

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
PROCESSOS**

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE  
DERIVADOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES  
PARA REAÇÃO DE DESLOCAMENTO ÁGUA-GÁS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Glênio Rosinski Ribeiro**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2013**

# **AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE DERIVADOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES PARA REAÇÃO DE DESLOCAMENTO ÁGUA-GÁS**

**Glênio Rosinski Ribeiro**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Mestre em Engenharia de Processos.**

**Orientadores:  
Prof. Dr. Marcio Schwaab  
Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>. Elisa Barbosa Coutinho**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2013**

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos**

**A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a  
Dissertação de Mestrado,**

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE DERIVADOS DE  
HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES PARA REAÇÃO DE  
DESLOCAMENTO ÁGUA-GÁS**

elaborada por  
**Glênio Rosinski Ribeiro**

como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Mestre em Engenharia de Processos**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

**Marcio Schwaab, D.Sc. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)

**Elisa Barbosa Coutinho, D.Sc. (UFSM)**  
(Orientadora)

**Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc. (UFRJ)**

**Fernanda de Castilhos, D.Sc. (UFSM)**

Santa Maria, 11 de março de 2013.

## **AGRADECIMENTOS**

Meu agradecimento especial aos meus pais, Ereni e Gilberto, pelo apoio, exemplo, paciência e compreensão.

Aos meus irmãos, Álvaro e Horácio, por estarem sempre ao meu lado.

À minha tia Constança, pelos anos de convívio.

Aos meus orientadores, Marcio e Elisa, agradeço pela oportunidade, pela paciência e ensinamentos. Levo os aprendizados e a amizade comigo.

Aos meus colegas de graduação e mestrado, meus grandes amigos que se tornaram minha família durante estes sete anos, obrigado por tudo.

À CAPES pela bolsa de estudos.

Aos demais colegas e professores do PPGEPro e do curso de Engenharia Química, que de alguma forma colaboraram para realização deste trabalho.

Nunca se esqueça de quem você é, porque é certo que o mundo não se lembrará. Faça disso sua força. Assim, não poderá ser nunca a sua fraqueza. Arme-se com esta lembrança, e ela nunca poderá ser usada para magoá-lo.

(George R.R. Martin)

## RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos  
Universidade Federal de Santa Maria

### **AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE DERIVADOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES PARA REAÇÃO DE DESLOCAMENTO ÁGUA-GÁS**

AUTOR: GLÊNIO ROSINSKI RIBEIRO  
ORIENTADORES: MARCIO SCHWAAB  
ELISA BARBOSA COUTINHO  
Santa Maria, 11 de março de 2013.

O hidrogênio é considerado o combustível do futuro, devido a sua alta densidade energética e a sua aplicação em células a combustível. A obtenção de hidrogênio ocorre, principalmente, através da reforma de hidrocarbonetos leves. Neste processo, o produto da reação de reforma é uma corrente gasosa composta por hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono. Entretanto, as concentrações do monóxido de carbono (CO) na mistura reacional são extremamente elevadas para certas aplicações, como síntese de amônia e utilização em células a combustível, em que o CO atua como veneno para alguns tipos de catalisadores. Para remover o excesso de CO e aumentar o rendimento a hidrogênio nos processos de reforma, é utilizada a reação de deslocamento água-gás (*Water-Gas Shift*), que ocorre em dois estágios: a altas temperaturas, em torno de 400°C com catalisadores de Fe-Cr; e a baixas temperaturas, em torno de 250°C com catalisadores de Cu-Zn. O objetivo deste trabalho foi desenvolver e avaliar catalisadores de cobre, zinco e alumínio derivados de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) para a reação de deslocamento água-gás a baixas temperaturas. Os HDL, também denominados materiais do tipo hidrotalcita, possuem características úteis à catálise, como a distribuição homogênea de metais na sua estrutura, proporcionando uma maior estabilidade térmica e atividade ao catalisador. Foi utilizado um planejamento de experimentos para as duas variáveis de composição, as razões molares Cu/Zn e (Cu+Zn)/Al, além de replicá-los em dois grupos de experimentos com e sem envelhecimento, para verificar a influência desta etapa nas propriedades dos HDL. Os catalisadores foram preparados por coprecipitação; e foi analisada a influência das condições de preparo sobre suas propriedades físico-químicas, tais como composição, área específica, volume e diâmetro médio de poros, além da atividade catalítica na reação de deslocamento água-gás a baixas temperaturas. Foi possível verificar a presença da fase de HDL de Cu/Zn/Al em todos os catalisadores obtidos. Em algumas amostras, houve a formação de pequenas impurezas, como malaquita e auricalcita, nos catalisadores envelhecidos, e óxidos de cobre e de zinco nos materiais sem envelhecimento. A etapa de envelhecimento também afetou a influência das razões molares Cu/Zn e (Cu+Zn)/Al sobre as propriedades texturais dos catalisadores e sobre a atividade catalítica. Para catalisadores envelhecidos, a área específica não depende de forma expressiva da composição. Entretanto, estes catalisadores aparentam possuir maior estabilidade térmica em reações prolongadas. O planejamento de experimentos permitiu um melhor estudo de influência das variáveis de composição nas características finais dos catalisadores, auxiliando futuros estudos de síntese deste tipo de material.

## ABSTRACT

Thesis for the Degree of Master of Science  
Graduate Program in Process Engineering  
Federal University of Santa Maria

### **EVALUATION OF COPPER-BASED CATALYSTS DERIVED FROM LAMELAR DOUBLE HYDROXIDES FOR WATER-GAS SHIFT REACTION**

AUTHOR: GLÊNIO ROSINSKI RIBEIRO

ADVISORS: MARCIO SCHWAAB

ELISA BARBOSA COUTINHO

Santa Maria, March 11, 2013.

Hydrogen is considered the fuel of the future, due to its high energy density and its application in fuel cells. Hydrogen is mainly obtained by light hydrocarbons reforming. In this process, the reaction product is a gas mixture composed by hydrogen, carbon monoxide and dioxide. However, carbon monoxide (CO) concentration in this mixture is extremely high for some applications, such as ammonia synthesis and fuel cells processes, where CO acts as a poison for some types of catalysts. To remove CO excess and improve hydrogen yield in reforming processes, it is used the Water-Gas Shift Reaction, which occurs in two steps: at high temperatures, around 400°C with Fe-Cr catalysts; and at low temperatures, around 250°C with Cu-Zn catalysts. The goal of this work was to develop and to evaluate copper, zinc and aluminum based catalysts derived from Lamellar Double Hydroxides (LDH) for the low temperature Water-Gas Shift Reaction. LDH, also called hydrotalcite-like materials, have useful properties for catalysis, such as homogeneous metal distribution throughout its structure, improving thermal stability and catalytic activity. An experimental design for the composition variables, Cu/Zn and (Cu+Zn)/Al molar ratios, was used, besides the aging treatment influence over LDH, which was verified by replicating the experiments in two groups: with and without aging. The catalysts were prepared by the co-precipitation method; and it was analyzed the influence of preparation conditions over their physical-chemical properties, such as composition, specific area, porous volume and diameter, as well as catalytic activity in low temperature Water-Gas Shift Reaction. The presence of Cu/Zn/Al LDH phase in all prepared catalysts was verified. In some samples, there were a few impurities, like malachite and aurichalcite in aged catalysts, and zinc and copper oxides in not aged materials. The aging step also affected the way the Cu/Zn and (Cu+Zn)/Al molar ratios influence the textural properties and the catalytic activity. In aged catalysts, the specific area does not show a strong dependency on the composition. However, these catalysts appear to have higher thermal stability in long period reactions. Experimental design allowed a better study of the influence of composition variables on catalysts final characteristics, aiding future studies in the synthesis of this type of material.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Consumo global de hidrogênio por setor.....	16
Figura 2.2 – Esquema de funcionamento de uma célula a combustível .....	17
Figura 2.3 – Ônibus movido a hidrogênio desenvolvido no Brasil.....	18
Figura 2.4 – Fontes de matéria-prima para produção de H <sub>2</sub> . .....	19
Figura 2.5 – Fluxograma reforma de gás natural. ....	19
Figura 2.6 – Esquema geral de preparo de catalisadores .....	22
Figura 2.7 – Esquema da estrutura octaédrica.....	24
Figura 2.8 – Esquema da estrutura de HDL do tipo hidrotalcita. ....	24
Figura 2.9 – Politipos para hidróxidos duplos lamelares. ....	26
Figura 2.10 – Difratoograma típico de materiais do tipo hidrotalcita.....	26
Figura 2.11 – Curva de titulação de diferentes metais. ....	32
Figura 2.12 – Decomposição térmica de hidrotalcitas.....	34
Figura 2.13 – Área específica para diferentes HDL .....	35
Figura 2.14 – Difratoogramas em diferentes temperaturas de calcinação. ....	35
Figura 2.15 – Decomposição e reconstrução de materiais do tipo hidrotalcita.....	38
Figura 3.1 – Etapas do processo de síntese.....	44
Figura 3.2 – Planejamento experimental realizado para a síntese de catalisadores.	45
Figura 3.3 – Esquema da unidade reacional.....	49
Figura 4.1 – Composição ideal, experimental e ajuste do modelo da razão Cu/Zn para síntese: a) com envelhecimento e b) sem envelhecimento. ....	53
Figura 4.2 – Composição ideal, experimental e ajuste do modelo da razão (Cu+Zn)/Al para síntese: a) com envelhecimento e b) sem envelhecimento. ...	54
Figura 4.3 – Difratoogramas de raios-X das amostras sintetizadas: (a) Com envelhecimento e (b) sem envelhecimento; (.....) HDL - Cu <sub>3</sub> Zn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> CO <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O; (♦) ZnO; (●) CuO; (▼) Auricalcita (Cu,Zn) <sub>5</sub> (OH) <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; (*) Malaquita Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ).....	57
Figura 4.4 – Difratoogramas para amostras calcinadas (a) com envelhecimento e (b) sem envelhecimento. ....	61



Figura 4.5 – Comparação entre difratogramas de uma mesma amostra, 9N, antes e depois do tratamento térmico.....	61
Figura 4.6 – Detalhe dos difratogramas de raios-X dos catalisadores após tratamento térmico: (a) com envelhecimento, (b) sem envelhecimento; (●) CuO; (■) ZnO; (◆) ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	62
Figura 4.7 – Isoterma de adsorção para amostra 11Nc. ....	63
Figura 4.8 –Área específica dos catalisadores em função da composição para catalisadores: (a) com envelhecimento e (b) sem envelhecimento.....	66
Figura 4.9 – Valores experimentais em função dos valores calculados pelo modelo empírico para a área específica dos catalisadores envelhecidos. ....	66
Figura 4.10 –Diâmetro de poro em função da composição para catalisadores não envelhecidos. ....	68
Figura 4.11 – Cromatogramas da alimentação e produtos em função da temperatura. ....	69
Figura 4.12 – Variação da conversão de CO com aumento da temperatura de reação.....	70
Figura 4.13 – Teste de estabilidade dos catalisadores 11E e 11N a 350°C.....	70
Figura 4.14 – Conversão de CO na reação de WGS a 250°C antes e após testes catalíticos até 350°C. ....	72
Figura 4.15 – Conversões máximas e mínimas de CO para a reação de WGS em diferentes temperaturas para catalisadores envelhecidos e não envelhecidos.....	73
Figura 4.16 – Conversão de CO para reação de WGS a 250°C com catalisadores não envelhecidos. ....	75
Figura 4.17 – Valores experimentais da conversão de CO na reação de WGS a 250°C em função do modelo empírico para catalisadores não envelhecidos... ..	75
Figura 4.18 – Ajuste dos modelos para conversão de CO para catalisadores envelhecidos com gráficos (a) tridimensional e (b) bidimensional. ....	76
Figura 4.19 – Valores experimentais observados sobre valores preditos pelo modelo de conversão de CO a 250°C para catalisadores envelhecidos. ....	77
Figura 4.20 - Valores experimentais observados sobre valores preditos pelo modelo de conversão de CO a 250°C para catalisadores envelhecidos na estimação com porcentagens molares.....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Valores da razão $M^{2+}/M^{3+}$ mais utilizados.....	29
Tabela 2.2 – Tratamento térmico empregado em catalisadores de Cu/Zn/Al e HDL.....	36
Tabela 2.3 – Aplicações de catalisadores derivados de hidrotalcitas.....	30
Tabela 2.4 – Catalisadores utilizados para reação de WGS a baixa temperatura. ....	39
Tabela 2.5 – Razão de Cu/Zn comumente utilizada.....	40
Tabela 3.1 – Condições experimentais para síntese de catalisadores, Cu/Zn (N1) e (Cu+Zn)/Al (N2). ....	46
Tabela 4.1 – Composição dos catalisadores.....	51
Tabela 4.2 – Parâmetros do modelo empírico para a razão Cu/Zn (R1).....	52
Tabela 4.3 – Parâmetros do modelo empírico para a razão (Cu+Zn)/Al (R2). ....	53
Tabela 4.4 – Concentração de sódio presente nas amostras. ....	55
Tabela 4.5 – Valores de parâmetros de célula unitária das amostras.....	59
Tabela 4.6 – Propriedades texturais das amostras calcinadas. ....	64
Tabela 4.7 – Parâmetros estimados para ajuste da área específica.....	65
Tabela 4.8 – Parâmetros do modelo para diâmetro de poros. ....	68
Tabela 4.9 – Conversão de CO (%) na reação de WGS.....	73
Tabela 4.10 – Parâmetros de ajuste para fração de conversão de CO a 250°C.....	74
Tabela 4.11 – Parâmetros de ajuste para porcentagem de conversão de CO.....	78

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>15</b>
2.1	Hidrogênio .....	15
2.2	Projeto de Catalisadores .....	21
2.3	Argilas.....	22
2.4	Hidrotalcitas .....	23
2.4.1	Estrutura .....	23
2.4.2	Composição.....	27
2.5	Métodos de Síntese de Hidróxidos Duplos Lamelares.....	30
2.6	Decomposição Térmica dos HDL .....	32
2.7	Propriedade dos Catalisadores Derivados de HDL .....	37
2.8	Aplicações de Materiais do Tipo Hidrotalcita.....	30
2.9	Catalisadores para Reação de Deslocamento Água-Gás.....	39
2.10	Comentários Finais.....	41
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>43</b>
3.1	Síntese de Materiais do Tipo Hidrotalcita.....	43
3.2	Planejamento Experimental .....	44
3.3	Caracterização .....	47
3.4	Avaliação dos Catalisadores .....	48
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>51</b>
4.1	Composição .....	51
4.2	Estrutura .....	56
4.3	Análise Textural .....	62
4.4	Avaliação Catalítica .....	68
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>79</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>82</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio é uma das matérias-primas mais utilizadas em diferentes setores industriais, como na indústria de alimentos, fertilizantes e refinarias de petróleo. Além disso, outra demanda cada vez mais promissora é a utilização de hidrogênio em células a combustível, tornando-o uma das fontes de energia do futuro, pois possui densidade energética elevada e tem como principal benefício o fato de não poluir o meio ambiente durante sua utilização, uma vez que sua combustão gera apenas água.

A maior parte do hidrogênio produzido hoje em dia é utilizada em refinarias de petróleo, que também são as maiores produtoras de hidrogênio. A sua obtenção se dá, em sua maioria, pela reação de reforma de hidrocarbonetos leves, que além de produzir hidrogênio, também produz monóxido de carbono em altas concentrações. No entanto, a presença de monóxido de carbono na mistura final com hidrogênio é prejudicial quando utilizada em aplicações que utilizam catalisadores no processo, como na síntese de amônia ou em células a combustível. O monóxido de carbono atua como um veneno para o catalisador ocasionando a perda de atividade e conseqüentemente a diminuição da eficiência do processo.

A fim de reduzir a quantidade de monóxido de carbono gerada na reação de reforma e, além disso, aumentar o rendimento a hidrogênio, a reação de deslocamento água-gás, mais conhecida como reação de “*Water-Gas Shift*” é amplamente utilizada. A finalidade é reagir o monóxido de carbono com vapor de água, gerando hidrogênio e dióxido de carbono, este último com vantagem de ser mais facilmente separado do hidrogênio, através de colunas absorvedoras em etapas posteriores do processo ou ainda por processos mais avançados de separação, como o PSA (*Process Swing Adsorption*).

A reação de *Shift* ocorre em dois estágios: a altas temperaturas, onde a reação é geralmente catalisada por Fe-Cr em temperaturas próximas a 400°C; e a baixas temperaturas, entre 200 e 250°C, com catalisadores de Cu-Zn.

A síntese de catalisadores para utilização nestes processos envolve diversas variáveis que influenciam as propriedades físico-químicas destes materiais. A alteração destas variáveis de síntese pode proporcionar ao catalisador uma maior

estabilidade ou ainda um maior número de sítios ativos, podendo, dessa forma, resultar em modificações no desempenho do catalisador no meio reacional.

Em busca de aprimoramentos nas propriedades catalíticas, os materiais do tipo hidrotalcita vêm sendo empregados com frequência como catalisadores ou precursores catalíticos. Hidrotalcitas são argilas aniônicas naturais ou sintéticas compostas por lamelas de magnésio e alumínio intercaladas por íons de compensação e água. Após o tratamento térmico, esse tipo de material forma óxidos metálicos com boas propriedades para a catálise, como alta área superficial e distribuição homogênea dos óxidos, proporcionando ainda, após tratamento em atmosfera redutora, partículas metálicas homogeneamente distribuídas e termicamente estáveis.

Os catalisadores obtidos dessa forma têm uma ampla aplicação, pois podem ser preparados com diferentes metais divalentes e trivalentes na estrutura cristalina, que varia de acordo com a reação catalítica em que será empregado, substituindo os originais magnésio e alumínio. Esses materiais de estrutura semelhante recebem o nome de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) ou compostos do tipo hidrotalcita e são empregados, por exemplo, no tratamento de efluentes contendo corantes e como precursores de catalisadores da indústria petroquímica e alcoolquímica.

O objetivo desse trabalho foi, portanto, desenvolver catalisadores de cobre-zinco-alumínio utilizando como precursores materiais do tipo hidrotalcita. Além de verificar a influência das variáveis de preparo na textura, estrutura e atividade do catalisador para a reação de *Water-Gas Shift* a baixas temperaturas.

Mais especificadamente, a intenção foi desenvolver catalisadores variando a proporção entre os metais cobre e zinco, bem como a relação metálica entre metais divalentes e trivalentes, pois a composição do catalisador pode ter influência tanto na morfologia quanto no número de sítios ativos na superfície do catalisador. Também foi analisado o efeito da etapa de envelhecimento do catalisador na pureza dos materiais do tipo hidrotalcita obtidos. Além disso, foram propostos modelos empíricos que relacionaram as propriedades finais dos catalisadores com diferentes razões molares dos metais utilizados na síntese.

Esta dissertação está dividida em 5 capítulos da seguinte forma. No Capítulo 1 é feita uma abordagem inicial do tema e são apresentados os objetivos da dissertação. No Capítulo 2 deste trabalho, é apresentada uma revisão bibliográfica

do tema de pesquisa, situando este trabalho dentro da área de interesse. São abordados tópicos gerais da demanda e tecnologia do hidrogênio, além da parte relacionada aos materiais precursores, salientando conceitos, aplicabilidades, métodos de síntese e composições comumente utilizados. No Capítulo 3, são apresentados os procedimentos experimentais de síntese, caracterização e avaliação dos catalisadores. Os Resultados e Discussões são apresentados no Capítulo 4, sendo dispostos os resultados relevantes obtidos, bem como a discussão dos mesmos. Por fim, o Capítulo 5 apresenta as principais conclusões deste trabalho e são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Hidrogênio

A necessidade por fontes de energia que não tragam danos ao meio-ambiente é uma das forças motrizes que movem os países na busca pelo desenvolvimento econômico e social. A diminuição da dependência de carvão e petróleo, bem como a tendência à “descarbonização” da energia, leva a crer que o hidrogênio será o combustível do futuro (SOUZA, 2003; MORIARTY; HONNERY, 2009). Isso porque se trata de um combustível leve, rico em energia por unidade de massa (cerca de 34kcal/g, quase três vezes o calor de combustão do petróleo) e passível de armazenamento tanto na forma de gás comprimido ou líquido criogênico (JAIN, 2009).

No entanto, o hidrogênio não é uma fonte primária de energia, pois não existe na forma livre na natureza, estando, principalmente, na forma de água ou compostos orgânicos, ou seja, é uma forma de energia que deve ser manufaturada, assim como a eletricidade (BALAT, 2008). A produção mundial de hidrogênio está em torno de 700 bilhões de metros cúbicos ou 62,7 milhões de toneladas anuais (BALL; WIETSCHEL, 2009). Em 2040, há previsões de produção de cerca de 150 milhões de toneladas a fim de suprir a demanda (ARMOR, 2005). No Brasil, estima-se que em 2015 a produção de hidrogênio alcance 12,5 bilhões de metros cúbicos (1,12 milhões de toneladas) (CGEE, 2010).

Atualmente, as principais aplicações do hidrogênio são como matéria-prima para diferentes processos industriais, tanto em fábricas alimentícias como em indústrias químicas e em processos de refino, Figura 2.1. Na indústria alimentícia, o hidrogênio serve como reagente para hidrogenação de óleos e gorduras, enquanto na indústria química é base de produção de peróxido de hidrogênio, fármacos e amônia, que por sua vez é matéria-prima para fertilizantes, correspondendo a quase metade do consumo mundial de hidrogênio. Além disso, há aplicações na indústria siderúrgica, no recozimento de aço, na indústria de eletrônicos, em plantas de

produção de álcoois (principalmente metanol) e finalmente como combustível de foguetes (ARMOR, 1999; BALAT, 2008).

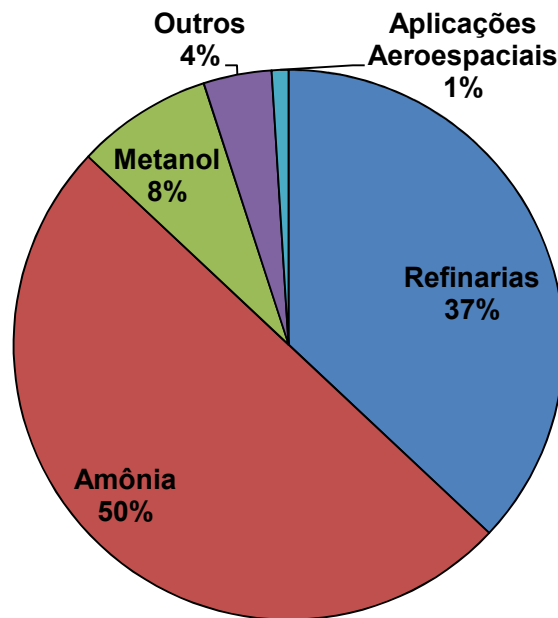


Figura 2.1 – Consumo global de hidrogênio por setor (LAN et al., 2012)

Entretanto, grande parte da produção e quase 40% do consumo mundial de hidrogênio está nas refinarias de petróleo. Antigamente, o hidrogênio era apenas um sub-produto do refino de óleo, mas com as atuais legislações ambientais mais severas, que requerem uma maior remoção de componentes sulfurados e nitrogenados dos derivados de petróleo, o hidrogênio passou a ser intensamente aplicado no hidrotreatamento, hidrodesnitrogenação e hidrodessulfurização de frações pesadas do petróleo, o que diminuiu substancialmente a oferta de hidrogênio no mercado.

Apesar desta utilização em importantes setores industriais, o *status* de hidrogênio como combustível se tornou mais evidente a partir da década de 90, devido ao advento de células a combustível, mais eficientes que motores tradicionais à combustão (BALL; WIETSCHEL, 2009). As células a combustível mais empregadas são as células com membrana trocadora de prótons, Figura 2.2. As células deste tipo são dispositivos que possuem eletrodos, geralmente de platina,



separados por membranas permeadoras de prótons que permitem a oxidação do hidrogênio, liberando elétrons, que por fim geram a corrente elétrica. Enquanto isso, prótons permeiam a membrana até o eletrodo oposto, onde juntamente com o ar ocorre a redução e formação de água. Neste caso, a geração de energia elétrica tem como único produto a água (SOUZA, 2003).

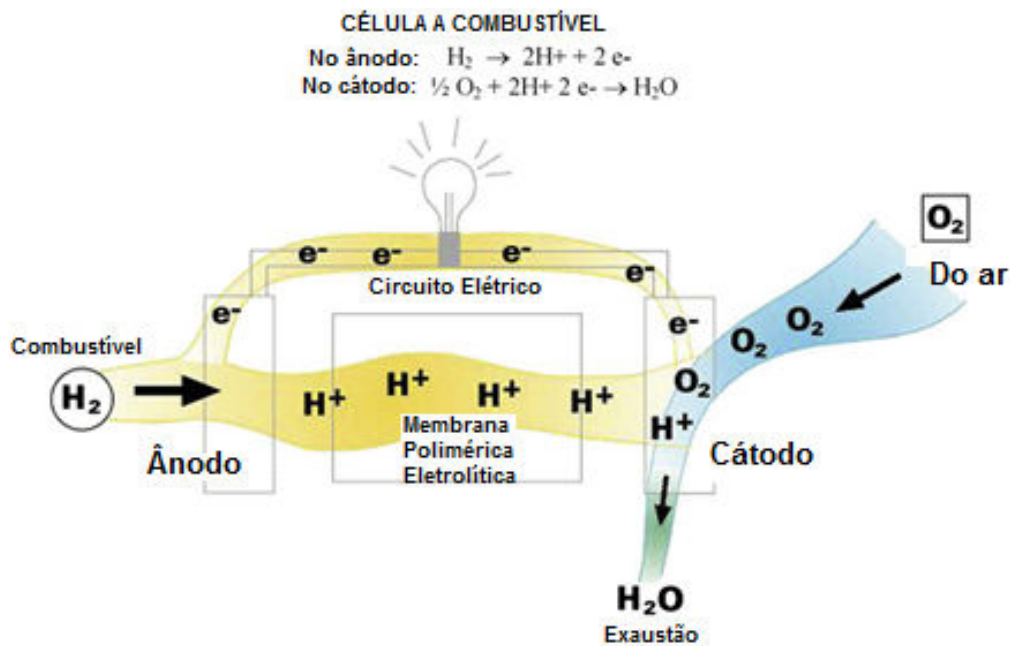


Figura 2.2 – Esquema de funcionamento de uma célula a combustível com membrana trocadora de prótons (JAIN, 2009).

As células a combustível tem diversas aplicações estáticas, como em geração de energia para hospitais, escolas, entre outros, mas o maior interesse é em aplicação desta tecnologia para sistemas de transporte, principalmente veículos pequenos e de transporte coletivo. Isso porque diminuiria a emissão de gases poluentes como dióxido e monóxido de carbono, além de outros gases tóxicos como  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$ , para o ar das grandes metrópoles e, dessa forma, contribuiria para menores índices de doenças respiratórias na população, diminuiria os efeitos das ilhas de calor e os riscos das chuvas ácidas nos arredores dos aglomerados urbanos (BALL; WIETSCHERL, 2009). Um exemplo de aplicação de células a combustível é o ônibus híbrido desenvolvido por pesquisadores da COPPE/UFRJ, Figura 2.3.



