

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências Instituto de Química

Carla Levi Oliveira Corrêa

Influência da fase hidrotalcita de Cu-Al na redução do NO pelo CO

Rio de Janeiro 2015

## Influência da fase hidrotalcita de Cu-Al na 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.

Orientadores: Fatima Maria ZanonZotin Luz Amparo Palacio Santos

> Rio de Janeiro 2015

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

C824	Corrêa, Carla Levi Oliveira
	Influência da fase hidrotalcita de Cu-Al na redução do NO pelo CO. / Carla Levi Oliveira Corrêa. – 2015. 98 f.
	Orientador: Fatima Maria Zanon Zotin Co-orientador: Luz Amparo Palacio Santos
	Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.
	1. Catalizadores - Teses. 2. Hidrotalcita – Teses. 3. Cobre – 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 66.097.3

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

Assinatura

Data

### Carla Levi Oliveira Corrêa

### Influência da fase hidrotalcita de Cu-Al na 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 18 de maio de 2015.

Banca Examinadora:

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

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

Prof. Dr. André Luís Alberton Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Déborah Vargas César Instituto de Química – UERJ

Dr. Alexandre Barros Gaspar Instituto Nacional de Tecnologia -INT

> Rio de Janeiro 2015

# DEDICATÓRIA

Dedico esta obra aos meus pais Antônio Carlos e Regina e ao meu marido Elias Corrêa, com todo o meu amor.

#### AGRADECIMENTOS

Ao começar a escrever essa parte é inevitável pensar em como sou uma pessoa abençoada por ter tantos amigos dispostos a me ajudar.

Em primeiro lugar agradeço imensamente a Deus, pois Ele sempre está comigo, mesmo quando cometo erros; e sempre me cerca de pessoas maravilhosas que, alguns chamariam de anjos, eu os chamo de amigos mais chegados que irmãos.

Aos meus pais Antônio e Regina, por sempre acreditarem que eu seria capaz de realizar qualquer coisa e, pelo incentivo, que não ficou apenas em palavras, mas em muitas ações, mesmo quando cansados ou enfermos. Faltariam linhas para expressar a minha eterna gratidão. Obrigada por tudo.

Ao meu marido querido, que sempre e incondicionalmente, me apoia em todas as decisões. Por ter me dado uma família linda e por fazer eu me sentir amada a cada dia. Nunca me permitiu pensar em desistir. Obrigada!

Ao meu trio do barulho, meus filhos amados, João Marcos de 5 anos, um rapazinho, Sofia e Sara de 3 aninhos, minhas princesinhas idênticas e ao mesmo tempo tão diferentes. Esse trio que renova as minhas forças todos os dias a cada vez que os ouço dizer: "Mamãe, você chegou!" Com tanta alegria. Essas três palavrinhas me dão forças para seguir em frente.

Aos meus familiares, principalmente meu sogro Jorge, minha sogra Maria da Paz e minha cunhada e amiga Paula Leite que, sempre estão dispostos a me ajudar, tornando, assim, minha vida fácil e descomplicada.

À orientadora Fatima Zotin, pelo incentivo para ingressar no mestrado, desde o último período da graduação e orientação no desenvolvimento deste trabalho. Sua experiência foi fundamental.

À orientadora Luz Palacio, pela grande ajuda e ensinamentos durante essa jornada. Ensinamentos que ultrapassaram o campo da catálise, pois aprendi a ser uma pessoa melhor. Obrigada pelo enorme carinho e paciência que tem comigo.

À minha amiga Luciana Pires que tanto me ajudou com seus sábios conselhos e também com o inglês. Jamais esquecerei as nossas aulas.

Às minhas amigas Dorian Oliveira e Jacqueline Affonso que sempre estão na torcida pelo meu sucesso e, incrivelmente, sempre que estou chateada, uma delas me liga e torna o meu dia mais agradável.

Aos amigos, Leandro Santos, Rafael Nascimento, Alene Dutra, Rafaela Nascimento, Thainá Barbosa, Lourdes Akaho, pela ajuda e palavras de incentivo.

À amiga Renata Rodrigues que, sempre se disponibilizou a me ajudar com seus enormes conhecimentos e facilidade com a área tecnológica, rsrsrs e ainda me acompanhou na minha primeira síntese. A você o meu muito obrigada.

Aos amigos do grupo de catálise Bruna Pozes, Sabrina Ianes, Caique Siqueira e Daniel Lopes. Nossas reuniões farão falta!

Aos amigos do LCPMA que tornaram os dias de trabalhos agradáveis e descontraídos, principalmente a Samara Montani, que me treinou em várias análises com enorme paciência.

Ao CETEM pelas análises de DRX e RAMAN.

À FAPERJ pela pelo apoio financeiro.

Ó linda trova perfeita: Que nos dá tanto prazer: Tão fácil, depois de feita Tão difícil, de fazer

José Raimundo Bandeira

### RESUMO

CORRÊA, Carla Levi Oliveira. *Influência da fase hidrotalcita de Cu-Al na redução do NO pelo CO*. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

A fim de minimizar a emissão de poluentes na atmosfera tem sido feito um esforço em pesquisar catalisadores à base de cobre como alternativa mais barata aos catalisadores tradicionais, os quais utilizam metais nobres. Neste trabalho, foram preparados catalisadores provenientes de compostos tipo hidrotalcita no sistema Cu-Al-CO<sub>3</sub>, para aplicá-los na reação de redução do NO pelo CO e, assim avaliar a conversão dos reagentes e rendimento a N<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>. Foram variados os parâmetros na síntese dos precursores tipo hidrotalcita, tais como a quantidade relativa de água, a relação dos metais (Cu e Al), o pH e a temperatura de secagem. Os precursores se mostraram mais sensíveis à quantidade de água usada, mostrando claramente a proporcionalidade entre este parâmetro com o grau de pureza do precursor. Os precursores tipo hidrotalcita foram caracterizados mediante a técnica de difração de raios X e análise termogravimétrica. Então, seis deles foram selecionados para serem submetidos a calcinação e então originar os catalisadores, os quais foram analisados por difração de raios X, espectroscopia Raman, fisissorção de N<sub>2</sub> e análise química pelo método de plasma indutivamente acoplado. Através dos resultados de difração de raios X e espectroscopia Raman foi identificada a presença de CuO, e pela análise química foi confirmada a presença de espécies (amorfas) de alumínio. A fisissorção de N2 foi útil para quantificar a área específica dos catalisadores. Foi selecionado um dos catalisadores para estudar seu comportamento na reação após um tratamento térmico a 900°C e 1000°C por 12 horas. O objetivo era de simular o envelhecimento sofrido pelos catalisadores automotivos. Adicionalmente foi feito um pré-tratamento com fluxo de H<sub>2</sub> na amostra envelhecida a 900°C e posteriormente testada na reação. Os testes catalíticos mostraram que quando o catalisador tem maior grau de pureza diminui a formação de N<sub>2</sub>O, mas o contrário acontece quando a razão de cobre aumenta. Finalmente, observou-se que o envelhecimento térmico melhorou a atividade do catalisador, e o pré-tratamento redutor, aumenta ainda mais a atividade.

Palavras-chave: Hidrotalcita, Malaquita, Cobre, Emissões de N<sub>2</sub>O

### ABSTRACT

CORRÊA, Carla Levi Oliveira. *Influência da fase hidrotalcita de Cu-Al na redução de NO pelo CO*. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

In order to minimize the emission of pollutants in the atmosphere it has been made an effort in researching the copper-based catalysts as a cheaper alternative to traditional catalysts, which use noble metals. In this work, it was prepared catalysts from hydrotalcite like compounds in Cu-Al-CO<sub>3</sub> system in order to apply them in the reduction reaction of NO by CO and thus to evaluate the conversion of reactants and yield to N<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub>. The parameters in the synthesis of hydrotalcite type precursors such as the relative amount of water, metal (Cu and Al) ratio, pH and drying temperature were varied. The precursors were more sensitive to the relative amount of water, showing clearly the proportionality between this parameter with the purity of the precursor. The hydrotalcite type precursors were characterized by X-ray diffraction and thermal analysis techniques. Then, six of them were selected to be subjected to calcination and then to originate the catalysts, which were analyzed by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, N<sub>2</sub>physisorption and chemical analysis by Inductively Coupled Plasma. Through X-ray diffraction and Raman spectroscopy the presence of CuO was identified, and by chemical analysis aluminum species(amorphous) was confirmed. The N<sub>2</sub>physisorption was used to quantify the surface area of the catalysts. One of the catalysts was selected to study its behavior in reaction after heat treatment at 900 °C and 1000 °C for 12 hours. The goal was to simulate the aging suffered by automotive catalysts. Additionally, the pretreatment with H<sub>2</sub> flow in aged sample at 900 °C was done and subsequently tested in the reaction. The catalytic tests showed that when the catalyst has higher purity, lower is the formation of N<sub>2</sub>O, but the opposite happens when the copper ratio increases. Finally, it was observed that the thermal aging improved the activity of the catalyst and reduction pretreatment increases furtheractivity.

Key-words: Hydrotalcite, Malachite, Copper, Emission N<sub>2</sub>O

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Frota Acumulada de Veículos Emplacados, por Ano de Fabricação, segundo	
	as Grandes Regiões e Unidades da Federação – 2014	15
Figura 2 -	Emissões relativas por tipo de fonte – Região metropolitana de São Paulo	19
Figura 3 -	Efeito da razão A/C nas emissões de poluentes e potência do motor	22
Figura 4 -	Estrutura de um catalisador de três vias e seus principais componentes	22
Figura 5 -	Estrutura esquemática da brucita. Cátions Mg2+ ocupam os centros dos	
	octaedros, que compartilham arestas, cujos vértices são ocupados por ânions	
	hidroxilas	28
Figura 6 -	Estrutura do material tipo hidrotalcita	29
Figura 7 -	Esquema de calcinação e reconstrução de uma hidrotalcita	31
Figura 8 -	Decomposição da hidrotalcita de Mg-Al-CO3 por calcinação e reconstrução	
	da hidrotalcita calcinada em solução aquosa	32
Figura 9 -	Efeito da distorção tetragonal (compressão ao longo de x e de y e extensão	
	ao longo de z) sobre as energias dos orbitais d	37
Figura 10 -	Difratogramas de raios X dos precursores preparados com diferentes	
	relações H <sub>2</sub> O/(Cu+Al). Temperatura de secagem: ambiente. P. HT(Padrão	
	hidrotalcita Mg-Al -ICSD - 81963 ) e P. MQ (Padrão malaquita -ICSD -	
	260811)	49
Figura 11 -	Difratogramas de raios X dos precursores preparados com diferentes	
	relações H <sub>2</sub> O/(Cu+Al). Temperatura de secagem: 100°C. P. HT (Padrão	
	hidrotalcita Mg-Al -ICSD - 81963) e P. MQ (Padrão malaquita -ICSD -	
	260811)	49
Figura 12 -	Titulação potenciométrica de uma solução de nitrato de cobre e alumínio	
	(Al/(Cu+Al) de 0,17) contra uma solução de carbonato e hidróxido de	
	sódio	51
Figura 13 -	Difratogramas de raios X dos precursores preparados em diferentes pH e	
	com uma relação de Al/(Cu+Al)=0,17. P. HT (Padrão hidrotalcita Mg-Al -	
	ICSD - 81963) e P. MQ (Padrão Malaquita –ICSD- 260811)	53
Figura 14 -	Difratogramas de raios X dos precursores preparados em diferentes pH e	
-	relação Al/(Cu+Al)=0,8. P.HT (Padrão hidrotalcita Mg-Al –ICSD - 81963)	
	e P. MQ (Padrão Doleyta –ICSD - 15983)	54

Figura 15 -	Difratogramas de raios X dos precursores preparados em diferentes pH e	
	com relação de Al/(Cu+Al)=0,5 e $H_2O/(Cu+Al)=2500$ P. HT (Padrão	
	hidrotalcita Mg-Al -ICSD - 81963) e P. DL (Padrão Doleyta -ICSD -	
	15983)	56
Figura 16 -	Difratogramas de raios X da variação da relação Al/(Cu+Al) a pH=9,0 P. HT	
	(Padrão hidrotalcita Mg-Al-ICSD - 81963) e P. DL (Padrão doleyta-ICSD	
	- 15983)	57
Figura 17 -	Indexação dos precursores	60
Figura 18 -	Análise termogravimétrica dos precursores	63
Figura 19 -	Difratograma de raios X dos catalisadores novos e padrão de CuO (ICSD -	
	628614)	65
Figura 20 -	Espectros de Raman dos catalisadores novos	67
Figura 21 -	Isoterma de absorção e dessorção de catalisadores novos	69
Figura 22 -	Difratograma de raio X do catalisador envelhecido a 900°C, padrão CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
	(ICSD - 172131) e padrão CuO (ICSD – 16025)	70
Figura 23 -	Espectroscopia Raman do catalisador envelhecido	71
Figura 24 -	Conversão de CO(%) - Estudo da influência do percentual de hidrotalcita no	
	precursor	72
Figura 25 -	Conversão de NO(%) - Estudo da influência do percentual de hidrotalcita no	
	precursor	73
Figura 26 -	Rendimento em $N_2O(\%)$ - Estudo da influência do percentual de hidrotalcita	
C	no precursor	74
	1	
Figura 27 -	Rendimento de N <sub>2</sub> - Estudo da influência do percentual de hidrotalcita no	
	precursor	75
Figura 28 -	Conversão de CO (%) - Estudo da Variação da composição	77
Figura 29 -	Conversão de NO (%) - Estudo da variação da composição	77
Figura 30 -	Rendimento de N <sub>2</sub> O (%) - Estudo da variação da composição	78
Figura 31 -	Rendimento de N <sub>2</sub> (%)- Estudo da Variação da composição	78
Figura 32 -	Conversão de CO (%) - Estudo do envelhecimento térmico e pré-tratamento	
C	redutor	80
Figura 33 -	Conversão de NO (%) - Estudo do envelhecimento térmico e pré-	-
C	tratamento redutor	81

Figura 34 -	Rendimento de N2O (%) - Estudo do envelhecimento térmico e pré-		
	tratamento redutor	82	
Figura 35 -	Rendimento de N2 - Estudo do envelhecimento térmico e pré-tratamento		
	redutor	82	
Figura 36 -	Conversão de CO (%) – Estudo comparativo das diferentes origens de CuO	84	
Figura 37 -	Conversão de NO (%) – Estudo comparativo das diferentes origens de CuO		
Figura 38 -	Rendimento em $N_2O$ – Estudo comparativo das diferentes origens de CuO	85	
Figura 39 -	Rendimento de N <sub>2</sub> – Estudo comparativo das diferentes origens de CuO	85	

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Fontes e características dos principais poluentes na atmosfera	18	
Tabela 2 -	Processos que utilizam materiais tipo hidrotalcita		
Tabela 3 -         Raios iônicos dos principais cátions encontrados na síntese d			
	tipo hidrotalcita	34	
Tabela 4 -	Natureza dos produtos identificados na precipitação de materiais tipo		
	hidrotalcita Cu-M <sup>2</sup> +-M <sup>3</sup> +-CO <sub>3</sub>	36	
Tabela 5 -	Fatores que influenciam a síntese de hidrotalcitas	37	
Tabela 6 -	Condições de síntese para a série de precursores com diferentes relações		
	H <sub>2</sub> O/(Cu+Al)	48	
Tabela 7 -	Produtividade das sínteses – Estudo de variação da quantidade relativa		
	de água. Temperatura de secagem 100°C	50	
Tabela 8 -	Condições de sínteses dos precursores - Estudo da variação do pH com		
	Al/(Cu+Al)=0,17	52	
Tabela 9 -	Produtividade de Síntese – Estudo da variação do pH com		
	Al/(Cu+Al)=0,17	53	
Tabela 10 -	Condições de sínteses para precursores preparados em diferentes pH		
	com Al/(Cu+Al)=0,8	53	
Tabela 11 -	Produtividade de Síntese – Estudo da variação de pH com		
	Al/(Cu+Al)=0,8	53	
Tabela 12 -	Condições de sínteses para os precursores preparados em diferentes pH		
	com Al/(Cu+Al)=0,5	55	
Tabela 13 -	Produtividade de Síntese – Estudo da variação de pH com x=0,5	55	
Tabela 14 -	Condições de sínteses dos precursores preparados com pH 9,0	56	
Tabela 15 -	Produtividade de Síntese – Estudo da variação da composição a pH 9,0	56	
Tabela 16 -	Percentual semi-quantitativa de hidrotalcita	58	
Tabela 17 -	Nome dos precursores escolhidos para gerar catalisadores	59	
Tabela 18 -	Parâmetros de célula a e c dos precursores que geraram catalisadores	61	
Tabela 19 -	Perda de massa dos precursores	62	
Tabela 20 -	Tamanho médio dos cristalitos	66	
Tabela 21 -	Análise química dos catalisadores novos	67	

Tabela 22 -	Valores de área BET e volume de poros de catalisadores novos	68
Tabela 23 -	Tamanho dos cristalitos do catalisador C100x50-env900	70
Tabela 24 -	Dados de Conversão de CO e NO- Estudo da influência do percentual de	
	hidrotalcita no precursor	72
Tabela 25 -	Dados de Conversão de CO e NO- Estudo da Variação da composição	76
Tabela 26 -	Dados de Conversão de CO e NO- Estudo do envelhecimento térmico e	
	pré-tratamento redutor	81
Tabela 27 -	Dados de Conversão de CO e NO- Estudo comparativo de diferentes	
	origens de CuO	85

# SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	14
1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
1.1.	Poluição atmosférica	16
1.2.	Emissões Veiculares	16
1.3.	Emissão de óxidos de nitrogênio	20
1.4.	Reação de redução do NO pelo CO	22
1.5.	Materiais tipo hidrotalcita	27
1.5.1	. Aplicação	29
1.5.2	. Óxidos mistos oriundos de compostos tipo hidrotalcita	29
1.5.3	. Efeito Jahn-Teller	36
1.5.4	. Método de preparação de materiais tipo hidrotalcita	37
1.6.	Considerações finais	40
2.	MATERIAIS E MÉTODOS	42
2.1.	Preparo do catalisador	42
2.2.	Titulação potenciométrica	43
2.3.	Envelhecimento térmico dos catalisadores	43
2.4.	Caracterização dos precursores e catalisadores	43
2.4.1	. Difração de raios X (DRX)	43
2.4.2	. Fisissorção de N <sub>2</sub>	44
2.4.3	. Análise química	45
2.4.4	. Análise termogravimétrica (TGA)	45
2.4.5	. Espectroscopia Raman	45
2.5.	Avaliação catalítica	46
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
3.1.	Precursores	48
3.1.1	. Difração de raios X – DRX	48
3.1.2	. Análise termogravimétrica (TGA)	61
3.2.	Catalisador novo	63

3.2.1.	Difração de raios X	64
3.2.2.	Espectroscopia Raman	65
3.2.3.	Análise química	67
3.2.4.	Fisissorção de N <sub>2</sub>	68
3.3.	Catalisador envelhecido	69
3.3.1.	Difração de raio X (DRX)	70
3.3.2.	Espectroscopia Raman	71
3.4.	Avaliação catalítica	71
3.4.1.	Variação do percentual de hidrotalcita no precursor	72
3.4.2.	Variação da composição	75
3.4.3.	Estudo de envelhecimento térmico e pré-tratamento redutor	79
3.4.4.	Estudo comparativo das diferentes origens de CuO	83
	CONCLUSÕES	86
	REFERÊNCIAS	89
	ANEXO – Condições De Síntese	96

## INTRODUÇÃO

A degradação da qualidade do ar é um problema ambiental dos mais significativos, em todos os países do mundo, independentemente do seu grau de desenvolvimento. Embora a qualidade do ar urbano em países desenvolvidos tenha sido controlada nas últimas décadas, nos países em desenvolvimento houve piora, tornandose uma ameaça para a saúde e bem-estar das pessoas e do meio ambiente (IBAMA, 2011).

No que tange às grandes cidades, destaca-se o impacto da poluição atmosférica devido sua ação nociva na saúde da população, visto que uma pessoa adulta inspira cerca de 10 mil litros de ar por dia (IAP – Instituto Ambiental do Paraná). Nesse cenário, a poluição relativa aos meios de transporte tem importante contribuição, e o aumento das emissões veiculares provocado pela expansão da frota tem demandado uma melhoria contínua da qualidade dos combustíveis e da tecnologia utilizada nos veículos. Os poluentes liberados pelo escapamento dos automóveis podem provocar direta ou indiretamente uma série de problemas de saúde pública, como doenças respiratórias e cardiovasculares (INEA, 2011).

