



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Thainá Nascimento da Conceição Gomes

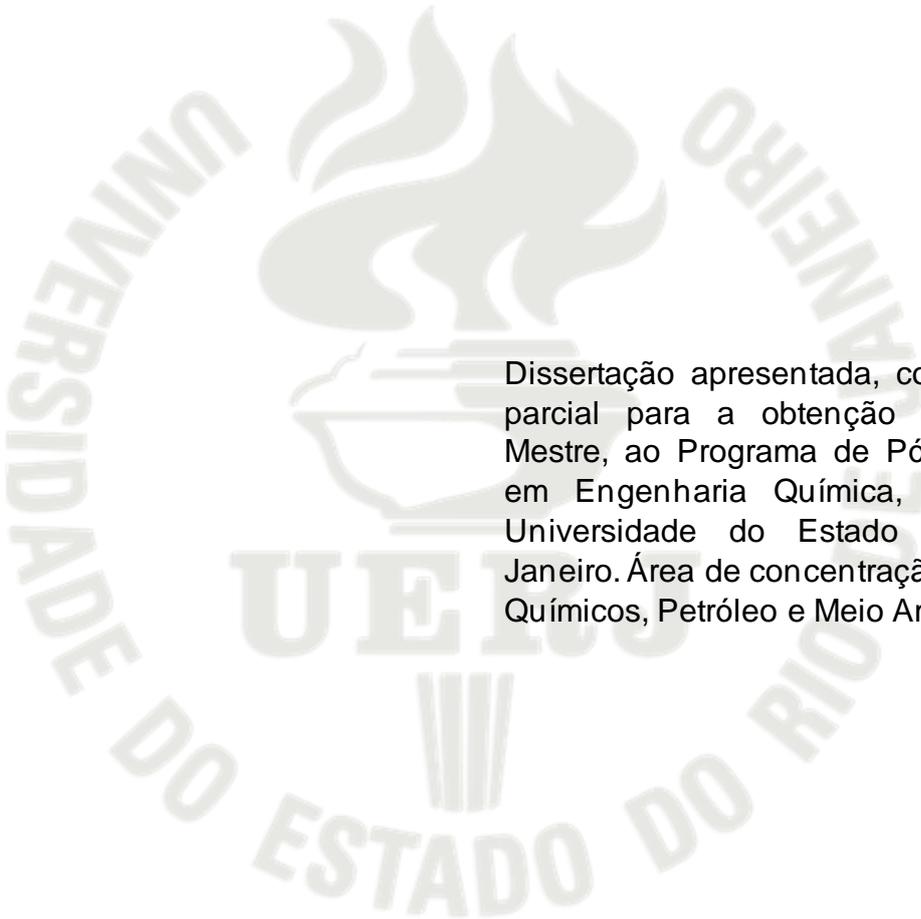
Catalisadores La-Cu-Al para a reação de redução do NO pelo CO

Rio de Janeiro

2020

Thainá Nascimento da Conceição Gomes

Catalisadores La-Cu-Al para a reação de redução do NO pelo CO



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

Orientadoras: Prof^a. Dr^a. Fatima Maria Zanon Zotin

Prof^a. Dr^a. Luz Amparo Palacio Santos

Rio de Janeiro

2020

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

G633 Gomes, Thainá Nascimento da Conceição.
Catalisadores La-Cu-Al para a reação de redução do NO pelo CO. –
2020.
106 f.

Orientador(a): Fatima Maria Zanon Zotin
Luz Amparo Palacio Santos

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

1. Catalisadores – Teses. 2. Hidrotalcitas – Teses. 3. Óxido Nítrico –
Teses. 4. Monóxido de carbono – Teses. I. Zotin, Fatima Maria Zanon. II.
Santos, Luz Amparo Palacio. III. Universidade do Estado do Rio de
Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 544.478

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou
parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Thainá Nascimento da C. Gomes
Assinatura

06/06/2022
Data

Thainá Nascimento da Conceição Gomes

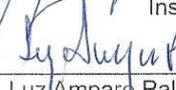
Catalisadores La-Cu-Al para a reação de redução do NO pelo CO

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a 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.

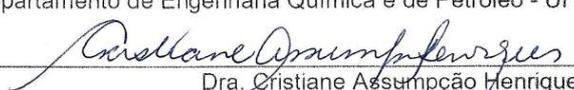
Aprovado em:

Banca examinadora:


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


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


Dr. André Von-Held Soares
Departamento de Engenharia Química e de Petróleo - UFF


Dra. Cristiane Assunção Henriques
Instituto de Química – UERJ


Dr. Tiago Lima Coelho
Instituto Nacional de Tecnologia - MCTIC

Rio de Janeiro
2020

DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação aos meus pais Gilson e Irliane, a minha irmã Thiane, meu sobrinho Arthur e minha madrinha Kelly, com muito amor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus por ter me fortalecido nesse processo e por me permitir realizar mais esse sonho. Agradeço, também, a Nossa Senhora Aparecida por ter sido meu amparo nos momentos de dificuldade.

Agradeço aos meus pais, Irliane e Gilson, por todo amor, apoio e incentivo aos meus sonhos. Agradeço também a minha irmã Thaiane, meu cunhado Marcus e meu sobrinho Arthur por todo carinho e força dedicados a mim nesse processo.

Muito obrigada a toda a minha família, meus tios, tias, primos, e especialmente meus avós que dedicam tanto amor a mim todos os dias.

Um agradecimento especial a minha madrinha Célia, que está sempre ao meu lado, apoiando minhas decisões e sendo uma das maiores incentivadoras dos meus sonhos. Agradeço também, a minha madrinha Kelly por ser uma grande inspiração para mim, e por toda ajuda e apoio dedicados a mim durante toda a minha vida.

Agradeço a minha melhor amiga Suelen por compartilhar mais esse sonho comigo, por ter sido meu suporte nesse processo e por estarmos sempre juntas independente das dificuldades.

Um agradecimento especial a Samara, por ter compartilhado seus conhecimentos comigo, pela tamanha paciência e carinho durante toda trajetória, mesmo nos dias difíceis. Obrigada por colaborar com essa dissertação e por ter sido minha companheira nos dias em que precisei sair tarde da UERJ.

Agradeço também ao João que foi imprescindível nesse processo, me ajudou diversas vezes com muita paciência e conseguiu tornar esses dois anos bem mais divertidos. Obrigada por todo apoio.

Agradeço ao Daniel por todo auxílio no decorrer desses dois anos, por todas as vezes que dedicou seu tempo para sanar minhas dúvidas e por todas as risadas que compartilhamos.

Agradeço, especialmente, às minhas queridas orientadoras Prof^a. Fatima Maria Zanon Zotin e Prof^a. Luz Amparo Palacio Santos por terem me ajudado e me guiado da melhor forma possível no decorrer desses dois anos. Obrigada por todo carinho, apoio, dedicação, ensinamentos e por se tornarem uma grande inspiração para mim.

Agradeço a todos meus amigos, em especial, Thayssa, Leonardo, Gustavo, Geovani, Isabelle, Isabela, Larissa, Myllena, Gabriel e Amanda por todo incentivo nas horas difíceis, pelas conversas, risadas e carinho.

Muito obrigada a todos do LabMEQ e LCPMA por todo aprendizado e colaboração durante esses dois anos.

Agradeço a Laboratório de Catálise Combinatorial (LACCO) do INT pela realização das análises de área BET, em especial a Lucia Appel, Clarissa, Isadora, Luciano e Rafaella.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS pela realização das análises de XANES.

Ao Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, pela realização da análise de ICP-OES.

Ao Laboratório de Caracterização Instrumental do Instituto de Química – UERJ pelas análises de TGA e FTIR.

Ao Laboratório de Catálise e Cinética - UERJ, pela realização das análises de DRX.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Para tudo há um tempo, para cada coisa há um momento debaixo do céu.

Eclesiastes 3,1

RESUMO

GOMES, Thainá Nascimento da Conceição. *Catalisadores La-Cu-Al para a reação de redução do NO pelo CO*. 2020. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

Nos últimos anos estão sendo estudados novos tipos de catalisadores para reduzir as emissões de NO_x na atmosfera, devido ao potencial contaminante dos óxidos de nitrogênio, principalmente do N₂O que é um gás altamente nocivo do efeito estufa. Usualmente, são usados catalisadores compostos por metais nobres que apresentam diversas desvantagens, destacando-se seu custo elevado e a formação significativa de N₂O, principalmente durante as emissões a frio. A fim de buscar o desenvolvimento de catalisadores de baixo custo e elevada atividade, a presente dissertação procurou estudar a influência do lantânio em catalisadores de cobre e alumínio, na reação de redução do NO pelo CO visando a melhora na atividade catalítica, além de avaliar a influência dos diferentes métodos de preparo e a estabilidade térmica dos catalisadores. Esse aspecto também é relevante considerando as altas temperaturas a que esses catalisadores são submetidos. Foram utilizados o método do precursor por coprecipitação, em modo contínuo (CuAlHT e LaCuAlHT) visando à obtenção da fase hidrotalcita, o método de impregnação (La/CuAlHT) e o método de reação em estado sólido (CuAIRS e LaCuAIRS). A partir da análise de DRX, constatou-se, para os precursores, a obtenção da fase hidrotalcita pura. Após calcinação dos precursores a 600 °C apenas a fase cristalina de CuO foi observada; já os envelhecidos a 900 e 1000 °C apresentaram as fases cristalinas de CuO e CuAl₂O₄. O catalisador CuAlHT900 apresentou a maior redutibilidade dentre os catalisadores novos e envelhecidos. A análise de espectroscopia de absorção de raios X indicou que, inicialmente, os catalisadores CuAlHT600 e CuAlHT900 possuem majoritariamente espécies de Cu²⁺, porém, após a redução o CuAlHT600 apresentou apenas a espécie de Cu⁰, e o CuAlHT900 apresentou as espécies de Cu⁺ e Cu⁰, sendo Cu⁺ em maior quantidade. Os catalisadores envelhecidos a 900 °C apresentaram melhor atividade catalítica quando comparados aos novos, exceto o catalisador La/CuAlHT900. Esta melhora deve-se provavelmente à presença das espécies de aluminato de cobre nos catalisadores envelhecidos. Quando envelhecidos a 1000 °C apenas o CuAlHT1000 apresentou melhor atividade frente ao catalisador novo, e os catalisadores sintetizados por reação em estado sólido sofreram desativação, provavelmente devido ao efeito das altas temperaturas do envelhecimento térmico. Os catalisadores sintetizados por reação em estado sólido à base de La, LaCuAIRS600 e LaCuAIRS900, apresentaram menor formação de N₂O por serem menos ativos a baixas temperaturas.

Palavras-chave: Hidrotalcita. Cobre. Lantânio. NO_x. Catálise automotiva.

ABSTRACT

GOMES, Thainá Nascimento da Conceição. *La-Cu-Al catalysts for the reaction of NO reduction by CO*. 2020. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

In recent years, new types of catalysts are being studied to reduce NO_x emissions into the atmosphere, due to the contaminating potential of nitrogen oxides, mainly N₂O, which is a highly harmful greenhouse gas. Usually, catalysts composed of noble metals are used, which present several disadvantages, highlighting their high cost and the significant formation of N₂O, mainly during cold emissions. In order to seek the development of low cost and high activity catalysts, the present dissertation sought to study the influence of lanthanum in copper and aluminum catalysts, in the reaction of reducing NO by CO, aiming at improving catalytic activity, in addition to evaluating the influence of different preparation methods and the thermal stability of the catalysts. This aspect is also relevant considering the high temperatures to which these catalysts are subjected. The precursor method by coprecipitation was used, in continuous mode (CuAlHT and LaCuAlHT) in order to obtain the hydrotalcite phase, the impregnation method (La/CuAlHT) and the solid state reaction method (CuAIRS and LaCuAIRS). From the XRD analysis, it was verified, for the precursors, the obtaining of the pure hydrotalcite phase. After calcination of the precursors at 600 °C, only the crystalline phase of CuO was observed; whereas those aged at 900 and 1000 °C showed the crystalline phases of CuO and CuAl₂O₄. The CuAlHT900 catalyst showed the highest reducibility among new and aged catalysts. The analysis of X-ray absorption spectroscopy indicated that initially, the CuAlHT600 and CuAlHT900 catalysts mainly have Cu²⁺ species, however, after reduction CuAlHT600 presented only the Cu⁰ species, and CuAlHT900 presented the Cu⁺ and Cu⁰ species, with Cu⁺ in greater quantity. The catalysts aged at 900 °C showed better catalytic activity when compared to the new ones, except for the La/CuAlHT900 catalyst. This improvement is probably due to the presence of copper aluminate species in aged catalysts. When aged at 1000 °C, only CuAlHT1000 showed better activity compared to the new catalyst, and the catalysts synthesized by reaction in solid state suffered deactivation, probably due to the effect of high temperatures of thermal aging. The catalysts synthesized by reaction in solid state based on La, LaCuAIRS600 and LaCuAIRS900, showed less formation of N₂O because they are less active at low temperatures.

Keywords: Hydrotalcite. Copper. Lanthanum. NO_x. Automotive catalyst.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura de catalisadores de oxidação e de catalisadores <i>dual-bed</i> , a partir do motor até a saída do escapamento (TWIGG, 2007).	21
Figura 2 -	Estrutura do catalisador de três vias e seus componentes (KOCI et al., 2004).....	22
Figura 3 -	(a) Modelo de Mars-van Krevelen, (b) Modelo de Langmuir-Hinshelwood (CARVALHO, 2017; POLSTER et al., 2010).....	26
Figura 4 -	Mecanismo de reação proposto para a reação de NO + CO no plano octaédrico do Cu ₂ O (modificado de ZOU et al., 2015).....	28
Figura 5 -	Modelo da estrutura geral da hidrotalcita (PERRONE, 2019).....	32
Figura 6 -	Preparo experimental do precursor tipo hidrotalcita através do método de coprecipitação em modo contínuo (O autor, 2019).....	45
Figura 7 -	Unidade de teste catalítico (O autor, 2019).....	54
Figura 8 -	Difratograma dos precursores CuAlHT e LaCuAlHT, e do padrão hidrotalcita (ICSD-81963) (O autor, 2019).....	56
Figura 9 -	Análise termogravimétrica e termodiferencial dos precursores CuAlHT e LaCuAlHT (O autor, 2019).....	57
Figura 10 -	Espectros de infravermelho dos precursores CuAlHT e LaCuAlHT (O autor, 2019).....	60
Figura 11 -	Difratogramas dos catalisadores obtidos por calcinação a 600 °C e padrão CuO (ICSD-16025) (O autor, 2019).....	62
Figura 12 -	Difratogramas dos catalisadores envelhecidos a 900 °C e padrões de CuO (ICSD-16025) e CuAl ₂ O ₄ (ICSD-61454) (O autor, 2019).....	64
Figura 13 -	Difratogramas dos catalisadores envelhecidos a 1000 °C e padrões de CuO (ICSD-16025) e CuAl ₂ O ₄ (ICSD-61454) (O autor, 2019).....	66
Figura 14 -	Perfis de redução dos catalisadores obtidos por calcinação a 600 °C (A), 900 °C (B) e 1000 °C (C) (O autor, 2019).....	69
Figura 15 -	XANES na borda K do Cu do catalisador CuAlHT600 durante o pré-tratamento com H ₂ . (A) evolução com a temperatura; (B) comparação com os padrões CuO, Cu ₂ O e Cu metálico. A direção das setas indica o incremento da temperatura (TEIXEIRA, 2018).....	73

Figura 16 - XANES na borda K do Cu do catalisador CuAIHT900 durante o pré-tratamento com H ₂ . (A) evolução com a temperatura; (B) comparação com os padrões CuO, Cu ₂ O e Cu metálico. A direção das setas indica o incremento da temperatura (O autor, 2019).....	73
Figura 17 - Evolução dos diferentes estados de oxidação do cobre durante o pré-tratamento com H ₂ do catalisador CuAIHT600 (TEIXEIRA, 2018).....	74
Figura 18 - Evolução dos diferentes estados de oxidação do cobre durante o pré-tratamento com H ₂ do catalisador CuAIHT900 (O autor, 2019)...	75
Figura 19 - Conversão de NO para os catalisadores calcinados a 600 °C (O autor, 2019).....	76
Figura 20 - Conversão de NO para os catalisadores calcinados a 900 °C (O autor, 2019).....	78
Figura 21 - Conversão de NO para os catalisadores calcinados a 1000 °C (Fonte: O autor).....	79
Figura 22 - Curvas de conversão de NO para cada catalisador sintetizado (O autor, 2019).....	80
Figura 23 - Rendimento de N ₂ e N ₂ O para os catalisadores calcinados a 600 °C (A), 900 °C (B) e 1000 °C (C) (O autor, 2019).....	83
Figura 24 - Espectros de massas obtidos durante a TPR dos catalisadores calcinados a 600 °C (O autor, 2019).....	104
Figura 25 - Espectros de massas obtidos durante a TPR dos catalisadores envelhecidos a 900 °C (O autor, 2019).....	105
Figura 26 - Espectros de massas obtidos durante a TPR dos catalisadores envelhecidos a 1000 °C (O autor, 2019).....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Reagentes utilizados.....	44
Tabela 2 -	Fórmulas nominais e métodos de preparo dos catalisadores sintetizados.....	48
Tabela 3 -	Parâmetros cristalográficos dos precursores.....	56
Tabela 4 -	Perda de massa (%) dos precursores durante a análise termogravimétrica.....	58
Tabela 5 -	Composição química do precursor tipo hidrotalcita LaCuAlHT.....	59
Tabela 6 -	Tamanho do cristalito do CuO dos catalisadores obtidos por calcinação a 600 °C.....	63
Tabela 7 -	Tamanho do cristalito do CuO e CuAl ₂ O ₄ dos catalisadores envelhecidos a 900 °C.....	65
Tabela 8 -	Tamanho do cristalito do CuO e CuAl ₂ O ₄ dos catalisadores envelhecidos a 1000 °C.....	66
Tabela 9 -	Valores de área BET dos catalisadores sintetizados (m ² /g).....	67
Tabela 10 -	Porcentagem de redução dos catalisadores calcinados a 600 °C, 900 °C e 1000 °C.....	71
Tabela 11 -	Dados de temperatura de T ₅₀ e T ₁₀₀ obtidos das curvas de <i>light-off</i> na conversão do NO.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DME	Dimetil Éter
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial (<i>Differential Thermal Analysis</i>)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
FWHM	Largura à Meia Altura (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>)
MMA	Ministério do Meio Ambiente
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
RAMAN	Espectroscopia Raman
TGA	Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
TPR	Redução à Temperatura Programada (<i>Temperature Programmed Reduction</i>)
TWC	Catalisador de três vias (<i>Three-Way-Catalyst</i>)
XANES	Espectroscopia de Alta Resolução na Região da Borda de Absorção de Raios X (<i>X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy</i>)
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
1.1	Poluição Atmosférica	19
1.2	Catalisador Automotivo	20
1.3	Emissões de NOx	23
1.4	Reação de redução do NO pelo CO	25
1.5	Compostos do tipo hidrotalcita	31
1.5.1	<u>Introdução</u>	31
1.5.2	<u>Compostos tipo hidrotalcita de Cu e Al</u>	37
1.6	Influência dos métodos de preparo	38
1.7	Lantânio como aditivo em catalisadores	39
1.8	Considerações finais	41
2	OBJETIVOS	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1	Preparo dos precursores e dos catalisadores correspondentes	44
3.1.1	<u>Método de coprecipitação – precursor tipo hidrotalcita de Cu e Al</u>	45
3.1.2	<u>Mistura física dos sais</u>	46
3.1.3	<u>Obtenção dos catalisadores</u>	46
3.2	Preparo dos catalisadores contendo lantânio	46
3.2.1	<u>Método de coprecipitação – precursor tipo hidrotalcita de La,Cu e Al</u>	46
3.2.2	<u>Impregnação</u>	47
3.2.3	<u>Reação em estado sólido</u>	47
3.3	Envelhecimento dos catalisadores a 900 °C e 1000 °C	48
3.4	Caracterização dos precursores e catalisadores	48
3.4.1	<u>Difração de raios X (DRX)</u>	48
3.4.2	<u>Análise termogravimétrica e termodiferencial (TGA/DTA)</u>	50
3.4.3	<u>Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</u>	50
3.4.4	<u>Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)</u>	50

3.4.5	<u>Fisissorção de N₂</u>	51
3.4.6	<u>Espectroscopia de absorção de raios X (XANES)</u>	51
3.4.7	<u>Redução à temperatura programada (TPR)</u>	52
3.5	Avaliação Catalítica	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	Precusores	55
4.1.1	<u>Difração de raios X</u>	55
4.1.2	<u>Análise termogravimétrica e termodiferencial</u>	57
4.1.3	<u>Análise química</u>	58
4.1.4	<u>Espectroscopia no infravermelho</u>	59
4.2	Catalisadores	61
4.2.1	<u>Difração de raios X</u>	61
4.2.2	<u>Análise textural dos catalisadores</u>	67
4.2.3	<u>Redução à temperatura programada</u>	68
4.2.4	<u>Espectroscopia XANES dos catalisadores (estudo da redução – TPR)</u> ...	72
4.2.5	<u>Avaliação Catalítica</u>	75
	CONCLUSÕES	85
	SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DO TRABALHO	87
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
	APÊNDICE A - Espectros de massas dos catalisadores calcinados a 600 °C.....	104
	APÊNDICE B - Espectros de massas dos catalisadores envelhecidos a 900 °C.....	105
	APÊNDICE C - Espectros de massas dos catalisadores envelhecidos a 1000 °C.....	106

INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica nas áreas urbanas tornou-se um dos problemas mais graves relacionados à qualidade de vida humana, além de causar efeitos que podem afetar o meio ambiente, através de alterações nas propriedades atmosféricas. Segundo Derísio (2017), esse tipo de poluição é resultado das interações entre o homem e o meio em que vive, gerando emissões gasosas e de particulados responsáveis pela poluição atmosférica.

Em geral, os meios de transporte como caminhões, automóveis e ônibus são responsáveis por grande parte da degradação da qualidade do ar nas áreas urbanas (MENDES, 2004). Os automóveis são uma das fontes emissoras mais significativas dentre os veículos automotores, devido ao rápido e contínuo processo de urbanização no Brasil que tem acarretado o aumento da motorização individual (DERÍSIO, 2017). Além disso, o desenvolvimento econômico e o crescimento populacional acarretam o aumento exponencial da frota de veículos automotores, gerando uma maior preocupação com os efeitos produzidos pelas emissões veiculares, tanto relacionados à qualidade do ar como à saúde humana (CANCELLI; DIAS, 2014).

Os principais gases poluentes emitidos pelos veículos automotores resultantes da queima dos combustíveis são: hidrocarbonetos (HC), material particulado (MP), compostos de enxofre (SO_x), monóxido de carbono (CO) e compostos de nitrogênio (NO_x) (CETESB, 2015). De acordo com Cerri *et al.* (2010) os efeitos causados à saúde pela emissão dos gases poluentes dependem de sua concentração, tempo de exposição e sensibilidade do indivíduo.

Existem substâncias que necessitam de atenção, mesmo não sendo regulamentadas, pois podem causar danos à saúde humana e ao meio ambiente. Dessa forma, torna-se necessário que pesquisadores e autoridades estejam atentos não apenas com os padrões da qualidade do ar, mas também com estas substâncias não regulamentadas. Assim, o N₂O é um gás poluente importante a ser considerado, já que as moléculas deste gás possuem tempo de vida médio de 120 anos e têm potencial de efeito estufa 300 vezes maior quando comparado com o CO₂, além de poder ser destruído na estratosfera, produzindo NO e colaborando

com a degradação da camada de ozônio (SCHINDLBACHER; ZECHMEISTER-BOLTENSTERN; BUTTERBACH-BAHL, 2004; IPCC, 2007).

A busca por soluções para minimizar o impacto das emissões de poluentes atmosféricos, na área da catálise ambiental, torna-se cada vez mais imprescindível e primordial para a sociedade. Os conversores catalíticos, que estão localizados nos escapamentos dos veículos, são amplamente utilizados para minimizar a emissão de poluentes automotivos como monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NOx) e hidrocarbonetos não convertidos (HC) (KAŠPAR; FORNASIERO; HICKEY, 2003; UEDA, 2009). O catalisador mais empregado é o de três vias, (*Three-Way Catalyst* – TWC), que é capaz de, simultaneamente, converter os três poluentes existentes nos gases de exaustão, CO e HC através da oxidação e NOx por redução (GANDHI; GRAHAM; MCCABE, 2003). Uma das reações mais importantes que acontece nos conversores catalíticos é a redução do NO pelo CO, sendo N₂O um possível subproduto desta reação. Porém, os catalisadores TWC possuem limitações como um custo elevado devido à presença de metais nobres, além de estar sujeito a problemas de desativação térmica por conta das altas temperaturas de operação.

Diante disso, um dos grandes desafios da catálise automotiva atualmente é buscar elementos que possam substituir os metais nobres nestes catalisadores, por exemplo, usando metais de transição, bem como conferir alta estabilidade térmica ao sistema. Assim, surgiu o interesse em usar materiais do tipo hidrotalcita com cobre, pois por meio de sua calcinação eles produzem óxidos metálicos de alta área específica, com ótimas propriedades redox e boa atividade para a remoção de NOx (WANG *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2014). Segundo estudos anteriores do grupo de pesquisa dessa dissertação, catalisadores obtidos de materiais tipo hidrotalcita contendo cobre, possuem alta atividade e estabilidade térmica na reação de redução do NO pelo CO (MUÑOZ *et al.*, 2015; CORRÊA *et al.*, 2016; LOPES; ZOTIN; PALACIO, 2018; TEIXEIRA *et al.*, 2018).

Na incessante procura por novos catalisadores com alta eficiência e baixo custo, os elementos de terras-raras como o La, são usados como promotores do catalisador e podem não apenas conferir maior estabilidade térmica como já verificado em óxidos diversos, como também podem melhorar a atividade a baixas temperaturas e a capacidade de redução de NOx (BÎRJEGA *et al.*, 2005; JIANG *et*

al., 1997). Além disso, modificam as propriedades eletrônicas e estruturais dos catalisadores, atuando como promotor eletrônico (YANG *et al.*, 2017; VELCHURI *et al.*, 2015).

Considerando os aspectos citados, o presente trabalho tem por objetivo estudar os catalisadores La-Cu-Al obtidos por diferentes métodos de preparo e avaliá-los na reação de redução do NO pelo CO, visando minimizar a formação de N₂O. Além disso, os catalisadores também serão submetidos a um envelhecimento térmico, a fim de avaliar sua estabilidade, um parâmetro importante na catálise automotiva.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Poluição atmosférica

Devido às inovações tecnológicas provenientes do crescimento industrial desde o século dezoito, o homem vem interferindo significativamente no meio ambiente. Com o aumento populacional e o conseqüente aumento dos padrões de consumo, houve uma intensificação dessas intervenções humanas proporcionando degradação dos sistemas naturais (MARIANA; FREIRE, 2004).

Um dos grandes problemas ambientais que vem constantemente preocupando a sociedade é a poluição, que tem por definição o aparecimento ou a inserção de substâncias nocivas na atmosfera. Esses poluentes, dependendo da concentração, podem ser uma ameaça à saúde humana, causando doenças relacionadas ao aparelho respiratório e cardiovascular. Além disto, podem também prejudicar a fauna e a flora através da geração de chuvas ácidas, *smog* fotoquímico, entre diversos outros fenômenos que prejudicam o equilíbrio da natureza (CETESB, 2001; INEA, 2011).

Sabe-se que a poluição do ar pode ser um processo natural através do lançamento de gases e materiais particulados provenientes de atividades vulcânicas, tempestades e de outras fontes naturais de poluentes. Porém, o homem vem agravando o problema da poluição atmosférica devido à intensificação de atividades antrópicas, como o lançamento contínuo de quantidades desmedidas de substâncias poluentes (OLIVEIRA, 1997).

Dentre as importantes fontes de poluição do ar não-naturais temos os processos industriais, as emissões de veículos automotores, a queima de resíduos, entre outros (GARCIA, 2003). Sendo os veículos responsáveis por grande parte da poluição atmosférica urbana, pois no contexto urbano os mesmos representam cerca de 90 % das emissões (MMA, 2013).

