UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE NÍQUEL E DE COBRE OBTIDOS ATRAVÉS DE HIDROTALCITAS PARA A PURIFICAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Edgardo Meza Fuentes

Salvador

2009

Edgardo Meza Fuentes

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE NÍQUEL E DE COBRE OBTIDOS ATRAVÉS DE HIDROTALCITAS PARA A PURIFICAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Tese apresentada ao programa de pós-graduação em química do Instituto de Química da UFBA como requisito necessário para a obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel

Salvador

2009

Para Johana y Violeta

Para mis viejos, hermanos y sobrinos

Honrar la vida

No...
Permanecer y transcurrir
No es perdurar, no es existir
Ni honrar la vida
Hay tantas maneras de no ser
Tanta conciencia sin saber
Adormecida.

Merecer la vida no es callar ni consentir
Tantas injusticias repetidas
Es una virtud, es dignidad
Y es la actitud de identidad
Mas definida.

Eso de durar y transcurrir
No nos da derecho a presumir
Por que no es lo mismo que vivir
Honrar la vida.

No...
Permanecer y transcurrir
No siempre quiere sugerir
Honrar la vida
Hay tanta pequeña vanidad
En nuestra tonta humanidad
Enceguecida
Merecer la vida es erguirse vertical
Mas alla del mal, de las caidas.

Es igual que darle a la verdad
Y a nuestra propia libertad
La bienvenida.

Eso de durar y transcurrir
No nos da el derecho a presumir
Por que no es lo mismo que vivir
Honrar la vida

AGRADECIMENTOS

A DEUS PAI, que nos momentos difíceis me deu a força para continuar no caminho e a paciência para aceitar os acontecimentos.

A JESUS, pelo seu amor infinito.

Ao PARACLITO, pela inspiração.

A Maria, por pedir por mi.

À professora Maria do Carmo Rangel, pela oportunidade de trabalhar no seu grupo de pesquisa e pela fortaleza mostrada nos momentos mais difíceis.

Aos professores Arnaldo Faro e José Mansur Assaf pelo apoio na realização deste trabalho, cuja continuidade foi prejudicada pelo incêndio ocorrido em 21 de março de 2009, no Instituto de Química da UFBA.

À FAPESB pela bolsa de estudos

Agradeço aos meus colegas do GECCAT. Em especial a todos, já que somos uma família e por que cada um soube aportar um grão de arena neste relógio do tempo.

Agradeço a pessoas como Antonia e Hadma que sempre têm um conselho para dar. A Sirlene, Marcia, a minha amiga Lucimar, Nilo, Paulo, Luiz...em fim a todo o GECCAT.

Agradeço às pessoas que conheci andando pelo Brasil.

Em Rio de Janeiro agradeço à professora Luz Amparo, Yordi, Jorge e Victor.

Em São Carlos agradeço a Tatiana, pela ajuda nos testes catalíticos.

Agradeço a amizade de pessoas como o professor Testagrossa e a professora Ilma.

SUMARIO

Índice de Figuras vi
Índice de Tabelas xxvi
Resumo xxxiii
Abstract xxxiv

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 1
1.1 INTRODUÇÃO 1
1.2 OBJETIVOS 3
1.2.1 Objetivo geral 3
1.2.2 Objetivos específicos 3

2 REVISÃO DA LITERATURA 4
2.1 USOS E OBTENÇÃO DO HIDROGÊNIO 4
2.1.1 Obtenção de hidrogênio através da reforma de metano 5
2.1.2 Reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água 8
2.1.2.1 Reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água a altas temperaturas 9
2.1.2.2 Reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água a baixas temperaturas 11

2.2 CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS COM A ESTRUTURA DO TIPO HIDROTALCITA 16
2.2.1 Composição e estrutura dos compostos do tipo hidrotalcita 16
2.2.2 Métodos de preparação dos compostos dos compostos do tipo hidrotalcita 20
2.2.3 Caracterização dos compostos do tipo hidrotalcita 23
2.2.4 Uso dos compostos do tipo hidrotalcita em catálise 28
2.2.5 Uso das hidrotalcitas em processos para a produção de hidrogênio e energia 29

3 MATERIAIS E MÉTODOS 34
3.1 REAGENTES 34

3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES 34

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 37
3.3.1 Análise elementar dos catalisadores 38
3.3.2 Difração de raios X 38
3.3.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier 40
3.3.4 Termogravimetria e análise térmica diferencial 40
3.3.5 Espectroscopia Raman 41
3.3.6 Medida da área superficial especifica e de porosidade 41
3.3.7 Redução termoprogramada 42
3.3.8 Medida da dispersão e área metálica do cobre 42

3.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS CATALISADORES 43

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 45

4.1 PRECURSORES DOS CATALISADORES 45
4.1.1 Análise elementar dos precursores dos catalisadores 45
4.1.2 Difração de raios X dos precursores dos catalisadores 46
4.1.2.1 Difração de raios X dos precursores contendo níquel 46
4.1.2.2 Difração de raios X dos precursores contendo cobre 52
4.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier dos precursores dos catalisadores 56
4.1.3.1 Espectros no infravermelho dos precursores contendo níquel 56
4.1.3.2 Espectros no Infravermelho dos precursores contendo cobre 59
4.1.4 Termogravimetria e análise térmica diferencial dos precursores dos catalisadores 62

4.1.4.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial dos precursores contendo níquel 62
4.1.4.2 Termogravimétria e Analise térmica diferencial precursores contendo cobre 69

4.2 ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS DOS PRECURSORES DOS SÓLIDOS COM ESTRUTURA HTLc 74
4.2.1 Estudo térmico por difração de raios X dos sólidos contendo níquel e alumínio 74
4.2.2 Estudo térmico dos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio por difração de raios X 81
4.2.3 Estudo Térmico dos sólidos contendo níquel e alumínio por espectrometria no infravermelho por refletância difusa 87

4.3 CARACTERÍSTICAS DOS SÓLIDOS OBTIDOS POR AQUECIMENTO DAS HIDROTALCITAS 90
4.3.1 Difração de raios X dos sólidos obtidos a partir de hidrotalcitas 90
4.3.1.1 Difração de raios X dos sólidos contendo níquel obtidos a partir de hidrotalcitas 90
4.3.1.1.1 Parâmetros de cela e diâmetro de partículas do óxido de níquel 95
4.3.1.2 Difração de raios X dos sólidos contendo cobre obtidos a partir de hidrotalcitas 96
4.3.1.2.1 Parâmetros de cela e diâmetro de partículas do óxido de cobre 99
4.3.2 Difração de raios X dos sólidos usados 100
4.3.2.1 Difração de raios X dos sólidos usados contendo níquel 100
4.3.2.2 Difração de raios X dos sólidos usados contendo cobre 104
4.3.3 Espectroscopia no infravermelho dos sólidos obtidos a partir de hidrotalcitas 106
4.3.2.1 Espectroscopia do infravermelho dos sólidos contendo níquel obtidos a partir de hidrotalcitas 106
4.3.2.2 Espectroscopia do infravermelho dos sólidos calcinados contendo 108

cobre obtidos a partir de hidrotalcitas
4.3.4 Espectroscopia Raman dos sólidos obtidos a partir de hidrotalcitas 109
4.3.4.1 Espectroscopia do Raman dos sólidos contendo níquel obtidos a partir de hidrotalcitas 109
4.3.4.2 Espectroscopia Raman dos sólidos contendo cobre obtidos a partir das hidrotalcitas 113
4.3.5 Medida da área superficial especifica e porosidade dos sólidos obtidos a partir de hidrotalcitas 115
4.3.5.1 Áreas superficiais especificas e porosidades dos sólidos contendo níquel obtidos a partir das hidrotalcitas 115
4.3.5.2 Áreas superficiais especificas e porosidades dos sólidos calcinados contendo cobre obtidos a partir de hidrotalcitas 123
4.3.6 Medida da dispersão e área metálica do cobre 127
4.3.7 Redução termoprogramada dos sólidos obtidos a partir de hidrotalcitas 128
4.3.7.1 Redução termoprogramada dos sólidos contendo níquel obtidos a partir de hidrotalcitas 128
4.3.7.2 Redução termoprogramada dos sólidos contendo cobre obtidos a partir de hidrotalcitas 135
4.3.8 Medida da atividade catalítica 139
4.3.8.1 Medida da atividade catalítica dos sólidos contendo níquel obtidos a partir de hidrotalcitas 139
4.3.8.2 Medida da atividade catalítica dos sólidos contendo cobre obtidos a partir de hidrotalcitas 145
5. DISCUSSÃO DE RESULTADOS 149
6. CONCLUSÕES 153
7. PERSPECTIVAS 156
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 157
ANEXOS 171
Apêndice A. Curvas de TG dos precursores do tipo hidrotalcita 171
Apêndice B. Difratogramas de raios X obtidos com aquecimento *in situ* 176

