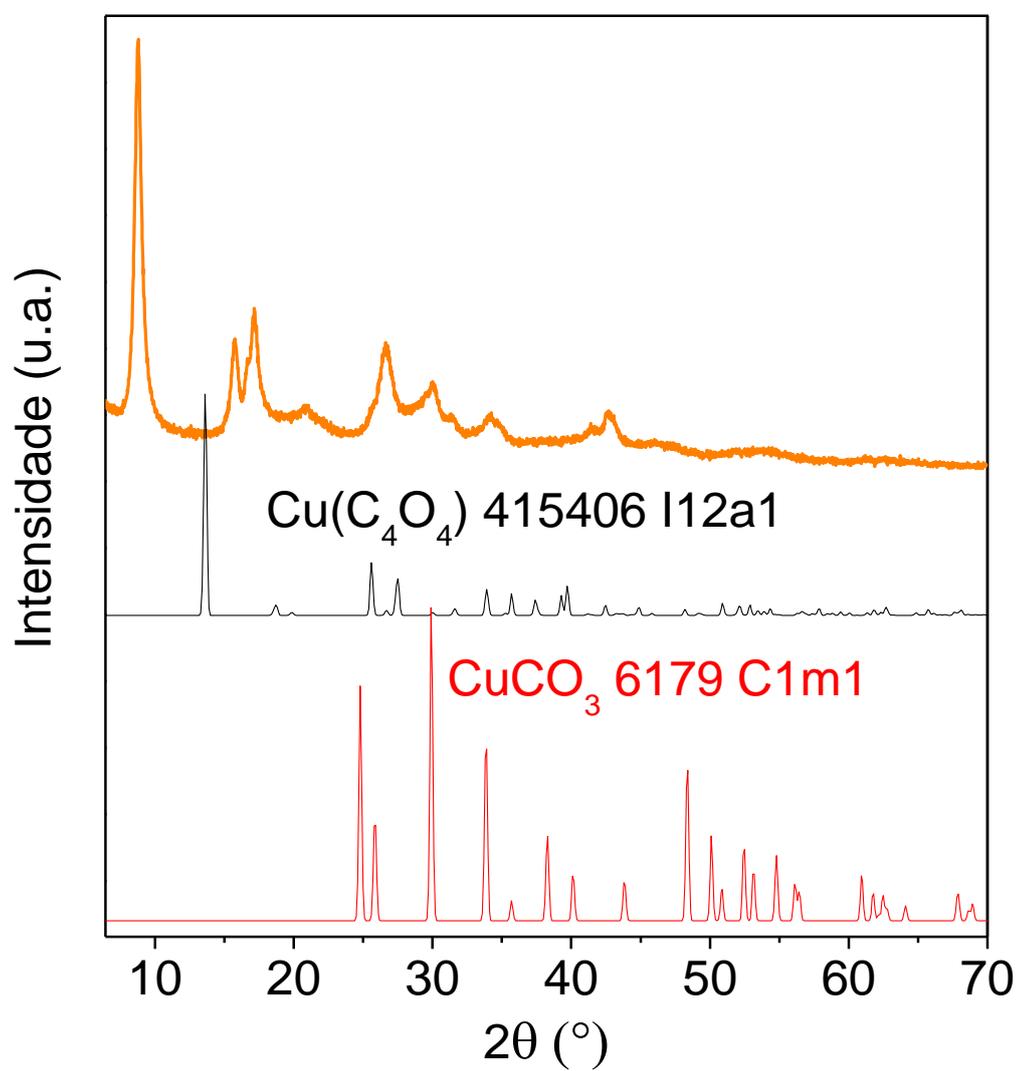
Fonte: O autor, 2016.

Figura 41 – Difratoformas do precursor Cu100 e das fases contendo a combinação dos elementos Al, O e C



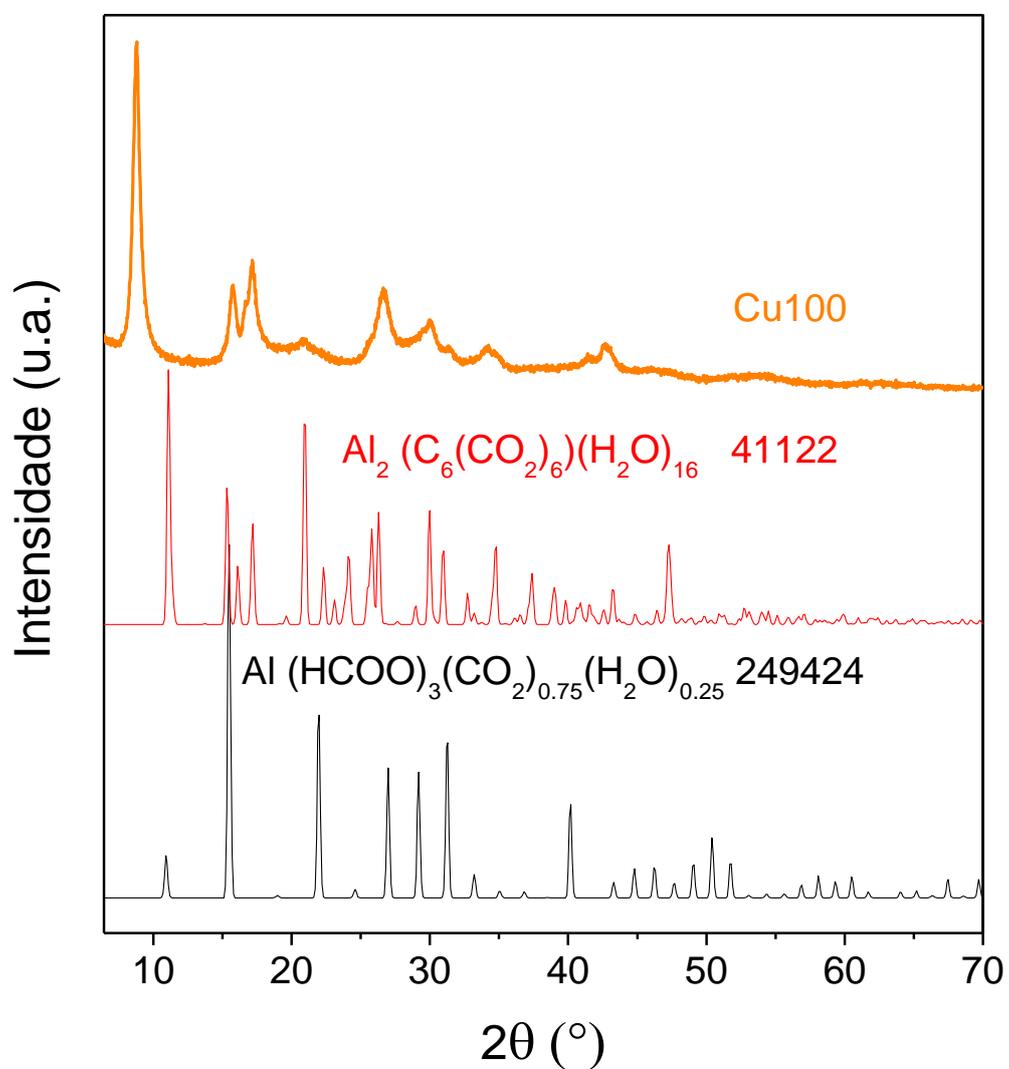
Fonte: O autor, 2016.