Os principais poluentes veiculares lançados na atmosfera são o monóxido de carbono (CO), os óxidos de nitrogênio (NOx) e de enxofre (SOx), o material particulado (MP), entre outras substâncias químicas como os hidrocarbonetos (HCs), que são provenientes dos combustíveis fósseis e da queima incompleta no processo

de combustão (MMA, 2009). De acordo com o relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo, divulgado em 2018 pela CETESB (Companhia e Tecnologia de Saneamento Ambiental), a frota veicular é responsável por 97 % das emissões de CO, 75 % de HC, 64 % de NOx, 17 % de SOx e 40 % de MP.

Devido à essas altas porcentagens de emissão de poluentes, cresceu também a necessidade de se minimizar a concentração dessas substâncias tóxicas na atmosfera, com base em leis restritivas. Estas leis foram promulgadas a partir dos anos 70 nos países do primeiro mundo; já no Brasil essas leis foram decretadas apenas em 1986, através da criação do PROCONVE e CONAMA, criados com o objetivo de monitorar a qualidade do ar (RANGEL; CARVALHO, 2003).

1.2 Catalisador Automotivo

A poluição do ar é um grave problema em áreas muito industrializadas e urbanas, pois o fluxo de ar puro das áreas vizinhas não é suficiente para dissipar os poluentes. Conforme comentado, os veículos automotores são responsáveis pela maior parte das emissões antropogênicas de CO, HC e NOx.

A fim de viabilizar um programa para o controle de emissões veiculares que fosse técnica e economicamente viável, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) criou, em 1986, o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE). Este programa baseou-se na experiência de países desenvolvidos que já haviam implementado medidas restritivas para as emissões gasosas oriundas de veículos automotores e foi considerado um dos mais bem elaborados (IBAMA, 1998).

O PROCONVE tem por objetivo minimizar os níveis de emissão de poluentes veiculares. Este programa busca também estimular o avanço tecnológico nacional, tanto na engenharia automotiva, como em métodos e equipamentos na realização de ensaios e medições de poluentes (IBAMA, 1998).

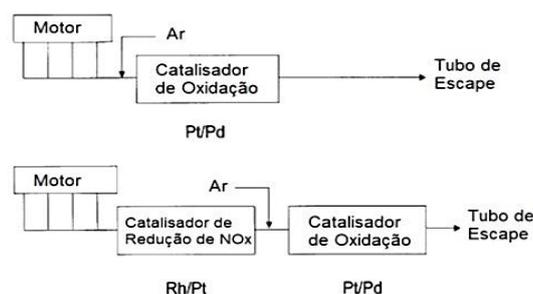
Essas legislações resultaram no desenvolvimento do catalisador automotivo, colocado nos escapamentos dos veículos, a fim de reduzir as emissões de poluentes (ANASTASIOS; KOLTSAKIS; STAMATELOS, 1997). Segundo Twigg (2007), os catalisadores automotivos deveriam operar a baixas temperaturas (*cold-*

start), suportar temperaturas elevadas do meio que são capazes de atingir 1000 °C, além de resistir ao envenenamento, ao fluxo pulsado de gases e diversas vibrações mecânicas. A finalidade deste tipo de catalisador é neutralizar os gases nocivos derivados da queima incompleta, formando gases menos tóxicos ao meio ambiente e à saúde humana (GANDHI; GRAHAM; MCCABE, 2003).

Os catalisadores automotivos possuem estruturas monolíticas (*HoneyComb*) de cerâmica ou metálicas, apresentando muitos canais paralelos de pequeno diâmetro hidráulico (aproximadamente, 1 mm). Isso proporciona uma elevada área específica necessária para a máxima eficiência de conversão. Os monólitos cerâmicos, amplamente utilizados, normalmente compreendem canais de seção quadrada com densidades celulares variando entre 31 e 93 células/cm². O monólito é revestido com uma fina camada de material catalítico (*washcoat*), na qual são incorporados óxidos mistos de cério, zircônio, alumina, aditivos e metais preciosos, normalmente platina ou paládio, e ródio (BENJAMIN; LIU; ROBERTS, 2004).

Este catalisador, quando criado, tratava-se de uma adaptação da estrutura dos catalisadores utilizados nas indústrias de processos químicos, porém eles só eram capazes de catalisar as reações de oxidação (TWIGG, 2007). Assim que houve obrigatoriedade de diminuição das emissões de NO_x, um sistema de dois leitos (*dual-bed*) foi indicado, onde o primeiro leito reduzia NO_x e o segundo oxidava CO e HC, com injeção de ar entre os leitos. Neste catalisador, o ródio foi o metal escolhido como fase ativa para o controle de NO_x, pois apresentava alta atividade e baixa volatilidade, e platina e paládio eram as fases ativas da oxidação do CO e HC (TWIGG, 2007). As estruturas dos catalisadores de oxidação e *dual-bed* podem ser observadas na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura de catalisadores de oxidação e de catalisadores *dual-bed*, a partir do motor até a saída do escapamento.

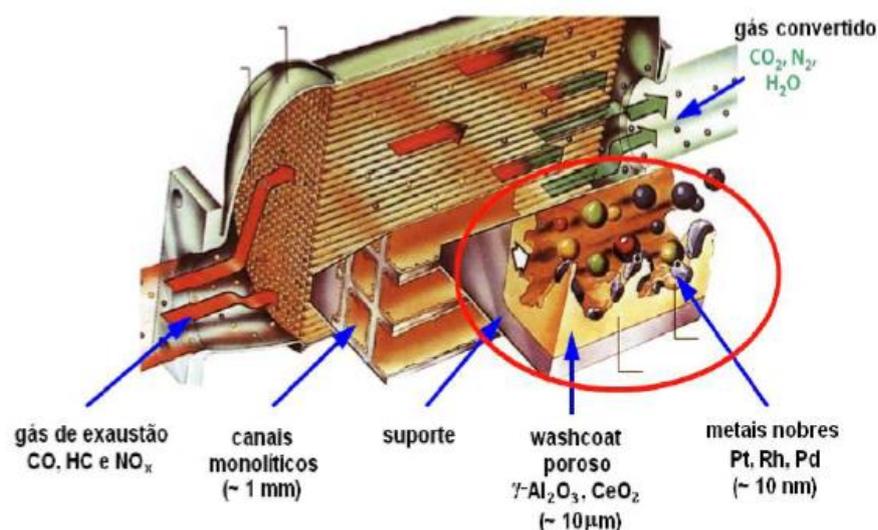


Fonte: TWIGG, 2007.

Devido às limitações destes sistemas e com o desenvolvimento tecnológico nas áreas de combustíveis e de controle da razão ar/combustível foi proposto um modelo capaz de catalisar as três reações simultaneamente: a oxidação do monóxido de carbono, a oxidação de hidrocarbonetos e redução de óxidos de nitrogênio (GANDHI; GRAHAM; MCCABE, 2003). Este modelo foi denominado de “catalisador de três vias” (TWC) apresentado na Figura 2. Atualmente, no Brasil, estes catalisadores estão presentes em todos os veículos leves comercializados e podem reduzir as emissões veiculares de gases tóxicos em até 90 % (BATISTA; DUTRA, 2013).

Esses catalisadores são dispostos no escapamento dos veículos e próximo à saída dos gases de exaustão. Geralmente, os TWCs são constituídos por um suporte monolítico, feito de cordierita (2MgO , $2\text{Al}_2\text{O}_3$, 5SiO_2), onde o material catalítico é suportado, o qual é envolvido por uma caixa de aço inoxidável. O suporte monolítico acomoda cerca de 400 canais por polegada quadrada, isto é, 62 células/ cm^2 , e é recoberto com uma camada composta por alumina ativada e de alta área específica, e um conjunto de aditivos principalmente óxidos de Zr, Ce, La, Ni, Fe, W, entre outros e alguns metais alcalinos terrosos, como o bário. Estes aditivos favorecem a atividade do catalisador, atuando como promotores das reações catalíticas de interesse, ou como estabilizadores contra o seu envelhecimento e deterioração (RAVINDRA; BENCS; VAN GRIEKEN, 2004).

Figura 2 - Estrutura do catalisador de três vias e seus componentes.



Fonte: KOCl et al., 2004.

1.3 Emissões de NOx

As emissões de NOx que derivam de fontes naturais, estão relacionadas às atividades vulcânicas, transformações microbianas e descargas elétricas (raios). Já as emissões antropogênicas são oriundas do tráfego de automóveis devido à queima de combustíveis fósseis, bem como a combustão em caldeiras e fornos (ALLOWAY; AYRES,1994). Segundo o MMA (2015) as emissões naturais de NOx são encontradas em maior escala que as emissões antropogênicas, no entanto avaliando a razão de distribuição das emissões naturais sobre o globo terrestre, estas apresentam menor impacto sobre as concentrações deste poluente nos centros urbanos.

Os principais óxidos de nitrogênio na atmosfera são óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂) e óxido nitroso (N₂O), porém apenas os dois primeiros são denominados NOx. O óxido nitroso encontra-se em menor quantidade na atmosfera em relação aos NOx (MUZIO; QUARTUCY, 1997). Dentre eles, o NO₂ é um dos mais tóxicos, elevando a susceptibilidade do organismo à contaminação por vírus e bactérias. Pessoas com predisposição, seja pela idade, hereditariedade ou que já sofram com doenças respiratórias, são mais vulneráveis às exposições de NOx. Devido à alta reatividade desses óxidos, eles participam de diversas reações, que colaboram com a formação do *smog* fotoquímico, chuva ácida e aquecimento global, além de reduzir as concentrações de ozônio na estratosfera (CÔNSUL, 2004).

De acordo com Vallero (2008), normalmente, nos processos de combustão são produzidos principalmente NO e NO₂, sendo que o NO responde a 90-95 % do total de NOx emitido. O NO é um poluente primário, pois é liberado de modo direto da fonte emissora para a atmosfera. Porém, o NO na atmosfera é parcialmente convertido a NO₂, considerado um poluente secundário, já que foi gerado fotoquimicamente, e não emitido diretamente.

Ainda dentro dos óxidos de nitrogênio, mas não do grupo dos NOx, o óxido nitroso (N₂O), apesar de sua baixa concentração na atmosfera, é visto como um dos três mais importantes gases responsáveis pelo efeito estufa do planeta. É um gás incolor, inodoro e não tóxico em muito baixas concentrações (LORA, 2002; EPA, 2017). Em 2007, segundo o IPCC, *International Panel on Climate Change* (2007), a

concentração de óxido nitroso na atmosfera encontrava-se próximo de 300 ppbV, e continuaria crescendo a uma taxa de 0,2 a 0,3 % ao ano, com base na evolução da concentração de N₂O desde o período da revolução industrial até o fim do século passado (KAISER *et al.*, 1998). Mais recentemente, Thompson *et al.* (2019) concluíram que as emissões de N₂O aumentaram consideravelmente nas últimas duas décadas, principalmente a partir de 2009, e de forma mais impactante que a estimada pelo IPCC.

O problema associado às emissões de óxido nitroso está no fato de, apesar de emitido em quantidades menores que os demais gases do efeito estufa, apresenta um potencial de aquecimento global 296 vezes maior que a molécula de CO₂ (ROBERTSON; GRACE, 2004). Em 2017, o óxido nitroso (N₂O) representou cerca de 5,6 % de todas as emissões de gases do efeito estufa dos EUA provenientes de atividades humanas, como: agricultura, combustão de combustíveis fósseis, gerenciamento de águas residuais e processos industriais. Assim a quantidade de N₂O na atmosfera vem aumentando (EPA, 2017).

A concentração atmosférica de N₂O aumentou 23 % desde 1750, de um valor pré-industrial de cerca de 270 ppb para 331 ppb em 2018, uma concentração que não foi excedida nos últimos 800 mil anos. O óxido nitroso é removido principalmente da atmosfera por ação fotolítica da luz solar na estratosfera (IPCC, 2013).

Gases do efeito estufa também são produzidos por fontes móveis devido à queima dos combustíveis fósseis. Dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O) são emitidos diretamente pela combustão de combustíveis. As emissões de N₂O a partir de fontes móveis, em especial dos automóveis, são significativas. Observa-se que nos veículos automotores, equipados com os catalisadores de três vias (TWC), geralmente a formação de N₂O é favorecida em temperaturas mais baixas, ao passo que a formação de N₂ é favorecida em temperaturas mais elevadas. Então, durante o período de “partida a frio” que é quando o motor ainda não atingiu temperaturas mais elevadas, a baixa temperatura da superfície catalítica não favorece cineticamente a obtenção de uma conversão completa a N₂. Com isso, N₂O é preferencialmente formado e emitido para a atmosfera (LIPMAN; DELUCCHI, 2002). Deve-se alertar que, apesar das quantidades serem muito baixas (CARABINEIRO; THOMPSON, 2009), trata-se de um gás do efeito estufa.

O processo para eliminar naturalmente o óxido nitroso é bastante lento, pois ocorre através de sua decomposição a nitrogênio e oxigênio. A decomposição é termodinamicamente favorável, mas é cineticamente controlada, fazendo com que seu tempo de permanência na atmosfera seja muito alto. Isto quer dizer que mesmo que se parasse de emitir N_2O , o desequilíbrio em suas emissões só teria os efeitos minimizados daqui a 120 anos (EPA, 2005).

A reação de decomposição do N_2O torna-se favorável cineticamente apenas em temperaturas superiores a $625\text{ }^\circ\text{C}$. Dessa forma, o uso de rotas catalíticas é importante para se alcançar uma melhor conversão em faixas de temperaturas mais baixas, minimizando o elevado consumo de energia (BEATTIE, 1967). Levando em conta que a quebra da molécula é termodinamicamente favorável, mas cineticamente controlada, a função do catalisador é doar carga para os orbitais antiligantes, levando a um enfraquecimento da ligação N-O.

Geralmente, os catalisadores empregados são metais de transição, óxidos com características de doadores de cargas, com vacâncias de oxigênio ou superfícies metálicas (MICCIO *et al.*, 2001). Essas características são responsáveis pelo elevado número de catalisadores ativos para essa reação.

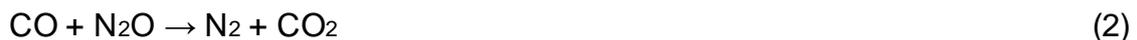
Segundo a literatura, alguns dos catalisadores usados para a reação de decomposição do óxido nitroso são metais nobres, óxidos metálicos, perovskitas, metais suportados e metal/zeólitas (CASTILLO *et al.*, 2001), porém a baixas temperaturas o desempenho deles é limitado. Assim, critérios para se projetar um catalisador ideal para a referida reação ainda estão sendo desenvolvidos (PATEL *et al.*, 2014).

1.4 Reação de redução do NO pelo CO

A reação catalítica de redução de NO_x tem sido muito estudada no campo da catálise ambiental. A reação de redução de NO pelo CO atraiu mais atenção devido à transformação simultânea de NO e CO em N_2 e CO_2 , não tóxicos, para a purificação dos gases de escape de veículos (ZHANG *et al.*, 2018). A redução do NO pelo CO é de grande interesse, pois não é necessário um agente redutor

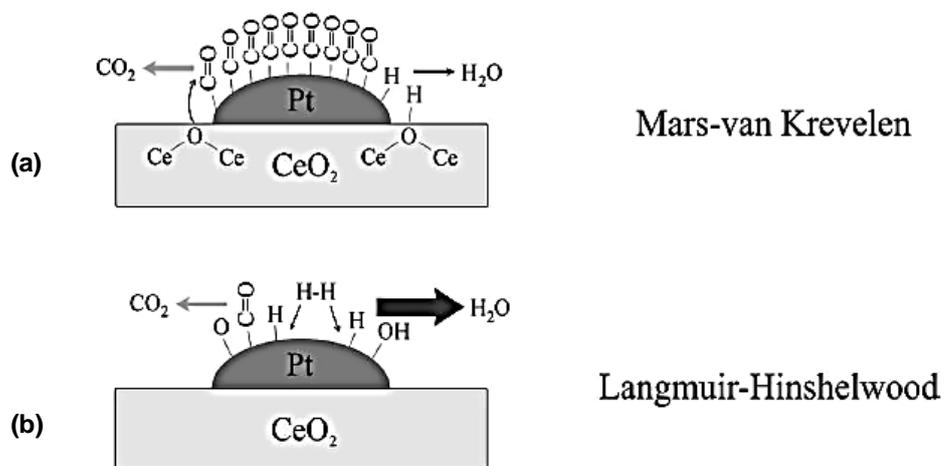
adicional se o gás de combustão dispuser de CO suficiente para a reação (SHAN *et al.*, 2013).

Nesta reação o CO é oxidado a CO₂ e o NO é reduzido a N₂. Em geral, a reação de redução do NO por CO ocorre em duas etapas, que envolvem a formação de um intermediário considerado poluente, N₂O, de acordo com as equações abaixo (GRANGER *et al.*, 2005):



Diversos autores vêm estudando os possíveis mecanismos envolvidos na reação de redução do NO pelo CO, sendo os modelos de Langmuir-Hinshelwood e modelo de Mars-van Krevelen os mais citados em trabalhos publicados sobre esta reação. Na Figura 3 segue o esquema desses dois mecanismos no caso de um catalisador de platina suportada em céria:

Figura 3 – (a) Modelo de Mars-van Krevelen, (b) Modelo de Langmuir-Hinshelwood.



Fonte: CARVALHO, 2017; POLSTER *et al.*, 2010.

Uma característica típica do mecanismo de Mars-van Krevelen é o fato de alguns produtos da reação deixarem a superfície dos catalisadores sólidos com um ou mais constituintes da estrutura dos catalisadores (DOORNKAMP; PONEC, 2000). Assim, a superfície em si é uma parte ativa da reação, onde um reagente forma uma ligação química com a superfície catalítica e o outro reagente pode reagir diretamente da fase gasosa com os átomos do reagente quimicamente ligado na

superfície. Assim, quando o produto da reação é desorvido, um espaço é liberado na superfície e será preenchido novamente pelo primeiro reagente. Analisando a Figura 3 (a), um exemplo de mecanismo da reação de oxidação do monóxido de carbono que segue o modelo de Mars-van Krevelen, observa-se que as espécies adsorvidas na superfície do metal (Pt) são oxidadas pelo oxigênio da rede, formando uma vacância na estrutura do óxido. Esta vacância também pode ser formada devido a um *spillover* de oxigênio do suporte para o metal. Nesse mecanismo ocorre a reoxidação do suporte, através da adsorção do O₂ gasoso da mistura reacional para reconstruir a rede do óxido. Assim, o modelo de Mars-van Krevelen explica a maior atividade dos catalisadores com suportes redutíveis na reação de oxidação do CO, quando comparados com suportes não redutíveis (MARS; VAN KREVELEN, 1954; SCIRE; LIOTTA, 2012; CARVALHO, 2017).

O mecanismo de Langmuir-Hinshelwood é um modelo de reações químicas em superfícies sólidas nas quais átomos ou moléculas são adsorvidos nessa superfície, e podem se difundir para que ambos estejam próximos o suficiente para interagir. Na Figura 3 (b) vemos representado um mecanismo da reação de oxidação de CO onde prevalece o modelo de Langmuir-Hinshelwood. Nesse modelo ocorre primeiramente a adsorção dos reagentes na superfície. Uma possível difusão favorece a interação entre as moléculas adsorvidas, e o produto da reação desorve da superfície. (PRESTO; GRANITE, 2006; CARVALHO, 2017; DAVIES; WILSON, 2018).

Em relação a reação de redução do NO pelo CO, alguns mecanismos são apresentados na literatura, e diversos autores relatam que essa reação ocorre através da cinética de Langmuir-Hinshelwood, que é descrita pelas seguintes equações de reação (PÂRVULESCU; GRANGE; DELMON, 1998; NIEUWENHUYS, 2000; HARMSEN; HOEBINK; SCHOUTEN, 2001; EICHLER; HAFNER, 2001):



Esta reação também pode ocorrer com a formação de N₂O como intermediário, de acordo com as reações abaixo:





Segundo Harmsen, Hoebink e Schouten (2001) e Herbschleb (2011) esse mecanismo ocorre envolvendo adsorção dissociativa reversível de CO e NO nos sítios ativos. Inicialmente ocorre a adsorção de NO e CO na superfície do catalisador (equações 4 e 5), seguido da dissociação de NO (equação 6) e com posterior formação de N_2 , que é subseqüentemente liberado da superfície do catalisador (equação 7). Porém o átomo de N adsorvido pode reagir com outro NO adsorvido para formar N_2O adsorvido (equação 9), que se dissociará em N_2 gasoso e um átomo de O adsorvido (equação 10) e posteriormente esse N_2O será liberado da superfície do catalisador (equação 11). O átomo de O adsorvido e liberado nas equações 6 e 10 reage com o CO adsorvido na superfície do catalisador para formar o CO_2 gasoso (equação 8).

Alguns autores relatam que o mecanismo Mars-van-Krevelen pode ser responsável pela redução do NO pelo CO em catalisadores de óxidos metálicos (AVALOS *et al.*, 2005; ZOU *et al.*, 2015; NIU; LEI; YANG, 2019). Segundo Doornkamp e Ponc (2000) esse mecanismo também é citado na literatura como mecanismo redox ou regenerativo. Através da análise de DRIFTS (Espectroscopia por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier) *in situ* Zou *et al.* (2015) demonstrou que o mecanismo Mars-van-Krevelen funciona no sistema de nanocristais de Cu_2O no plano cristalino octaédrico, onde observou-se também que a rápida mudança no estado de oxidação das espécies de cobre é a parte fundamental e que está relacionada à redutibilidade dos catalisadores. Além disso, a etapa principal para a redução do NO pelo CO foi a dissociação de espécies de NO adsorvido. Na Figura 4 é apresentado o esquema dos caminhos da reação.

Figura 4 - Mecanismo de reação proposto para a reação de NO + CO no plano octaédrico do Cu_2O .



Fonte: Modificado de ZOU *et al.*, 2015.

Inicialmente, as moléculas de CO são adsorvidas preferencialmente na superfície do Cu₂O. Com o incremento da temperatura, espécies de cobre de baixo estado de oxidação (cobre metálico) foram geradas pela redução com CO. Então, as espécies de CO adsorvidas são liberadas e as espécies de NO são adsorvidas. Em seguida, as moléculas de NO adsorvidas são decompostas a N₂O, intermediário da reação, enquanto o cobre metálico é parcialmente oxidado a Cu₂O. Com o andamento da reação, mais cobre de baixo estado de oxidação é gerado, convertendo o N₂O ao produto final N₂, resultando assim em um ciclo catalítico.

Catalisadores à base de cobre para redução de NO são um dos mais estudados desde o início do século XX. Embora o custo mais baixo possa ter sido a justificativa econômica de sua imensa popularidade em comparação com outros metais, a principal razão para atrair inúmeras pesquisas nesse campo é a interação do cobre com diferentes tipos de suporte (PATEL *et al.*, 2017).

London e Bell (1973) investigaram o mecanismo de reação associado ao CuO/SiO₂ usando espectroscopia no infravermelho e propuseram que uma superfície parcialmente reduzida com a presença de íons Cu⁰ e Cu⁺ promove efetivamente a reação NO + CO. Em outro estudo (Jiang *et al.*, 2004; 2005), foi confirmado que a atividade de CuO/TiO₂ foi aprimorada pelo pré-tratamento em uma atmosfera redutora e que as espécies de Cu²⁺ foram reduzidas pelo CO gasoso ao longo da reação a altas temperaturas. Segundo Montani (2014), a reação de redução do NO com CO usando um catalisador com 8 % de Cu suportado em Al₂O₃ não apresentou resultados satisfatórios. Porém, uma redução preliminar do catalisador, melhorou significativamente o desempenho do catalisador, que passou de uma conversão de 65 % para 96 %, após um pré-tratamento a 500°C usando H₂ como agente redutor. Estes estudos confirmaram que com maior concentração de espécies reduzidas de cobre o catalisador exibirá maior atividade.

Yamamoto *et al.* (2002) relataram, para o catalisador Cu/γ-Al₂O₃, que espécies aglomeradas de Cu oxidam CO preferencialmente, e inibem a redução de NO_x, enquanto as espécies altamente dispersas de Cu podem reduzir seletivamente NO a N₂.

Li *et al.* (2016) estudaram através da análise de DRIFTS *in situ* o efeito das espécies de cobre superficiais na reação de redução do NO pelo CO a partir de catalisadores xCuO-Ce_{0,9}Zr_{0,1}O₂, sendo x o percentual em massa da quantidade de cobre (2, 5, 12 e 16). A forte interação entre o cobre e o cério e zircônio levaram à

formação de espécies de Cu^+ , onde os resultados obtidos indicaram uma correlação entre a formação de N_2O e a quantidade de Cu^+ . Dessa forma, os autores chegaram à conclusão que a quimissorção de NO ocorre preferencialmente em espécies Cu^+ que catalisam a redução de NO a N_2O a baixa temperatura.

Zhang *et al.* (2010) estudou o uso de catalisadores com 4 %Cu/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ para a reação de redução do NO pelo CO, onde também observou que a quimissorção de NO ocorre preferencialmente em espécies Cu^+ , porém essas espécies foram consideradas favoráveis para a redução intermediária de NO a N_2O . De acordo com os autores, embora os sítios de Cu^+ sejam importantes para a quimissorção do CO e NO, a remoção de O atômico da rede produzida a partir da decomposição de NO e N_2O demanda um consumo de oxigênio igual ou mais rápido enquanto mantém os sítios de Cu em estado reduzido. Os autores observaram um acúmulo de N_2O (intermediário) abaixo de 250 °C, sugerindo o papel limitante da remoção de oxigênio, e a ampliação similar das conversões de CO e NO (com a ausência de N_2O) para todos os catalisadores acima de 250 °C comprovam o efeito sinérgico mencionado entre a redução de NO e a oxidação de CO.

Além da influência do suporte, os métodos de síntese dos catalisadores também podem influenciar a atividade catalítica. Yu *et al.* (2012) descobriram, através das análises de TPR – H_2 e Raman, que o catalisador $\text{CuO}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparado por coprecipitação exibia melhor interação entre óxido de cobre altamente disperso e as espécies de zircônia amorfa em comparação com o catalisador $\text{CuO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado por impregnação. De acordo com os autores, o catalisador preparado por coprecipitação apresentou pico de redução a 217 °C, correspondente a interação das espécies de óxido de cobre finamente dispersas com a zircônia amorfa, confirmado pela análise de Raman. Já o catalisador sintetizado por impregnação apresentou o primeiro pico de redução a 249 °C, que está relacionado a redução das espécies de óxido de cobre altamente dispersas, interagindo principalmente com a alumina.

Munõz (2014) investigou o uso de óxidos mistos oriundos de precursores do tipo hidrotalcita de Cu e Al preparados pelo método de coprecipitação para a reação de redução do NO pelo CO. Os precursores obtidos foram calcinados e apresentaram bom desempenho nos testes catalíticos, com 100 % de conversão de NO a 360 °C. O melhor desempenho ficou para o catalisador cujo precursor

apresentava apenas a fase hidrotalcita, sem indícios da presença de malaquita por difração de raios X.

Lopes, Zotin e Palacio (2018) estudaram a aplicação de óxidos mistos obtidos de precursores do tipo hidrotalcita de Cu, Al e Ni sintetizados pelo método de coprecipitação, porém usaram tereftalato como ânion de compensação, ao invés do carbonato. Os precursores obtidos foram caracterizados e apresentaram apenas a fase pura da hidrotalcita, sem a presença de impurezas. Uma vez calcinados, os catalisadores foram avaliados na reação de redução do NO pelo CO. Observou-se que em torno de 340 °C os catalisadores contendo 50 % de Cu e 50 % de Ni já apresentavam 100 % de conversão de NO.

Teixeira (2018) investigou a influência dos métodos de preparo de catalisadores a base de Cu e Al visando a melhora na atividade catalítica da reação de redução do NO pelo CO. Foram utilizados os métodos de mistura física dos óxidos (CuAl-o), reação em estado sólido (CuAl-s) e o método do precursor (Cu-p, CuAl-p e CuAl-HT-c). A relação utilizada na síntese desses materiais foi de $Al/(Al+Cu) = 0,17$. Após calcinação os catalisadores foram testados na reação de redução do NO pelo CO. Observou-se que os catalisadores Cu-p, CuAl-s e CuAl-HT- env a 300 °C já apresentavam 100 % conversão, porém o catalisador CuAl-s a 500 °C sofre desativação. Os catalisadores CuAl-HT-c e CuAl-p só apresentaram 100 % de conversão de NO a 400 °C, já o catalisador CuAl-o atinge, apenas, 75 % de conversão de NO a 350 °C e depois sofre desativação em temperaturas mais altas. Dessa forma, conclui-se que o método de preparo influencia no desempenho dos catalisadores para a reação de redução do NO pelo CO.