Apêndice C. Parâmetros de cela e diâmetro de partículas obtidos a partir dos estudos das transições térmicas 184
Apêndice D. Resultados da Atividade Catalítica 187

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do processo de obtenção de hidrogênio através da reforma a vapor de metano 6

Figura 2. Estrutura da brucita [$Mg(OH)_2$] e seu empilhamento em forma de lamelas 17

Figura 3. Estrutura básica das hidrotalcitas com os parâmetros de cela para uma estrutura R-3m, em que $a=b\neq c$ 18

Figura 4. Difratograma de um composto HTLc em que aparecem os picos característicos e seus respectivos planos ($h\ k\ l$) 24

Figura 5. Espectro FTIR de um composto HTLc$(CO_3)^{2-}$ contendo as bandas atribuídas a ao ânion carbonato, a moléculas de água e grupos hidroxila 25

Figura 6. Ligações presentes nas estruturas HTLc contendo o ânion carbonato e as bandas de absorção das espécies presentes entre as camadas na estrutura 26

Figura 7. Termogramas TGA e DTA típicos de estruturas HTLc 27

Figura 8. Teste catalítico para a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. 44

Figura 9. Difratogramas de raios X dos sólidos contendo níquel e alumínio (Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33}$), com seus planos ($h\ k\ l$). N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 47

Figura 10. Difratogramas de raios X dos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio (Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$) com seus respectivos planos (*h k l*). A curva da Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$ é usada para a comparação entre os sólidos contendo quantidades próximas de alumínio e espécies carbonato. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 49

Figura 11. Difratogramas de raios X dos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio (Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$) com seus respectivos planos (*h k l*). A curva de $N_{0,66}A_{0,33}$ é usada para a comparação entre os sólidos contendo quantidades próximas de alumínio e carbonato. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 51

Figura 12. Difratogramas de raios X dos sólidos contendo cobre, zinco e alumínio. Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$, com seus respectivos planos (*h k l*). C , Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. 53

Figura 13. Difratogramas de raios X dos sólidos contendo cobre, zinco e alumínio. Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$, com seus respectivos planos (*h k l*). C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. 55

Figura 14. Espectros de FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1} dos precursores com estrutura HTLc, contendo níquel e alumínio; Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33.}$ N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 57

Figura 15. Espectros de FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1} dos precursores com estrutura HTLc, contendo níquel, zinco e alumínio; Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$, $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25,}$ $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33,}$ $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 57

Figura 16. Espectros de FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1}, dos sólidos contendo cobre, zinco e alumínio; Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$, $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$, $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. 60

Figura 17. Curvas de TGA e DTG dos sólidos contendo níquel e alumínio; Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ (a) e $N_{0,66}A_{0,33}$ (b). N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 63

Figura 18. Curvas de DTA dos sólidos contendo níquel e alumínio; Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ (a) e $N_{0,66}A_{0,33}$ (b). N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 64

Figura 19. Curvas de TGA e DTG do sólido contendo níquel, zinco e alumínio; Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ (a) e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ (b). N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 65

Figura 20. Curvas de DTA dos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio; Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ (a) e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ (b). N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 67

Figura 21. Curvas de TGA e DTG dos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio; Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ (a) e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$ (b). N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 68

Figura 22. Curvas de DTA dos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio; Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ (a) e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$ (b). N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 68

Figura 23. Curvas de TGA e DTG dos sólidos contendo cobre, zinco e 69

alumínio; Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ (a) e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ (b). C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente.

Figura 24. Curvas de DTA dos sólidos contendo cobre, zinco e alumínio; Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ (a) e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ (b). C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. 71

Figura 25. Curvas de TGA e DTG dos sólidos contendo cobre, zinco e alumínio; Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$ (b). C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. 72

Figura 26. Curvas de DTA dos sólidos contendo cobre, zinco e alumínio; Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$ (b). C representa o cobre, Z o zinco e A o alumínio. 73

Figura 27. Difratogramas de raios X da Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$ entre 100 e 500 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 75

Figura 28. Difratogramas de raios X da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$ entre 100 e 500 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 76

Figura 29. Valor do parâmetro *c* das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ (-■-) e $N_{0,66}A_{0,33}$ (-●-), entre 100 e 250 °C, calculado a partir do plano *(0 0 3)* das estruturas do tipo HTLc. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 77

Figura 30. Valores do parâmetro *a* das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ (-■-) e $N_{0,66}A_{0,33}$ (-●-), entre 100 e 250 °C, calculado a partir do plano *(1 1 0)* das estruturas do tipo HTLc. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 78

Figura 31. Valor do volume de cela das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ (-■-) e 79

$N_{0,66}A_{0,33}$ (-●-), entre 100 e 250 °C, calculado a partir dos valores de *c* e *a.* N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

Figura 32. Valor do diâmetro de partículas do óxido de níquel formadas pela decomposição das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ (-■-) e $N_{0,66}A_{0,33}$ (-●-) a partir de 300 °C, calculado usando a equação de Scherrer e o plano *(2 0 0)*. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 80

Figura 33. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ entre 100 e 500 °C. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 81

Figura 34. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ entre 100 e 500 °C. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 82

Figura 35. Valor do parâmetro *c* das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ (-■-) e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ (-●-), entre 100 e 250 °C. Calculado a partir do plano *(0 0 3)* das estruturas tipo HTLc. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 83

Figura 36. Valor do parâmetro *a* das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ (-■-) e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ (-●-), entre 100 e 250 °C, calculado a partir do plano *(1 1 0)* das estruturas do tipo HTLc. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 84

Figura 37. Valor do volume de cela das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ (-■-) e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ (-●-), entre 100 e 250 °C, calculado a partir dos valores de *c* e *a.* N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 85

Figura 38. Diâmetro de partículas do NiO formadas pela decomposição das 86

Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ (-■-) e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ (-●-) a partir de 300 °C, calculado usando a equação de Scherrer e o plano *(2 0 0)*. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

Figura 39. Espectros no infravermelho da Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$ aquecida na faixa de 25 a 450 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 88

Figura 40. Espectros no infravermelho da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$ aquecida na faixa de 25 a 450 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 89

Figura 41. Difratogramas de raios X das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 91

Figura 42. Difratogramas de raios X do pico de óxido de níquel com índices de Miller *(2 0 0)* das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 92

Figura 43. Difratogramas de raios X das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. A curva da Amostral $N_{0,75}A_{0,25}T$ foi colocada como referencia a para a comparação entre os sólidos contendo quantidades próximas de alumínio. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 93

Figura 44. Difratogramas de raios X do pico de óxido de níquel com índices de Miller *(2 0 0)* das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. A curva da Amostra $N_{0,75}A_{0,25}T$ foi colocada como referencia a para a comparação entre os sólidos contendo quantidades próximas de alumínio. N, Z e A 94

representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Figura 45. Difratogramas de raios X das Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. A curva da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}T$ foi colocada como referencia a para a comparação entre os sólidos contendo quantidades próximas de alumínio. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 94

Figura 46. Difratogramas de raios X do pico de óxido de níquel com índices de Miller *(2 0 0)* das Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. A curva da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}T$ foi colocada como referencia a para a comparação entre os sólidos contendo quantidades próximas de alumínio. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 95

Figura 47. Difratogramas de raios X das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 97

Figura 48. Difratogramas de raios X do pico de CuO com índices de Miller *(1 1 1)* das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 98

Figura 49. Difratogramas de raios X das Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 98

Figura 50. Difratogramas de raios X das amostras usadas $N_{0,75}A_{0,25}T$ e 100

$N_{0,66}A_{0,33}T$. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Figura 51. Difratogramas de raios X das amostras usadas $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 101

Figura 52. Difratogramas de raios X das amostras usadas $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 102

Figura 53. Difratogramas de raios X das amostras usadas $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. 103

Figura 54. Difratogramas de raios X das amostras usadas $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. 105

Figura 55. Espectros no infravermelho das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$, $N_{0,66}A_{0,33}T$, $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 107

Figura 56. Espectros no Infravermelho das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 108

Figura 57. Espectros Raman das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$. N, e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T representam as 110

amostras calcinadas.