Figura 42 – Difratoogramas do precursor Cu100 e das fases contendo a combinação dos elementos Cu, O e C



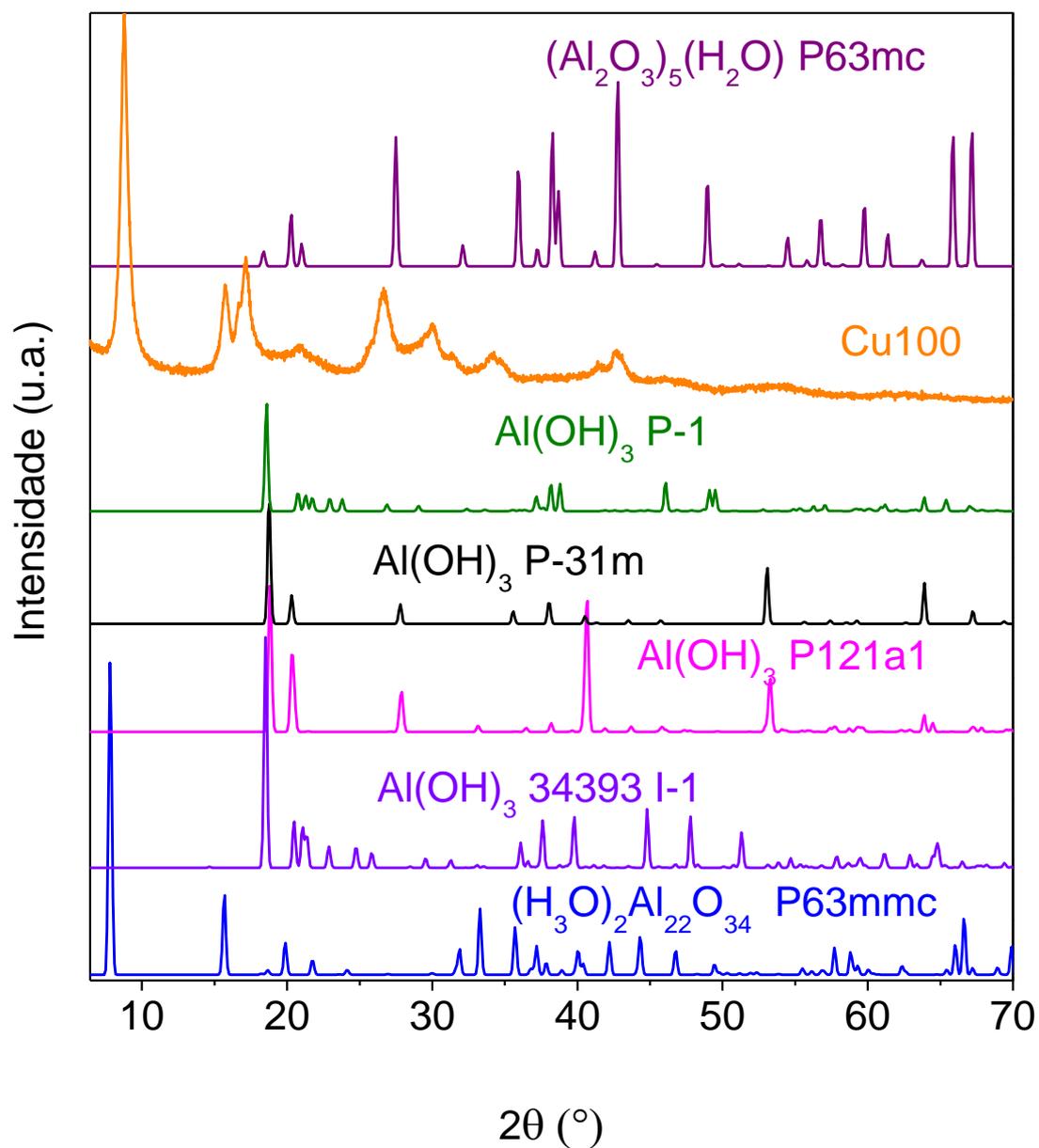
Fonte: O autor, 2016.

Figura 43 – Difratogramas do precursor Cu100 e das fases contendo a combinação dos elementos Al, O, C e H. $\text{Al}(\text{HCOO})_3(\text{CO}_2)_{0.75}(\text{H}_2\text{O})_{0.25}$ 249424 I m-3; $\text{Al}_2(\text{C}_6(\text{CO}_2)_6)(\text{H}_2\text{O})_{16}$ 41122 I 41a c d Z