1.5 Compostos do tipo hidrotalcita

1.5.1 Introdução

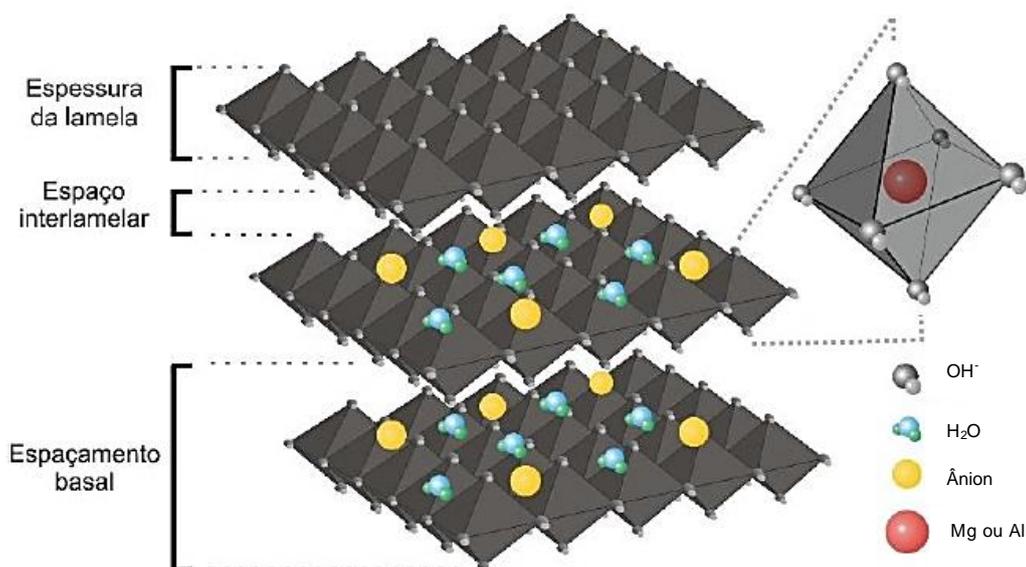
As hidrotalcitas são hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidas como argilas aniônicas de ocorrência natural, constituídos por lamelas que são compostas por cátions di e trivalentes intercaladas por ânions de compensação e

moléculas de água. Esse material possui fórmula química $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ e tem vasta aplicação no âmbito da catálise, pois após calcinação da hidrotalcita os óxidos obtidos apresentam superfície básica, são adsorventes, além de apresentarem uma elevada área específica e estabilidade térmica (CREPALDI; VALIM, 1998; BASU *et al.*, 2014).

A estrutura da hidrotalcita possui semelhança com a estrutura da brucita ($Mg(OH)_2$), onde os íons Mg^{2+} estão ligados aos íons OH^- construindo uma estrutura octaédrica. Esse octaedro partilha entre si as bordas (arestas) formando camadas únicas circunscritas por grupos hidroxilas. Essas camadas são sobrepostas umas sobre as outras e mantidas unidas por ligações de hidrogênio (ARO; PAKULA; PENTTILA, 2005). De acordo com Bertella (2014), o termo “composto do tipo hidrotalcita” (*hydrotalcite-like compounds*) é muito utilizado para se referir aos HDLs, principalmente, quando ocorrem substituições dos cátions e ânions da estrutura desses materiais.

A hidrotalcita é obtida quando os cátions bivalentes Mg^{2+} são parcialmente substituídos por cátions trivalentes Al^{3+} na estrutura da brucita, onde uma carga positiva é formada e compensada por ânions e moléculas de água posicionados entre as lamelas, neutralizando as cargas excedentes e organizando a estrutura em lamelas duplas, como mostrado na Figura 5 (RAMOS, 2003).

Figura 5 - Modelo da estrutura geral da hidrotalcita.



Esses compostos do tipo hidrotalcita podem ser facilmente preparados em escala laboratorial e industrial, com a vantagem do baixo custo. A fórmula geral destes compostos é representada por $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} (A^{-n})_{x/n}^{-x} \cdot mH_2O$, onde M^{2+} é o cátion metálico bivalente, M^{3+} é o cátion metálico trivalente, A^{-n} representa o ânion interlamelar, x é a razão molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ e m indica a quantidade de água presente entre as lamelas (DUSSAN *et al.*, 2015; GURBUZ; WETTSTEIN; DUMESIC, 2012).

Há diversas possibilidades de produzir HDLs utilizando várias combinações e/ou substituições parciais de cátions metálicos diversificando a razão molar dos mesmos. A razão entre os cátions M^{2+}/M^{3+} pode variar na faixa de 2 a 4, mas alterações para valores maiores ou menores dessa faixa podem gerar a formação de regiões amorfas (CAVANI *et al.*, 1991; BELLOTTO *et al.*, 1996; MANCINI *et al.*, 2017). Esta razão possui grande influência sobre as características do material, como cristalinidade e troca iônica, pois essa razão estipula a densidade de cargas na lamela do HDL (ROY *et al.*, 1992). Na literatura são reportados os metais bivalentes mais comumente usados para alterar, ou substituir a composição química dos HDLs, sendo eles: Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} e Pt^{2+} . Já, entre os metais trivalentes destacam-se: Cr^{3+} , Ni^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , La^{3+} , V^{3+} , Sb^{3+} , Y^{3+} e In^{3+} (CORDEIRO *et al.*, 2011).

Para a inserção desses metais na estrutura dos HDLs, os cátions metálicos devem ser posicionados no centro das estruturas octaédricas formadas pelos grupos hidroxilas. Isso significa que o raio iônico do elemento a ser inserido deve estar entre o raio do Mg^{2+} (0,72 Å) e o do Al^{3+} (0,54 Å). Normalmente, os cátions utilizados apresentam raio iônico entre 0,52 e 0,74 Å (CARDOSO, 2002), uma vez que fora dessa faixa pode não ocorrer substituição total ou parcial, ou seja, a formação de HDL pode ser comprometida. Além disso, o ânion interlamelar é um fator importante que interfere na capacidade de estabilização da estrutura. Quanto maior a capacidade de estabilização, mais facilmente o HDL será produzido (RAHMAN; AL-DEYAB, 2011). Segundo reportado na literatura, a ordem de estabilidade dos ânions é: $CO_3^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > SO_4^{2-} > Br^- > NO_3^- > I^-$ e, a mobilidade destes ânions no domínio interlamelar permite a substituição dos mesmos por troca iônica em solução (MANCINI, 2017).

Há diferentes métodos que podem ser utilizados para sintetizar materiais tipo hidrotalcita, as técnicas mais conhecidas são: método sol-gel, síntese utilizando ureia, substituição do ânion interlamelar, métodos hidrotérmicos e método de coprecipitação (CREPALDI; VALIM, 1998; JABŁOŃSKA; PALKOVITS, 2016).

O método sol-gel baseia-se na transição de um sistema líquido (sol) em um sistema sólido (gel) (ALVES, 2005). Os materiais sintetizados por esse método podem ser cristalinos ou amorfos, dependendo do precursor utilizado, de sua composição, das etapas de produção e dos tratamentos térmicos que o material é submetido. Devido à facilidade em controlar a porosidade, a estrutura cristalina e até o tamanho das partículas, essa metodologia é considerada eficaz (MEDEIROS, 2007).

A síntese utilizando ureia, consiste em usar esta base fraca, altamente solúvel em água, como agente de precipitação alternativo (ROMERO *et al.*, 2014). O uso de uma base retardante como agente precipitante, faz com que a fase de nucleação possa ser separada do crescimento da partícula, assim o período de germinação é diminuído resultando na formação de partículas dispersas uniformemente (ADACHI-PAGANO; FORANO; BESSE, 2003). Uma das vantagens do uso da ureia é a facilidade de lavagem, pois no caso de álcalis são necessárias lavagens repetidas para remover os íons de metais alcalinos e alguns cátions não precipitados (ROMERO *et al.*, 2014).

O método de troca iônica permite a intercalação de espécies em regiões interlamelares de forma reversível, ou seja, tanto a espécie que intercala quanto o HDL hospedeiro são facilmente regenerados, caso necessário. As reações de intercalação são muito importantes, pois podem alterar as propriedades químicas, óticas, eletrônicas, catalíticas e magnéticas do HDL hospedeiro (NYGIL, 2011). Este método geralmente ocorre em temperaturas ambientes, sendo assim considerada uma rota química simples para a produção de novas substâncias com propriedades químicas e físicas diferentes da estrutura original. Existem três métodos para aplicar essa metodologia são: método de troca iônica direta em solução, método de troca iônica de um ânion interlamelar em meio ácido e regeneração da lamela do precursor calcinado em meio contendo o ânion a ser substituído (NYGEL, 2011; CREPALDI; PAVAN; VALIM, 2000). As desvantagens desses métodos compreendem a baixa eficiência de troca, a presença de impurezas resultantes do precursor (PAREDES *et al.*, 2006), a possível destruição parcial das lamelas devido

o ataque ácido (RIVES; ULIBARRI, 1999) e a questão do pH da solução sofrer um aumento no decorrer do processo de regeneração, que pode ocasionar a intercalação de hidroxila que entraria em competição com o ânion de interesse (GABRIËLS *et al.*, 2015a).

A síntese hidrotérmica engloba 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, em um sistema fechado, numa temperatura superior ao ponto de ebulição do solvente. Como consequência é produzida uma pressão autógena (DEMAZEAU, 2008). Essa síntese é utilizada para melhorar a cristalinidade da hidrotalcita permitindo a obtenção de cristais maiores e de boa qualidade, além de exercer um controle mais preciso na sua composição (FORANO *et al.*, 2006; OGAWA; KAIHO, 2002). Apesar de eficiente, essa síntese é pouco utilizada devido a algumas desvantagens como alto custo e uso de altas pressões e temperaturas elevadas, além disso existem métodos mais simples que apresentam resultados semelhantes (SHIMURA; OGAWA, 2007; CREPALDI; PAVAN; VALIM, 2000).

O método de coprecipitação é o mais utilizado na preparação de hidrotalcitas, devido à sua simplicidade e por ser econômico. Nesse método, uma solução aquosa com os sais de metais divalentes e trivalentes é adicionada lentamente na solução aquosa que contém o ânion pretendido para ocupar a região interlamelar (ânion de compensação) e ocorre a precipitação (CAVANI; TRIFIRO; VACCARI, 1991; GOH; LIM; DONG, 2008; MOBLEY; CROCKER, 2015). É de grande importância que a reação ocorra em condições de supersaturação, a fim de garantir a precipitação simultânea de um ou de mais cátions (WAN *et al.*, 2015). Existem duas formas de realizar este método, que são: coprecipitação em pH variável e em pH constante. Na primeira opção, as soluções que contém os metais são adicionadas, o pH não é controlado e a síntese é conduzida em pH variável, enquanto na segunda opção, uma solução alcalina é adicionada ao mesmo tempo, de forma que o pH é mantido constante durante a precipitação. Atualmente sabe-se que a coprecipitação em pH constante leva à formação de HDLs com melhor cristalinidade e maior área específica, levando à produção de materiais com características mais interessantes, ao passo que a coprecipitação em pH variável apenas apresenta um preparo mais simples (LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011; LI *et al.*, 2015; LUGGREN; APESTEGUTA; DI COSIMO, 2016; SANTÓRIO; VELOSO; HENRIQUES, 2016).

Os HDLs têm suscitado grande interesse nas últimas décadas, pois vêm sendo frequentemente explorados em pesquisas acadêmicas por causa, principalmente, das suas propriedades singulares, tais como a permutabilidade de cátions e ânions, sua acidez e basicidade de superfície ajustáveis, porosidade e área, termoestabilidade e o “efeito de memória” da estrutura lamelar (VYAZOKIN, 2006).

A termoestabilidade ou a decomposição térmica dos HDLs exibe um perfil que pode mudar conforme a quantidade relativa entre cátions di e trivalentes, composição química, cristalinidade da amostra e atmosfera utilizada na decomposição. Geralmente, em atmosfera inerte, essa decomposição acontece em três estágios: 1 – remoção de água adsorvida da superfície externa e da região interlamelar; 2 – remoção de grupos hidroxila das lamelas e 3 – remoção do ânion interlamelar formando um óxido duplo dos cátions di e trivalentes, levando ao colapso da estrutura lamelar (RIVES, 2002; JITIANU *et al.*, 2000). Portanto, há uma relação intrínseca entre a temperatura e a decomposição dos HDLs, que favorece a formação de compostos metaestáveis com fases cristalinas e amorfas. Os óxidos obtidos após calcinação possuem superfície básica, ácida ou bifuncional, e podem ser ótimos catalisadores heterogêneos em diversos processos (HOSOGLU *et al.*, 2014; HAMERSKI, 2013).

Assim, através da decomposição térmica, os precursores HDLs podem ser usados para formar uma variedade de óxidos mistos de metais. A forma, a porosidade das partículas e, conseqüentemente, a área específica do sólido formado dependem do tratamento térmico, bem como do tempo necessário para este tratamento, do método de preparo, da velocidade de adição das soluções e das concentrações utilizadas (BÎRJEGA *et al.*, 2005). Esses óxidos mistos podem apresentar altas áreas específicas (100-300 m²/g), propriedades ácido-básicas e uma dispersão dos cátions homogênea e termicamente estável (SUÁREZ *et al.*, 2007).

A transformação desses precursores HDLs em óxidos mistos metálicos, mesmo que desordenada, preserva a distribuição uniforme dos cátions metálicos (DEL ARCO *et al.*, 2007).

Conclui-se que a classe dos HDLs representa atualmente um dos materiais tecnologicamente mais promissores, devido à sua versatilidade, baixo custo e relativa facilidade de preparo. A chance de poder controlar a morfologia e a

composição, e conseqüentemente, a adequação do composto à função desejada é um grande trunfo. Estes materiais catalíticos derivados de HDLs podem ser perfeitamente preparados e sintetizados por metodologias simples e bem desenvolvidas, partindo e respeitando algumas propriedades peculiares dos componentes da estrutura (SIQUEIRA, 2019).

1.5.2 Compostos tipo hidrotalcita de Cu e Al

Os compostos do tipo hidrotalcita de Cu e Al apresentam elevado potencial para diferentes aplicações, principalmente na área de catálise ambiental. Na literatura são poucos os estudos relacionados à síntese de hidrotalcitas de Cu e Al; em sua maioria são publicações que realizaram a síntese de compostos tipo hidrotalcita com cobre, usando a sua forma trimetálica como Mg-Cu-Al, Zn-Cu-Al etc. Isto se deve à dificuldade de obtenção da fase pura da hidrotalcita Cu-Al, visto que durante a coprecipitação ocorre a formação de fases segregadas (LWIN *et al.*, 2001; TEIXEIRA, 2018).

Geralmente, as hidrotalcitas de Cu-Al apresentam uma mistura da fase hidrotalcita com a fase malaquita [Cu(OH)₂CO₃]. Apesar do íon Cu²⁺ ter um raio iônico adequado (0,69 Å), ele precipita de preferência na fase malaquita devido ao efeito Jahn-Teller, no qual os elétrons no orbital d₉ favorecem a formação distorcida de estruturas octaédricas (MUÑOZ *et al.*, 2015; SHRIVER; ATKINS, 1999).

Lwin *et al.* (2001) estudaram a obtenção de hidrotalcita de Cu-Al pelo método de coprecipitação usando Na₂CO₃ como agente precipitante e uma razão Cu/Al entre 0,5 e 4,0. Através dos difratogramas de raios X observou-se que todas as amostras apresentavam as fases hidrotalcita e malaquita em proporções diferentes. Nas amostras com alta relação Cu/Al, a fase malaquita apresentou-se em maior quantidade, já nas amostras com baixa relação Cu/Al foi observada a existência de espécies amorfas de Al. Isso é evidenciado por meio da análise térmica, que apresenta perdas de massa unicamente da fase malaquita na região próxima a 300 °C.

Devido à complexidade em se obter materiais derivados de hidrotalcita de Cu-Al livres de impurezas, o estudo sobre os diversos parâmetros de síntese tornou-se algo imprescindível. Em estudos anteriores do grupo, Corrêa *et al.* (2016) e Muñoz *et al.* (2015) investigaram diversos parâmetros de síntese a fim de se obter a hidrotalcita de Cu-Al-CO₃ com elevada pureza. Muñoz *et al.* (2015), usou uma razão Al/(Al+Cu) igual a 0,17, visando a obtenção de precursores tipo hidrotalcita de Cu e Al. A fase hidrotalcita Cu-Al-CO₃ pura foi obtida através do método de coprecipitação e obedecendo as seguintes condições: menor tempo de envelhecimento, menor temperatura de síntese (25 °C), menor valor de razão de Cu/Al e maior grau de diluição da solução (H₂O/(Al+Cu) = 4344). Corrêa *et al.* (2017) variou os valores de x (Al/(Al+Cu) = 0,17; 0,5 e 0,8) na síntese de hidrotalcitas de Cu-Al a fim de observar a influência da composição quando usados como catalisadores na reação de redução do NO pelo CO. A amostra com menor teor de alumínio, ou seja, com valor de x = 0,17 utilizado na síntese apresentou maior pureza. Através da análise de DRX foi possível inferir que, quando o valor de x aumenta nos precursores, é possível observar mais fases amorfas presentes.

1.6 Influência dos métodos de preparo

A síntese utilizada para o preparo dos catalisadores mássicos tem grande influência sobre o desempenho catalítico, e existem diferentes métodos para serem aplicados como a impregnação, reação em estado sólido e coprecipitação. Com este último método se pretende obter um precursor (com estrutura de hidrotalcita) para posteriormente ser calcinado. Esta metodologia apresenta diversos benefícios como proporcionar uma mistura íntima dos constituintes do catalisador.

Em um trabalho anterior do mesmo grupo de pesquisa investigou-se a influência de diferentes métodos de preparo de catalisadores à base de Cu-Al na reação de redução do NO pelo CO. Foram utilizadas as metodologias de preparo por reação em estado sólido, mistura física dos óxidos e método de coprecipitação (para obter precursores tipo hidrotalcita). Observou-se que o catalisador sintetizado pelo método de coprecipitação apresentou diversas vantagens frente aos outros catalisadores preparados, como: maior redutibilidade, estabilidade textural e

estrutural e seu envelhecimento causou melhor atividade catalítica (TEIXEIRA, 2018).

Segundo Yu *et al.* (2012) o catalisador $\text{CuO/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparado por um procedimento de coprecipitação e posterior impregnação, exibe maior área específica, maior dispersão das espécies de cobre, maior teor de zircônia superficial, levando a mais espécies de interação Cu-O-Zr, que é responsável pela atividade aprimorada na reação de redução do NO pelo CO em comparação com $\text{CuO/ZrO}_2\text{/Al}_2\text{O}_3$ preparado pelo método de impregnação em duas etapas.

Shim *et al.* (2016) observou que catalisadores sintetizados pelo método de impregnação sequencial de Ce/Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou maior atividade quando comparado aos catalisadores sintetizados por coimpregnação devido à sua alta concentração de vacâncias de oxigênio e grande quantidade de espécies reduzidas de Cu, confirmadas pelos resultados das análises XPS e Raman. Além disso, os resultados do TPR mostraram que o método de preparação do catalisador efetuou a transformação de espécies de CuO do bulk em espécies de Cu altamente dispersas, o que influenciou a atividade do catalisador.

1.7 Lantânio como aditivo em catalisadores

Elementos de terra-raras têm sido amplamente aplicados como co-catalisadores em tecnologias de ponta envolvendo o meio-ambiente, devido ao paramagnetismo e às suas propriedades eletrônicas distintas, como a excelente atividade de armazenamento e liberação de oxigênio em reações de oxirredução e a capacidade de melhorar significativamente a transferência de elétrons dos catalisadores. Dessa forma, sua aplicação e importância vêm crescendo nos últimos anos (HE *et al.*, 2014). Os elementos leves de terras-raras (lantânio, cério, neodímio e praseodímio) são cada vez mais usados em tecnologias de energia renovável e aplicáveis em dispositivos eletrônicos, e em catálise (OMODARA *et al.*, 2019).

Em geral, estes elementos são usados na forma de óxidos nas sínteses de catalisadores, embora possam ser introduzidos no catalisador de diversas formas, e não agem sozinhos, mas sempre em combinação com outros elementos. Portanto, sua função é atuar como promotores ou estabilizadores desses catalisadores e

podem melhorar a atividade, seletividade e aumentar a estabilidade térmica do catalisador (COLUSSI *et al.*, 2004).

Um dos elementos de terras-raras mais relevante é o lantânio, onde seu óxido é usado como promotor estrutural e eletrônico em diversas aplicações no campo da catálise ambiental (COLUSSI *et al.*, 2004). De acordo com a literatura, a adição de lantânio tem diversos efeitos nos catalisadores, como inibição da sinterização e da transformação de fases (OZAWA, 2006; OZAWA; NISHIO, 2009; KOJIMA *et al.*, 2010). Podem apresentar fortes interações metal-suporte que podem influenciar a atividade catalítica (PARK *et al.*, 2011; WANG; SPIVEY, 2015), afetando diretamente a estrutura e o desempenho do catalisador (ZHU, 2008; LIU, 2007; QUINEY; SCHUURMAN, 2007).

Kaspar *et al.* (2003) estudaram os efeitos de elementos de terras-raras nos catalisadores de exaustão e observaram que a adição desses metais promove a dispersão dos metais nobres, aumenta a estabilidade térmica do suporte de alumina e armazena e libera oxigênio sob condições que variam entre oxidação e redução. Muraki *et al.* (1986) observaram que a adição de lantânio em catalisadores de Pd aumenta sua atividade de redução de NO_x, e parece melhorar a quimissorção de NO_x. Já Chou *et al.* (1995) e Bogdanchikova *et al.* (1998) relataram que a adição de lantânio aos catalisadores de Pd suportados em alumina aumenta a estabilidade térmica do catalisador. Além disso, a presença das espécies de lantânio retardou a sinterização do Pd.

Wang *et al.* (2013) investigaram a incorporação de La₂O₃ no catalisador CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 na síntese de DME (dimetil éter) através da hidrogenação do CO₂. Segundo os resultados, a redutibilidade do catalisador é fortemente dependente da adição de La. Os catalisadores modificados por 2 % (m/m) de La apresentaram diminuição do tamanho de cristalito de CuO, a dispersão de Cu na superfície do catalisador foi aprimorada, resultando no aumento da conversão de CO₂. A presença de La favoreceu a produção de DME, porém catalisadores com cargas maiores de La₂O₃ apresentaram interações mais fortes entre CuO e ZnO ou La₂O₃ e CuO, resultando na dificuldade de redução do CuO e na diminuição das áreas superficiais de Cu.

Jiang *et al.* (1997) estudaram o desempenho de um catalisador CuO/ γ -Al₂O₃ nas reações de oxidação de monóxido de carbono e metano e a influência do La₂O₃

nesse sistema. Os resultados mostraram que o lantânio aumenta a atividade do catalisador para ambas as reações de oxidação.

Segundo Wu *et al.* (2015), a introdução do La como promotor no catalisador K-Cu/ZrO₂ na síntese de isobutanol a partir de um gás de síntese (syngas), resultou no aumento da área BET e na dispersão das partículas do catalisador. A adição de 3 % La ao catalisador facilitou o efeito sinérgico entre as interações de Cu-Zr, melhorando a redutibilidade do catalisador, além de aumentar a dispersão de partículas de Cu e a atividade catalítica na síntese do isobutanol.

Mazumder *et al.* (2015) relataram que a adição de La₂O₃ em até 5 % (m/m) no catalisador Ni/ γ -Al₂O₃, na reação de gaseificação a vapor de biomassa, melhora a área superficial e a capacidade de adsorção de CO₂, além de melhorar a redutibilidade do Ni e aumentar sua dispersão. De acordo com os resultados obtidos através da análise de DRX, os catalisadores com mais de 10 % (m/m) de La apresentaram a fase indesejável de LaAlO₃ quando calcinados a 1000 °C.

Segundo Bîrjega *et al.* (2005) íons terras-raras, como La, podem modificar hidrotalcitas de MgAl a fim de produzir óxidos mistos muito ativos e seletivos para a reação de cianoetilação do etanol com acrilonitrila.

Conclui-se que o uso de elementos de terras-raras, como o lantânio, tem sido extensivamente estudado devido às suas características singulares, com a finalidade de melhorar a estabilidade térmica e a atividade catalítica de diversos catalisadores. Apesar disso, ainda não há relatos na literatura sobre a aplicação de lantânio como aditivo em catalisadores de Cu e Al obtidos pela rota da hidrotalcita para a reação de redução do NO pelo CO.

1.8 Considerações finais

Conforme os argumentos apresentados nesta revisão, fica evidente a importância sobre a busca incessante de sistemas capazes de eliminar os poluentes atmosféricos, principalmente os óxidos de nitrogênio.

Devido à relevância da reação de redução do NO pelo CO, visto que, por meio dela ocorre a eliminação simultânea de dois poluentes produzidos no processo de combustão, observa-se a necessidade de se intensificar estudos em sínteses de

catalisadores mais seletivos e ativos para essa reação, de modo que se possa também reduzir a formação de N_2O , uma vez que este é um importante gás do efeito estufa e um poluente não-legislado.

Nessa busca por novos catalisadores, nota-se um grande interesse pelos metais de transição como alternativa aos metais nobres dos catalisadores automotivos, sendo o cobre um dos mais estudados, pois além do seu baixo custo, segundo estudos reportados na literatura, catalisadores à base de cobre apresentam alta atividade catalítica para a redução de NO_x .

De acordo com o que foi apresentado, a síntese utilizada para o preparo de catalisadores possui grande influência sobre o desempenho catalítico, como observado nos óxidos obtidos por coprecipitação, que apresentaram características interessantes frente a outros obtidos por técnicas de preparo diferentes.

Diante desse cenário, o presente trabalho propõe realizar a síntese de óxidos mistos de Cu, Al e La obtidos por três diferentes métodos de preparo, que serão avaliados na reação de redução do NO pelo CO e testados em relação à resistência térmica através de tratamentos térmicos que simulem um pouco das condições na qual o catalisador opera.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral dessa dissertação foi estudar os catalisadores La-Cu-Al obtidos por diferentes métodos de preparo e avaliá-los na reação de redução do NO pelo CO, visando minimizar a formação de N₂O. Além disso, os catalisadores também foram submetidos a um envelhecimento térmico, a fim de avaliar sua estabilidade, um parâmetro importante na catálise automotiva.

Como objetivos específicos, destacam-se:

- A síntese de catalisadores à base de Cu, Al e La pelo método de coprecipitação em modo contínuo, por impregnação e por reação em estado sólido;
- O estudo dos efeitos da adição de La nos óxidos mistos de Cu e Al;
- A avaliação da influência dos diferentes métodos de preparo dos catalisadores La-Cu-Al na reação de redução do NO pelo CO;
- A avaliação do impacto do envelhecimento térmico nas propriedades e atividade dos catalisadores.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo dos precursores e dos catalisadores correspondentes

Foram sintetizados catalisadores por diferentes métodos de preparo com o objetivo de verificar a influência do método de preparo na reação. Para os catalisadores preparados através do precursor tipo hidrotalcita foram utilizados os parâmetros considerados ótimos, para obtenção da hidrotalcita sem impurezas, através do método de coprecipitação que já foi estudado anteriormente no grupo por Muñoz, 2014 e Corrêa, 2015. Nesta dissertação, o método de coprecipitação foi realizado em modo contínuo, ou seja, de forma diferente dos estudos anteriores onde se empregava o método em batelada.

Na Tabela 1 apresentam-se as informações sobre os reagentes utilizados no preparo dos catalisadores.

Tabela 1 – Reagentes utilizados.

Reagente	Marca	Pureza
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99 %
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Isofar	P.A.
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	P.A.
Na_2CO_3	Vetec	99,5 %
NaOH	Vetec	99 %

Fonte: O autor, 2019.

3.1.1 Método de coprecipitação – precursor tipo hidrotalcita de Cu e Al

O precursor foi sintetizado através do método de coprecipitação em modo contínuo com pH constante e controlado, ilustrado na Figura 6. Os reagentes utilizados para compor as soluções metálicas foram $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (34 mmol) e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (7 mmol) e os agentes precipitantes utilizados foram NaOH (56 mmol) e Na_2CO_3 (44 mmol). O volume para cada uma das soluções (metálica e agente precipitante) foram 1175 mL e 417 mL.

Figura 6 - Preparo experimental do precursor tipo hidrotalcita através do método de coprecipitação. em modo contínuo.



Fonte: O autor, 2019.