Considerando que, dos agentes que mais contribuem para esse cenário, os veículos automotores são os principais sendo, a poluição proporcional à quantidade de veículos. Destaca-se que até o mês de maio de 2014 a frota acumulada de veículos emplacados no Brasil era de 83.683.119, segundo o Anuário do Denatran (Figura 1).

Os conversores catalíticos têm sido uma das soluções para tentar amenizar o problema ambiental. Eles são amplamente usados para o controle de emissões automotivas, como óxidos de nitrogênio (NOx), monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos não convertidos (HC). Para converter simultaneamente os três poluentes em materiais menos danosos é utilizado o catalisador de três vias (TWC - *Three Way Catalyst*). Usualmente estes catalisadores contêm metais nobres tais como Pt, Pd ou Rh, óxidos mistos de Ce e Zr, alumina e outros aditivos (KAŠPAR; FORNASIERO; HICKEY, 2003; UEDA, 2009), porém esses catalisadores apresentam algumas desvantagens como o custo elevado, devido ao uso de metais nobres, além do problema de desativação térmica devido às altas temperaturas de operação.



Figura 1 - Frota Acumulada de Veículos Emplacados, por Ano de Fabricação, segundo as Grandes Regiões e Unidades da Federação - 2014

Fonte: DENATRAN, 2014.

De acordo com esse panorama, o desafio está em obter bons resultados na conversão desses poluentes com um material de menor custo. Pesquisadores têm demonstrado que catalisadores de óxidos mistos derivados de hidrotalcitas à base de cobre proporcionam uma atividade altamente estável para a redução de NOx e SOx (FORNASAR 1987; CORMA,1997; MUÑOZ, 2014). Isto pode ser devido à formação de cobre altamente disperso em óxidos mistos derivados dos precursores homogêneos (REICHLE,1986; LWIN, 2000).

Diante disso, o objetivo deste trabalho é melhorar as condições de síntese como, pH, tempo de envelhecimento da suspensão, temperatura de secagem do sólido precipitado e razões molares de diluição e composição, de maneira a favorecer a precipitação da fase hidrotalcita Cu-Al pura e, também, avaliar os catalisadores oriundos da calcinação desses precursores na reação de redução do NO pelo CO.

### 1. Revisão bibliográfica

### 1.1. Poluição atmosférica

O nível de poluição atmosférica é determinado pela quantificação das substâncias poluentes presentes no ar. Conforme a Resolução CONAMA nº 3 de 28/06/1990, considera-se poluente atmosférico "qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade" (CETESB, 2013).

Dependendo das condições de circulação do ar, da intensidade e da velocidade dos ventos e das chuvas, as substâncias contaminantes podem continuar presentes na atmosfera por longos períodos de tempo e percorrer longas distâncias. Estes fatores conferem um grande potencial de abrangência para determinados tipos de poluição, e são capazes de promover alterações em grande escala de forma que, para controlá-los, seja necessário unir esforços de âmbito local, nacional e global (MMA,2011).

Na Tabela 1 é possível identificar as fontes e características dos principais poluentes na atmosfera.

### 1.2. Emissões Veiculares

A poluição do ar pode ser classificada de acordo com suas fontes de emissão; as fontes fixas estão restritas a uma área relativamente limitada, permitindo um acompanhamento direto das emissões. As fontes móveis são dispersas, dificultando o controle de cada contribuinte. As emissões de poluentes atmosféricos, tanto oriundo de fontes fixas (indústrias) ou móveis (veículos)influenciam diretamente a qualidade do ar. Contudo, as emissões veiculares desempenham um papel de destaque nos níveis de poluição do ar nos centros urbanos, ao passo que as emissões industriais afetam de modo mais significativo a qualidade do ar em regiões mais específicas.

Devido às diversas ações governamentais, a poluição do ar de origem doméstica e industrial tem diminuído de forma apreciável. Porém, a poluição do ar oriunda das emissões veiculares vem aumentando expressivamente como resultado do aumento contínuo no número de veículos que circula nas vias de tráfego (NAGENDRA, 2002; No Brasil, a poluição atmosférica nas grandes cidades é um fato, e está provavelmente associado ao transporte público que não atende de forma satisfatória a população, às taxas de urbanização estarem cada vez maiores e aos incentivos que o governo brasileiro vem promovendo para aumentar a produção e o consumo de veículos (GOMIDE,2003; PIANUCCI,2011; TRAN,2013). Esse crescimento desordenado da frota de veículos em circulação eleva os custos sócio-econômicos uma vez que se tornam necessárias cada vez mais obras de infraestrutura que suportem essa demanda, além de causar graves danos à saúde da população. Esse crescimento deve ser controlado pela adoção de políticas públicas eficazes de controle da poluição veicular, direta ou indiretamente (MMA, 2009).

Em 2012, a frota mundial ultrapassava um bilhão de veículos. Segundo o Denatran, em maio de 2014 a frota brasileira superou a marca de 83 milhões de veículos, entre automóveis, comerciais leves, caminhões, ônibus, carretas e motocicletas. Este número é 121% maior em comparação com a frota que circulava pelo país em 2001, que era de 32 milhões de veículos (ANFAVEA, 2012).

Conforme a Tabela 1, os gases poluentes que são lançados na atmosfera pelos veículos, têm origem no processo de combustão incompleta do motor, ou seja, o combustível que é injetado no cilindro não é totalmente convertido. A quantidade de emissão desses poluentes depende do combustível utilizado, do tipo de motor, da idade e do estado de manutenção do veículo, da sua regulagem e da velocidade aplicada. Além desses parâmetros pesa significativamente nas emissões se o motor opera em regime transiente (emissões a frio) ou se já alcançou o estado permanente.

A Figura 2 apresenta as estimativas de emissões relativas aos diversos poluentes por tipo de fonte na Região metropolitana de São Paulo, o estado mais populoso do Brasil.

Como é possível observar, as fontes móveis são importantes quando se trata de emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não convertidos (HC) e óxidos de nitrogênio (NOx) para a atmosfera, sendo o percentual de NOx mais expressivo para veículos pesados, e CO e HC para veículos leves.

Poluente	Características	Fontes Principais e Formação	Impacto ao Meio Ambiente
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	Partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc. Faixa de tamanho <50micra.	Processos industriais, emissões veiculares, poeira de rua ressuspensa, queima de biomassa. Fontes naturais: pólen, aerossol marinho e solo.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo e da água.
Partículas Inaláveis (MP10) e Fumaça	Partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc. Faixa de tamanho <10 micra.	Processos de combustão (indústria e veículos automotores), poeira ressuspensa, aerossol secundário (formado na atmosfera).	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo e da água.
Partículas Inaláveis Finas (MP2,5)	Partículas de material sólido ou líquido, suspensas no ar na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc.,. Faixa de tamanho <2,5 micra.	Processos de combustão (industrial, veículos automotores), aerossol secundário (formado na atmosfera) como sulfato e nitrato, entre outros.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo e da água.
Dióxido de Enxofre (SO <sub>2</sub> )	Pode ser transformado a SO <sub>3</sub> , que em vapor de água, passa a H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Importante precursor dos sulfatos, um dos principais componentes dos particulados.	Processos que utilizam queima de óleo combustível, refinaria de petróleo, veículos a diesel, produção de polpa e papel, fertilizantes.	Pode levar à formação de chuva ácida, causar corrosão aos materiais e danos à vegetação: folhas e colheitas.
NOx	Pode levar à formação de ácido nítrico, nitratos (o qual contribui para o aumento das partículas inaláveis na atmosfera) e compostos orgânicos tóxicos.	Processos de combustão envolvendo veículos automotores, processos industriais, usinas térmicas que utilizam óleo ou gás, incinerações.	Pode levar à formação de chuva ácida, danos à vegetação e à colheita.
Monóxido de Carbono (CO)	Gás incolor, inodoro e Combustão incom Cás incolor, inodoro e insipido. insípido. veículos automo	inodoro e Combustão incompleta em incolor, inodoro e insípido. Combustão incompleta em veículos. do. veículos automotores.	
Ozônio (O <sub>3</sub> )	Gás incolor, inodoro nas concentrações ambientais e o principal componente da névoa fotoquímica.	Produzido fotoquimicamente pela radiação solar sobre os óxidos de nitrogênio e VOCs.	Danos às colheitas, à vegetação natural, plantações agrícolas; etc.

Tabela 1 - Fontes e características dos principais poluentes na atmosfera

Fonte: CETESB, 2013.



Figura 2 - Emissões relativas por tipo de fonte – Região metropolitana de São Paulo

Em meados da década de 90 foi assinado o Convênio DETRAN-RJ/FEEMA, marco do início do controle de poluição veicular no Estado do Rio de Janeiro. Uma comparação entre a qualidade do ar das duas maiores cidades do Brasil mostra que, embora o Rio de Janeiro apresente-se melhor nesse quesito comparado à São Paulo, (entre 2010 e 2011), os maiores responsáveis pela poluição atmosférica na região metropolitana do Rio de Janeiro são os veículos automotores, os quais são responsáveis por, aproximadamente, 77% das emissões, de acordo com a última revisão do inventário de fontes de emissão (FEEMA, 2004). A fim de monitorar as emissões para minimizar os efeitos das fontes móveis, o INEA atua no Programa de Inspeção e Manutenção Veicular (Programa I/M), aferindo gases poluentes em veículos licenciados pelo DETRAN-RJ; e também em um programa voltado para o transporte de carga e de passageiros que utilizam diesel como combustível, o Programa de Auto Monitoramento de Emissão de Fumaça Preta (PROCON Fumaça Preta). Esses programas têm o interesse de conscientizar os proprietários de veículos a executarem a manutenção corretiva e preventiva dos seus veículos. Essa iniciativa contribui na redução dessas emissões para a atmosfera (INEA/DIMFIS/GEAR, 2013).

### 1.3. Emissão de óxidos de nitrogênio

Vários tipos de óxidos de nitrogênio existem no ambiente: N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, e N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os denominados NOx geralmente referem-se à contribuição do monóxido de nitrogênio (NO) e do dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), sendo 95% na forma de NO que é menos tóxico do que o NO<sub>2</sub>. Essa separação é feita uma vez que as outras espécies de óxidos de nitrogênio normalmente estão em quantidade muito inferiores na atmosfera. Porém, vale ressaltar que como o NO age como precursor na formação do NO<sub>2</sub>, ele acaba sendo bastante prejudicial. Estudos mostraram que altos níveis desse poluente encontrados em áreas residenciais têm sido a causa do aumento na incidência de várias doenças respiratórias que podem até levar à morte (SKALSKA et al, 2010).

O NO<sub>2</sub> pode ser formado com a seguinte reação demonstrada na equação 1:

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow NO_2 \tag{1}$$

Assim, as emissões de óxidos de nitrogênio (NOx) provenientes da combustão tem atraído muito a atenção devido aos seus impactos sobre o meio ambiente e a saúde da população. Eles atuam também na formação da chuva ácida e do *smog* fotoquímico (nevoeiro contaminado, para atmosfera), no ozônio troposférico, na destruição da camada de ozônio e até mesmo no aquecimento global pela contribuição de emissões de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O). (CHUANQIANG, ZHU, 2014 e SKALSKA et al., 2010).

O óxido nitroso foi considerado uma espécie relativamente inofensiva, tendo havido falta de interesse dos cientistas e políticos, pelo desconhecimento da potencial contribuição desta espécie para os problemas ambientais. Atualmente, uma crescente preocupação pode ser notada uma vez que o óxido nitroso tem sido identificado como um contribuinte para na destruição do ozônio na estratosfera e reconhecido como um importante gás do efeito estufa. O óxido nitroso absorve a radiação no infravermelho 270 vezes mais do que o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Além disso, ele participa de reações fotoquímicas complexas na estratosfera que podem levar a uma destruição da camada de ozônio (ANEJA et al, 2001; OGAWA e YOSHIDA, 2005). A contribuição estimada da emissão por seres humanos para o óxido nitroso na atmosfera ultrapassa 4,7-7 milhões de toneladas por ano, ou seja, entre 30 e 40% da emissão total, incluindo fontes naturais (KAPTEIJN, FREEK 1996). Segundo a Agência de Proteção Ambiental, ao contrário do NO e do NO<sub>2</sub>, o N<sub>2</sub>O tem uma meia-vida longa, em torno 100 a 150 anos, mas é menos reativo.

Como já mencionado, no que se refere à poluição atmosférica, as fontes móveis são bastante expressivas, daí a importância da utilização de conversores automotivos nos veículos.

A primeira tentativa em controlar as emissões de NOx provenientes das emissões veiculares foi sua redução a  $N_2$  em um catalisador platina/ródio operando em condições redutoras, seguido de um catalisador platina/paládio operando em condições oxidantes encarregado da oxidação do HC e do CO. A seletividade do catalisador e as condições usadas durantea etapa de redução evitaram a redução do NOx a NH<sub>3</sub> e do SO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>S, produtos indesejáveis devido ao odore à toxicidade (TWIGG, 2007).

Normalmente, o catalisador automotivo é constituído por um único leito operando com razão ar/combustível (A/C) próxima à estequiométrica (A/C = 14,7), com a composição dos gases oscilando entre rica e pobre em oxigênio, como mostra a Figura 3. Durante a fase rica em oxigênio, é possível oxidar o CO e o HC e, quando em fase pobre de oxigênio, é possível reduzir o NOx.

Os materiais cataliticamente ativos estão presentes na forma de um revestimento fino à base de óxidos mistos e metais preciosos (por exemplo, Pt, Pd, Rh), além de alguns promotores inorgânicos na forma óxido, cuja mistura é depositada num substrato de cordierita (suporte). O suporte apresenta, tipicamente, um grande número de canais paralelos facilitando o fluxo dos gases de exaustão, e proporcionando uma área de contato suficiente entre os gases de escape e o material catalítico ativo, sem criar perdas de carga elevadas (Catalytic Converters, 2014). Esses conversores têm como fase ativa principal platina (e/ou paládio) e ródio, sendo este último, um dos grandes responsáveis pela redução dos NOx.

Outro componente de grande importância no catalisador automotivo é o óxido de cério devido à sua capacidade de estocar e liberar oxigênio ( $CeO_2 \leftrightarrow Ce_2O_3$ ). Com isso, a céria é o componente responsável por controlar a composição de oxigênio no sistema, absorvendo o oxigênio do meio durante o ciclo rico, o que favorece a redução catalítica de NOx pelo CO e por outros redutores; já, durante o ciclo pobre em oxigênio, a céria libera o oxigênio armazenado para oxidar os hidrocarbonetos e o CO a CO<sub>2</sub>.

Estudos nessa área mostraram que a inserção da zircônia, formando óxidos mistos CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, contribuía para o aumento da estabilidade térmica e da capacidade de estocagem de oxigênio, quando comparado à céria pura (CHANG & McCARTY, 1996).



Figura 3 - Efeito da razão A/C nas emissões de poluentes e potência do motor.

Fonte: KAŠPAR; FORNASIERO; HICKEY, 2003.

Na Figura 4 apresenta-se o esquema de um catalisador automotivo comercial, que normalmente é constituídos por, aproximadamente, 0,1 a 0,15% de metais nobres (Pt/Rh = 1-5), concentrações importantes de óxido misto de cério-zircônio, alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com elevada área específica e estabilizada com 1-2% de óxido de lantânio e/ou óxido de bário, depositados num monolito de cordierita em forma de colmeia (SHIGAPOV et al, 2000).

Figura 4 - Estrutura de um catalisador de três vias e seus principais componentes



Fonte: KOCI et al., 2004.

### 1.4. Reação de redução do NO pelo CO

Uma das primeiras possibilidades investigadas para eliminar cataliticamente o NO dos gases de exaustão automotiva foi o uso de CO como agente redutor (PÂRVULESCU;

GRANGE; DELMON, 1998). A reação de redução do NO pelo CO é uma das mais importantes dentre as reações que ocorrem no conversor automotivo, pois as duas espécies envolvidas são poluentes atmosféricos que reagem entre si formando nitrogênio e dióxido de carbono, conforme equação 2:

$$NO + CO \rightarrow CO_2 + \frac{1}{2} N_2 \tag{2}$$

Os motores à gasolina funcionam em uma condição próxima a estequiométrica e entre 400 e 800°C aproximadamente, favorecendo a reação descrita acima. Todavia, a composição e as propriedades texturais e físico-químicas do catalisador contribuem para o seu desempenho. Um catalisador que combine alta eficiência para remoção de NO com baixo custo de produção ainda está sendo pesquisado. Além disso, a busca por um catalisador mais eficiente continua sendo atual, uma vez que a legislação está se tornando cada vez mais rígida com o passar dos anos (BURCH et al, 2002; SKALSKA et al, 2009).

Porém um outro desafio no âmbito dos catalisadores automotivos relativos à conversão dos NOx está em minimizar a emissão de  $N_2O$ , cuja formação se dá pela redução incompleta do NO e é favorecida a baixas temperaturas, logo durante a partida a frio do motor (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998).

Existem várias propostas de etapas da reação de redução do NO pelo CO envolvendo metais, (CHO et. al,1989; RAMAKANT E DAVID,1997), a maioria se baseou no trabalho de Lorimere Bell, 1979), cujo mecanismo é apresentado a seguir onde S representa o sítio envolvido na reação mostrada nas equações 3 a 8:

$CO + S \equiv$	CO <sub>S</sub> (3	)

 $NO + S \rightleftharpoons NO_{S}$   $NO_{S} + S \rightleftharpoons N_{S} + O_{S}$ (4)
(5)

$$N_{s} + NO_{s} \rightleftharpoons N_{2}O + 2S$$
 (6)

$$N_{s} + NO_{s} \rightleftharpoons N_{2}O + S$$
 (7)

$$CO + O_S \rightleftharpoons CO_2 + S$$
 (8)

Alves (2012) trabalhou com hidrotalcita de Mg (HT) e também com hidrotalcita de Mg com Rh (RhHT) preparados pelo método de coprecipitação para a reação de redução do NO pelo CO e, com base no conjunto de resultados de técnicas como TPD (dessorção à temperatura programada) de NO, TPD de CO, DRIFTS (espectroscopia no infra-vermelho por

reflectância difusa com transformada de Fourier), TPR (redução à temperatura programada) e espectroscopia Raman pode propor um mecanismos para cada um desses catalisadores.

Para o catalisador HT, o DRIFT não mostrou a formação de espécie reativa de NO ou de CO, porém foi observada a possível formação de nitritos e carbonatos em temperaturas elevadas. No teste catalítico foi observada a formação de  $N_2$ ,  $N_2O$  e  $CO_2$  em pequenas quantidades a partir de 400°C. Na TPD de NO foi observado que a dessorção de NO ou  $N_2O$  ocorre a partir de 400°C. Com a TPD de CO foi verificado que a partir de 250°C há a dessorção de CO e  $CO_2$ . O estudo conclui que as baixas formações de NO e  $N_2O$  pode ser devido à adsorção preferencial de NO, seguida da sua decomposição e conseqüente liberação de oxigênio para a oxidação do CO, conforme é demonstrado nas equações 9 a 12:

- $NO \rightarrow NO_{ads}$  (9)
- $NO+NO_{ads} \rightarrow N_2O+O_{ads}$ (10)

$$CO \rightarrow CO_{ads}$$
 (11)

$$O_{ads} + O_{ads} \rightarrow CO_2 \tag{12}$$

Quanto a formação de  $N_2$ , esta ocorre simultaneamente à formação de  $N_2O$  mostrado nas equações 13 a 15:

$$2NO \rightarrow 2NO_{ads}$$
 (13)

$$2CO \rightarrow 2CO_{ads}$$
 (14)

$$2CO_{ads} + 2NO_{ads} \rightarrow N_2 + 2CO_2 \tag{15}$$

Já para o catalisador RhHT os resultados de DRIFTS deixam clara a formação de intermediários como Rh-NO, dinitrosilas de Rh e isocianatos de Rh. Possivelmente, há mais interação do NO com material tipo hidrotalcita, pois não são detectadas as bandas de interação com o CO como as dicarbonilas de Rh. As bandas em 2170 cm<sup>-1</sup>assim como as bandas de N<sub>2</sub>O diminuem, enquanto que a banda em 1780 cm<sup>-1</sup>aumenta em 375°C, indicando que há mais formação de dinitrosilas que vão levar a formação de N<sub>2</sub>, o que concordou com o teste catalítico, que mostrou a queda na formação de N<sub>2</sub>O a aproximadamente 340°C com total seletividade a N<sub>2</sub> a partir desta temperatura. Assim sendo o mecanismo foi proposto nas equações 16 a 18:

$$\operatorname{Rh}^{+3} + \operatorname{NO} \to \operatorname{Rh}^{-}\operatorname{NO}^{-}$$
 (16)

$Rh-NO^{-} + CO \rightarrow Rh-N + CO_2$	(17)

 $Rh-N + CO \rightarrow Rh-NCO \text{ ou } Rh-N + NO \rightarrow Rh + N_2O$  (18)

O mecanismo para a formação de  $N_2$ , que prevalece acima de 375°C, é proposto nas equações 19 a 21:

$Rh + 2NO \rightarrow Rh (NO)_2$	(19)
$Rh (NO)_2 + 2 CO \rightarrow 2 Rh - (N) + 2CO_2$	(20)
$2 \operatorname{Rh-(N)} \rightarrow \operatorname{Rh} + \operatorname{N}_2$	(21)

Muitos catalisadores têm sido estudados para esta reação, no entanto, os que contêm cobre sempre ganharam destaque, já que eles são ativos em uma ampla faixa de reações de transformação de óxidos de nitrogênio, com várias espécies de cobre sendo consideradas sítios ativos para a redução de NO (ZHANG, 2006 e MONTANI, 2014).