Figura 58. Espectros Raman das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 111

Figura 59. Espectros Raman das Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 113

Figura 60. Espectros Raman das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 114

Figura 61. Espectros Raman das Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 114

Figura 62. Isotermas de adsorção-dessorção das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ (-■-) e $N_{0,66}A_{0,33}T$ (-●-). N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 117

F Figura 63. Distribuição de radio de poros das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ (-■-) e $N_{0,66}A_{0,33}T$ (-●-). N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 118

Figura 64. Isotermas de adsorção-dessorção das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ (-■-) e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ (-●-).N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 119

Figura 65. Distribuição de radio de poros das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, 120

$N_{0,.37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. A Figura 60b corresponde à distribuição de poros obtida pela isoterma de dessorção do solido $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Figura 66. Isotermas de adsorção-dessorção das Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ (-■-) e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$ (-●-).N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 122

Figura 67. Distribuição de radio de poros das Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ (-■-) e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$ (-●-). N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 122

Figura 68. Isotermas de adsorção-dessorção das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ (-■-) e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ (-●-).C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 124

Figura 69. Distribuição de raio de poros das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ (-■-) e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ (-●-).C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 125

Figura 70. Isotermas de adsorção-dessorção das Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ (-■-) e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$ (-●-). C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 126

Figura 71. Distribuição de radio de poros das Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ (-■-) e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$ (-●-). C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 127

Figura 72. Curva de Redução Termoprogramada das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T 129

representam as amostras calcinadas.

Figura 73. Curva de Redução Termoprogramada das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 131

Figura 74. Curva de Redução Termoprogramada das Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 132

Figura 75. Razões molares de níquel calculadas por AAS e TPR dos sólidos contendo níquel e alumínio (Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$) e níquel, zinco e alumínio (Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$). N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 134

Figura 76. Curva de Redução Termoprogramada das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 136

Figura 77. Curva de Redução Termoprogramada das Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 137

Figura 78. Razões molares de cobre calculadas por AAS e TPR dos sólidos contendo cobre, zinco e alumínio (Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$). C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 139

Figura 79. Conversão de monóxido de carbono pela da reação de 140

deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ (-■-) e $N_{0,66}A_{0,33}T$ (-●-), na faixa de 200 a 450 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Figura 80. Conversão de monóxido de carbono a metano, observada durante a avaliação catalítica das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ (-■-) e $N_{0,66}A_{0,33}T$ (-●-), na faixa de 200 a 450 °C, na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 141

Figura 81. Conversão de monóxido de carbono através da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ (-■-) e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ (-●-), entre 200 e 450 °C. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 142

Figura 82. Conversão de monóxido de carbono através da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água das Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ (-■-) e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$ (-●-), na faixa de 200 e 450 °C. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 144

Figura 83. Conversão de monóxido de carbono através da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ (-■-) e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ (-●-), na faixa de 150 e 350 °C. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 146

Figura 84. Conversão de monóxido de carbono através da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água dos sólidos 147

$C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ (-■-) e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$ (-●-), na faixa de 150 e 350 °C. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Figura 85. Diminuição dos parâmetros de cela e colapso da estrutura HTLc para dar origem aos óxidos dos metais divalentes. 150

Figura A1. Curva de TG da Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 171

Figura A2. Curva de TG da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 171

Figura A3. Curva de TG da Amostra $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25.}$ N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 172

Figura A4. Curva de TG da Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25.}$ N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 172

Figura A5. Curva de TG da Amostra $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 173

Figura A6. Curva de TG da Amostra $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33.}$ N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 173

Figura A7. Curva de TG da Amostra $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25.}$ C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. 173

Figura A8. Curva de TG da Amostra $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25.}$ C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. 173

Figura A9. Curva de TG da Amostra $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33.}$ C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. 175

Figura A10. Curva de TG da Amostra $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33.}$ C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. 175

Figura B1. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,75}A_{0,25}$ entre 100 e 500 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 176

Figura B2. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,66}A_{0,33}$ entre 100 e 500 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 177

Figura B3. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,75}A_{0,25}$ entre 100 e 500 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 178

Figura B4. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,66}A_{0,33}$ entre 100 e 500 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 179

Figura B5. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ entre 100 e 500 °C. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 180

Figura B6. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ entre 100 e 500 °C. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 181

Figura B7. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ entre 100 e 500 °C. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 182

Figura B8. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ entre 100 e 182

500 °C. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Fórmula esperada dos precursores do tipo hidrotalcita baseados em níquel e a respectiva nomenclatura usada no texto para sua identificação. 35

Tabela 2. Fórmula esperada dos precursores do tipo hidrotalcita baseados em cobre e a respectiva nomenclatura usada no texto para sua identificação. 35

Tabela 3. Razões molares níquel/alumínio e níquel/zinco esperadas nos sólidos do tipo hidrotalcita, preparados através do método de co-precipitação em pH entre 8,3 e 8,5. 36

Tabela 4. Razões molares cobre/alumínio e cobre/zinco esperadas nos sólidos do tipo hidrotalcita, preparados através do método de co-precipitação em pH entre 8,3 e 8,5. 37

Tabela 5. Número de mols, dos íons Ni^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+} e CO_3^{2-} (calculado a partir do conteúdo de carbono) por 100 g de amostra, obtidos com os sólidos do tipo HTLc e as razões molares entre os metais presentes nesses sólidos e aquelas usadas nas soluções de partida. N, A e Z indicam a presença de níquel, alumínio e zinco, nos sólidos, respectivamente. 45

Tabela 6. Número de mols dos íons Cu^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, e CO_3^{2-} (calculado a partir do conteúdo de carbono) por 100 g de amostra, obtidos com os sólidos do tipo HTLc e as razões molares entre os metais presentes nesses sólidos e as usadas nas soluções de partida. C, A e Z indicam a presença de cobre, alumínio e zinco, nos sólidos, respectivamente. 46

Tabela 7. Valores dos parâmetros *a* e *c* e volume de cela unitária, calculados a partir dos difratogramas de raios X das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33}$. N e A indicam a presença de níquel e alumínio, nos sólidos respectivamente. 48

Tabela 8. Valores dos parâmetros *a* e *c* e volume de cela unitária, calculados a partir dos difratogramas de raios X das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$. N, Z e A indicam a presença de níquel, zinco e alumínio, nas amostras respectivamente.. 49

Tabela 9. Valores dos parâmetros *a* e *c* e volume de cela unitária, calculados a partir dos difratogramas de raios X das Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$. N, Z e A indicam a presença de níquel, zinco e alumínio, nas amostras respectivamente. 51

Tabela 10. Valores dos parâmetros *a* e *c* e volume de cela unitária, calculados a partir dos difratogramas de raios X das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$. C, Z e A indicam a presença de cobre, zinco e alumínio nas amostras, respectivamente. 54

Tabela 11. Valores dos parâmetros *a*, e *c* e volume de cela unitária, calculados a partir dos difratogramas de raios X das Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$. C, Z e A indicam a presença de cobre, zinco e alumínio nas amostras, respectivamente. 56

Tabela 12. Números de onda correspondentes aos centros das bandas de absorção no infravermelho, oriundas da vibração de estiramento O··H, presente em moléculas de água e nos grupos M··OH. 58

Tabela 13. Perda de massa (%) nos diferentes estágios, observadas 64

durante os experimentos de termogravimetria com os sólidos contendo níquel e alumínio (Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33}$). N A indicam a presença de níquel e alumínio, respectivamente.