As soluções foram preparadas com proporções molares definidas. Essas soluções foram adicionadas gota a gota num bécher, que continha um volume pré-definido de água deionizada (83 mL), sob agitação vigorosa. O pHmetro, no qual se encontra acoplado um controlador, foi usado para manter o pH em torno de $9 \pm 0,1$, e

então o precipitado formado foi filtrado e lavado com água destilada. Posteriormente, o precipitado foi seco em estufa a 50 °C, o precursor obtido foi denominado CuAIHT.

3.1.2 Mistura física dos sais

Para comparação, também foi preparado uma mistura física dos sais de alumínio e cobre. A mistura dos nitratos de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7 mmol) e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) foi feita utilizando gral e pistilo para moagem e mistura intensa dos sólidos.

3.1.3 Obtenção dos catalisadores

Os precursores oriundos da rota da hidrotalcita e o resultante da mistura física dos sais foram calcinados em mufla a 600 °C por 3 horas, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. O catalisador da rota de coprecipitação foi denominado CuAIHT600 e o obtido a partir da mistura física, CuAIRS600, pois esse procedimento seguido de calcinação é similar a uma reação em estado sólido. A Tabela 2 apresenta a fórmula desses catalisadores.

3.2 **Preparo dos catalisadores contendo lantânio**

3.2.1 Método de coprecipitação – precursor tipo hidrotalcita de La, Cu e Al

Um dos catalisadores com La foi preparado pelo método de coprecipitação em modo contínuo, com pH constante e controlado, conforme observado na Figura 6, no intuito de também se obter um precursor do tipo hidrotalcita. A síntese foi realizada com diferentes quantidades molares dos sais e agentes precipitantes. Os

reagentes utilizados para compor as soluções metálicas foram $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11 mmol), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) e $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,02 mmol) e os agentes precipitantes utilizados foram NaOH (17 mmol) e Na_2CO_3 (17 mmol). O volume para cada uma das soluções (metálica e agente precipitante) foram 265 mL e 770 mL, respectivamente. Após a filtração do precipitado, ele foi seco em estufa a 50 °C. O precursor obtido foi denominado LaCuAlHT.

Como o objetivo é o óxido misto de cobre, alumínio e lantânio, a hidrotalcita de La-Cu-Al foi calcinada em mufla a 600 °C por 3 horas, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, este catalisador foi nomeado LaCuAlHT600.

3.2.2 Impregnação

O catalisador foi preparado pelo método de impregnação, partindo-se dos óxidos mistos de Cu e Al obtidos no item 3.1.1, usando 3 % m/m de La em relação a Al_2O_3 , onde o $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,04 mmol) foi usado como sal precursor. O sal precursor foi pesado e solubilizado em água destilada, usando a relação 1,3 g de catalisador/mL de solução. Após a solubilização do sal, a impregnação no óxido misto de CuAl foi realizada. Posteriormente, a amostra foi calcinada em mufla a 600 °C por 3 horas, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Este catalisador foi denominado La/CuAlHT600.

3.2.3 Reação em estado sólido

A técnica de reação em estado sólido foi selecionada devido à sua simplicidade e aos bons resultados. Foi feita a mistura física dos nitratos de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11 mmol), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) e $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,03 mmol). Em seguida, foram calcinados a 600 °C por 3 horas, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Este catalisador foi denominado LaCuAIRS600.

Os catalisadores são compostos por: 88 % de CuO , 11,63 % de Al_2O_3 e 0,37 % de La_2O_3 . As fórmulas nominais destes catalisadores estão na Tabela 2.

Tabela 2 – Fórmulas nominais e métodos de preparo dos catalisadores sintetizados.

Catalisadores	Método de preparo	Fórmula
CuAIHT600	Coprecipitação	$\text{Cu}_{0,83}\text{Al}_{0,17}\text{O}_{1,09}$
LaCuAIHT600	Coprecipitação	$\text{Cu}_{0,83}\text{Al}_{0,17}\text{La}_{0,002}\text{O}_{1,09}$
La/CuAIHT600	Impregnação	$\text{Cu}_{0,83}\text{Al}_{0,17}\text{La}_{0,002}\text{O}_{1,09}$
CuAIRS600	Reação em estado sólido	$\text{Cu}_{0,83}\text{Al}_{0,17}\text{O}_{1,09}$
LaCuAIRS600	Reação em estado sólido	$\text{Cu}_{0,83}\text{Al}_{0,17}\text{La}_{0,002}\text{O}_{1,09}$

Fonte: O autor, 2019.

3.3 Envelhecimento dos catalisadores a 900 °C e 1000 °C

O envelhecimento térmico dos catalisadores foi realizado em uma mufla da marca Jung, onde os catalisadores (amostras calcinadas a 600 °C) foram envelhecidos nas temperaturas de 900 °C e 1000 °C por 12 horas, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em ar estático. O objetivo deste procedimento foi simular o desgaste térmico sofrido pelos catalisadores automotivos operando em condições reais. A nomenclatura dos catalisadores envelhecidos conserva a mesma dos catalisadores novos, mas substituindo 600 pela temperatura de envelhecimento.

3.4 Caracterização dos precursores e catalisadores

3.4.1 Difração de raios X (DRX)

Todos os materiais sintetizados foram analisados por difração de raios X, a fim de identificar as fases cristalinas presentes nos precursores, óxidos e catalisadores. As análises foram realizadas em um equipamento Miniflex II da Rigaku, tendo sido utilizada a radiação $\text{Cu K}\alpha$ (30 kV/15 mA), velocidade do goniômetro de 0,05°/passo com tempo de contagem de 2,0 s/ ponto, na faixa de 5 –

70° (2θ). Para a identificação das fases cristalinas e interpretação dos difratogramas, utilizou-se a base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Os padrões usados foram hidrotalcita (ICSD 81963), CuO (ICSD 16025) e CuAl₂O₄ (ICSD 61454).

A partir dos dados de difração de raios X e através do *software* MDI Jade 5 foi possível calcular o valor de FWHM, referente a largura a meia altura do pico de difração, para cada catalisador. Assim, foi calculado o valor de FWHM referente ao CuO usando o pico localizado em torno de 2θ = 35,5° e referente ao CuAl₂O₄ usando o pico localizado em torno de 2θ = 36,8°. Segundo a Equação de Scherrer (equação 12), o inverso do FWHM é diretamente proporcional ao tamanho do cristalito, sendo assim foi possível comparar o tamanho dos cristalitos dos catalisadores sintetizados.

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (12)$$

onde:

L = tamanho médio dos cristalitos (nm)

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

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética

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

θ = ângulo de difração

Sendo assim, conforme o tamanho do cristalito diminui, o pico de difração fica mais largo. A constante de proporcionalidade K é dependente da distribuição de tamanho do cristal e da sua forma. Em geral, supõe-se que o material possui todos os cristalitos do mesmo tamanho e forma. Porém, uma partícula pode ter diferentes cristalitos. Em sua maioria, as aplicações da equação de Scherrer assume que o cristalito possui forma esférica, no entanto, para compreender a forma média do cristalito torna-se necessário o uso de outras análises. Como não se tem certeza da geometria das partículas, usou-se simplesmente o cálculo de 1/FWHM para comparar os tamanhos de cristalitos dos catalisadores aqui apresentados.

3.4.2 Análise termogravimétrica e termodiferencial (TGA/DTA)

Foram realizadas as análises de TGA/DTA dos precursores, a fim de observar seus comportamentos térmicos e as temperaturas em que ocorrem mudanças estruturais dos materiais durante o processo de calcinação.

As análises foram realizadas em um TGA Q-50 (Número de série: 0390) com a inserção de 3 a 4 mg de amostra sobre uma panelinha de platina. Usou-se uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, numa faixa de temperatura de 50 a 600 °C. A calibração da temperatura foi realizada usando a transição magnética-paramagnética dos metais de referência Níquel (Temperatura Curie: 354,40 °C) e Alumínio (Temperatura Curie: 154,20 °C). Já a calibração da medida de massa foi realizada utilizando os pesos padrões de 100 e 1000 mg.

3.4.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Essa técnica foi utilizada a fim de caracterizar os principais grupos funcionais dos precursores tipo hidrotalcita com e sem lantânio. As análises foram realizadas em um PerkinElmer® FT-IR/FIR Spectrometer Frontier (Número do modelo: L1280044), no modo transmitância. Foram preparadas pastilhas de brometo de potássio (KBr – PIKE Lote 160-8010) contendo a amostra dispersa. Para realizar a leitura fez-se de 4 a 8 varreduras.

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

Na determinação do teor real dos metais nos precursores, empregou-se a técnica de espectroscopia óptica de emissão atômica com plasma indutivamente

acoplado (ICP-OES). As análises foram realizadas no laboratório do CETEM em um equipamento ICP-OES da Horiba, modelo Jobin Yvon.

O procedimento para a dissolução consistiu na transferência de 0,05 g da amostra para um cadinho de platina. Em seguida, foi adicionado 0,75 g de tetraborato de lítio. A solução foi fundida em um mufla a 1000 °C por 60 min. Após arrefecimento à temperatura ambiente, a mistura foi solubilizada em ácido nítrico e para um balão volumétrico de 100 mL. O volume foi então completado com água deionizada ou ultrapura. Essa solução (5 % ácido nítrico v/v) foi então analisada por ICP-OES para a quantificação de Al, Cu e La.

3.4.5 Fisissorção de N₂

O equipamento utilizado para a análise da área específica foi um analisador ASAP 2420 da Micromeritics. As análises foram realizadas com os catalisadores em forma de pó e com pré-tratamento da amostra a 300 °C por 2 h. Foi realizada apenas a medida de área BET com 5 pontos.

3.4.6 Espectroscopia de absorção de raios X (XANES)

Com o objetivo de verificar o estado de oxidação das espécies de cobre presente no catalisador CuAIHT900, utilizou-se a técnica de espectroscopia de absorção de raios X próximo da borda K do Cu (XANES). Os espectros foram obtidos *in situ* durante a redução com 5 % H₂ (40 mL/min) com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até 500 °C.

Os experimentos de XANES foram realizados na linha de luz D06A-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) localizado na cidade de Campinas/SP. Nesta linha de luz, um monocromador de Silício (111) foi utilizado para selecionar o feixe de raios-X da luz síncroton produzido pelo anel de energia de 1,37GeV com corrente máxima de 200 mA. Os espectros de absorção na borda K do

Cu foram coletados no modo de transmissão e a faixa de energia dos fótons foi de 8800-9200 eV, utilizando uma câmara CCD.

3.4.7 Redução à temperatura programada (TPR)

As análises de redução a temperatura programada foram realizadas em uma unidade multipropósito Autochem 2920 da Micromeritics, equipada com um detector de condutividade térmica (TCD) e com um espectrômetro de massas acoplado.

Os experimentos de TPR consistiram em, primeiramente, realizar um pré-tratamento sob fluxo de argônio, com rampa de 10 °C/min até a temperatura de 150 °C, por 1 hora. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, em fluxo na mesma atmosfera, foi iniciada a TPR com uma mistura redutora H₂/Ar (10 % v/v), com taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 500 °C. A massa de catalisador utilizada foi de aproximadamente 50 mg.

3.5 **Avaliação Catalítica**

Os catalisadores foram testados na reação de redução do NO pelo CO. Os testes foram conduzidos com as amostras em forma de pó, previamente peneiradas e usando a fração granulométrica de 40-60 mesh. Em um trabalho anterior do grupo, Fernandes (2007) definiu que nesta faixa granulométrica os efeitos difusionais intrapartícula eram desprezíveis. O leito catalítico foi diluído com carvão de silício, na proporção mássica de 1:3, a fim de minimizar a formação de pontos quentes (*hotspots*) no interior do reator.

A unidade utilizada para a avaliação catalítica é apresentada na Figura 7. Ela é constituída por um reator de vidro Pirex do tipo “tubo em U” (6,6 mm de diâmetro interno), um forno vertical com controle de temperatura PID e um cromatógrafo a gás, marca Agilent 6890N, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Utilizou-se uma coluna empacotada PORAPACK N SUPELCO de 3 m de comprimento em série com uma peneira molecular de 1 m 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 da realização do ensaio, os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento em fluxo de He, a 150 °C por 1 h, com o objetivo de eliminar a água fisissorvida do catalisador. A redução de NO pelo CO foi avaliada empregando duas misturas padrões, uma com 5 % de NO e outra contendo 5 % de CO, ambas diluídas em hélio. Nos testes catalíticos preparou-se uma mistura das mesmas, de forma a se obter teores de 1 % de CO e 1 % de NO, com balanço em He. 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 0,13 g e velocidade espacial de 35000 h⁻¹.

As reações consideradas no sistema foram as equações anteriormente mencionadas na revisão bibliográfica no item 1.4 (1), (2) e (3).

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

$$X_{NO} (\%) = \frac{100 (\text{mol NO}_{\text{inicial}} - \text{mol NO})}{\text{mol NO}_{\text{inicial}}} \quad (13)$$

$$X_{CO} (\%) = \frac{100 (\text{mol CO}_{\text{inicial}} - \text{mol CO})}{\text{mol CO}_{\text{inicial}}} \quad (14)$$

O rendimento dos produtos (N₂O e N₂) foram calculados conforme as equações:

$$\text{Rendimento N}_2 (\%) = \frac{2 \times \text{mol N}_2 \times 100}{\text{mol NO}_{\text{inicial}}} \quad (15)$$

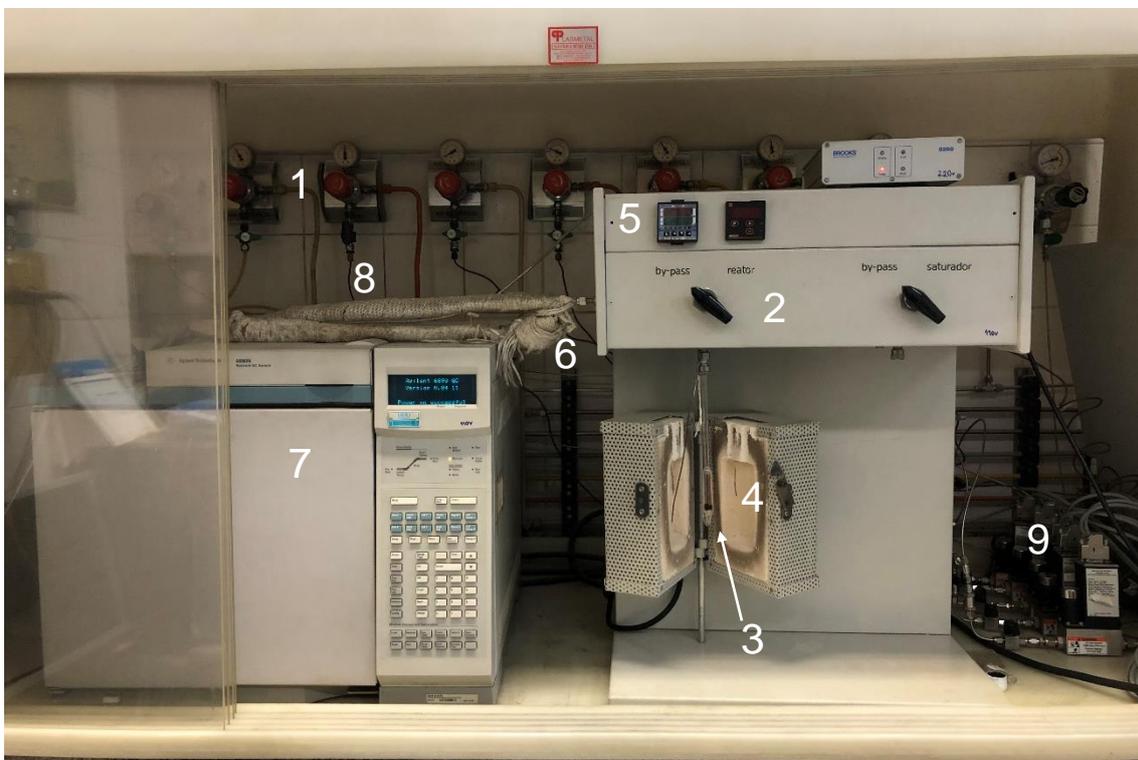
$$\text{Rendimento N}_2\text{O} (\%) = \frac{2 \times \text{mol N}_2\text{O} \times 100}{\text{mol NO}_{\text{inicial}}} \quad (16)$$

A seguir, na Figura 7 é apresentada a unidade de teste catalítico. Onde:

- 1 - Postos de controle de pressão dos gases;
- 2 - Válvula de controle da passagem da mistura (forno/*bypass*);
- 3 - Reator de vidro pirex contendo o leito catalítico;

- 4 – Forno;
- 5 - Controlador de temperatura do forno;
- 6 - Saída da mistura do forno para o cromatógrafo;
- 7 - Cromatógrafo a gás;
- 8 - Saída dos gases do cromatógrafo;
- 9 – Mass flow meter.

Figura 7 - Unidade de teste catalítico.



Fonte: O autor, 2019.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Precursores

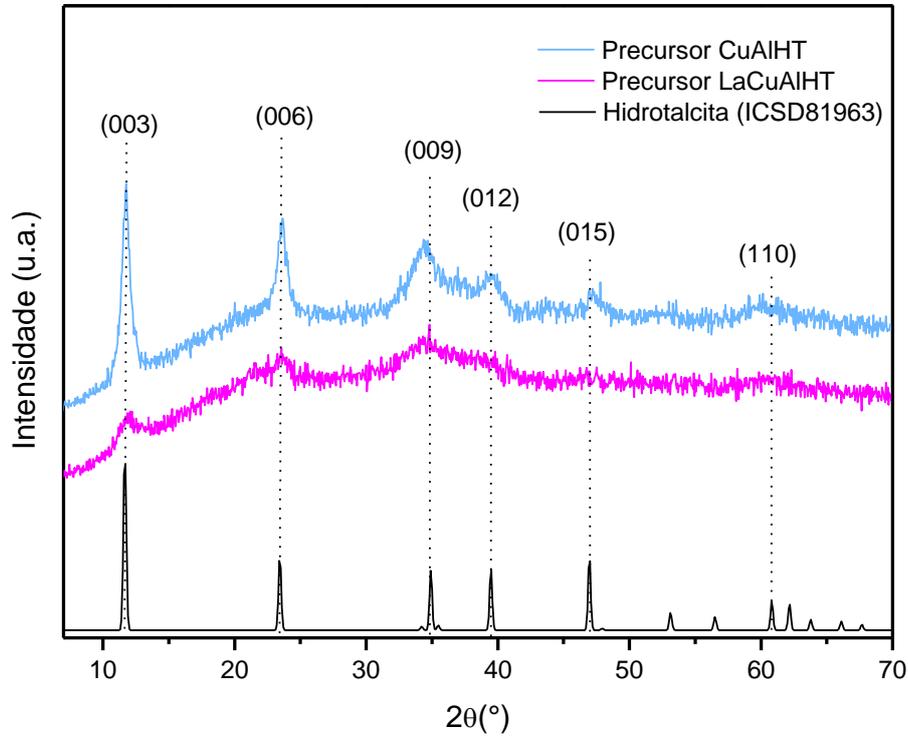
Os precursores, CuAlHT e LaCuAlHT, foram sintetizados pelo método de coprecipitação com o objetivo de obter a estrutura da hidrotalcita com Cu e Al, e a estrutura da hidrotalcita substituída parcialmente, com a saída do Al e entrada do La. As técnicas de difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia no infravermelho foram usadas para caracterizá-los.

4.1.1 Difração de raios X

Os difratogramas obtidos para os precursores CuAlHT e LaCuAlHT encontram-se na Figura 8, onde se confirmou a formação da estrutura da hidrotalcita através da comparação com o padrão $(\text{Mg}_{0.667}\text{Al}_{0.333})(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.167}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (ICSD 81963), ainda não há relato na literatura da estrutura da hidrotalcita de Cu e Al.

Analisando a Figura 8 observa-se que através do método de coprecipitação foi possível a obtenção da fase hidrotalcita para os dois precursores, sem a presença nítida de impurezas cristalinas. A reflexão presente no índice (003) ao redor do pico situado próximo de 12° (2θ) permite calcular o parâmetro de cela $c = 3d_{003}$. Este valor representa a espessura da camada tipo brucita mais o espaço interlamelar ocupado pelo ânion de compensação. Não foi possível o cálculo do parâmetro de cela a devido à falta de resolução da reflexão (110) (CAVANNI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; MUNÕZ, 2014). Os valores do parâmetro de cela c dos precursores são apresentados na Tabela 3. Observa-se que esses valores são próximos e concordam com os reportados na literatura para materiais tipo hidrotalcita que utilizam o carbonato como ânion de compensação (CAVANNI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991), ou seja, 23,41 Å (CREPALDI; VALIM, 1998), 22,81 Å (CAVANNI *et al.*, 1991) para hidrotalcitas de Mg e Al e, 22,66 Å (TEIXEIRA *et al.*, 2018) para hidrotalcitas de Cu e Al.

Figura 8 - Difratoograma dos precursores CuAIHT e LaCuAIHT, e do padrão da hidrotalcita (ICSD-81963).



Fonte: O autor, 2019.

Tabela 3 - Parâmetros cristalográficos dos precursores.

Amostras	2θ	d_{003} (Å)	Parâmetro c (Å)
CuAIHT	11,80	7,47	22,41
LaCuAIHT	12,27	6,97	20,91

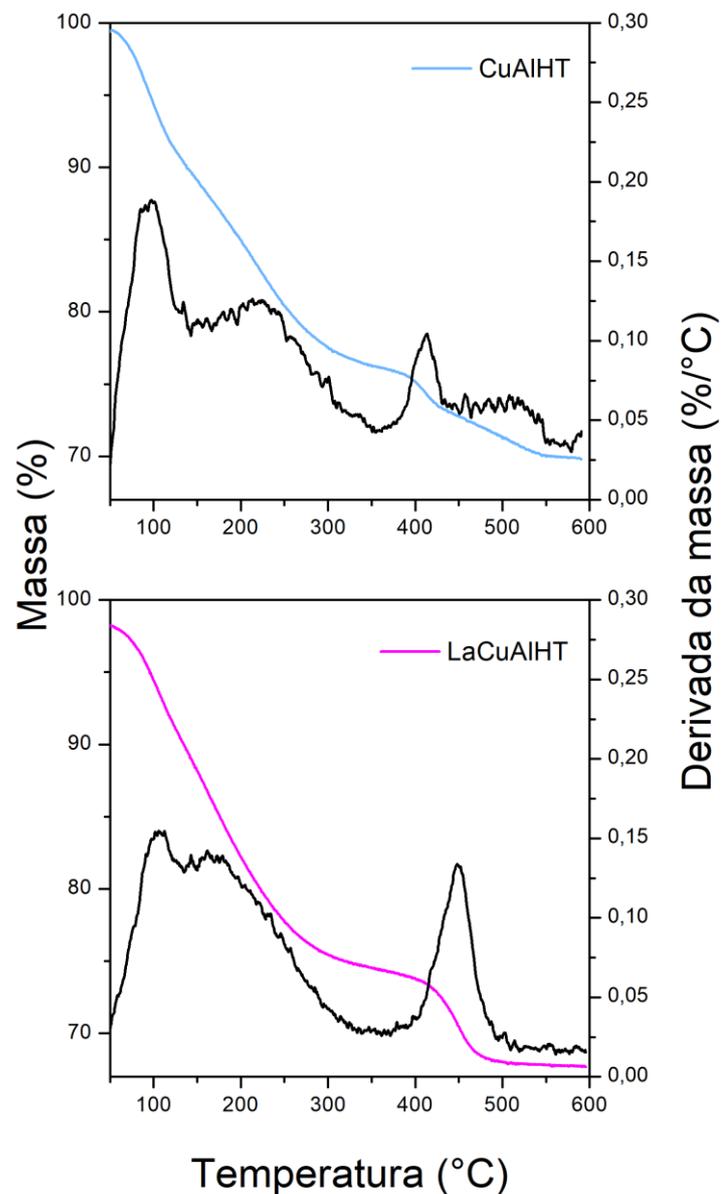
Fonte: O autor, 2019.

No caso do precursor LaCuAIHT, nota-se que a adição de La afetou diretamente a cristalinidade do material. Provavelmente isto se deve ao tamanho do raio iônico do La^{+3} (0,103 nm) bem superior ao do Al^{+3} (0,054 nm), o que promove uma distorção na estrutura da hidrotalcita, diminuindo assim sua cristalinidade (MA *et al.*, 2013; GAO *et al.*, 2013).

4.1.2 Análise Termogravimétrica e Termodiferencial

Na Figura 9, apresentam-se os resultados das análises de TGA/DTA realizadas para os precursores CuAIHT e LaCuAIHT, a fim de se estudar a decomposição térmica dessas amostras.

Figura 9 - Análise termogravimétrica e termodiferencial dos precursores CuAIHT e LaCuAIHT.



Fonte: O autor, 2019.

Os perfis de TGA para os precursores apresentam três regiões de perdas de massa, sendo a primeira perda de massa referente à remoção de água fisissorvida e da que se encontra no espaço interlamelar (na faixa de temperatura de 50-150 °C). Em seguida, em torno de 150-350 °C ocorrem os processos de desidroxilação e descarbonização da fase hidrotalcita (LWIN *et al.*, 2001; SEFTEL; MERTENS; COOL, 2013), e por fim ocorre a decomposição de espécies de carbonatos mais estáveis e a quebra da estrutura lamelar da hidrotalcita (LI *et al.*, 2015; KUHL *et al.*, 2012). Para os dois perfis de TGA nota-se que acima da temperatura de 550 °C não ocorre mais perda de massa. Na Tabela 4 encontram-se os valores, em porcentagem, das perdas de massa dos precursores.

Tabela 4 - Perda de massa (%) dos precursores durante a análise termogravimétrica.

Precursores	Faixa de temperatura			
	50-150 °C	150-300 °C	300-500 °C	Perda total (%)
CuAlHT	10	13	7	30
LaCuAlHT	10	13	7	30

Fonte: O autor, 2019.

4.1.3 Análise química

A fim de se determinar a composição real do precursor tipo hidrotalcita com lantânio (LaCuAlHT), foi realizada a análise de La, Cu e Al por ICP-OES. A fórmula geral para a hidrotalcita de La-Cu-Al proposta nessa dissertação é $\text{Cu}_{1-x}(\text{La}_y\text{Al}_{1-y})_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Pela quantificação de La, Cu e Al foi possível determinar a relação molar Al/(Al+Cu), correspondente ao x na fórmula e a relação molar La/(Al+La), correspondente ao y na fórmula. Os valores experimentais estão apresentados na primeira linha da Tabela 5.

Tabela 5 - Composição química do precursor tipo hidrotalcita LaCuAIHT.

	La (% m/m)	Cu (% m/m)	Al (% m/m)	x ^a	y ^b
Experimental	0,18	41,4	3,9	0,18	0,009
Fórmula	0,22	51,0	4,8	0,18	0,009

^ax=Al/(Al+Cu) Relação Molar ^by=La/(Al+La) Relação molar

Fonte: O autor, 2019.

Observa-se que o valor obtido para x é praticamente igual ao esperado (0,17). Através dos resultados obtidos pela análise térmica, foi possível inferir que no estágio inicial a perda de água foi de 10 %. Partindo desse percentual, denomina-se como perda de água fisissorvida (5 %) até 100 °C, e de 100 a 150 °C como água de hidratação (5 %). Dessa forma, pode-se inferir que o restante (90 %) seja referente ao sólido desidratado, com fórmula $\text{Cu}_{1-x}(\text{La}_y\text{Al}_{1-y})_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2}$ (x = 0,18). Assim, partindo dessa hipótese o número de águas de hidratação foi calculado, 0,3 mol de água/mol de sólido desidratado. Através dos valores de x e y foi possível chegar à fórmula para o precursor: $\text{Cu}_{0,82}(\text{Al}_{0,91}\text{La}_{0,009})_{0,18}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,09} \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$. A partir dessa fórmula foi possível calcular as composições teóricas que estão na segunda linha da Tabela 5. Nota-se que, experimentalmente, há bem menos cobre do que no valor teórico, e os percentuais experimentais de Al e La são mais próximos.