Figura 2.3 – Ônibus movido a hidrogênio desenvolvido no Brasil (PLANETA COPPE, 2012).

O hidrogênio só não se torna um combustível totalmente livre de emissões de dióxido de carbono para a atmosfera devido à sua forma de obtenção. A maior parte do hidrogênio produzido atualmente vem da reforma a vapor de hidrocarbonetos, principalmente gás natural, petróleo e carvão mineral. Outras formas de obtenção são: reforma seca de hidrocarbonetos, que gera um gás de síntese com menor razão  $H_2/CO_2$  no final do processo; a oxidação seletiva de hidrocarbonetos; e a eletrólise da água, a qual ainda não se apresenta economicamente viável devido à dependência de custos de energia elétrica para sucesso do empreendimento, apesar de se utilizar a fonte mais abundante de  $H_2$  do planeta, a água, e resultar em hidrogênio puro como produto (BOCKRIS, 1999). Melhoramentos na reforma de hidrocarbonetos leves utilizando reatores com membranas também têm sido propostos. Esse tipo de reator permite maior rendimento na obtenção de hidrogênio, tendo em vista que a remoção ou separação seletiva do próprio hidrogênio pela membrana, que desloca o equilíbrio da reação, fator limitante do processo convencional (ZAMAN; CHAKMA, 1994).

A utilização de matérias-primas renováveis também vem sendo estudada por diversos pesquisadores, e se tornam fundamentais para fazer do hidrogênio um combustível limpo, com baixíssimas emissões de gases para o efeito estufa, mesmo considerando o ciclo total de carbono da cadeia de processamento. A obtenção do biohidrogênio, como também é chamado, parte da reforma do bioetanol (ALONSO *et al.*, 2009) e da reforma do biogás (SERRANO-LOTINA *et. al.*, 2011).

Apesar destes estudos, cerca de 96% do hidrogênio produzido ainda provém de matérias-primas fósseis, Figura 2.4, sendo os métodos de reforma a vapor e oxidação parcial os mais empregados (BALAT, 2008). Aproximadamente 48% do hidrogênio produzido no mundo é obtido através da reforma a vapor de metano, por ser o mais comum e mais econômico método de obtenção de hidrogênio (BALAT, 2008). O fluxograma simplificado do processo de reforma até a obtenção do hidrogênio pode ser visto na Figura 2.5.

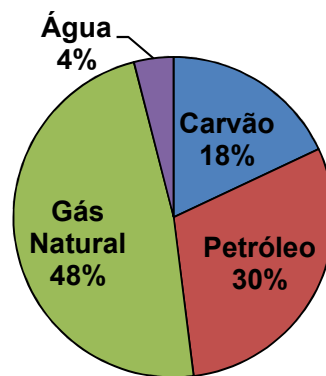


Figura 2.4 – Fontes de matéria-prima para produção de H<sub>2</sub> (LAN *et al.* 2012).

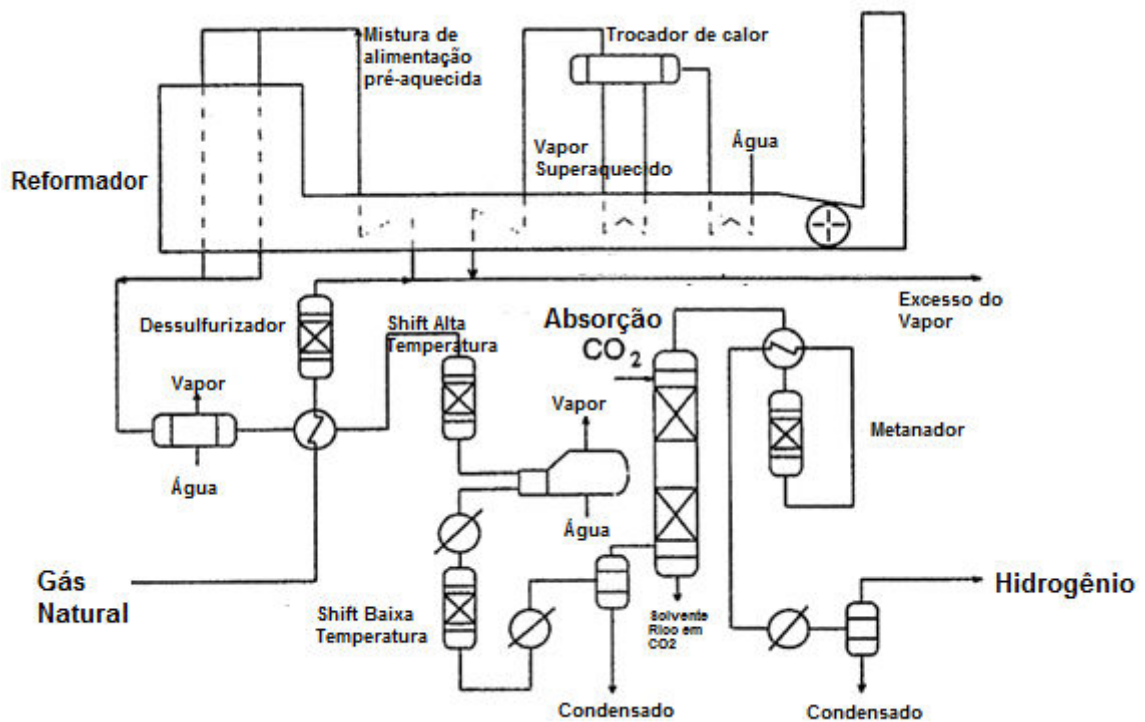
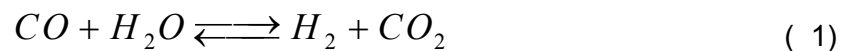


Figura 2.5 – Fluxograma do processo de reforma de gás natural (ARMOR, 1999).

Pode-se dizer que o processo de reforma a vapor consiste na reação de hidrocarbonetos leves dessulfurizados (com ponto de ebulição inferior a 250°C) que reagem com a água a temperaturas até 800 ou 900°C, em presença de catalisador, geralmente a base de Níquel, resultando em uma mistura de gases, composta por hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, chamada gás de síntese. Para a produção de uma corrente rica em hidrogênio, essa mistura segue para a unidade de reação de deslocamento água-gás, mais conhecida como reação de *Water-Gas Shift* (WGS), Equação 1. Esta é uma reação exotérmica ( $\Delta H = -41,1\text{kJ/mol}$ ) em que o monóxido de carbono reage com vapor de água produzindo hidrogênio e dióxido de carbono.



O objetivo do uso da reação de WGS é aumentar a produção de hidrogênio e diminuir a concentração de monóxido de carbono oriundo da reação de reforma a vapor, uma vez que o CO é um grande contaminante, tanto para a síntese de amônia como para células a combustível. O intuito de transformar CO em CO<sub>2</sub> torna a remoção dos compostos carbonados mais econômica devido à maior facilidade de separação do CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> em uma coluna de absorção, Figura 2.5. Processos mais atuais utilizam PSA (*Process Swing Adsorption*) para remoção de CO<sub>2</sub>, com vantagem de não utilizar solventes para sua remoção. Para aplicações em células a combustível, a concentração final de CO deve ser inferior a 0,1%, mas este valor pode mudar dependendo do tipo de célula empregada (SOUZA, 2003; VELU *et al.*, 2001). Para obter estas altas conversões, a reação é dividida em dois estágios: o primeiro, a altas temperaturas (HTS – *High Temperature Shift*) em torno de 400°C; e o segundo estágio, a baixas temperaturas (LTS – *Low Temperature Shift*) em cerca de 200°C, ambos ocorrendo em leito catalítico. Caso ainda haja CO na corrente, um reator de metanização catalítica é adicionado após a reação de *Shift*, o qual permite a conversão de quantidades mínimas de CO, resultando em hidrogênio de alta pureza (ARMOR, 1999). Uma alternativa consiste na utilização de um reator catalítico para a oxidação seletiva do monóxido de carbono com oxigênio, minimizando a oxidação do hidrogênio, que é o produto de interesse (SOUZA *et al.*, 2007).

## 2.2 Projeto de Catalisadores

A obtenção de hidrogênio está ligada à catálise heterogênea, que é a base do processo de reforma a vapor, bem como dos estágios da reação de *Shift* dentre outros inúmeros processos que utilizam catalisadores no campo da petroquímica, álcoolquímica, de alimentos, química fina e ambiental. Portanto, é de extrema importância projetar catalisadores para estes processos.

O preparo de um catalisador envolve fundamentos como fenômenos superficiais e o conhecimento de propriedades físico-químicas (SCHMAL, 2011). Além disso, com o desenvolvimento de instrumentos cada vez mais precisos torna-se possível a caracterização quase completa do catalisador e, com isso, permite ao pesquisador conhecer características como morfologia ou fases presentes no material, área específica, área e dispersão metálica, volume de poros, ligações adsorventes, quantidade de perda mássica inerente ao aquecimento, redutibilidade, composição superficial e elementar, dentre outras características. Com essas e demais informações, é possível, através de suposições fundamentadas, propor modificações nas condições de síntese de um material e desta forma verificar a influência das variáveis de síntese na morfologia e atividade catalítica.

No preparo de catalisadores, Figura 2.6, existem diversas variáveis a definir em todas as etapas (Fase I, II e III). A composição do catalisador, os metais a serem utilizados, o tempo e a temperatura de envelhecimento, a necessidade de lavagem, a temperatura e o tempo de secagem e de calcinação, além da taxa de aquecimento podem influenciar as propriedades finais do material dessa forma obtido. Além disso, também devem ser levados em conta os custos de produção deste catalisador, já que há precursores de metais que demandam investimentos elevados. Isso tudo faz da síntese de catalisadores uma prática, que apesar de muitas vezes ser rápida e simples, é baseada em uma teoria muito complexa.

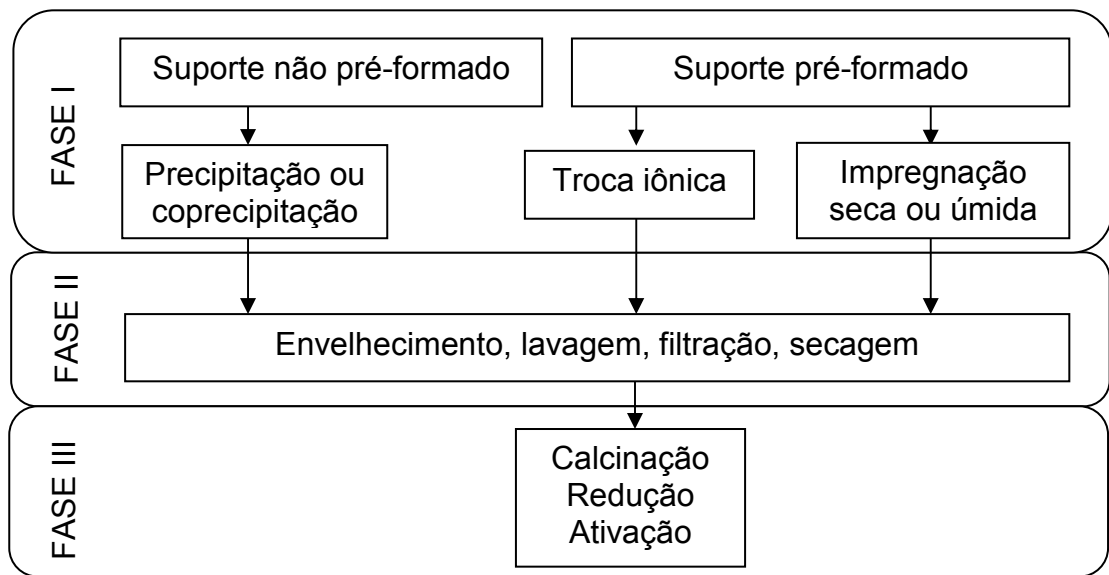


Figura 2.6 – Esquema geral de preparo de catalisadores  
(adaptado de SCHMAL, 2011)

### 2.3 Argilas

As argilas são grupos de materiais com estruturas pilarizadas, cuja característica principal é a distribuição de átomos ou moléculas em forma de camadas. Estão entre os minerais mais comuns presentes na Terra e possuem diversas aplicações, como na produção de cerâmicas e de materiais de construção. Além disso, apresentam funções importantes na agricultura, pois auxiliam a definir a estrutura do solo, bem como sua textura, retenção de água e fertilidade (VACCARI, 1998). No entanto, as argilas também são empregadas como agentes adsorventes, catalisadores e como trocadores iônicos dependendo das propriedades específicas destes materiais (VACCARI, 1999, 1998).

As argilas podem ser divididas em dois grandes grupos: as argilas catiônicas, amplamente encontradas na natureza; e argilas aniônicas, que são raras no meio ambiente, mas que são simples de sintetizar (TRIFIRO *et al.*, 1988). As argilas catiônicas possuem camadas alumino-silicatos carregadas negativamente, com cátions pequenos preenchendo os espaços entre essas camadas para que ocorra o balanceamento (VACCARI, 1999). São geralmente preparadas a partir de minérios e

podem ser utilizadas como catalisadores ácidos (VACCARI, 1998), ou ainda usadas como trocadoras catiônicas, o que, por exemplo, possibilita a sua aplicação na remoção de poluentes orgânicos de solos (KLUMPP *et al.*, 1993).

Já as argilas aniônicas são materiais que possuem estruturas em camadas de hidróxidos metálicos com cargas positivas, e entre essas camadas estão os ânions de compensação e moléculas de água (CREPALDI; VALIM, 1998). Geralmente recebem a denominação de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL ou *Layered Double Hydroxides* - LDH), referente às suas características estruturais, tendo em vista que há a presença de dois ou mais cátions metálicos (di- e trivalentes) na camada de hidróxidos. A argila aniônica mais conhecida é a hidrotalcita, sendo que sua estrutura apresenta propriedades úteis a catalise.

## 2.4 Hidrotalcitas

As hidrotalcitas são argilas aniônicas presentes na natureza de forma rara, mas que são facilmente sintetizadas (CAVANI *et al.*, 1991). Possuem baixa dureza e baixa densidade (FORANO *et al.*, 2006). As principais características do material, como a estrutura cristalina e composição, além dos métodos de síntese e variáveis que possuem efeitos na morfologia e/ou atividade catalítica, serão descritas a seguir.

### 2.4.1 Estrutura

As hidrotalcitas são estruturas cristalinas de magnésio e alumínio dispostas em lamelas com íons carbonato como ânion de compensação interlamelar, ou seja, são estruturas lamelares de hidroxicarbonatos de magnésio e alumínio.

A camada de hidróxidos metálicos apresenta estrutura octaédrica, onde os metais divalentes e trivalentes ocupam o centro do octaedro, enquanto os vértices são preenchidos por grupos hidroxilas, Figura 2.7. Um conjunto dessas estruturas octaédricas forma uma lâmina semelhante à estrutura de uma camada do tipo

brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), exceto à presença de metais trivalentes substituindo os divalentes nos centros do octaedro, o que deixa a camada carregada positivamente e, devido a isso, íons carbonato são necessários entre as lamelas de hidróxidos a fim de compensar a carga positiva, estabilizando a estrutura hidrotalcita, Figura 2.8.

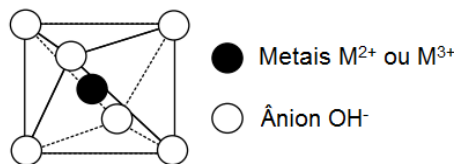


Figura 2.7 – Esquema da estrutura octaédrica de hidrotalcitas  
(GOH *et al.*, 2008, modificado)

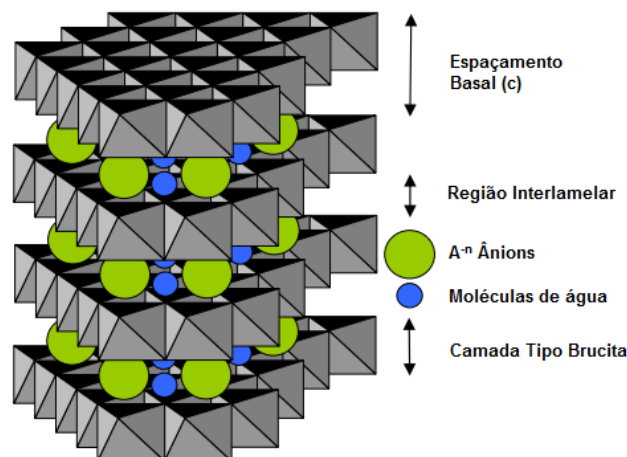


Figura 2.8 – Esquema da estrutura de HDL do tipo hidrotalcita.  
(GOH *et al.*, 2008, modificado)

As hidrotalcitas naturais apresentam fórmula química definida como  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , sendo derivada de camadas brucitas com substituição do magnésio por alumínio (FORANO *et al.*, 2006). A substituição com manutenção da estrutura octaédrica é possível devido à semelhança entre os raios iônicos do cátion magnésio (0,066nm) e alumínio (0,051nm).

É possível a substituição de magnésio e alumínio por outros cátions divalentes e trivalentes, mantendo a estrutura octaédrica e lamelar das hidrotalcitas (CAVANI *et al.*, 1991; GHERARDI *et al.*, 1983; PORTA *et al.*, 1995, CREPALDI;



VALIM, 1998). Nesses casos, os hidróxidos duplos lamelares obtidos são chamados também de materiais do tipo hidrotalcita (*Hydrotalcite-Type like-compounds*, HTLC).

A fórmula química geral para materiais do tipo hidrotalcita é dada pela Equação 2 (REICHLE, 1986).



onde:

$M^{2+}$ : cátions divalentes, Mg, Ni, Zn, Ca, Cu, Co, ...

$M^{3+}$ : cátions trivalentes, Al, Fe, Cr, Ga, ..

A: ânions de compensação,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$

x: proporção de troca entre os cátions trivalentes por cátions totais. Valores entre 0,1 e 0,5 permitem observar a formação de HDL, mas apenas na faixa de valores entre 0,2 e 0,33 há formação de fase tipo hidrotalcita pura (CAVANI *et al.*, 1991).

n: número de mols de água por mols de cátions, que indica o estado de hidratação do Hidróxido Duplo Lamelar.

Os materiais do tipo hidrotalcita podem assumir diferentes configurações de célula unitária de acordo com o empilhamento das lamelas de hidróxidos e de ânions. As hidrotalcitas possuem um sistema do tipo romboédrico, onde os parâmetros de célula são iguais, mas os ângulos entre elas, apesar de iguais, são diferentes de  $90^\circ$ , com empilhamento de três unidades de camada (Politipo 3R). Outra configuração que os HDL tendem a se estabilizar é na estrutura hexagonal compacta, que podem apresentar empilhamento duplo - Politipo 2H - ou simples - Politipo 1H, conforme Figura 2.9. Além disso, na estrutura hexagonal, a base da estrutura possui ângulo reto com o corpo da estrutura cristalina, e na base, os ângulos entre os parâmetros de rede são iguais a  $120^\circ$  (VACCARI, 1998; CALLISTER, 2002).

Outra informação importante sobre a estrutura dos materiais do tipo hidrotalcita é o tamanho dos parâmetros de rede **a** e **c**, onde o parâmetro **a** corresponde a distância entre átomos metálicos adjacentes na camada de hidróxidos, enquanto o parâmetro **c** está relacionado à altura de uma célula unitária. Para estruturas 3R, a distância interlamelar assume valor de  $c/3$ , e em estruturas 2H

e 1H, corresponde a  $c/2$  e  $c$ , conforme Figura 2.9 (CREPALDI; VALIM, 1998; EL MALKI *et al.*, 1993).

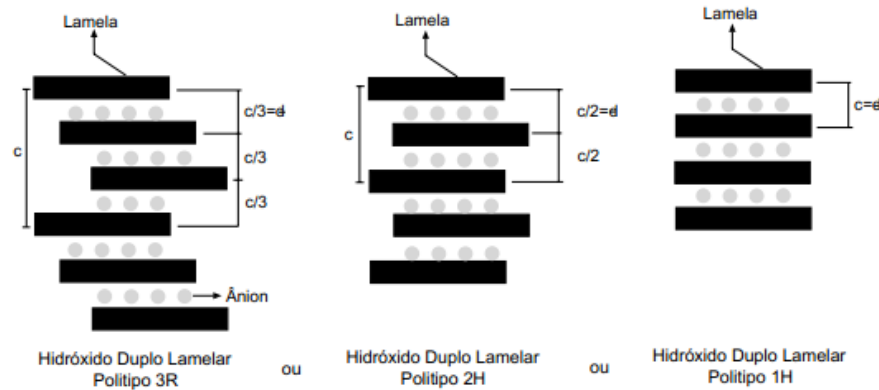


Figura 2.9 – Polítipos para hidróxidos duplos lamelares (CREPALDI; VALIM, 1998).

Os parâmetros de rede da estrutura do HDL podem variar de acordo com as condições de síntese do material, tanto em relação à composição, quanto em relação ao método de síntese e/ou de tratamento térmico.

Difratogramas típicos de materiais do tipo hidrotalcita estão na Figura 2.10. Nota-se que os picos característicos são semelhantes. No entanto, a intensidade e a largura dos picos variam, pois possuem relação com a cristalinidade do material, influenciada pelo método de síntese.

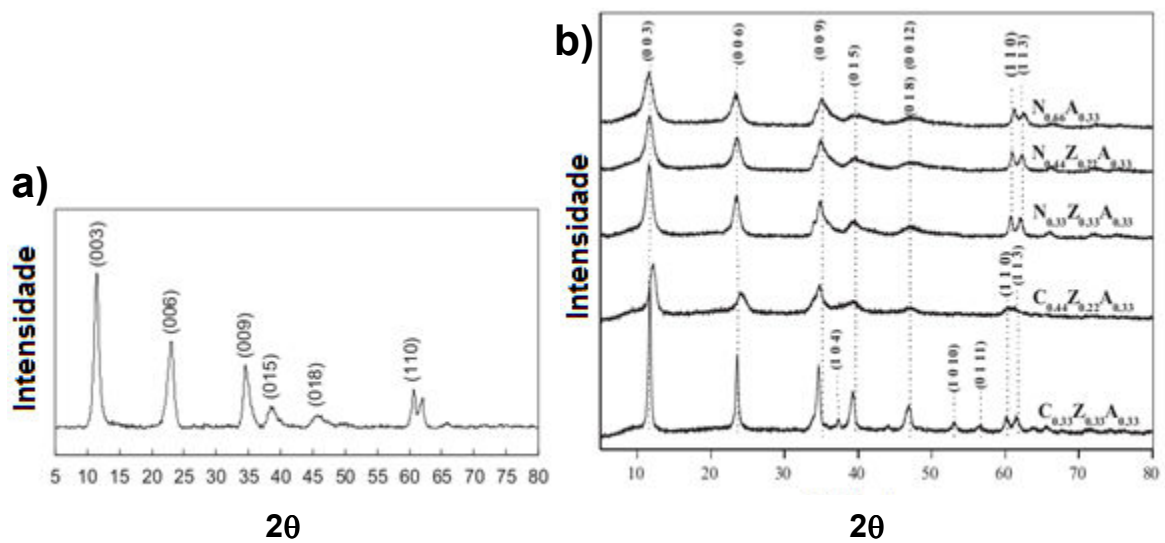


Figura 2.10 – Difratograma típico de materiais do tipo hidrotalcita: (a) GOH *et al.*, 2008; (b) FUENTES *et al.*, 2011.

### 2.4.2 Composição

Mesmo respeitando a fórmula química geral de uma hidrotalcita, é possível variar a proporção ou a quantidade de metais presentes na estrutura, além da razão e da natureza dos cátions e dessa forma obter estruturas com características diferentes, mais indicadas para cada aplicação.

- Natureza dos Cátions

A escolha dos cátions utilizados para produção das estruturas do tipo hidrotalcita variam de acordo com cada aplicação. Entre os cátions divalentes utilizados estão, além do próprio magnésio (MIYATA, 1980), o manganês, ferro, cobalto (ESPINAL *et al.*, 2012), níquel, cobre (LWIN *et al.*, 2001), zinco (INAYAT *et al.*, 2004) e cálcio. Já entre os cátions trivalentes comumente empregados estão alumínio, cromo, manganês e ferro (MA *et al.*, 2011).

Os cátions presentes na estrutura do tipo hidrotalcita devem possuir raios atômicos próximos para que seja possível a sua acomodação na camada do tipo brucita (VACCARI, 1998) e, além disso, devem apresentar coordenação octaédrica.

Ainda é possível utilizar mais de um metal divalente na camada de hidróxidos para formação dos HDL, levando a materiais com características distintas e ampliando ainda mais as aplicações desse tipo de material. Já foram empregados para a síntese de catalisadores derivados de HDL para o conjunto Ni/Mg/Al, Cu/Zn/Al, Cu/Mg/Al, Mg/Co/Al entre outros. Para muitas aplicações, o objetivo é obter uma camada com distribuição homogênea desses cátions permitindo que tanto os HDL como os óxidos mistos derivados destes materiais apresentem uma melhor atividade catalítica.

- Natureza dos Ânions

Os ânions na estrutura dos HDL possuem a função de contrabalancear a carga oriunda da camada de hidróxidos metálicos. Dependendo do ânion de compensação e de sua concentração, a estrutura do tipo hidrotalcita não se estabiliza e dessa forma, origina morfologias diferentes que não possuem as características desejadas de material lamelar. Isso ocorre devido às diferentes interações entre as camadas do tipo brucita de acordo com o ânion presente entre elas.

Diversas espécies aniônicas são utilizadas para a formação da estrutura do tipo hidrotalcita, onde podem ser citados haletos ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), oxo-ânions ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ , ...), ânions complexos ( $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[NiCl_4]^{2-}$ , ...), polioxo-metalatos ( $V_{10}O_{28}^{6-}$ ,  $Mo_7O_{24}^{6-}$ , ...) e ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas, ...) (CREPALDI; VALIM, 1998).

A capacidade de troca aniônica de hidrotalcitas foi estudada por Miyata (1983), que comparou diferentes ânions monovalentes e divalentes. Os ânions hidroxilas foram os mais seletivos para a estabilização da estrutura do tipo hidrotalcita, quando comparadas aos demais ânions monovalentes ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ), enquanto para os ânions divalentes os carbonatos se mostraram mais seletivos à formação dos HDL em comparação aos sulfatos.

- Razão  $M^{2+}/M^{3+}$  e Distribuição dos Cátions na Camada do Tipo Brucita

A razão entre os metais  $M^{2+}/M^{3+}$  determina a densidade de carga da camada dos hidróxidos e conseqüentemente a quantidade de ânions interlamelares necessários para equilibrar a carga da estrutura. Essa razão molar entre os cátions, também pode ser expressa pela razão do número de mol de metal trivalente em relação ao número total de mols de metais ( $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ ). Os valores que permitem a formação de HDL estão entre 0,18 e 0,34 (REICHLE, 1986). Se a variável for a razão de  $M^{2+}/M^{3+}$ , os valores ficam em torno de 2 a 4. A Tabela 2.1 contém alguns valores comuns típicos da composição da camada de cátions.