Tabela 14. Perda de massa (%) nos diferentes estágios, observadas durante os experimentos de termogravimetria com os sólidos contendo níquel, zinco e alumínio (Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25,}$ $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$, $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$). N, Z e A indicam a presença de níquel, zinco e alumínio, respectivamente. 66

Tabela 15. Perda de massa (%) nos diferentes estágios, observadas durante os experimentos de termogravimetria com os sólidos contendo cobre, zinco e alumínio (Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$, $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$, $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$). C, Z e A indicam a presença de cobre, zinco e alumínio, respectivamente. 71

Tabela 16. Valores do parâmetro de cela cúbica *a* e do diâmetro de partícula do óxido de níquel nas Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$, $N_{0,66}A_{0,33}T$, $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 96

Tabela 17. Parâmetros de cela e do diâmetro de partícula do óxido de cobre das amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 99

Tabela 18. Diâmetro de partícula do níquel metálico nas amostras usadas; $N_{0,75}A_{0,25}T$, $N_{0,66}A_{0,33}T$, $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $N_{0,37}Z_{0.37}A_{0.25}T$, $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 103

Tabela 19. Diâmetros de partícula do cobre metálico nas amostras usadas; $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 106

Tabela 20. Valores da área superficial especifica (Sg) e volume e raio de poro das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 116

Tabela 21. Valores da área superficial especifica (Sg), volume e raio de poro dos sólidos calcinados; $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 118

Tabela 22. Valores da área superficial especifica (Sg), volume e raio de poro dos sólidos calcinados; $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 123

Tabela 23. Valores da dispersão e da área metálica do cobre presente nos catalisadores $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 128

Tabela 24. Dados do Consumo de Hidrogênio, calculado a partir das áreas dos picos registrados nas curvas de Redução Termoprogramada dos sólidos contendo níquel. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 130

Tabela 25. Valores do consumo de hidrogênio, calculado a partir das 133

áreas dos picos registrados nas curvas de redução termoprogramada dos sólidos contendo cobre. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Tabela 26. Consumo de hidrogênio, calculado a partir das áreas dos picos registrados nas curvas de redução termoprogramada dos sólidos contendo níquel. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 134

Tabela 27. Consumo de hidrogênio, calculado a partir das áreas dos picos registrados nas curvas de redução termoprogramada dos sólidos contendo cobre. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 138

Tabela C1. Dimensões dos parâmetros de cela em temperaturas entre 25 e 250 °C da Amostra $N_{0,75}A_{0,25.}$ N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 184

Tabela C2. Dimensões dos parâmetros de cela em temperaturas entre 25 e 250 °C da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 184

Tabela C3. Valor do diâmetro de partículas do NiO das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33}$, entre 300 e 500 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. 185

Tabela C4. Dimensões dos parâmetros de cela em temperaturas entre 25 e 250 °C da Amostra $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 185

Tabela C5. Dimensões dos parâmetros de cela em temperaturas entre 25 186

e 250 °C da Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25.}$ N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

Tabela C6. Valor do diâmetro de partículas do NiO das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$, entre 300 e 500 °C. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. 186

Tabela D1. Conversão de monóxido de carbono através da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$, entre 200 e 450 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 187

Tabela D2. Seletividade a dióxido de carbono das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$ na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. N, Z e A representam o níquel o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 187

Tabela D3. Conversão de monóxido de carbono através da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$, entre 150 e 350 °C. N, Z e A representam o níquel o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 188

Tabela D4. Seletividade a dióxido de carbono das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$, entre 200 e 450 °C na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. N, Z e A representam o níquel o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas. 188

Tabela D5. Conversão de monóxido de carbono através da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água das Amostras 189

$C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$, entre 150 e 350 °C. C, Z e A representam o cobre o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

RESUMO

Os problemas ambientais gerados pelo uso de combustíveis de origem fóssil e o desenvolvimento de novas tecnologias para obtenção de energia a partir do hidrogênio, têm renovado o interesse pela reação de deslocamento de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. Esta reação é usada para a eliminação do monóxido de carbono resultante da reforma de gás natural e para aumentar a produção de hidrogênio. Os catalisadores usados nesta reação estão restringidos a ser usados em condições especificas de temperatura, devido a fatores cinéticos e termodinâmicos. Isto tem motivado o estudo de sólidos que possam ser usados em diversas condições de temperatura e que apresentem atividade e seletividade elevadas. Neste trabalho foram preparados catalisadores a base de níquel e de cobre, obtidos a partir de precursores do tipo hidrotalcita; compostos que geram materiais com alta área superficial específica, homogeneidade das fases presentes e pequenas partículas de óxidos ou de metais. Os sólidos sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de absorção atômica, analise elementar de carbono, difração de raios X, espectroscopia no infravermelho, termogravimétria e analise diferencial de temperatura, espectroscopia Raman, medida da área superficial especifica e de porosidade, redução termoprogramada, medida de área metálica de cobre e avaliadas na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. A estrutura do tipo hidrotalcita foi observada em todos os sólidos. A presença e o conteúdo de alumínio e do zinco nestes materiais ocasionam variações nos parâmetros de rede das estruturas do tipo hidrotalcita, as quais determinam as propriedades texturais e estruturais dos sólidos calcinados. A incorporação de cátions de alumínio na rede do óxido de níquel dificulta os processos de redução deste óxido, mas, a adição do zinco diminui esse efeito. Os catalisadores de cobre apresentaram baixas áreas superficiais específicas, não sendo observada a incorporação de alumínio na rede do óxido de cobre. Os catalisadores de níquel e alumínio apresentaram elevadas áreas superficiais especificas, enquanto que os catalisadores de cobre apresentaram as áreas superficiais especificas mais baixas. Os sólidos contendo níquel apresentam um comportamento mesoporosos, enquanto que aqueles contendo cobre apresentaram meso e macroporos em sua estrutura. Os catalisadores contendo níquel e alumínio são ativos para a reação em estudo, alcançando-se conversões do 100 %, mas também produzem metano. A adição de zinco promove a formação de partículas menores de oxido de níquel, minimizando a produção de metano. Os catalisadores de cobre são menos ativos. O solido mais promissor é aquele contendo 37% de níquel, 37 % de zinco e 25 % de alumínio, que conduz à conversão do 100 % de monóxido de carbono e 100 % de seletividade a dióxido de carbono, mostrando-se também estável na temperatura de estudo. **Palavras-Chave:** Hidrogênio, Hidrotalcita, Níquel, Cobre, Conversão de Monóxido de Carbono.

ABSTRACT

The environmental problems coming from the use of fossil fuels, as well as the development of new technologies for energy generation from hydrogen, have renewed the interest for the water gas shift reaction (WGSR). This reaction is used for removing carbon monoxide produced from the stream produced during the natural gas reforming; at the same time, the production of hydrogen is increased. The catalysts used for this reaction are limited by kinetic and thermodynamic factors. This has led to the need of searching solids that can be used at various temperatures, showing high activity and selectivity towards carbon dioxide. In order to find new catalysts for this reaction, nickel and copper-based catalyst were prepared in this work, from hydrotalcite-like precursors. These compounds are expected to produce materials with high specific surface area, homogeneity of phases and small particles of oxides or metals, after the calcination and reduction processes. Samples were prepared from aluminum, zinc and nickel (or copper) nitrates and characterized by atomic absorption spectroscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetry, Raman spectroscopy, specific surface area and porosity measurements, temperature-programmed reduction and dispersion measurements. The catalysts were evaluated in the WGSR at 1 atm in a range of 150 to 450 ^{o}C. The production of hydrotalcite-type structure was noted for all solid. The presence and the content of aluminum and zinc caused changes in the cell parameters of hydrotalcite-type structure, which determined the structural and textural properties of solids after calcination. Aluminum cations were incorporated into the crystal lattice of nickel oxide, hindering its reduction of this oxide, but the addition of zinc decreased this effect. After calcination, the copper-containing catalysts showed low specific surface areas, and no aluminum cation was observed into the copper oxide lattice. Aluminum and nickel-based sample showed the highest specific surface area, while the copper-containing solids showed the lowest ones. The nickel-based solids were mesoporous with some macropores while the copper-based ones were macroporous. The nickel and aluminum-based catalyst was active for WGSR and achieved 100 % of conversion, but produced also methane. The addition of zinc promotes the formation of small nickel oxide particles that minimized methane production. The copper-based catalysts were less active than those of nickel. The most promising catalyst for WGSR was the sample with 37 % of nickel, 37 % of zinc and 25 % of aluminum which was 100 % selective towards hydrogen and led to 100 % of conversion, being stable in the studied temperature range.