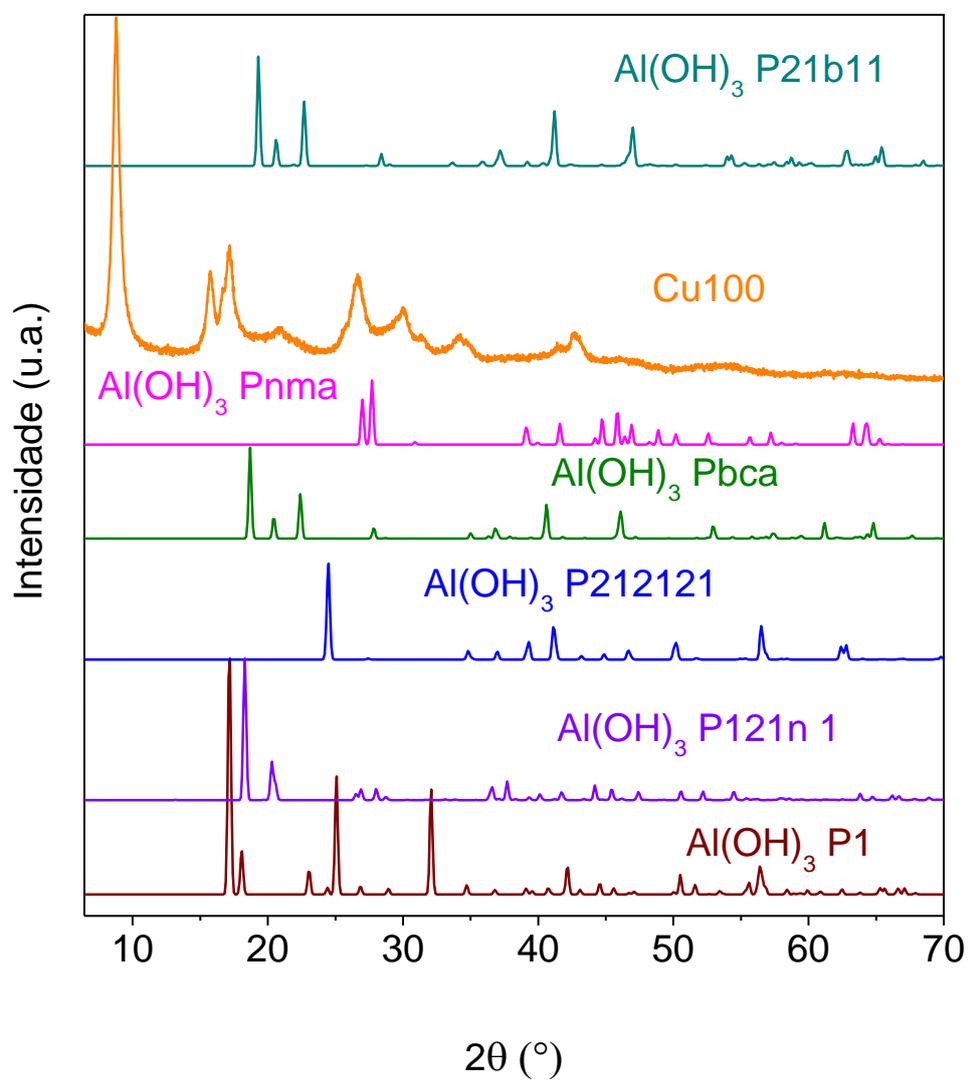
Fonte: O autor, 2016.

Figura 44 – Difratogramas do precursor Cu100 e das fases contendo a combinação dos elementos Al, O, e H. $(\text{Al}_2\text{O}_3)_5(\text{H}_2\text{O})$ 23651 P63 m c; $\text{Al}(\text{OH})_3$ 50581 P-1; $\text{Al}(\text{OH})_3$ 38108 P-31 m; $\text{Al}(\text{OH})_3$ 26830 P1 21a 1; $\text{Al}(\text{OH})_3$ 34393 I-1; $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$ 2383 P63m mc



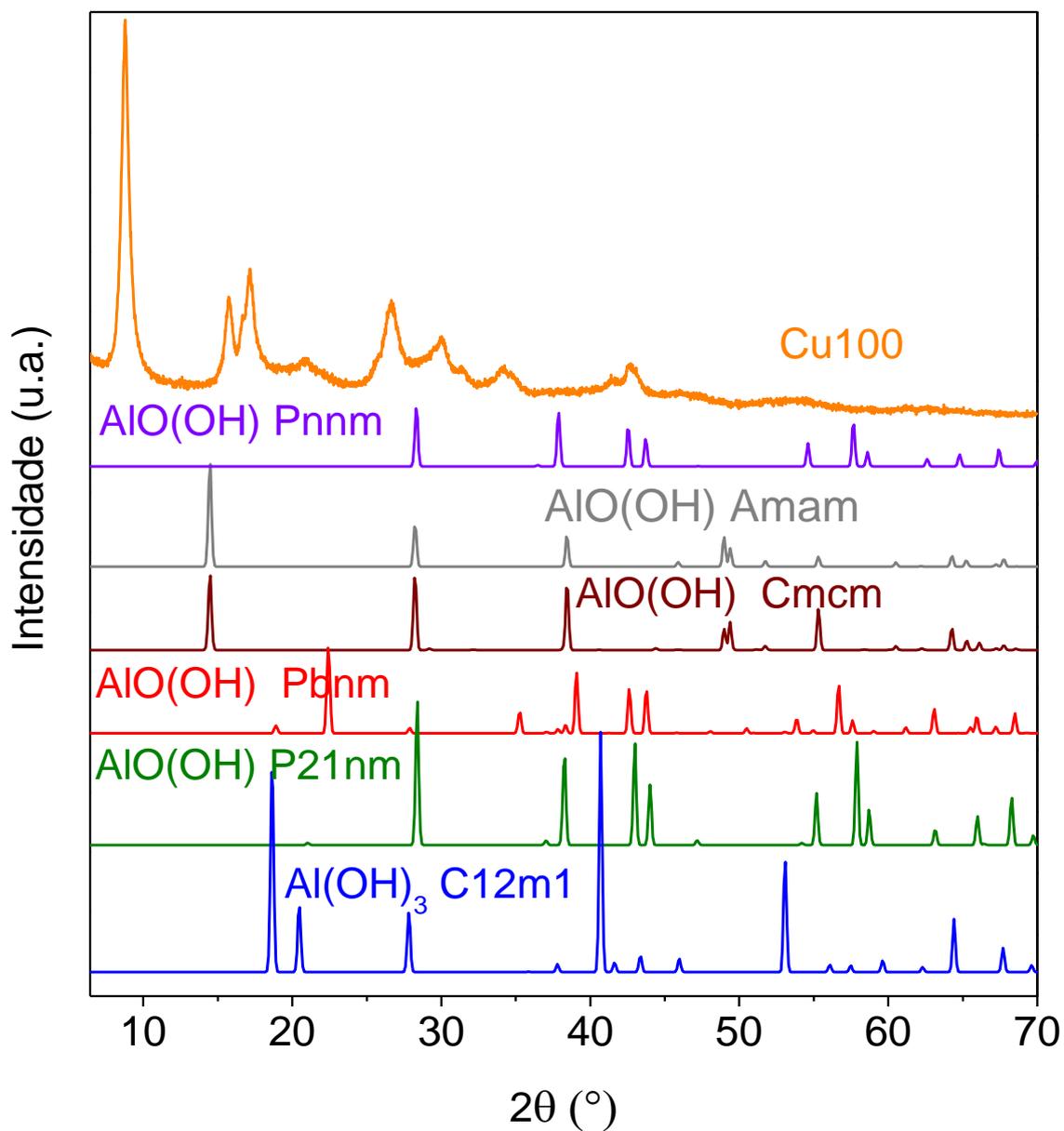
Fonte: O autor, 2016.