A fase tipo hidrotalcita pura é obtida quando a relação de metal divalente e trivalente for inferior a 4, aliada à uma menor razão entre os cátions divalentes cobre/zinco, caso contrário, a fase malaquita ((Cu,Zn)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>) pode tornar-se dominante (BUSETTO *et al.*, 1984). Entretanto, para razões M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> acima de 3 também pode ser possível encontrar fases malaquita, auricalcita ((Cu,Zn)<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e hidrotalcita. Além disso, quando M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> for menor que 3 o alumínio em excesso precipita na forma de hidróxido (GHERARDI *et al.*, 1983).

Os parâmetros de rede também sofrem influência da composição, pois o parâmetro *c* depende do tamanho e da concentração do ânion de compensação interlamelar, enquanto o parâmetro *a* depende da natureza e do raio atômico dos cátions presentes na lamela (PAUSCH *et al.*, 1986). Conforme se reduz o teor de alumínio, há um aumento no parâmetro *c*, relacionado ao espaçamento entre as lamelas, podendo variar entre 23,3Å (Mg<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> = 5) e 22,8Å (Mg<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> = 4 a 2,5) (CAVANI *et al.*, 1991). Em razão do raio atômico do cátion Al<sup>3+</sup> ser ligeiramente menor do que o do Mg<sup>2+</sup>, quanto mais alumínio houver na estrutura, menor será a distância entre os átomos, variando de 3,14Å na brucita pura, para 3,04 e 3,036Å para razões de Mg<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> entre 2 e 1,5 (CAVANI *et al.*, 1991).

Tabela 2.1 – Valores típicos para a razão M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>.

<b>Autores</b>	<b>Cátions M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup></b>	<b>M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup></b>
<b>ZHANG <i>et al.</i>, 2008</b>	(Cu-Zn)/Al	4
<b>PEREZ <i>et al.</i>, 2012</b>	Zn/(Al+Cr)	2
<b>PALMER <i>et al.</i>, 2009</b>	Mg/Al	2;3;4
<b>LWIN <i>et al.</i>, 2001</b>	Cu/Al	0,5;1;2;3;4
<b>FUENTES <i>et al.</i>, 2011</b>	(Cu+Zn)/Al e (Ni+Mg)/Al	2
<b>SOUZA <i>et al.</i>, 2008</b>	(Cu+Zn)/Al	3
<b>FERREIRA <i>et al.</i>, 2009</b>	(Cu+Mg)/Al	4
<b>BUSETTO <i>et al.</i>, 1984</b>	(Cu+Zn)/Al	2,2 a 9

### 2.4.3 Aplicações de Materiais do Tipo Hidrotalcita

As hidrotalcitas são utilizadas diretamente na forma de catalisadores ou como precursores para óxidos metálicos. Algumas aplicações são listadas na Tabela 2.2. Nota-se a presença desse tipo de material para uma gama extensa de reações, como, por exemplo, em reações de catálise básica (I), reações de catálise metálica (II) e processos de adsorção (III).

Tabela 2.2 – Aplicações de catalisadores derivados de hidrotalcitas.

	<b>Aplicações</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Referência</b>
<b>I</b>	- Condensação aldólica de citral com acetona	Mg/Al	NODA PEREZ <i>et al.</i> , 2004
	- Desidrogenação de isoprano	Mg/Al	CORMA <i>et al.</i> , 1994
	- Produção de calconas e flavononas de interesse farmacêutico	Mg/Al	CLIMENT <i>et al.</i> , 1995
	- Produção de Biodiesel	Mg/Al	DI SERIO <i>et al.</i> , 2012
	- Remoção de SO <sub>x</sub>	Co; Cu/Mg/Al/Cr; Fe	POLATO <i>et al.</i> , 2008
<b>II</b>	- Reforma a vapor de etanol	Ni/Mg/Al	LI <i>et al.</i> , 2010
	- Reforma Seca de metano	Ni/Mg/Al	TSYGANOK <i>et al.</i> , 2003
	- Síntese de metanol	Cu/Zn/Al	BUSETTO <i>et al.</i> , 1984
	- Fotocatálise (Conversão de Dióxido de carbono em metanol)	Zn/Ga; Zn/Cu/Ga	AHMED <i>et al.</i> , 2012
	- Reação de Deslocamento Água-Gás	Cu/Zn/Al; Ni/Zn/Al	FUENTES <i>et al.</i> , 2011
<b>III</b>	- Remoção de Oxiânions	Vários	GOH <i>et al.</i> , 2008
	- Adsorção de corantes	Mg/Al	EL GAINI <i>et al.</i> , 2009

### 2.5 Métodos de Síntese de Hidróxidos Duplos Lamelares

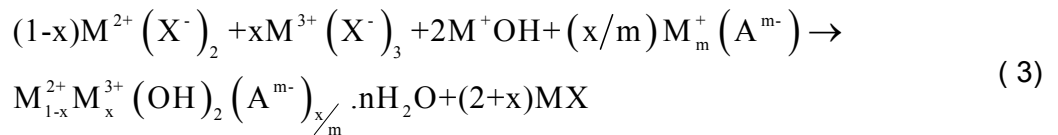
As condições para a síntese de HDL são descritas a seguir independentemente da aplicação do HDL, ou seja, são as condições para a obtenção de materiais do tipo hidrotalcita para diferentes metais divalentes e trivalentes, visando sempre à formação da estrutura lamelar.

Diversos métodos são propostos para a síntese de HDL, como o método da coprecipitação, do sal-óxido, método hidrotérmico, ou ainda com utilização de microondas. A diferença entre essas metodologias faz com que haja a obtenção de

materiais com características distintas, como por exemplo, uma maior cristalinidade, melhor homogeneidade ou com melhor reprodutibilidade.

A precipitação simultânea dos cátions metálicos em condição de supersaturação é o método mais utilizado para síntese de HDL. A alta ou baixa supersaturação pode ser obtida a partir de métodos físicos (evaporação) ou por métodos químicos (variação de pH), sendo este último o método mais utilizado para síntese de HDL (CREPALDI; VALIM, 1998).

A coprecipitação a pH variável é realizada através do gotejamento de uma solução de nitratos dos sais com os cátions de interesse (divalente e trivalente) sobre uma solução básica com os ânions de compensação interlamelar. Esse método também é conhecido como método do sal-base, fazendo referência ao gotejamento da solução com sais dos metais sobre uma solução básica. A reação de precipitação é apresentada pela Equação 3, onde  $M^{2+}$  são os metais divalentes ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ), e  $M^{3+}$  são os trivalentes ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) enquanto  $M^+$  é o metal monovalente ( $Na^+$  ou  $K^+$ ). X é o contraíon dos sais precursores e de A, que é o ânion de compensação interlamelar.



A coprecipitação é comumente utilizada, pois não requer aparelhagem complexa para realizar a síntese, sendo empregada na preparação de diversos sistemas de HDL, como de Mg-Al- $CO_3$  (NODA PÉREZ, *et al.*, 2004) e Cu-Zn-Al- $CO_3$  (SOUZA *et al.*, 2008).

A flexibilidade deste método se deve à possibilidade de variação das concentrações das soluções, da velocidade de adição dos reagentes, do grau de agitação, da temperatura de mistura. Esta é geralmente a ambiente, podendo em alguns casos ser a temperatura de envelhecimento (CALLAGHAN *et al.*, 2003; GHERARDI *et al.*, 1983), ou ainda inferiores à ambiente, para evitar formação de outras fases, como hidróxidos simples. Outro fator importante é o pH final da mistura, o qual está diretamente ligado à composição do composto desejado. A escolha do pH deve ser tal que permita a precipitação de hidroxicarbonatos do conjunto de metais e não apenas de carbonatos dos metais individuais, ou até

mesmo de hidróxidos simples. A Figura 2.11 ilustra a curva de titulação potenciométrica de diferentes metais quando adicionada uma base, no caso  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , para uma precipitação a alta supersaturação. Nota-se que no caso de Cu/Zn/Al dificilmente irá se obter HDL puros em alta saturação, pois a precipitação será sequencial e individual conforme o aumento de pH da solução. Por isso, para este caso, é mais interessante o uso de baixa saturação.

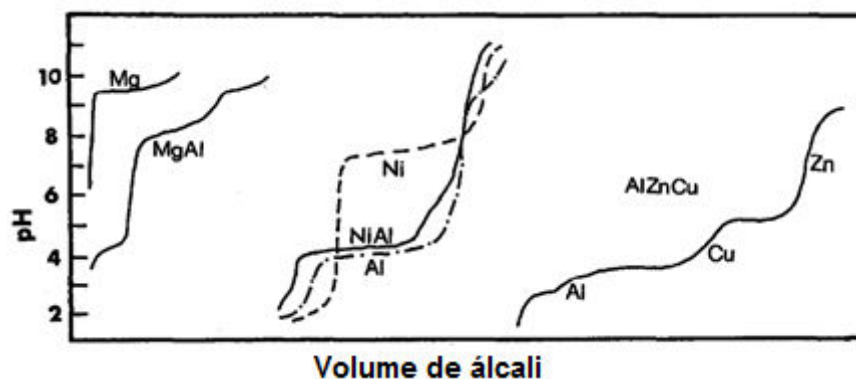


Figura 2.11 – Curva de titulação de diferentes metais (CAVANI *et al.*, 1991).

A precipitação a pH constante tem grandes vantagens em comparação ao método anterior em relação a homogeneidade e cristalinidade do material formado, pois o pH é um dos responsáveis pela velocidade de formação do precipitado e isso interfere diretamente na composição superficial de um catalisador. A desvantagem da utilização de pH constante é a necessidade de um aparato mais sofisticado, como controlador de pH e bombas injetoras.

## 2.6 Decomposição Térmica dos HDL

O tratamento térmico dos hidróxidos duplos lamelares tem como objetivo a modificação da estrutura do catalisador a fim de formar uma mistura de óxidos-hidróxidos. O processo se dá a partir de transições endotérmicas, que depende da natureza do cátion, tipo de ânion de compensação e cristalinidade do material



(VACCARI, 1998). A calcinação interfere substancialmente nas características texturais e morfológicas do material, como área específica e metálica, estrutura e volume de poros (SCHMAL, 2011). Para argilas aniônicas, na decomposição térmica ocorre o colapso da estrutura lamelar original, transformando os hidróxi-carbonatos metálicos em óxidos dos metais, que desta forma apresentam grande aplicação industrial (VACCARI, 1998; CAVANI *et al.*, 1991).

Para as hidrotalcitas sintéticas de magnésio e alumínio, o processo é constituído geralmente por duas transições endotérmicas. A primeira transição ocorre até 200°C e corresponde a perda de quatro moléculas de água interlamelar de forma reversível. Já na segunda etapa, há perdas simultâneas de grupos hidróxidos e carbonatos na forma de água e dióxido de carbono em temperaturas entre 250°C e 450°C. A segunda transição também é reversível para casos em que a temperatura final de calcinação não exceda 550-600°C (REICHLE *et al.*, 1986). Na Figura 2.12 tem-se a representação dessas etapas, onde se pode observar a modificação na estrutura da original hidrotalcita até a formação do óxido de magnésio.

Também na Figura 2.12, pode-se notar que os aumentos da área específica e volume de poro do material ocorrem com o aumento da temperatura de calcinação. No entanto, quando a temperatura final do tratamento é próxima a 600°C há um decréscimo significativo na área específica, fato também comprovado por Miyata (1975), o qual observou um máximo valor nas áreas específicas em função do tratamento térmico dos HDL entre 400 e 600°C (Figura 2.13), para materiais do tipo hidrotalcita com diferentes íons interlamelares, como ânions  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{Cl}^-$  compondo com  $\text{CO}_3^-$  e água a camada intersticial (MIYATA, 1975).

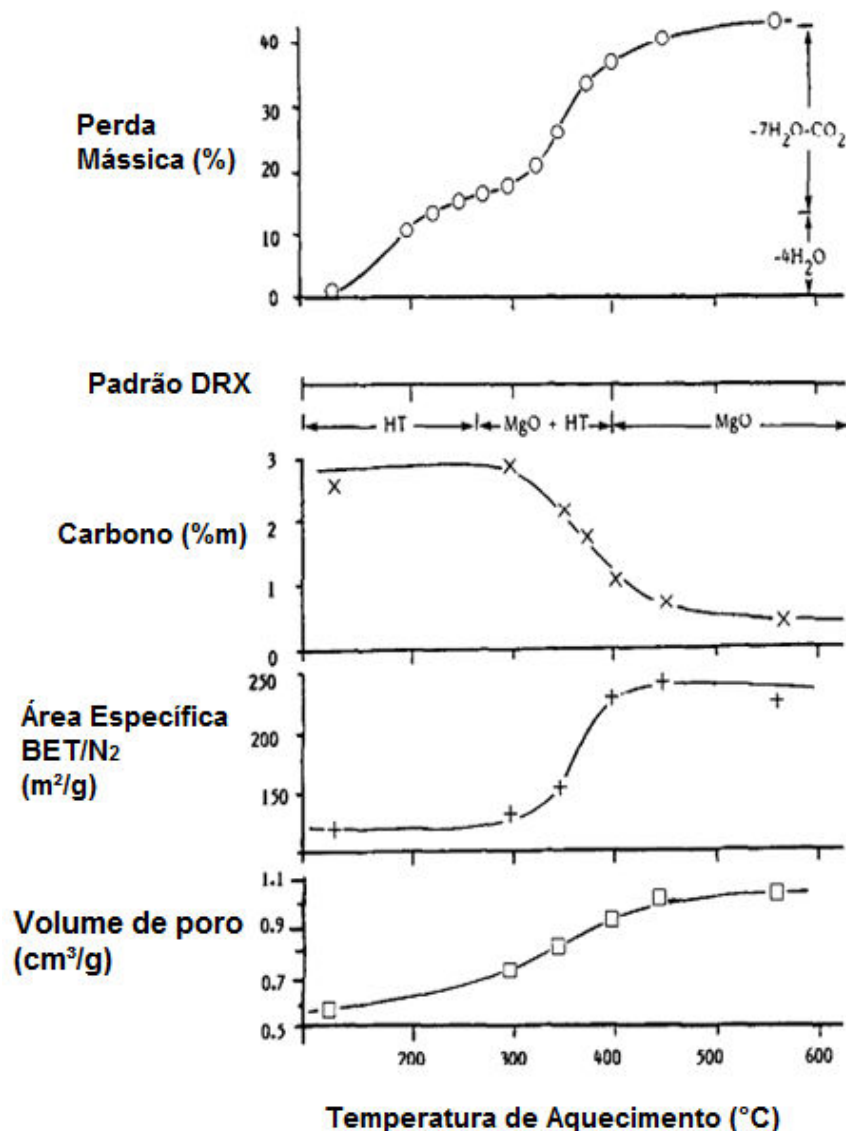


Figura 2.12 – Influência da decomposição térmica de hidrotalcitas sobre suas propriedades (REICHLE *et al.*, 1986).

Outra maneira para visualizar a mudança de fase do catalisador é o acompanhamento dos difratogramas de raios-X em função da temperatura do tratamento térmico, Figura 2.14. Nota-se que, com o aumento da temperatura, há o colapso da estrutura da hidrotalcita, evidenciado pelo desaparecimento dos picos de difração relativos aos planos (003) e (006), e aparecimento e posterior aumento dos picos de difração relativos aos óxidos dos metais correspondentes. No caso de HDL de Mg/Al, quando a temperatura de calcinação for superior a 900°C, há a formação de espinélio  $MgAl_2O_4$ , altamente estável e, portanto, irreversível (HIBINO *et al.*, 1995). Para HDL de Cu/Zn/Al, a partir de 600°C, já é possível verificar a presença de fase cristalina de CuO, ZnO e espinélio de  $ZnAl_2O_4$  (GINES *et al.*, 1997).

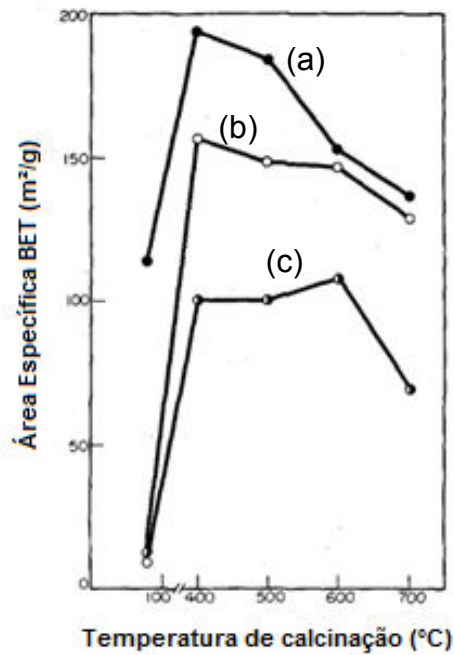


Figura 2.13 – Variação da área específica para diferentes HDL com a temperatura de calcinação para diferentes ânions de compensação: (a)  $[\text{Mg}.\text{Al}][\text{NO}_3.\text{CO}_3.\text{H}_2\text{O}]$ ; (b)  $[\text{Mg}.\text{Al}][\text{Cl}.\text{CO}_3.\text{H}_2\text{O}]$ ; (c)  $[\text{Mg}.\text{Al}][\text{ClO}_4.\text{CO}_3.\text{H}_2\text{O}]$ . (MIYATA, 1975).

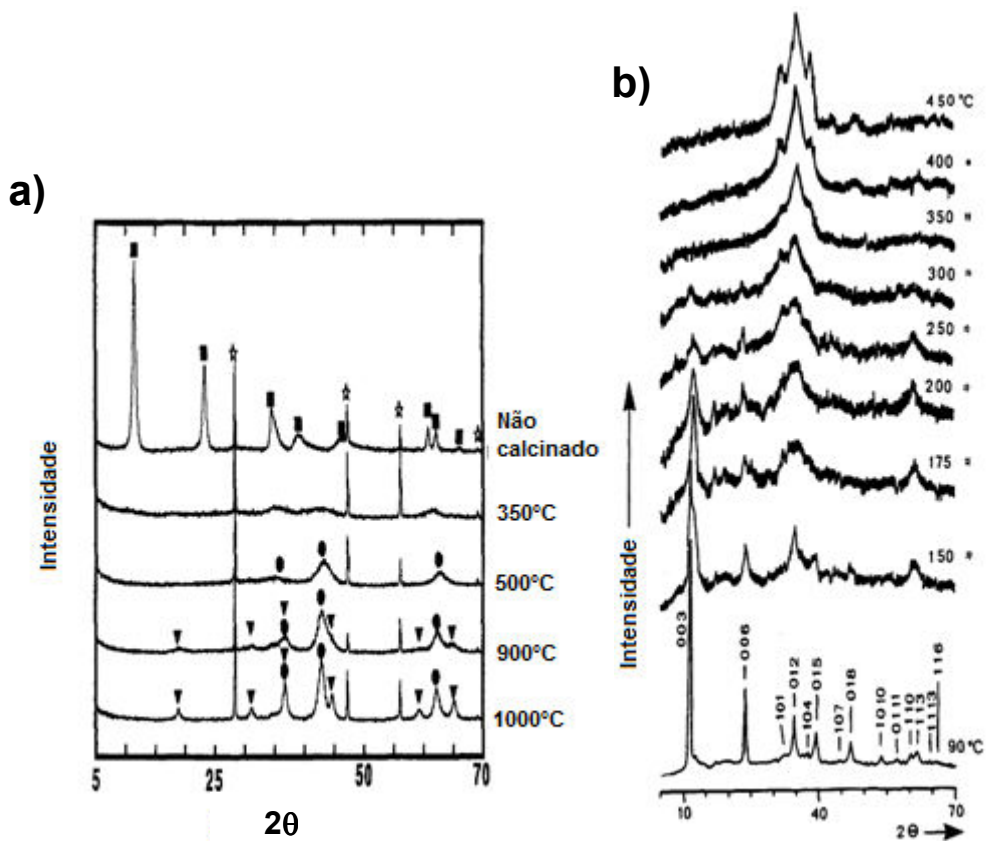


Figura 2.14 – Difratogramas de HDL e derivados de HDL em diferentes temperaturas de calcinação: a) Mg/Al (HIBINO *et al.*, 1995) e b) Cu/Zn/Al (BUSETTO *et al.*, 1984).

A temperatura final necessária para se completar o tratamento térmico depende da natureza dos metais divalentes que estão dispostos nas camadas (PEREZ *et al.*, 2012), da razão  $M^{2+}/M^{3+}$  e do ânion de compensação interlamelar. Para a decomposição de HDL de Cu/Zn/Al, o aumento da concentração de zinco desfavorece a decomposição das estruturas lamelares dos HDL (FUENTES *et al.*, 2011). No caso de razões  $M^{2+}/M^{3+}$  inferiores a 3, modificam-se os patamares de decomposição, sendo eles deslocados para valores superiores de temperatura (HIBINO *et al.*, 1995), em torno de 600 ante os 500°C (REICHLE *et al.*, 1986). A razão  $M^{2+}/M^{3+}$  interfere também na atração eletrostática do ânion interlamelar, o que pode facilitar ou dificultar a capacidade de decomposição (VALCHEVA-TRAYKOVA *et al.*, 1993). Valores típicos empregados na literatura para decomposição de HDL são mostrados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Tratamento térmico empregado em catalisadores e de HDL de Cu/Zn/Al.

<b>Autores</b>	<b>HDL</b>	<b>Metais</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Tempo</b>
<b>SOUZA <i>et al.</i>, 2008</b>	Sim	Cu/Zn/Al	500°C	6h
<b>NISHIDA <i>et al.</i>, 2008</b>	Sim	Cu/Zn/Al	300°C	-
<b>ZHANG <i>et al.</i>, 2010</b>	Sim	Cu/Zn/Al	300 – 500°C	0,5 – 4h
<b>ZHANG <i>et al.</i>, 2008</b>	Sim	Cu/Zn/Al	500°C	3h
<b>NELE <i>et al.</i>, 2007</b>	Não	Cu/Zn/Al	350°C	3h
<b>LIMA <i>et al.</i>, 1998</b>	Sim	Cu/Zn/Al	350°C	6h
<b>FIGUEIREDO <i>et al.</i>, 2010</b>	Não	Cu/Zn/Al	500°C	4h
<b>FUENTES <i>et al.</i>, 2011</b>	Sim	Cu/Zn/Al	500°C	4h
<b>FERREIRA <i>et al.</i>, 2009</b>	Sim	Cu/Mg/Al	500°C	6h
<b>CALLAGHAN <i>et al.</i>, 2003</b>	Sim	Cu/Zn/Al	400°C	8h
<b>FU <i>et al.</i>, 2011</b>	Sim	Cu/Zn/Al	300°C	2h
<b>XU <i>et al.</i>, 2011</b>	Sim	Cu/Ni/Mg/Al	500°C	4h
<b>BUSCA <i>et al.</i>, 2006</b>	Sim	Cu/Zn/Al	450 e 600°C	2h
<b>NODA PÉREZ <i>et al.</i>, 2004</b>	Sim	Mg/Al	450°C	10h

## 2.7 Propriedade dos Catalisadores Derivados de HDL

Os catalisadores derivados de materiais do tipo hidrotalcita possuem características importantes para as reações catalíticas, como estabilidade térmica, elevada área específica e efeito memória.

A principal característica que deve ser levada em conta é a estabilidade térmica dos materiais de que são feitos os catalisadores. Quando expostas as temperaturas elevadas, as partículas metálicas presentes nos catalisadores podem sinterizar, isto é, tornar-se termodinamicamente mais estáveis ao se agruparem, formando partículas de tamanhos maiores e, dessa forma, reduzindo a dispersão dos sítios ativos do catalisador (TRIMM, 2002). Os catalisadores derivados de materiais do tipo hidrotalcita são utilizados a fim de melhorar a capacidade dos óxidos metálicos suportarem as elevadas temperaturas sem que haja sinterização das partículas. Isso se deve à grande homogeneidade da camada metálica obtida inerente da estrutura desses materiais, tendo em vista que a mistura ocorre a nível atômico (SPRATT *et al.*, 2008).

Os catalisadores derivados de materiais do tipo hidrotalcita possuem alta área específica (CAVANI *et al.*, 1991), que é um parâmetro de grande importância para catalisadores e adsorventes. A área dos HDL está na faixa de 50 a 80 m<sup>2</sup>/g. O tratamento hidrotérmico utilizado permite obter aumento significativo da superfície e porosidade do material, sendo os maiores valores encontrados, em torno de 200m<sup>2</sup>/g (REICHLE, 1986).

Outra propriedade importante dos hidróxidos duplos lamelares é apresentarem, após sofrerem tratamento térmico, o efeito memória (VACCARI, 1998). Esse efeito refere-se à capacidade de regeneração da estrutura lamelar original quando o material entra em contato com ânions que possam ser intercalados na estrutura das lamelas. É o caso da simples exposição dos materiais ao ar úmido ou solução contendo diferentes ânions (ERICKSON *et al.*, 2005). Um esquema do processo pode ser visualizado na Figura 2.15.



Figura 2.15 – Decomposição e reconstrução de materiais do tipo hidrotalcita (PEREZ-RAMIREZ *et al.*, 2007).

O efeito memória acontece quando a temperatura de calcinação não excede a temperatura de 550°C, para hidrotalcitas de Mg-Al (BASTIANI *et al.*, 2004). A modificação na estrutura se torna irreversível quando a calcinação ocorre em temperaturas superiores a 800°C devido à formação de mistura de MgO com o espinélio  $\text{MgAlO}_4$ , ou seja, quando há eliminação total dos íons carbonatos da estrutura (REY *et al.*, 1992). A formação do espinélio a altas temperaturas é irreversível devido ao rearranjo de estrutura dos metais. Antes em configuração octagonal, os metais divalentes e trivalentes assumem posições tetraédricas, mais estáveis, o que impede o retorno do catalisador à forma lamelar mesmo em contato com ânions ou com soluções (MARCHI *et al.*, 1998).

Entretanto, um aumento da temperatura de calcinação acarreta em uma menor dispersão dos metais devido à sinterização das partículas e, desta forma, podendo influenciar na atividade catalítica do material. Portanto, temperaturas mais brandas geralmente são utilizadas e, com isso, caso não haja cuidado no armazenamento do catalisador, maior o risco de se regenerar a estrutura lamelar. Em alguns casos, é desejável que haja essa reestruturação da estrutura, como para remoção de corantes (EXTREMERA *et al.*, 2012; EL GAINI *et al.*, 2009) e dosagem de medicamentos (NAKAYAMA *et al.*, 2004; RAHMAN *et al.*, 2004).

## 2.8 Catalisadores para Reação de Deslocamento Água-Gás

A produção de hidrogênio a partir da reação de *Shift* é realizada em dois estágios. A altas temperaturas, o reator opera entre 350°C e 400°C e é utilizado, geralmente, catalisadores compostos de ferro e cromo (SALMI *et al.*, 1988). O estágio posterior, foco deste trabalho, é o reator a baixas temperaturas, entre 200 e 250°C, em que se utiliza, principalmente, catalisadores de cobre, zinco e alumínio, Tabela 2.4. Esta mistura é empregada comercialmente desde a década de 1960 (VAN HERWIJNEN; JONG, 1980).

Tabela 2.4 – Catalisadores utilizados para reação de WGS a baixa temperatura.