Na década de 60 iniciou-se o estudo de catalisadores automotivos baseados em cobre para a conversão de NO, em substituição aos metais nobres (CENTI e PERATHONER, 1995).

O óxido de cobre é um dos catalisadores envolvendo metais de transição mais ativo para reações de controle de emissões gasosas (KAPTEIJN, 1993; BETHKE, 1995, MONTANI, 2014). Catalisadores à base de óxido de cobre finamente dividido têm exibido atividade interessante para a oxidação total de CO, de hidrocarbonetos e de álcoois, e para reações de redução do NOx e do SO<sub>2</sub> (BOON, 1992, OZKAN, 1990 e MATSUOKA, 2000).

No caso da redução catalítica seletiva dos óxidos de nitrogênio (NOx), vários sistemas catalíticos a base de CuO disperso, usando diferentes métodos, em suportes de diferentes naturezas e diferentes atmosferas, têm sido relatados com sucesso na literatura. Fu, Tian e Lin (1991) se dedicaram a estudar a adsorção dos gases NO e CO em um catalisador CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante a técnica de espectroscopia no infravermelho a baixa temperatura. Eles relataram que o CO e o NO podem ser adsorvidos aleatoriamente nos sítios Cu<sup>+</sup> ou Cu<sup>2+</sup> em temperaturas próximas de -100°C. Acima dessas temperaturas foi observado que o CO é adsorvido preferencialmente nos sítios Cu<sup>+</sup> e o NO nos sítios Cu<sup>2+</sup>.

Catalisadores à base de cobre quando suportados em zeólita (Cu/ZSM-5), mostraram uma alta atividade para a reação de redução do NO pelo CO. Muitos estudos trataram especialmente das trocas redoxem reações com CO, hidrocarbonetos, amônia e  $H_2$ , porém não trataram da atividade de conversão do NO (CENTI et al, 1995 e TANABE, 2006). Pesquisadores estudaram a decomposição direta do NO a  $N_2$  e  $O_2$  utilizando Cu/ZSM5 como catalisador, e concordaram que este catalisador possui boa atividade quando comparado a outras zeólitas ou catalisadores. Contudo, o seu uso mostra algumas desvantagens para aplicações industriais, tais como, baixa estabilidade hidrotérmica, que é a mais crítica dos catalisadores a base de cobre suportados em zeólitas, a impossibilidade de fabricação de catalisadores com uma resistência mecânica ao estresse térmico e às vibrações, a alta sensibilidade ao envenenamento por SO<sub>2</sub>e uma possível formação de sub-produtos indesejáveis ambientalmente. (IWAMOTO et al, 1990)

Hong He et.al (2004) realizaram testes com cobre suportado em alumina para a redução seletiva do NO utilizando propeno como agente redutor, usando uma mistura para teste de  $NO/C_3H_6/O_2/N_2$  (800 ppm/1714 ppm/10% em volume e balanço em  $N_2$ ) e demonstraram, por DRX, que a formação de uma fase de óxido de cobre prejudicou a conversão.

Montani (2014) fez testes para a reação de redução seletiva do NO, utilizando CO como agente redutor utilizando 8% Cu suportado em alumina. Os resultados não foram satisfatórios e, por isso, foram realizados testes com uma redução prévia do catalisador, melhorando o desempenho para a conversão do NO de 65% para 96%.

Segundo Yao et al(2013), as espécies  $Cu^+$  e  $Cu^0$ são importantes na redução do NO pelo CO uma vez que em temperaturas mais altas que 250°C o N<sub>2</sub>O tem a habilidade de oxidar o íon  $Cu^0$  a  $Cu^+$ , assim sendo, o  $Cu^0$  é capaz de formar N<sub>2</sub> a partir do N<sub>2</sub>O de modo eficiente.

Além de catalisadores convencionais, a literatura destaca a obtenção de catalisadores alternativos para a redução do NO pelo CO. Garcia (2003) preparou pelo método do citrato, perovskitas para essa reação e obteve melhores resultados com as amostras de lantânio/cobre. No entanto, as perovskitas apresentaram como inconveniente a baixa área específica.

Corma (1997) verificou que hidrotalcita contendo cobre, magnésio e alumínio sintetizada pelo método de coprecipitação melhorava a decomposição e redução de NOx em uma unidade com condições próximas a de FCC (fluid catalytic cracking). Munõz (2014) trabalhou com hidrotalcitas de Cu-Al-CO<sub>3</sub><sup>2</sup>preparadospelo método de coprecipitação, para a redução de NO pelo CO. Nesse trabalho foram variadas algumas condições de síntese, porém somente duas amostras foram calcinadas e testadas. As condições de sínteses e relações molares das duas amostras avaliadas no teste catalítico foram:

- Temperatura de síntese, envelhecimento da suspensão e secagem: Ambiente
- Tempo de envelhecimento da suspensão: 24h
- pH: 9,0

- Al/(Cu+Al): 0.17
- H<sub>2</sub>O/(Cu+Al): 217 e 434
- CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/(Cu+Al)e OH<sup>-</sup>/(Cu+Al): 1,3

Ambos os precursores apresentaram a impureza da fase malaquita, porém no de relação água/metais de 217 (AlCu2) essa fase foi observada inclusive pela técnica de difração de raios X. Já no precursor com a relação de água/metais de 434 (AlCu1) a presença desta impureza foi observada apenas nas técnicas de análise termogravimétrica e por análise elementar de CHN provavelmente por estar em menor quantidade. Esses precursores foram calcinados por 3h a 600°C para originar os catalisadores. No teste catalítico em 360°C, ambos os catalisadores já haviam atingido 100% de conversão de NO. Também foi observado que o material mais puro apresentou menor rendimento a N<sub>2</sub>O, o que é um fato positivo no contexto da reação. Catalisadores Pd, Rh e Cu suportados em céria-zircônia apresentaram rendimento de N<sub>2</sub>O de 80%, 60% e 19%, respectivamente, já os catalisadores AlCu1 e AlCu2 apresentaram 17% e 30%, respectivamente, mostrando o melhor desempenho do Cu a partir de precursores tipo hidrotalcita. Diante disso, apresenta-se, a seguir, um resumo sobre as propriedades e características das hidrotalcitas, formas de preparo e seu emprego como precursores de catalisador.

### 1.5. Materiais tipo hidrotalcita

Os materiais tipo hidrotalcita apresentam uma estrutura tipo brucita  $Mg(OH)_2$ , onde o cátion  $Mg^{2+}$  se encontra coordenado octaedricamente com seis ânions  $OH^-$  e os diferentes octaedros compartilham arestas, formando lamelas infinitas (KOVANDA et. al.2005). Na Figura 5é mostrada a estrutura da brucita.

Quando os íons Mg<sup>2+</sup> são parcialmente substituídos por íons trivalentes gera-se um excesso de carga positiva a qual é compensada por um ânion que se localiza entre as lamelas (KOVANDA et.al, 2005).

Segundo Cavanni (1991), os metais encontram-se na mesma camada e, somente o ânion e a água estão na região interlamelar. Materiais tipo hidrotalcita também são conhecidos como hidróxidos duplos lamelares (HDLs) devido às suas características estruturais, ou como argilas aniônicas já que este termo é usado para designar HDLs, sintéticos ou naturais, contendo no domínio interlamelar espécies aniônicas. (CREPALDI, 1998). A lamela de brucita pode ser empilhada em duas simetrias possíveis, romboédrica ou hexagonal. Quando a simetria é romboédrica (3R), então o parâmetro da célula unitária *c*será igual a 3d, onde d é a espessura de uma camada de brucita e uma interlamelar. Quando a simetria é hexagonal (2H), então esse parâmetro será c=2d. A espessura da região interlamelar é a diferença entre d e 4,8 Å, sendo este último justamente a espessura da camada brucita. (CAVANNI, 1991; CUNHA et. al 2010). Na Figura 6 é possível observar a estrutura da hidrotalcita.

Figura 5 - Estrutura esquemática da brucita. Cátions  $Mg^{2+}$  ocupam os centros dos octaedros, que compartilham arestas, cujos vértices são ocupados por ânions hidroxilas



Fonte: Crepaldi, 1998.

A forma mais aceita entre os pesquisadores para escrever a fórmula geral desse composto é (VACCARI 1999):

$$[M^{z_{+1}}M^{3_{+x}}(OH)_{2}]^{b_{+}}[A_{b/n}^{n_{-}}]^{-}mH_{2}O$$

onde:

M = metal, m = quantidade molar de água, n = carga do ânion, x = fração molar do metal, b=x ou b = 2x-1, para z= 2 ou z = 1, respectivamente.

Há estudos que mostram que o composto tipo hidrotalcita se forma quando x está em um intervalo de 0,1 a 0,5. No entanto, existem muitas indicações de que a fase hidrotalcita pura é formada num intervalo mais estreito, de 0,20 a 0,34. Obter a fase hidrotalcita pura é relevante, pois o óxido misto proveniente desta apresenta maior homogeneidade. É possível gerar um grande número desses materiais em laboratório já que isso é relativamente simples e barato além do fato de existir um conjunto de variáveis que pode ser alterado a fim de se obter uma hidrotalcita pura (REICHLE, 1986; CAVANNI,1991), tais como:

- Diferentes misturas de M<sup>2+</sup>
- Diferentes misturas de M<sup>3+</sup>

- Relação  $M^{2+}/(M^{3+} + M^{2+})$
- Diferentes ânions
- Quantidade da água intersticial

Figura 6 - Estrutura do material tipo hidrotalcita



Fonte: CUNHA et al 2010.

### 1.5.1. Aplicação

Materiais tipo hidrotalcita possuem grande variedade de aplicações, por exemplo, como peneira molecular, retardante de chama, estabilizante de policloreto de vinila, entre outras. É um interessante aliado nas áreas medicinal e farmacológica, nas quais suas propriedades como antiácido são estudadas há algum tempo. Nos últimos anos, observa-se um número crescente de artigos científicos e de patentes que focam a intercalação de produtos biologicamente ativos em HDL, como uma estratégia para aumentar a estabilidade das substâncias, para aplicação em terapias modernas e, ainda, para uso em diagnóstico clínico (CUNHA et al, 2010). Como catalisador suportado, seu uso se dá em reações Ziegler-Natta e na redução de NOx e SOx (DeNOx e DeSOx)(PALOMARES, 1999; JUN, 2005).

Na Tabela 2 mostrada a seguir, observa-se o uso desses materiais no campo da catálise, o que justifica o estudo progressivo de compostos HDL.

## 1.5.2. Óxidos mistos oriundos de compostos tipo hidrotalcita

Compostos tipo hidrotalcita são comumente submetidos a uma calcinação com a finalidade de se obter óxidos mistos. Uma peculiaridade dos compostos duplos lamelares é que são ótimos precursores para formação de óxidos mistos homogêneos (VELASQUEZ, 2008).

Compostos tipo hidrotalcita têm sido aplicados no ramo da catálise e são comumente usados depois de calcinados. As propriedades mais interessantes dos óxidos obtidos após calcinação desse material são (CAVANNI, 1991; VACCARI, 1991; FORANO, 1996):

- Alta área superficial e elevada dispersão;
- Propriedades básicas, as quais têm uma dependência significativa com a composição e a temperatura de calcinação do material;
- Formação de óxidos mistos homogêneos, com o tamanho do cristal muito pequeno e estáveis a tratamentos térmicos, os quais por redução formam pequenos cristalitos metálicos, termicamente estáveis;
  - "Efeito memória" que permite a reconstrução sob condições suaves da estrutura hidrotalcita original, com tratamento térmico e soluções aquosas contendo vários ânions.

Na Figura 7é possível observar esse efeito quando o processo de calcinação é feito em baixa temperatura e a Figura 8 mostra as etapas do comportamento de materiais tipo hidrotalcita de Mg-Al.

Processo	Reação	Metais constituintes na HDL
Oxidação	Oxidação de compostos aromáticos	Cu-Al e Co-Cu-Al
	Oxidação de álcoois	Ru-Al-Mg
	Acoplamento oxidativo de alquinos	Cu-Mg-Al
Redução	Redução de nitrobenzenos	Co-Mn-Al e Pd- Mg- Al
	Redução seletiva de fenol	Cu-Zn- Al
Desidrogenação	Aromatização	Pd- Mg-Al
	Produção de olefinas	V-Mg-Al
Outros	Alquilação	Cu-Al
	Condensação aldólica	Mg-Al
	Acilação	Mg-Al

Tabela 2 - Processos que utilizam materiais tipo hidrotalcita

Hidrólise de nitrilos	Cu-Al
Descarboxilação	Mg-Al
Reações de epóxidos	Ni-Al-V

Fonte: SELS, VOS, JACOBS, 2001.

Figura 7 - Esquema de calcinação e reconstrução de uma hidrotalcita



Fonte: VELÁSQUEZ, 2008.

Na primeira etapa, em temperaturas acima de 250°C, perde-se a água interlamelar. Na segunda etapa, entre 250 e 500° C, colapsa a estrutura lamelar, e a hidrotalcita torna-se o óxido misto. Na terceira etapa o óxido misto se reconstitui gerando a hidrotalcita original mediante sua exposição a uma solução aquosa. A primeira e a segunda etapa ocorrem para todas as hidrotalcitas, porém a terceira não se verifica em todos os casos. Ao se calcinar em temperaturas superiores a 900°C, o óxido misto se decompõe em MgO e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (fase espinélio) (FORANO, 2006).

Os óxidos mistos obtidos de hidrotalcitas comumente servem como catalisadores, mas a sua reconstituição leva a uma redução na atividade catalítica. Além disso, podem aparecer fases de óxidos indesejáveis após ciclos repetitivos de calcinação e reconstituição.

Os óxidos vindos da calcinação da hidrotalcita apresentam sítios ácidos e básicos de Lewis. A contribuição relativa dos sítios básicos oriundos da calcinação de uma hidrotalcita de Mg-Al com a basicidade total aumenta conforme a adição de Al<sup>3+</sup>.

As isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  desses materiais são classificadas como do tipo IIb que é característico de partículas agregadas em forma de placa, classicamente encontrado em argilas (FORANO, 2006).

O ânion usado para promover o balanceamento de cargas está ligado por forças eletrostáticas podendo ser facilmente substituído. Quando se trata da natureza destes ânions, praticamente não há restrição, o único problema pode estar relacionado com a preparação dos materiais puros ou bem cristalizados. Por exemplo, quando se prepara materiais tipo hidrotalcita contendo ânions diferentes do carbonato, a dificuldade está em evitar a

contaminação por CO<sub>2</sub> atmosférico, uma vez que este se incorpora com facilidade no espaço interlamelar.

Outra dificuldade é a instabilidade dos ânions na faixa de pH em que a hidrotalcita é sintetizada (VACCARI, 1991; FORANO 2006).

Segue alguns exemplos de ânions de compensação em hidrotalcitas, mencionados na literatura (CREPALDI, 1998):

- Haletos  $(F^-, Cl^-, Br^-, I^-)$
- Oxiânions (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>...)
- Ânions complexos  $([Fe(CN)_6]^{4-}, [NiCl_4]^{2-}...)$
- Polioxometálicos (V<sub>10</sub>O<sub>28</sub><sup>6-</sup>, Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>...)
- Ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilas...)

Outro fator de muita relevância na síntese de materiais tipo hidrotalcita é quanto à natureza do cátion. A combinação de cátions na estrutura desses materiais está ligada principalmente ao tamanho desses íons.

Todos os íons trivalentes com exceção do  $V^{3+}$  e Ti<sup>3+</sup> os quais são instáveis no ar, com raio atômico no intervalo de 0,5 a 0,8, formam hidrotalcita, assim como todos os metais bivalentes desde Mg<sup>2+</sup> até Mn<sup>2+</sup> também as formam. Porém existem pesquisadores que já divulgaram a síntese de HDLs contendo a mistura Li<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup> e, também contendo Si<sup>4+</sup> e Ti<sup>4+</sup> ambos misturados com Co<sup>2+</sup>.


Figura 8 - Decomposição da hidrotalcita de Mg-Al-CO<sub>3</sub> por calcinação e reconstrução da hidrotalcita calcinada em solução aquosa

Embora o cátion  $\text{Cu}^{2+}$  tenha o raio atômico adequado, ou seja, similar ao raio do  $\text{Mg}^{2+}$ , conforme é mostrado na Tabela 3, ele precipita preferencialmente como malaquita, um hidróxicarbonato de cobre (Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) por causa do efeito Janh-Teller, onde os íons d<sup>9</sup> favorecem a formação de estruturas octaédricas distorcidas; esse efeito será melhor explicado no item 2.5.3. Cátions como, por exemplo,  $\text{Mg}^{2+}$ , Co<sup>2+</sup> ou Zn<sup>2+</sup> que podem formar estruturas octaédricas regulares, favorecem a entrada do Cu<sup>2+</sup> em fase ternária, as quais são obtidas sem fases secundárias para uma relação Cu<sup>2+</sup>/M<sup>2+</sup> perto de um (VACCARI, 1999).

Segundo Cavanni (1991), o desvio no comportamento do  $Cu^{2+}$  em comparação a outros cátions bivalentes pode ser atribuído à sua própria natureza; íons como  $Cr^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$  formam compostos caracterizados pela presença de um efeito cooperativo Janh-

Fonte: adaptado FORANO,2006.

Teller que consiste de uma distorção na coordenação estrutural do octaedro conduzindo a um ganho de energia. Nos materiais tipo hidrotalcita quando a relação  $Cu^{2+}/M^{2+}$  é menor ou igual a 1, os cátions  $Cu^{2+}$  contidos na lamela da brucita são separados uns dos outros, e o cobre se organiza numa coordenação octaédrica não distorcida, típica da estrutura da brucita. Quando a relação é maior que 1 o  $Cu^{2+}$ pode se situar vizinho ao octaedro, e a formação do composto distorcido é energeticamente favorável frente à hidrotalcita.

	M (II)	]	M (III)
Cátion	Raio (Å)	Cátion	Raio (Å)
Be	0,30	Al	0,5
Mg	0,65	Ga	0,62
Cu	0,69	Ni	0,62
Ni	0.72	Со	0,63
Со	0,74	Fe	0,64
Zn	0,74	Mn	0,66
Fe	0,76	Cr	0,69
Mn	0,8	V	0,74
Cd	0,97	Ti	0,76
Ca	0,98	In	0,81

Tabela 3 - Raios iônicos dos principais cátions encontrados na síntese de materiais tipo hidrotalcita

Fonte: CAVANNI, 1991.

A Tabela 4 traz os resultados obtidos por alguns autores que investigaram materiais tipo hidrotalcita contendo cobre.

Embora essa relação seja bastante estudada, existem pesquisadores que fazem estudos mais exaustivos para a obtenção de materiais tipo hidrotalcita apenas com o cobre como metal bivalente, combinado com o alumínio, devido ao seu grande potencial na área de catálise. Então, para esses casos a relação Cu<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> passa a ser muito importante.

Yamaoka (1989) pesquisou não só a síntese da hidrotalcita contendo metais Cu e Al e o ânion carbonato, como também a sua capacidade de troca iônica. Usou a relação Cu/(Cu+Al) num intervalo de 0,23 a 0,87 e também a relação  $CO_3^{2-}/Cu^{2+}$  num intervalo de 4 a 30. As amostras foram preparadas pelo método de coprecipitação. Pela análise de DRX conseguiu-se observar que em uma relação Cu/(Cu+Al) de 0,5 e  $CO_3^{2-}/(Al+Cu^{2+})$  de 20 com 2 horas de envelhecimento levou a maior cristalinidade. Todas as outras amostras apresentaram

coexistência da malaquita e precipitados de cobre e sódio. Para reduzir a fase malaquita foi proposto usar pouco tempo de envelhecimento e altas relações de  $CO_3^{2-}/Cu^{2+}$ . O autor concluiu que o material tinha boa cristalinidade e poderia ser utilizado como adsorvente, na catálise e como composto de troca-iônica.