Keywords: Hydrogen, Hydrotalcites, Nickel, Copper, WGS.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Atualmente existe uma preocupação mundial, relacionada aos problemas ambientais gerados pela emissão de gases na atmosfera, como conseqüência da geração de energia a partir da combustão de combustíveis de origem fóssil. Nestes processos, são produzidos gases promotores do efeito estufa, tais como dióxido de carbono e outros como óxidos de nitrogênio que também contribuem para a contaminação ambiental [Faria *et al*. 2008; Holladay *et al*.2009]. Neste contexto, o uso do hidrogênio para a geração de energia tem motivado muitos estudos, na procura de novos métodos que permitam obter grandes quantidades desse insumo, a partir de fontes menos contaminantes, como o gás natural ou a biomassa. As principais vantagens do uso do hidrogênio estão relacionadas com a geração de água como produto da combustão.

A maior parte do hidrogênio produzido industrialmente provém da reforma de metano com vapor d'água, embora existam outros processos, tais como a oxidação parcial ou seca ou a reforma autotérmica [Holladay *et al,* 2009].

Durante os processos de geração de hidrogênio, através das reações de reforma, é produzida uma mistura gasosa que contém monóxido de carbono, composto que atua como veneno para a maioria dos catalisadores. Este fato torna necessário o uso de outro processo em que este composto seja totalmente eliminado, tal como a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água [Barbieri *et al,* 2008]. Esta reação é conduzida industrialmente sobre catalisadores de ferro e de cobre, mas apresenta limitações termodinâmicas e cinéticas que restringem o seu uso em condições térmicas que garantam uma elevada conversão e que evitem a sinterização do

catalisador. Atualmente, esta reação é muito estudada principalmente pelo uso do hidrogênio em células a combustível que são dispositivos que requerem o uso de hidrogênio de alta pureza. Isto tem motivado a preparação de muitos sólidos com propriedades catalíticas para esta reação, entre os quais se destacam os catalisadores de ouro [Boaro *et al.* 2008; Abd El-Moemen *et al*. 2008], de cobre [Chen *et al*. 2008; Ma *et al.* 2000; Li *et al*, 2008], de céria.[Abd El-Moemen *et al*,2008; Hurtado-Juan *et al,* 2008, Lilong *et al*, 2008; Li *et al*, 2008] e de níquel [Li *et al*, 2008; Lilong *et al*, 2008; Meza, 2006]. Entre estes elementos, o níquel apresenta atividade relativamente alta e possui baixo custo, tornando-se um material promissor para emprego na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

Na busca por novos catalisadores para essa reação tem-se estudado materiais que apresentem elevada área superficial específica, atividade e/ou estabilidade térmica [Ma *et a,*. 2000: Tanaka *et al,* 2003]. Entre esses sólidos, aqueles obtidos a partir de hidrotalcitas apresentam como uns dos mais promissórios para aplicações catalíticas, devido às propriedades que estes sólidos apresentam após serem calcinados, entre as quais se destacam a estabilidade térmica, a distribuição homogênea das partículas e a alta área superficial especifica [Crivello *et al,* 2005].

Considerando as propriedades catalíticas dos óxidos obtidos a partir de hidrotalcitas, neste trabalho foram preparados catalisadores baseados em níquel e cobre a partir de estruturas do tipo hidrotalcita e avaliados na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Desenvolver catalisadores de níquel e de cobre, obtidos a partir de hidrotalcitas para a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

1.2.2 Objetivos específicos

(i) Preparar catalisadores de níquel e de cobre, a partir de compostos do tipo hidrotalcita, ativos na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

(ii) Estudar o efeito do teor do alumínio e do zinco nas propriedades texturais, estruturais e catalíticas dos sólidos contendo níquel ou cobre na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

(iii) Avaliar os catalisadores de níquel e de cobre na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água em diferentes temperaturas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 USOS E OBTENÇÃO DO HIDROGÊNIO

O hidrogênio é o mais leve dos elementos e o mais abundante no universo, usado pelo homem em diversas aplicações, principalmente em processo químicos. Na indústria petroquímica, o hidrogênio é utilizado em reações de hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados, na remoção de contaminantes de enxofre e nitrogênio e de alguns metais, nas sínteses de amônia e metanol, no processo de Fischer-Tropsch e nas indústrias de alimentos e da metalurgia [Ramachandran e Menon, 1989, Farrauto; Bartolomew, 1997; Holladay *et al*.2009]. Nas ultimas décadas, devido a problemas ambientais, o hidrogênio tem-se tornado ainda mais importante pelo seu uso em células a combustível para a obtenção de energia, especialmente pela pouca poluição gerada por estes dispositivos [Holladay *et al*.2009: Li *et al*, 2008; Hurtado-Juan *et al,* 2008, Chen *et al*. 2008].

O hidrogênio pode ser produzido a partir de vários processos, entre os quais estão a reforma de hidrocarbonetos, a eletrólise e fotólise d'água, e a reforma de alcoóis e amônia [Holladay *et al*.2009]. A reforma de gás natural ou metano é o processo mais usado industrialmente para a obtenção de hidrogênio, gerando cerca de 97 % desse produto em nível mundial. Em plantas comerciais, este processo é seguido pela reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, com a finalidade de eliminar o monóxido de carbono resultante das reações envolvidas na reforma de metano. O hidrogênio resultante destas reações é utilizado na síntese de amônia e em processos de hidrogenação, enquanto a mistura total, chamada de gás de síntese, é utilizada na produção de metanol, dimetiléter e no processo de Fischer-Tropsch [Perez-Lopez *et al*, 2006; Luengnaruemitchai *et al,* 2008].

2.1.1 Obtenção de hidrogênio através da reforma de metano

A maior parte do metano usado na indústria química é destinada à produção de hidrogênio, sendo a reforma a vapor do metano o processo mais utilizado para este fim. Esta reação, mostrada na Equação (1), começou a ser estudada e aplicada industrialmente como parte da síntese de amônia no inicio do século vinte, na Alemanha. A principal fonte de metano é o gás natural, material de origem fóssil constituído principalmente por metano e por outros hidrocarbonetos em menores proporções. O gás natural contém, também, compostos de enxofre que devem ser removidos da mistura gasosa antes dos processos de reforma, devido ao envenenamento causado por estas sustâncias nos catalisadores de reforma de metano. Esta reação pode ser catalisada por diferentes metais como paládio, platina, irídio, rutênio, ródio, cobalto, ferro e níquel. No entanto, o alto custo dos metais nobres e a rápida oxidação de sólidos baseados em ferro ou cobalto tem levado ao uso de catalisadores constituídos por níquel, que é um material de baixo custo e resistente às reações de oxidação. Industrialmente, os catalisadores eram constituidos de níquel suportado em α–alumina ou aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$) com a estrutura do tipo espinélio, contendo compostos alcalinos ou alcalino-terrosos como promotores, a fim de diminuir a deposição de coque durante o processo de reforma [Chorkendorff e Niemantsverdriet, 2003; Rostrup-Nielsen 1993].

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = 206 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

Devido ao caráter endotérmico e ao aumento do numero de mols, esta reação é conduzida em altas temperaturas (800-1000 ºC) e baixas pressões. Industrialmente, a reforma a vapor de metano requer o uso de dois reatores dispostos em serie, como mostrado na Figura 1. A saída do gás do primeiro reformador contem 10-13% de

metano, e no segundo processo da reforma, a concentração do metano é diminuída a teores inferiores que 1 % [Chorkendorff e Niemantsverdriet, 2003].