Referência	Catalisador
DJINOVIC <i>et al.</i> , 2009	CuO – CeO <sub>2</sub>
SOUZA <i>et al.</i> , 1999	Cu ou Cu/Zn – ZSM-5
FUENTES <i>et al.</i> , 2011	Óxidos de Cu/Zn/Al, Ni/Zn/Al e Ni/Al derivados de HDL
SOUZA <i>et al.</i> , 2008	Óxidos de Cu/Zn/Al derivados de HDL
FERREIRA <i>et al.</i> , 2009	Óxidos de Cu/Mg/Al derivados de HDL
NELE <i>et al.</i> , 2007	Óxidos de Cu/Zn/Al
LIU <i>et al.</i> , 2012	Cu/ZnO

Catalisadores diferentes da mistura Cu/Zn/Al também foram empregados na reação de WGS, como: catalisadores de óxido de cobre com óxido de cério, visando a criação de vacâncias ou defeitos eletrônicos devido aos possíveis estados de oxidação de cério e cobre (DJINOVIC *et al.*, 2009), ou ainda possibilitar um aumento de dispersão e estabilidade (MALUF *et al.*, 2010); catalisadores zeolíticos, como zeólita ZSM-5, impregnados com cobre, a fim de testar a influência das características de troca catiônica das zeólitas na formação de intermediários complexos de CO (SOUZA *et al.*, 1999); ou ainda catalisadores de níquel/magnésio/alumínio, derivados de hidrotalcitas, capazes de promover a reação de WGS em um único estágio, com temperaturas intermediárias (FUENTES *et al.*, 2011).

Apesar de já serem muito utilizados, ainda há espaço para aprimoramentos dos catalisadores de cobre, zinco e alumínio. Esse aprimoramento pode ser possível, por exemplo, através da obtenção de uma maior dispersão dos sítios ativos para reação de WGS, que pode ser alcançada com um ajuste na proporção de hidrotalcita nos precursores destes materiais (GINES *et al.*, 1995).

Para isso, a razão entre os metais divalentes e trivalentes na composição do catalisador tem que ser de tal forma escolhida para dar possibilidade de obtenção do material do tipo hidrotalcita, aliada às altas conversões de monóxido de carbono. Na síntese de metanol, na qual também se utilizam catalisadores de Cu/Zn/Al e acontece a reação reversa de WGS, pesquisadores divergem quanto à determinação do real sítio ativo do catalisador, tendo em vista a importância da presença de ZnO para que ocorra, no caso, a hidrogenação do CO<sub>2</sub>. A adição de ZnO pode influenciar tanto a morfologia do cobre (WAUGH, 1999) como a dispersão do metal, além de formar sítios ativos Cu-Zn (FUJITANI; NAKAMURA, 1998, 1999; CHOI *et al.*, 2001).

No entanto, para formação de hidrogênio a partir da reação de WGS à baixas temperaturas, Salmi e Hakkarainen (1989) propuseram que a cinética da reação está relacionada apenas com a área metálica de cobre presente na superfície do catalisador, sendo que o ZnO atua somente como um dispersante das partículas de cobre na alumina. Razões Cu/Zn mais comumente utilizadas são listadas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 –Razão Cu/Zn típicas para catalisadores de Cu/Zn/Al.

Referência	Catalisador	Cu/Zn
<b>RHODES <i>et al.</i>, 1995</b>	Óxidos de Cu/Zn/Al - Referência Comercial	1
<b>CALLAGHAN <i>et al.</i>, 2003</b>	Óxidos de Cu/Zn/Al	1,08
<b>NELE <i>et al.</i>, 2007</b>	Óxidos de Cu/Zn/Al	0,88
<b>FUENTES <i>et al.</i>, 2011</b>	Óxidos de Cu/Zn/Al derivados de HDL	1 a 2
<b>NISHIDA <i>et al.</i>, 2008</b>	Óxidos de Cu/Zn/Al derivados de HDL	1
<b>SOUZA <i>et al.</i>, 2008</b>	Óxidos de Cu/Zn/Al derivados de HDL	0,58 e 1,1
<b>LIMA <i>et al.</i>, 1998</b>	Óxidos de Cu/Zn/Al com presença de HDL	0,64 a 1,25
<b>FU <i>et al.</i>, 2011</b>	Óxidos de Cu/Zn/Al derivados de HDL	1
<b>SALMI; HAKKARAINEN, 1989</b>	Óxidos de Cu/Zn/Al	0,56
<b>TANAKA, 2003</b>	Cu/Zn impregnados em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,28



Outra variável importante para a composição destes catalisadores é a concentração de alumínio, mesmo este sendo um metal inerte para a reação de WGS. Porém, a quantidade de alumínio presente no catalisador está diretamente ligada à possibilidade de formação da estrutura lamelar, tendo em vista a carga trivalente deste metal. Sua presença torna necessária a compensação da carga resultante por íons carbonatos, hidroxilas ou outros ânions de interesse. Apesar de não ser ativo para esta reação, a adição do alumínio permite a formação de materiais do tipo hidrotalcita, tornando o catalisador mais ativo quando comparado com apenas Cu/ZnO (GINES *et al.*, 1995). Além disso, a alumina tem função de promotor estrutural, o que permite uma maior área para os óxidos finais (FIGUEREDO; RIBEIRO, 1987).

## 2.9 Comentários Finais

Como pôde ser observado na revisão bibliográfica, os HDL possuem grande aplicabilidade como precursores para catalisadores. Em particular, a utilização de catalisadores de cobre derivados destes compostos é bastante promissora devido às características que estes tipos de precursores apresentam, como uma alta área superficial e uma elevada dispersão metálica. Além disso, foi possível verificar que é possível sintetizar este HDL de cobre, zinco e alumínio e aplicá-los na reação de deslocamento água-gás.

Um ponto que deve ser ressaltado, todavia, é o pequeno número de trabalhos que utilizam técnicas estatísticas de planejamento de experimentos na área de catálise. De uma maneira abrangente, planejar experimentos consiste em: definir as variáveis a serem observadas, definir como elas serão mensuradas, definir o conjunto de medidas a serem realizadas e as condições de experimentação e, por fim, definir a sequência experimental a ser seguida. Quando bem utilizado, é ferramenta que proporciona uma série de benefícios para o pesquisador. Com o planejamento estatístico é possível verificar se há vínculo entre variáveis de um conjunto de dados, desenvolver modelos matemáticos para o sistema experimental, estimar parâmetros precisos em modelos matemáticos, otimizar medidas de

desempenho de sistemas experimentais e, além disso, reduzir o esforço experimental (SCHWAAB; PINTO, 2011).

O planejamento de experimentos vem sendo utilizado em preparo e avaliação de catalisadores e também na avaliação de cinética de reações, tendo em vista o grande número de variáveis interferentes nestes processos. Lima e colaboradores (1998) utilizaram o planejamento estatístico de experimentos para verificar influência da composição de catalisadores de Cu/Zn/Al para a reação de *Shift*; enquanto, Meshkini e colaboradores (2010) fizeram o uso do planejamento experimental para investigar o efeito de aditivos em catalisadores de cobre para síntese de metanol. Nele e colaboradores (2005) pesquisaram os efeitos das condições de operação (taxa de aquecimento, vazão e concentração de gás e quantidade de amostra) em análises de Redução à Temperatura Programada (RTP). Já Da Ros e colaboradores (2013) utilizaram o planejamento de experimentos para verificar a influência das condições de calcinação nas propriedades de aluminas de transição. Nestes trabalhos a aplicação do procedimento de planejamento de experimentos auxiliou na comprovação estatística dos resultados obtidos, além de permitir uma ampla avaliação das condições experimentais e o desenvolvimento de modelos empíricos que podem ser utilizados no projeto de catalisadores (DA ROS *et al.*, 2013).

Assim, para alcançar o objetivo deste trabalho, que é a síntese e a caracterização de catalisadores de cobre-zinco-alumínio utilizando como precursores materiais do tipo hidrotalcita, será utilizado uma metodologia experimental baseada no planejamento de experimentos, onde será verificada a influência das variáveis de preparo nas propriedades físico-químicas dos catalisadores como composição, estrutura cristalina, área específica, volume e diâmetro de poros, bem como na atividade do catalisador para a reação de *Water-Gas Shift* a baixas temperaturas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Síntese de Materiais do Tipo Hidrotalcita

Os materiais do tipo hidrotalcita foram sintetizados através do método da coprecipitação a pH variável (NODA-PEREZ *et al.*, 2001; SOUZA *et al.*, 2008). Foram preparadas duas soluções, A e B. A solução A continha os nitratos de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (Vetec), zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Vetec) e alumínio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (Vetec) em 100mL de água deionizada com concentração molar total de 1,5 mol de metais por litro de solução. A razão molar nominal entre cobre e zinco, Cu/Zn, no catalisador variou entre 0,5 e 1,5, e a razão molar entre os cátions divalentes e trivalentes, (Cu+Zn)/Al, variou de 2 a 4. A solução B continha carbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a 1M e hidróxido de sódio suficiente para manter o pH de envelhecimento próximo a 10.

A solução A foi gotejada lentamente (1mL/min) com uma bomba peristáltica (DM 5000 Provitec) sobre a solução básica sob forte agitação mecânica (Agitador IKA RW20) à temperatura ambiente. Após a precipitação, a solução era mantida sob a agitação por 30 minutos, a fim de se obter uma suspensão homogênea. As amostras foram divididas em dois grupos: com e sem tratamento hidrotérmico. As que passaram pelo processo de tratamento hidrotérmico, ou envelhecimento, foram mantidas em recipiente de polipropileno fechado em estufa à temperatura de 65°C por 18h. As amostras que não submetidas ao tratamento hidrotérmico foram diretamente filtradas logo após os 30 minutos de homogeneização. As amostras foram todas filtradas e lavadas com água deionizada a quente (temperatura de 90°C), para reduzir a quantidade de sódio presente no catalisador, até que o filtrado apresentasse pH 7. O catalisador era seco em estufa a aproximadamente 90°C por uma noite, sendo então moído e peneirado até tamanho de partícula inferior a 300µm.

O catalisador foi calcinado em reator de quartzo sob fluxo de ar sintético (50mL/min) até 400°C (10°C/min) por 6h. Um esquema de todo o processo de síntese se encontra na Figura 3.1.

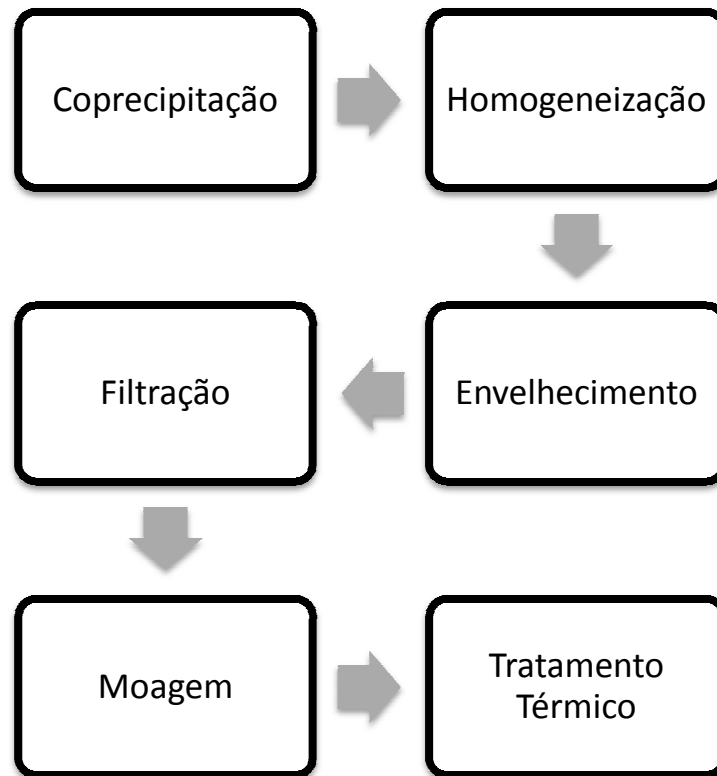


Figura 3.1 – Etapas do processo de síntese.

### 3.2 Planejamento Experimental

As variáveis escolhidas para serem modificadas de acordo com um planejamento fatorial de experimentos foram: C1, relacionada com a razão molar entre cobre e zinco e C2, relacionada com a razão molar entre os cátions divalentes (Cu e Zn) e trivalente (Al).

Para se obter uma avaliação mais criteriosa quanto ao efeito destas variáveis de síntese dos HDL nas propriedades dos catalisadores, foi empregado um planejamento experimental do tipo fatorial completo a dois níveis. A este plano, foram adicionados pontos axiais, para possibilitar a verificação de efeitos quadráticos entre as variáveis, bem como uma triplicata na condição central, para assim, identificar o erro experimental. Além destes, com o objetivo de verificar de forma detalhada a interferência da razão C1 na estrutura do catalisador para uma razão C2 fixa, dois novos pontos experimentais (amostras 12 e 13) foram adicionados no eixo C1, o que resulta num total de 13 experimentos. No entanto, para contornar o excesso de alumínio, que pode resultar na má formação dos

compostos do tipo hidrotalcita, os pontos axiais externos para a variável C2 foram substituídos por pontos internos, para assim trabalhar em condições de formação de hidrotalcita.

Na Figura 3.2 pode ser visualizada a distribuição das condições experimentais no espaço das duas variáveis, em um domínio normalizado no intervalo [-1,41,+1,41] para a variável C1 e no intervalo [-1,+1] para a variável C2. A normalização é feita com o auxílio da Equação 4, onde  $z_i$  corresponde ao valor real da variável,  $N1$  e  $N2$ , e  $x_i$  são os respectivos valores normalizados, C1 e C2.

$$x_i = \frac{2z_i - (z_{\max} + z_{\min})}{(z_{\max} - z_{\min})} \quad (4)$$

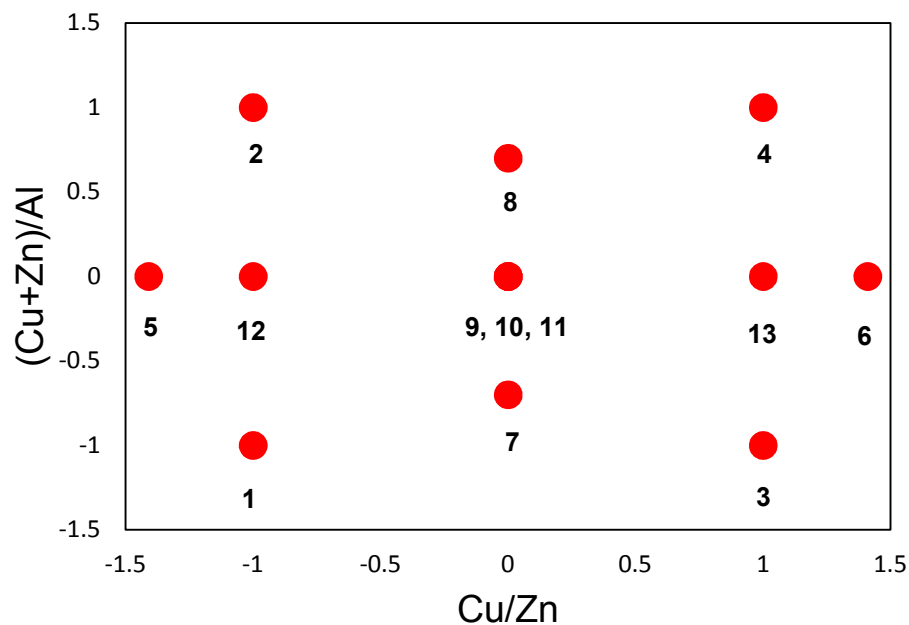


Figura 3.2 – Planejamento experimental empregado para a síntese de catalisadores.

Para verificar a influência do tratamento hidrotérmico, ou envelhecimento, na síntese do catalisador, o plano experimental foi duplicado, resultando em 13 catalisadores com envelhecimento e 13 sem esta etapa no processo, Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Condições experimentais para síntese de catalisadores, Cu/Zn (N1) e (Cu+Zn)/Al (N2).

Com envelhecimento	Reais		Normalizadas		Sem Envelhecimento
	Amostra	N1	N2	C1	
1E	0,50	2,00	-1,00	-1,00	1N
2E	0,50	4,00	-1,00	1,00	2N
3E	1,50	2,00	1,00	-1,00	3N
4E	1,50	4,00	1,00	1,00	4N
5E	0,29	3,00	-1,41	0,00	5N
6E	1,71	3,00	1,41	0,00	6N
7E	1,00	2,29	0,00	-0,7	7N
8E	1,00	3,71	0,00	0,7	8N
9E	1,00	3,00	0,00	0,00	9N
10E	1,00	3,00	0,00	0,00	10N
11E	1,00	3,00	0,00	0,00	11N
12E	1,50	3,00	-1,00	0,00	12N
13E	0,50	3,00	+1,00	0,00	13N

As propriedades dos materiais obtidos foram relacionadas com a composição por modelos matemáticos. Estas propriedades foram consideradas as variáveis dependentes, também denominadas variáveis resposta, que são aquelas variáveis que representam a resposta às condições modificadas no plano experimental, que neste trabalho são: composição real, área específica, diâmetro de poro, volume de poros, parâmetros de cela (a e c) e conversão de CO na reação de WGS a baixa temperatura. O estudo da real influência das variáveis de síntese ( $C_1$  e  $C_2$ ) nestas variáveis resposta ( $y_i$ ) foi possível através de ajuste de modelo empírico, Equação 5, para duas variáveis independentes, onde  $A_0$  é o parâmetro independente,  $A_1$  e  $A_2$  são parâmetros para os efeitos lineares principais,  $A_{12}$  para a interação entre os efeitos principais e  $A_{11}$  e  $A_{22}$  são parâmetros relacionados aos efeitos quadráticos.

$$y_i = A_0 + A_1 \times C_1 + A_2 \times C_2 + A_{12} \times C_1 \times C_2 + A_{11} \times C_1^2 + A_{22} \times C_2^2 \quad (5)$$

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^N (y_i^e - y_i^m)^2 \quad (6)$$

A estimação dos parâmetros da Equação 5 foi realizada através da minimização da função objetivo de mínimos quadrados, Equação 6, a qual

corresponde a soma do quadrado das diferenças entre os valores experimentais,  $y_i^e$ , e dos preditos pelo modelo,  $y_i^m$ . O *software Statistica* foi utilizado para a estimação, considerando o critério de significância aqueles parâmetros com valores de *p-level* abaixo de 0,05, isto é, significativos com um nível de confiança de pelo menos 95%. Caso houvesse um ou mais parâmetros não significativos, o parâmetro menos significativo (com maior valor de *p-level*) era removido e a estimação refeita. Esse procedimento foi realizado até que apenas parâmetros significativos fizessem parte do modelo empírico apresentado na Equação 5.

### 3.3 Caracterização

- Composição Química

A composição dos catalisadores foi medida por Espectroscopia de Emissão Óptica através de Plasma Acoplado Indutivamente (*Inductively Coupled Plasma – Emission Optic Spectroscopic*). Foram analisadas em triplicata as composições de cobre, zinco e alumínio de amostras não calcinadas, pois estas são mais solúveis em ácido nítrico em comparação aos óxidos metálicos obtidos após a calcinação. A completa dissolução da amostra é de extrema importância para a análise de composição. Também foi possível analisar a quantidade de sódio presente nas amostras, tendo em vista que em concentrações elevadas o sódio se torna um veneno para o catalisador.

- Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica eficiente a fim de se obter parâmetros da estrutura cristalina, além de identificar as fases presentes no catalisador. A análise de DRX pelo método de pó foi realizada em um equipamento Bruker utilizando radiação de  $\text{Cu K}\alpha$ , com voltagem de 40kV e corrente de 40mA. O aparelho é

equipado com monocromador de grafite, onde foi possível a obtenção de difratogramas em ângulos de 5° até 80° com passo de 0,05° por segundo.

Os parâmetros de rede **a** e **c** foram calculados a partir de dados de análises mais detalhadas dos sinais dos planos (003) e (011) com passo de 0,02° por segundo em um Rigaku Miniflex, com 30kV de voltagem e 10mA de corrente, também com fonte de radiação de Cu K $\alpha$ . A partir do ângulo de incidência  $2\theta$  ou diretamente a partir da distância ( $d$ ) da Lei de Bragg, temos a relação dada pela Equação 7 e 8.

$$c = 3 \times d_{(003)} \quad (7)$$

$$a = 2 \times d_{(011)} \quad (8)$$

- Área Específica

As amostras calcinadas foram tratadas *in situ*, sob vácuo, na temperatura de 250°C, com intenção de remover a umidade e as impurezas presentes nas superfícies dos catalisadores.

A análise textural dos catalisadores foi realizada no equipamento ASAP modelo 2020 da Micromeritics, através da obtenção de pontos da isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) a -196°C (77K). O método de BET foi utilizado para calcular a área específica e o método de BJH para a distribuição de mesoporos (BARRET *et al.*, 1951).

### 3.4 Avaliação dos Catalisadores

Os catalisadores avaliados na reação compreendem todos os catalisadores sintetizados, excetuando os pontos internos (Amostras 7, 8, 12 e 13 do planejamento), tanto para sínteses com e sem envelhecimento, visando uma observação mais abrangente da avaliação catalítica.

A Figura 3.3 ilustra o esquema da unidade reacional, onde a vazão dos gases da alimentação era controlada por válvulas (Mass-Flow Controller-MKS) calibradas



previamente. Os testes catalíticos foram realizados em reator de vidro – com 3,8 mm de diâmetro interno – no qual eram acondicionados 50mg de catalisador. O reator era aquecido em um forno com resistência elétrica e controle de temperatura equipado com um termopar do tipo K. Cabe ressaltar que esta unidade reacional foi montada e aprimorada para este trabalho, servindo de base para projetos futuros.

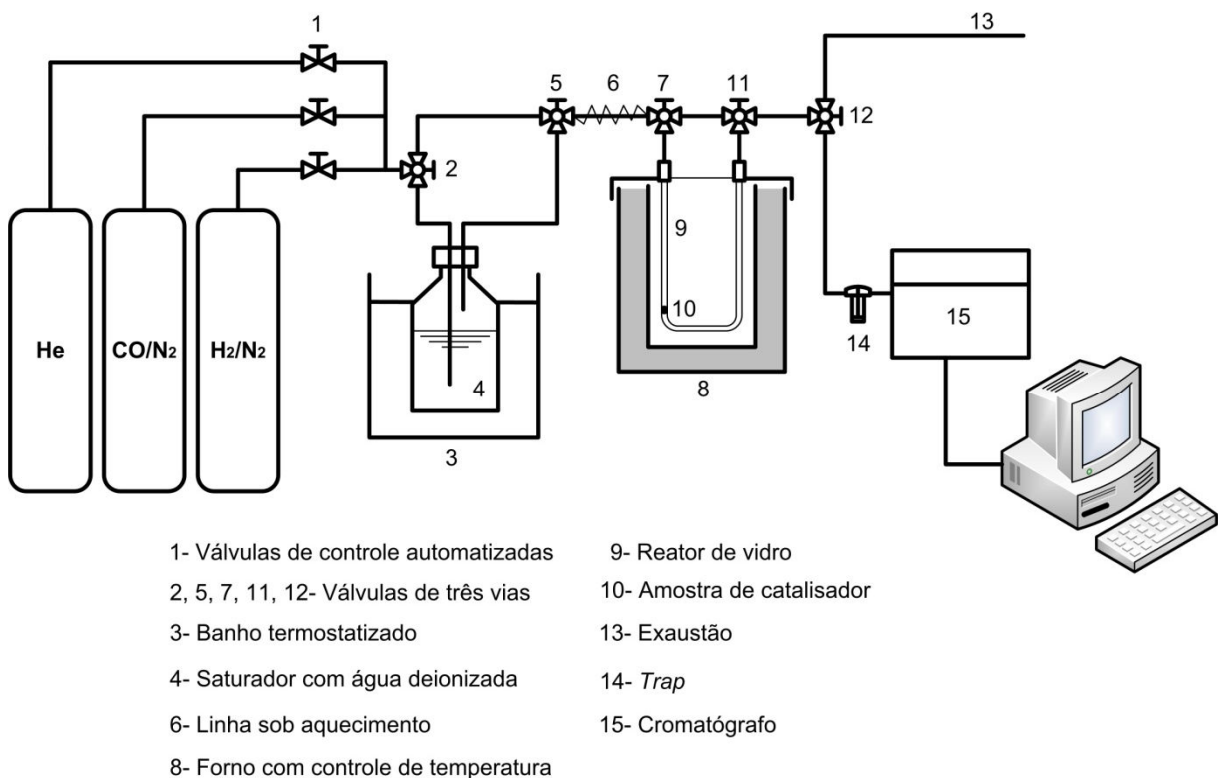


Figura 3.3 – Esquema da unidade reacional.

A etapa inicial, que consistia na ativação do catalisador, era realizada à 350°C, cujo aquecimento acontecia à taxa de 10°C/min sob fluxo de gás hélio. Nesta temperatura era alimentada a mistura de hidrogênio (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 10%v/v White Martins), mantido por 2h para a redução do catalisador. Após a etapa de ativação o reator era resfriado, sob fluxo de hélio (He), por cerca de 20 minutos. Com o reator a 200°C era ajustada a alimentação do reator (com o mesmo em *by-pass*), constituída de CO/N<sub>2</sub> (10%v/v White Martins) misturado a uma corrente de hélio (White Martins). A alimentação era analisada no cromatógrafo em linha. Essa corrente gasosa era, então, passada pelo saturador com água deionizada à 70°C e seguia até o reator em linha aquecida a 125°C para evitar condensação da água. A composição molar

desta corrente na alimentação do reator era: 3,58% de CO, 30,84% de H<sub>2</sub>O e 65,57% de inertes (N<sub>2</sub> e Hélio), com vazão total de cerca de 62mL/min. A razão H<sub>2</sub>O/CO foi mantida elevada (H<sub>2</sub>O/CO = 8,61), para assim evitar que a água fosse o reagente limitante da reação.

Foram realizadas reações a 200, 250, 300 e 350°C, aquecidas à 10°C/min, onde as temperaturas dos patamares eram mantidas por 30 minutos antes de cada análise cromatográfica. Um *trap* em linha foi adicionado antes da válvula injetora do cromatógrafo para condensar a água efluente do reator, visando não prejudicar a análise devido à utilização de peneira molecular como fase estacionária da coluna cromatográfica, a qual adsorve fortemente as moléculas de água. Para confirmar que não havia desativação dos catalisadores, foi realizado logo após o último patamar de temperatura, um novo teste catalítico em 250°C.