Figura 45 – Difratogramas do precursor Cu100 e das fases contendo a combinação dos elementos Al, O, e H. Al(OH)_3 245302 P21b 11; Al(OH)_3 181008 P n m a; Al(OH)_3 413987 P b c a; Al(OH)_3 181006 P 21 21 21; Al(OH)_3 184003 P1 21n 1; Al(OH)_3 164048 P1



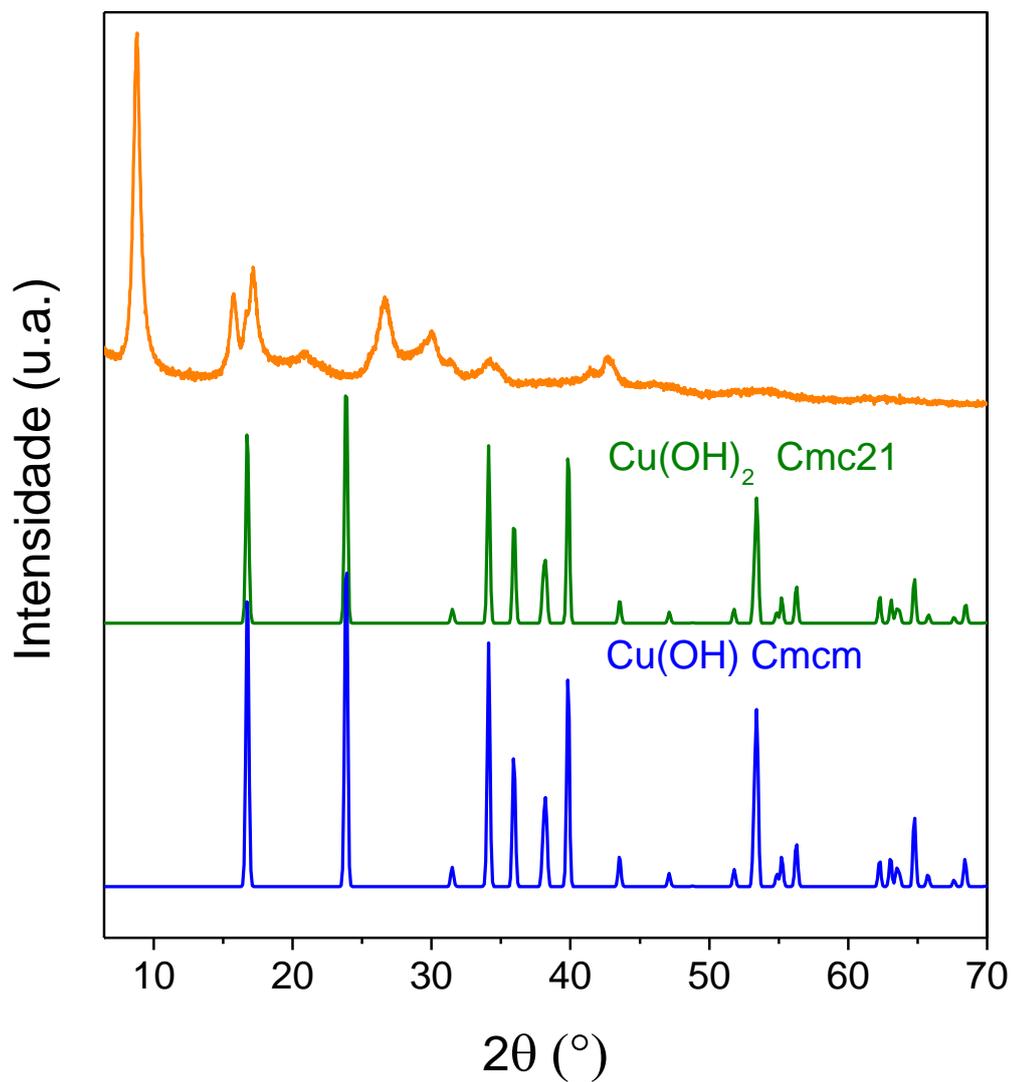
Fonte: O autor, 2016.

Figura 46 – Difratoformas do precursor Cu100 e das fases contendo a combinação dos elementos Al, O, e H. AlO(OH) 166337 P n n m; AlO(OH) 15696 A m a m; AlO(OH) 27865 C m c m; AlO(OH) 173074 P b n m; AlO(OH) 166335 P21 n m; Al(OH)₃ code 38303 C 1 2m 1



Fonte: O autor, 2016.

Figura 47 – Difratoogramas do precursor Cu100 e das fases contendo a combinação dos elementos Cu, O, e H. Cu(OH)_2 68459 Cmc21; Cu(OH)_2 15455 Cmcn

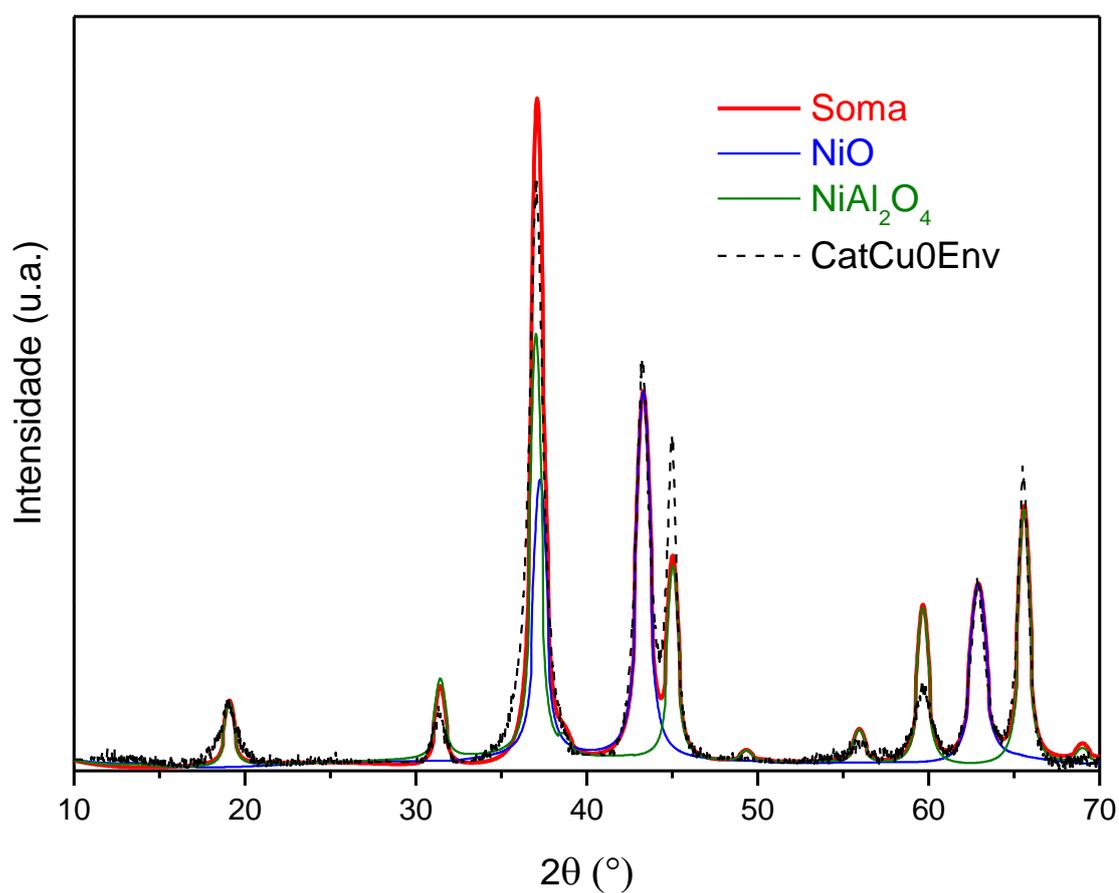


Fonte: O autor, 2016.