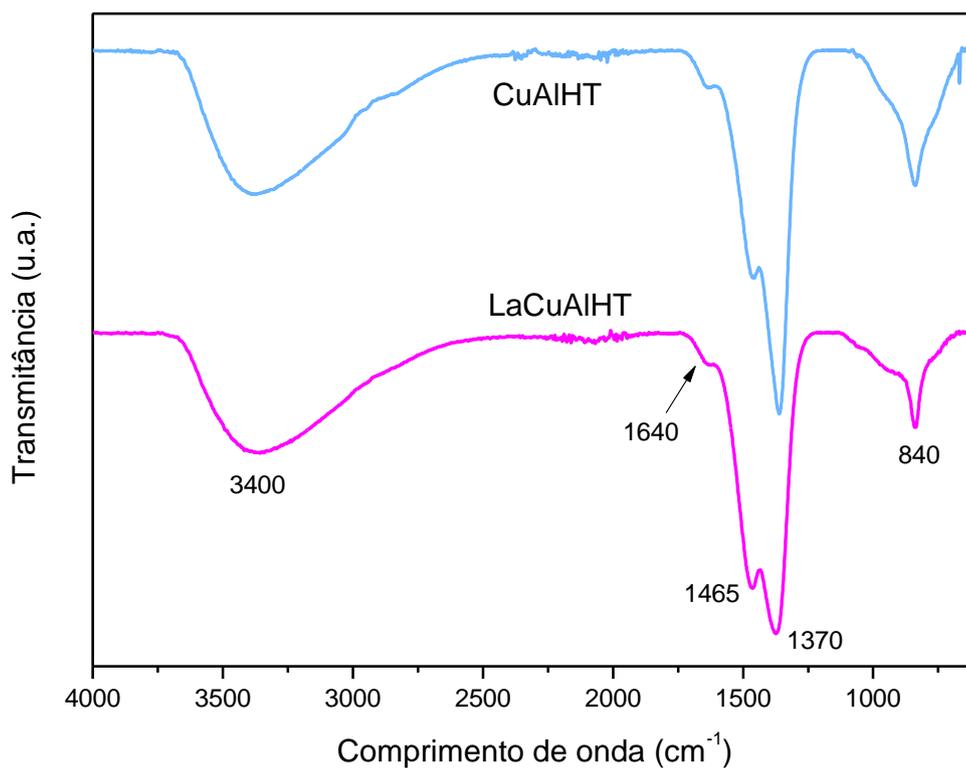
4.1.4 Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros de FTIR obtidos dos precursores do tipo hidrotalcita, na região entre 4000 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , encontram-se na Figura 10 e apresentam grande semelhança. Ambos os precursores, CuAIHT e LaCuAIHT, exibem uma banda larga em torno de 3400 cm^{-1} devido às vibrações relativas à água, e aos grupos OH^- no espaço interlamelar da hidrotalcita (WAN *et al.*, 2012; RIVERA *et al.*, 2007). Uma banda fraca encontra-se em torno de 1640 cm^{-1} e é atribuída às deformações das moléculas de água (KANNAN; DUBEY; KNOZINGER, 2005). A banda situada em torno de 1465 cm^{-1} relaciona-se à baixa simetria do carbonato que ativa o modo de

vibração $\nu_1\text{CO}_3$ e a banda intensa em torno de 1370 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração ν_3 das espécies de carbonato interlamelar (CRIVELLO *et al.*, 2007; FROST *et al.*, 2003). Por fim, a banda em torno de 840 cm^{-1} é associada às ligações de O-M, M-O-M, onde M é o metal, correspondentes ao oxigênio e ao metal presentes na estrutura (ÁLVAREZ, 2017).

Conclui-se que, através dos resultados obtidos pelas análises dos precursores, as mudanças observadas entre os precursores CuAIHT e LaCuAIHT foram pequenas. Então a introdução de La possivelmente modificou o precursor macroscopicamente devido à baixa cristalinidade observada no resultado obtido através do DRX, sem, contudo, ter modificado as funções químicas do precursor.

Figura 10 - Espectros de infravermelho dos precursores CuAIHT e LaCuAIHT.



Fonte: O autor, 2019.

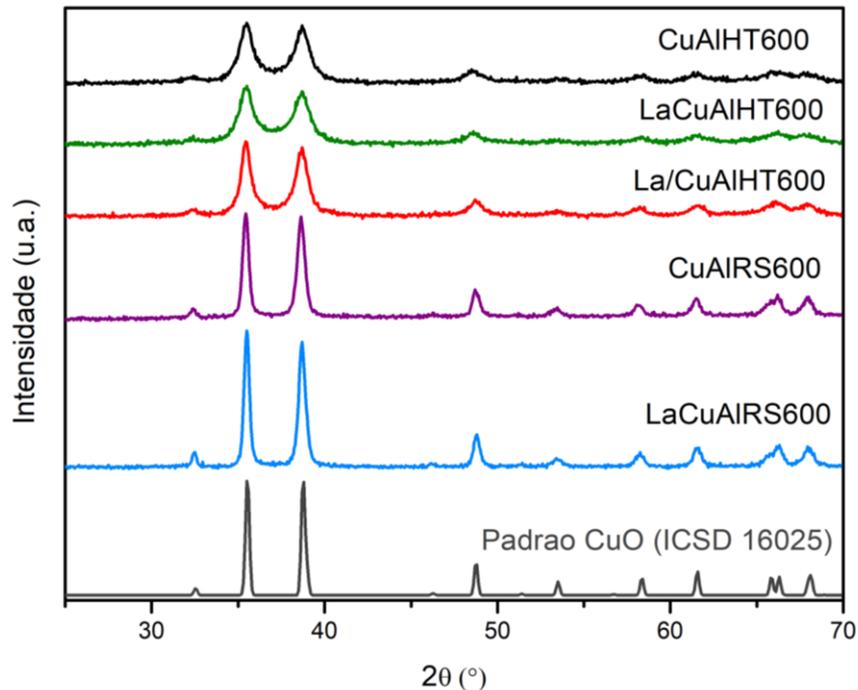
4.2 Catalisadores

Os catalisadores, CuAIHT600 e LaCuAIHT600, foram obtidos através da calcinação dos respectivos precursores a 600 °C, por 3 h e o catalisador La/CuAIHT600 foi obtido através de uma impregnação de 3 % (m/m) La em relação a Al₂O₃ no suporte CuAIHT600 e nova calcinação a 600 °C por 3 h. Também foram sintetizados óxidos mistos à base de cobre e alumínio, com e sem lantânio, CuAIRS e LaCuAIRS, preparados por reação em estado sólido, com a mesma relação mássica de La e Al₂O₃ e contendo as mesmas proporções metálicas da série oriunda dos precursores tipo hidrotalcita. A fim de estudar os efeitos do envelhecimento térmico sofrido pelos catalisadores automotivos, os cinco catalisadores foram envelhecidos a 900 °C por 12 h e, com exceção do catalisador LaCuAIHT, os demais foram também envelhecidos a 1000 °C por 12 h.

4.2.1 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X dos catalisadores apenas calcinados a 600 °C são apresentados na Figura 11. Através da comparação com a base de dados PDF é possível inferir que o processo de calcinação dos precursores CuAIHT e LaCuAIHT levou à formação da fase tenorita (CuO) (PDF-16025) e não há indícios de espécies cristalinas de alumínio, conforme também observado por outros autores (CORRÊA, 2015; TEIXEIRA, 2018). Para os catalisadores obtidos por reação em estado sólido, o mesmo foi observado, ou seja, apenas, a fase cristalina característica do CuO. Não foram observados picos referentes ao óxido de lantânio em nenhuma das amostras, provavelmente devido a pequena quantidade de La presente nos catalisadores.

Figura 11 - Difratomogramas dos catalisadores obtidos por calcinação a 600 °C e padrão CuO (ICSD-16025).



Fonte: O autor, 2019.

O FWHM relacionado ao CuO foi calculado, através do *software* Jade 5 (MDI, 2000), usando o pico localizado em torno de $2\theta = 35,5^\circ$ e esses resultados encontram-se na Tabela 6, onde o inverso do FWHM é diretamente proporcional ao tamanho dos cristalitos. A fim de facilitar a comparação entre os tamanhos de cristalitos das diferentes amostras, foi calculado o tamanho relativo através do quociente entre o inverso do FWHM de cada amostra e o inverso do FWHM da amostra CuAIHT600; esses dados são reportados na última coluna da Tabela 6. Percebe-se que os catalisadores oriundos do precursor tipo hidrotalcita possuem um tamanho de cristalito menor que os outros catalisadores, isto também é facilmente detectável olhando para as larguras de pico nos difratogramas da Figura 11.

Tabela 6 - Tamanho do cristalito do CuO dos catalisadores obtidos por calcinação a 600 °C.

Catalisadores	1/FWHM (1^o)	Tamanho relativo^a
CuAIHT600	1,1	1
LaCuAIHT600	1,0	0,9
La/CuAIHT600	1,6	1,4
CuAIRS600	2,7	2,4
LaCuAIRS600	3,1	2,8

^aRelativo ao CuAIHT600

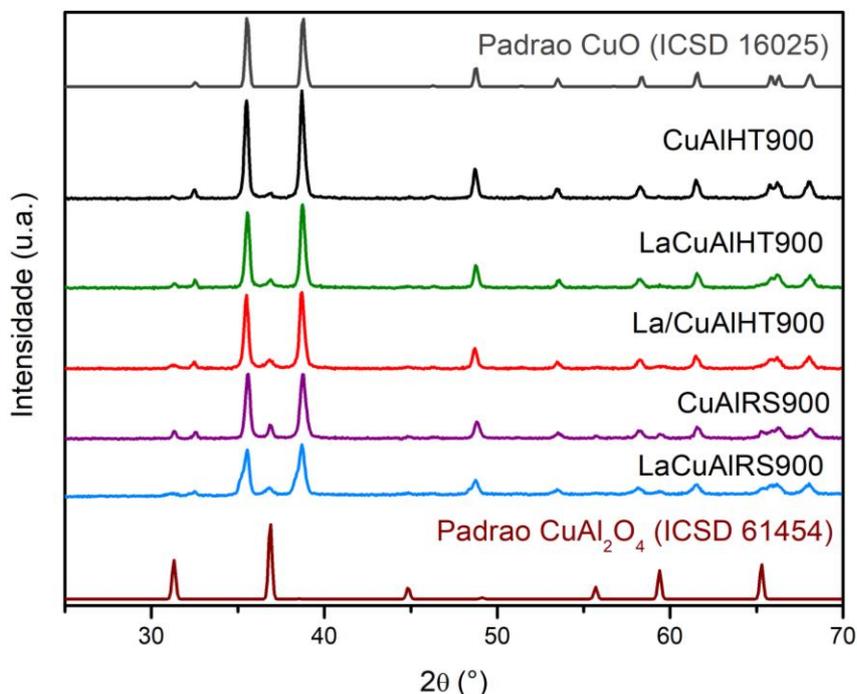
Fonte: O autor, 2019.

Analisando os valores encontrados para 1/FWHM nos catalisadores, observa-se que a adição de La através do método de impregnação e reação em estado sólido levaram a um aumento do tamanho dos cristais de CuO, concordando com France (2014) que estudou o efeito da adição de diferentes teores de La em catalisadores bimetálicos de Co-Mo suportados em Al₂O₃, onde relatou que a adição de La resultou no aumento do tamanho de partícula da fase ativa sobre o suporte alumina.

Analisando o tamanho de cristalito de CuO dos catalisadores, com e sem lantânio, calcinados a 600 °C e sintetizados por coprecipitação observa-se que a calcinação não afetou o tamanho do cristalito de CuO. Porém, a introdução do lantânio através do método de impregnação aumentou significativamente (45 %) o tamanho dos cristalitos de CuO. Observa-se que os catalisadores preparados por reação em estado sólido, com e sem lantânio, são mais cristalinos e a introdução de La ocasionou um aumento no tamanho dos cristalitos ao redor de 15 %.

Na Figura 12 encontram-se os difratogramas de raios X dos catalisadores envelhecidos a 900 °C. É possível observar que devido ao envelhecimento térmico ocorreu o aparecimento de pequenas quantidades da fase cristalina de aluminato de cobre (CuAl₂O₄) (PDF-61454), além da fase cristalina de CuO, o que está de acordo com os resultados obtidos por outros autores (CORRÊA, 2015; TEIXEIRA, 2018).

Figura 12 - Difratogramas dos catalisadores envelhecidos a 900 °C e padrões de CuO (ICSD-16025) e CuAl₂O₄ (ICSD-61454).



Fonte: O autor, 2019.

O FWHM também foi calculado para os catalisadores envelhecidos a 900 °C e foi reportado na Tabela 7 juntamente com o tamanho relativo dos cristalitos, além do pico em torno de $2\theta = 35,5^\circ$ relacionado ao CuO. Também foi calculado o FWHM relacionado ao CuAl₂O₄ usando o pico em torno de $2\theta = 36,8^\circ$, notando-se que, como esperado, o tamanho do cristalito aumentou significativamente com o envelhecimento térmico, provavelmente devido à sinterização das amostras com o aumento da temperatura. O maior aumento foi para os materiais oriundos dos precursores tipo hidrotalcita, sendo que o CuAIHT900 e o LaCuAIHT900 tiveram o tamanho dos cristalitos de CuO, três vezes maior que o dos precursores calcinados a 600 °C.

A exceção da sinterização da fase CuO foi o catalisador LaCuAIRS900 que apresentou tamanho de cristalito levemente menor após o envelhecimento térmico. Dessa forma a atuação do lantânio foi mais efetiva neste catalisador, pois ele conseguiu restringir o aumento do tamanho do cristalito. De acordo com a literatura, sugere-se que os íons de lantânio introduzidos na estrutura da alumina diminuíram a

solubilidade do cobre, restringindo assim a interação do cobre com a alumina, o que leva a redução da sinterização do catalisador (FERRANDON; BJÖRNBOM, 2001).

Tabela 7 - Tamanho do cristalito do CuO e CuAl₂O₄ dos catalisadores envelhecidos a 900 °C.

Catalisadores	1/FWHM (1 ^o)	Tamanho relativo ^a	1/FWHM (1 ^o)	Tamanho relativo ^b
	CuO		CuAl ₂ O ₄	
CuAIHT900	4,1	3,4	2,6	1
LaCuAIHT900	3,7	3,4	2,8	1,1
La/CuAIHT900	3,9	2,2	2,2	0,8
CuAIRS900	3,5	1,2	5,3	2,0
LaCuAIRS900	2,3	0,7	2,0	0,8

^aRelativo ao respectivo catalisador tratado termicamente a 600 °C

^bRelativo ao catalisador CuAIHT900

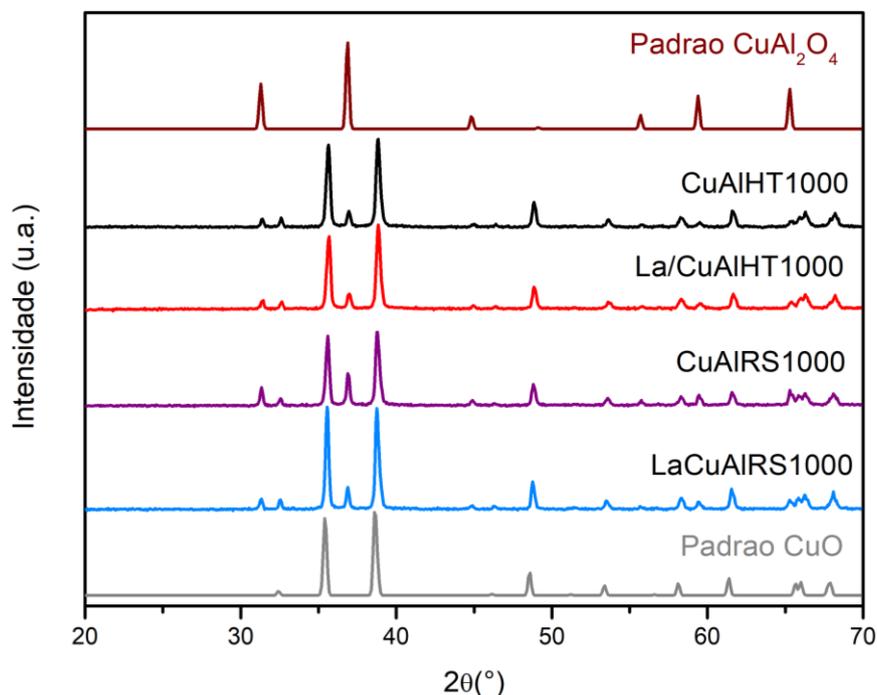
Fonte: O autor, 2019.

É importante observar que a presença de lantânio nos catalisadores, após o envelhecimento térmico a 900 °C, minimizou o aumento do tamanho dos cristalitos de CuO, tanto nos catalisadores que usaram a hidrotalcita como precursor, como nos catalisadores sintetizados por reação em estado sólido. Em relação ao tamanho dos cristalitos do CuAl₂O₄, estes são menores nos catalisadores com lantânio, comparado aos catalisadores sem lantânio.

Na Figura 13 encontram-se os difratogramas de raios X dos catalisadores envelhecidos a 1000 °C novamente identificando-se, além da fase cristalina do CuO, a fase do CuAl₂O₄. O catalisador LaCuAIHT não foi envelhecido a 1000 °C, por isso não consta no difratograma de raios X. Nota-se o aumento da cristalinidade e o crescimento da fase de aluminato de cobre, que se mostra mais intensa nos catalisadores preparados por reação em estado sólido.

O FWHM relacionado ao CuO (em torno do pico em $2\theta = 35,5^\circ$) e relacionado ao CuAl₂O₄ (usando o pico em torno de $2\theta = 36,8^\circ$) também foi calculado para os catalisadores envelhecidos a 1000 °C e foi reportado na Tabela 8, juntamente com o tamanho relativo dos cristalitos.

Figura 13 - Difratomogramas dos catalisadores envelhecidos a 1000 °C e padrões de CuO (ICSD-16025) e CuAl₂O₄ (ICSD-61454).



Fonte: O autor, 2019.

Tabela 8 - Tamanho do cristalito do CuO e CuAl₂O₄ dos catalisadores envelhecidos a 1000 °C.

Catalisadores	1/FWHM	Tamanho	1/FWHM	Tamanho
	(1 ^o)	relativo ^a	(1 ^o)	relativo ^b
	CuO		CuAl ₂ O ₄	
CuAIHT1000	4,0	1	5,9	2,3
La/CuAIHT1000	3,9	1	5,3	2,4
CuAIRS1000	4,3	1,2	6,2	1,2
LaCuAIRS1000	5,1	2,2	7,2	3,6

^aRelativo ao respectivo catalisador envelhecido termicamente a 900 °C

^bRelativo ao respectivo catalisador envelhecido termicamente a 900 °C

Fonte: O autor, 2019.

É possível inferir que os catalisadores obtidos a partir de precursores do tipo hidrotalcita apresentam tamanho de cristalito de CuO praticamente constante, sem aumento do tamanho do cristalito, quando comparados aos catalisadores

envelhecidos a 900 °C. Já os catalisadores sintetizados por reação em estado sólido apresentam aumento do tamanho dos cristalitos de CuO. O tamanho dos cristalitos de CuAl₂O₄ de todos os catalisadores apresentou um aumento em comparação com os catalisadores envelhecidos a 900 °C.

Analisando-se os difratogramas observa-se ainda que os catalisadores com lantânio aparentemente apresentam uma menor formação de CuAl₂O₄, mais nítido para os catalisadores obtidos por reação em estado sólido, comparado aos catalisadores sem lantânio.

4.2.2 Análise textural dos catalisadores

A Tabela 9 apresenta os valores de área específica, obtidas a partir dos dados de adsorção de nitrogênio e do método modelo BET das amostras calcinadas e envelhecidas. Nota-se que os catalisadores apresentaram valores de área semelhantes levando em conta o erro em torno de 10 % da técnica.

Tabela 9 - Valores de área BET dos catalisadores sintetizados (m²/g).

Catalisadores	Tratamento térmico do catalisador		
	600 °C	900 °C	1000 °C
CuAIHT	77	<10	<1
La/CuAIHT	71	11	<1
LaCuAIHT	76	<10	-

Fonte: O autor, 2019.

Após o envelhecimento térmico a 900 °C e 1000 °C observa-se uma queda brusca nos valores das áreas específicas, provavelmente ocorreu sinterização dos catalisadores devido às altas temperaturas usadas no envelhecimento. Porém, observa-se que o catalisador envelhecido a 900 °C com a presença de lantânio e sintetizado pelo método de impregnação apresentou um valor de área específica maior do que o catalisador sem lantânio, sugerindo que o lantânio conferiu estabilidade térmica ao catalisador, diminuindo o processo de sinterização (FERRANDON; BJÖRNBOM, 2001).

Segundo Alphonse e Faure (2014), menores teores de La influenciam nos valores de área BET do suporte de Al₂O₃. Após calcinação a 1200 °C, os catalisadores com 0,9 % La/La+Cu apresentaram área BET ao redor de 23 m²/g, superior a observada para os catalisadores sem La (aproximadamente, 5 m²/g).

Nessa dissertação observa-se que a estabilidade térmica do catalisador La/CuAlHT900 (sintetizado por impregnação) foi promovida pela presença do La, pois após o envelhecimento a 900 °C, este apresentou área específica maior que a do catalisador CuAlHT900.

Para os catalisadores envelhecidos a 1000 °C, nota-se que os valores das áreas específicas são menores que 1 e, nesse caso, não se observa o efeito do La na estabilidade térmica. O catalisador LaCuAlHT não foi envelhecido a 1000 °C pelo seu desempenho ruim após envelhecimento a 900 °C.

4.2.3 Redução à Temperatura Programada

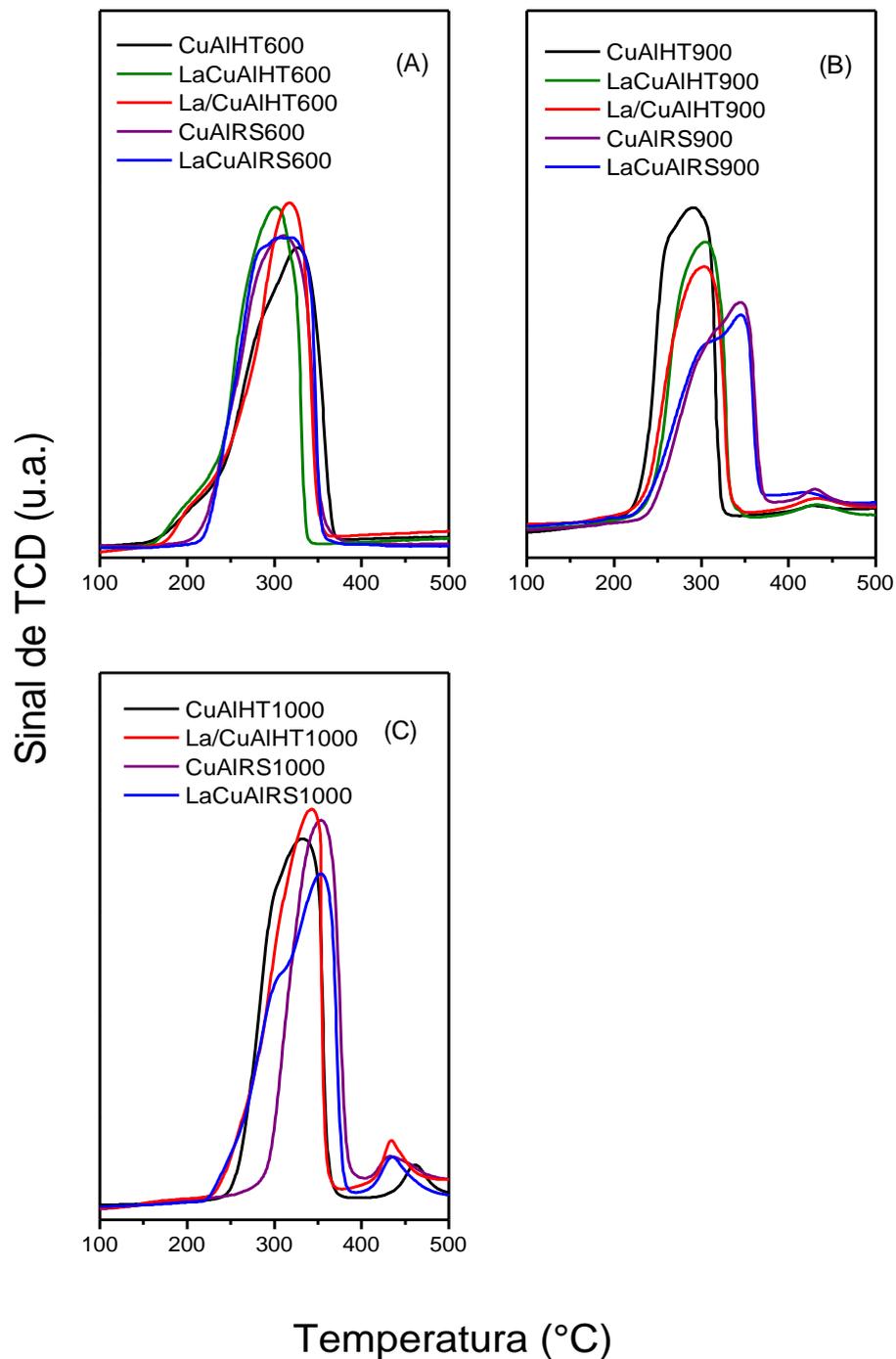
As análises de TPR-H₂ foram utilizadas para estudar as características redutoras das espécies de cobre presentes nos catalisadores. A Figura 14 apresenta os perfis de redução obtidos para os catalisadores calcinados a 600 °C, 900 °C e 1000 °C. Nos apêndices encontram-se os espectros de massas obtidos durante a análise de TPR de cada catalisador, a fim de demonstrar que não houve liberação significativa de nitratos e carbonatos durante a análise.

Observa-se que a redução dos catalisadores calcinados a 600 °C, Figura 14 (A), é muito similar. No entanto, os oriundos de precursores tipo hidrotalcita iniciam a redução em temperaturas mais baixas quando comparados com os catalisadores preparados por reação em estado sólido.

Os perfis de redução dos catalisadores calcinados a 600 °C e preparados pela rota da hidrotalcita apresentaram, em média, dois picos de redução, um ombro em torno de 180 °C e um pico em torno de 280-300 °C. Segundo a literatura, o ombro em torno de 180 °C deve-se à redução de espécies de CuO altamente dispersas na superfície (BRIDIER, 2010), além disso pode ser associado também à redução de dímeros de cobre [(Cu²⁺ -O²⁻ -Cu²⁺)]²⁺ ou monômeros de cobre que, em torno de 215 °C se reduzem a Cu⁺ (COSTA *et al.*, 2002; TEIXEIRA, 2018). O pico na

faixa de 280-300 °C, de acordo com a literatura, pode ser atribuído a redução do CuO mássico a cobre metálico (BRIDIER, 2010; PINTAR; BATISTA; HOCEVAR, 2005; TEIXEIRA, 2018).

Figura 14 - Perfis de redução dos catalisadores obtidos por calcinação a 600 °C (A), 900 °C (B) e 1000 °C (C).



Os catalisadores preparados por reação em estado sólido apresentaram o pico correspondente à redução do CuO, ao redor de 300 °C. Vale ressaltar que foi confirmado experimentalmente não haver redução do óxido de lantânio nessa faixa de temperatura (0 - 500 °C).

Na Figura 14 (B) encontram-se os perfis de redução dos catalisadores envelhecidos a 900 °C. Neste conjunto de catalisadores as diferenças são mais significativas, indicando que a redutibilidade foi nitidamente afetada pelo envelhecimento. Nesses catalisadores não se observa mais o pico de redução a baixas temperaturas, característico dos oriundos de precursores de hidrotalcita. Vale destacar aqui a maior redução, que também se desenvolve em temperaturas mais baixas, do catalisador CuAlHT900.

De modo geral, a redução começa em temperaturas muito similares para todos eles, por volta de 230 °C, mas, logo em seguida, os dois grupos se separam, com os catalisadores obtidos pela rota da hidrotalcita se reduzindo até 330 °C. O final da redução para os catalisadores preparados por reação em estado sólido ocorreu em temperaturas mais elevadas (368 °C), indicando que estes catalisadores são menos susceptíveis à redução. Nesses catalisadores os perfis apresentam nitidamente dois picos. Além desses, todos os catalisadores apresentam um pico de menor intensidade em torno de 430 °C.