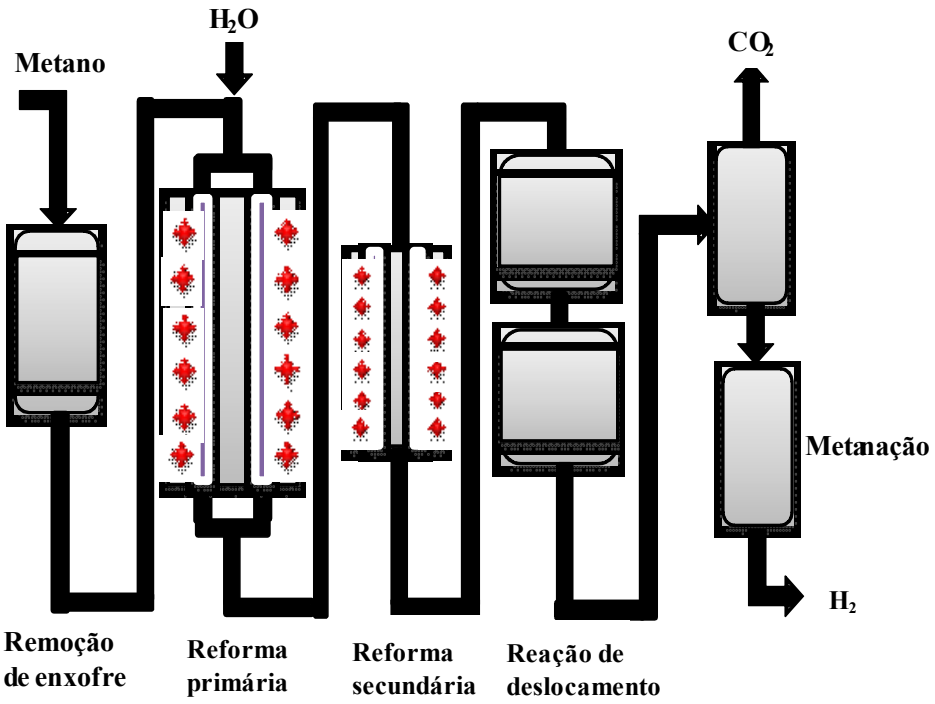


Figura 1. Esquema do processo de obtenção de hidrogênio através da reforma a vapor de metano [Chorkendorff e Niemantsverdriet, 2003].

O processo de reforma de metano não é conduzido exclusivamente em presença de vapor; existem outras reações através das quais o hidrogênio pode ser obtido a partir do metano. Essas reações são a oxidação parcial de metano (POX), a reforma autotérmica (ATR) e a reforma seca com dióxido de carbono [Shishido *et al*, 2002; Lima *et al*, 2008; Lilong *et al*, 2008; Holladay *et al*.2009].

A oxidação parcial de metano, mostrada na Equação 2, é um processo de muito interesse na produção de hidrogênio a partir do gás natural, especialmente em plantas industriais de tamanho médio e em microreatores. Isto se deve ao caráter exotérmico dessa reação, que permite a obtenção de hidrogênio em condições menos energéticas

que aquelas usadas na reforma a vapor de metano. Os catalisadores mais ativos nessa reação são os metais nobres, mas, devido ao alto custo destes materiais, outros sólidos vêm sendo estudados, especialmente aqueles baseados em níquel, que apresentam elevada resistência a processos de oxidação. No entanto, é necessária a adição de promotores que evitem a formação de coque durante esta reação ou o uso de métodos de síntese que permitam uma alta dispersão de partículas de níquel metálico, de modo a minimizar o efeito de desativação ocasionado pela deposição do coque [Basile *et al*, 2009; Lee e Lee, 2002; Chen *et al*, 2008].

$$2CH_4 + O_2 \rightleftharpoons CO + 4H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = -36 \text{ kJ/mol} \qquad (2)$$

A reforma autotérmica de metano, mostrada na Equação 3, é um processo em que se combina a reforma a vapor e a oxidação parcial de metano. A sua vantagem reside no menor requisito de calor, que, em parte, é provido pelo caráter exotérmico da oxidação parcial. Este processo também minimiza o risco de explosão existente na oxidação parcial de metano. Esta reação é conduzida sobre catalisadores de níquel, mas, devido à deposição de coque e à instabilidade dos catalisadores, são adicionados a estes materiais outras sustâncias como a céria e a zircônia com a finalidade de diminuir esses problemas [Cai *et al*, 2008].

$$2CH_4 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2CO + 5H_2 \qquad (3)$$

A reforma a seco com dióxido de carbono (Equação 4), tem despertado um interesse especial pela eliminação do metano e do dióxido de carbono, dois gases promotores do efeito estufa e pela geração de gás de síntese com uma relação CO/H_2 =1. Isto torna esta reação atrativa para o processo de Fischer-Tropsch [Perez-Lopez *et al*, 2006; Luengnaruemitchai *et al,* 2008].

$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = 247\ kJ/mol \qquad (4)$$

Os catalisadores mais ativos nesta reação são os metais do grupo VIII, sendo o níquel o mais estudado devido ao seu baixo custo. No entanto devido a problemas relacionados com a desativação deste metal, na formulação do catalisador são incluídos promotores alcalinos ou alcalino-terrosos que diminuem a formação de coque [Perez-Lopez *et al*, 2006; Liu *et al*, 2008].

2.1.2 Reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água

Durante os processos de reforma de metano é produzida uma mistura gasosa que contém monóxido e dióxido de carbono, que devem ser removidos dessa corrente, devido ao envenenamento que eles podem causar aos catalisadores que são usados em processos posteriores como a síntese de amônia e reações de hidrogenação [Le Page, 1987].

O método mais usado para a remoção desses compostos do gás efluente da reforma de metano é a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, mostrada na Equação 5. A eficiência dessa reação, em nível industrial permite minimizar a concentração do monóxido de carbono a níveis inferiores de 0,3 % [Carneiro e Rangel, 2000a].

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g) \qquad (5)$$

A reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água é moderadamente exotérmica (-41,1 kJ/mol) e, portanto, favorecida por baixas temperaturas. Entretanto, do ponto de vista cinético, a reação é favorecida por altas temperaturas, motivo pelo qual é conduzida industrialmente em dois estágios em

processos industriais [Le Page, 1987; Jacobs *et al*, 2003; Gunawardana *et al*, 2009, Rangel *et al*, 1998].

O primeiro estágio, realizado em altas temperaturas (*High Temperature Shift, HTS*), é conduzido em temperaturas superiores a 340 ºC, condições em que há uma rápida conversão de monóxido a dióxido de carbono. Nesta primeira etapa, são usados catalisadores de ferro contendo cromo, que age como promotor textural, evitando a sinterização; al,em disso contém cobre que atua como promotor estrutural. O segundo estágio é operado em temperaturas entre 200 e 330 ºC (*Low Temperature Shift, LTS*). O catalisador usado, neste caso, é constituído por cobre, zinco e alumínio ($Cu/ZnO/Al_2O_3$), cuja fase ativa é o cobre [Carneiro e Rangel, 2000a; 2000b].

2.1.2.1 Reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água a altas temperaturas (HTS)

O óxido de ferro, ativo na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, é a magnetita (Fe_3O_4), que é obtida a partir da redução prévia da fase hematita (α-Fe_2O_3), que é o sólido disponível comercialmente. A redução da hematita é realizada *in situ* no reator catalítico, usando o gás do processo da reação, que é constituído por uma mistura de hidrogênio, nitrogênio, vapor d'água e dióxido e monóxido de carbono. Nos processos industriais, são adotadas medidas que evitam a redução da magnetita a outras espécies químicas de ferro em estado de oxidação mais baixo, as quais podem ser ativas em reações de metanação ou de Fischer-Tropsch, conduzindo ao consumo de parte do hidrogênio produzido na etapa prévia de reforma de metano [Chorkendorff e Niemantsverdriet, 2003; Rhodes et al, 1995, Pereira *et al*, 2007].

O óxido de cromo, no catalisador de HTS, evita a rápida sinterização dos cristais da fase ativa, atuando como um promotor textural. Nos catalisadores comerciais, a proporção do óxido de ferro e do óxido de cromo é de 92 e 8 %, respectivamente. Estes materiais operam industrialmente entre 320 e 450 ºC e em pressões que variam entre 25 e 30 bar. Durante os estágios iniciais do processo, observa-se, uma diminuição na atividade que só se estabiliza após 1500 h de reação. Estes catalisadores operam normalmente entre dois e cinco anos, período durante o qual a lenta sinterização térmica conduz à perda de atividade, o que exige a substituição do catalisador [Le Page, 1987; Rhodes et al, 1995].