APÊNDICE B – Refinamento Rietveld dos catalisadores envelhecidos

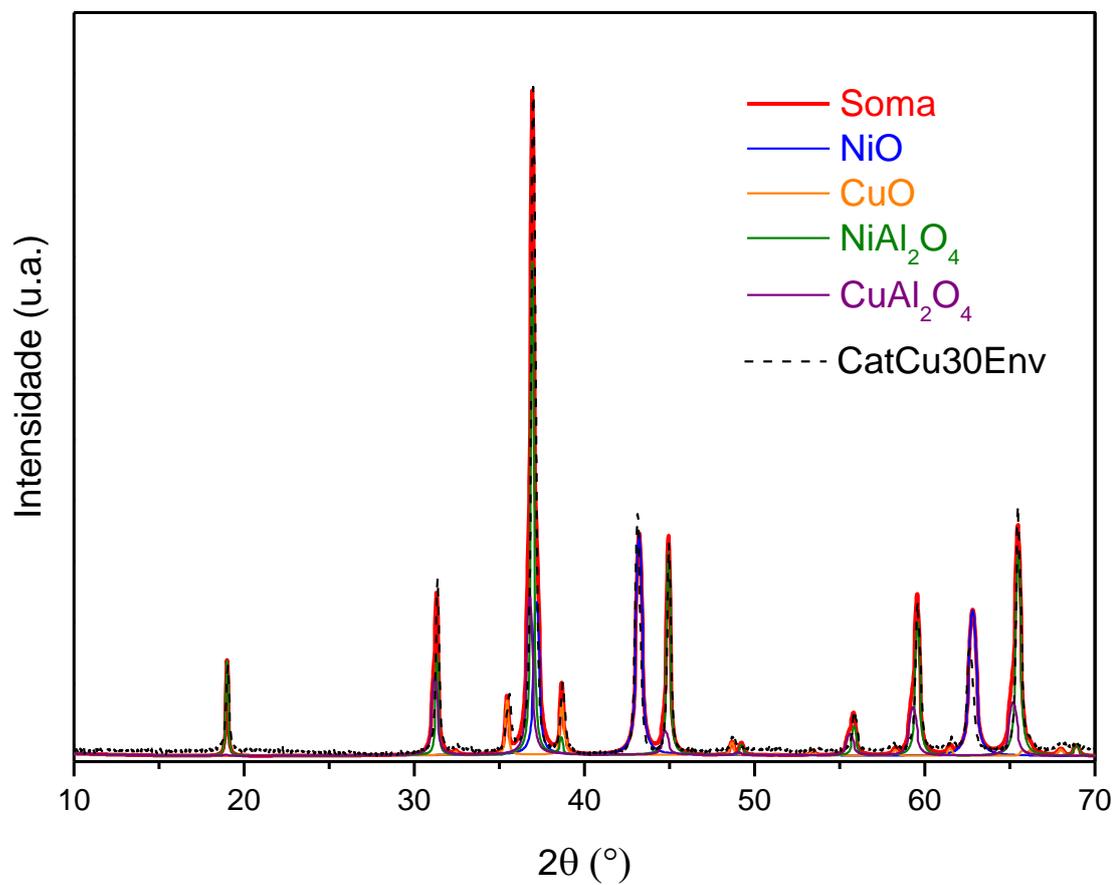
As Figuras nesta seção apresentam o refinamento Rietveld dos catalisadores envelhecidos. O refinamento foi realizado no software Powdercell (W. Kraus e G. nolze, 2000). Os padrões utilizados foram NiO ICSD 76670, CuO ICSD 16025, NiAl₂O₄ ICSD 247071 e CuAl₂O₄ ICSD 61454.

Figura 48 – Refinamento Rietveld do catalisador CatCu0Env. Rp = 4,79; Rwp = 6,95; Rexp = 4,04. Soma = total de todas as fases presente



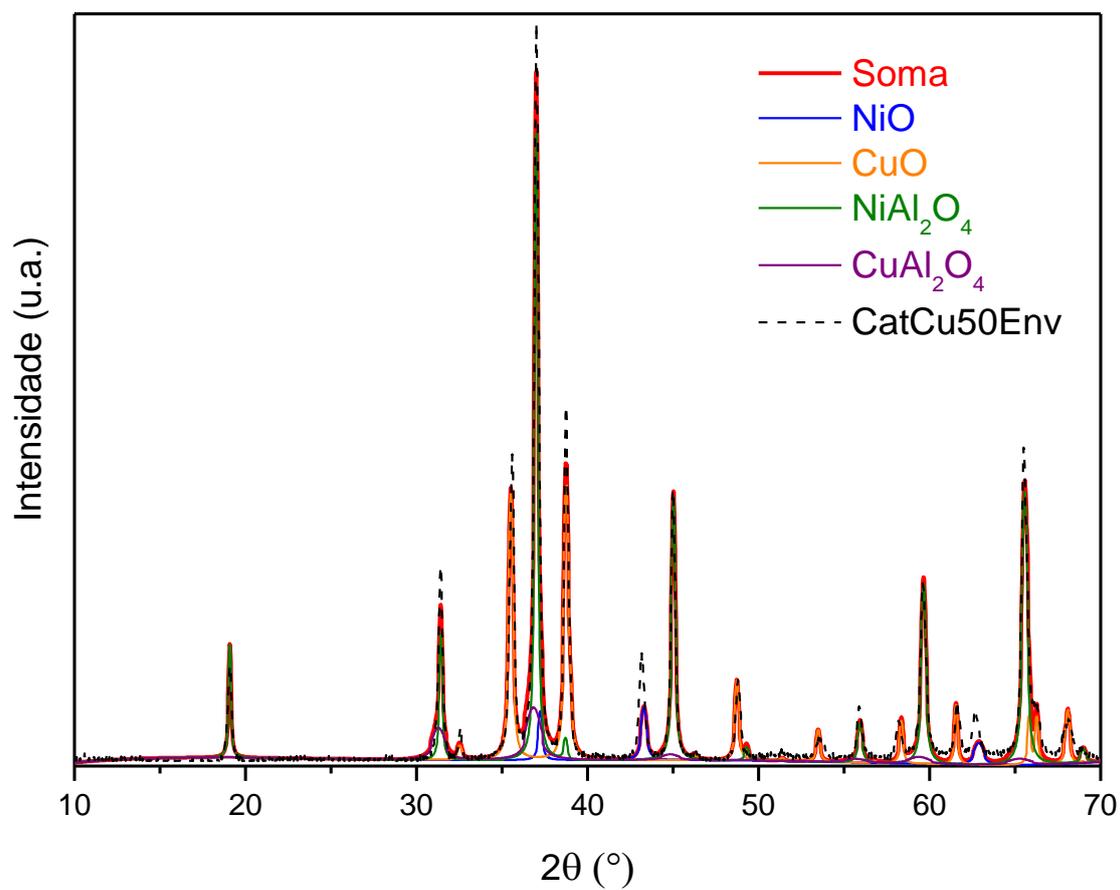
Fonte: O autor, 2016.