As concentrações foram determinadas por cromatografia gasosa (CG 17-A, Shimadzu) com detector por condutividade térmica (DCT). A separação dos produtos foi alcançada em uma coluna capilar HP-Molsieve (Agilent Technologies) com 30 m de comprimento; 0,32 mm de diâmetro interno e 0,12 µm de espessura de fase estacionária, constituída de peneira molecular 5A. Na metodologia de análise cromatográfica foram empregados 2,0 mL/min de He como fase móvel na coluna; fluxo total de 60 mL/min e vazão linear de 30,5 cm/seg. O injetor era mantido a 150°C. A coluna teve dois patamares de temperatura: o primeiro a 40 °C por 5 min e o segundo a 220°C (15 °C/min), permanecendo nesta temperatura por 15 min, a fim de eliminar possíveis resíduos de água e CO<sub>2</sub> retidos na coluna. A quantificação dos produtos foi baseada na área dos picos de CO e N<sub>2</sub>, tendo em vista que N<sub>2</sub> foi empregado como um padrão interno. A conversão foi calculada pela Equação 9, onde X<sub>CO</sub>% é a conversão de CO em porcentagem,  $Area_{CO}^i$  é a área do sinal de CO da corrente de alimentação do reator,  $Area_{CO}^f$  é a área do sinal de CO durante a reação no patamar de temperatura e  $Area_{N_2}^i$  e  $Area_{N_2}^f$  é a área do sinal de N<sub>2</sub> na alimentação e na reação, respectivamente.

$$X_{CO} \% = 100. \left( \frac{\frac{Area_{CO}^i}{Area_{N_2}^i} - \frac{Area_{CO}^f}{Area_{N_2}^f}}{\frac{Area_{CO}^i}{Area_{N_2}^i}} \right) \quad (9)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Composição

As composições nominais, que correspondem às massas de reagentes utilizados, e as composições reais, medidas por espectroscopia, são mostradas na Tabela 4.1. Nos valores das concentrações nominais estão inclusos os valores reais de massa utilizada dos reagentes nos experimentos, o que explica os valores com pequena diferenciação dos valores nominais originais.

Tabela 4.1 – Composição dos catalisadores.

Amostra	Nominais		Experimentais	
	Cu/Zn (N1)	(Cu+Zn)/Al (N2)	Cu/Zn (R1)	(Cu+Zn)/Al (R2)
1E	0,4999	2,0000	0,4751	2,1246
2E	0,5000	4,0000	0,4830	3,9261
3E	1,4999	1,9999	1,4144	2,1112
4E	1,4999	4,0000	1,4322	4,0449
5E	0,2929	3,0001	0,2800	2,9346
6E	1,7072	3,0003	1,6200	3,1251
7E	0,9995	2,2935	0,9418	2,3734
8E	0,9999	3,7104	0,9511	3,6647
9E	1,0002	3,0006	0,9402	3,1584
10E	1,0000	3,0001	0,9344	3,0471
11E	0,9993	2,9990	0,9519	3,1249
12E	0,5000	2,9998	0,4756	3,0417
13E	1,4999	3,0000	1,4327	3,1842
<b>Erros</b>			$\pm 0,0384$	$\pm 0,2457$
1N	0,5002	2,0002	0,4710	2,0762
2N	0,5000	3,9999	0,4807	3,9909
3N	1,5002	1,9998	1,4040	2,0301
4N	1,5000	4,0000	1,4327	3,9226
5N	0,2929	3,0013	0,2768	3,0807
6N	1,7071	3,0000	1,5757	2,8925
7N	1,0000	2,2929	0,9321	2,2779
8N	0,9997	3,7074	0,9401	3,6124
9N	1,0000	3,0003	0,9413	2,9595
10N	1,0000	3,0000	0,9275	2,9678
11N	1,0000	2,9999	0,9354	3,0046
12N	0,5001	2,9998	0,4746	3,0030
13N	1,5002	2,9994	1,4168	2,9311
<b>Erros</b>			$\pm 0,0298$	$\pm 0,1033$

Há uma boa proximidade entre os valores de composição experimentais e os valores nominais. A razão Cu/Zn obteve diferença de no máximo 8% enquanto para a razão (Cu+Zn)/Al a diferença máxima obtida foi de aproximadamente 4%, o que demonstra que as condições de síntese foram adequadas para a precipitação de todos os metais nas razões planejadas. Os erros apresentados na Tabela 4.1 e nas próximas Tabelas de resultados, são os erros experimentais, com intervalo de confiança de 95% e foram calculados pelos resultados da triplicata do ponto central do planejamento estatístico de experimentos, mantendo-o constante para os demais pontos experimentais.

Para uma melhor análise da influência das composições nominais sobre as composições finais dos materiais foi realizado um ajuste de dados empregando um modelo empírico na forma da Equação 5, onde os valores nominais correspondem às variáveis independentes e os valores experimentais, ou reais, às variáveis dependentes. A análise estatística dos parâmetros do modelo empírico permitiu verificar que a razão Cu/Zn real do catalisador depende unicamente da razão Cu/Zn nominal, tanto para a síntese com envelhecimento como para sem envelhecimento. O modelo apresentou bom ajuste para ambos os métodos de síntese, com variância ( $F_{obj}$ ) pequenas e  $R^2$  próximos de um, Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Parâmetros do modelo empírico para a razão Cu/Zn (R1).

Parâmetro	Com Envelhecimento		Sem Envelhecimento	
	Valor Estimado	Desvio Padrão	Valor Estimado	Desvio Padrão
$A_0$	0,9487	$\pm 0,0022$	0,9391	$\pm 0,0034$
$A_1$	0,4741	$\pm 0,0025$	0,4664	$\pm 0,0039$
$R^2$		0,9997		0,9992
$F_{obj}$		0,0007		0,0017

O modelo permite visualizar que as razões Cu/Zn reais são sempre inferiores às razões Cu/Zn nominais, mas acentuando-se a diferença para valores mais elevados da razão Cu/Zn. Ao analisar os parâmetros do modelo com e sem envelhecimento,  $A_0$  e  $A_1$ , ambos apresentam valores estatisticamente iguais aos encontrados para o modelo de catalisadores não envelhecidos, em um nível de

confiança de 95%. Com isso, pode-se dizer que esta etapa no processo não interfere nas razões Cu/Zn reais nestas condições analisadas.

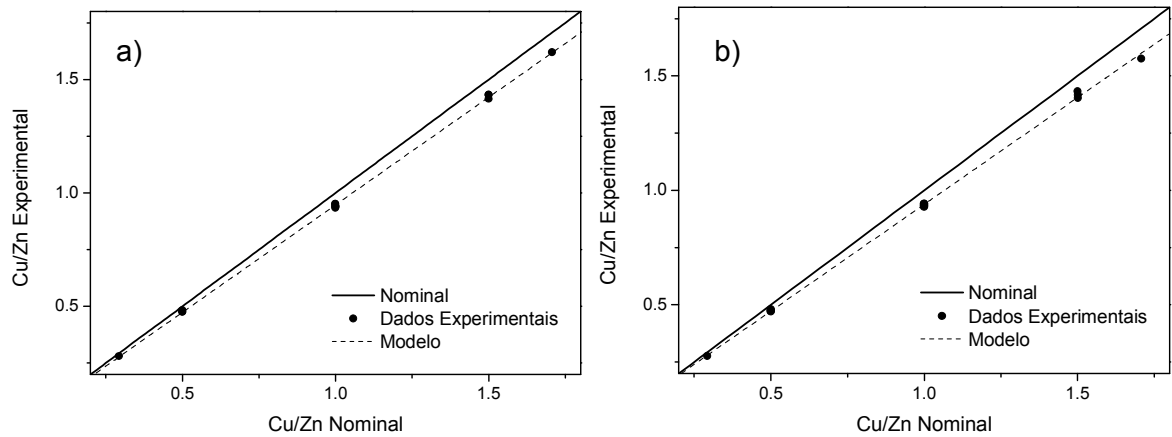


Figura 4.1 – Composição nominal, experimental e ajuste do modelo da razão Cu/Zn para síntese: a) com envelhecimento e b) sem envelhecimento.

Já para a razão entre os cátions di- e trivalente ( $R_1$ ),  $(Cu+Zn)/Al$ , a análise estatística para o ajuste de modelos mostrou que os parâmetros significativos estavam relacionados não só com a razão entre os cátions di- e trivalentes nominais, mas também com a razão Cu/Zn, Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros do modelo empírico para a razão  $(Cu+Zn)/Al$  ( $R_2$ ).

Parâmetro	Com Envelhecimento		Sem Envelhecimento	
	Valor Estimado	Desvio Padrão	Valor Estimado	Desvio Padrão
$A_0$	3,0660	$\pm 0,0162$	2,9806	$\pm 0,0087$
$A_1$	0,0517	$\pm 0,0184$	-0,0445	$\pm 0,0099$
$A_2$	0,9292	$\pm 0,0261$	0,9502	$\pm 0,0137$
$R^2$		0,9923		0,9979
$F_{obj}$		0,0341		0,0097

Entretanto, o efeito da razão Cu/Zn sobre a incorporação do alumínio na estrutura varia para sínteses com e sem envelhecimento. Para sínteses com etapa de envelhecimento, foram obtidos catalisadores que, com o aumento da razão Cu/Zn, apresentam um aumento também na razão  $(Cu+Zn)/Al$  e, portanto, diminuem

a concentração de alumínio na camada do tipo brucita. Sem o envelhecimento o efeito da razão Cu/Zn foi o contrário, uma maior razão Cu/Zn proporciona um pequeno aumento na quantidade de alumínio no HDL. O efeito das variáveis de síntese sobre a razão entre cátions di- e trivalentes pode ser melhor visualizada na Figura 4.2, onde as razões entre cátions di- e trivalentes reais estão em função das nominais para diferentes valores de razões Cu/Zn. Nota-se que uma pequena modificação na razão nominal (Cu+Zn)/Al dos compostos, leva a uma variação expressiva na razão (Cu+Zn)/Al real do catalisador. Já para grandes modificações na razão Cu/Zn, a variação na composição final de (Cu+Zn)/Al não é muito expressiva.

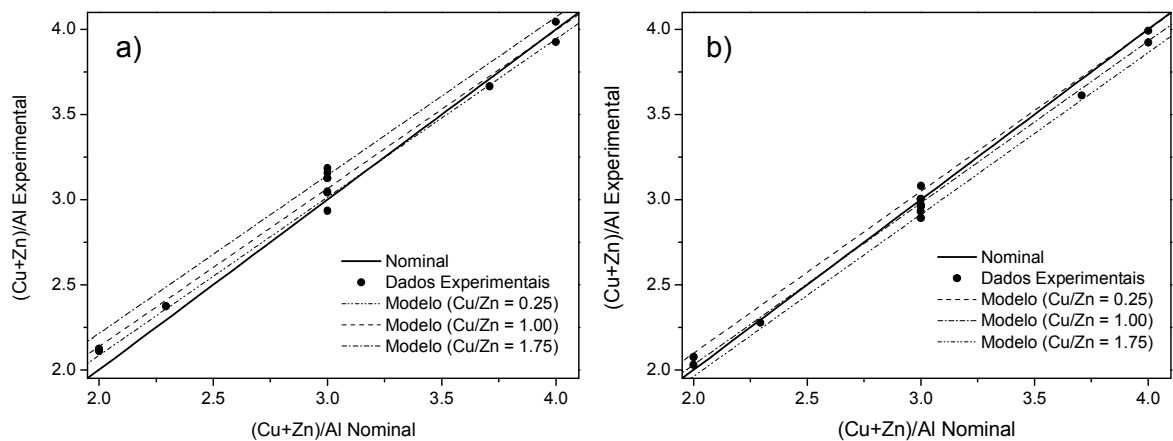


Figura 4.2 – Composição nominal, experimental e ajuste do modelo da razão (Cu+Zn)/Al para síntese: a) com envelhecimento e b) sem envelhecimento.

As quantidades de sódio presentes nas amostras também foram mensuradas, tendo em vista que o sódio pode não ser completamente eliminado na etapa de lavagem. Como este metal é empregado na síntese de materiais do tipo hidrotalcita, a sua presença deve ser monitorada, pois em concentrações elevadas torna-se um veneno para o catalisador. A tolerância para a concentração de sódio nas amostras foi escolhida a partir de resultados de Lima e colaboradores (1998), que verificaram que para catalisadores de Cu/Zn/Al uma concentração de sódio superior a 0,08% em massa afeta a atividade catalítica na reação de WGS. Os resultados das análises dos teores de sódio nos catalisadores sintetizados estão na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Concentração de sódio presente nas amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Na (%m/m)</b>	<b>Amostra</b>	<b>Na (%m/m)</b>
<b>1E</b>	0,66	<b>1N</b>	<0,01
<b>2E</b>	0,04	<b>2N</b>	0,06
<b>3E</b>	1,02	<b>3N</b>	<0,01
<b>4E</b>	0,04	<b>4N</b>	0,03
<b>5E</b>	0,07	<b>5N</b>	<0,01
<b>6E</b>	0,06	<b>6N</b>	<0,01
<b>7E</b>	0,21	<b>7N</b>	<0,01
<b>8E</b>	0,04	<b>8N</b>	<0,01
<b>9E</b>	0,33	<b>9N</b>	0,03
<b>10E</b>	0,40	<b>10N</b>	<0,01
<b>11E</b>	0,97	<b>11N</b>	<0,01
<b>12E</b>	0,03	<b>12N</b>	<0,01
<b>13E</b>	0,04	<b>13N</b>	<0,01

As amostras envelhecidas apresentaram maiores concentrações de sódio, quando comparadas às amostras que não foram submetidas à etapa de envelhecimento. Isso sugere que ao filtrar o precipitado, logo após a homogeneização, não há tempo suficiente para que ocorra a difusão do sódio presente na solução para a estrutura do material já precipitado. Apesar das sucessivas lavagens com água quente da torta filtrante e a medida do pH do filtrado indicar pH neutro, a lavagem foi apenas eficiente para a retirada do sódio superficial, indicando a necessidade de modificações na metodologia para a remoção do sódio incorporado na estrutura durante o envelhecimento.

A partir deste item, as estimações de parâmetros dos modelos foram efetuadas com as razões molares corrigidas de C1 e C2, em que foram empregados os valores reais de composição para o cálculo. A correção dos valores foi possível através dos resultados das análises de composição e, com isso, pretende-se melhorar os ajustes dos modelos, pois assim, os desvios dos pontos experimentais são considerados no momento da estimativa, tendo-se a influência da composição real sobre as demais propriedades dos materiais.

## 4.2 Estrutura

Os materiais do tipo hidrotalcita foram sintetizados a fim de obter precursores para os catalisadores a serem empregados para reação de WGS a baixas temperaturas. A identificação da morfologia destes precursores foi realizada pelas análises de difração de raios-X, cujos resultados são apresentados na Figura 4.3.

Há a predominância da fase hidrotalcita em todas as amostras sintetizadas, tanto para aquelas com envelhecimento, como para as amostras não envelhecidas. As reflexões intensas e simétricas em valores de  $2\theta$  de  $11,7^\circ$ ,  $23,6^\circ$ ,  $60,2^\circ$  e  $61,8^\circ$  e mais largas e assimétricas em  $34,7^\circ$ ,  $39,1^\circ$  e  $46,3^\circ$  são características dos materiais do tipo hidrotalcita (CAVANI *et al.*, 1991; Busetto *et al.*, 1984; Souza *et al.*, 2005; Fuentes *et al.*, 2011). Portanto, pode-se afirmar que os materiais sintetizados são isomórficos à hidrotalcita mineral, com os cátions  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  distribuídos nas lamelas da mesma forma e estrutura dos íons  $\text{Mg}^{2+}$  na camada brucita. A presença predominante da fase de material do tipo hidrotalcita para ambos os grupos de catalisadores, com e sem envelhecimento, demonstra que é possível sintetizar HDL em um tempo muito inferior ao convencional, viabilizando possíveis aplicações industriais.

Embora tenha havido formação de hidrotalcita, outras fases também foram identificadas. No difratograma das amostras envelhecidas 2E, 5E, 8E, 9E, 10E, 11E e 12E, Figura 4.3, há a presença da fase auricalcita ( $(\text{Cu,Zn})_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ). No entanto, esta fase não está presente nos catalisadores não envelhecidos com mesma composição. A fase auricalcita obtida pode ser atribuída à menor quantidade de alumínio disponível, reduzindo a possibilidade de formação de HDL (Fu *et al.*, 2011). Entretanto, a presença desta fase somente nos catalisadores envelhecidos pode ser indício de que uma pequena porção de alumínio, na temperatura, tempo e pH do tratamento hidrotérmico possa estar se redissolver e, desta forma, levar a formação do composto auricalcita, no qual não há a presença deste metal.



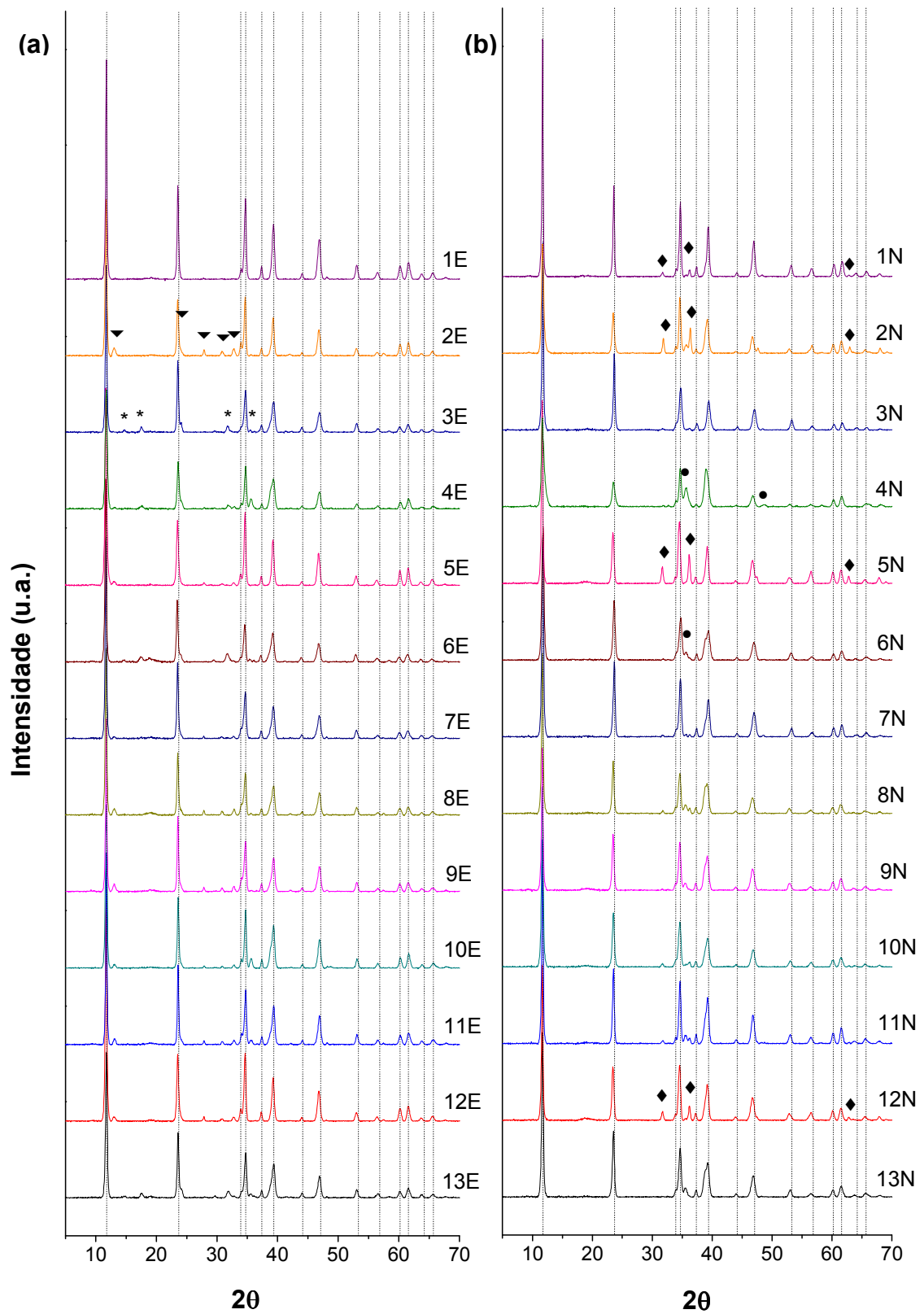


Figura 4.3 – Difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas: (a) Com envelhecimento e (b) sem envelhecimento; (.....) HDL -  $\text{Cu}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; (♦) ZnO; (●) CuO; (▼) Auricalcita ( $\text{Cu,Zn})_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ; (\*) Malaquita  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$

Nos catalisadores envelhecidos, também é possível notar a presença da fase malaquita ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ ) nas amostras 3E, 4E, 6E e 13E. Quando são sintetizados HDL de cobre, apesar de raio atômico compatível para formação da estrutura, há precipitação preferencial da fase malaquita, devido ao efeito Jahn-Teller, no qual íons  $d^9$  da camada de valência tendem à formação de distorções da estrutura octaédrica (VACCARI, 1998). No entanto, a presença de outros cátions divalentes, como  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , que formam estruturas octaédricas regulares, favorece a inserção do  $\text{Cu}^{2+}$  na camada tipo brucita, sendo os melhores resultados obtidos para razões  $\text{Cu}^{2+}/\text{M}^{2+}$  próximas a um (GUSI *et al.*, 1987). Como esses catalisadores 3E, 4E, 6E e 13E possuem razão Cu/Zn superiores a um, houve a formação deste hidroxicarbonato de cobre paralelamente à formação do HDL. Além disso, a etapa de lavagem a quente do precipitado, para a remoção do sódio residual, pode ocasionar a formação da estrutura malaquita a partir do HDL (BUSETTO *et al.*, 1984).

Já nos catalisadores não envelhecidos, quando a razão Cu/Zn é inferior a um, ou seja, quando a quantidade de zinco é superior à de cobre (amostras 1N, 2N, 5N e 12N), há nitidamente a presença de precipitados na forma de zincita ( $\text{ZnO}$ ). Essa presença de  $\text{ZnO}$  em HDL com razões elevadas de zinco pode ser conferido à possibilidade de segregação do Zn, quando a razão Zn/Al for superior a dois (GAO *et al.*, 2012). Pode-se atribuir a isso o motivo pelo qual os catalisadores 2N e 5N apresentaram as maiores quantidades de  $\text{ZnO}$ , tendo em vista que possuem razão Zn/Al de 2,41 e 2,69. Há também a presença de fase cristalina  $\text{CuO}$  nos catalisadores 4N e 6N, que pode ter sido causada pela alta concentração de cobre na mistura e pelo pH elevado. Entretanto, para os materiais sintetizados sem envelhecimentos, a presença destes óxidos pode ser atribuída ao tempo não ter sido suficiente para a incorporação destes metais na estrutura dos HDL.

A partir dos difratogramas de raios-X das amostras, os parâmetros de célula unitária dos HDL, **a** e **c**, foram calculados pelas Equações 7 e 8, a partir da distância interplanar dos planos de difração (003) e (011). Os valores destes parâmetros de rede estão listados na Tabela 4.5. O parâmetro de rede **c** apresentou valores em torno de 22,5Å o que confirma a presença dos íons carbonatos como ânions de compensação tendo em vista a distância característica para este tipo de ânion (CAVANI *et al.*, 1991; VACCARI, 1999; GHERARDI *et al.*, 1984). O parâmetro de rede **a** apresentou valores típicos para materiais do tipo hidrotalcita. Na camada

brucita, a distância entre os cátions fica em torno de 3,14Å. Na medida em que o alumínio é incorporado na camada este valor diminui até valores próximos de 3,04Å. Pode-se notar que a etapa de envelhecimento não influenciou significativamente os parâmetros de rede.

O modelo empírico foi ajustado para as variáveis resposta **c** e **a** da Tabela 4.5. Os parâmetros não foram significativos, indicando que para a faixa de concentrações utilizadas no planejamento de experimentos, não há modificações significativas nos parâmetros de rede cristalina dos materiais.

Tabela 4.5 – Valores de parâmetros de célula unitária das amostras.

Amostra	Com Envelhecimento		Amostra	Sem Envelhecimento	
	c	a		c	A
1E	22,6170	3,0703	1N	22,6543	3,0661
2E	22,7064	3,0712	2N	22,6907	3,0724
3E	22,6504	3,0729	3N	22,5787	3,0651
4E	22,5802	3,0720	4N	22,7808	3,0656
5E	22,7593	3,0721	5N	22,8071	3,0746
6E	22,8264	3,0763	6N	22,5273	3,0679
7E	22,7416	3,0740	7N	22,5828	3,0657
8E	22,7109	3,0721	8N	22,7619	3,0773
9E	22,6423	3,0723	9N	22,7640	3,0725
10E	22,7648	3,0724	10N	22,7745	3,0702
11E	22,5779	3,0694	11N	22,6966	3,0725
12E	22,6170	3,0703	12N	22,7779	3,0768
13E	22,7064	3,0712	13N	22,6983	3,0718
<b>Erros</b>	$\pm 0,4085$	$\pm 0,0073$	<b>Erros</b>	$\pm 0,1819$	$\pm 0,0057$

Como os catalisadores para reação de WGS são formados apenas pelos óxidos mistos dos metais, a calcinação é uma etapa necessária no processo de síntese. Durante a calcinação ocorrem diferentes fenômenos, iniciando pela desidratação da fase hidrotalcita a partir de 120°C, e, com o aumento da temperatura entre de 150 e 350°C, há a desestabilização da estrutura, levando à sua decomposição para formação e liberação de CO<sub>2</sub>, e como consequência, há o aumento da quantidade das fases óxidos (ZHANG *et al.*, 2010). A decomposição completa da fase hidrotalcita ocorre a partir de temperaturas em torno de 350°C e, quando aquecida até 450°C, já é observada uma pequena sinterização das partículas (BUNETTO *et al.*, 1984). Neste trabalho, para minimizar a sinterização e,

consequentemente, redução na área superficial e na área metálica, foi efetuado um tratamento térmico a 400°C por 6h, a 10°C/min.

Os difratogramas dos catalisadores calcinados estão na Figura 4.4. Todos os catalisadores apresentaram resquícios de HDL evidenciados pelos picos de difração dos planos (003) e (006), mas ambos em menor intensidade quando comparados com as amostras não calcinadas. Este efeito pode ser melhor observado na Figura 4.5. Isso se deve principalmente à baixa temperatura da calcinação que permite o efeito memória dos HDL. As amostras, apesar de serem armazenadas em frascos de vidro, com vedação de silicone, e guardadas em dessecador com sílica gel e sob vácuo, podem ter sofrido reidratação apenas pela simples manipulação das amostras para as diferentes análises. Para uma melhor visualização, os difratogramas da Figura 4.4 são apresentados novamente em detalhe na

Figura 4.6, para ângulos  $2\theta$  a partir de 25°.

Observa-se a presença dos óxidos metálicos nos catalisadores pós-tratamento térmico. A tenorita, CuO (Padrão cristalográfico: LANGFORD, 1991), e zincita, ZnO (ICSD 094002), estão presentes em todos os catalisadores. Apesar de a temperatura de calcinação não ter sido elevada, não se pode descartar a formação de pequena quantidade de aluminato de zinco,  $ZnAl_2O_4$  (36,8°, 47,4° e 62,9°).

Comparando as triplicatas para amostras envelhecidas e não envelhecidas é possível observar que os óxidos de CuO e ZnO apresentam uma maior cristalinidade para as amostras não envelhecidas. Isso indica que o envelhecimento do catalisador e a melhor incorporação dos metais na estrutura dos HDL podem favorecer a estabilidade da estrutura, o que dificultaria a sua decomposição em óxidos durante o tratamento térmico. Além disso, as partículas de óxidos formados dos precursores envelhecidos provavelmente são menores, tendo em vista a presença de picos mais largos nos difratogramas destas amostras.