Velu, S (1996) estudou os óxidos mistos oriundos da hidrotalcitas contendo cobre e alumínio (CuAl-HT) na reação de alquilação de fenol por metanol. Para isso sintetizou CuAl-HT com uma relação atômica Cu/Al de 2,3e 4 pelo método de coprecipitação usando uma mistura de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como agente precipitante. O autor relata que obteve a fase HT pura e de forma cristalina com uma relação Cu/Al de 3 na amostra onde não se utilizou qualquer envelhecimento da suspensão, já na amostra com a mesma relação, porém com a suspensão envelhecida, foi observada a presença indesejada da fase malaquita e outras não identificadas. No entanto, o estudo catalítico mostrou que a amostra com mistura de fases apresentou maior conversão do fenol e maior seletividade para o o-cresol. Quanto a análise de área BET, o composto com razão Cu/Al de 3 apresentou a mesma área (54m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) independentemente do envelhecimento da suspensão.

Alejandre et. al. (1999) estudaram a cristalização de materiais tipo hidrotalcita com uma relação Cu/Al entre 0,5-3, no intuito de testar os óxidos provenientes do processo de calcinação, na oxidação de fenol, usando trietilamina como agente precipitante para evitar a formação de compostos de sódio. Através do DRX foi possível identificar a presença de picos correspondentes à fase hidrotalcita em todas as amostras, no entanto, coexistem outras fases como a malaquita (Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>), a gibsita(Al(OH)<sub>3</sub>) e a gerardita (Cu<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>). O melhor resultado que eles encontraram foi uma pureza de 85%, calculado pelo método de Rietveld, na amostra com a maior razão Cu/Al. A calcinação destes materiais só permitiu ver o aparecimento da fase espinélio acima dos 800°C para os materiais de baixas razões Cu/Al e acima de 1000°C para os de altas razões Cu/Al. Portanto eles concluíram que a formação desta hidrotalcita torna-se mais fácil quando a amostra tem maior conteúdo de cobre, concordando com relatos da literatura que mencionam que é preciso uma razão M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> igual ou maior do que 2 para se obter uma hidrotalcita pura.

Já Lwin (2001) estudou a obtenção hidrotalcita de Cu e Al pelo método de coprecipitação usando como precipitante uma solução aquosa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, porém com a razão Cu/Al em um intervalo de 0,5 a 4,0. Pelos difratogramas observou-se que em todas as amostras havia presença das fases hidrotalcita e malaquita em diferentes proporções. Em alta relação Cu/Al a malaquita apresentou-se em maior quantidade e em relações mais baixas foi observada, mediante análise térmica, a presença de espécies amorfas de Al. Isso foi possível

perceber porque a análise térmica apresentou perdas de massa na região próxima a 300°C, que é a região na qual a fase malaquita apresenta o seu único ponto de perda de massa.

Metais	Relação Molar	Espécies identificadas
Cu-Al	1,0-1,0	Espécies amorfas
Cu-Zn-Al	2,0-1,0-1,0	Hidrotalcita e Rosasita ((Cu,Zn) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> )
Cu-Zn-Al	3,3-1,6-1,0	Hidrotalcita e Rosasita ((Cu,Zn) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> )
Cu-Zn-Al	1,6-0,8-1,0	Hidrotalcita e Rosasita ((Cu,Zn) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> )
Cu-Zn-Al	1,5-1,5-1,0	Hidrotalcita e Rosasita ((Cu,Zn) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> )
Cu-Zn-Al	1,2-1,2-1,0	Hidrotalcita
Cu-Zn-Al	0,8-0,8-1,0	Hidrotalcita
Cu-Cr	1,0-1,0	Amorfo
Cu-Zn-Cr	1,5-1,5-1,0	Hidrotalcita
Cu-Co-Cr	2,0-1,0-1,0	Hidrotalcita e Malaquita( Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
Cu-Co-Cr	1,5-1,5-1,0	Hidrotalcita
Cu-Mg-Cr	1,5-1,5-1,0	Hidrotalcita
Cu-Mn-Cr	1,5-1,5-1,0	Hidrotalcita e MnCO <sub>3</sub>
Cu-Zn-Al-Cr	3,0-3,0-1,0-1,0	Hidrotalcita
Cu-Co-Zn-Cr	1,4-0,1-1,5-1,0	Hidrotalcita
Cu-Zn-Fe	1,5-1,5-1,0	Auricalcita ( $(Zn,Cu)_5[(OH)_3CO_3]_2$ )

Tabela 4 - Natureza dos produtos identificados na precipitação de materiais tipo hidrotal<br/>cita $\rm Cu-M^{2+}-M^{3+}-\rm CO_3$ 

Fonte: CAVANNI,1991.

### 1.5.3. Efeito Jahn-Teller

Os complexos d<sup>9</sup>hexacoordenados de cobre (II) costumam se desviar consideravelmente da geometria octaédrica e apresentar pronunciadas distorções tetragonais. Complexos hexacoordenados d<sup>4</sup> de spin alto (Mn<sup>3+</sup>, por exemplo) e d<sup>7</sup> de spin baixo (Ni<sup>3+</sup>, por exemplo) podem mostrar uma distorção similar, mas são comuns. Essas distorções são manifestações do efeito Jahn-Teller: se a configuração eletrônica fundamental de um complexo não-linear é orbitalmente degenerada (mesmo nível de energia) e assimetricamente preenchida, o complexo sofrerá distorção, removendo a degenerescência e alcançando uma energia menor. A distorção tetragonal de um octaedro regular corresponde a uma extensão ao longo do eixo *z* e uma compressão dos eixos *x* e *y*, levando à redução da energia do orbital  $e_g (d_{z2})$  e ao aumento da energia do orbital  $e_g (d_{x2-y2})$  como mostra a Figura 9.

Figura 9 - Efeito da distorção tetragonal (compressão ao longo de x e de y e extensão ao longo de z) sobre as energias dos orbitais d



Fonte: SHRIVER; ATKINS,2008.

O efeito Jahn-Teller identifica uma geometria instável (um complexo não-linear com um estado fundamental orbitalmente degenerado) e também é possível em outras configurações eletrônicas como, por exemplo, para complexos octaédricos nas configurações  $d^1 d^2$ , para  $d^4 e d^5$  com spin baixo, para  $d^6$  com spin alto e para  $d^7$ ; para complexos tetraédricos nas configurações  $d^1$ ,  $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^6$ ,  $d^8 e d^9$  (SHRIVER; ATKINS, 2008).

### 1.5.4. Método de preparação de materiais tipo hidrotalcita

Existem vários métodos de sintetizar materiais tipo hidrotalcita, porém o mais utilizado é a coprecipitação, mas também há o método da ureia, o do sal-óxido e o hidrotérmico. Cada método traz consigo o objetivo de criar um meio propício para a precipitação desse material, assim sendo não existe o melhor método, somente aquele que se adequa melhor ao estudo e finalidade do produto. Segundo Vacarri, 1999, hámuitas variáveis que podem ser exploradas na síntese, conforme a Tabela 5.

Variáveis estruturais	Variáveis de Síntese
Tamanho do cátion	pH
Valor de x= $[M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})]$	Método de precipitação
Estequiometria dos cátions	Temperatura de precipitação

Tabela 5 - Fatores que influenciam a síntese de hidrotalcitas

Mistura dos cátions (natureza e raio)	Concentração dos reagentes
Natureza dos ânions de compensação	Envelhecimento
Quantidade de água interlamelar	Lavagem e secagem
Morfologia e tamanho dos cristais	Presença de impurezas

#### 1.5.4.1. Método de coprecipitação

De acordo com Cavanni (1991), é o método mais confiável e reprodutível no preparo de materiais tipo hidrotalcita contendo metais não nobres. Devido a isso tem sido o método mais empregado na síntese desses compostos. Há vários relatos na literatura utilizando este método, porém de duas formas distintas: coprecipitação em pH constante e coprecipitação em pH variável.

Neste método, além das concentrações das soluções, as condições a serem controladas são a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação (normalmente elevado) e a temperatura da mistura, a qual geralmente é a ambiente no intuito de prevenir a formação de outras fases, como a precipitação de hidróxidos simples, por exemplo.

O método em pH constante utiliza o recurso de adicionar ao mesmo tempo a solução dos sais dos cátions bi e trivalentes e a solução alcalina. Quando comparado à coprecipitação a pH variável, este método tem como desvantagem o aparato mais específico a ser utilizado, e como vantagens a maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade quanto ao controle das condições.

Já o método de coprecipitação em pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions bi e trivalentes sobre uma solução contendo o hidróxido e o ânion de compensação.

# 1.5.4.2. Método hidrotérmico

A síntese hidrotérmica pode ser utilizada para controlar o tamanho da partícula e a sua distribuição.

É especialmente útil para avaliar como a temperatura influencia a estrutura cristalina (OGAWA, KAIHO,2002).

Este método inclui um conjunto de formas de cristalização de substâncias de sistemas aquosos sob condições solvotérmicas. Os processos solvotérmicos envolvem a reação de decomposição dos precursores na presença de um solvente, num sistema fechado, numa temperatura superior ao ponto de ebulição do solvente. Como consequência é gerada uma pressão autógena. Estes processos dependem essencialmente de dois tipos de parâmetros: (i) parâmetros químicos do precursor e do solvente que podem gerar sistemas homogêneos ou heterogêneos, e (ii) parâmetros termodinâmicos como a pressão e a temperatura (temperatura entre 80-200° e pressão entre 30-910 bar), com tempos de aquecimento que vão desde umas poucas horas até trinta dias. (DEMAZEAU, 2008).

O tratamento hidrotérmico é usado para melhorar a cristalinidade da hidrotalcita permitindo obter cristais maiores e de boa qualidade além de exercer um controle mais preciso na sua composição (FORANO, 2006). Porém, Crepaldi(1998) relata que apesar de ser eficiente em certos casos, este procedimento é pouco utilizado, pois existem métodos mais simples que produzem resultados semelhantes.

Apresenta-se como desvantagem, a necessidade de autoclaves específicas e de alto custo, além da impossibilidade de se observar o crescimento do cristal.

#### 1.5.4.3. Método do sal-óxido

Este método de síntese consiste na reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. O procedimento resume-se em adicionar quantidades constantes da solução do metal trivalente sobre a suspensão do óxido do metal divalente, aguardando-se um determinado tempo entre a adição de uma alíquota e a outra, até que o pH fique constante.

As limitações deste método estão em dois fatores principais: (i) primeiramente deve ser possível obter óxido do metal divalente, e este deve reagir com a solução do metal trivalente, mas não reagir rapidamente com água; (ii) o metal trivalente deve formar um sal solúvel com o ânion a ser intercalado (Crepaldi, 1998).

### 1.5.4.4. Método da uréia

Com o objetivo de preparar materiais tipo hidrotalcita com uma melhor cristalinidade, foram desenvolvidos métodos conhecidos como "precipitação em soluções homogêneas, observando-se que a hidrólise da uréia em presença de misturas de sais de metais M(II) e M(III) leva à formação de hidrotalcitas com alta cristalinidade e baixa distribuição de tamanhos de partículas (CONSTANTINO et al.,1998).

A uréia tem propriedades que faz com que o seu uso como agente precipitante seja bastante atrativo. É uma base fraca de Brönsted (pKb = 13,8), altamente solúvel em água e sua taxa de hidrólise pode ser facilmente gerenciada pelo controle da temperatura da reação (ROY, FORANO, BESSE, 2006). Segundo Shaw e Bordeaux(1995), o mecanismo de hidrólise da uréia consiste em duas etapas: (i) a formação de cianato de amônio (NH<sub>4</sub>CNO) que é a etapa determinante da hidrólise e (ii) a hidrólise rápida de cianato para carbonato de amônio. As reações 22 e 23 estão apresentadas a seguir:

 $CO(NH_2)_2 \rightarrow NH_4CON$   $NH_4CNO + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$ (22)
(23)

A constante de reação aumenta cerca de 200 vezes, quando a temperatura de reação é aumentada de 60 para 100°C. A hidrólise da uréia resulta em um pH aproximado de 9, dependendo da temperatura. Esse pH é adequado para a precipitação da maioria dos hidróxidos de metais.

## 1.6. Considerações finais

Diante de todos os problemas ambientais tratados na revisão bibliográfica é notória a importância de incentivar a busca do aperfeiçoamento de tecnologias que contribuam com a melhoria da qualidade do ar, principalmente no que tange a remoção de NOx.

Dada a importância da reação de redução do NO pelo CO, uma vez que, através dela se procede a eliminação simultânea de dois poluentes gerados no processo de combustão, nota-se que deve-se concentrar esforços na síntese de catalisadores mais ativos e seletivos para essa reação, de maneira a também minimizar o rendimento de  $N_2O$ , já que este é importante gás do efeito estufa.

Conforme foi apresentado, os óxidos proveniente de materiais tipo hidrotalcita possuem características interessantes no âmbito da catálise. Assim, acredita-se que os catalisadores oriundo da hidrotalcita Cu-Al podem contribuir positivamente para a remoção de NOx nas emissões veiculares, uma vez que o cobre é um metal de transição reconhecidamente ativo para a reação estudada.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo geral preparar e estudar o desempenho de catalisadores oriundos de precursores hidrotalcita Cu-Al na reação de redução do NO pelo CO.

Como objetivos específicos destacam-se:

- Sintetizar precursores tipo hidrotalcita Cu-Al pura pelo método de coprecipitação.
- Estudar os parâmetros de síntese de maneira a determinar condições ótimas de precipitação da fase hidrotalcita Cu-Al pura.
- Identificar e caracterizar a hidrotalcita Cu-Al, bem como os catalisadores gerados a partir de sua calcinação.
- Testar os catalisadores provenientes da hidrotalcita de Cu-Al na reação de redução do NO pelo CO.
- Testar a estabilidade térmica do catalisador.

# 2. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 2.1. Preparo do catalisador:

Os precursores foram sintetizados pelo método de coprecipitação a pH constante, já que na literatura há reportes da importância do pH na precipitação da fase hidrotalcita Cu-Al (ALEJANDRE et al, 1999; VELU; SWAMY, 1996).

Os reagentes utilizados para as soluções foram:  $Cu(NO_3)_2.6H_2O$  (99% Vetec) e  $Al(NO_3)_3.9H_2O$  (98% Fluka) para a solução ácida e NaOH (99% Vetec) e  $Na_2CO_3(99,5\%$  Vetec) para a solução básica.

As soluções foram preparadas nas razões molares desejadas e diluídas com água destilada da seguinte forma: os nitratos dos metais foram pesados em balança analítica e dissolvidos em um béquer com determinada de água; o carbonato e o hidróxido de sódio foram também pesados em balança analítica e diluídos em um segundo béquer com água destilada. Em um terceiro béquer maior, contendo água destilada (não altera a razão molar desejada), procedeu-se o gotejamento da solução ácida e básica com o auxílio de bombas dosadoras de forma programada para manter o pH desejado com erro de +/-0.3, durante todo o processo. Esse procedimento foi realizado com o auxílio de um controlador de PH Provitec modelo 1200 e sob agitação vigorosa. Imediatamente após a mistura das soluções foi observado a formação de precipitado. Algumas suspensões, após o término da síntese, foram deixadas sem agitação para envelhecimento durante 24h e posteriormente filtrada a vácuo, outras, filtradas logo após o término da síntese. Os precipitados foram lavados com água destilada com o intuito de retirar resíduos de nitratos. Em algumas sínteses, o precipitado foi dividido em duas partes. Uma parte foi seca a temperatura ambiente em dessecador e outra seca em estufa a 100°C. O tempo de secagem variou de 45 minutos a 4horas, dependendo das condições de síntese. Finalmente, uma vez secos, os sólidos obtidos foram caracterizados e parte deles, calcinados em mufla, à temperatura de 600°C por 3h, usando uma taxa de aquecimento de 5°C/min, de forma a obter os óxidos mistos de cobre e alumínio.

Neste trabalho, foram variados alguns parâmetros na síntese com o objetivo de estudar a influência dos mesmos na cristalização da fase hidrotalcita pura. Os parâmetros estudados foram a razão  $H_2O/(Al+Cu)$  e, o valor da relação de metais variando a razão Al/(Cu+Al) em base molar. Outras condições de síntese também foram estudadas como o pH de síntese, a temperatura de secagem e o tempo de envelhecimento da suspensão. As sínteses realizadas com suas respectivas condições bem como as fases identificadas dos precursores estão reportadas no Anexo. De forma a comparar os resultados desses óxidos mistos preparados através de precursores de hidrotalcitas com óxidos de cobre e alumínio puros em mistura física,  $Cu(NO_3)_2.6H_2O$  (99% Vetec) e  $Al(NO_3)_3.9H_2O$  (98% Fluka) foram calcinados a 350°C em mufla, por 3h, usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, de forma a se obter CuO e  $Al_2O_3$ . Posteriormente, CuO e a mistura física de CuO e  $Al_2O_3$  na razão molar Al/(Cu+Al)=0,17 foram também avaliados na reação de redução do NO pelo CO.

# 2.2. Titulação potenciométrica

Com o objetivo estudar a precipitação dos íons foi feita a titulação potenciométrica com uma solução ácida, a qual continha nitrato de cobre (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) e nitrato de alumínio (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) com a razão molar de Al/(Cu+Al) de 0,17 contra uma solução básica, a qual continha hidróxido de sódio e carbonato de sódio com razão molar OH<sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> de 1,28. Ambas as soluções foram feitas de forma a obedecer as seguintes relações molares:  $CO_3^{2-}/(Cu+Al)$  de 1,05 e H<sub>2</sub>O/(Cu+Al) de 1500. A titulação foi feita a temperatura ambiente e sob agitação vigorosa com o auxílio de um agitador magnético. O pHmetro utilizado o mesmo utilizado para o preparo das sínteses.

# 2.3. Envelhecimento térmico dos catalisadores

Com a intenção de reproduzir desgaste térmico sofrido pelos catalisadores automotivos operando em condições reais, o envelhecimento térmico foi realizado em uma mufla marca Jung nº 4240 modelo 0913. Uma amostra foi submetidas a um tratamento térmico na temperatura de 900°C usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, durante 12 h, em ar e outra a 1000°C por 12h em ar, originando as amostras C100x17-env900 e C100x17-env1000.

### 2.4. Caracterização dos precursores e catalisadores

### 2.4.1. Difração de raios X (DRX)

Todos os materiais sintetizados foram submetidos a esta técnica, com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes no precursor e os óxidos no catalisador. Esta análise de DRX, foi feita mediante o método do pó e, executadas em um equipamento Bruker-AXS D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co Kα (40 kV/40 mA), com

passo de  $0,02^{\circ} 2\theta$ , tempo de contagem acumulada de 184 segundos por passo em detector linear sensível à posição do tipo silicondrift LynxEye, coletados de 5 a 105° 2 $\theta$ . A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação com com a base de dados ICSD (Inorganic Chemistry Structure Database). É importante destacar que com o comprimento de onda do Co foi possível converter os dados de 2 $\theta$  de Co para 2 $\theta$  de Cu com o auxílio da lei de Bragg. Essa lei foi usada para calcular a distância entre os planos (d) com o comprimento de onda do Co e com esse resultado, foi calculado o 2 $\theta$  com o comprimento de onda de Cu representado na equação 24:

$$n\lambda = 2dsen\theta$$

onde:

n: número inteiro

 $\lambda$ : comprimento de onda da radiação incidente

d: é a distância entre os planos considerados

 $\theta$ : ângulo de incidência entre a radiação e o plano

Usou-se também esta técnica para determinar o tamanho de cristalito (diâmetro médio) através da equação de Scherrer, representada na equação 25:

$$D = \kappa \lambda / B. \cos \theta \tag{25}$$

onde:

D = diâmetro médio de cristalito (nm)

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

 $\theta = \hat{a}$ ngulo de difração

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

# 2.4.2. Fisissorção de N<sub>2</sub>

Esta análise foi empregada para avaliar as propriedades texturais dos catalisadores preparados através da medida deisotermas de adsorção física de nitrogênio. O procedimento foi realizado em um equipamento da Micromeritics ASAP modelo2020. A área específica foi determinada usando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e o método BJH (de Barret,

(24)

Joyner e Halenda) foi utilizado para a determinação da distribuição de diâmetro de poros dos catalisadores, do diâmetro médio e do volume de poros. O pré-tratamento das amostras consistiu em submetê-las a vácuo (até se atingir uma pressão de 2µmHg) e a uma temperatura de 300°C. Em seguida, a amostra era pesada e iniciava-se a adsorção de nitrogênio a -196°C.

# 2.4.3. Análise química

Na determinação do conteúdo dos metais nos precursores, empregou-se a técnica de espectroscopia ótica de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES Radial) marca Spectro e modelo ARCOS disponível no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP). Foram utilizados 3mL de ácido nítrico concentrado, aquecimento a 100°C até total digestão/dissolução e posterior diluição com água deionizada.