De acordo com a literatura, os perfis de redução dos catalisadores envelhecidos, principalmente os da rota hidrotalcita, apresentam normalmente um único pico de redução até 310 °C, que é atribuído à redução de Cu²⁺ a cobre metálico (BRIDIER, 2010; TEIXEIRA, 2018; MUÑOZ, 2015; ALEJANDRE *et al.*, 1999). Em seguida, em torno de 430 °C aparece um pequeno pico de redução que, de acordo com a literatura corresponde as espécies menos redutíveis como consequência do tratamento térmico à altas temperaturas. Essas espécies são formadas devido à difusão de íons Cu²⁺, que são evidenciadas pela formação de aluminato de cobre como confirmado pelos resultados da análise de difração de raios X (TEIXEIRA, 2018). Qin *et al.* (2017) estudou os efeitos do espinélio de Cu-Al na produção de H₂ a partir da reforma a vapor de metanol, e concluiu que na faixa de 400 – 480 °C ocorre a redução das espécies do Cu do tipo espinélio dificilmente redutíveis. A temperatura na qual essa redução irá ocorrer depende da fonte de cobre, sal precursor, utilizada para obter o catalisador, de acordo com os autores quando foi usado o nitrato de cobre a redução ocorreu em torno de 420 °C.

Na Figura 14 (C) estão os perfis de redução dos catalisadores envelhecidos a 1000 °C. Nota-se que a redução também se atrasa em relação aos perfis dos catalisadores envelhecidos a 900 °C. Também é possível observar que os catalisadores da rota hidrotalcita apresentam perfis de redução bem similares, com e sem La. Nos catalisadores obtidos via reação em estado sólido pode-se destacar que a redução se completa em temperaturas maiores que a verificada nos catalisadores anteriores. O catalisador com lantânio, LaCuAIRS1000, começa a se reduzir em temperaturas menores que o catalisador CuAIRS1000, apresentando um primeiro pico de redução ao redor de 280-300 °C, atribuído à redução do CuO e, um outro pico ao redor de 340 °C que coincide, em termos de posição, com o observado para a amostra CuAIRS1000 e que se atribui a espécies de cobre mais estáveis geradas no tratamento a 1000 °C. Esses resultados estão de acordo com os de DRX onde fica clara a maior formação de aluminato de cobre no catalisador CuAIRS1000. O catalisador LaCuAIHT não foi envelhecido a 1000 °C.

O consumo estequiométrico de hidrogênio foi calculado e comparado com o obtido experimentalmente, assim foi possível estimar a porcentagem de cobre reduzido nos catalisadores, conforme apresentado na Tabela 10. Como já evidenciado pelos perfis de redução, o consumo de todos os catalisadores está dentro de uma faixa estreita de valores (77 a 86 %). Os catalisadores, CuAIHT600 e La/CuAIHT600, obtidos de precursores do tipo hidrotalcita apresentaram menor porcentagem de cobre reduzido.

Para os catalisadores envelhecidos a 900 °C é possível observar que o catalisador CuAIHT900 apresentou maior porcentagem de redução em comparação a CuAIHT600 e dentre todos os catalisadores envelhecidos a 900 °C.

Tabela 10 - Porcentagem de redução dos catalisadores calcinados a 600 °C, 900 °C e 1000 °C.

Catalisadores	Tratamento térmico do catalisador		
	600 °C	900 °C	1000 °C
CuAIHT	78	96	82
LaCuAIHT	84	81	x
La/CuAIHT	77	78	84
CuAIRS	84	77	69
LaCuAIRS	86	74	84

Fonte: O autor, 2019.

Os catalisadores LaCuAIHT900, CuAIRS900 e LaCuAIRS900, que quando calcinados a 600 °C apresentavam mais de 80 % de cobre reduzido, após envelhecimento térmico apresentaram menores porcentagens de redução. Já o catalisador La/CuAIHT900 não apresentou grande variação da porcentagem de redução em comparação com La/CuAIHT600.

Os catalisadores envelhecidos a 1000 °C apresentaram redução quase igual para todos os catalisadores, exceto para o CuAIRS1000.

Analisando-se a tendência da porcentagem de redução com o aumento da temperatura de envelhecimento observa-se que a amostra sem lantânio sintetizada por reação em estado sólido apresenta uma tendência de perda de redutibilidade. Já as amostras contendo La indicam certa estabilidade no percentual de redução, possivelmente pela ação do lantânio minimizando possíveis alterações na estrutura dos catalisadores. Nesse aspecto, não se observam variações significativas com a variação do método de preparo dos óxidos mistos.

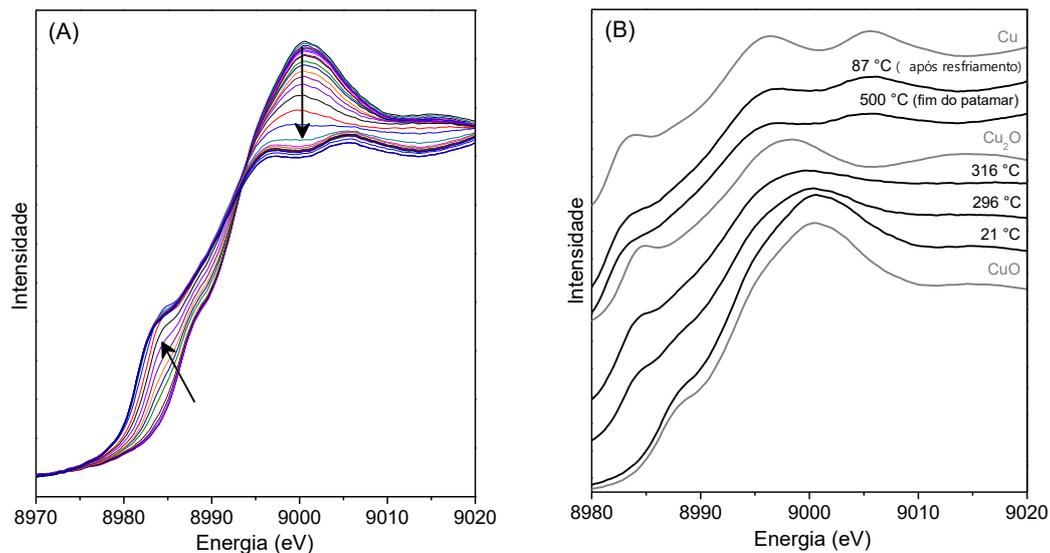
4.2.4 Espectroscopia XANES dos catalisadores (estudo da redução – TPR)

Nas Figuras 15 e 16 estão relatados os resultados de XANES na borda K do Cu dos catalisadores CuAIHT600 e CuAIHT900 no pré-tratamento redutor com H₂. Segundo um trabalho prévio no nosso laboratório (TEIXEIRA, 2018) para o catalisador CuAIHT600 (Figura 15), inicialmente observa-se a presença apenas de espécies Cu²⁺. Com o aumento da temperatura, na região entre 296 e 316 °C, ocorre a redução das espécies de Cu²⁺ com a formação das espécies de Cu⁺. Na temperatura de 500 °C, apenas se observa o espectro característico do cobre metálico. Uma comparação da Figura 16 com a Figura 15 indica que as alterações observadas no espectro de XANES foram menores para o catalisador envelhecido da 900 °C.

Nas Figuras 17 e 18 encontram-se as quantificações das diferentes espécies de cobre com a mudança de temperatura dos catalisadores CuAIHT600 e CuAIHT900. Para o catalisador CuAIHT600 (Figura 17), Teixeira (2018) observou que as espécies reduzidas de cobre começam a aumentar a partir de

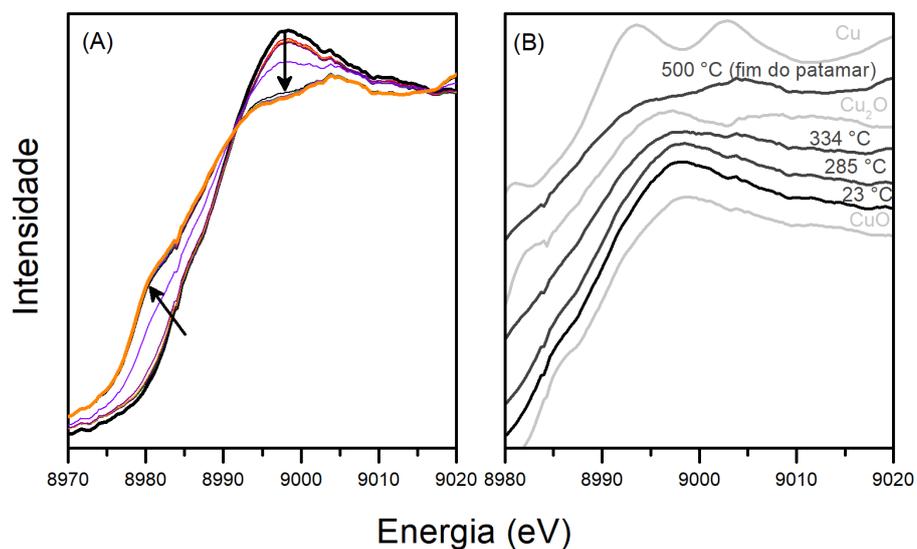
aproximadamente 200 °C, até alcançar 316 °C, onde todo o Cu^{2+} transforma-se em espécies reduzidas de cobre.

Figura 15 - XANES na borda K do Cu do catalisador CuAIHT600 durante o pré-tratamento com H_2 . (A) evolução com a temperatura; (B) comparação com os padrões CuO, Cu_2O e Cu metálico. A direção das setas indica o incremento da temperatura.



Fonte: TEIXEIRA, 2018.

Figura 16 - XANES na borda K do Cu do catalisador CuAIHT900 durante o pré-tratamento com H_2 . (A) evolução com a temperatura; (B) comparação com os padrões CuO, Cu_2O e Cu metálico. A direção das setas indica o incremento da temperatura.

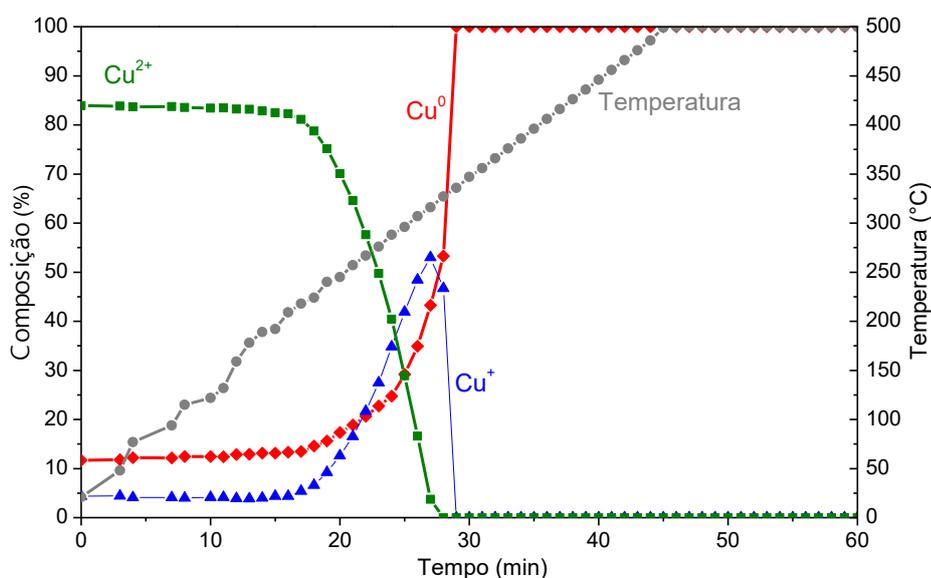


Fonte: O autor, 2019.

Nesta mesma temperatura ocorre um pico na formação das espécies de Cu^+ , alcançando 53 %, mas que evolui rapidamente, continuando sua redução. A partir de $336\text{ }^\circ\text{C}$, todo o cobre se encontra em sua forma metálica (100% de Cu^0).

Para o catalisador CuAIHT900 (Figura 18) observa-se que a espécie reduzida de cobre, Cu^0 , está em quantidades muito pequenas até aproximadamente $300\text{ }^\circ\text{C}$, provavelmente a presença dessa espécie reduzida a baixas temperaturas deve-se ao envelhecimento a $900\text{ }^\circ\text{C}$. É possível observar que todo o Cu^{2+} só se reduz totalmente após se atingir $450\text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, com o aumento da temperatura observa-se que a formação de Cu^+ é maior do que a formação de Cu metálico, sendo a composição de Cu^+ em torno de 75% e a de Cu metálico em torno de 25% . Diferentemente do catalisador CuAIHT600, o catalisador CuAIHT900 ainda apresenta as duas espécies reduzidas após a redução do catalisador com H_2 , sendo Cu^+ encontrado em maior quantidade. Isso indica que a redução do catalisador após o envelhecimento foi menor. Esses resultados não estão de acordo com os observados na TPR convencional onde o percentual de redução aumentou com o envelhecimento. Isso pode ser reflexo do tipo de reator utilizado.

Figura 17 - Evolução dos diferentes estados de oxidação do cobre durante o pré-tratamento com H_2 do catalisador CuAIHT600.

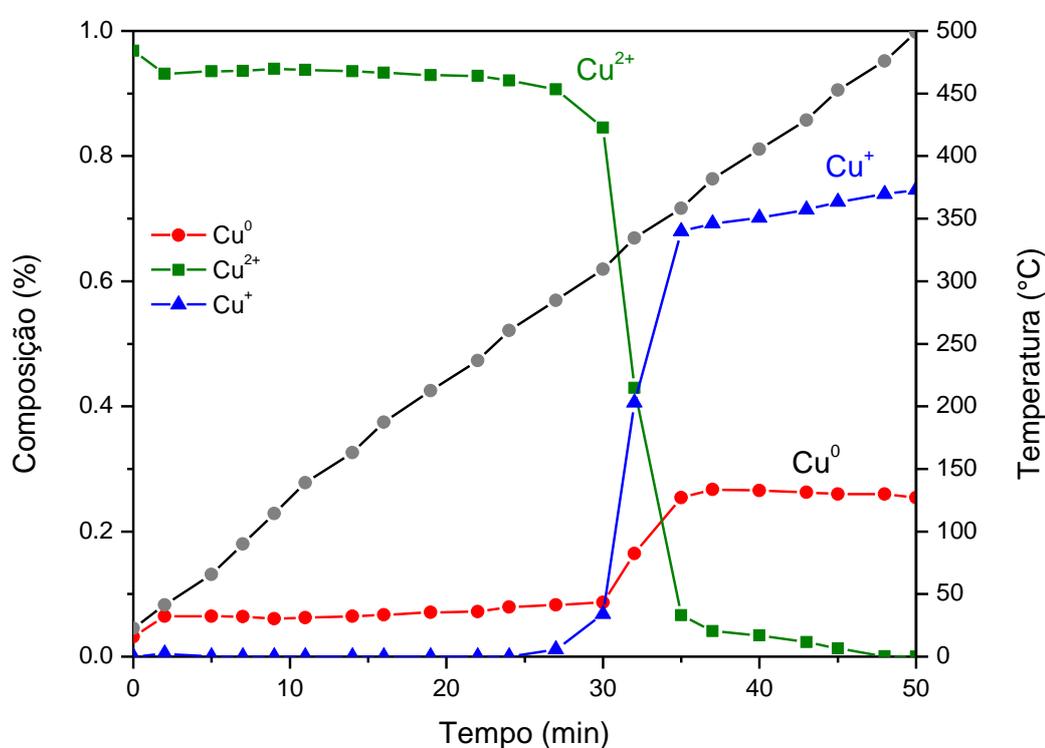


Fonte: TEIXEIRA, 2018.

Na TPR convencional o catalisador é permeado pelo gás redutor enquanto nas análises de XANES, o catalisador encontra-se na forma de pastilha e pouco do

fluxo de gás irá permeá-la. Pode ser também devido as diferentes condições de concentração e vazão, já que a TPR foi realizada com uma mistura 10 % (v/v) H₂/Ar e a uma vazão 30 mL/min, e o XANES foi realizado com uma mistura 5 % H₂ a uma vazão 40 mL/min. No entanto, o início da redução do catalisador CuAlHT900 ocorre em temperaturas mais elevadas que a do CuAlHT600. Esse fato foi constatado para ambos os experimentos de redução estudados.

Figura 18 - Evolução dos diferentes estados de oxidação do cobre durante o pré-tratamento com H₂ do catalisador CuAlHT900.



Fonte: O autor, 2019.

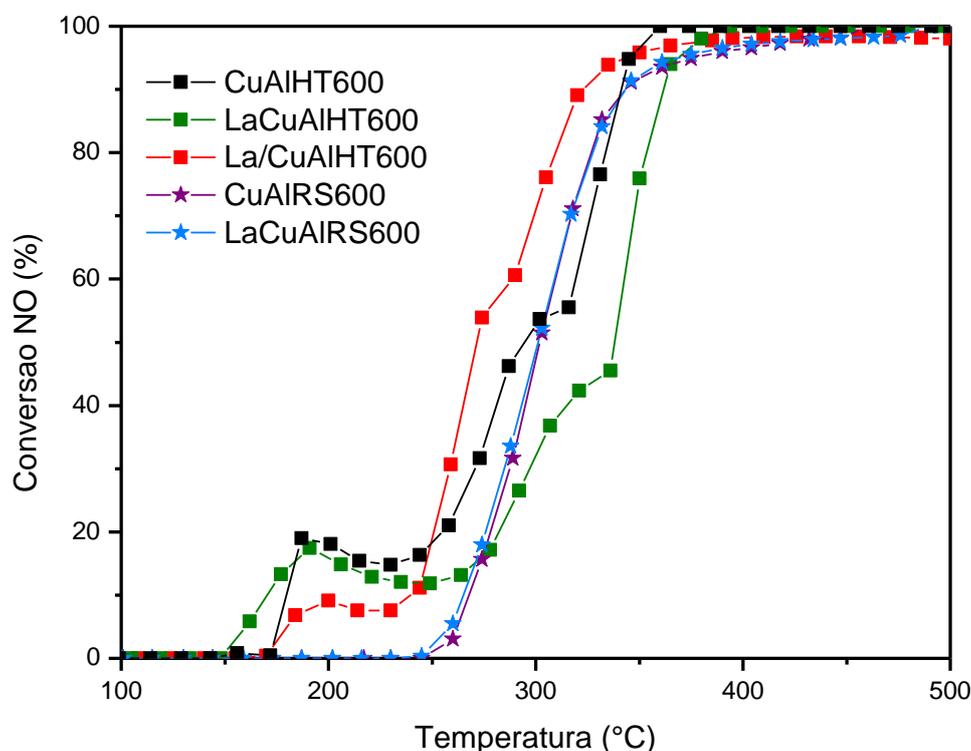
4.2.5 Avaliação Catalítica

A seguir, são apresentados os resultados de avaliação catalítica no estudo da reação de redução do NO pelo CO, para os catalisadores novos e envelhecidos, obtidos pelos diferentes métodos de preparo. Serão apresentadas as curvas de *light-*

off para a conversão de NO, e o rendimento de N₂ e N₂O, com o pré-tratamento sob fluxo de inerte (He) até 150 °C.

A Figura 19 apresenta as curvas de *light-off* para a conversão de NO dos catalisadores obtidos a partir da calcinação dos precursores a 600 °C. Analisando-se as curvas, observa-se que os catalisadores obtidos de precursores tipo hidrotalcita a reação tem início entre 150 °C e 200 °C, enquanto os catalisadores preparados por reação em estado sólido só começam a converter o NO após 250 °C. Esse comportamento concorda com os resultados da TPR reportados anteriormente, onde é possível notar que os catalisadores obtidos de precursores hidrotalcita começam a

Figura 19 - Conversão de NO para os catalisadores calcinados a 600 °C.



Fonte: O autor, 2019.

se reduzir em temperaturas mais baixas em torno de 150 °C e 250 °C, o que condiz com o fato da conversão do NO envolver um processo de oxirredução.

Os catalisadores derivados de hidrotalcita incorporados com lantânio apresentam desempenhos diferentes. O catalisador La/CuAIHT600, sintetizado pelo método de impregnação, apresentou o melhor desempenho frente aos outros catalisadores, sugerindo que a presença de lantânio favoreceu a atividade deste catalisador. Já para o catalisador preparado pelo método de coprecipitação,

LaCuAIHT, a partir de 250 °C as curvas de conversão de NO se deslocam para a direita, indicando um desempenho ruim frente aos outros catalisadores.

Segundo Gelsthorpe *et al.* (1984), que estudou o efeito do La em catalisadores Ni-Al preparados por coprecipitação e impregnação e testados na reação de metanação do CO, o lantânio em baixas concentrações, como as deste trabalho, promove a atividade catalítica. O fato do catalisador LaCuAIHT não ter tido um bom desempenho pode estar relacionado a um teor de La muito baixo (conforme Tabela 6) e ao fato deste estar distribuído no catalisador como um todo. No catalisador La/CuAIHT, o La fica localizado principalmente em sua superfície (lembrando que esse teor continua sendo baixo).

Já os catalisadores sintetizados por reação em estado sólido, com e sem lantânio, possuem curvas bem similares e apresentaram desempenho mediano, provavelmente por apresentarem sítios menos ativos, apesar de, por DRX, se identificar os mesmos compostos. A distribuição dos metais pode ser um dos parâmetros importantes nesse caso.

Na Tabela 11 encontram-se os valores de T₅₀ (temperatura na qual o catalisador atinge 50 % de conversão) e T₁₀₀ (temperatura na qual o catalisador atinge 100 % de conversão) para todos os catalisadores. Dali pode-se concluir que o catalisador La/CuAIHT600 apresentou a menor temperatura de *light-off*, seguido do CuAIHT600, que adicionalmente atingiu a conversão completa em temperaturas menores comparado aos outros catalisadores novos (com tratamento térmico a 600 °C).

Tabela 11 - Dados de temperatura de T₅₀ e T₁₀₀ (°C) obtidos das curvas de *light-off* na conversão do NO.

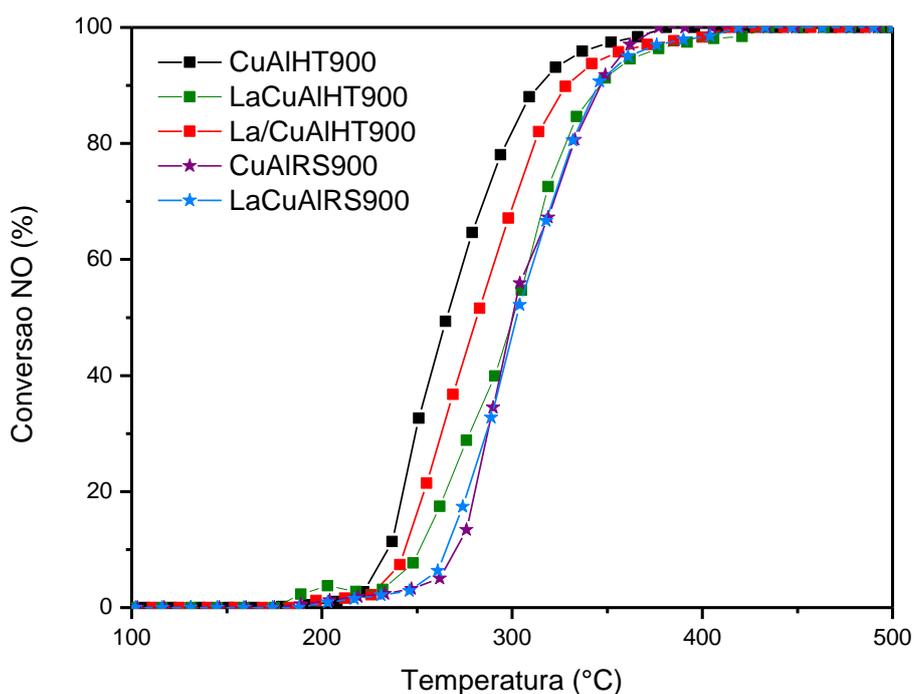
Catalisadores	Tratamento térmico do catalisador					
	600 °C		900 °C		1000 °C	
	T ₅₀	T ₁₀₀	T ₅₀	T ₁₀₀	T ₅₀	T ₁₀₀
CuAIHT	295	360	271	381	290	407
LaCuAIHT	339	394	301	435	-	-
La/CuAIHT	273	-	282	414	310	404
CuAIRS	302	461	300	377	310	-
LaCuAIRS	301	490	302	419	311	-

Fonte: O autor, 2019.

Na Figura 20 encontram-se as curvas de *light-off* para conversão de NO dos catalisadores envelhecidos a 900 °C. Observa-se que todos os catalisadores atingem 100 % de conversão de NO, apesar do envelhecimento térmico.

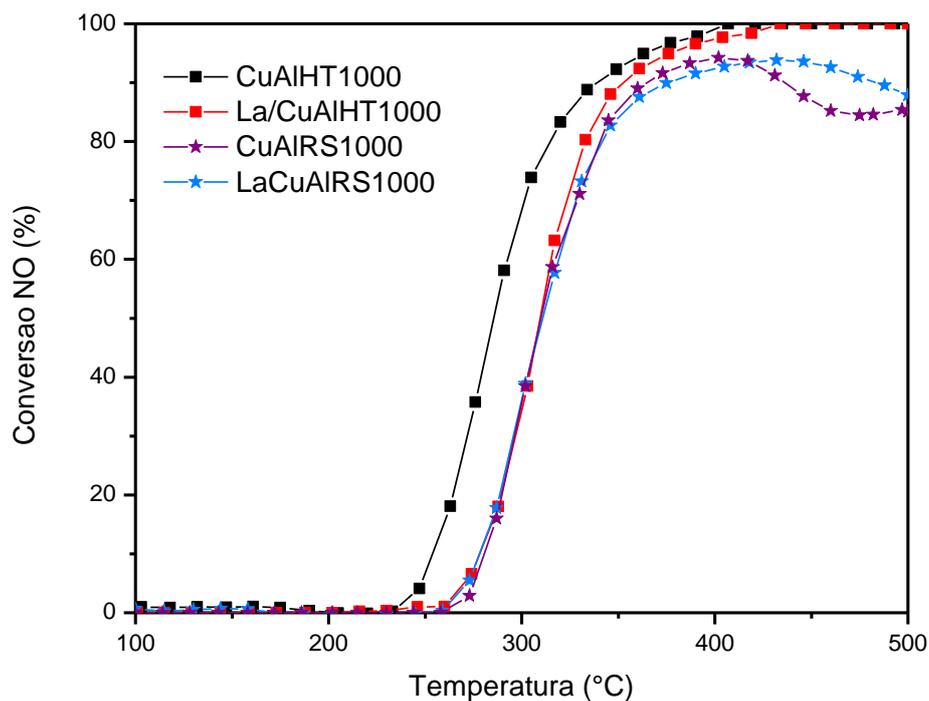
As temperaturas de *light-off* permanecem praticamente inalteradas para os catalisadores preparados por reação em estado sólido, mas para os preparados usando precursores tipo hidrotalcita (com exceção do La/CuAIHT900) as T_{50} foram menores quando comparados com os catalisadores novos, fato inesperado visto que ocorreu uma grande perda de área superficial para os catalisadores CuAIHT900 e LaCuAIHT900. Os resultados apresentados na Figura 20 concordam com os resultados de TPR reportados anteriormente, onde é possível observar que o catalisador CuAIHT900 começa a se reduzir primeiro, seguido dos catalisadores LaCuAIHT900, La/CuAIHT900 e por fim, os catalisadores LaCuAIRS900 e CuAIRS900. Uma hipótese é que esta melhora possa ser atribuída à presença da fase cristalina de CuAl_2O_4 . Segundo a literatura, catalisadores de cobre em alumina envelhecidos a 900 °C exibem maior fração de espécies de Cu^{2+} na forma de aluminato de cobre, que é potencialmente responsável pela melhor atividade deste catalisador na reação de redução do NO pelo CO (PATEL *et al.*, 2015).

Figura 20 - Conversão de NO para os catalisadores calcinados a 900 °C.



A Figura 21 apresenta as curvas de *light-off* para conversão de NO dos catalisadores envelhecidos a 1000 °C. Observa-se que com o efeito da temperatura, apenas os catalisadores preparados pela rota da hidrotalcita, CuAIHT1000 e La/CuAIHT1000, atingiram 100 % de conversão de NO próximo a 400 °C. Os outros catalisadores começam a converter NO após 250 °C, onde é possível observar que as curvas de conversão seguem juntas até que os catalisadores preparados por reação em estado sólido atingem, aproximadamente, 94 % de conversão, mas ocorre desativação a alta temperatura, em torno de 400 °C. Essa desativação demonstra que o método de preparo por reação em estado sólido não se mostrou efetivo na obtenção de catalisadores térmica e quimicamente estáveis, como foi também observado em um trabalho prévio do grupo de pesquisa (TEIXEIRA, 2018).

Figura 21 - Conversão de NO para os catalisadores calcinados a 1000 °C.