A maior quantidade de zinco nas amostras envelhecidas, aparentemente, promoveu a formação de partículas menores quando comparados aos catalisadores não envelhecidos. Isso pode ser resultado da maior estabilidade térmica ocasionada pela presença de zinco na estrutura lamelar (FUENTES *et al.*, 2011).

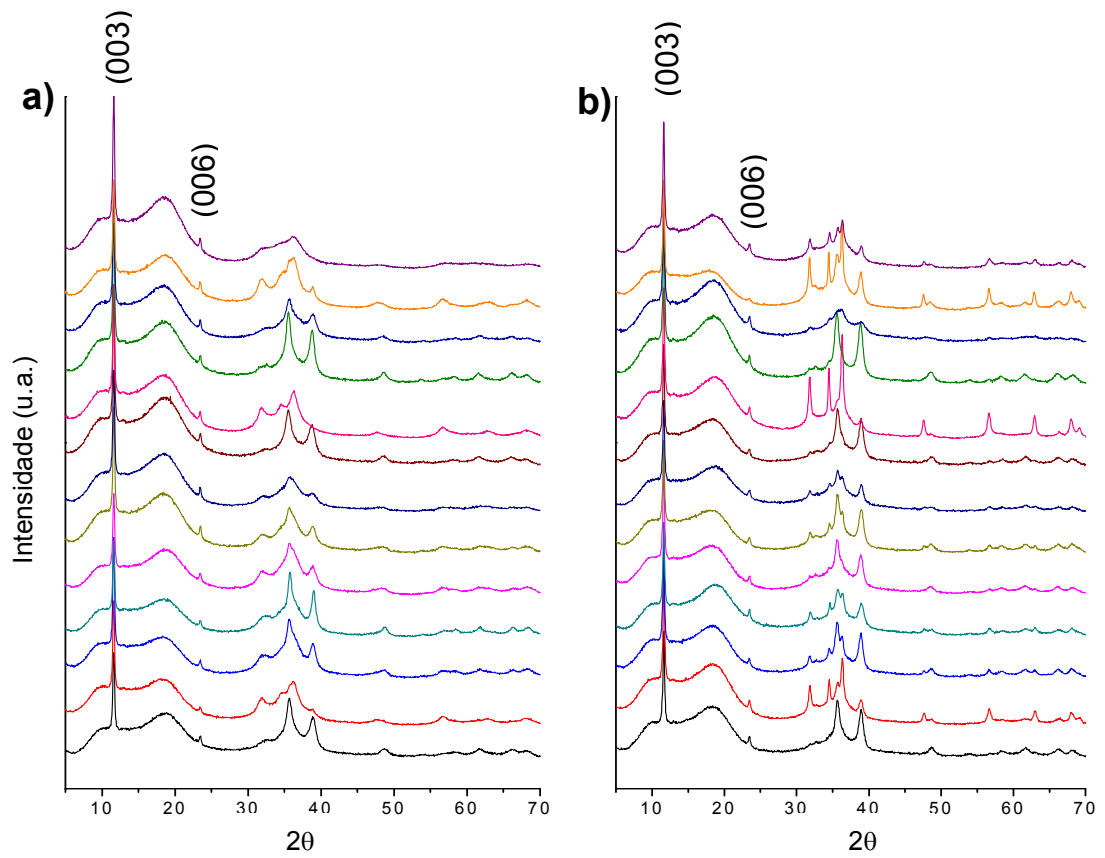


Figura 4.4 – Difratogramas para amostras calcinadas (a) com envelhecimento e (b) sem envelhecimento.

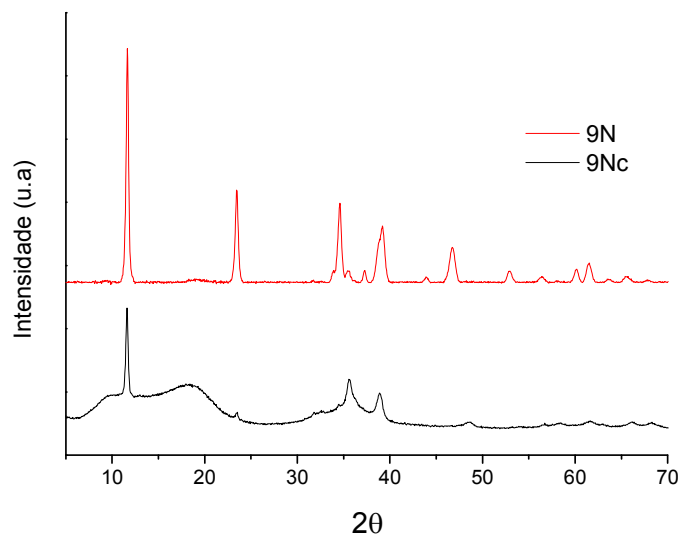


Figura 4.5 – Comparação entre difratogramas de uma mesma amostra, 9N, antes e depois do tratamento térmico.

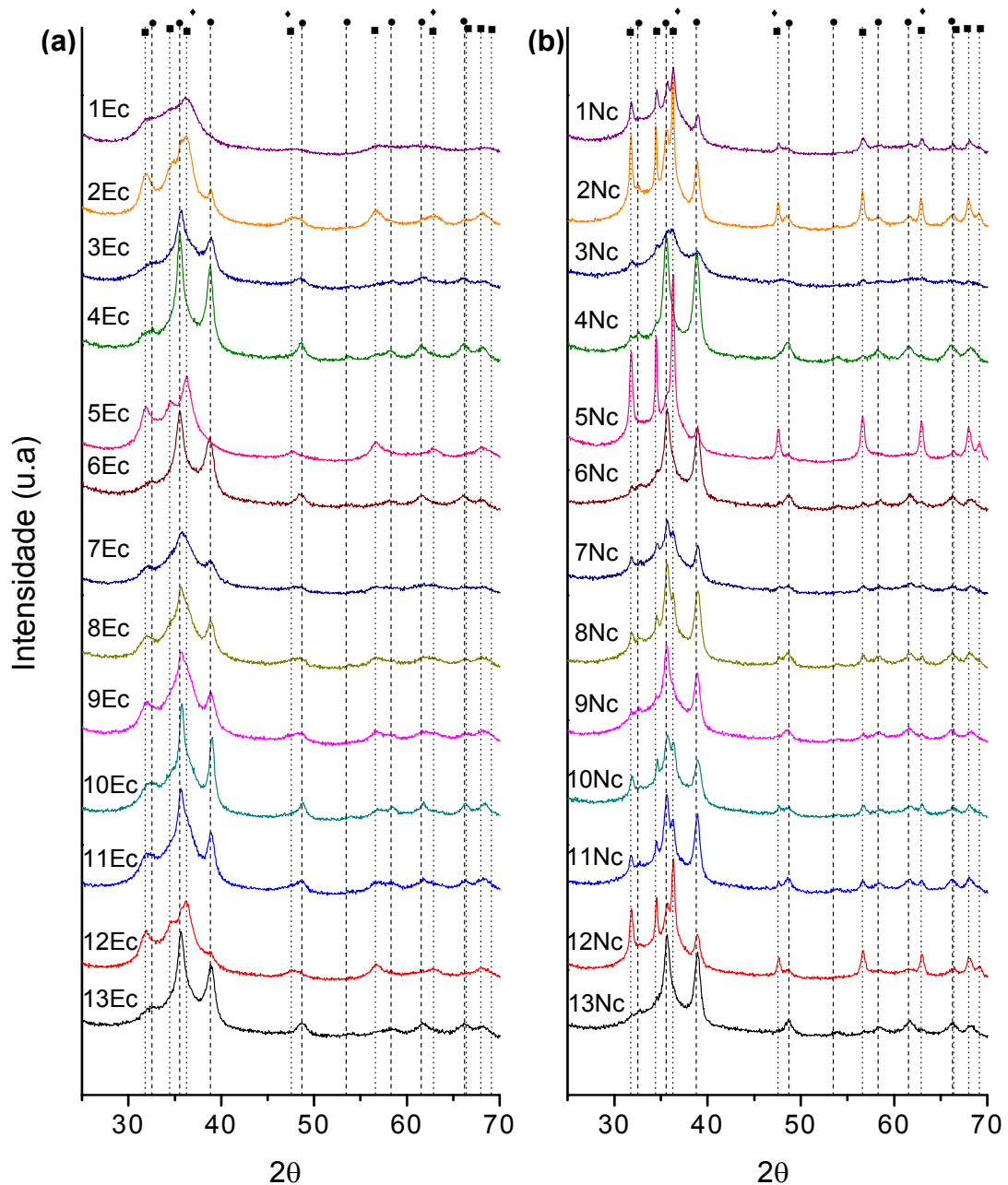


Figura 4.6 – Detalhe dos difratogramas de raios-X dos catalisadores após tratamento térmico: (a) com envelhecimento, (b) sem envelhecimento; (●) CuO; (■) ZnO; (◆) ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### 4.3 Análise Textural

A área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros das amostras calcinadas foram obtidos pelos perfis de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K. Os resultados destas análises estão na Tabela 4.6. A área específica das amostras apresentou valores entre 55 a 149m<sup>2</sup>/g, sendo que os catalisadores obtidos a partir

de amostras com envelhecimento apresentaram menor variabilidade para a área específica, com valores entre 75 e 112m<sup>2</sup>/g. Este intervalo de valores para a área específica são semelhantes aos encontrados na literatura para catalisadores de cobre derivados de materiais do tipo hidrotacita com composições semelhantes (GUSI *et al.*, 1987; GHERARDI *et al.*, 1983), lembrando que a etapa de calcinação favorece o aumento de área a medida que moléculas de água e ânions de compensação são removidos. Portanto, amostras não calcinadas podem apresentar áreas específicas inferiores a 40m<sup>2</sup>/g (FUENTES *et al.*, 2011).

O mesmo ocorre com os valores de volume de poros, entre 0,170 e 0,250 cm<sup>3</sup>/g, e diâmetro de poro, entre 74 e 135Å, que indicam ser um material mesoporoso, pois possui tamanho médio de poros entre 20 e 500Å (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987). As isotermas de adsorção obtidas para todas as amostras, semelhantes à isoterma da Figura 4.7, foram do tipo IV, que representa adsorção em multicamada e condensação capilar em materiais com mesoporos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987; SCHMAL, 2011), típico de catalisadores derivados de compostos tipo hidrotalcita (OTHMAN *et al.*, 2006; TURCO *et al.*, 2004).

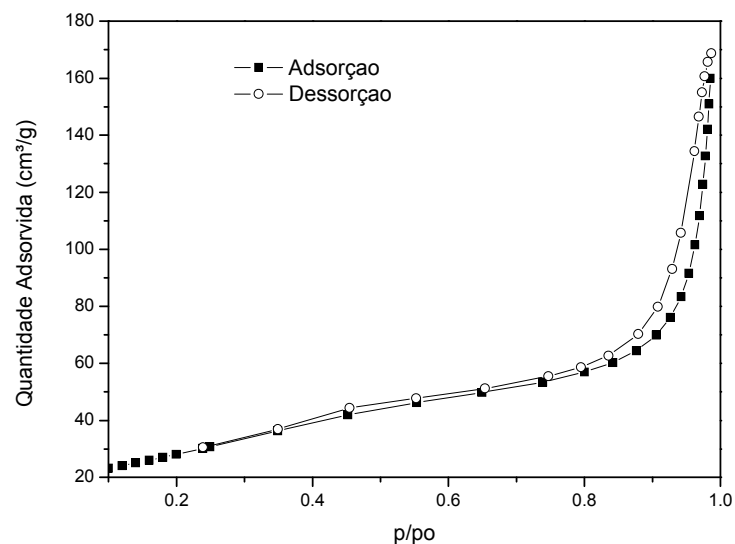


Figura 4.7 – Isoterma de adsorção para amostra 11Nc.

Para verificar a influência da composição das amostras sobre suas características texturais, Tabela 4.6, os valores de área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros foram ajustados em função da composição adimensional corrigida (C1 e C2) usando a Equação 5. Os parâmetros significativos do ajuste do modelo empírico para a área específica de catalisadores envelhecidos foram apenas os parâmetros independente e o relacionado ao efeito quadrático da variável independente C2, Tabela 4.7. Na Figura 4.8a, onde é apresentado o ajuste do modelo aos dados experimentais, pode ser observado uma leve redução na área específica em valores maiores da razão (Cu+Zn)/Al. Isto ocorre devido a maior presença de alumínio que, apesar de inerte, proporciona uma maior dispersão dos óxidos de cobre e zinco, levando a um material com maior área específica.

Tabela 4.6 – Propriedades texturais das amostras calcinadas.

<b>Amostra</b>	<b>Área específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume de poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Tamanho de poro (Å)</b>
1Ec	82	0,1865	98,98
2Ec	74	0,2098	116,92
3Ec	92	0,1973	90,47
4Ec	64	0,1801	129,68
5Ec	118	0,2588	107,70
6Ec	97	0,2482	120,60
7Ec	112	0,2510	105,04
8Ec	92	0,1984	101,50
9Ec	84	0,2222	103,37
10Ec	87	0,1949	82,31
11Ec	76	0,1886	96,67
12Ec	112	0,1969	89,76
13Ec	101	0,2314	102,05
<b>Erro</b>	<b>±24</b>	<b>±0,0768</b>	<b>±46,29</b>
1Nc	149	0,2548	79,30
2Nc	83	0,2868	132,96
3Nc	134	0,2956	96,12
4Nc	55	0,1767	135,46
5Nc	112	0,2105	81,089
6Nc	87	0,2399	126,21
7Nc	123	0,2349	98,08
8Nc	87	0,2515	124,78
9Nc	102	0,2566	112,79
10Nc	92	0,2547	126,18
11Nc	98	0,1695	74,10
12Nc	98	0,2315	88,62
13Nc	86	0,2378	107,78
<b>Erro</b>	<b>±22</b>	<b>±0,2140</b>	<b>±116,34</b>



Tabela 4.7 – Parâmetros estimados para ajuste da área específica.

	Com Envelhecimento		Sem Envelhecimento	
	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão
<b>A<sub>0</sub></b>	99,2864	±5,1868	94,4847	±2,1565
<b>A<sub>1</sub></b>	*	*	-11,3559	±1,9806
<b>A<sub>2</sub></b>	*	*	-35,4618	±2,7417
<b>A<sub>12</sub></b>	*	*	*	*
<b>A<sub>11</sub></b>	*	*	*	*
<b>A<sub>22</sub></b>	-22,5163	±10,0083	11,3896	±4,0056
<b>R<sup>2</sup></b>	0,3151		0,9571	
<b>Fobj</b>	2157,50		306,563	

Em relação ao ajuste da área específica, para os catalisadores não envelhecidos, pode-se dizer que o modelo empírico é capaz de representar os dados experimentais com boa qualidade, conforme o valor de  $R^2$  igual a 0,9571, melhor observado na Figura 4.9, onde os valores experimentais estão em função dos valores calculados pelo modelo. Foram significativos para o ajuste os parâmetros  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_{22}$ . Ou seja, há influência tanto da razão de Cu/Zn quanto da razão de (Cu+Zn)/Al na área específica do catalisador. Quanto maior a razão Cu/Zn, há um efeito negativo no valor da área específica, levando a crer na possibilidade do ZnO auxiliar na dispersão das partículas após o tratamento térmico dos catalisadores e desta forma uma maior proporção de Zn auxilia no aumento de área específica (GINES *et al.*, 1995). Já a razão (Cu+Zn)/Al tem efeito quadrático em relação a esta variável resposta. Em maiores concentrações de alumínio ( $C_2 < 3$ ) há um aumento significativo na área específica, enquanto é visível o seu decréscimo à medida que esta razão aumenta. Na Figura 4.8b, pode-se verificar o comportamento da área com o aumento de  $C_2$  para diferentes valores de Cu/Zn. Um mesmo valor de  $C_2$  com razões Cu/Zn diferentes pode modificar em até 20m<sup>2</sup>/g o resultado final da área do catalisador.

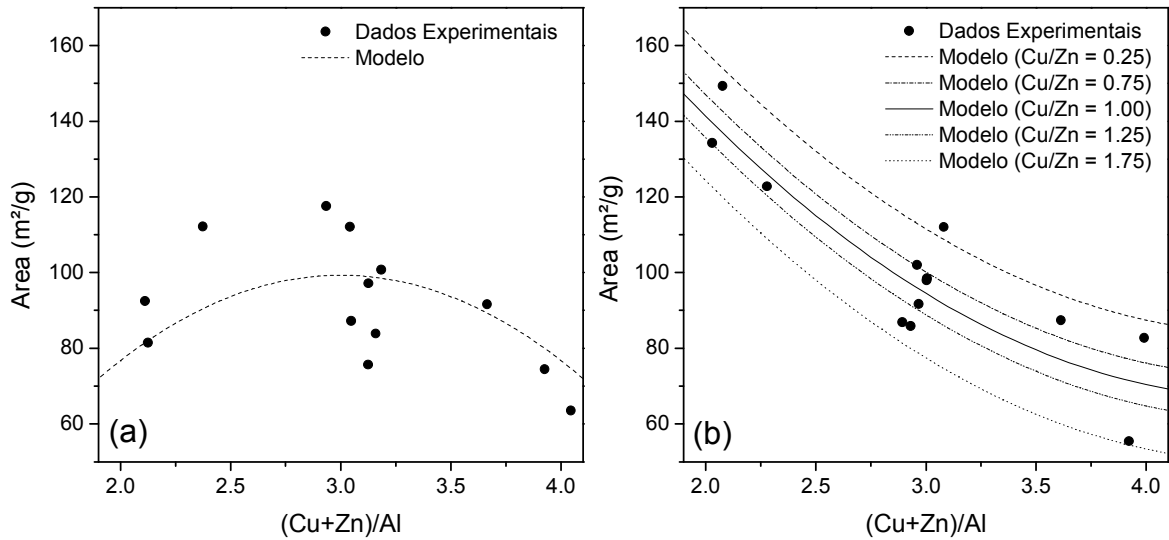


Figura 4.8 –Área específica dos catalisadores em função da composição para catalisadores: (a) com envelhecimento e (b) sem envelhecimento.

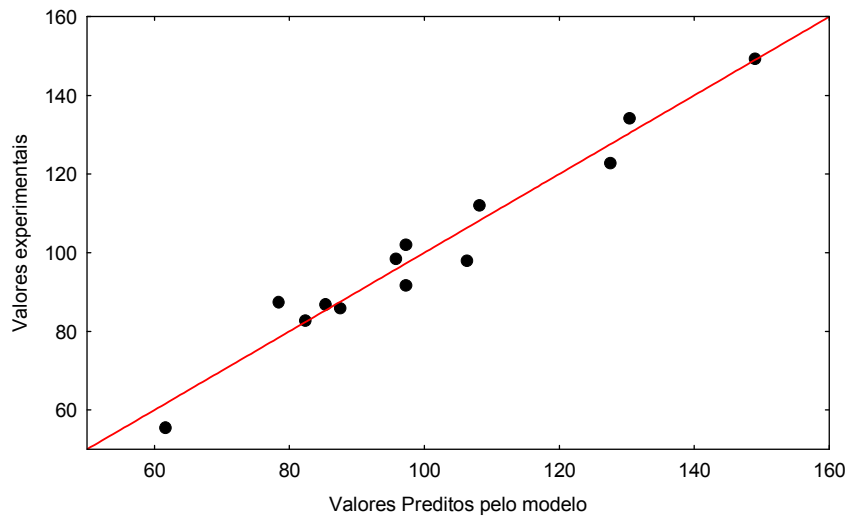


Figura 4.9 – Valores experimentais em função dos valores calculados pelo modelo empírico para a área específica dos catalisadores sem envelhecimento.

A diferença de efeitos no preparo dos catalisadores com e sem envelhecimento sobre a área específica do catalisador é bastante expressiva. Para catalisadores envelhecidos, os valores de área não apresentaram uma correlação significativa com as variáveis de composição do catalisador. Isso indica que as propriedades texturais podem ter influência do procedimento de envelhecimento, sendo necessário, portanto, modificações nas variáveis da etapa de envelhecimento,

como temperatura e tempo de envelhecimento, para que seja notável maiores modificações nos valores de área, volume e diâmetro de poros.

Ainda com relação ao efeito do envelhecimento, a comparação entre os dois gráficos apresentados na Figura 4.8 mostra que, para os catalisadores com maior quantidade de alumínio, o envelhecimento leva a uma diminuição na área específica. Provavelmente, as amostra não envelhecidas quando calcinadas apresentam uma fase alumina com alta área específica. Com o envelhecimento os átomos de alumínio são totalmente incorporados na estrutura da hidrotalcita e a área específica diminui, tornando-se independente da quantidade de alumínio.

Os ajustes das variáveis volume de poros e diâmetro médio de poros não apresentaram significância para amostras envelhecidas. Este resultado está em concordância com o obtido para a área específica: o envelhecimento leva uma uniformização da estrutura de forma que a mudança na composição do catalisador, pelo menos na faixa investigada, não modifica de forma significativa as propriedades texturais, isto é, a área específica, o volume de poros e o diâmetro de poros.

Por outro lado, os catalisadores não envelhecidos apresentaram parâmetros significativos para influência das razões C1 e C2 no diâmetro de poro destas amostras, Tabela 4.8. Com o aumento das razões Cu/Zn e (Cu+Zn)/Al no catalisador, há um aumento dos diâmetros médios dos poros deste material.

Observando a Figura 4.10, pode-se notar uma grande interferência das razões molares no diâmetro de poro das amostras. Ao aumentar a razão molar (Cu+Zn)/Al em 100% de um valor específico, temos um aumento de 20Å no tamanho de poro, enquanto ao aumento de mesma proporção na razão Cu/Zn tem-se 24Å de diferença, ou seja, os efeitos de ambas as variáveis são similares.

Tabela 4.8 – Parâmetros do modelo para diâmetro de poros.

Sem Envelhecimento		
	Parâmetro	Desvio Padrão
<b>A<sub>0</sub></b>	111,0567	±3,0916
<b>A<sub>1</sub></b>	11,95956	±3,5950
<b>A<sub>2</sub></b>	23,08186	±4,9768
<b>A<sub>12</sub></b>	*	*
<b>A<sub>11</sub></b>	*	*
<b>A<sub>22</sub></b>	11,3896	±4,0056
<b>R<sup>2</sup></b>	0,7751	
<b>Fobj</b>	1010,071	

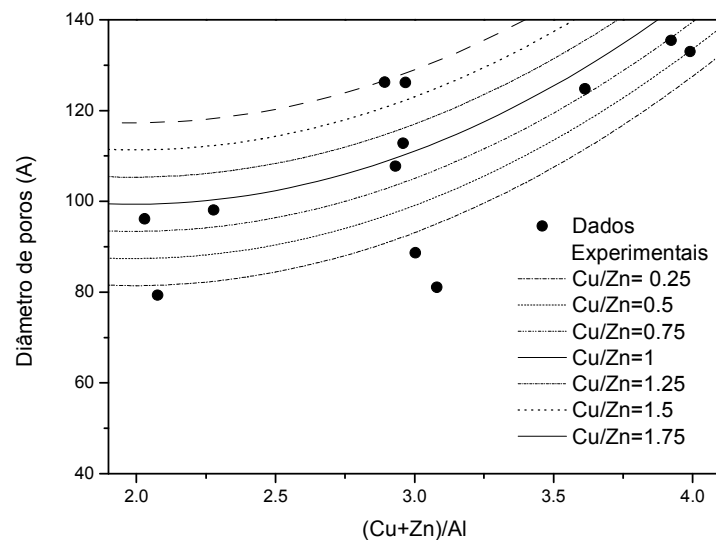


Figura 4.10 –Diâmetro de poro em função da composição para catalisadores não envelhecidos.

#### 4.4 Avaliação Catalítica

Os catalisadores sintetizados em diferentes razões de Cu/Zn e (Cu+Zn)/Al, com envelhecimento ou não, foram avaliados na reação de WGS a baixas temperaturas. As reações ocorreram sempre na mesma unidade reacional com as mesmas condições de operação.

Os produtos da reação de WGS para temperaturas de 200, 250, 300 e 350°C foram analisados em linha por cromatografia gasosa. Corridas cromatográficas típicas das análises podem ser visualizadas na Figura 4.11, onde é nítida a

diminuição da área do pico relacionado ao CO e o aumento da área relativa ao CO<sub>2</sub>, produto da reação. Nota-se ainda que o sinal do nitrogênio, que foi utilizado como padrão interno para as medidas de composição, devido à manutenção da sua vazão molar ao longo dos testes catalíticos. Dessa forma foi possível o cálculo da conversão pela Equação 9.

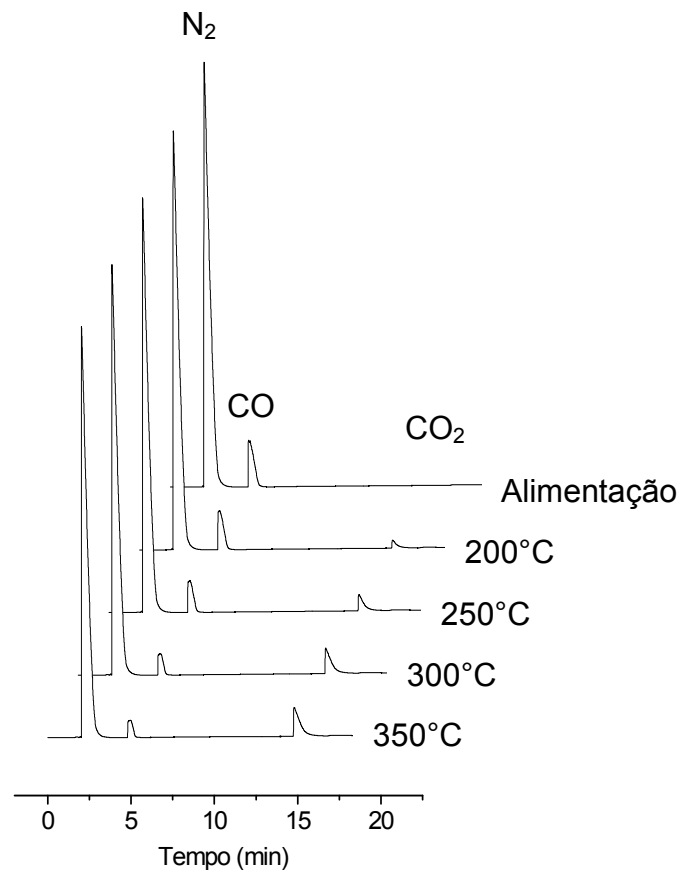


Figura 4.11 – Cromatogramas da alimentação e produtos em função da temperatura.