# 2.4.4. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi utilizada com o objetivo de acompanhar a variação da massa da amostra durante o aquecimento, a uma taxa constante e em atmosfera definida, possibilitando a observação de eliminação de voláteis.

Foi utilizado um equipamento de análise térmica da marca TA Instruments, modelo SDT Q600.A análise foi executada o sob uma taxa de aquecimento de 5°C/min, da temperatura ambiente a 900 °C, sob fluxo de N<sub>2</sub>, a uma vazão de 100 mL/min.

### 2.4.5. Espectroscopia Raman

Com o objetivo de identificar espécies químicas presentes e como elas interagem entre si e com o meio onde se encontram lançou-se mão da análise de espectroscopia Raman. O procedimento foi conduzido em um espectrômetro LabRAM HR da Horiba Jobin-Yvon, equipado com um detector CCD resfriado eletronicamente (-70°C) e realizado nos materiais calcinados e na amostra envelhecida. Os experimentos foram realizados usando uma geometria de retrodispersão do laser. Como fonte de excitação foi usado um laser de Ar<sup>+</sup> com comprimento de onda de 514,5 nm. Os espectros foram coletados com uma resolução de 2 cm<sup>-1</sup>, em um intervalo de comprimento de ondas de 100 a1400 cm<sup>-1</sup>.Cada espectro obtido era a média de três acumulações em um tempo de integração de 5 s para cada janela espectral.

### 2.5. Avaliação catalítica

No preparo do reator, os catalisadores foram peneirados para atingirem a granulometria de 40-60 mesh com o objetivo de minimizar as limitações difusionais. O leito catalítico foi diluído na proporção de 1:3 com carbeto de silício na mesma granulometria para evitar pontos quentes.

A unidade de teste catalítico conta com um reator de vidro pirex do tipo "tubo em U" (6 mm i.d), um forno vertical com controle de temperatura PID e um cromatógrafo a gás, marca Agilent 6890N acoplado a fim de analisar reagentes e produtos, para isso o equipamento conta com uma coluna empacotada PORAPACK N SUPELCO de 3 m de comprimento em série com uma peneira molecular de 1m de comprimento operando isotermicamente a 36 °C, o que permitiu determinar as concentrações dos reagentes e respectivos produtos de reação a intervalos de 7 min.

Antes de proceder ao teste, a amostra é pré-tratada com fluxo de He, a 150°C por 1 hora, a fim de remover a água fisissorvida do catalisador. Além deste, foi também realizado em apenas um teste, uma pré-redução do catalisador em fluxo de hidrogênio, a 500°C, por 1h.

No estudo da reação de redução de NO pelo CO empregou-se uma mistura contendo 1% de CO e 1% de NO (molar), com balanço em He em todos os testes realizados. Foi utilizada uma rampa de temperatura de 2°C/min, desde a temperatura ambiente até 500°C. A vazão da mistura foi mantida em 13,5 L/h, usando uma massa de catalisador de 0,12 g e velocidade espacial de 35000 h<sup>-1</sup>.

As reações consideradas no sistema são listadas abaixo de 25 a 28:

$2NO+2CO \rightarrow 2CO_2+N_2$	(26)
$CO+ 2NO \rightarrow N_2O+CO_2$	(27)

 $CO+N_2O \rightarrow N_2+CO_2 \tag{28}$ 

As conversões dos reagentes NO e CO foi calculada conforme a equação 29 e 30 e o rendimento de  $N_2O$  e  $N_2$  conforme equação 31 e 32:

$$X_{NO}(\%) \frac{100(mol NO inicial - mol NO final)}{mol NO inicial}$$
(29)

$$X_{CO}(\%) = \frac{100(mol\ CO\ inicial - mol\ CO\ final)}{mol\ CO\ inicial}$$
(30)

Rendimento 
$$N_2O(\%) = \frac{2 * molN_2O * 100}{mol NO inicial}$$
(31)

Rendimento 
$$N_2(\%) = \frac{2 * molN2 * 100}{mol NO inicial}$$
(32)

# **3. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### 3.1. Precursores

Os precursores foram sintetizados pelo método de coprecipitação, variando uma série de parâmetros, com o objetivo de alcançar as condições ótimas para obter a fase hidrotalcita de Cu-Al pura. Também foi estudada a influência desses parâmetros na cristalinidade, na pureza e na quantidade de sólido obtido. Dessa forma os precursores foram analisados mediante a técnica de difração de raios Xe análise termogravimétrica.

### 3.1.1. Difração de raios X – DRX

3.1.1.1. Efeito das condições de síntese no precursor sintetizado

A primeira investigação foi feita variando a relação  $H_2O/(Cu+Al)$  entre 500 e 4500 mantendo todas as outras relações constantes, conforme a Tabela 6. Estas condições foram selecionadas com base em um trabalho realizado previamente no grupo por Muñoz, (2014).

Tabela 6 - Condições de síntese para a série de precursores com diferentes relações  $H_2O/(Cu+Al)$ 

Al/(Cu+Al)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /(Cu+Al)	OH <sup>-</sup> / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	рН	Tempo de envelhecimento (h)	Temperatura de síntese (°C)
0,17	1,05	1,28	9,0	24	Ambiente

O precipitado obtido foi dividido e seco em duas temperaturas distintas, a ambiente e a 100°C. As Figuras 10 e 11 mostram os difratogramas referentes a este estudo, bem como o padrão de malaquita e o padrão de hidrotalcita de MgAl, já que não existe um padrão de hidrotalcita de CuAl, ambos obtidos na base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Observando as Figuras 10 e 11 fica claro que o parâmetro  $H_2O/(Cu+Al)$  é fundamental para a obtenção da fase hidrotalcita pura, pois com o aumento dessa relação, a fase da impureza identificada como malaquita diminui. Porém, também é possível observar que quando essa relação é bastante alta (acima de 3000), a cristalinidade também diminui.

Figura 10 - Difratogramas de raios X dos precursores preparados com diferentes relações  $H_2O/(Cu+Al)$ . Temperatura de secagem: ambiente. P. HT(Padrão hidrotalcita Mg-Al -ICSD - 81963) e P. MQ (Padrão malaquita -ICSD - 260811)



Figura 11 - Difratogramas de raios X dos precursores preparados com diferentes relações  $H_2O/(Cu+Al)$ . Temperatura de secagem: 100°C. P. HT (Padrão hidrotalcita Mg-Al –ICSD - 81963) e P. MQ (Padrão malaquita –ICSD - 260811)



Observou-se também que a temperatura de secagem do precipitado não demonstrou ser um parâmetro de grande importância, visto que os difratogramas não apresentaram diferenças significativas entre os sólidos obtidos nas duas temperaturas de secagem. Dessa forma, com o intuito de otimizar o tempo de preparo, as amostras preparadas posteriormente foram secas à temperatura de 100 °C. A relação de H<sub>2</sub>O/(Cu+Al) de 1500 foi escolhida para a realização de outros estudos, onde variou-se o tempo de envelhecimento, a composição e o pH. Essa relação foi escolhida por ser mais representativa do conjunto de precursores.

Com o objetivo de avaliar a eficiência da síntese foi calculada, para cada uma delas, a razão entre a massa de sólido obtido e a massa dos metais usados no preparo da síntese como mostrado na equação 3.1. Esta relação foi definida nesta dissertação como produtividade, conforme mostra a equação 33. A Tabela 7 mostra os resultados de produtividade das sínteses realizadas. É possível perceber que esse parâmetro tem a tendência de aumentar com o aumento da quantidade relativa de água, até a razão  $H_2O/(Cu+AI)$  de 3000.

$$Produtividade = \frac{m(g)precipitado \ seco}{m(g)Cu + m(g)Al}$$
(33))

H <sub>2</sub> O/(Cu+Al)	Produtividade
500	1,87
750	1,79
1000	1,72
1500	1,88
2000	1,99
2500	2,10
3000	2,38
4500	1,42

Tabela 7 - Produtividade das sínteses – Estudo de variação da quantidade relativa de água. Temperatura de secagem 100°C

Com o objetivo de proporcionar um melhor entendimento da precipitação foi feita uma titulação potenciométrica da solução de nitrato de cobre e alumínio contra uma solução de hidróxido de sódio e carbonato de sódio. Com isso, foi possível verificar a sequência de precipitação dos íons como mostra a Figura 12. Observando esta Figura, nota-se que a precipitação ocorre em mais de um estágio, portanto, concordando com os resultados em Cavanni (1991) para diferentes sistemas. Espera-se que a hidrotalcita no sistema Cu-Al precipite em um pH intermediário correspondentes aos hidroxicarbonatos dos cátions individuais (pH 6,7 para a espécie Cu<sup>2+</sup> e 5,5 para a espécie Al<sup>3+</sup>). No entanto, quando estes

cátions estão na presença de outros, o pH da precipitação individual pode mudar. Vê-se na Figura 12 um primeiro estágio com um pH de aproximadamente 4, atribuído à precipitação de Al, o último estágio em um pH aproximado de 10, atribuído à precipitação do Cu e um estágio intermediário ao redor de um pH igual a 5, que corresponderia à precipitação da hidrotalcita Cu-Al. Considerando essa análise foi escolhido o pH de 5,5 para fazer um novo estudo de síntese da hidrotalcita, na perspectiva de não obter a fase malaquita como contaminante.

Figura 12 - Titulação potenciométrica de uma solução de nitrato de cobre e alumínio (Al/(Cu+Al) de 0,17) contra uma solução de carbonato e hidróxido de sódio



Velu e Swamy (1996) avaliaram o efeito do tempo e da temperatura de envelhecimento na síntese da hidrotalcita no sistema CuAl, e obtiveram uma hidrotalcita pura sem realizar o envelhecimento da suspensão. Um envelhecimento realizado por 30 minutos na temperatura de 65°C levou a uma mistura de fases hidrotalcita e malaquita. Yamoka (1989) também estudou o efeito do tempo de envelhecimento da suspensão desse precursor e observou que, em um tempo maior que uma hora, começam a aparecer picos correspondentes à malaquita. Com base nesses relatos da literatura, ou seja, uma vez observado que o tempo de envelhecimento da suspensão melhora a precipitação da fase hidrotalcita, todas as outras sínteses deste trabalho foram feitas sem a etapa de envelhecimento.

Com relação ao ânion precursor, Crepaldi (1998) observou que o ânion carbonato possui maior capacidade de estabilização em compostos lamelares, e isso é de grande importância quando se trata de síntese por coprecipitação. Quando esses compostos são sintetizados com ânions de menor capacidade de estabilização em valores elevados de pH, resultam em compostos que contêm tambéma hidroxila como ânion interlamelar. Confirmando este fato, a literatura apresenta o trabalho de Roy (1992) que realizou a síntese de um hidróxido duplo lamelar do sistema Cu-Cr-Cl, pelo método de coprecipitação a pH constante (em pH 4,5 e em pH 10). Os resultados mostraram que em pH = 4,5 formaram-se picos mais estreitos no difratograma, resultantes de um espaçamento basal bem definido, provavelmente por este material conter apenas cloreto no domínio interlamelar, enquanto que em pH=10 observaram-se picos largos, provavelmente pela intercalação concomitante de íons hidroxila.

Embora o precursor do presente trabalho seja sintetizado com ânion carbonato, o qual confere estabilidade ao composto, procurou-se estudar o efeito do pH, bem como da composição, na síntese (ver condições na Tabela 8). Foram feitos três estudos em três valores de pH diferentes (5,5; 7,0 e 9,0) em três valores de x distintos (0,17; 0,5 e 0,8).

Ao observar a Figura 13 é possível notar que a amostra obtida em pH 7,0 apresentou maior cristalinidade, seguida pela de pH 9,0; já na de pH 5,5 a cristalinidade apresentada foi baixa, porém com produtividade elevada se comparada com as demais (Tabela 9). Embora o preparo em pH 9,0 tenha levado a um sólido de boa cristalinidade, foi o que apresentou a menor produtividade. Todas as amostras indicaram a presença de quantidade razoável de malaquita a julgar pela intensidade dos picos. Isso possivelmente se deve à alta quantidade de cobre presente no material o que favorece a distorção da rede cristalina devido ao efeito Jahn-Teller.

Tabela 8 - Condições de sínteses dos precursores – Estudo da variação do pH com Al/(Cu+Al)=0,17  $\,$ 

	$CO^{2}$	<b>OH</b> <sup>-</sup> /		Tempo de	Temperatura
Al/(Cu+Al)	/(Cu+Al)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O/(Cu+Al)	envelhecimento	de síntese
				( <b>h</b> )	(°C)
0,17	1,05	1,28	1500	0	Ambiente

A Figura 14 mostra os difratogramas de outro estudo da variação do pH, agora com composição distinta da anterior como mostra a Tabela 10. Os resultados de produtividade nessa etapa são apresentados na Tabela 3.6.

pH de síntese	Produtividade
5,5	2,82
7,0	2,07
9,0	1,40

Tabela 9 - Produtividade de Síntese - Estudo da variação do pH com Al/(Cu+Al)=0,17

Figura 13 - Difratogramas de raios X dos precursores preparados em diferentes pH e com uma relação de Al/(Cu+Al)=0,17. P. HT (Padrão hidrotalcitaMg-Al –ICSD - 81963) e P. MQ (Padrão Malaquita –ICSD- 260811)



Tabela 10 - Condições de sínteses para precursores preparados em diferentes pH com Al/(Cu+Al)=0,8

Al/(Cu+Al)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup> / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O/(Cu+Al)	Tempo de envelhecimento	Temperatura de síntese
/(Cu	/(Cu+Al)			( <b>h</b> )	(° <b>C</b> )
0,8	1,05	1,28	1500	0	Ambiente

Tabela 11 - Produtividade de Síntese - Estudo da variação de pH com Al/(Cu+Al)=0,8

pH de síntese	Produtividade
5,5	1,58
7,0	2,11
9,0	2,12

Uma análise dos difratogramas da Figura 14 mostra que nesta composição a fase malaquita não é a fase contaminante. Isto ocorre provavelmente pela pouca quantidade de cobre na estrutura (Al/(Cu+Al)=0,8). Deste modo, a fase doyleita (Al(OH)<sub>3</sub>) parece ser o subproduto da síntese já que a quantidade de alumínio é bastante alta. Essa fase aparece com picos muito largos, indicando baixa cristalinidade (alta amorficidade). É possível observar que nesta composição a síntese com pH 9,0 apresentou melhor resultado, pois apresenta os picos principais da fase hidrotalcita e também maior produtividade, embora esteja com contaminação da fase doyleita. A pH 5,5 os picos principais da fase hidrotalcita possuem intensidade baixa. Já a pH 7,0, o difratograma apresenta o pico característico da fase hidrotalcita com intensidade muito baixa e os picos característicos da fase contaminante. Quando as Tabelas 11 e 13 são comparadas, pode-se notar que a produtividade de síntese foi favorecida a pH 7,0 e pH 9,0 quando x (Al/(Al+Cu)) é igual a 0,8 e a pH 5,5 quando x vale 0,17.

Figura 14 - Difratogramas de raios X dos precursores preparados em diferentes pH e relação Al/(Cu+Al)=0,8. P.HT (Padrão hidrotalcita Mg-Al-ICSD - 81963) e P. MQ (Padrão Doleyta -ICSD - 15983)



Apesar da maioria dos trabalhos afirmar que a fase pura da hidrotalcita se forma para valores de x no intervalo de 0,20 < x < 0,34, sabe-se também que na literatura há relatos da formação desta para valores de x entre 0,1-0,5 (ARIAS et al, 2013; CAVANNI, 1991). Dessa forma um terceiro estudo foi realizado com o intuito de avaliar o efeito da variação de pH agora com a composição e razão de diluição diferentes das demais, como mostra a Tabela 12. A proporção de água (H<sub>2</sub>O/(Cu+Al)) de 2500 foi escolhida na tentativa de minimizar a

precipitação da malaquita. A Tabela 3.8 mostra os resultados da produtividade das sínteses. É importante ressaltar que os valores baixos de produtividade podem ter ocorrido devido à perda de material durante a filtração a vácuo, pois foi notado que com essa composição a pH 5,5 e 7,0 as partículas de sólido precipitado eram menores. Já a síntese com pH 9,0 apresentou um resultado de produtividade similar aos anteriores.

Tabela 12 - Condições de síntes<br/>es para os precursores preparados em diferentes p H com Al/(Cu+Al)=0,5

Al/(Cu+Al)	CO3 <sup>2-</sup> /(Cu+Al)	OH <sup>-</sup> / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O/(Cu+Al)	Tempo de envelhecimento (h)	Temperatura de síntese (°C)
0,5	1,05	1,28	2500	0	Ambiente

Tabela 13 - Produtividade de Síntese - Estudo da variação de pH com x=0,5

pH de síntese	Produtividade
5,5	0,32
7,0	0,29
9,0	2,10

A Figura 15 mostra os difratogramas referentes ao terceiro estudo do efeito da variação de pH (x = 0,5). É possível observar que a amostra a pH 9,0 exibiu o melhor resultado, com picos mais finos (maior cristalinidade) correspondentes à fase hidrotalcita. Apenas insinuam-se pequenos picos no difratograma em 20 18,5 e 38 correspondentes à fase doyleita, mas pela intensidade dos mesmos a quantidade dessa impureza é desprezível. Além disso é observada uma alta produtividade. A amostra com pH 7,0 claramente mostra uma mistura de fase hidrotalcita e doyleita, já na preparada com pH 5,5 há apenas a fase doyleita com baixa cristalinidade.

Uma vez visto que a precipitação do precursor a pH 9,0 favorece a obtenção da fase hidrotalcita, foi feita a comparação dos difratogramas variando a composição e a proporção de água a pH 9,0 conforme a tabela 14. Os resultados de produtividade de síntese dessas amostras estão apresentados na tabela 15.

A Figura 16 apresenta os difratogramas de raios X bem como os padrões de hidrotalcita e doyleita. É possível verificar que a amostra com maior quantidade de espécie alumínio (x = 0.8), embora apresente um pico de baixa intensidade, coincidente com o pico

principal da estrutura hidrotalcita, também indica a presença da estrutura da doyleita; não sendo possível extrair muita informação devido ao seu comportamento quase amorfo.

Figura 15 - Difratogramas de raios X dos precursores preparados em diferentes pH e com relação de Al/(Cu+Al)=0,5 e  $H_2O/(Cu+Al)=2500$  P. HT (Padrão hidrotalcita Mg-Al –ICSD - 81963) e P. DL (Padrão Doleyta –ICSD - 15983)



Tabela 14 - Condições de sínteses dos precursores preparados com pH 9,0

Al/(Cu+Al)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /(Cu+Al)	OH <sup>-/</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O/(Cu+Al)	Tempo de envelhecimento (h)	Temperatura de síntese (°C)
0,17	1,05	1,28	4500	0	Ambiente
0,5	1,05	1,28	2500	0	Ambiente
0,8	1,05	1,28	2500	0	Ambiente

Tabela 15 - Produtividade de Síntese - Estudo da variação da composição a pH 9,0

Composição (x= Al/(Cu+Al))	Produtividade
0,17	1,42
0,5	2,10
0,8	1,18

Entretanto nos outros dois da Figura 16 difratogramas, observa-se a fase hidrotalcita isenta do contaminante mais recorrente da hidrotalcita de cobre que é malaquita. É importante

destacar que, no intuito de obter a fase hidrotalcita pura para a amostra de x=0,17, foi necessária uma razão de água (H<sub>2</sub>O/(Cu+Al)) igual a 4500, enquanto que na amostra de x=0,5 usou-se uma razão de apenas 2500, obtendo-se uma amostra mais cristalina, provavelmente, com menor ocorrência de defeitos estruturais (BOER, 1992) além de ter baixo nível de impureza.

Muñoz (2014), sintetizou hidrotalcita de Cu-Al-CO<sub>3</sub>pelo método de coprecipitação com os seguintes parâmetros: Al/(Cu+Al)=0,17 e 0,1; CO<sub>3</sub>/(Cu+Al) = 1,3 e H<sub>2</sub>O/(Cu+Al) = 4344 (razões molares); tempo de envelhecimento da suspensão de 24h; temperatura de síntese de 25°C e temperatura de secagem de 100°C e, verificou, por difração de raios X, que em uma razão molar de Al/(Cu+Al) = 0,1 a fase malaquita aparece, provavelmente devido a alta concentração de espécies de Cu na estrutura do material, favorecendo, então, o efeito Jahn-Teller.





3.1.1.2. Determinação semi-quantitativa da porcentagem de hidrotalcita

A técnica de difração de raio X também foi utilizada para avaliar, de acordo com as intensidades, a quantidade em percentual de hidrotalcita e malaquita segundo a equação 34.