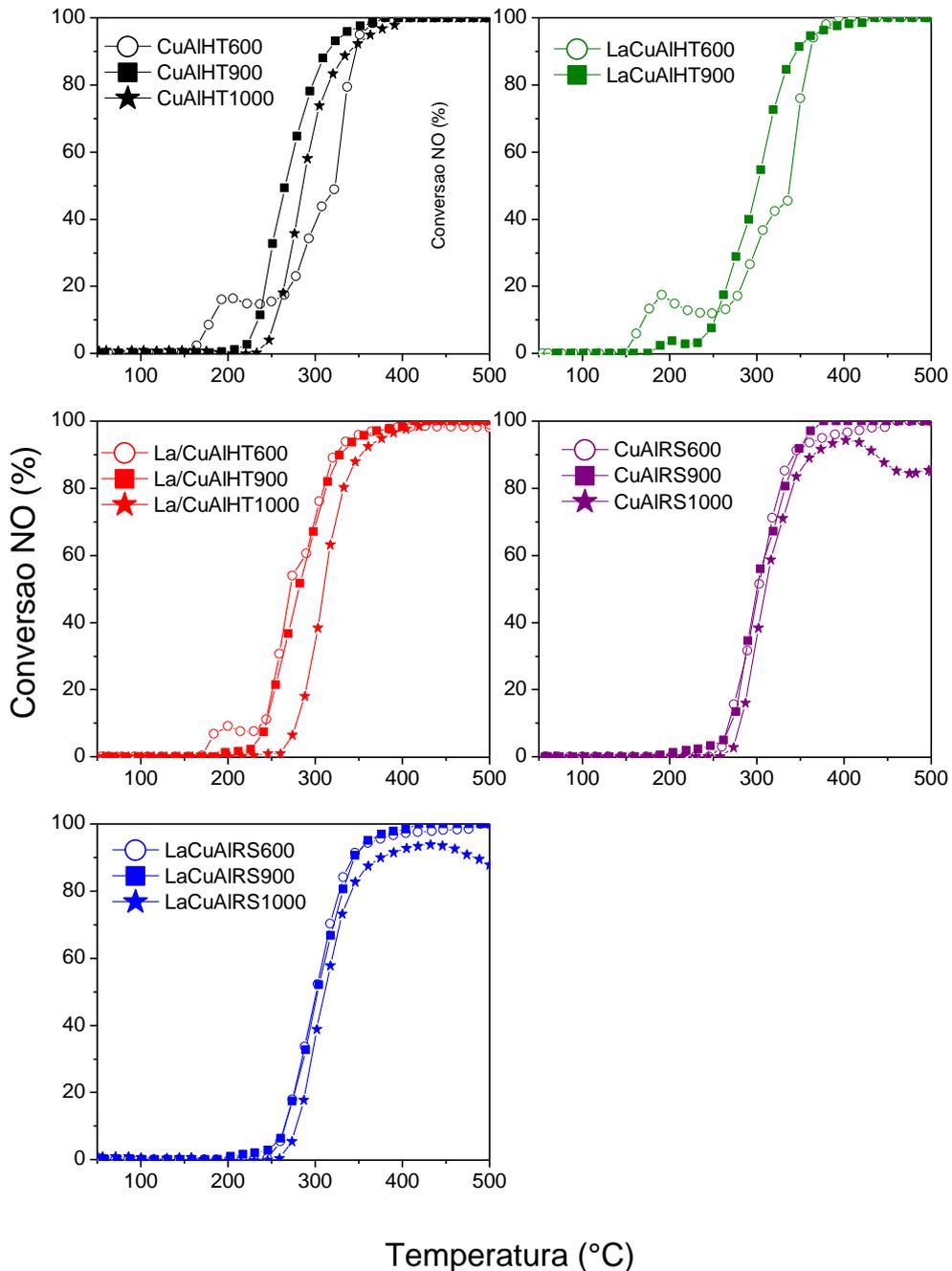


Fonte: O autor, 2019.

Na Figura 22 encontram-se as curvas de conversão de NO de cada catalisador nas três diferentes temperaturas de calcinação e envelhecimento para que esses efeitos possam ser visualizados adequadamente. Analisando o gráfico, é possível observar por temperatura que os catalisadores envelhecidos a 900 °C apresentam comportamento muito similar aos novos, a exceção dos dois catalisadores preparados a partir de precursores obtidos por coprecipitação (CuAIHT

e LaCuAIHT), nos quais o comportamento foi melhor para a forma envelhecida a 900 °C que para o novo. Observa-se também que os catalisadores preparados por reação em estado sólido apresentaram curvas similares e próximas mesmo após o envelhecimento térmico, porém os envelhecidos a 1000 °C apresentaram desativação térmica após 400 °C.

Figura 22 - Curvas de conversão de NO para cada catalisador sintetizado.

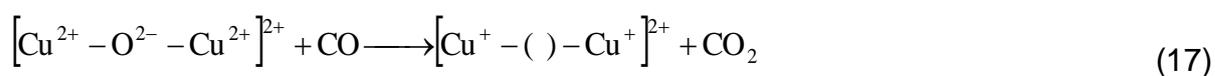


Assim, conclui-se que o lantânio tem pouco efeito em termos catalíticos nesses catalisadores preparados por reação em estado sólido. Também ficou claro que a calcinação a altas temperaturas eliminou o efeito catalítico positivo do lantânio observado para o catalisador La/CuAIHT600. O CuAIHT foi o mais ativo entre todos os catalisadores envelhecidos, alcançando 100 % de conversão a 400 °C após envelhecimento de 12 h a 1000 °C. A Figura 23 apresenta os gráficos de rendimento de N₂ e N₂O para todos os catalisadores preparados em função da temperatura. Para os catalisadores calcinados a 600 °C observa-se, através da Figura 23 (A), que os que foram sintetizados por reação em estado sólido são ativos a partir de 250 °C, com um aumento rápido na atividade provavelmente devido à redução do catalisador, que gera vacâncias de oxigênio e espécies reduzidas de cobre, contribuindo com eventos de formação e dessorção de N₂O nessas condições até 300 °C. Porém, é visto que o catalisador CuAIRS600 forma em torno de 35 % de N₂O, sendo que o catalisador LaCuAIRS600 forma 15 % de N₂O, sugere-se então que a presença de lantânio afeta a formação de N₂O.

Como a formação de N₂O está entre 250 °C e 300 °C, segundo Yao *et al.* (2013) quando a temperatura excede 275 °C, o CO consegue reduzir as espécies de cobre a Cu⁰, que é o sítio ativo para formar N₂ já que o cobre metálico pode promover a transformação de N₂O a N₂ de forma mais eficiente. Acima de 300 °C não há mais formação de N₂O no meio, sendo apenas N₂ o produto da reação.

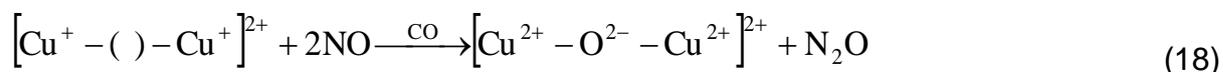
Para os catalisadores derivados de hidrotalcita, CuAIHT600 e LaCuAIHT600, observam-se duas regiões de intensa formação de óxido nitroso, a primeira ocorre em temperaturas baixas, em torno de 180 e 220 °C e a segunda ocorre em temperaturas entre 260 e 340 °C.

Conforme discutido por Teixeira *et al.* (2018), Costa *et al.* (2002) e Moretti (1994), a primeira formação de óxido nitroso estaria associada à presença de Cu⁺ e vacâncias de oxigênio, provavelmente geradas pela redução proporcionada pelo CO, gerando as espécies diméricas reduzidas, conforme reação (equação 17) a seguir:



onde () indica a vacância de oxigênio.

A formação de N₂O resulta da reação (equação 18) de duas moléculas de NO com a espécie reduzida e recuperação da espécie dimérica, como a seguir:



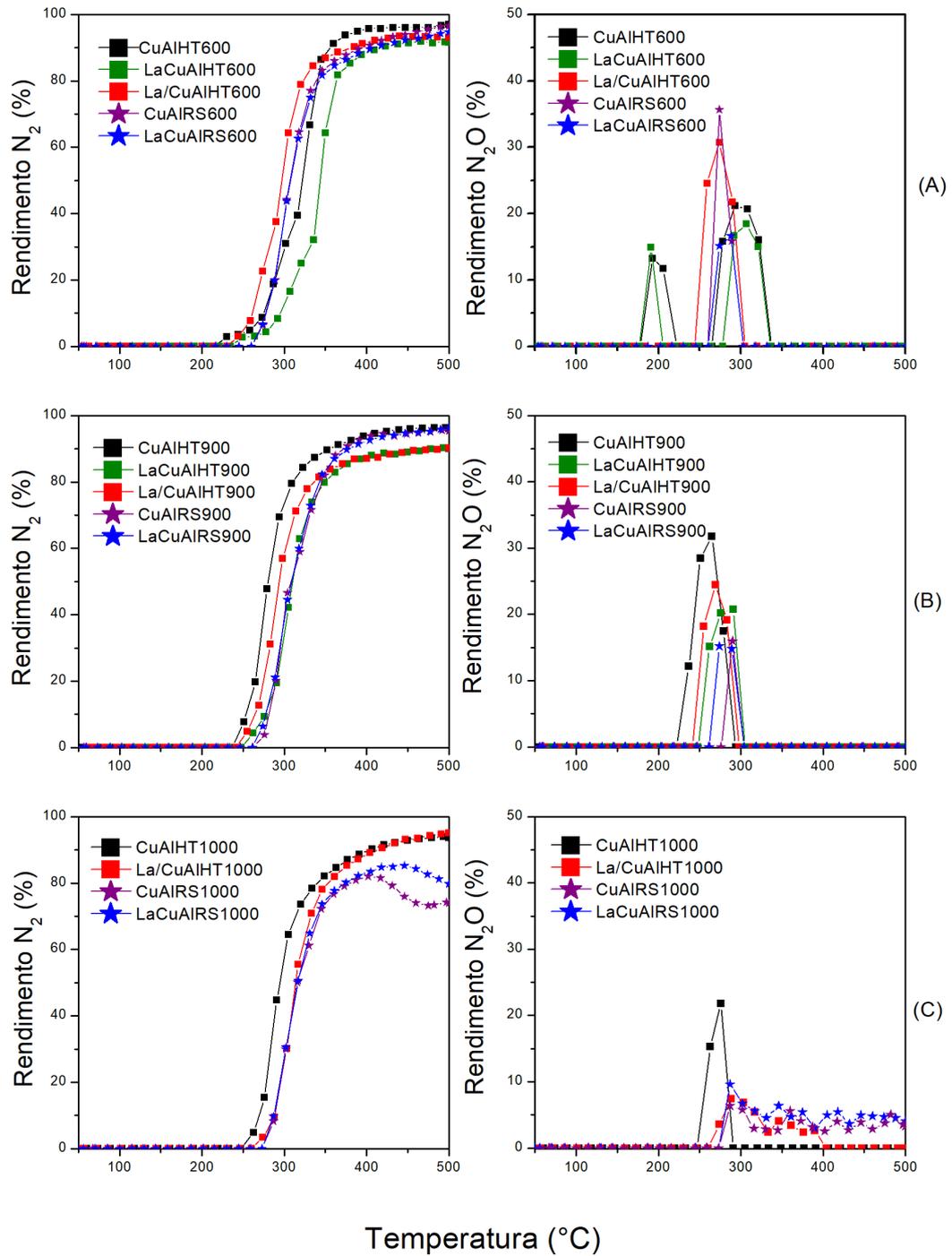
A segunda formação de óxido nitroso deve estar relacionada com a redução promovida pelo CO, mas agora formando Cu metálico e vacâncias de oxigênio (COSTA *et al.*, 2002). Essas espécies podem promover a quebra da ligação N-O (BOCCUZZI *et al.*, 1994) e, assim, favorecer a formação de N₂O em temperaturas até 300 °C, aproximadamente, bem como de N₂ em temperaturas superiores.

Na Figura 23 (B) estão representados os rendimentos para os catalisadores envelhecidos a 900 °C, onde é possível observar que a formação de N₂O possui um único pico na faixa de 230 a 300 °C, sendo o CuAIHT900 o que teve maior formação desse gás em torno de 31 %. Para explicar esse resultado é importante analisar a Figura 18 que traz os resultados de TPR desse catalisador, acompanhado por XANES. Uma comparação desta figura com a Figura 17 referente ao CuAIHT600 mostra que a formação de espécies Cu⁺, que promove a formação de N₂O, ocorre em temperaturas mais elevadas no catalisador envelhecido a 900 °C, justificando a presença do pico muito elevado de óxido nitroso para este catalisador. Interessante observar que nessa faixa de temperatura o catalisador CuAIHT600 tem sua atividade diminuída, como indicado pela Figura 17, provavelmente pela redução de todas as espécies Cu⁺ em Cu⁰, já que o cobre metálico aparentemente não promove a formação de N₂O e necessita de temperaturas mais elevadas para quebrar a ligação N-O e gerar N₂. Essa explicação pode ser uma justificativa para o melhor desempenho do catalisador CuAIHT900 em relação ao CuAIHT600.

Os catalisadores CuAIRS900 e LaCuAIRS900 apresentaram os menores picos de formação de óxido nitroso, em torno de 15 %, provavelmente por apresentarem espécies mais resistentes à redução, conforme indicam os resultados de TPR. Especula-se que isso possa ser explicado por uma baixa formação de Cu⁺, ou seja, a maior parte da redução ocorre de Cu²⁺ diretamente a Cu⁰. Experimentos de TPR acompanhados por XANES *in situ* poderão avaliar a veracidade dessa hipótese.

Na Figura 23 (C) encontram-se os gráficos relacionados aos catalisadores envelhecidos a 1000 °C.

Figura 23 - Rendimento de N_2 e N_2O para os catalisadores calcinados a 600 °C (A), 900 °C (B) e 1000 °C (C).



Fonte: O autor, 2019.

Observa-se que os catalisadores possuem picos menores de formação de N_2O , além de se formarem em temperaturas mais altas. No catalisador CuAlHT1000, a formação de N_2O ocorre na faixa de 250 a 300 °C e no La/CuAlHT1000 é menor para uma mesma temperatura na faixa indicada, mas se estende até 400 °C. Já nos catalisadores sintetizados por reação em estado sólido, há formação e liberação de óxido nitroso até 500 °C, provavelmente pela presença de espécies parcialmente reduzidas mais estáveis, além de desativação ocasionada pelo envelhecimento térmico a altas temperaturas.

CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi possível sintetizar óxidos mistos à base de cobre e alumínio, preparados pela rota da hidrotalcita, bem como por reação em estado sólido, com e sem lantânio (adicionados por impregnação ou coprecipitação). Através dos resultados obtidos nessa dissertação, chegou-se às seguintes conclusões:

- Precursores tipo hidrotalcita (com e sem lantânio) foram obtidos com sucesso através do método de coprecipitação em modo contínuo, com pH constante e controlado, sem a presença nítida de impurezas cristalinas.
- De acordo com os resultados das análises de DRX, os óxidos mistos sintetizados, tanto os de Cu-Al, quanto os de La-Cu-Al, apresentaram apenas a fase CuO cristalina. Quando envelhecidos, constatou-se a presença também da fase CuAl_2O_4 . Não foram identificados compostos cristalinos contendo lantânio, provavelmente pelo baixo teor de lantânio utilizado.
- Através da análise de XANES foi possível observar que os catalisadores CuAIHT600 e CuAIHT900 apresentaram, inicialmente, maior quantidade de espécies de Cu^{2+} . Após a redução com hidrogênio a 500 °C, o catalisador CuAIHT600 apresentou apenas Cu^0 , enquanto o CuAIHT900 apresentou Cu^+ em percentual superior ao de Cu^0 .
- Foi possível observar que o método de preparo é muito importante e possui influência na atividade catalítica dos catalisadores. O catalisador La/CuAIHT600, sintetizado por impregnação, apresentou melhor desempenho catalítico entre os catalisadores calcinados a 600 °C. Já, quando envelhecidos, o catalisador CuAIHT apresentou melhora em sua atividade catalítica, e os catalisadores preparados por reação em estado sólido apresentaram desempenho mediano quando calcinados a 600 °C e envelhecidos a 900 °C.
- Os catalisadores preparados por reação em estado sólido, LaCuAIRS600, LaCuAIRS900 e CuAIRS900, apresentaram menor formação de N_2O frente aos outros catalisadores por serem pouco ativos a baixas temperaturas. Quando envelhecidos a 1000 °C, a formação de N_2O ocorre em altas temperaturas, mantendo-se até 500 °C.

- A adição de lantânio por impregnação a seco aumentou a atividade catalítica do catalisador CuAIHT600. No entanto, após os envelhecimentos a 900 e 1000 °C, as curvas de *light-off* dos catalisadores com e sem La, praticamente coincidiram. Portanto a adição de La não conferiu melhor desempenho catalítico após o catalisador ter sido submetido a altas temperaturas.
- Foi possível observar a atuação do lantânio como estabilizador térmico através do catalisador LaCuAIRS900, que apresentou tamanho de cristalito de CuO levemente menor mesmo após envelhecimento térmico a 900 °C, demonstrando que o La conseguiu restringir o aumento do cristalito. Além disso, observou-se também que a presença de La nos outros catalisadores minimizou o aumento do tamanho dos cristalitos de CuO. Quando envelhecido a 1000 °C o catalisador La/CuAIHT1000 apresentou tamanho de cristalito de CuO praticamente constante, quando comparado ao mesmo catalisador envelhecido a 900 °C.
- O CuAIHT foi o mais ativo entre todos os catalisadores envelhecidos a 900 °C e 1000 °C, alcançando 100 % de conversão a 400 °C após envelhecimento de 12 h a 1000 °C. Assim, demonstrou-se que os óxidos derivados da hidrotalcita são termicamente estáveis e possuem boa atividade catalítica para a reação de redução do NO pelo CO sem a necessidade de aditivos.

SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DO TRABALHO

Para dar continuidade a esta dissertação sugerem-se as seguintes atividades:

- Sintetizar os catalisadores variando os teores de lantânio, utilizando o método de preparo por impregnação.
- Realizar a análise de DRX *in situ* para avaliar a evolução das fases e do tamanho dos cristalitos em diferentes condições de pré-tratamento.
- Realizar a análise de XANES *in situ*, para todos os catalisadores para determinar e quantificar o estado de oxidação do cobre ao longo da reação.
- Realizar ensaios de dessorção a temperatura programada de NO, CO e N₂O para melhorar a compreensão da interação desses compostos com a superfície do catalisador.
- Realizar testes catalíticos para a reação de redução do N₂O pelo CO, a fim de melhor elucidar o mecanismo da reação de redução de NO pelo CO.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEJANDRE *et al.* Preparation and Study of Cu–Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors. *Chem. Mater.*, v. 11, n. 4, p. 939–948, 1999.
- ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. 2 ed. London: Blackie Academic & Professional, 1994.
- ALPHONSE, P.; FAURE, B. Thermal stabilization of alumina modified by lanthanum. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 196, p. 191–198, 2014.
- ÁLVAREZ, I. G. L. *Síntesis de hidrotalcitas calcinadas Cu/Al y su evaluación catalítica em la obtención de Triazol-dihidropirimidinomas (T-DHPM)*. 2017. 85 f. Tesis (Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales) – Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, 2017.
- ALVES, A. K. *Obtenção e controle da morfologia de Aluminas sintetizadas por sol-gel*. 2005. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- ANGELESCU, E. *et al.* Cyanoethylation of ethanol on Mg–Al hydrotalcites promoted by Y³⁺ and La³⁺. *Catal Commun.*, v.5, p. 647–651, 2004.
- ARO, N.; PAKULA, T.; PENTTILÄ, M. Transcriptional regulation of plant cell wall degradation by filamentous fungi. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 29, n. 4, p. 719–739, 2005.
- BASU, D. *et al.* Advances in layered double hydroxide (LDH) - based elastomer composites. *Progress in Polymer Science*, v. 39, n. 3, p. 594–626, 2014.
- BATISTA, C. H.; DUTRA, A. J. B. Caracterização de catalisadores automotivos novos e usados visando à reciclagem dos metais. *Revista Matéria*, v. 18, n. 4, p. 1451–1458, 2013.
- BEATTIE, I. R. In Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. v. 8, Suppl. II, New York, 1967.
- BELLOTTO, M. *et al.* A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry. *Phys. Chem.*, v. 100, p. 8527-8534, 1996.

BENJAMIN, S.F.; LIU, Z.; ROBERTS, C.A. Automotive catalyst design for uniform conversion efficiency. *Applied Mathematical Modelling*, v. 28, n. 6, p. 559-572, 2004.

BERTELLA, F. *Síntese e caracterização de argilas pilarizadas com pilares mistos Al/Co*. 2014. 131 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

BÎRJEGA, R. *et al.* Rare-earth elements modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as basic solid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 288, n. 1–2, p. 185–193, 2005.

BOCCUZZI, F. *et al.* Nitric oxide reduction by CO on Cu/TiO₂ catalysts. *J. Catal.*, v. 146, p. 449–459, 1994.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. *Compromisso pela Qualidade do Ar e Saúde Ambiental*. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/plano-nacional-de-qualidade-do-ar>>. Acesso em: 06, out. 2019.

_____. *Poluentes atmosféricos*. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosfericos.html>>. Acesso em: 06, out. 2019.

_____. *1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários*. Disponível em: <<http://www.antt.gov.br/backend/galeria/arquivos/inventarionacional20110209.pdf>>. Acesso em: 18, nov. 2019.

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

CANCELLI, D. M.; DIAS, N. L. Brevê: uma metodologia objetiva de cálculo de emissões para a frota brasileira de veículos. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, Curitiba, Edição Especial, p. 13-20, 2014.

CARABINEIRO, S.A.C.; THOMPSON, D.T. Gold catalysis. In: C. Corti, R. Holliday (eds.), *Gold: science and applications*, CRC Press, 2009, pp. 89–123.

CARDOSO, L. P. *Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO₃*. 2002. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.

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

CASTILLO, S.; MORÁN-PINEDA, M.; GÓMEZ, R. Reduction of NO by CO under oxidizing conditions over Pt and Rh supported on Al₂O₃-ZrO₂ binary oxides. *Catalysis Communications*, v. 2, n. 10, p. 295–300, 2001.

CERRI, C. C. *et al.* Greenhouse gas mitigation options in Brazil for landuse change, livestock and agriculture. *Scientia Agricola*, v.67, n.1, p.102-116, 2010.

CHOU, T. Y.; LEU, C. H.; YEH, C. T. Effects of the addition of lanthana on the thermal stability of alumina-supported palladium. *Catalysis Today*, v. 26, n. 1, p. 53–58, 1995.

COLUSSI, S. *et al.* The role of rare earth oxides as promoters and stabilizers in combustion catalysts. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 374, n. 1–2, p. 387–392, 2004.

CORDEIRO, C. S. *et al.* Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova*, v. 34, n. 3, p. 477- 486. 2011.

CORRÊA, C. L. *et al.* Effect of composition and thermal treatment in catalysts derived from Cu-Al hydrotalcites-like compounds in the NO reduction by CO. *Catalysis Today*, v. 289, n. 1, p. 133-142, 2016.

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

CREPALDI, E.L.; VALIM, J.B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

CREPALDI, E.L.; PAVAN, P.C.; VALIM, J.B. Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides. *J. Brazil. Chem. Soc.*, v. 11, n. 1, p. 64–70, 2000.

CUNHA, V. R. R. *et al.* Hidróxidos Duplos Lamelares: Nanopartículas Inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e Terapêutico. *Química Nova*, v. 33, p. 159-171. 2010.

DEBEK, R. *et al.* A Short Review on the Catalytic Activity of Hydrotalcite-Derived Materials for Dry Reforming of Methane. *Catalysts*, v.32, p. 1–25, 2017.

DEL ARCO, M. *et al.* Intercalation of mefenamic and meclofenamic acid anions in hydrotalcite-like matrixes. *Applied Clay Science*, v. 36, n. 1–3, p. 133–140, 2007.

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

DERÍSIO, J. C. *Introdução ao controle de poluição ambiental*. 5. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2017.

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

DOORNKAMP, C.; PONEC, V. The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 162, n. 1-2, p. 19-32, 2000.

DUSSAN, K. *et al.* Conversion of hemicellulose sugars catalyzed by formic acid: Kinetics of the dehydration of D-xylose, L-arabinose, and D-glucose. *ChemSusChem*, v. 8, n. 8, p. 1411–1428, 2015.

FERRANDON, M.; BJÖRNBOM, E. Hydrothermal stabilization by lanthanum of mixed metal oxides and noble metal catalysts for volatile organic compound removal. *Journal of Catalysis*, v. 200, n. 1, p. 148–159, 2001.

FERNANDES, D. M. *Estudo da influência da temperatura na desativação de catalisadores automotivos comerciais*. 2007. 157 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

FORANO, C. *et al.* Layered double hydroxides. *Handbook of Clay Science*, v. 1, p. 1021-1095, 2006.

FRANCE, L. J. *et al.* The effect of lanthanum addition on the catalytic activity of γ -alumina supported bimetallic Co–Mo carbides for dry methane reforming. *Applied Petrochemical Research*, v. 4, n. 1, p. 145–156, 2014.

FROST, R. L. *et al.* Molecular assembly in synthesised hydrotalcites of formula $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - a vibrational spectroscopic study. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, v. 59, p. 321–328, 2003.

GABRIËLS, D. et al. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization. *Catalysis Science & Technology*, v. 5, p. 3876–3902, 2015a.

GANDHI, H. S.; GRAHAM, G. W.; MCCABE, R. W. Automotive exhaust catalysis. *Journal of Catalysis*, v. 216, n. 1–2, p. 433–442, 2003.

GARCIA, J. S. *Perovskitas preparadas pelo método do citrato como catalisadores para a reação de redução de NO com CO*. 2003. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

GELSTHORPE, M.; ROSS, J.; SAMBROOK, R. The effect of lanthanum additives on the catalytic activities of Ni-Al. *Journal of molecular catalysis*, v. 25, p. 253–262, 1984.

GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, v. 42, n. 6–7, p. 1343–1368, 2008.

GRANGER, P. et al. An overview of kinetic and spectroscopic investigations on three-way catalysts: Mechanistic aspects of the CO + NO and CO + N₂O reactions. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, v. 228, n. 1–2, p. 241–253, 2005.

GÜRBÜZ, E. I.; WETTSTEIN, S. G.; DUMESIC, J. A. Conversion of hemicellulose to furfural and levulinic acid using biphasic reactors with alkylphenol solvents. *ChemSusChem*, v. 5, n. 2, p. 383–387, 2012.

HAMERSKI, F. *Esterificação de ácidos graxos com glicerol em reações catalisadas por hidróxido duplo lamelar*. 2013. 98 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

HE, R. et al. Effect of doping rare earth oxide on performance of copper-manganese catalysts for water-gas shift reaction. *Journal of Rare Earths*, v. 32, n. 4, p. 298–305, 2014.

HOSOGLU, F. et al. High resolution NMR unraveling Cu substitution of Mg in hydrotalcites–ethanol reactivity. *Applied Catalysis A: General*, v. 504, p. 533-541, 2014.

IBAMA. *Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores*. Brasília,

1998.

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

JITIANU, M. *et al.* Thermal behaviour of hydrotalcite-like compounds: study of the resulting oxidic forms. *International Journal of Inorganic Materials*, v.2, n.2-3, p.287-300, 2000.

INEA. *Plano de controle da poluição veicular – PCPV*, 2011. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br>>. Acesso em: 06, out. 2019.

JIANG, X. Y. *et al.* Effect of the addition of La₂O₃ on TPR and TPD of CuO/γ-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 150, n. 1, p. 131–141, 1997.

JIANG, X. *et al.* Effect of pretreatment atmosphere on Cu/TiO₂ activities in NO+CO reaction. *Catal. Lett.*, v. 104, p. 169–175, 2005.

JIANG, X. *et al.* Catalytic activities of CuO/TiO₂ and CuO-ZrO₂/TiO₂ in NO+CO reaction. *J. Mol. Catal.*, v. 218, p. 187–195, 2004.

KAISER, E. A. *et al.* Nitrous oxide release from arable soil: importance of N-fertilization, crop and temporal variation. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 30, n. 12, p. 1553-1563, 1998.

KANNAN, S.; DUBEY, A.; KNOZINGER, H. Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol. *Journal of Catalysis*, v. 231, n. 2, p. 381–392, 2005.

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

KOČÍ, P. *et al.* Nonlinear dynamics of automobile exhaust gas converters: the role of nonstationary kinetics. *Chem. Eng. Sci.*, v. 59, p. 5597-5605, 2004.