A Figura 4.12 apresenta o perfil de conversão de CO em função do aumento da temperatura para dois catalisadores com composição similar, mas com e sem envelhecimento (9E e 9N), os quais, conforme esperado, obtêm maiores conversões à medida que se aumenta a temperatura de reação. Isso ocorre porque a reação não está sendo limitada pelo equilíbrio termodinâmico, conforme os valores de equilíbrio apresentados na Figura 4.12. As conversões de equilíbrio foram calculadas a partir da constante de equilíbrio para temperatura e pressão na condição reacional, com alimentação no reator possuindo razões molares de CO:H<sub>2</sub>O de 1:1 e 1:8. Com os resultados de equilíbrio para uma razão 1:1, também

apresentado na Figura 4.12, pode se observar o motivo pelo qual se escolheu uma composição de alimentação com água em excesso, pois há uma queda na conversão de equilíbrio em alimentações equimolares a altas temperaturas, o que poderia dificultar a comparação das performances de cada catalisador nestes patamares

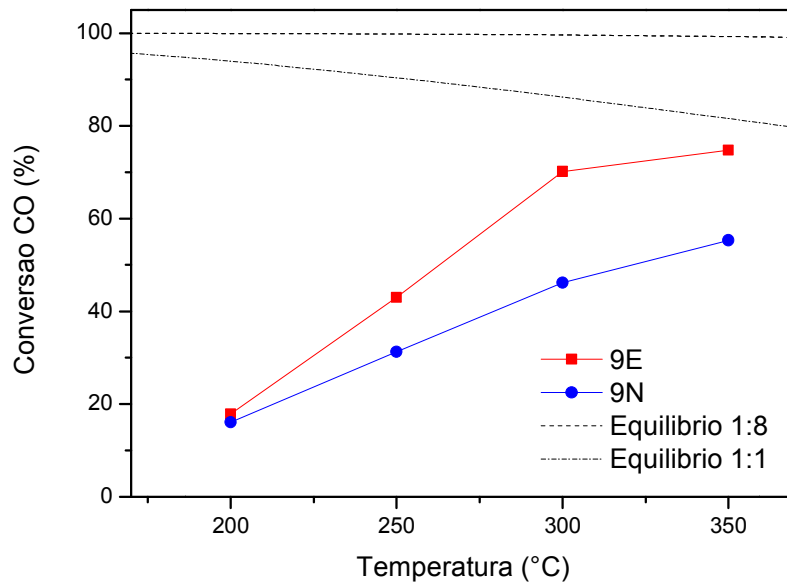


Figura 4.12 – Variação da conversão de CO com aumento da temperatura de reação.

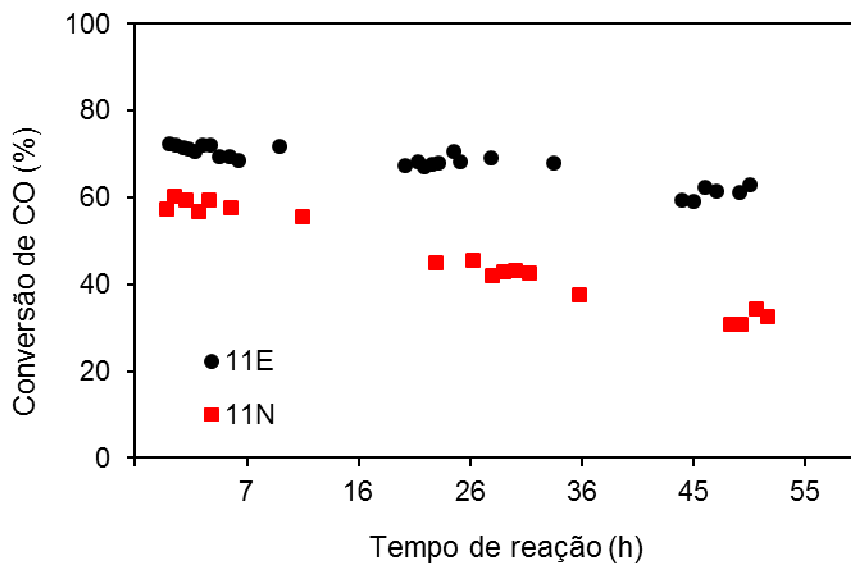


Figura 4.13 – Teste de estabilidade dos catalisadores 11E e 11N a 350°C

A desativação do catalisador durante as etapas de aquecimento dos testes catalíticos também é fator determinante para a correta comparação entre catalisadores. Para verificar a estabilidade, os catalisadores 11E e 11N, que são pontos centrais do plano experimental com e sem envelhecimento, foram submetidos à reação na temperatura de 350°C por aproximadamente 50h. Foi utilizada uma temperatura elevada para acentuar a desativação catalítica, tendo em vista que temperaturas elevadas são um dos principais fatores que causam a sinterização do catalisador e sua consequente desativação. Conforme mostra a

Figura 4.13, ambos os catalisadores apresentaram atividade aproximadamente constante, dentro do erro experimental, por pelo menos as 12 primeiras horas de reação. Como os testes de avaliação eram realizados em cerca de 7h podemos dizer que a desativação não é um processo relevante neste período de tempo e, portanto, é seguro realizar as avaliações catalíticas neste intervalo.

Observando a

Figura 4.13 ainda podemos inferir outro resultado interessante. A diferença na estabilidade dos catalisadores envelhecidos daqueles não envelhecidos é bastante significativa. Ambos os catalisadores possuem as mesmas razões de composição C1 e C2, sendo que um é envelhecido e outro não. Pode ser observado que o catalisador 11E reduz em apenas 10% a conversão de CO em quase 50 horas de reação. Enquanto, o catalisador 11N diminui a conversão em cerca de 30%, ou seja, houve uma queda de 50% em relação à conversão inicial. Isso reforça o fato que os catalisadores envelhecidos possuem maior estabilidade térmica, o que é resultado, possivelmente, da manutenção da homogeneidade e dispersão das partículas de cobre na superfície do catalisador apesar do aquecimento durante a reação. O resultado de desativação de 10% dos catalisadores com envelhecimento é semelhante ao encontrado por Souza e colaboradores (2008). Entretanto, estes pesquisadores utilizaram condições de reação mais brandas para o teste, com operação do reator na temperatura de 250°C.

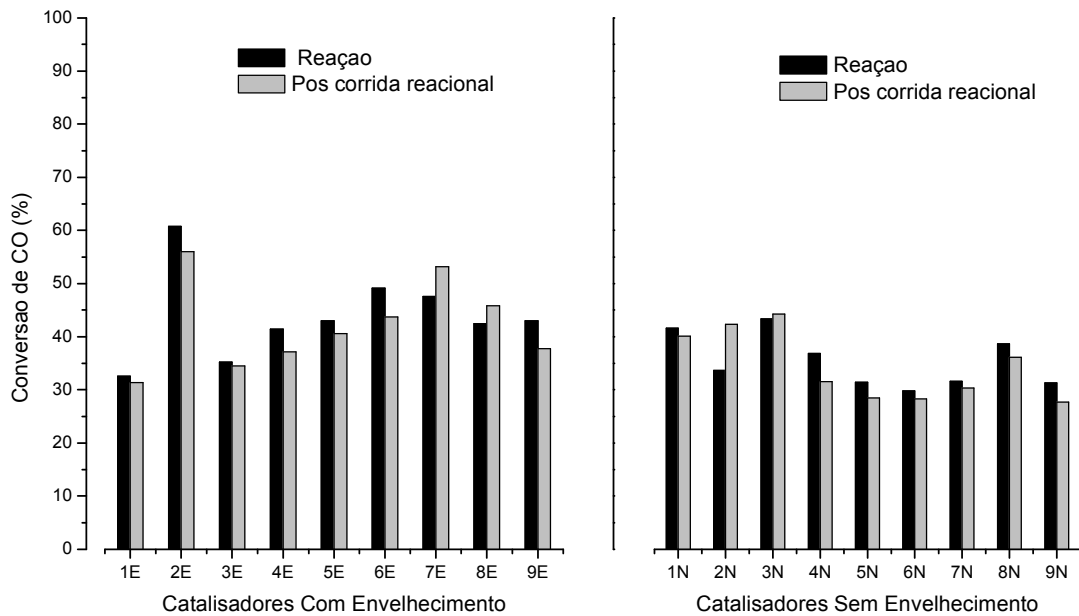


Figura 4.14 – Conversão de CO na reação de WGS a 250°C antes e após testes catalíticos até 350°C.

A desativação também foi avaliada em cada corrida experimental, quando, após a as reações nos patamares de temperaturas de 250 até 350°C, era realizado novo experimento na temperatura de 250°C para confirmar a estabilidade de todos os catalisadores testados. Os resultados desta avaliação são apresentados na Figura 4.14. Os valores de conversão de CO a 250°C e novamente nesta temperatura após o último patamar de temperatura de cada corrida reacional mostraram valores dentro do erro experimental e dessa forma garantindo que os catalisadores não sofrem desativação significativa durante a avaliação de cada catalisador na reação.

Os resultados de conversão de CO para os catalisadores avaliados nas temperaturas de 200, 250, 300 e 350°C são apresentados na Tabela 4.9. Já na Figura 4.15, são comparados os valores máximos e mínimos para uma mesma temperatura dentre todos os catalisadores. Pode-se observar que a diferença é maior em todas as temperaturas para os catalisadores envelhecidos, o que sugere que a reação é mais sensível à composição dos catalisadores envelhecidos do que para os catalisadores não envelhecidos.



Tabela 4.9 – Conversão de CO (%) na reação de WGS.

Amostras	200°C	250°C	300°C	350°C
<b>1Ec</b>	16,15	32,58	54,51	63,48
<b>2Ec</b>	37,36	60,81	73,57	74,48
<b>3Ec</b>	14,77	35,22	55,60	64,29
<b>4Ec</b>	23,94	41,40	61,14	70,33
<b>5Ec</b>	25,38	43,02	47,13	44,29
<b>6Ec</b>	29,22	49,12	63,02	71,49
<b>9Ec</b>	28,68	49,21	68,47	70,63
<b>10Ec</b>	21,21	42,44	59,18	64,50
<b>11Ec</b>	17,93	43,01	70,18	74,76
<b>Erro</b>	±23,70	±16,15	±25,47	±22,21
<b>1Nc</b>	19,94	41,59	60,54	70,26
<b>2Nc</b>	17,68	33,64	50,25	63,11
<b>3Nc</b>	24,63	43,34	61,45	70,34
<b>4Nc</b>	20,71	36,80	59,43	63,16
<b>5Nc</b>	14,02	31,38	44,90	49,19
<b>6Nc</b>	16,04	29,76	45,24	60,73
<b>9Nc</b>	16,94	31,60	43,96	48,81
<b>10Nc</b>	22,02	38,64	50,90	57,83
<b>11Nc</b>	16,07	31,28	46,22	55,35
<b>Erro</b>	±13,83	±17,90	±15,23	±20,05

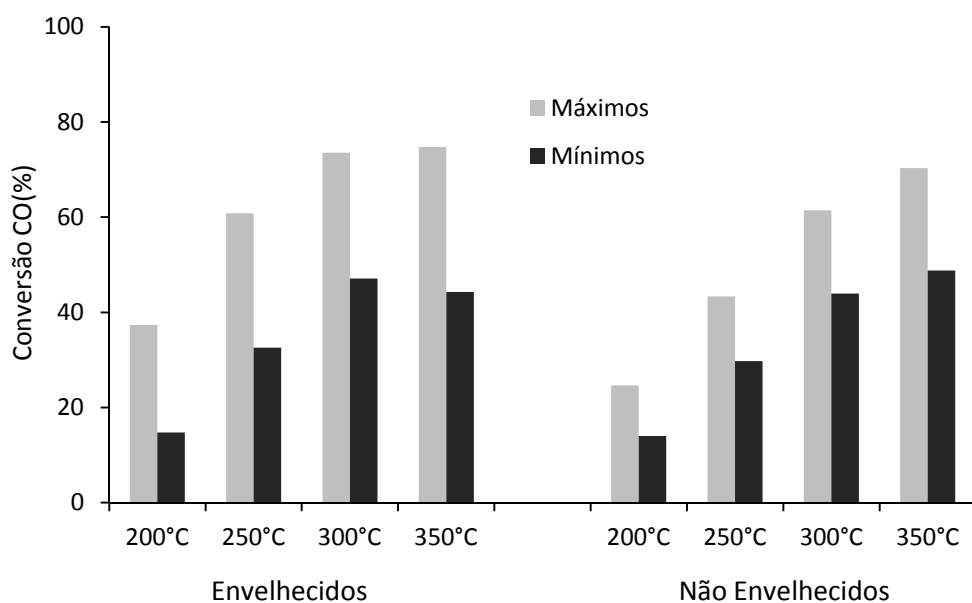


Figura 4.15 – Conversões máximas e mínimas de CO para a reação de WGS em diferentes temperaturas para catalisadores envelhecidos e não envelhecidos.

Pode-se observar ainda, pela Tabela 4.9, que os catalisadores 1N e 3N, apresentaram melhores conversões que 1E e 3E para todas as temperaturas. Isso indica que o envelhecimento pode prejudicar a atividade dos catalisadores que possuem concentração superior de alumínio. Apesar de inerte, o alumínio serve como dispersante do sistema Cu-Zn que formam o centro ativo do catalisador. No envelhecimento, pode haver uma redissolução deste alumínio, diminuindo sua concentração no HDL formado e por consequência, vir a interferir na dispersão dos óxidos mistos metálicos. A possível redissolução do alumínio foi observada também nas análises de composição química.

Para verificar a real influência das variáveis de composição na reação de WGS, o modelo empírico da Equação 5 foi novamente ajustado, tendo agora como a variável dependente a fração de CO convertida na reação. As estimações foram realizadas para conversões obtidas a 250°C, pois em temperaturas elevadas a reação pode não ficar dependente da composição e sim de efeitos termodinâmicos, apesar de ainda se estar trabalhando distante do equilíbrio da reação, esta distância é maior para baixas temperaturas. Os parâmetros estimados estão na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Parâmetros de ajuste para fração de conversão de CO a 250°C.

	Com Envelhecimento		Sem Envelhecimento	
	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão
<b>A<sub>0</sub></b>	0,43649	±0,08754	0,30969	±0,00784
<b>A<sub>1</sub></b>	*	*	*	*
<b>A<sub>2</sub></b>	0,08755	±0,02487	-0,03874	±0,00818
<b>A<sub>12</sub></b>	-0,06649	±0,02640	*	*
<b>A<sub>11</sub></b>	*	*	*	*
<b>A<sub>22</sub></b>	*	*	0,086294	±0,01219
<b>R<sup>2</sup></b>	0,76335		0,93375	
<b>Fobj</b>	0,01311		0,00122	

Analisando, primeiramente, o modelo ajustado para catalisadores sem envelhecimento, nota-se que os parâmetros significativos do modelo estão apenas relacionados ao efeito principal e quadrático da variável C2, ou seja, podemos inferir que a conversão de CO em catalisadores não envelhecidos não depende da razão entre os cátions divalentes, e sim da razão  $M^{2+}/M^{3+}$  presente no catalisador. A Figura 4.16 apresenta o modelo empírico, que teve um bom ajuste dos dados

experimentais ( $R^2 = 0,93375$ ). Já, na Figura 4.17, são comparados os valores experimentais e preditos pelo modelo, confirmando a boa qualidade do modelo obtido.

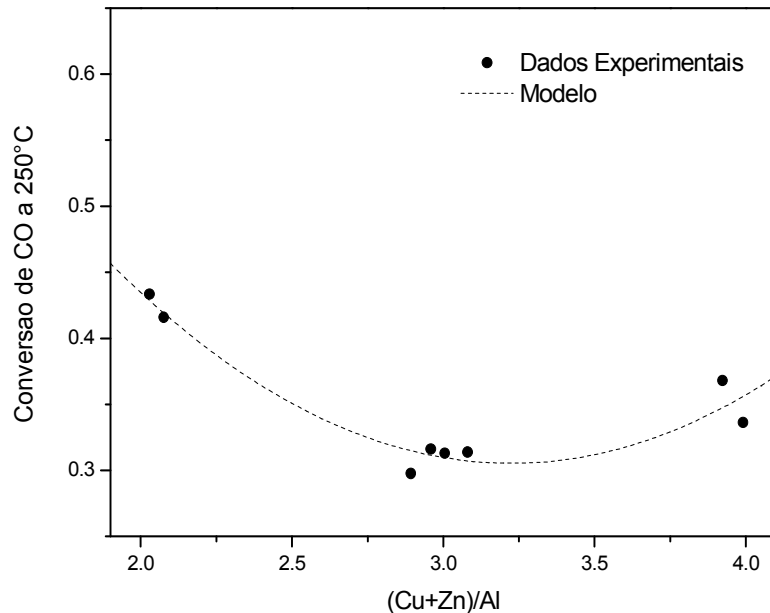


Figura 4.16 – Conversão de CO para reação de WGS a 250°C com catalisadores não envelhecidos.

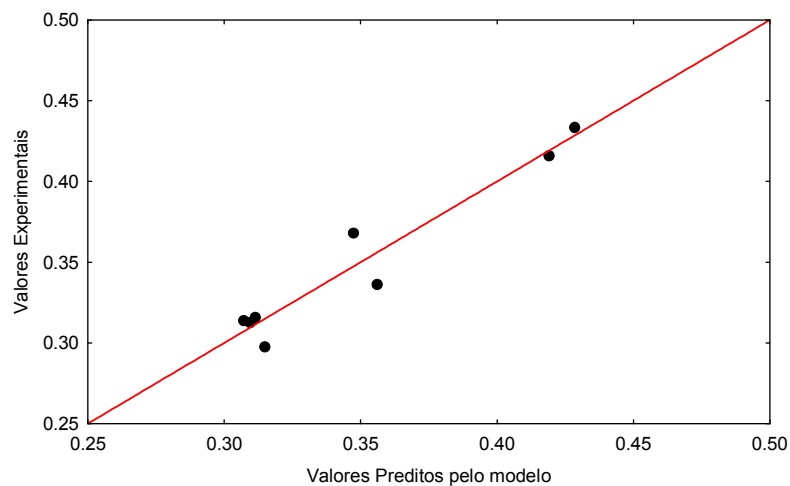


Figura 4.17 – Valores experimentais da conversão de CO na reação de WGS a 250°C em função do modelo empírico para catalisadores não envelhecidos.

Para os catalisadores envelhecidos, o ajuste do modelo empírico não foi completamente adequado, mas ainda sim os parâmetros  $A_0$ ,  $A_2$  e  $A_{12}$  podem ser considerados significativos. O parâmetro  $A_2$  é diretamente relacionado ao efeito principal da razão  $(Cu+Zn)/Al$  e o parâmetro  $A_{12}$  está vinculado ao produto as duas

variáveis (C1 e C2). Entretanto, a interpretação deste efeito do parâmetro  $A_{12}$  não é trivial, tendo em vista que este produto é uma combinação complexa das composições, conforme pode ser observado na Equação 10.

$$A_{12} \times C1 \times C2 = A_{12} \times \frac{Cu}{Zn} \times \frac{(Cu + Zn)}{Al} \quad (10)$$

A Figura 4.18 (a) e (b) apresentam o mesmo ajuste expostos de duas formas diferentes: gráfico tridimensional e gráfico bidimensional com curvas de nível. Nota-se que apesar de apresentar boa predição, observada na Figura 4.19 pelos valores experimentais em função dos valores calculados pelo modelo, este pode levar a conclusões dúbias. A fim de verificar realmente quais variáveis são importantes para a reação de WGS, novas estimações foram realizadas, mas agora com as percentagens molares de cobre, zinco e alumínio.

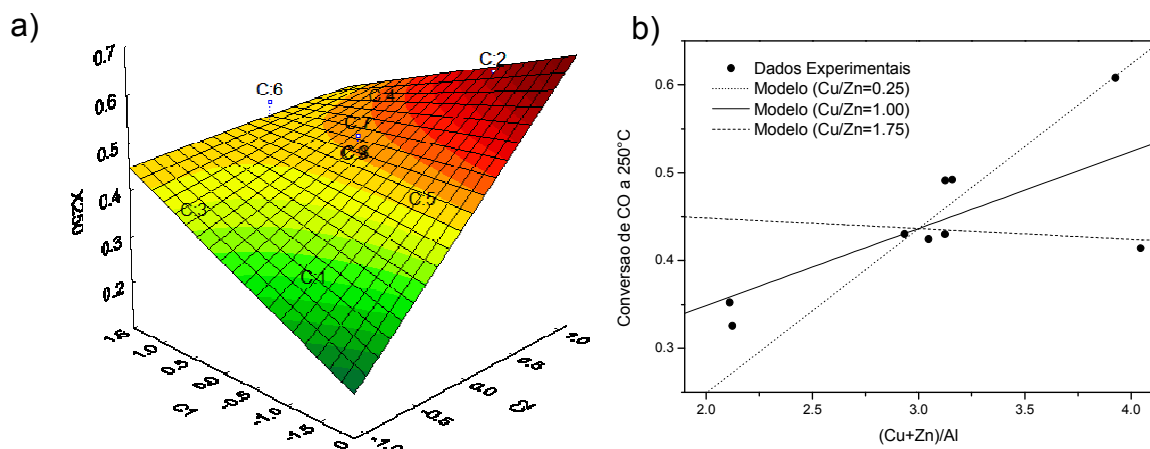


Figura 4.18 – Ajuste dos modelos para conversão de CO para catalisadores envelhecidos com gráficos (a) tridimensional e (b) bidimensional.

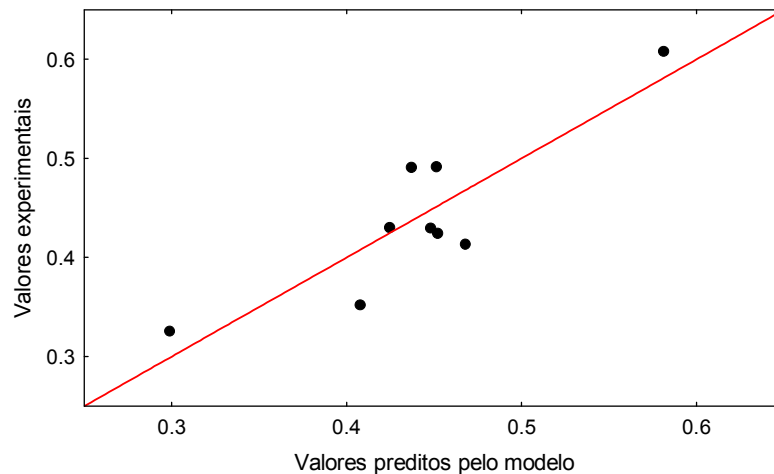


Figura 4.19 – Valores experimentais observados sobre valores preditos pelo modelo de conversão de CO a 250°C para catalisadores envelhecidos.

No modelo proposto, Equação 11, foram considerados os efeitos relacionados com as percentagens de cada componente do catalisador e os efeitos relacionados ao produto entre estas variáveis.

$$X_{250} = A_1 \cdot \%Cu + A_2 \cdot \%Zn + A_3 \cdot \%Al + A_{12} \cdot \%Cu \cdot \%Zn + A_{13} \cdot \%Cu \cdot \%Al + A_{23} \cdot \%Zn \cdot \%Al \quad (11)$$

Os valores dos parâmetros estimados são apresentados na Tabela 4.11. Os parâmetros significativos foram aqueles relacionados aos efeitos dos componentes Zinco e Alumínio e do produto Cobre-Alumínio, sendo que o modelo apresentou um ajuste satisfatório, como pode ser observado pelos valores experimentais em função dos valores calculados pelo modelo na Figura 4.20, apesar de o valor de  $R^2$  não ser muito elevado. A partir destes resultados, pode-se inferir que para uma maior presença de zinco no catalisador, maior será a conversão de CO à temperatura de 250°C. Com isso, há indícios que o zinco realmente serve como agente dispersante das partículas de cobre na superfície do catalisador ou que participa na reação de WGS. Já um aumento da concentração de alumínio diminui a conversão de CO, conclusão a qual não poderíamos chegar antes desta etapa de estimação. Além disso, o parâmetro  $A_{13}$  indica que a concentração de cobre como sendo significativa. Dessa forma, esse resultado indica que para uma mesma concentração de alumínio, quanto maior a concentração de cobre e zinco na estrutura do catalisador, maior

será a conversão de CO na reação de WGS, relação coerente com a literatura que utiliza catalisadores semelhantes (HADDEN *et al.*, 1995). No entanto, vale salientar que não é apenas uma maior concentração de cobre que proporciona um aumento da atividade reacional, mas provavelmente a existência da sinergia entre os óxidos de cobre e zinco, proporcionando assim um aumento da área metálica após redução química deste material, e por consequência, acarreta um aumento dos sítios ativos para a reação de WGS. Essa ideia foi corroborada por este trabalho e por trabalhos semelhantes, em que comparações entre catalisadores com concentrações superiores de cobre apresentaram resultados de conversão de CO inferiores em relação aos catalisadores com concentrações menores de cobre, mas que continham elevadas composições de óxido de zinco (FUENTES *et al.*, 2011; SOUZA *et al.*, 2008).

Tabela 4.11 – Parâmetros de ajuste para porcentagem de conversão de CO.

	Com Envelhecimento	
	Parâmetro	Desvio Padrão
<b>A1</b>	*	*
<b>A2</b>	1,272021	±0,15728
<b>A3</b>	-1,83656	±0,45035
<b>A12</b>	*	
<b>A13</b>	0,045606	±0,007706*
<b>A23</b>	*	*
<b>R<sup>2</sup></b>	0,74596	
<b>Fobj</b>	140,815	

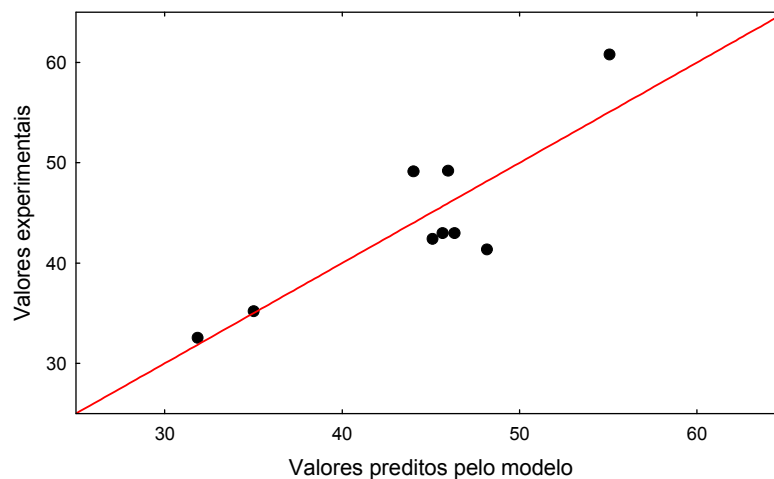


Figura 4.20 - Valores experimentais observados sobre valores preditos pelo modelo de conversão de CO a 250°C para catalisadores envelhecidos na estimação com porcentagens molares.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparados catalisadores derivados de materiais do tipo hidrotalcita contendo os metais cobre, zinco e alumínio com diferentes razões molares Cu/Zn e (Cu+Zn)/Al, as quais foram variadas segundo um planejamento de experimentos. Os catalisadores foram avaliados quanto à estrutura cristalina dos precursores e dos óxidos formados, quanto às propriedades texturais, área específica, diâmetro e volume de poros, e também quanto à atividade catalítica na reação de WGS a baixas temperaturas.

Em relação aos resultados das análises de composição dos catalisadores, pode-se concluir que a razão molar Cu/Zn real, obtida por análise de composição do material final, teve influência apenas da razão Cu/Zn nominal, de síntese. Pode-se concluir, também, que não há interferência da etapa de envelhecimento dos catalisadores nos valores reais das razões Cu/Zn. Para a razão molar (Cu+Zn)/Al real, há interferência da razão Cu/Zn nominal. Quando envelhecidos, essa interferência é positiva; quando não envelhecidos, essa interferência é negativa. Além disso, pode-se concluir que o envelhecimento dificulta a remoção do sódio residual nos catalisadores.