Porcentagem de hidrotalcita (%) = 
$$\frac{100xIht}{Ii + Iht}$$
 (34)

Onde:

Iht: Intensidade do pico principal da hidrotalcita  $(2\theta=11^{\circ})$ 

Ii: Intensidade do pico principal da malaquita  $(2\theta=31^\circ)$  ou doleyta  $(2\theta=18,5^\circ)$ 

Na Tabela 16 apresentam-se os resultados desse cálculo, onde o número da síntese é referente ao contido no Anexo.

Número de Síntese	H <sub>2</sub> O/(Cu+Al)	Al/(Cu+Al)	Tempo envenvelhecimento (h)	рН	% Hidrotalcita	% Fase contaminante (sigla da fase)
1	500	0,17	24	9	55,8	44,2 (MQ)
3	750	0,17	24	9	53,6	46,4 (MQ)
5	1000	0,17	24	9	55,9	44,1 (MQ)
7	1500	0,17	24	9	60,2	39,8 (MQ)
9	2000	0,17	24	9	81,3	18,7 (MQ)
11	2500	0,17	24	9	84	16,0 (MQ)
17	1500	0,17	24	5,5	11,5	88,5 (MQ)
18	1500	0,17	0	7	72,4	27,6 (MQ)
19	1500	0,8	0	9	89,9	10,1 (DL)
22	1500	0,17	0	9	50,6	49,4 (MQ)
23	2500	0,5	0	9	100*	0
25	2500	0,17	0	9	81,4	18,6 (MQ)
28	4500	0,17	0	9	100	0

Tabela 16 - Percentual semi-quantitativa de hidrotalcita

(\*)Apresenta quantidade desprezível da fase doyleita; MQ – Malaquita; DL – Doleyta.

Dessa forma, ficou claro que a relação de água é realmente importante para a obtenção da fase hidrotalcita, como é possível observar nas sínteses 1,3,5,7,9 e 11, onde a variação da quantidade relativa de água foi de 500 a 2500 (mantendo todas as outras variáveis de sínteses constantes), acarretando alterações importantes no percentual de hidrotalcita que variou de 53,6% a 84%. Destaca-se ainda o preparo com uma relação de água de 4500, na síntese 28, que originou uma amostra contendo 100% de hidrotalcita (por DRX). Assim, à medida que essa relação aumenta, a proporção da fase hidrotalcita tende a aumentar.

Foi possível também fazer essa avaliação para diferentes valores de pH. Nota-se que ao se comparar a síntese 7 com a 17 a única diferença nas condições de preparo é o pH, porém

a quantidade de hidrotalcita precipitada foi consideravelmente diferente, 60,2% para pH 9 e apenas 11,5% para pH 5,5. Já, quando a síntese 18 é comparada com a 22, também apenas variando o valor de pH, as quantidades relativas de hidrotalcita foram diferentes sendo 72,4% para pH 7 e 50,6 para pH 9. É importante destacar que a síntese 23 não indicou a presença de malaquita. Ao comparar esta síntese com a 25, a relação Al/(Cu+Al) ganha destaque pois a quantidade relativa de hidrotalcita passa de 81,4% a quase 100% quando a relação é alterada de 0,17 para 0,5, respectivamente. Assim, foi possível obter a fase de interesse praticamente pura utilizando menos água, mas diminuindo a quantidade relativa de Cu.

#### 3.1.1.3. Precursores selecionados e nomenclatura

A partir dos resultados previamente apresentados foram escolhidos 6 precursores com diferentes graus de pureza e o com diferentes valores de x (Al/(Cu+Al)), para serem calcinados e posteriormente utilizados como catalisadores. A seleção foi feita de maneira que para um mesmo valor de x (Al/(Cu+Al) = 0,17) existissem catalisadores com diferentes percentuais da fase hidrotalcita, dessa forma, foi selecionada a amostra mais pura (100% HT), dois valores intermediários (56% HT e 84% HT) e a amostra com um teor mais alto de impureza (11% HT). Foi selecionada também a amostra com 100% de fase hidrotalcita com x = 0,5, bem como outra com alto teor da fase de interesse (90% HT) com x = 0,8, a fim de avaliar como a pureza e a composição afetariam a as propriedades do catalisador. Nota-se que não foi possível obter um mesmo grau de pureza para diferentes valores de x.

A Tabela 17 relaciona o número da síntese contida no Anexo com a pureza, a composição e o nome que foi designado para cada um desses precursores. Essa nomenclatura se deu da seguinte forma: PMxN, onde M é o valor da porcentagem da fase hidrotalcita e N é 100 vezes o valor de x. Já os catalisadores foram nomeados apenas substituindo o P de precursor por C de catalisador.

N° da síntese	(%) Hidrotalcita	Al/(Al+Cu)	Nome do Precursor
1	55,8	0,17	P56x17
11	84,0	0,17	P84x17
17	11,5	0,17	P11x17
19	89,9	0,8	P90x80
23	100	0,5	P100x50
28	100	0,17	P100x17

Tabela 17 - Nome dos precursores escolhidos para gerar catalisadores

Baseando-se em trabalhos encontrados na literatura como Cavanni et. al (1991) e Arias et. al (2013b) foi possível encontrar os índices de Miller (hkl) para os principais picos do difratograma da hidrotalcita.

Neste tipo de estrutura o primeiro pico, região de 20 em torno de 12°, corresponde ao plano (003), enquanto o pico em 20 aproximadamente igual a 62° corresponde ao plano (110). Segundo Cavanni et. al (1991) e Evans e Slade (2006), estes picos definem os parâmetros da célula unitária *c* e *a*, sendo o parâmetro *c* referente à espessura da camada tipo brucita mais o espaço da região interplanar ocupado pelo ânion de compensação e o parâmetro *a* referente à distância cátion–cátion na camada de hidróxido. Os parâmetros foram determinados mediante as expressões:  $c=3*d_{(003)}$  e  $a = 2*d_{(110)}$  para os precursores selecionados.

A Figura 17 traz a identificação dos índices de Miller para os precursores que foram posteriormente transformados em catalisadores.

É possível notar que para valores maiores que  $2\theta$ = 45 os picos correspondentes à fase hidrotalcita apresentam-se mais largos para todas as amostras. Já para valores menores que esse, os picos são bem definidos, excetuando-se a amostra P90x80, que apresentou grande quantidade de material amorfo. Esse comportamento é observado com freqüência na síntese de hidrotalcitas. Nas amostras P56x17 e P11x17 observa-se um deslocamento nas reflexões (006) e (009); na P11x17 o deslocamento é observado apenas na reflexão (012); na amostra P100x50 o deslocamento se deu nas reflexões (009), (012) e (015); já na amostra P100x17 é observado um pequeno deslocamento apenas na reflexão (015). Esses deslocamentos podem ser atribuídos à mistura de fases presentes nesse material.

Figura 17 - Indexação dos precursores



A Tabela 18 mostra os parâmetros de célula *a* e *c* calculados para cada uma dessas amostras. Os valores são próximos e concordam com os encontrados na literatura os parâmetros *a* (22,81Å) e c(3,05Å), respectivamente (CAVANNI 1991).

Nome da amostra	<b>2θ (003)</b>	Parâmetro	20(003)	Parâmetro c(Å)
		<b>a</b> (Å)		
P56x17	11,95	22,19	61,12	3,03
P84x17	11,79	22,49	60,79	3,04
P11x17	11,91	22,26	61,24	3,02
P90x80	11,79	22,49	-	-
P100x50	11,79	22,49	60,96	3,04
P100x17	11,80	22,47	60,60	3,05

Tabela 18 - Parâmetros de célula a e c dos precursores que geraram catalisadores

# 3.1.2. Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 18 apresenta as curvas de TGA e DTGA dos precursores escolhidos para gerar catalisadores. A perda de massa das amostras, com exceção da P11x17, acontecem basicamente em três eventos. Para uma hidrotalcita de Mg-Al, o primeiro, geralmente, em 135°C a 149°C, é referente à perda de água fisissorvida e interlamelar (CAVANNI, 1991). A perda de massa nessa faixa de temperatura foi observada em todos os precursores, exceto a amostra P90x80, a qual tem como impureza a fase doyleita, cuja primeira perda se deu em

temperaturas menores (de 50°C a 107°C). O segundo evento ocorre, normalmente entre 150°C a 400°C, e é atribuído à dexidrolilação da camada tipo brucita e também à decomposição térmica dos ânions carbonato que estão na região interlamelar (KANNAN, 2004). Já o terceiro evento se dá a entre 550°C e 600°C e está associado à decomposição do carbonato que ficou preso na estrutura durante o colapso à temperaturas mais baixas. Este último evento tem sido observado, particularmente em hidrotalcitas contendo cobre em sua estrutura (BRIDIER; LÓPEZ; PÉREZ-RAMÍREZ, 2010; ALEJANDRE et al, 1999; MUÑOZ, 2014), porém as amostras P100x17 e AlCuHT100x50 apresentaram o início da terceira perda de massa em torno de 450°C e a amostra P90x80 mostrou uma pequena perda de massa na faixa 400°C a 600°C. A amostra P11x17 mostrou um apenas um evento entre 170°C e 308°C, provavelmente por conta do alto percentual da fase malaquita, que se decompõe em apenas um evento produzindo H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> simultaneamente (BRIDIER; LÓPEZ; PÉREZ-RAMÍREZ, 2014). Nota-se que em temperaturas acima de 600°C não é notada perda de massa para nenhum precursor, assim sendo, esta temperatura foi considerada adequada para calcinar estes materiais e dessa forma, gerar catalisadores.

Na Tabela 19 são apresentados os resultados de perda de massa desses precursores. É importante observar que quando a amostra exibe 3 eventos, no segundo acontecem as maiores perdas de massa. Para as amostras que apresentaram um terceiro evento, este é sempre menor que o primeiro, pois representa a perda de carbonatos mais estáveis.

Outro fato importante é que a amostra P11x17 mostra as curvas de TGA e DTGA muito semelhante às curvas da malaquita, que possui uma perda bem característica com o máximo na DTGA em, aproximadamente, 300°C. É interessante notar que as amostras P56x17 e P84x17 também possuem o referido pico e, este é tão maior quanto o percentual de malaquita da amostra concordando com a análise de DRX desses precursores.

Evento 1		Evento 2		Evento 3		Total	
Precursor	Precursor	ΔΜ	ΔT (°C)	ΔΜ	ΔΤ (°C)	ΔΜ	ΔM
		(%)		(%)		(%)	(%)
P56x17	70-137	5,1	138-328	21,6	329-550	4	30,6
P84x17	70-125	7,8	126-350	13,5	351-600	7,3	28,7
P11x17	170-308	28,6	-	-	-	-	28,6
P90x80	50-107	14,4	108-399	19,9	400-600	4,9	39,3
P100x50	104-135	9,7	136-449	15,0	450-600	5,3	30,0

Tabela 19 - Perda de massa dos precursores

P100x17	104-135	8,4	136-449	12,6	450-600	6,7	27,6
---------	---------	-----	---------	------	---------	-----	------

\* IT: Faixa de temperatura, IM: Perda de massa.

# 3.2. Catalisador novo

Com a avaliação da análise termogravimétrica definiu-se a temperatura de calcinação dos precursores em 600°C. Os catalisadores foram obtidos após o processo de calcinação. Nesse estágio eles são considerados novos. A seguir apresentam-se os resultados de algumas técnicas de caracterizações às quais eles foram submetidos.







#### 3.2.1. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos catalisadores são apresentados na Figura 19. Comparando-se com a base de dados ICSD é possível perceber que o processo de calcinação dos precursores levou à formação da fase CuO. Assim, pode-se observar que todos os catalisadores apresentaram a fase CuO cristalina, porém o catalisador P90x80cat além desta, apresentou indícios de presença de fase amorfa em valores de 20 em torno de17 e 45.Acredita-se que essa fase amorfa sejade algum composto à base de alumínio. Nas outras amostras não se observou a presença de compostos cristalinos contendo alumínio, indicando que ele estaria presente na forma amorfa.

Foi calculado o tamanho médio do cristalito do catalisador CuO proveniente da hidrotalcita a partir do plano (111), correspondendo a um ângulo em 2 $\theta$  de 38,8°, esses valores são mostrados na Tabela 20.

Segundo Cavanni (1991), os óxidos oriundos a partir da calcinação de hidrotalcitas possuem tamanho de cristais muito pequenos, estáveis termicamente que, posteriormente, em um possível tratamento de redução, irá gerar cristais metálicos pequenos e estáveis.

Analisando os resultados de tamanho de cristalito, observa-se que para os catalisadores C11x17, C56x17, C100x17 e C100x50 os valores são bastante próximos, ou seja, não se observa diferença na cristalinidade dos mesmos. Já as amostras C84x17 e C90x80 apresentam tamanhos de cristalito distintos da maioria, ou seja, 8,51 nm e 26,93 nm, respectivamente, indicando maior cristalinidade deste último. Segundo Alejandre et al(1999), um aumento no

teor de cobre aumenta o tamanho do cristalito, o que não foi observado para essa amostra. No entanto, ela pode ter sofrido interferência da outra fase presente. Destaca-se ainda que essas alterações anômalas não se correlacionam com algum dos parâmetros modificados durante as sínteses e, portanto, não foram consideradas.

Assim, para a maioria das amostras sintetizadas conclui-se que não houve alteração significativa no tamanho dos cristais.

### 3.2.2. Espectroscopia Raman

Esta técnica foi aplicada com o objetivo de verificar as espécies de cobre presentes e tentar correlacioná-las como a pureza do precursor.

A Figura 20 apresenta o espectro de Raman dos catalisadores novos. As três principais bandas do CuO encontram-se em 284, 345 e 620 cm<sup>-1</sup> e estas são observadas nos espectros da Figura 20, confirmando a presença de CuO, como visto pela técnica de DRX.

De acordo com a literatura, o CuO apresenta três modos vibracionais de fônons ópticos de dois tipos  $A_g + 2B_g$  (XU *et al.*, 1999), o pico situado em 298 cm<sup>-1</sup> pode ser devido ao  $A_g$  e os picos 345 e 630 cm<sup>-1</sup> aos modos  $B_g$  (CHRZANOWSKI,IRWIN, 1989). De acordo com Debbichi et al (2012) estes modos fazem-se visíveis no Raman devido à vibração dos átomos de oxigênio presentes na estrutura.

Figura 19 - Difratograma de raios X dos catalisadores novos e padrão de CuO (ICSD - 628614)



Tabela 20 - Tamanho médio dos cristalitos

Catalisador	Tamanho do cristalito (nm)
C11x17	15,45
C56x17	14,91
C84x17	8,51
C100x17	14,15
C100x50	14,64
C90x80	26,93





# 3.2.3. Análise química

A análise química por espectroscopia ótica de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) foi realizada nos catalisadores novos. O resultado desta análise encontra-se na Tabela 21, bem como a informação dos valores do parâmetro x (Al/(Cu+Al)) real (calculados com os dados da análise química) e teórico (obtido da quantidade de reagentes usados). Comparando-se os resultados, observa-se que a diferença entre o valor real e teórico está dentro do erro experimental, concluindo, seque o método de síntese por coprecipitação a pH constante foi um método eficiente para a precipitação do precursor nas proporções almejadas.

Amostra	Al (%m/m)	Cu (%m/m)	x real	x teórico
C11x17	6,35	70,22	0,14	0,17
C56x17	5,06	70,42	0,17	0,17
C84x17	5,05	70,96	0,14	0,17
C100x17	4,95	70.27	0,14	0,17
C90x80	30,27	19,73	0,78	0,80
C100x50	17,73	46,32	0,47	0,50

Tabela 21 - Análise química dos catalisadores novos

(\*) No anexo é possível ver todas as condições de síntese.

A Tabela 22 apresenta os valores de área específica dos catalisadores novos, obtidos a partir dos dados de adsorção de nitrogênio a -196°C, usando o modelo BET. Levando-se em consideração a alta temperatura de calcinação (600°C) os valores obtidos são razoáveis em se tratando de óxidos de metais de transição (KANNAN; RIVES; KNÖZINGER, 2004). A amostra C90x80 se destacou em relação ao valor de área BET e acredita-se que isso esteja associado a fase alumina presente nessa amostra. Muñoz (2014) sintetizou catalisadores oriundos de hidrotalcita de CuAl, obtendo uma área BET de 42 m<sup>2</sup>/g. Seu precursor também foi calcinado à mesma temperatura (600°C) como no presente trabalho. Já Alves (2013) sintetizou catalisadores a partir de hidrotalcitas de MgAl e obteve a área BET de 167 m<sup>2</sup>/g quando calcinados a 550°C. Por outro lado, Rodrigues (2014) preparou catalisadores oriundos de hidrotalcita de NiMgAl através da calcinação a 500°C e obteve óxidos com área BET em torno de 320 a 350 m<sup>2</sup>/g. Também preparou catalisadores de NiMg AlMo proveniente da calcinação a 600°C do precursor tipo hidrotalcita e obteve áreas BET em torno de 30 a 80 m<sup>2</sup>/g,

Quanto aos valores de volume de poros, todos os catalisadores apresentaram resultados maiores que os sintetizados por Muñoz (2014). É importante destacar que os catalisadores com os maiores volume de poros (0,42 e 0,58 cm<sup>3</sup>/g) são os oriundos de precursores puros.

A Figura 21 mostra as isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores novos. Todas as isotermas encontradas são do tipo IV caracterizando materiais mesoporosos, os quais possuem um ciclo de histerese devido à condensação capilar e à limitação na adsorção do nitrogênio quando os valores de  $P/P_0$  são altos.

Síntese*	Área BET (m²/g)	Volume de poro BJH (cm³/g)
C11x17	50	0,27
C56x17	41	0,30
C84x17	54	0,24
C100x17	71	0,42
C90x80	160	0,37
C100x50	90	0,58

Tabela 22 - Valores de área BET e volume de poros de catalisadores novos

(\*) No anexo é possível ver todas as condições de síntese.

As isotermas dos catalisadores apresentam ciclo de histerese do tipo H3, ou seja, seus poros têm o formato de cunha, exceto para a amostra C90x80, a qual apresenta ciclo de
histerese do tipo H2, sendo típico de poros no formato de tinteiro. A histerese H3 é característica de sólidos contendo agregados de partículas formando poros em formato de fenda sem um tamanho ou forma uniforme (LEOFANTI et al, 1998).

## 3.3. Catalisador envelhecido

O catalisador C100x50foi envelhecido em mufla por 900°C durante 12h, desse modo foi designada como C100x50-env900. Esse procedimento foi adotado para avaliar a influência de um tratamento térmico na amostra.





## 3.3.1 Difração de raio X (DRX)

Na Figura 22 é apresentado os difratogramas da C100x50-env900 e dos padrões ICSD do óxido de cobre e aluminato de cobre (CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),

O envelhecimento térmico provocou o surgimento da fase de aluminato de cobre, esse fato é concordante com o encontrado por vários pesquisadores como Brindier, 2010 e Muñoz, 2014. Os tamanhos dos cristalitos de CuO e CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram calculados e são apresentados na Tabela 23. Para calcular o tamanho de cristalito das amostras envelhecidas usou-se o pico em torno de 35,55 para o CuO e para o aluminato de cobre em torno de 31,3. Comparando o tamanho dos cristalitos de CuO da amostra C100x50 (Tabela 22) com o tamanho do cristalito de CuO depois do envelhecimento térmico, nota-se um aumento de quase 3 vezes. Isso é uma indicação de que houve sinterização da amostra com o efeito da temperatura.

Figura 22 - Difratograma de raio X do catalisador envelhecido a 900°C, padrão CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ICSD - 172131) e padrão CuO (ICSD - 16025)



Tabela 23 - Tamanho dos cristalitos do catalisador C100x50-env900

Catalisador	Tamanho do cristalito (nm)			
Cumbudo	CuO	CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
C100x50-env900	26,93	31,3		

Esta técnica foi aplicada ao catalisador C100x50-env900 com o objetivo verificar se houve evolução das espécies de cobre devido ao envelhecimento térmico.

A Figura 23 apresenta a espectroscopia Raman do catalisador que sofreu envelhecimento térmico. Nota-se que não se observaram alterações nas referidas bandas.

Figura 23 - Espectroscopia Raman do catalisador envelhecido



### 3.4 Avaliação catalítica

Este item foi dividido em cinco diferentes estudos, a saber, um voltado para investigar a influência de diferentes percentuais de hidrotalcita no precursor na reação em questão; outro para investigar a influência da variação da composição (Al/Al+Cu) no precursor na referida reação; adicionalmente, um estudo sobre o comportamento na reação após envelhecimento térmico, a 900°C e 1000°C e ainda a influência de um pré-tratamento redutor no desempenho o catalisador. Finalmente, foi feito um estudo comparativo entre o CuO oriundo da hidrotalcita, o qual possui espécies de o amorfas, o CuO obtido pela calcinação do nitrato de cobre e uma mistura de alumina (também obtida pela calcinação do nitrato correspondente) e CuO.