Figura 49 – Refinamento Rietveld do catalisador CatCu30Env. $R_p = 3,89$; $R_{wp} = 7,93$; $R_{exp} = 9,18$. Soma = total de todas as fases presente



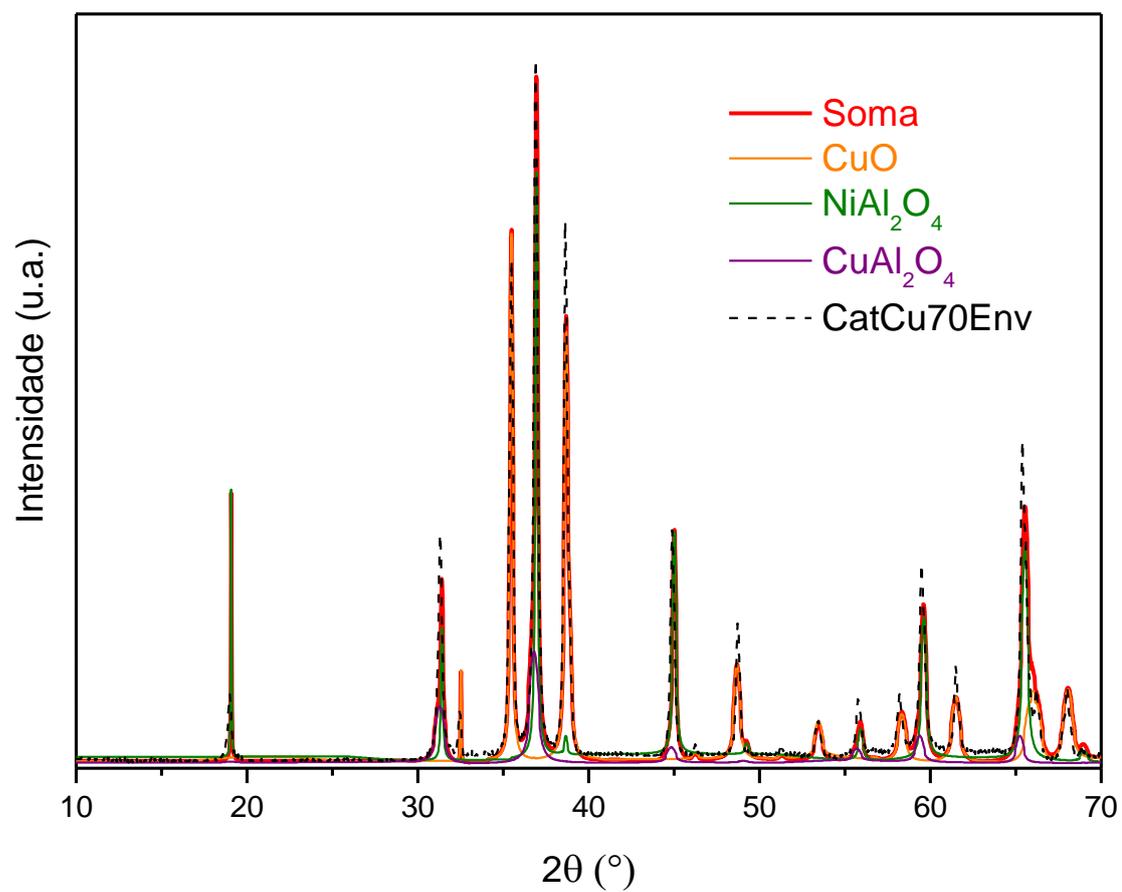
Fonte: O autor, 2016.

Figura 50 – Refinamento Rietveld do catalisador CatCu50Env. $R_p = 1,90$; $R_{wp} = 3,35$; $R_{exp} = 6,52$. Soma = total de todas as fases presente