Atualmente os catalisadores baseados em ferro, para a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água continuam sendo estudados, São abordados diversos aspectos, entre os quais o método de preparação e o efeito de dopantes na atividade catalítica destes sólidos. Neste contexto, Carneiro e Rangel [2002a] e Rangel e Sousa [2003] estudaram catalisadores de óxido de ferro contendo alumínio e cobre, observando que alguns materiais aumentavam a atividade do catalisador, especialmente o cobre, que levava a valores de atividade próximos ou superiores àqueles apresentados por catalisadores comerciais contendo óxido de cromo como promotor, podendo viabilizar assim o uso do alumínio, que não oferece problemas ambientais como aqueles causados pelo cromo.

O efeito do cobre na redução e na atividade de catalisadores de ferro foi estudado por Estrella *et al* [2009]. Observou-se que a mistura dos óxidos CuO e $CuFe_2O_4$ dificulta o processo de redução dessas espécies, devido à incorporação de cátions Cu^{2+} nos sítios octaédricos da rede do $CuFe_2O_4$, entre 200 e 250 ^oC. Acima dessa faixa de temperatura, partículas de cobre metálico começam a se formar. Entre 350 e 450 ^oC ocorre a redução do $CuFe_2O_4$, formando-se as fases cobre metálico e Fe_3O_4. Nessas

temperaturas se observou que os sólidos se tornaram ativos para a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

A adição de outros elementos aos catalisadores de ferro, tais como níquel, zinco ou cobalto, também conduz a sólidos mais ativos que aqueles contendo cromo, mostrando ainda, estabilidade mais alta após varias horas de reação [Lee *et al*, 2009]. A presença de vanádio e tório em catalisadores de óxido de ferro foi também estudada [Lima *et al*,2005]. Nestas investigações, encontrou-se que a presença do vanádio aumentava a atividade do óxido de ferro pelo do incremento do número de íons Fe^{3+} na estrutura da magnetita, favorece mais o ciclo redox Fe (II)-Fe (III), e aumentando a área superficial específica dos sólidos.

Através de outros estudos realizados com catalisadores de ferro, observou-se que a presença simultânea de cobre e tório nos catalisadores favorecia a atividade desses sólidos, enquanto que a presença do tório diminuía a atividade catalítica por unidade de área superficial específica [Rangel *et al,* 2002].

2.1.2.2 Reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água a baixas temperaturas (LTS)

Os catalisadores de cobre, empregados na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, começaram a ser comercializados na década de 1960. Anteriormente, eram usados unicamente sólidos baseados em ferro, em reatores de leitos contíguos e a reação era conduzida até se obter concentrações de monóxido de carbono inferiores a 1 %. A atividade catalítica do cobre nesta reação era reconhecida desde antes de 1920 mas, a aplicação em escala industrial só ocorreu em 1963. Isto, ocorreu devido à rápida sinterização térmica do cobre e ao envenenamento por

compostos de enxofre, o que limitava o tempo de vida útil a aproximadamente seis meses. No entanto, a incorporação dos óxidos de zinco e alumínio, aos sólidos de cobre, lhes conferiu maior resistência à sinterização e ao envenenamento pelo enxofre presente no gás natural, permitindo o uso destes novos sólidos em reatores industriais. Dessa forma, após um primeiro estágio em altas temperaturas usando catalisadores de ferro, os sólidos baseados em cobre podem catalisar a reação de deslocamento até níveis de monóxido de carbono inferiores a 0,3 % [Rhodes et al, 1995]. Além de minimizar a concentração do monóxido de carbono, o segundo estágio também permitiu o uso de temperaturas mais baixas de reação [Chorkendorff e Niemantsverdriet, 2003].

No caso dos catalisadores comerciais de cobre, as formulações típicas contém 33% de óxido de cobre, 34% de óxido de zinco e 33% de óxido de alumínio. Nestes materiais a espécie ativa é o cobre metálico, que é obtido através da redução *in situ* do catalisador, usando uma mistura de hidrogênio diluído em gás inerte, para evitar a sinterização do cobre metálico devido ao caráter exotérmico da redução (ΔH=-80,8 kJ/mol) [Rhodes *et al,* 1995].

As propriedades dos catalisadores do tipo $Cu/ZnO/Al_2O_3$ variam dependendo das condições de preparação. Para obter catalisadores com atividade e estabilidade mais altas, os cristais de cobre devem ter o menor tamanho possível e estar separados um dos outros pelos óxidos de zinco e alumínio. Os métodos de preparação mais usados são os de precipitação que originam sólidos com menores diâmetros de partícula de cobre, o que torna aos catalisadores mais ativos e estáveis [Le Page, 1987]. Outro fator importante é a temperatura de calcinação dos precursores; temperaturas muito altas conduzem a sólidos com áreas superficiais específicas baixas que desfavorecem a atividade dos sólidos; por outro lado, temperaturas próximas de 450 °C favorecem a formação de sólidos estáveis termicamente [Guo *et al*, 2009].

A adição de outros elementos também conduziu a melhorias na atividade catalítica dos materiais de cobre, devido à interação entre este metal e as outras espécies presentes no solido. O manganês, por exemplo, atua como um promotor em catalisadores de cobre e zinco, contribuindo para a formação de partículas pequenas de cobre e de óxido de zinco, exercendo um efeito similar àquele observado com os catalisadores sem manganês preparados após muita agitação durante o processo de co-precipitação, que também lhes confere uma melhor distribuição e menor tamanho de partículas de cobre [Tang *et al*, 2008].

Devido à fácil sinterização dos catalisadores de cobre e ao seu caráter pirofórico, nas condições de redução dos catalisadores comerciais de cobre, atualmente são investigados outros materiais que possam ser usados como catalisadores na reação de deslocamento de monóxido de carbono, especialmente para a diminuição do monóxido de carbono na produção do hidrogênio utilizado nas células a combustível para uso domestico ou automotriz. Estes novos materiais também têm a vantagem de ser usados em um intervalo de temperaturas que oscilam entre 250 e 400 °C em um novo processo chamado de MTS (*Medium Temperature Shift*) [Jacobs *et al*, 2003; Gunawardana *et al*, 2009; Galletti *et al*, 2009].

Os primeiros ensaios catalíticos, neste intervalo de temperatura, foram conduzidos sobre uma mistura dos catalisadores de HTS e LTS. No entanto, isto dificultava o controle dos fatores cinéticos e termodinâmicos que afetam a reação de deslocamento de monóxido de carbono, além dos problemas de sinterização dos catalisadores de cobre e a baixa atividade dos catalisadores de ferro. Este fato motivou o emprego de materiais contendo principalmente céria e/ou ouro. Estes novos catalisadores têm a vantagem de poder ser usados em amplos intervalos de temperaturas, nos quais apresentam maior estabilidade e atividade que aquelas apresentadas pelos catalisadores tradicionais

quando usados em temperaturas intermediárias [Jacobs *et al*, 2003; Gunawardana *et al*, 2009; Galletti *et al*, 2009].

O óxido de cério (CeO_2) ou céria, tem sido muito estudado, inclusive na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. Este óxido é um semicondutor do tipo *n* que apresenta uma alta mobilidade de átomos de oxigênio em sua estrutura, que geram vacâncias de oxigênio e uma condutividade eletrônica que pode ser modificada por diferentes promotores e condições de preparação. Estas propriedades têm permitido o uso deste composto na reação de deslocamento do monóxido em altas e baixas temperaturas, principalmente pela contribuição das vacâncias de oxigênio no processo de oxidação-redução que acontece na superfície dos catalisadores durante o decorrer da reação de deslocamento de monóxido de carbono [Bunluesin *et al,* 1998; Hurtado-Juan *et al*, 2008; Querino *et al*, 2005].

A influência da céria em catalisadores de cobre foi estudada por Pradhan *et al* [2009]. Nestes trabalhos, foram avaliados catalisadores de cobre suportados em céria, zircônia e titânia, entre 200 e 400 °C. Os resultados mostraram que os sólidos de cobre e céria, e de cobre, céria e zircônia apresentam atividade mais elevada, enquanto que os sólidos contendo titânia foram menos ativos. Foi observado, também, que a atividade dos catalisadores dependia do grau de interação entre as partículas de cobre e os diferentes suportes usados e do efeito do suporte sobre a temperatura de redução do cobre.