#### 3.4.1 Variação do percentual de hidrotalcita no precursor

As Figuras 24 e 25 mostram as curvas de conversão de CO e NO, respectivamente, para os catalisadores C100x17, C84x17, C56x17 e C11x17. É possível notar que todos os catalisadores nesta etapa do estudo, atingiram 100% de conversão de ambos os poluentes em torno de 350°C. Na Tabela 24 é possível observar os valores de conversão em  $T_{50}$  (temperatura na qual se atinge 50% de conversão) e  $T_{100}$  (temperatura a qual se atinge 100% de conversão) para cada catalisador.

Nota-se que existe uma inflexão próximo de 180°C e outra em torno de 300°C, exceto para a amostra C84x17, a qual possui inflexão somente em 180°C. Essas inflexões podemestar associadas a uma série de fatores como desativação do catalisador, mudança do mecanismo de reação, alteração na estrutura do sítio ativo ou variação na cobertura da superfície pelas diversas espécies reacionais (equilíbrio de adsorção de reagentes e produtos). (MONTANI, 2014).

Segundo Liu (2010), acredita-se que a reação em estudo aconteça em duas etapas: a primeira seria uma redução parcial do NO a N<sub>2</sub>O e depois a redução do N<sub>2</sub>O a N<sub>2</sub>. Sendo assim, têm-se inicialmente espécies de Cu<sup>+2</sup>as quais são reduzidas parcial e progressivamente a Cu<sup>+</sup>, provavelmente formando carbonilas de cobre (Cu<sup>+</sup>-CO) que são estáveis até 200-250°C. Essa redução de Cu<sup>+2</sup> a Cu<sup>+</sup> ocorre até 125°C, aproximadamente. A partir desse ponto, com o aumento da temperatura inicia-se a formação de Cu metálico, que, baseado em pesquisas anteriores, como por exemplo, as de London e Bell, (1973) e Peter et al. (2001), acredita-se ser mais ativo cataliticamente que a espécie Cu<sup>2+</sup>.

Catalisador	Conversão	de CO (%)	Conversão de NO (%)		
Cullinguation	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>100</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>100</sub> (°C)	
C11x17	247	334	261	378	
C56x17	288	361	292	390	
C84x17	286	344	295	388	
C100x17	300	348	313	392	

Tabela 24 - Dados de Conversão de CO e NO- Estudo da influência do percentual de hidrotalcita no precursor

Conforme indica a Tabela 24, o catalisador C11x17 apresentou maior atividade, seguido por C56x17, C84x17, os quais apresentaram resultados muito próximos, e por último, o catalisador C100x17. Este fato indica que a pureza do precursor interfere na atividade

catalítica. Aparentemente, quanto menor o teor em hidrotalcita (e, portanto, maior o teor de impurezas) maior a atividade catalítica. Talvez a presença de defeitos estruturais seja positivo no que se refere a atividade do catalisador.



Figura 24 - Conversão de CO(%) - Estudo da influência do percentual de hidrotalcita no precursor

Figura 25 - Conversão de NO(%) - Estudo da influência do percentual de hidrotalcita no precursor



Analisando a questão da seletividade, as Figuras 26 e 27 apresentam o rendimento em  $N_2O$  e  $N_2$ , respectivamente. Nota-se que os pontos de máximo na curva de rendimento em óxido nitroso ocorrem na mesma temperatura que as inflexões nas curvas de conversão de CO

e NO. É importante notar também que, embora todos os catalisadores apresentem formação de  $N_2O$  em baixas temperaturas, quando a porcentagem de fase hidrotalcita presente no precursor é baixa (C11x17) o óxido gerado por ele favorece a formação de  $N_2O$  (máximo de 40%). Os catalisadores C84x17 e C100x17 mostraram comportamento similar, porém o último leva a uma menor formação de  $N_2O$ , com rendimento máximo de 23% contra 30% do catalisador C84x17. Já a amostra C56x17 chega a alcançar 28% de  $N_2O$  e apresenta o primeiro ponto de máximo mais discreto que os demais.

Para temperaturas elevadas (acima de 400°C) praticamente todo o NO foi convertido a  $N_2$ , independente do catalisador. Segundo Yao et al (2013) é provável que os sítios de Cu<sup>+</sup> gerados pelo CO possam ser reduzidos a cobre metálico em temperaturas maiores que 250°C. Nesse momento o óxido nitroso pode oxidar o cobre metálico para Cu<sup>+</sup>, formando N<sub>2</sub>. Assim, é possível que o Cu<sup>0</sup> seja o sítio ativo para a formação do N<sub>2</sub>. Vale ainda ressaltar que uma comparação entre os gráficos de rendimento mostra que para temperaturas até 250°C, a seletividade é 100% em N<sub>2</sub>O.

Com isso, o percentual da fase hidrotalcita presente no precursor, ou seja, sua pureza, parece também ser uma variável importante em se tratando de formação de  $N_2O$ , mas precursores com teores acima de 50% em hidrotalcitas apresentam desempenho praticamente similar.

Conclui-se assim que, a pureza (ao menos, superior a 50%) é importante ao catalisador, pois leva a uma menor liberação de  $N_2O$ , apesar do catalisador com maior teor de impureza ser mais ativo.



Figura 26 - Rendimento em  $N_2O\ (\%)$  - Estudo da influência do percentual de hidrotal<br/>cita no precursor



Figura 27 - Rendimento de  $N_2$  - Estudo da influência do percentual de hidrotalcita no precursor

#### 3.4.2 Variação da composição

Os resultados de conversão de NO e CO, obtidos no teste catalítico de redução do NO pelo CO utilizando catalisadores oriundos de precursores com diferentes valores da relação Al/(Al+Cu), são observados nas Figuras 28 e 29, e Tabela 25. Observando estes resultados é possível notar que o início da conversão de ambos os reagentes se deu por volta de 150°C.

O catalisador C100x17 possui  $T_{50}$  e  $T_{100}$  menores, tanto para CO quanto para NO mostrando-se, mais ativo para a reação estudada. A amostra C90x80 apresenta  $T_{50}$  menor quando comparado à C100x50, porém o que possui 20% de cobre (C90x80) não consegue atingir 100% de conversão mesmo a 500°C. Já o catalisador C100x50 alcança 100% de conversão para CO e NO em temperaturas de 447°C e 462°C, respectivamente conforme mostra a Tabela 25.

A inflexão na curva de conversão de NO e CO é notada apenas na amostra C100x17e na Figura30 é apresentado o rendimento de N<sub>2</sub>O. É possível perceber que para essa mesma amostra, a qual possui maior teor de Cu, a formação de óxido nitroso é superior às demais, chegando a um valor de 23% de rendimento. Para C100x50 e C90x80 o rendimento de N<sub>2</sub>O chega a 5% e 9% respectivamente. O rendimento de N<sub>2</sub>é apresentado na Figura 31 e mostra para todos os catalisadores que o início da emissão se dá em torno de 260°C, porém o catalisador C100x17 mostra um crescimento mais rápido em torno de 300°C. Vale a pena ressaltar que a amostra C90x80, que possui maior teor de alumínio chega a um máximo de 92%.

Assim, razões Al/(Al+Cu) mais elevadas reduzem significativamente a formação de óxido nitroso. Isso mostra que o teor de cobre na amostra tem um efeito importante na formação de  $N_2O$  no caso de catalisadores que utilizam hidrotalcitas como precursores mais do que a pureza da amostra obtida.

De acordo com a literatura, a cristalinidade também pode contribuir com o desempenho do catalisador. Bôer (1992), que estudou a oxidação catalítica seletiva de  $NH_3$  a  $N_2$  sobre catalisadores à base de molibdênio, concluindo que os defeitos estruturais dos catalisadores (associados a uma menor cristalinidade) têm um grande efeito na seletividade a  $N_2O$ , aumentando-a. Neste caso, não se observou qualquer correlação entre a cristalinidade (estimada pelo tamanho dos cristalitos) e a formação de  $N_2O$ .

Apesar dos resultados de DRX dessas amostras serem similares e indicarem apenas a presença de óxido de cobre, aparentemente se guarda os defeitos gerados na estrutura original, durante o preparo.

Com relação às propriedades texturais, embora a amostra C90x80 tenha a maior área,  $160m^2/g$ , foi a única que não atingiu 100% de conversão o que evidencia que a área específica pode não ser determinante para a capacidadede conversão do catalisador, o que concorda com dados do trabalho de Alves (2007) que ao analisar catalisadores automotivos comerciais verificou que amostras com área menor que 30 m<sup>2</sup>/g e volume de poro menor que 0,1 cm<sup>3</sup>/g atingiu conversão de CO de 100%.

Catalisador	Conversão	de CO (%)	Conversão de NO (%)		
Catansator	T50	T100	T50	T100	
C100x17	300	348	313	392	
C100x50	374	447	382	462 <sup>[1]</sup>	
C90x80	339	500 <sup>[2]</sup>	339	500 <sup>[3]</sup>	

Tabela 25 - Dados de Conversão de CO e NO- Estudo da Variação da composição

[1] - 99% a partir de 447°C; [2] e [3]- 94% a partir de 490°C.



Figura 28 - Conversão de CO (%) - Estudo da Variação da composição

Figura 29 - Conversão de NO (%) - Estudo da variação da composição





Figura 30 - Rendimento de  $N_2O(\%)$  - Estudo da variação da composição

Figura 31 - Rendimento de  $N_2(\%)$ - Estudo da Variação da composição



#### 3.4.3 Estudo de envelhecimento térmico e pré-tratamento redutor

Nesse estudo optou-se por utilizar um catalisador que apresentasse um comportamento mediano entre todos os preparados, o que levou à escolha do catalisador C100x50.

Com a intenção de estudar o efeito do envelhecimento térmico nesse catalisador, foram feitos testes com ele envelhecido a 900 °C e 1000 °C e as amostras geradas foram designadas C100x50-env900 e C100x50-env1000, respectivamente. Adicionalmente, no catalisador envelhecido a 900 °C foi avaliado o efeito de um pré-tratamento redutor frente à reação de redução do NO pelo CO, o qual foi designado C100x50-env900PR.

Na curva de conversão de NO e de CO após tratamento térmico, nas Figuras 32 e 33 bem como a Tabela 26, é possivel notar que o envelhecimento a 900°C melhorou o desempenho docatalisador para a reação quando comparado ao catalisador novo. Uma possível explicação seria uma melhor distribuição dos defeitos estruturais na amostra tratada a 900°C. No entanto, o envelhecimento a 1000°Cse mostrou mais deletério porém, mesmo assim, alcançou-se uma conversão de COe de NO de 96e 95%, respectivamente,a500°C. No catalisador novo, uma conversão similar foi alcançada em, aproximadamente, 415°C, com a conversão completa sendo obtida em 462°C. Assim, um desgaste térmico em temperaturas moderadas não é prejudicial ao catalisador, como também foi anteriormente observado no estudo de catalisadores automotivos comerciais (Alves, 2007)

Quando o catalisador C100x50-env900 foi submetido a um ciclo de redução com  $H_2$ , seu desempenho no teste melhorou expressivamente, conforme observado nas Figuras 32 e 33,uma vez que o NO alcançou conversão de 100% em330°C. Isso mostrou que o prétratamento redutor aumenta a atividade do catalisador, o que também está de acordo com estudos anteriores (MONTANI,2014; GUILHAUME,1996; PETER, 2001) realizados com materiais contendo cobre, mas preparados segundo outra metodologia. Assim, o cobre reduzido confirmou sua maior atividade catalítica comparada a do Cu<sup>2+</sup> nessa reação.

Avaliando a conversão de NO e CO nesse estudo,apresentando comparações entre os catalisadores obtidos após os vários tratamentos realizados, nota-se que o catalisador novo (C100x50), diferente do que se esperava, apresentou o pior desempenho nas condições realizadas (pré-tratamento a 150°C sob fluxo de He).Já o catalisador envelhecido a 900°C (C100x50-env900) apresentou melhora significativa, alcançando 100% de conversão de NO e CO a 377°C e 436°C, respectivamente. Isso mostra que o envelhecimento térmico nessa temperatura melhorou o desempenho do catalisador na referida reação.Isso ocorreu provavelmente porque houve formação ou organização de defeitos estruturais. No entanto, um

envelhecimento a 1000°C (C100x50-env1000) promoveu certa atividade entre 300 e 400°C, mas o máximo de conversão obtido para NO foi de 95% a 455°C.Nesse caso, é provável ter ocorrido ao menos sinterização parcial do material, com perda de sua atividade.

Finalmente, o pré-tratamento redutor no catalisador envelhecido a 900° (C100x50env900PR) apresentou o melhor resultado, atingindo quase 100% de conversão de NO a 330°C.

Com relação à questão da curva de rendimento de N<sub>2</sub>O (Figura 34) nesses catalisadores, observa-se que o catalisador novo apresentou um rendimento de apenas5% de N<sub>2</sub>O contra uma emissão de 18% no envelhecido a 900°C,19% para o catalisador envelhecida a 1000°C, e de 9% para o catalisador submetido ao pré-tratamento redutor. Esses resultados estão de acordo com o trabalho de Odaka (2000) segundo o qual o envelhecimento de catalisadores comerciais aumenta significativamente a formação de N<sub>2</sub>O, em alguns casos deslocando-a para temperaturas mais altas, praticamente na faixa de operação do veículo, o que é totalmente indesejável. Por outro lado, diferente de muitos catalisadores testados para essa reação, o catalisador previamente reduzido apresentou formação de N<sub>2</sub>O deslocada para baixas temperaturas, deixando de formar óxido nitroso a partir de 330°C, aproximadamente, só formando N<sub>2</sub> (Figura 35) a partir daí, ou seja, em temperetura consideravelmente menor que os outros da série.



Figura 32 - Conversão de CO (%) - Estudo do envelhecimento térmico e pré-tratamento redutor



Figura 33 - Conversão de NO (%) - Estudo do envelhecimento térmico e pré-tratamento redutor

Tabela 26 - Dados de Conversão de CO e NO- Estudo do envelhecimento térmico epré-tratamento redutor

Catalisador	Conversã	io de CO (%)	Conversão de NO (%)		
Cutunbutor	T <sub>50</sub>	T <sub>100</sub>	T <sub>50</sub>	T <sub>100</sub>	
C100x50	374	447	382	462 <sup>[1]</sup>	
C100x50-env900	295	436 <sup>[2]</sup>	295	377	
C100x50-env900PR	195	446 <sup>[3]</sup>	188	330	
C100x50-env1000	335	500 <sup>[4]</sup>	320	500 <sup>[5]</sup>	

[1] – 99%a partir de 447°C;
[2] e [3] – 98% a partir de 436°C e 418, respectivamente;
[4] - 96% a partir de 485°C;
[5] – 95%a partir de 455°C.



Figura 34 - Rendimento de  $N_2O$  (%) - Estudo do envelhecimento térmico e pré-tratamento redutor

Figura 35 - Rendimento de  $N_2$  – Estudo do envelhecimento térmico e pré-tratamento redutor



### 3.4.4 Estudo comparativo das diferentes origens de CuO

No intuito de investigar se o CuO oriundo do precursor tipo hidrotalcita era mais ativo para a reação de redução do NO pelo CO, avaliou-se o desempenho catalítico de CuO e de uma mistura física de CuO e  $Al_2O_3$  com uma razão molar (Al/(Cu+Al)) de 0,17, denominada Alumina+CuO-x17, permitindo uma comparação com a amostra C100x17. Esses óxidos foram obtidos calcinando nitrato de cobre e nitrato de alumínio a 300°C por 3h.

Observando as Figuras 36 e 37, nota-se que o CuO alcança um máximo de conversão para CO e NO de 83% e 66% em 416°C, respectivamente, seguido de uma queda brusca na conversão, mostrando que, provavelmente, ocorreu desativação do material. Já a amostra Alumina+CuO\_x17 mostrou-se mais ativa, tendo um comportamento similar ao da C100x17 ao redor de 300°C, porém sofreu desativação logo em seguida, com conversão próxima de 20% para temperaturas acima de 450°C.

Analisando a Tabela 27 é possível perceber que a  $T_{50}$  do CuO acontece em temperaturas mais altas quando comparada a da Alumina+CuO\_x17, isso pode ser devido provavelmente a interação entre CuO e a alumina que favorece a conversão.

A Figura 38 apresenta as curvas de rendimento de N<sub>2</sub>O. Para o CuO, nota-se o aparecimento de N<sub>2</sub>O em torno de 330°C, temperatura coincidente com o início da conversão de NO e CO. Note que a curva de rendimento de N<sub>2</sub>O para o CuO apresenta um máximo (10% em 444°C) e depois diminui com a desativação do material, esse comportamento também pode ser observado na curva de formação de N<sub>2</sub> (Figura 39). Já a curva de rendimento de N<sub>2</sub>O para a amostra Alumina+CuO-x17 apresenta dois máximos (um de 9% em 278°C e outro de 8% em 379°C) mantendo-se constante em 6% a partir de 422°C. Isso mostra que, nesse caso, a formação de óxido nitroso se mantém constante mesmo em altas temperaturas (500°C).

Como foi comentado anteriormente, a redução do NO pelo CO aparentemente acontece em duas etapas e a primeira delas seria a redução parcial do NO a N<sub>2</sub>O pela espécie  $Cu^{2+}$ . Logo, uma possível explicação para estes resultados seria a espécie  $Cu^{2+}$  presente no CuO ser mais resistente a essa redução. Na presença de alumina ela começa ocorrer em temperaturas menores, mas se mantém mesmo a 500°C. Já na amostra contendo hidrotalcita, a formação de N<sub>2</sub>O também ocorre logo no início, mas finaliza-se em temperaturas ao redor de 400°C.



Figura 36 - Conversão de CO (%) - Estudo comparativo das diferentes origens de CuO

Figura 37 - Conversão de NO (%) - Estudo comparativo das diferentes origens de CuO



Catalisador	Conversão	de CO (%)	Conversão de NO (%)		
	T <sub>50</sub>	T <sub>100</sub>	T <sub>50</sub>	T <sub>100</sub>	
C100x17	300	348	313	392	
CuO	372 -		401	-	
Alumina+CuO-x17 292		-	360	-	

Tabela 27 - Dados de Conversão de CO e NO- Estudo comparativo de diferentes origens de CuO.

Figura 38 - Rendimento em N2O - Estudo comparativo das diferentes origens de CuO



Figura 39 - Rendimento de N2- Estudo comparativo das diferentes origens de CuO



# CONCLUSÕES

Neste trabalho houve um esforço em estabelecer parâmetros para se obter a fase hidrotalcita de Cu-Al pura. Para isso foram estudadas diferentes variáveis do sistema como a quantidade relativa de água (H<sub>2</sub>O/(Cu+Al)), a relação de metais (Al/(Al+Cu)), o pH e a temperatura de secagem. Porém o sistema mostrou-se mais sensível à quantidade relativa de água e em seguida pela razão de composição. Ficou claro que quanto maior a relação de água, maior é o favorecimento para a precipitação da fase hidrotalcita pura.

Com a análise de DRX dos precursores, foi possível determinar semiquantitativamente os percentuais de fase hidrotalcita e das impurezas, malaquita ou doyleita. Observou-se que a formação de malaquita ocorreu quando o parâmetro de relação dos metais era 0,17, enquanto a fase doyleita ocorreu em 0,5 e 0,8. Foi possível obter dois precursores tipo hidrotalcita puros.

Os catalisadores gerados pelo processo de calcinação foram identificados como óxido de cobre (II), fato contatado através da análise de DRX e espectroscopia Raman. Não foi possível determinar por estas técnicas a presença de compostos de alumínio, mas o elemento foi encontrado através da análise química. É importante destacar que os materiais puros geraram catalisadores que apresentaram maiores volumes de poros segundo a análise textural.

De posse dos quatro estudos feitos para entender melhor a influência do precursor bem como do tratamento térmico nos catalisadores, observou-se que:

• A influência da composição do precursor mostra que quando a amostra tem maior teor de cobre é mais ativa para a reação, porém também apresenta formação de  $N_2O$  consideravelmente maior quando comparada às demais. Dessa forma o catalisador com a relação de composição de 0,5 apresenta-se mais adequado para a reação estudada já que também atinge 99% de conversão e rendimento de  $N_2O$  de apenas 5%.