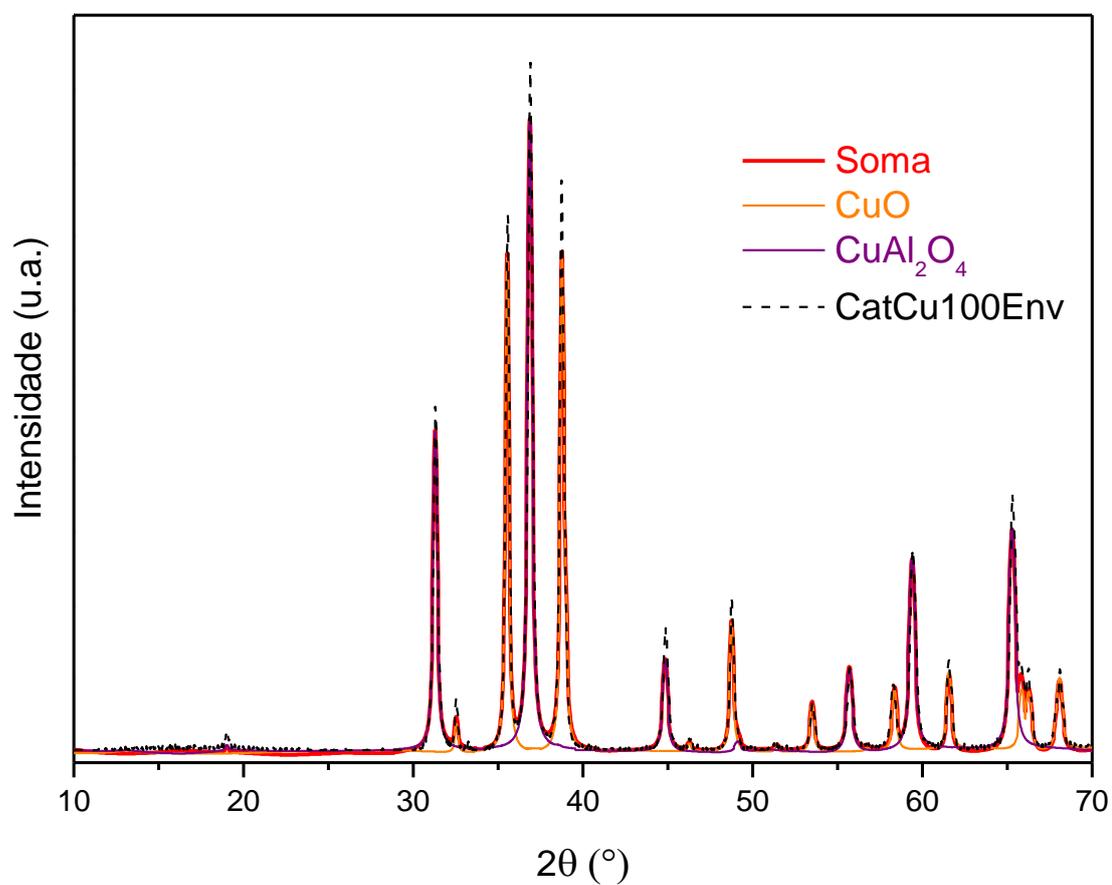
Fonte: O autor, 2016.

Figura 51 – Refinamento Rietveld do catalisador CatCu70Env. $R_p = 1,52$; $R_{wp} = 3,60$; $R_{exp} = 8,97$. Soma = total de todas as fases presente



Fonte: O autor, 2016.

Figura 52 – Refinamento Rietveld catalisador CatCu100Env. $R_p = 3,93$; $R_{wp} = 6,29$; $R_{exp} = 11,67$. Soma = total de todas as fases presente

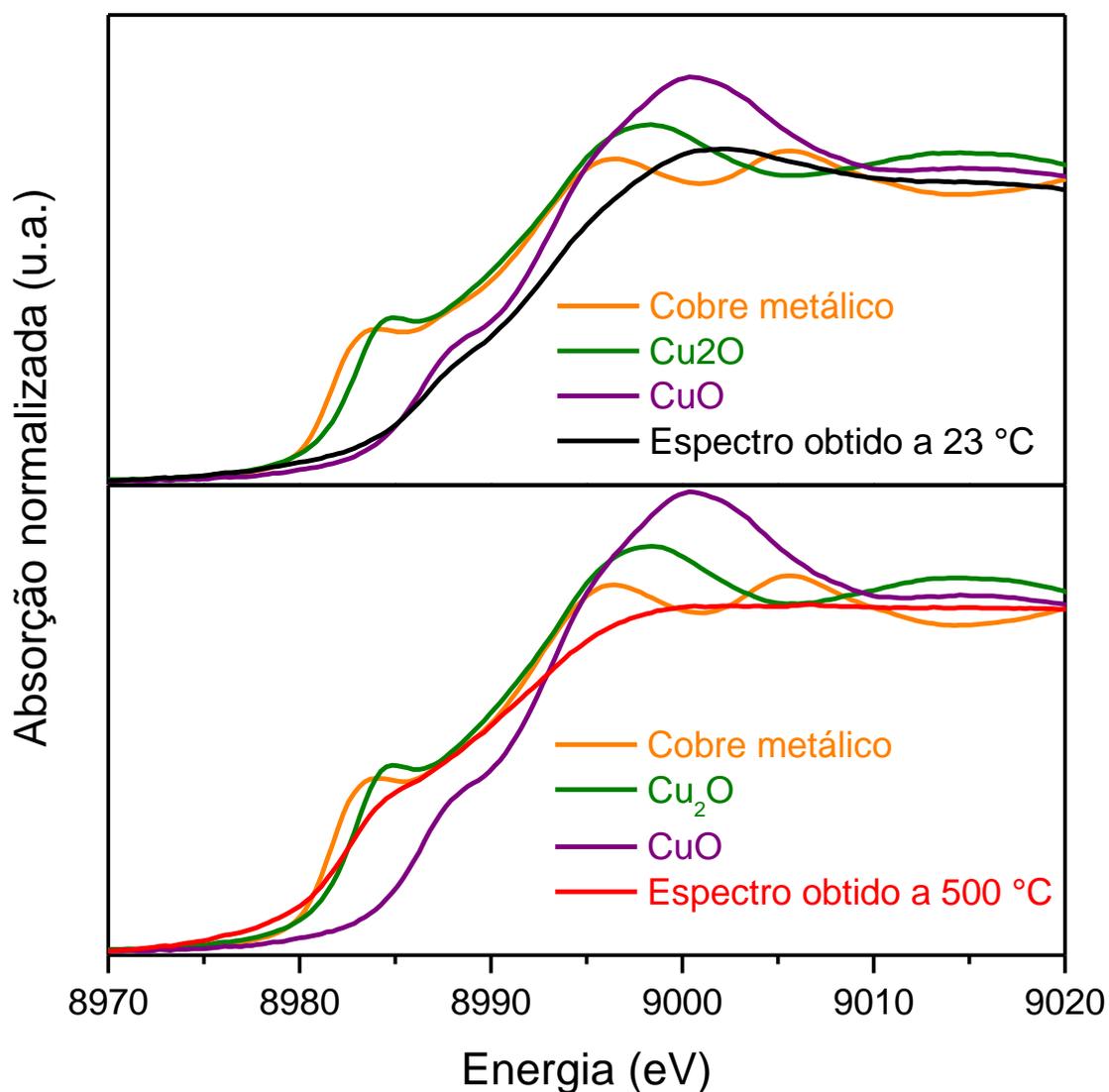


Fonte: O autor, 2016.