Houve formação da fase hidrotalcita em todas as amostras sintetizadas, mas ficou evidente que as impurezas identificadas nos difratogramas dos catalisadores são resultados das modificações das variáveis de síntese. O envelhecimento contribuiu para a formação da fase auricalcita e, quando as amostras continham razões Cu/Zn maiores que um, também levou à formação da estrutura malaquita. Nas amostras não envelhecidas, houve maior incidência de precipitação de óxidos, simultaneamente à formação de HDL. Foram identificadas fases na forma de óxido de zinco nas HDL onde a razão molar de Cu/Zn é inferior a um; já nas HDL onde a razão de Cu/Zn é superior a um foram identificadas fases na forma de óxidos de cobre.

Com relação à estrutura cristalográfica das HDL, a faixa de variações nas composições dos catalisadores não foi suficiente para que houvesse modificações significativas nos parâmetros de rede das células unitárias dos materiais do tipo hidrotalcita.

A calcinação a 400°C por 6h levou à formação de óxidos de cobre, zinco e alumínio, mas não foi suficiente para eliminação total dos hidroxicarbonatos de estrutura lamelar. A presença da etapa de envelhecimento tornou os catalisadores mais estáveis termicamente quando comparados àqueles não envelhecidos e ainda pode-se, mesmo que de forma qualitativa, ser atribuído ao envelhecimento à formação de cristalito dos óxidos com tamanhos menores, quando comparados aos obtidos nos materiais sem envelhecimento.

Em relação aos resultados de área específica, concluiu-se que o envelhecimento modificou a forma de influência das razões C1 e C2. Nos catalisadores com envelhecimento, o efeito quadrático de C2 foi significativo, apesar do ajuste do modelo empírico não ser satisfatório, indicando que o envelhecimento formou catalisadores com estruturas semelhantes, sem interferência significativa das variáveis de composição. Nas amostras não envelhecidas, o ajuste do modelo mostrou que a área específica para estes catalisadores depende, principalmente, da razão molar (Cu+Zn)/Al, com um notado aumento de área específica quando houve a diminuição na razão (Cu+Zn)/Al, ou seja, valores mais elevados de área em decorrência de maiores concentrações de alumínio na amostra. Além disso, para uma mesma concentração de alumínio, menores razões Cu/Zn proporcionaram maiores valores de área específica. Conclui-se, então, que a presença de zinco pode interferir positivamente na área específica do catalisador.

Para as condições de síntese empregadas neste trabalho, pode-se concluir que os volumes e diâmetros de poros dos catalisadores não sofreram interferência da composição em catalisadores envelhecidos, o mesmo ocorrendo para volume de poros das amostras não envelhecidas. Já o diâmetro de poros dos catalisadores não envelhecidos apresentou influência semelhante das razões molares de Cu/Zn e (Cu+Zn)/Al. Um aumento nas concentrações de alumínio e de zinco presentes no catalisador resultou em menores diâmetros de poros.

Todos os catalisadores de cobre, zinco e alumínio derivados de materiais tipo hidrotalcita sintetizados se mostraram ativos para reação de WGS a baixas temperaturas. Com catalisadores sem a etapa de envelhecimento, a conversão de CO a 250°C apresentou influência apenas da razão molar (Cu+Zn)/Al, com comportamento de função quadrática, apresentando um mínimo de conversão de CO em valores de razões (Cu+Zn)/Al próximos de 3. Para os catalisadores envelhecidos, os resultados permitiram concluir que um aumento das concentrações



de cobre e zinco no catalisador, proporciona maiores conversões de CO a 250°C na reação de WGS. Além disso, um aumento na concentração de alumínio afeta negativamente a conversão de CO. Outra conclusão relevante é em relação à estabilidade dos catalisadores para reação. Catalisadores envelhecidos, quando expostos a 50 horas de reação a 350°C, apresentaram menor desativação, em torno de 10% de redução da conversão inicial de CO, enquanto os catalisadores não envelhecidos apresentaram uma redução por volta de 50% da conversão inicial.

A seguir são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros na área de hidrotalcitas de cobre/zinco/alumínio para aplicação na reação de WGS:

- Estudo da área metálica dos catalisadores de cobre, zinco e alumínio derivados de HDL para melhor entendimento do efeito da estrutura no sítio ativo do catalisador;
- Estudo da cinética da reação de WGS a baixas temperaturas para catalisadores derivados de hidrotalcitas, também procurando avaliar o efeito de cada componente do catalisador na cinética de reação;
- Efetuar modificações no método de síntese do material, para encontrar forma de eliminar totalmente o sódio no material final;
- Verificar a possibilidade de um aumento na faixa das razões de síntese para possibilitar a obtenção de materiais com propriedades distintas, mas sempre avaliando se o material formado ainda mantém estrutura do tipo hidrotalcita.

## REFERÊNCIAS

- AHMED, N.; MORIKAWA, M.; IZUMI, Y. **Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using optimized layered double hydroxide catalysts.** *Catalysis Today*, v. 185, p. 263-269, 2012.
- ALONSO, C. G.; FURTADO, A. C.; CANTÃO, M. P.; SANTOS, O. A. A. dos; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. **Reactions over Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 3333-3341, 2009.
- ARMOR, J. N. **The multiples roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>.** *Applied Catalysis A*, v. 176, p. 159-176, 2005
- BALAT, M. **Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v.33, p. 4013-4029, 2008.
- BALL, M.; WIETSCHER, M. **The future of hydrogen – opportunities and challenges.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v.33, p. 615-627, 2009.
- BASTIANI, R.; ZONNO, I. V.; SANTOS, I. A. V.; HENRIQUES, C. A.; MONTEIRO, J. L. F. **Influence of thermal treatments on the basic and catalytic properties of Mg, Al-mixed oxides derived from hydrotalcites.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n° 2, p. 193-202, 2004.
- BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. **The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, p. 373-380, 1951.
- BOCKRIS, J. O'M. **Hydrogen economy in the future.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 24, p. 1-15, 1999.
- BUSCA, G.; CONSTATINO, U.; MARMOTTINI, F.; MONTANARI, T.; PATRONO, P.; PINZARI, F.; RAMIS, G. **Methanol steam reforming over ex-hydrotalcite Cu-Zn-Al catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 310, p. 70-78, 2006.

- BUSETTO, C.; DEL PIERO, G.; MANARA, G. **Catalysts for Low-Temperature Methanol Synthesis - Preparation of Cu-Zn-Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors**. *Journal of Catalysis*, v. 85, p. 260-266, 1984.
- CALLAGHAN, C.; FISHTIK, I.; DATTA, R.; CARPENTER, M.; CHMIELEWSKI, M.; LUGO, A. **An improved microkinetic model for the water gas shift reaction on copper**. *Surface Science*, v.541, p. 21-30, 2003.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Editora LTC, 5ª Edição, Rio de Janeiro, 2002.
- CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. **Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications**. *Catalysis Today*, v. 11, p. 173-301, 1991.
- CGEE, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Hidrogênio Energético no Brasil. Subsídios para políticas de competitividade: 2010-2025; Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários**. Série Documentos Técnicos, Brasília, 2010.
- CHOI, Y.; FUTAGAMI, K.; FUJITANI, T.; NAKAMURA, J. **The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts — morphology effect or active site model?**. *Applied Catalysis A: General*, v. 208, p. 163-167, 2001.
- CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S.; PRIMO, J. **Base catalysis for fine chemicals production: Claisen-Schmidt condensation on zeolites and hydrotalcites for the production of chalcones and flavonones of pharmaceutical interest**. *Journal of Catalysis*, v. 151, p. 60-66, 1995.
- CORMA, A.; FORNÉS, V.; REY, F. **Hydrotalcites as base catalysts: Influence of the chemical composition and synthesis conditions on the dehydrogenation of isopropanol**. *Journal of Catalysis*, v. 148, p. 205-212, 1994.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. **Hidróxidos Duplos Lamelares: síntese, propriedades e aplicações**. *Química Nova*, v. 21, p. 300-311, 1998.
- DA ROS, S.; BARBOSA-COUTINHO, E.; SCHWAAB, M.; CALSAVARA, V.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; **Modeling the Effects of Calcination Conditions on the Physical and Chemical Properties of Transition Alumina Catalysts**. *Materials Characterization*, submitted for publication, 2013.

- DI SERIO, M.; MALLARDO, S.; CAROTENUTO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. **Mg/Al hydrotalcite catalyst for biodiesel production in continuous packed bed reactors**. *Catalysis Today*, v. 195, p. 54-58, 2012.
- DJINOVIC, P.; BATISTA, J.; LEVEC, J.; PINTAR, A. **Comparison of water–gas shift reaction activity and long-term stability of nanostructured CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by hard template and co-precipitation methods**. *Applied Catalysis A: General*, v. 364, p. 156-165, 2009.
- EL GAINI, L.; LAKRAIMI, M. SEBBAR, E.; MEGHEA, A.; BAKASSE, M. **Removal of indigo carmine dye from water to Mg-Al-CO<sub>3</sub> –calcined layered double hydroxides**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 627-632, 2009.
- EL MALKI, K.; ROY, A. de.; BESSE, J. P. **Evolution related to hygrometry of two lamellar double hydroxide pillared structured [Cu-Cr-SO<sub>4</sub>] and [Zn-Al-SO<sub>4</sub>]**. *Nanostructured Materials*, v. 2, p. 169-173, 1993.
- ERICKSON, K. L.; BOSTROM, T. E.; FROST, R. L. **A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM**. *Materials Letters*, v. 59, p. 226-229, 2005.
- ESPINAL, R.; TABOADA, E.; MOLINS, E.; CHIMENTAO, R. J.; MEDINA, F.; LLORCA, J. **Cobalt hydrotalcites as catalysts for bioethanol steam reforming. The promoting effect of potassium on catalyst activity and long-term stability**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 127, p. 59-67, 2012.
- EXTREMERA, R.; PAVLOVIC, I.; PÉREZ, M. R.; BARRIGA, C. **Removal of acid Orange 10 by calcined MG/Al layered Double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye**. *Chemical Engineering Journal*, v. 213, p. 392-400, 2012.
- FERREIRA K. A.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M; SCHMAL, M. **Structural transformation of Cu-Mg-Al mixed oxide catalysts derived from hydrotalcites during shift reaction**. *Catalysis Letters*, v. 132, p. 58-63, 2009.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogénea**. Lisboa: Gulbenkian, F. C., 1989.

- FIGUEIREDO, R. T.; ANDRADE, H. M. C.; FIERRO, J. L. G. **Influence of the preparation methods and redox properties of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the water gas shift reaction.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 318, p. 15-20, 2010.
- FORANO, C.; HIBINO, T.; LEROUX, F.; TAVIOT-GUÉHO. **Layered Double Hydroxides.** In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. Handbook of Clay Science, v. 1, p. 1021-1095, 2006.
- FU, W.; BAO, Z.; DING, W. CHOU, K.; LI, Q. **The synergistic effect of the structural precursors of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for water-gas shift reaction.** Catalysis Communications, v. 12, p. 505-509, 2011.
- FUENTES, E. M.; FARO Jr., A. C. F.; SILVA, T. F. ASSAF, J. M.; RANGEL, M. C. **A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGSR.** Catalysis Today, v. 171, 290-296, 2011.
- FUJITANI, T.; NAKAMURA, J. **The effect of ZnO in methanol synthesis catalysts on Cu dispersion and the specific activity.** Catalysis Letters, v. 56, p. 119-124, 1998.
- FUJITANI, T.; NAKAMURA, J. **Reply to the comment on “The effect of ZnO in methanol synthesis catalysts on Cu dispersion and the specific activity”.** Catalysis Letters, v. 63, p. 245-247, 1999.
- GAO, P.; LI, F.; XIAO, F.; ZHAO, N.; SUN, N.; WEI, W.; ZHONG, L.; SUN, Y. **Preparation and activity of Cu/Zn/Al/Zr catalysts via hydrotalcite-containing precursors for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation.** Catalysis Science & Technology, v. 2, p. 1447-1454, 2012.
- GHERARDI, P.; RUGGERI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. **Preparation of Cu-Zn-Al mixed hydroxycarbonates precursors of catalysts for the syntheses of methanol at low pressure.** In: PONCELET, G.; GRANGE, P.; JACOBS, P. A. Preparation of catalysts III, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- GINES, M. J. L.; AMADEO, N.; LABORDE, M.; APESTEGUÍA, C. R. **Activity and structure-sensitivity of the water-gas shift reaction over Cu-Zn-Al mixed oxide catalysts.** Applied Catalysis A: General, v.131, p. 283-296, 1995.

- GINES, M. J. L.; APESTEGUÍA, C. R. **Thermal decomposition of Cu-based hydroxycarbonate catalytic precursors for the low-temperature CO-Shift reaction.** *Journal of Thermal Analysis*, v. 50, p. 745-756, 1997.
- GOH, K.; LIM, T.; DONG, Z. **Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review.** *Water Research*, v. 42, p. 1343-1368, 2008.
- GOSWAMEE, R. L.; SENGUPTA, P.; BHATTACHARYYA, K. G.; DUTTA, D. K. **Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides.** *Applied Clay Science*, v. 13, p. 21-24, 1998.
- GUIL-LÓPEZ, R.; NAVARRO, R. M.; PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. **Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydroxycarbonate catalysts.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 1512-1523, 2011.
- GUSI, S.; PIZZOLI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A.; DEL PIERO, G. **Preparation of multicomponent catalysts for the hydrogenation of carbon monoxide via hydroxycarbonate-like precursors.** In: DELMON, B.; GRANGE, P.; JACOBS, P. A.; PONCELET, G. *Preparation of catalysts IV*, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- HADDEN, R. A.; LAMBERT, P. J.; RANSON, C. **Relationship between the copper surface area and the activity of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> water-gas shift catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v.122, L1-L4, 1995.
- HIBINO, T.; YAMASHITA, Y.; KOSUGE, K.; TSUNASHIMA, A. **Decarbonation behavior of Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydroxycarbonate-like compounds during heat treatment.** *Clays and Clays Minerals*, v. 43, 427-432, 1995.
- INAYAT, A.; KLUMPP, M.; SCHWIEGER, W. **The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion.** *Applied Clay Science*, v. 51, p. 452-459, 2004.
- JAIN, I. P. **Hydrogen the fuel for 21<sup>st</sup> century.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, 7368-7378, 2009.
- KLUMPP, E.; HEITMANN, H.; SCHWUGER, M. J. **Synergistic effects between cationic surfactants and organic pollutants on clay minerals.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 78, p. 93-98, 1993.

- LAN, R.; IRVINE, J. T. S.; TAO, S. **Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, 1482-1494, 2012.
- LANGFORD, J., LOUER, D. **High-resolution powder diffraction studies of copper(II) oxide**. *Journal of Applied Crystallography*, v. 24, p. 149-155, 1991.
- LI, M.; WANG, X.; LI, S.; WANG, S.; MA, X. **Hydrogen production from ethanol steam reforming over nickel based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 6699-6708, 2010.
- LIMA, A. A. G.; NELE, M.; MORENO, E. L.; ANDRADE, H. M. C. **Composition effects on the activity of Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts for the water gas shift reaction: A statistical approach**. *Applied Catalysis A: General*, v. 171, p. 31-43, 1998.
- LIU, X.; GUO, P.; XIE, S.; PEI, Y.; QIAO, M.; FAN, K. **Effect of Cu loading on Cu/ZnO water-gas shift catalysts for shut-down/start-up operation**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 6381-6388, 2012.
- LWIN, Y.; YARMO, M. A.; YAAKOB, Z.; MOHAMAD, A. B.; DAUD, W. R. W. **Synthesis and characterization of Cu-Al layered double hydroxides**. *Materials Research Bulletin*, v. 36, p. 193-198, 2001.
- MA, W. ZHAO, N.; YANG, G.; TIAN, L.; WANG, R. **Removal of fluoride ions from aqueous solution by the calcination product of Mg-Al-Fe hydrotalcite-like compound**. *Desalination*, v. 268, p. 20-26, 2011.
- MALUF, S. S.; NASCENTE, P. A. P.; ASSAF, E. M. **CuO and CuO-ZnO catalysts supported on CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-LaO<sub>3</sub> for low temperature water-gas shift reaction**. *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 1438-1445, 2010.
- MARCHI, A. J.; APESTEGUÍA, C. R. **Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides**. *Applied Clay Science*, v. 13, p. 35-48, 1998.
- MESHKINI, F.; TAGHIZADEH, M.; BAHMANI, M. **Investigating the effect of metal oxide additives on the properties of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in methanol synthesis from syngas using factorial experimental design**. *Fuel*, v. 89, p. 170-175, 2010.

- MIYATA, S. **Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds.** *Clays and Clays Minerals*, v. 31, p. 305-311, 1983.
- MIYATA, S. **Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition.** *Clays and Clays Minerals*, v. 28, p. 50-56, 1980.
- MIYATA, S. **The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties – I: the systems  $Mg^{2+} - Al^{3+} - NO_3^-$ ,  $Mg^{2+} - Al^{3+} - Cl^-$ ,  $Mg^{2+} - Al^{3+} - ClO_4^-$ ,  $Ni^{2+} - Al^{3+} - Cl^-$  e  $Zn^{2+} - Al^{3+} - Cl^-$ .** *Clays and Clays Minerals*, v. 23, p. 369-375, 1975.
- MORIARTY, P.; HONNERY, D. **Hydrogen's role in an uncertain energy future.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 31-39, 2009.
- NAKAYAMA, H.; WADA, N.; TSUHAKO, M. **Intercalation of amino acids and peptides into Mg–Al layered double hydroxide by reconstruction method.** *International Journal of Pharmaceutics*, v. 269, p. 469-478, 2004.
- NELE, M. **Análise estatística e otimização de perfis de Redução de Temperatura Programada (TPR).** *Química Nova*, v. 29, p. 641-645, 2005.
- NELE, M.; MORENO, E. L.; ANDRADE, H. M. C. **Cinética de redução do catalisador CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** *Química Nova*, v. 30, p. 1813-1819, 2007.
- NISHIDA, K.; ATAKE, I.; LI, D.; SHISHIDO, T.; OUMI, Y.; SANO, T.; TAKEHIRA, K. **Effects of noble metal-doping on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for water-gas shift reaction. Catalyst preparation by adopting “memory effect” of hydrotalcite.** *Applied Catalysis A: General*, v. 337, p. 48-57, 2008.
- NODA PÉREZ, C.; PÉREZ, C. A.; HENRIQUES, C. A.; MONTEIRO, J. L. F. **Hydrotalcites as precursors for Mg,Al-mixed oxides used as catalysts on the aldol condensation of citral with acetone.** *Applied Catalysis A: General*, v. 272, p. 229-240, 2004.
- OTHMAN, M. R. RASID, N. M.; FERNANDO, W. J. N. **Effects of thermal treatment on the micro-structures of co-precipitated and sol–gel synthesized (Mg–Al) hydrotalcites.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 93, p. 23-28, 2006.



- PAUSCH, I.; LOHSE, H. H.; SCHÜRMAN, K.; ALLMANN, R. **Synthesis of disordered and Al-rich hydrotalcite-like compounds**. Clays and Clay Minerals, v. 34, p. 510-510, 1986.
- PALMER, S. J.; SPRATT, H. J.; FROST, R. J. **Thermal decomposition of hydrotalcites with variable cationic ratios**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 95, p. 123-129, 2009.
- PÉREZ, M. R.; CRESPO, I.; ULIBARRI, M. A.; BARRIGA, C.; RIVES, V.; FERNÁNDEZ, J. M. **Influence of divalent metal on the decomposition products of hydrotalcite-like ternary systems  $M^{II}$ -Al-Cr ( $M^{II}$ = Zn, Cd)**. Materials Chemistry and Physics, v. 132, p. 375-386, 2012.
- PÉREZ-RAMÍREZ, J.; ABELLÒ, S.; VAN DER PERS, N. M. **Memory effect of activated Mg-Al Hydrotalcite: In situ XRD studies during decomposition and Gas-Phase reconstruction**. Chemistry European Journal, v. 13, p. 870-878, 2007.
- PLANETA COPPE. Ônibus a hidrogênio pode circular no Rio na Copa de 2014. Disponível em <<http://www.planeta.coppe.ufrj.br/artigo.php?artigo=1460>> Acesso em jan/2013.
- POLATO, C. M. S.; HENRIQUES, C. A./ RODRIGUES, A. C. C.; MONTEIRO, J. L. F. **De-SOx additives based on mixed oxides derived from Mg,Al-hydrotalcite-like compounds containing Fe, Cu, Co or Cr**. Catalysis Today, v. 133-135, p. 534-540, 2008.
- PORTA, P.; MORPURGO, S. **Cu/Zn/Co/Al/Cr-containing hydrotalcite-type anionic clays**. Applied Clay Science, v. 10, p. 31-44, 1995.
- RAHMAN, M. B. A.; BASRI, M.; HUSSEIN, M. Z.; IDRIS, M. N. H.; RAHMAN, T. N. R. A.; SALLEH, A. B. **Immobilisation of lipase from candida rugosa on layered double hydroxides of Mg-Al and its nanocomposite as biocatalyst for the synthesis of ester**. Catalysis Today, v. 93-95, p. 405-410, 2004.
- REICHLER, W. T. **Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite)**. Solid States Ionics, v. 22, p. 135-141, 1986.

- REICHLER, W. T.; KANG, S. Y.; EVERHARDT, D. S. **The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral.** Journal of Catalysis, v. 101, p. 352-359, 1986.
- REY, F.; FORNÉS, V.; ROJO, J. M. **Thermal decomposition of Hydrotalcites – An infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study.** Journal of Chemistry Society, Faraday Transactions, v. 88, p. 2233-2238, 1992.
- RHODES, C.; HUTCHINGS, G. J.; WARD, A. M. **Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary.** Catalysis Today, v. 23, p. 43-58, 1995.
- SALMI, T.; BOSTRÖM, S.; LINDFORS, L. E. **A dynamic study of the water-gas Shift reaction over an industrial Ferrocrome catalyst.** Journal of Catalysis, v. 112, p. 345-356, 1988.
- SALMI, T.; HAKKARAINEN, R. **Kinetic Study of the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction over a Cu-ZnO Catalyst.** Applied Catalysis, v. 49, p. 285-306, 1989.
- SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea.** Editora Synergia, Rio de Janeiro, 2011.
- SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais II - Planejamento de Experimentos.** Rio de Janeiro: E-papers, 2011.
- SERRANO-LOTINA, A.; RODRÍGUEZ, L.; MUÑOZ, G.; MARTIN, A. J.; FOLGADO, M. A.; DAZA, L. **Biogas reforming over La-NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like structure: Influence of calcination temperature.** Catalysis Communications, v.12, p. 961-967, 2011.
- SOUZA, M. M. V. M. **Tecnologia do Hidrogênio.** Editora Synergia, Rio de Janeiro, 2003.
- SOUZA, M. M. V. M.; RIBEIRO, N.F.P.; SCHMAL, M. **Influence of the support in selective CO oxidation on Pt catalysts for fuel cell applications.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, p 425-429, 2007.
- SOUZA, M. M. V. M.; FERREIRA, K. A.; MACEDO Neto, O. R. de.; RIBEIRO, N. F. P.; SCHMAL, M. **Copper-based catalysts prepared from hydrotalcite precursors for shift reaction at low temperatures.** Catalysis Today, v. 133-135, p. 750-754, 2008.

- SOUZA, T. R. O. de; BRITO, S. M. O.; ANDRADE, H. M. C. **Zeolite catalysts for the water gas shift reaction**. Applied Catalysis A: General, v. 178, p. 7-15, 1999.
- SPRATT, H. J.; PALMER, S. J.; FROST, R. L. **Thermal decomposition of synthesised layered double hydroxides based upon Mg/(Fe,Cr) and carbonate**. Thermochemica Acta, v. 479, p. 1-6, 2008.
- TANAKA, Y.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; EGUCHI, K. CO removal from reformed fuel over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods. Applied Catalysis A: General, v. 238, p. 11-18, 2003.
- TRIFIRO, F.; VACCARI, A.; DEL PIERO, G. **Preparation and properties of copper synthetic anionic clays**. In: UNGER, K. K. *et al.*. Characterization of Porous Solids. Editora Elsevier, Amsterdam, 1988.
- TRIMM, D. L. **The regeneration or disposal of deactivated heterogeneous catalysts**. Applied Catalysis A: General, v. 212, p. 153-160, 2001.
- TSYGANOK, A.; TSUNODA, T.; HAMAKAWA, S.; SUZUKI, K.; TAKEHIRA, K.; HAYAKAWA, T. **Dry reforming of methane over catalysts derived from nickel-containing Mg–Al layered double hydroxides**. Journal of Catalysis, v. 213, p. 191-203, 2003.
- TURCO, M.; BAGNASCO, G.; CONSTANTINO, U.; MARMOTTINI, F.; MONTANARI, T.; RAMIS, G.; BUSCA, G. **Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol I. Preparation and characterization of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts from a hydrotalcite-like LDH precursor**. Journal of Catalysis, v. 228, p. 43-55, 2004.
- VACCARI, A. **Clays and catalysis: a promising future**. Applied Clay Science, v. 14, p. 161-198, 1999.
- VACCARI, A. **Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays**. Catalysis Today, v. 41, p. 53-71, 1998.
- VALCHEVA-TRAYKOVA, M. L.; DAVIDOVA, N. P. **Thermal decomposition of Mg,Al-hydrotalcite material**. Journal of Materials Science, v. 28, p. 2157-2162, 1993.

- VAN HERWIJNEN, T.; JONG, W. A. de. **Kinetics and Mechanism of the CO shift on Cu/ZnO. 1. Kinetics of the Forward and reverse CO Shift Reactions.** Journal of Catalysis, v. 63, p. 83-93, 1980.
- VELU, S.; SUZUKI, K.; KAPOOR, M. P.; OHASHI, F.; OSAKI, T. **Selective production of hydrogen for fuel cells via oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 213, p. 47-63, 2001.
- WAUGH, K. C. **Comments on “The effect of ZnO in methanol synthesis catalysts on Cu dispersion and the specific activity”.** Catalysis Letters, v. 58, p. 163-165, 1999.
- XU, C.; ZHENG, L.; DENG, D.; LIU, J.; LIU, S. **Effect of activation temperature on the surface copper particles and catalytic properties of Cu–Ni–Mg–Al oxides from hydrotalcite-like precursors.** Catalysis Communications, v. 12, p. 996-999, 2011.
- ZAMAN, J.; CHAKMA, A. **Inorganic membrane reactors.** Journal of Membrane Science, n. 92, p. 1-28.
- ZHANG, L. H.; LI, F.; EVANS, D. G.; DUAN, X. **Evolution of structure and performance of Cu-based layered double hydroxides.** Journal of Materials Science, v. 45, p. 3741-3751, 2010.
- ZHANG, L. H.; ZHENG, C.; LI, F.; EVANS, D. G.; DUAN, X. **Copper-containing mixed metal oxides derived from layered precursors: control of their compositions and catalytic properties.** Journal of Materials Science, v. 43, p. 237-243, 2008.