• O envelhecimento térmico a 900°C por 12 horas melhorou consideravelmente a conversão dos reagentes, porém mais que triplicou o rendimento de  $N_2O$ , indo de 5% no catalisador novo para 18% no envelhecido a 900°C. Com o envelhecimento a 1000°C por 12 horas houve queda da conversão para 95% e, no tocante ao rendimento de  $N_2O$ , houve um aumento de 5% para 9% em comparação com o catalisador novo. O pré-tratamento redutor do catalisador envelhecido aumentou ainda mais a atividade do catalisador.

• Quanto à origem do óxido de cobre, fica claro que o CuO oriundo de precursor tipo hidrotalcita apresenta propriedades catalíticas mais efetivas quando comparado a do CuO obtido por calcinação do nitrato de cobre bem como da mistura física entre CuO e  $Al_2O_3$  com a mesma razão Al/(Cu+Al) de 0,17.

# Sugestão para continuidade do trabalho

- Fazer uma caracterização mais detalhada dos precursores tipo hidrotalcita,dos catalisadores e dos catalisadores envelhecidos tais como difração de raios X *in-situ*, visando caracterizar melhor as fases e TPR, para avaliar melhor a propriedade redox do catalisador.
- Sintetizar padrão interno de hidrotalcita, malaquita e doyleta para melhor quantificar as porcentagens de hidrotalcita no precursor
- Realizar um estudo de superfície ativa dos catalisadores mediante as técnicas de DRIFTS, TPD de NO e TPD de CO com o intuito de determinar os intermediários em cada etapa da reação estudada.

# REFERÊNCIAS

ALEJANDRE, A. et al, Preparation and Study of Cu-Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors, **Chemical Materials**, n, 21, p, 939–948,1999.

ALVES, F.M.D. Estudos da redução do NO pelo CO usando catalisadores de ródio suportado em óxido misto de cério e zircônio e óxido misto de hidrotalcita, Rio de Janeiro, 2013,147fls, Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ALVES, F.M.D. Estudos da influência da temperatura na desativação de catalisadores automotivos comerciais. 2006. 153fls, Dissertação (mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

ANEJA, V.P; ROELLE P.A; MURRAY G.C; SOUTHERLAND J, ERISMAN J.W; FOWLER D Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment, **Atmos Environ**, v. 35, p. 1903–11, 2001.

ANFAVEA, Anuário da Indústria Automobilística Brasileira, 2012.

ARIAS, S. et al, Synthesis and characterization of terephthalate-intercalated NiAl layered double hydroxides with high Al content,Dalton transactions, **Cambridge, England** : 2003, v. 42, n. 6, p. 2084, 2013.

BOER, M.; DILLEN, A. J.; DIEDERICK, C.; JANSSEN, G. J. J.; GEUS, J. W.Selective oxidation of ammonia to nitrogen over silica supported molybdena catalysts: A structure-selectivity relationship. Studies in Surface **Science and Catalysis**, v, 72, p. 133-145, 1992.

BOON, A,Q,M.; LOOIJ, F.; GEUS, J.W.; Influence of surface oxygen vacancies on the catalytic activity of cooper oxide: Part 1. oxidation of carbon monoxide, **Journal of Molecular Catalysis**, v. 75, n. 3, p. 277-291, 1992.

BRIDIER, B.; LÓPEZ, N.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Partial hydrogenation of propyne over copper-basedcatalystsandcomparisonwithnickel-basedanalogues ,**Journal of Catalysis**, v. 269, n. 1, p. 80–92, 2010.

BURCH, R.; BREEN, J.P.; MEUNIER, F.C. A review of the selective reduction of NOx with hydrocarbon sunder lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 39, p. 283-303, 2002.

Catalytic Converters, Disponível em: <www,meca,org>. Acesso em: 28 nov. 2014.

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**: general, v, 132, p, 179-259, 1995.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Relatório de Qualidade do Ar no Estado.Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2013.

CHANG, Y.;MCCARTY, J. G., Novel oxygen storage components for advanced catalysts for emission control in natural gas fueledvehicles, **CatalysisToday**. 30, p. 163-170, 1996.

CHO, B. K.; SHANKS, B. H.; BAILEY, J. E. Kinetics of NO Reduction by CO over Supported Rhodium Catalyst: Isotopic Cycling Experiments, **Journal of Catalysis**,v. 115, p.486,1989.

CHMIELARZ, L, et al, Catalytic activity of Co-Mg-Al, Cu-Mg-Al and Cu-Co-Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites in SCR of NO with ammonia, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 35, p. 195–210, 2002

CHRZANOWSKI, J.; IRWIN, J, Raman scattering from cupric oxide, Solid State Communications, v, 70, n, 1, p, 11–14, 1989.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução nº 003, de 28 de junho de 1990: dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previsto no PRONAR. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 22 de agosto, 1990.

CORMA, A.PALOMARES, E. REY, F.AND MÁRQUEZ, F, Simultaneous Catalytic Removal of Sox and NOx with hydrotalcite-Derived Mixed Oxides Containing Copper, and Their Possibilities to Be Used in FCC Units, **Journal of Catalysis**v. 170, p. 140-149, 1997.

COSTANTINO, U. et al.New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds characterisation and properties of the obtained materials. **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. 1439–1446, 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. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 1–21, 1998.

CUNHA, V. R. R., FERREIRA, A.M.C., CONTANTINO, V. R.V. Hidróxidos duplos lamelares: Nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico, **Quimica Nova**, v. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.

DEBBICHI, L. et al. Vibrational properties of CuO and Cu4O3 from first-principles calculations, and raman and infrared spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**. v. 116, p. 10232–10237, 2012.

DEMAZEAU, G. Solvothermal processes: new trends in materials chemistry. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 121, n. 8, p. 082003, 2008.

DETRAN, Departamento de Trânsito do Estado do Rio de Janeiro. **Frota de veículos**, por tipo e com placa, segundo as Grandes Regiões e Unidades da Federação. DEZ/2014. Despinível em: <a href="http://www.denatran.gov.br/frota2014.htm">http://www.denatran.gov.br/frota2014.htm</a>. Acesso em: 4 mar. 2015.

EVANS, D. G.; SLADE, R. C. T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. In: EVANS, D. G.; DUAN, X. (Eds.). Layered Double Hydroxides - Structure and Bonding. Berlim: Springer Verlag, v. 196p. 1–88, 2006.

FORANO, C.; HIBINO, T.; LEROUX, F.; TAVIOT-GUÉHO, C. Layered double hydroxides, 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  $CuO/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Journal of Catalysis, v. 91, p. 85–91, 1991.

KAŠPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives, **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 419–449, 2003,

KAPTEIJN, F.; STEGENGA, S.; DEKKER, N.J.J.;BIJSTERBOSCH, J.W.; MOULIJN, J.A. Alternatives to Noble Metal Catalysts for Automotive Exhaust Purification, **Catalysis Today**, v.16,p.273-287,1993.

GARCIA, J. S. **Perovskitas preparadas pelo método do citrato como catalisadores para a reação de redução de NO com CO**. 2003. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, SP.

GOMIDE, A. Transporte urbano e inclusão social: elementos para políticas públicas, Brasília: IPEA, 2003.

GODISH, T. Air quality, 3, ed. New York: CRC Press, 1997.

GUILHAUME, N.; PETER, S. D.; PRIMET, M. Palladium-substituted lanthanum cuprates: application to automotive exhaust purification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 10, n. 4, p. 325–344, 1996.

MAI H.; MENGFEI, L.; PING, F. Characterization of CuO Species and Thermal Solid-Solid Interaction in CuO/CeO<sub>2</sub>-A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Catalyst by In-Situ XRD, Raman Spectroscopy and TPR, **Journal of Rare Earths**, v. 24, p. 188-192, 2006.

HONG HE, CHANGBIN ZHANG, YUNBO YU, A comparative study of  $Ag/Al_2O_3$  and  $Cu/Al_2O_3$  catalysts for the selective catalystic reduction of NO by  $C_3H_6$ , **Catalysis Today**, v. 90, p.191–197, 2004.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores. 3ª edição. 2011. 159p. Disponível em <a href="http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/programa-proconve">http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/programa-proconve</a>. Acesso em: 26 mar.2015.

INEA. Instituto Estadual do Ambiente. **Plano de controle da poluição veicular**. PCPV. 2011. Disponível em: <a href="http://www.inea.rj.gov.br/downloads/PCPV.zip">http://www.inea.rj.gov.br/downloads/PCPV.zip</a>. Acesso em: 20 fev. 2015.

INEA/DIMFIS/GEAR. Relatório da qualidade do ar do estado do Rio de Janeiro. Ano

base 2010 e 2011, Rio de Janeiro, 2013.

IWAMOTO, M. In future opportunities in catalytic and separation technology. Amsterdam, Elsevier, 1990, 121p,

BETHKE, K.A.; KUNG, M. C.; YANG, B.; SHAH, M.; ALT, D. LI, C.; KUNG, H.H. Metal oxide catalysts for lean NOx reduction, **Catalysis Today**, v. 26, p. 169-183, 1995.

KANNAN, S,; RIVES, V.; KNÖZINGER, H. High-temperature transformations of Cu-rich hydrotalcites. Journal of Solid State Chemistry, v, 177, n. 1, p. 319–331, 2004.

KAPTEIJN, FREEK; JO& RODRIGUEZ-MIRASOL; A, MOULIJN, JACOB, A. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide **Applied Catalysis B:** Environmental v. 9, p. 25-64, 1996.

KAZUFUMI N, IKNOA, DALIN L; Effects of noble metal-doping on Cu/ZnO/Al2O3 catalysts for catalyst prepation by adopting" memory effect" of hydrotalcite, **Applied Catalysis A**: General 337, 2008, p.48-57,

KOČÍ, P.; NEVORAL, V.; ZÁHRUBSKÝ, M.; KUBÍČEK, M.; MAREK, M. Nonlinear dynamics of automobile exhaust gas converters: the role of nonstationary kinetics. *Chem. Eng. Sci.*, v. 59, p. 5597-5605, 2004. Disponível em: <a href="http://www.phy.bme.hu/deps/chem\_ph/Etc/Reactor2003/Koci.pdf">http://www.phy.bme.hu/deps/chem\_ph/Etc/Reactor2003/Koci.pdf</a>>. Acesso em: 13 dez. 2014

LEOFANTI, G. et al. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, p. 207–219,1998.

LORIMER, D,; BELL, A, T, Reduction of NO by CO over a Silica-Supported Platinum Catalyst: Infrared and Kinetic Studies. **Journal of Catalysis**, v. 59,p. 223, 1979.

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.

LUCIANO H. Comparação estrutural entre amostras de materias tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese, **Quimica Nova**, v. 35, n. 6, p. 1112-1117, 2012,

LWIN, Y. et al, Synthesis and characterization of Cu–Al layered double hydroxides. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 1-2, p. 193-198, 2001,

SHRIVER; ATKINS. Complexos dos metais do bloco d: Estrutura eletrônica e espectro. In: **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. p. 481–512.

MALTA, D.C. et al. Análise das ocorrências das lesões no trânsito e fatores relacionados segundo resultados da Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílio (PNAD)-Brasil. **Ciência e Saúde Coletiva**, v,16, n,9, p, 3679-3687, 2011.

MMA/MS/MC. Plano nacional de qualidade do ar, Brasília, 2009

MATSUOKA, M.; JU, W.; TAKAHASHI, K.; YAMASHITA, H.; ANPO, M. Photocatalytic Decomposition of  $N_2O$  into  $N_2$  and  $O_2$  at 298 K on Cu(I) Ion Catalysts Anchored onto Various Oxides. The Effect of the Coordination State of the Cu(I) Ions on the Photocatalytic Reactivity, **J. Phys. Chem. B**, v. 104, n. 20, p. 4911-4915, 2000.

MONTANI, S. S. Estudo da reação de redução do NO pelo CO em catalisadores modelo de cobre e paládio suportados em óxido misto de cério e zircônio e alumina. Rio de Janeiro, 2014. 136 fls, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MUÑOZ, L. V. Materiais tipo hidrotalcita contendo Cu como precursores de catalisadores para redução de NO pelo CO Rio de Janeiro. 2014.116 fls, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

NAGENDRA, S.M.S.; KHARE, M. Line source emission modeling. Atmospheric Environment, v. 36, n. 13, p. 2083-2098, 2002.

ODAKA, M.; KOIKE, N.; SUZUKI, H. Influence of catalyst deactivation on N<sub>2</sub>O emissions from automobiles. **Chemosphere Global Change Scienc,** p. 413-423,2000

OGAWA M, YOSHIDA N, Nitrous oxide emission from burning of agricultural residue, **Atmos Environ**, v. 39 p. 421–9,2005.

OGAWA, M.; KAIHO, H. Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles , **Langmuir**, v, 18, n, 11, p, 4240–4242, 2002,

PÂRVULESCU, V. I.; GRANGE, P.; DELMON, B. Catalytic Removal of NO. Catalysis Today, v. 46, p. 233–316, 1998.

PETER, S. et al. Activity enhancement of mixed lanthanum-copper-iron-perovskites in the CO+NO reaction. **Applied Catalysis A**: General, v. 205, n. 1-2, p. 147–158, 2001.

PIANUCCI, M.N. Análise de acessibilidade do sistema de transporte public urbano. Estudo de caso na cidade de São Carlos- SP. São Paulo, 2011. Dissertação (mestrado em Engenharia de Transportes e área de concentração em infraestrutura de transporte) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Paulo.

RAMAKANT R. SADHANKAR AND DAVID T. LYNCH, NO Reduction by CO over a Pt/Al2O3 Catalyst: Reaction Kinetics and Experimental Bifurcation Behavior Ind. Eng. Chem. 1997, *36*, 4609-4619

REICHLE, W. T.Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite), **Solid States Ionics**, v, 22, p, 135-141, 1986,

RODRIGUES, R. M. L. Síntese, caracterização e aplicação na desidrogenação oxidativa de propano de materiais tipo hidrotalcita Ni-Mg-Al com diferentes ânions de compensação. Rio de Janeiro, 2014, 106 fls, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro,

ROY, A.; FORANO,C.; EL MALKI,K.; BESSE,J.P. Anionic Clays: trends in pillaring chemistry, New York, **Van Nostrand Reinhold**, v. 2, c. 7, p. 108-169, 1992.

ROY, A.; FORANO, C.; BESSE, J. P. Layered Double hydroxides: Synthesis and postsynthesis modification, In: RIVES, V, (Ed,), Layered Double Hydroxides: Present and Future, New York, NY, USA: **Nova Science Publishers**, 2006, p, 1–39, SKALSKA, K.; MILLER, J.S.; LEDAKOWICZ, S. Trends in NOx abatement: a review, Science of the Total Environment 408, 3976–3989,2010b,

SKALSKA K.; MILLER J.S.; LEDAKOWICZ S. NO removal from flue gases by ozonation, **Environ ProtEng**, 2009 ; 35, 3,p. 207–14.

SHARMA, P.; KHARE, M. Modelling of vehicular exhausts– a review. Transportation Research Part D: **Transport and Environment**, 2001, 6, 179-198.

SHAW, W. H. R.; BORDEAUX, J.The Decomposition of urea in aqueous media. Journal of the American Chemical Society, v, 77, n, 18, p, 4729–4733, 1955,

SHIGAPOV, A, N.; JEN, H, W, GRAHAM, G, W., et al. Studies in Surface Science and Catalysis 130, Amsterdam, **Elsevier**, 2000.

SELS, B, F.; VOS, D, E.; JACOBS, P,A,Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions, **Catalysis Reviews**, v, 43, n, 4, p, 443–488, 2001,

TANABE, E; Óxidos do tipo Perovskitas para reações de decomposição direta de NO e redução de NO com CO, São Carlos, 2006, 30-31p, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

TEIXEIRA, E.C; FELTES, S; SANTANA, E.R.R; Estudo das emissoes de fontes móveis na região metropolitana de porto alegre, Rio Grande do Sul. **Química nova,** v, 31, n,2, p, 244-248, 2008

TRAN, M; BANISTER, D; BISHOP, J. D. K.; MCCULLOCH. M. D; Simulation early adoption of alternative fuel vehicles for sustainability. **Elsevier**, v, 80, p, 865-875, 2013

TWIGG, M. V; Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v, 70, p, 2–15, 2007,

TWIGG, M.V; Rôles of catalytic oxidation in control of vehicle exhaust emissions. **Catalysis Today**, v, 117, n, 4, p, 407–418, 2006

VACCARI, A. Clays and catalysis: a promising future. **Applied Clay Science**, v, 14, n, 4, p, 161-198, abr, 1999.

VELÁSQUEZ, J,Obtención y caracterización de hidrotalcitas trimétalicas como precursores para catalizadores,[s,l,] **Universidad de Antioquia**, 2008.

VELU, S.; SWAMY, C. Selective C-alkylation of phenol with methanol over catalysts derived from copper-aluminium hydrotalcite-like compounds. **Applied Catalysis A**: General, v, 145, n, 1-2, p, 141-153, 8 out, 1996.

UEDA, A. Perovskite catalyst (La,Ba)(Fe,Nb,Pd)O<sub>3</sub> applicable to NOx storage and reduction system. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 1, p. 34–37, 2009.

OZKAN, U. S.; KUELLER, R.F.; MOCTEZUMA, E. Methanol oxidation over nonprecious transition metal oxide catalysts, **Ind. Eng. Chem**, v. 29, p. 1136-1142, 1990.

XU, J. et al, Raman spectra of CuO nanocrystals, **Journal of Raman Spectroscopy**, v, 30, n, 5, p, 413–415, 1999.

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.

YAMAOKA, T.; ABE, M.; TSUJI, M.Synthesis of Cu-Al hydrotalcite like compound and its ion exchange property, **Materials Research Bulletin**, v. 24, n.1, p. 1183-1199, 1989.

YAO, X. et al. A comparative study of different doped metal cations on the reduction, adsorption and activity of CuO/CeO.67M0.33O<sub>2</sub> ( $M=Zr^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ) catalysts for NO+CO reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 130-131, p. 293–304, 2013.

ZHANG, R. Reduction of NO by CO over nanoscale  $LaCo_{1-x}Cu_xO_3$  and  $LaMn_{1-x}Cu_xO_3$  perovskites. Journal of Molecular Catalysis, v. 258, p. 22–34, 2006.

# ANEXO - Condições de síntese

	Condições de síntese							
tese		Razões	Razões molares		Т.		Tempo de	<b>F</b> actor
Sín	H2O/(Cu+Al)	Al/(Cu+Al)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /(Cu+Al)	OH <sup>-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	secagem (°C)	рН	envelhecimeto da suspensão	identificada
1	500	0.17	1.05	1.28	100	9.0	24	HT/MQ
2	500	0.17	1.05	1.28	Ambiente	9.0	24	HT/MQ
3	750	0.17	1.05	1.28	100	9.0	24	HT/MQ
4	750	0.17	1.05	1.28	Ambiente	9.0	24	HT/MQ
5	1000	0.17	1.05	1.28	100	9.0	24	HT/MQ
6	1000	0.17	1.05	1.28	Ambiente	9.0	24	HT/MQ
7	1500	0.17	1.05	1.28	100	9.0	24	HT/MQ
8	1500	0.17	1.05	1.28	Ambiente	9.0	24	HT/MQ
9	2000	0.17	1.05	1.28	100	9.0	24	HT/MQ
10	2000	0.17	1.05	1.28	Ambiente	9.0	24	HT/MQ
11	2500	0.17	1.05	1.28	100	9.0	24	HT/MQ
12	2500	0.17	1.05	1.28	Ambiente	9.0	24	HT/MQ
13	3000	0.17	1.05	1.28	100	9.0	24	HT/MQ
14	3000	0.17	1.05	1.28	Ambiente	9.0	24	HT/MQ
16	1500	0.17	1.05	1.28	100	5.5	24	HT/MQ
17	1500	0.17	1.05	1.28	100	5.5	0	HT/MQ
18	1500	0.17	1.05	1.28	100	7.0	0	HT/MQ
19	1500	0.8	1.05	1.28	100	9.0	0	HT/DL
20	1500	0.8	1.05	1.28	100	7.0	0	HT/DL
21	1500	0.8	1.05	1.28	100	5.5	0	HT/DL
22	1500	0.17	1.05	1.28	100	9.0	0	HT/MQ
23	2500	0.5	1.05	1.28	100	9.0	0	HT/DL
24	2500	0.8	1.05	1.28	100	9.0	0	HT/DL/NI
25	2500	0.17	1.05	1.28	100	9.0	0	HT/DL
26	2500	0.5	1.05	1.28	100	7.0	0	HT/DL
27	2500	0.5	1.05	1.28	100	5.5	0	HT/NI
28	4500	0.17	1.05	1.28	100	9.0	0	HT
29	4500	0.17	1.05	1.28	100	9.0	24	HT
30	4500	0.17	1.05	1.28	Ambiente	9.0	24	HT

HT - hidrotalcita; DL - doyleite; MQ - malaquita; NI - não identificada