APÊNDICE C – Espectros XANES da reação de redução do NO pelo CO

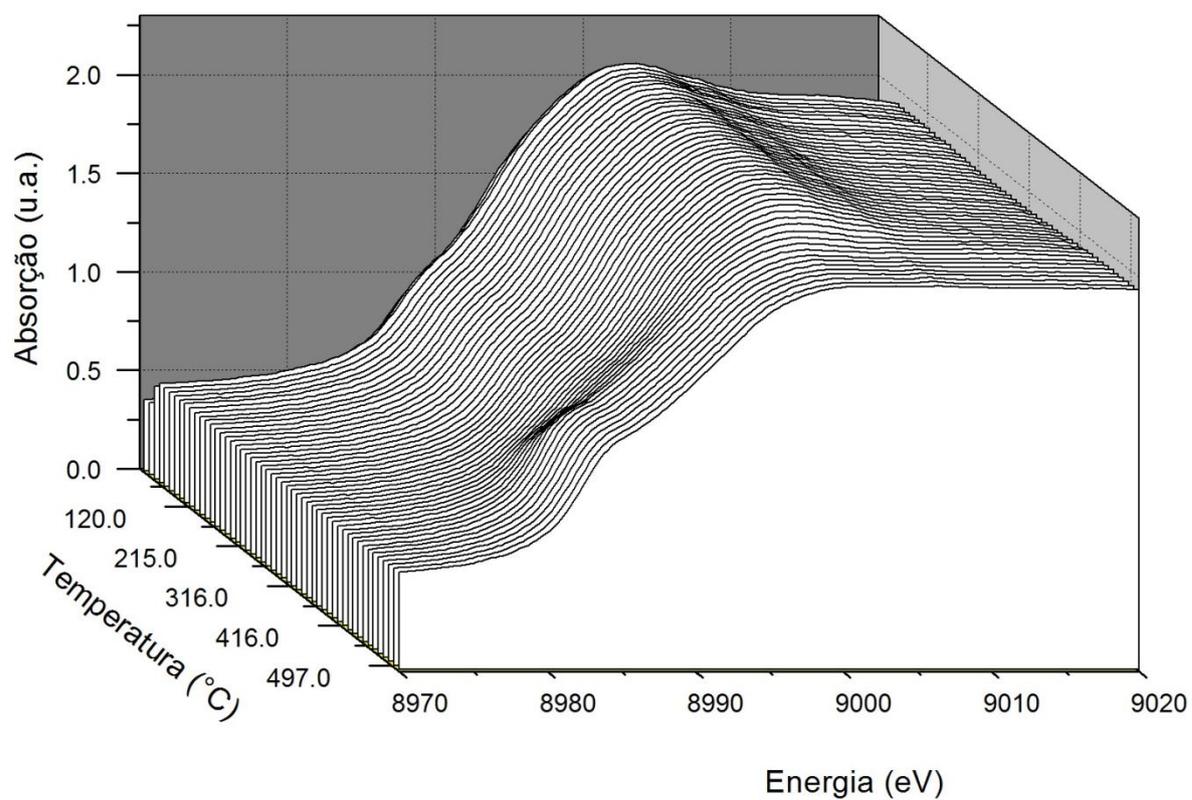
Esta seção apresenta os espectros XANES obtidos durante a reação de redução do NO pelo CO, utilizando o catalisador CatCu100.

Figura 53 – Espectros de XANES obtidos durante a reação de redução do NO pelo CO e padrões das espécies cobre. Catalisador CatCu100. (a) Espectro obtido a temperatura ambiente e padrões; (b) Espectro obtido a 500 °C e padrões



Fonte: O autor, 2016.

Figura 54 – Espectros de XANES dispostos em 3D, obtidos durante a reação de redução do NO pelo catalisador CatCu100

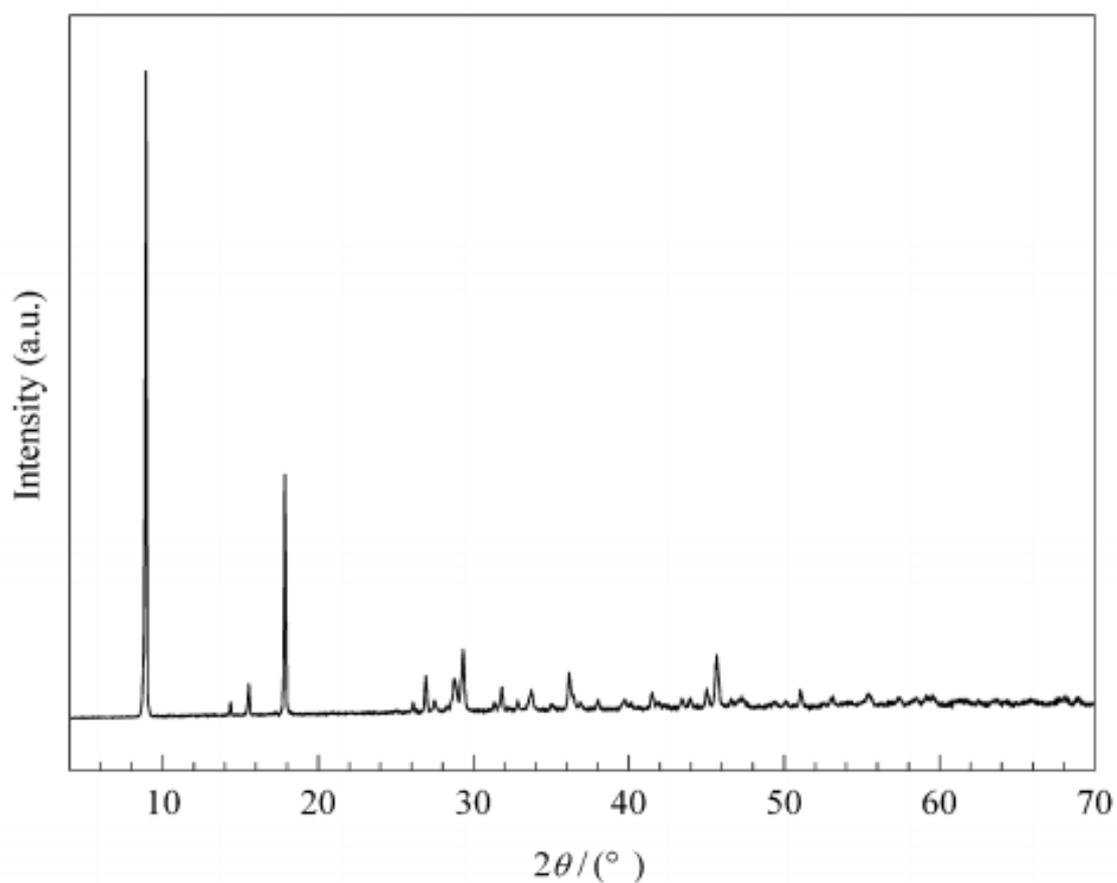


Fonte: O autor, 2016.

ANEXO - Difratoograma de raios X e espectro de infravermelho do material MIL-53 (Cu)

Esta seção apresenta o difratograma de raios X e o espectro de infravermelho do material MIL-53 (Cu).

Figura 55 – Difratoograma de raios X do compostos MIL-53 (Cu)



Fonte: Anbia et al., 2012.