KOJIMA, T. *et al.* Thermal stability improvement of porous alumina prepared from anisotropic boehmite particles, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, v. 118, p. 608-612, 2010.

KOLTSAKIS, G. C.; STAMATELOS, A. M. Catalytic automotive exhaust aftertreatment. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 23, n. 1, p. 1–39, 1997.

KÜHL, S. *et al.* Cu, Zn, Al layered double hydroxides as precursors for copper catalysts in methanol steam reforming - pH-controlled synthesis by microemulsion technique. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 19, p. 9632–9638, 2012.

LABAJOS, F. M.; RIVES, V.; ULIBARRI, M. A. Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials. *Journal of Materials Science*, v. 27, n. 6, p. 1546–1552, 1992.

LEÓN, M.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites. *Catalysis Today*, v. 164, n. 1, p. 436–442, 2011.

CORRÊA, C. L. O. *Influência da fase hidrotalcita de Cu-Al na redução do NO pelo CO*. 2015. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

LI, D. *et al.* Layered double hydroxides as precursors of Cu catalysts for hydrogen production by water-gas shift reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 32, p. 10016–10025, 2015.

LI, S. *et al.* Friction properties of La-doped Mg/Al layered double hydroxide and intercalated product as lubricant additives. *Tribology International*, v. 91, n. 3, p. 60–66, 2015.

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

LIU, Y. *et al.* Preparation and Characterization of the Multicomponent Mesoporous Mixed Oxide Catalysts La-Mn-Ce-O. *Acta Physico - Chimica Sinica*, v. 23, n. 5, p. 640–646, 2007.

LONDON, J.W.; BELL, A.T. A simultaneous infrared and kinetic study of the reduction of nitric oxide by carbon monoxide over copper oxide, *J. Catal.*, v. 31, p. 96–109, 1973.

LOPES, D.; ZOTIN, F.; PALACIO, L. A. Copper-nickel catalysts from hydrotalcite precursors: The performance in NO reduction by CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 237, p. 327–338, 2018.

LORA, E. E. S. *Prevenção e controle da poluição nos setores energéticos, industrial e de transporte*. 2. ed. São Paulo: Interciência, 2002.

LUGGREN, P. J.; APESTEGUTA, C. R.; DI COSIMO, J. I. Upgrading of biomass-derived 2-hexanol to liquid transportation fuels on Cu-Mg-Al mixed oxides. Effect of Cu content. *Fuel*, v. 177, p. 28–38, 2016.

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

MA, Q. *et al.* Synthesis of dipropyl carbonate over calcined hydrotalcite-like compounds containing La. *Applied Catalysis A: General*, v. 464–465, p. 142–148, 2013.

MANCINI, M. *et al.* Óxidos metálicos derivados de materiais tipo hidrotalcitas contendo Ga³⁺ como catalisadores para síntese de biodiesel etílico. *Química Nova*, v. 40, n. 5, p. 528–533, 2017.

MARIANA, A.; FREIRE, B. *Poluição atmosférica e mudanças climáticas*. [S.l.: s.n.]: 2004. p. 1–39

MAZUMDER, J.; DE LASA, H.I. Fluidizable La₂O₃ promoted Ni/γ-Al₂O₃ catalyst for steam gasification of biomass: Effect of catalyst preparation conditions, *Appl. Catal. B Environ.*, v.168–169, p. 250–265, 2015.

MEDEIROS, A. M. de L. *Síntese e caracterização de Nanopartículas de Cr₂O₃ através do método sol-gel proteico*. 2007. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

MENDES, F. E. *Avaliação de Programas de Controle de Poluição Atmosférica por Veículos Leves no Brasil*. 2004. 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia - COPPE) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MICCIO, F. *et al.* The influence of SO₂ level and operating conditions on NO_x and N₂O emissions during fluidised bed combustion of coals. *Fuel*, v. 80, n. 11, p. 1555–1566, 2001.

MOBLEY, J. K.; CROCKER, M. Catalytic oxidation of alcohols to carbonyl compounds over hydrotalcite and hydrotalcite-supported catalysts. *RSC Adv.*, v. 5, n. 81, p. 65780–65797, 2015.

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

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

MUÑOZ, L. V. *Materiais tipo hidrotalcita contendo Cu como precursores de catalisadores para redução de NO pelo CO Rio de Janeiro*. 2014. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

MURAKI, H.; SHINJOH, H.; FUJITANI, Y. Effect of lanthanum on the no reduction over palladium catalysts. *Applied Catalysis*, v. 22, n. 2, p. 325–335, 1986.

MUZIO, L. J., QUARTUCY, G. C. Implementing NO_x control: research to application. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.23, p.266-233, 1997.

NYGIL, T. *Intercalation chemistry of anionic clays: selective intercalation and intracrystalline reactions at the interlayer*. 2011. 157 f. Tese (PhD em Química) - Manipal University, Índia, 2011.

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

OLIVEIRA, J. L. F. *Poluição Atmosférica e o Transporte Rodoviário: Perspectivas de Uso do Gás Natural na Frota de Ônibus Urbanos da Cidade do Rio de Janeiro*. 1997. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.

OMODARA, L. *et al.* Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications - A review. *Journal of Cleaner Production*, v. 236, 2019.

OZAWA, M. Thermal stabilization of catalytic compositions for automobile exhaust treatment through rare earth modification of alumina nanoparticle support. *J. Alloys*

Compds., v. 408–412, p. 1090–1095, 2006.

OZAWA, M.; NISHIO, Y. Formation of featured nanostructure in thermal stable La-doped alumina composite catalyst. *J. Alloys Compds.*, v. 488, p. 546–549, 2009.

PAINEL INTERGOVERNAMENTAL SOBRE MUDANÇA DO CLIMA. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge; United States: Cambridge University Press, 2013.

_____. *Mudança do Clima 2007.* Disponível em: <http://www.mct.gov.br/upd_blob/0015/15130.pdf>. Acesso em: 03, dez. 2019.

PATEL, A. *et al.* Selective catalytic reduction of NO with CO using different metal-oxides incorporated in MCM-41. *Chemical Engineering Journal*, v. 255, p. 437–444, 2014.

PATEL, A. *et al.* Influence of copper loading on mesoporous alumina for catalytic NO reduction in the presence of CO. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 3, p. 2350-2361, 2017.

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

PARK, S. H.; CHUN, B. H.; KIM, S. H. Effects of La₂O₃ on ZrO₂ supported Ni catalysts for autothermal reforming of CH₄. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 2, p. 402–408, 2011.

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

PERRONE, O. M. *Hidrotalcitas contendo Ag, Cu, Ni, Fe, La ou Nb como catalisadores para desidrogenação de etanol e hidrogenação do bagaço de cana.* 2019. 106 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2019.

PINTAR, A.; BATISTA, J.; HOCEVAR, S. TPR, TPO, and TPD examinations of Cu_{0.15}Ce_{0.85}O_(2-y) mixed oxides prepared by co-precipitation, by the sol-gel peroxide

route, and by citric acid-assisted synthesis. *Journal of colloid and interface science*, v. 285, n. 1, p. 218–31, 2005.

PIRES, D. O. *Inventário de emissões atmosféricas de fontes estacionárias e sua contribuição para a poluição do ar na região metropolitana do Rio de Janeiro*. 2005. 188 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

QIN, F. J. *et al.* Cu-Al spinel as a sustained release catalyst for H₂ production from methanol steam reforming: Effects of different copper sources. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 45, n. 12, p. 1481–1488, 2017.

QUINEY, A. S.; SCHUURMAN, Y. Kinetic modelling of CO conversion over a Cu/ceria catalyst. *Chemical Engineering Science*, v. 62, n. 18–20, p. 5026–5032, 2007.

RAMOS, L. P. The Chemistry involved in the steam treatment of lignocellulose materials. *Bioresource Technology*, v. 26, n. 6, p. 863–871, 2003.

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

RAHMAN, A.; AL-DEYAB, S. S. Structure, characterization and application of Ni hydrotalcite as solid base catalysts for organic transformations. *Journal of the Chilean Chemical Society*, v. 56, n. 1, p. 598-600, 2011.

RAVINDRA, K; BENCS, L.; VAN GRIEKEN, R. Platinum group elements in the environment and their health risk. *Science Of The Total Environment*, v. 318, n. 1-3, p. 1-43, 2004.

RIVERA, J. A. *et al.* Nickel distribution in (Ni,Mg)/Al-layered double hydroxides. *Applied Catalysis A: General*, v. 316, n. 2, p. 207–211, 2007.

RIVES, V.; ULIBARRI, M.A. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 181, p. 61-120, 1999.

RIVES, V. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. *Materials Chemistry and Physics*, v.75, n.1-3, p.19-25, 2002.

ROBERTSON, G. P.; GRACE, P. R. Greenhouse gas fluxes in tropical and temperate agriculture: the need for a full-cost accounting of global warming potentials. *Environment, Development and Sustainability*, v. 6, n. 1, p. 51-63, 2004.

ROY, A. *et al.* Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In: Expanded Clays and other microporous solids. *Springer US*, v1. p. 108-169. 1992.

SANTÓRIO, R.; VELOSO, C. de O.; HENRIQUES, C. A. Preparation, basic properties and catalytic activity of Mg/La and Al/La catalysts for biodiesel production from refined and acid soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 422, p. 234–247, 2016.

SÃO PAULO. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Departamento de Qualidade Ambiental. Divisão de Qualidade do Ar. *Relatório de Qualidade do Ar 2018*. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>>. Acesso em: 09 jan. 2020.

_____. *Qualidade do ar no estado de São Paulo (recurso eletrônico)*. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: 03, dez. 2019.

_____. *Emissões veiculares no Estado de São Paulo*. Disponível em: <<http://veicular.cetesb.sp.gov.br/relatorios-e-publicacoes/>>. Acesso em: 20, nov. 2019.

SCHINDLBACHER, A.; ZECHMEISTER-BOLTENSTERN, S.; BUTTERBACH-BAHL, K. Effects of soil moisture and temperature on NO, NO₂ and N₂O emissions from European forest soils. *Journal of Geophysical Research*, v. 109, D17302, 2004.

SEFTEL, E. M. *et al.* Fabrication of CeO₂/LDHs self-assemblies with enhanced photocatalytic performance: A case study on ZnSn-LDH matrix. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 164, p. 251–260, 2015.

SHAN, J. *et al.* Catalytic performance and in situ surface chemistry of pure α -MnO₂ nanorods in selective reduction of NO and N₂O with CO. *J. Phys. Chem. C*, v. 117, p. 8329–8335, 2013.

SHIM, J. O. *et al.* Effect of preparation method on the oxygen vacancy concentration of CeO₂-promoted Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts for HTS reactions. *Chemical Engineering*

Journal, v. 306, p. 908–915, 2016.

SHIMURA, N.; OGAWA, M. Preparation of hexagonal platy particles of nanoporous silica using hydrotalcite as morphology template. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 312, n. 2, p. 311-316, 2007.

SHRIVER, D. S.; ATKINS, P. W. *Inorganic Chemistry*. 3.ed. Oxford: University Press, 1999.

SIQUEIRA, M. R. *Síntese e caracterização de hidrotalcitas contendo V, Ti, W, Zr e Sn para reforma de etanol e hidrogenação do bagaço de cana*. 2019. 126 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2019.

SUÁREZ, D. R. *et al.* Cu hydrotalcite-like compounds: Morphological, structural and microstructural properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 434–435, n. SPEC. ISS., p. 783–787, 2007.

TEIXEIRA, C. D. O. P. *et al.* The effect of preparation methods on the thermal and chemical reducibility of Cu in Cu-Al oxides. *Dalton Transactions*, v. 47, n. 32, p. 10989–11001, 2018.

TEIXEIRA, T. P. S. *Avaliação da eficiência do uso de hidrotalcitas calcinadas na remoção de azo corantes aniônicos presentes em efluentes de indústria têxtil*. 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.

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

THOMPSON, R.L.; LASSALETTA, L.; PATRA, P.K. *et al.* Acceleration of global N₂O emissions seen from two decades of atmospheric inversion. *Nat. Clim. Chang.*, v. 9, p. 993-998, 2019.

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

UEDA, A. Perovskite catalyst (La,Ba)(Fe,Nb,Pd)O₃ applicable to NO_x storage and reduction system. *Catalysis Communications*, v. 11, n. 1, p. 34–37, 2009.

UNITED STATES ENVIRONMENT PROTECT AGENCY. *National Air Quality: Status and Trends*, Office of Air & Radiation. Disponível em: <<http://www.epa.gov/oar/aqtrnd95/pm10.html>>. Acesso em: 03, dez. 2019.

_____. *Greenhouse Gas Mitigation Potential in U.S. Forestry and Agriculture*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA. Disponível em: <<http://www.nepis.epa.gov/>>. Acesso em: 14, fev. 2020.

_____. *Overview of Greenhouse Gases*. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>>. Acesso em: 14, fev. 2020.

_____. *Overview of Greenhouse Gases*. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>>. Acesso em: 14, fev. 2020.

VALLERO, D. A. *Fundamentals of Air Pollution*. 4.ed. Burlington: Academic Press, 2008.

VELCHURI, R. *et al.* Metathesis synthesis, characterization, spectral and photoactivity studies of $\text{Ln}_{2/3}\text{MoO}_4$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er and Y). *J Rare Earths*, v. 33, n. 8, p. 837-845, 2015.

VYAZOVKIN, S. Model-free kinetics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 83, n. 1, p. 45–51, 2006.

WAN, D. *et al.* Adsorption of nitrate and nitrite from aqueous solution onto calcined (Mg-Al) hydrotalcite of different Mg/Al ratio. *Chemical Engineering Journal*, v. 195–196, p. 241–247, 2012.

WAN, D. *et al.* Uptake fluoride from water by caclined Mg-Al- CO_3 hydrotalcite: Mg/Al ratio effect on its structure, electrical affinity and adsorptive property. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 469, p. 307–314, 2015.

WANG, Z. *et al.* Catalytic oxidation of diesel soot on mixed oxides derived from hydrotalcites. *Catalysis Letters*, v. 112, n. 3–4, p. 149–154, 2006.

WANG, H. *et al.* Dimethyl ether synthesis from CO₂ hydrogenation on La-modified CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 bifunctional catalysts. *Journal of Rare Earths*, v. 31, n. 5, p. 470–476, 2013.

WANG, Z. *et al.* Lanthanum-promoted copper-based hydrotalcites derived mixed oxides for NO_x adsorption, soot combustion and simultaneous NO_x-soot removal. *Materials Research Bulletin*, v. 51, n. x, p. 119–127, 2014.

WANG, Z.; SPIVEY, J. J. Effect of ZrO₂, Al₂O₃ and La₂O₃ on cobalt-copper catalysts for higher alcohols synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v. 507, p. 75-81, 2015.

WU, Y. *et al.* Isobutanol synthesis from syngas over K-Cu/ZrO₂-La₂O_{3(x)} catalysts: Effect of La-loading. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 396, p. 254–260, 2015.

ZHU, Y. *et al.* Direct NO decomposition over La_{2-x}Ba_xNiO₄ catalysts containing BaCO₃ phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, n. 3–4, p. 255–263, 2008.

YAMAMOTO, T. *et al.* NO reduction with CO in the presence of O₂ over Al₂O₃-supported and Cu-based catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 4, n. 11, p. 2449-2458, 2002.

YANG, B. *et al.* Functional-membrane coated Mn-La-Ce-Ni-O_x catalysts for selective catalytic reduction NO by NH₃ at low-temperature. *Catal Commun.*, v. 94, p. 47-51, 2017.

XIONG, Y. *et al.* Effect of CO-pretreatment on the CuO-V₂O₅/γ-Al₂O₃ catalyst for NO reduction by CO. *Catal. Sci. Technol.*, v. 4, p. 4416-4425, 2014.

YAO, X. *et al.* A comparative study of different doped metal cations on the reduction, adsorption and activity of CuO/Ce_{0.67}M_{0.33}O₂ (M = Zr⁴⁺, Sn⁴⁺, Ti⁴⁺) catalysts for NO+CO reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 130-131, p. 293–304, 2013.

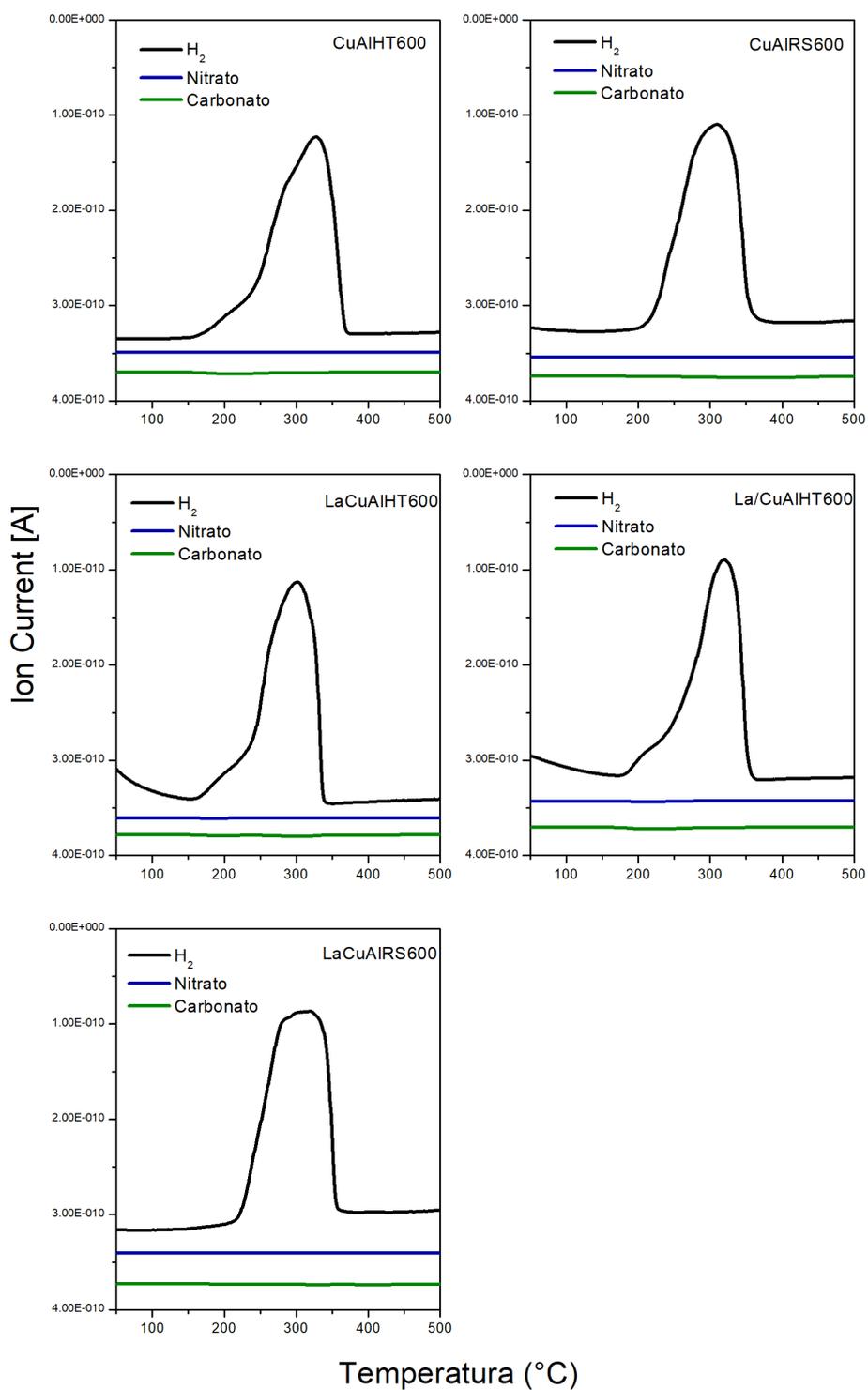
YOSHIDA, H. *et al.* Catalytic CO–NO reaction over Cr–Cu embedded CeO₂ surface structure. *Catalysis Today*, v. 281, p. 590-595, 2016.

YU, Q. *et al.* Effect of ZrO₂ addition method on the activity of Al₂O₃-supported CuO for NO reduction with CO: Impregnation vs. coprecipitation. *Applied Catalysis A: General*, v. 423–424, p. 42–51, 2012.

ZHANG, L. *et al.* Effect of precursors on the structure and activity of CuO-CoO_x/γ-Al₂O₃ catalysts for NO reduction by CO. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 509, p. 334–345, 2018.

APÊNDICE A – Espectro de massas dos catalisadores calcinados a 600 °C

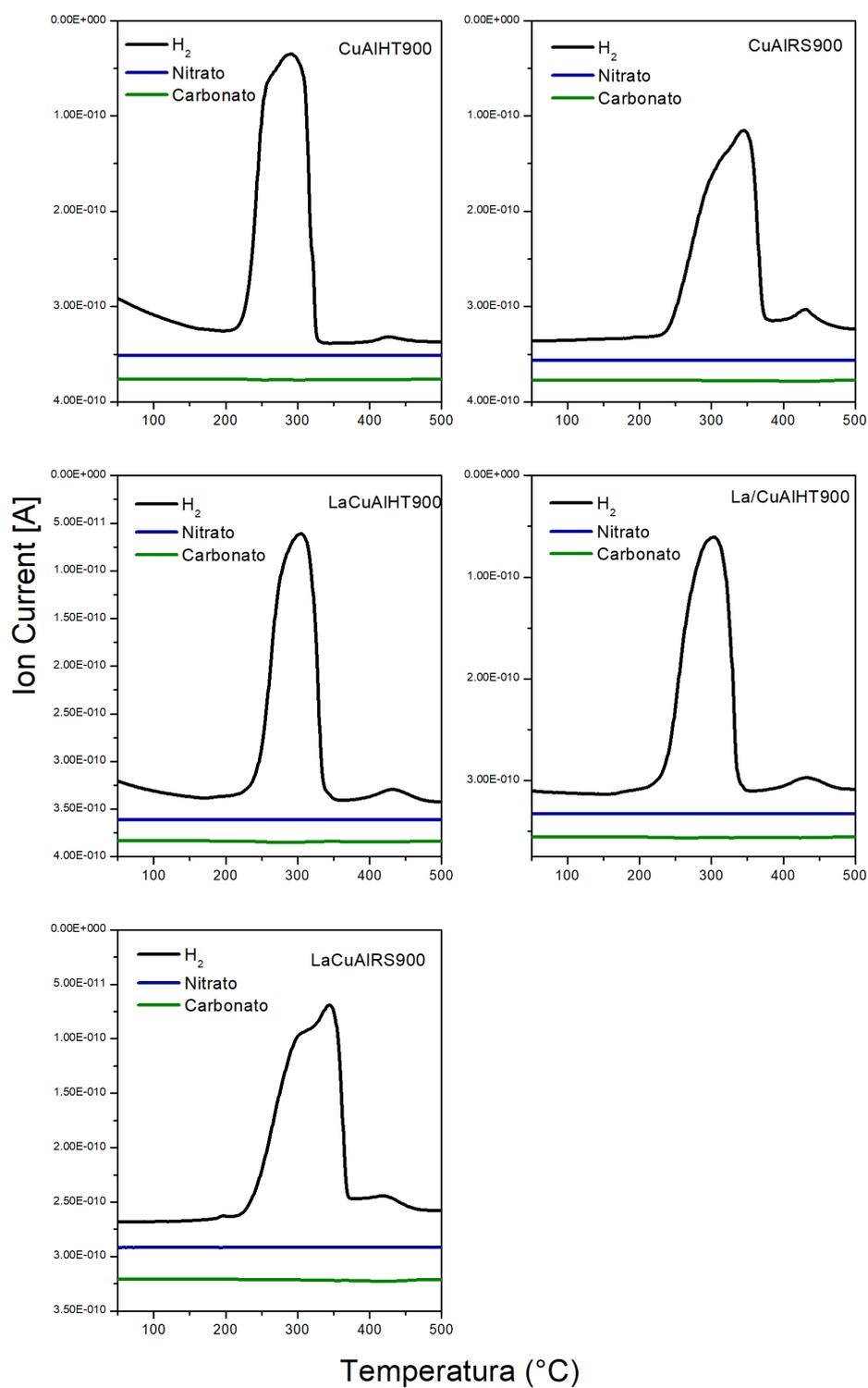
Figura 24 - Espectros de massas obtidos durante a TPR dos catalisadores calcinados a 600 °C.



Fonte: O autor, 2019.

APÊNDICE B – Espectro de massas dos catalisadores envelhecidos a 900 °C

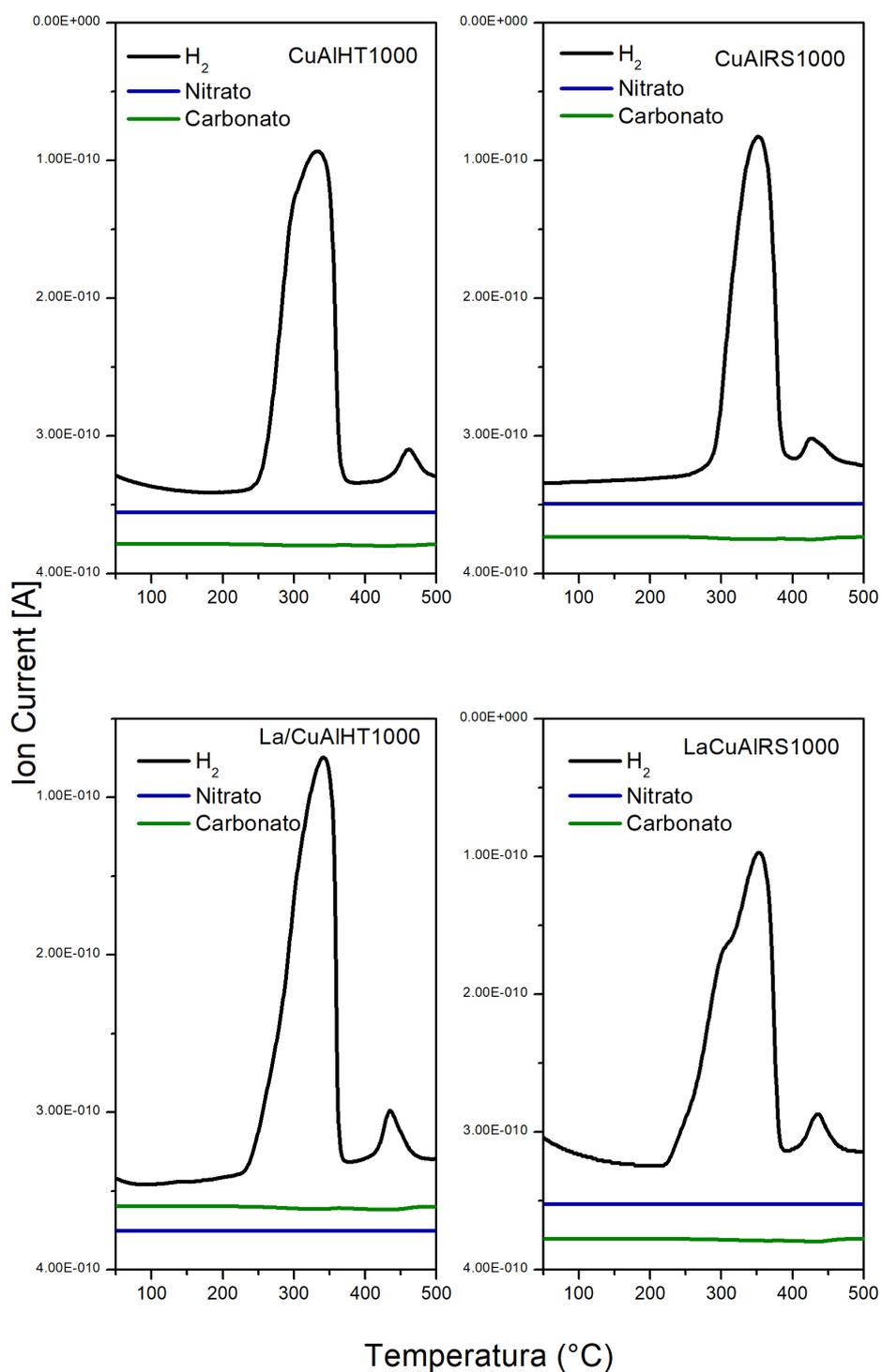
Figura 25 - Espectros de massas obtidos durante a TPR dos catalisadores envelhecidos a 900 °C.



Fonte: O autor, 2019.

APÊNDICE C – Espectro de massas dos catalisadores envelhecidos a 1000 °C

Figura 26 - Espectros de massas obtidos durante a TPR dos catalisadores envelhecidos a 1000 °C.



Fonte: O autor, 2019.