O emprego dos catalisadores de cobre e céria na reação de deslocamento de monóxido com vapor d'água também foi avaliado por Djinović *et al* [2009]. Os materiais foram preparados a partir de métodos de co-precipitação e calcinados entre 400 e 750 °C observando-se, por estudos de redução termoprogramada, que o cobre

apresentava interação com a céria, existindo em diferentes estados de oxidação; observou-se, também, a presença de partículas pequenas de cobre em pouca interação com o suporte de céria, assim como a existência de partículas de cobre imersas no suporte. Neste estudo, observou-se ainda que a calcinação do sólido em temperaturas superiores a 500 °C conduziu à formação de catalisadores com atividade mais baixa, como conseqüência do maior tamanho de partículas de cobre apresentadas por estes materiais.

As pesquisas desenvolvidas por Tabakova *et al* [2004], nas quais foram preparados catalisadores baseados em ouro e cério por dois métodos diferentes: deposição-precipitação e deposição-precipitação modificada, mostraram diferenças na atividade na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água em baixas temperaturas. Notou-se que o método de preparação influenciava fortemente a atividade catalítica, o que foi atribuído às grandes diferenças no tamanho das partículas de ouro e à disponibilidade de sítios ativos do ouro, em contato com os defeitos superficiais do cério. No entanto, em relação às partículas de ouro, ainda há controvérsias em relação à espécie ativa, já que alguns resultados mostram que a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água pode ser conduzida sobre partículas de ouro metálico ou em partículas de ouro em estado de oxidação 3+. Neste contexto, as pesquisas realizadas por Abd El-Moemen *et al* [2008] mostraram que a pre-oxidação de catalisadores de ouro suportado em céria, aumentava a atividade dos sólidos, mas eles desativavam mais rápido. Por outro lado, um tratamento em meio redutor gerava sólidos menos ativos e mais estáveis, Neste estudo, observou-se a presença das espécies Au^0 e Au^{3+}, sendo que os sólidos com maior conteúdo de Au^{3+} mostraram-se mais ativos.

Apesar desses catalisadores serem ativos e seletivos na reação de deslocamento de carbono com vapor d'água, o alto custo desses sólidos tem motivado o interesse pela busca de outros sistemas que possam apresentar um elevado desempenho e um custo mais baixo. Neste contexto, o emprego de hidrotalcitas surge como uma alternativa atrativa e promissora para obter catalisadores para essa reação.

2.2 CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS COM A ESTRUTURA DO TIPO HIDROTALCITA

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) ou compostos do tipo hidrotalcita (HTLc) pertencem à classe de argilas aniônicas que possuem uma estrutura representada pela fórmula geral $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2](A^{n-}_{x/n})\cdot mH_2O$, em que M(II) e M(III) correspondem a metais com cargas 2+ e 3+ respectivamente e A corresponde à presença de um ânion que estabiliza a carga positiva, gerada pela presença do metal em estado de oxidação 3+. O termo hidrotalcita (HTLc) corresponde ao nome do composto natural descoberto em 1842, na Suécia e que possui a fórmula geral $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3\cdot 4H_2O$, em que a fração atômica do Al^{3+} corresponde a 0,25 e a do Mg^{2+} a 0,75 [Cavani *et al*, 1991]

2.2.1 Composição e estrutura dos compostos do tipo hidrotalcita

A estrutura dos hidróxidos duplos lamelares se fundamenta na estrutura da brucita ($Mg(OH)_2$). Este composto possui uma estrutura lamelar de alta simetria, na qual o cátion Mg^{2+} está situado no centro de um octaedro e coordenado a seis grupos OH. Neste composto, os octaedros compartilham os lados formando, assim, camadas planas e infinitas, que se empilham umas sobre as outras, as quais se unem através de pontes de

hidrogênio, como mostrado na Figura 2 [Cavani *et al*, 1991; Crepaldi e Barros, 1998; Pascale *et al*, 2008].

Quando, na estrutura da brucita, os íons Mg^{2+} são substituídos por íons trivalentes com raios atômicos próximos aos dessa espécie, são geradas cargas positivas ao longo das camadas em que as unidades fundamentais estão unidas através dos grupos OH^-;

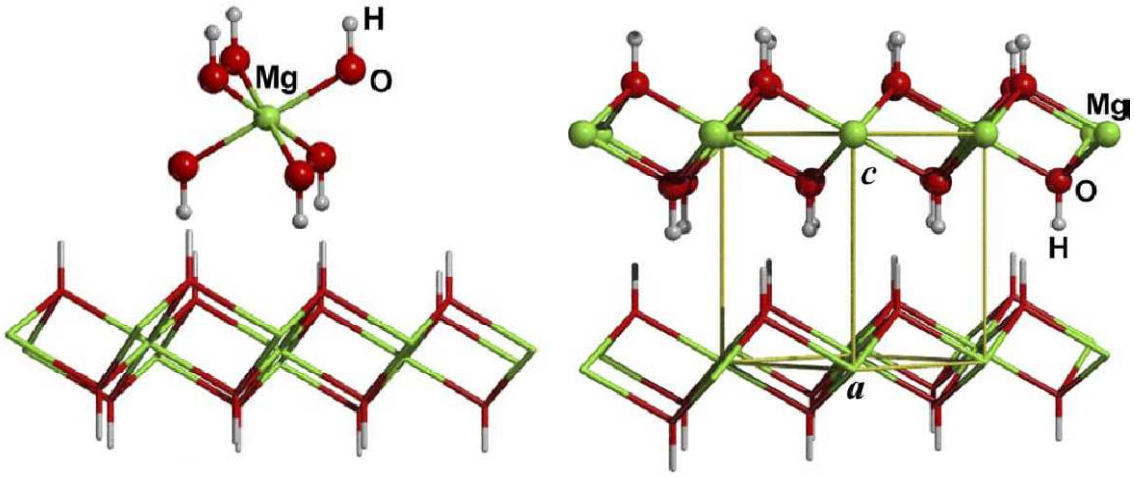


Figura 2. Estrutura da brucita [$Mg(OH)_2$] e seu empilhamento em forma de lamelas [Pascale *et al*, 2008].

esta carga positiva deve ser compensada pela presença de ânions que se situam entre duas camadas contíguas na estrutura da brucita; nos espaços livres, nas regiões entre as camadas em que estão localizados os ânions situam-se moléculas de água [Cavani *et al*, 1991; Melián-Cabrera et al, 2002; Goh *et al*, 2008].

Os hidróxidos duplos lamelares apresentam celas unitárias hexagonais que podem ser classificados em ortorrômbicos, com o valor de *c* sendo três vezes a distancia entre duas lamelas e apresentando simetria R-3m como mostra a Figura 3, ou hexagonal com

c sendo duas vezes a distância entre as lamelas, apresentado simetria P63mmc [Crepaldi e Barros, 1998].

As estruturas tipo HTLc apresentam a simetria R-3m e a relação entre a distância interplanar e os parâmetros *a* e *c* é dada pela Equação (6) [Pecharsky e Zavalij, 2005].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (6)$$

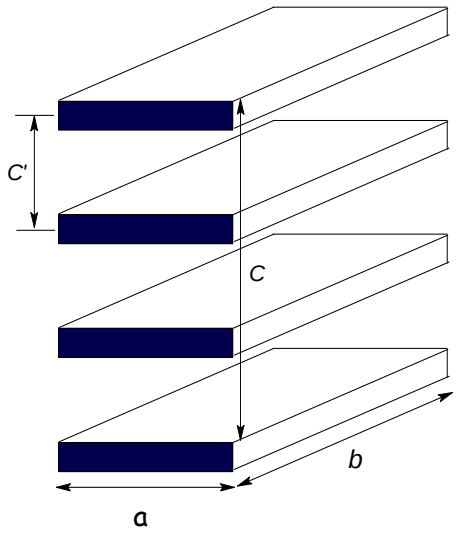


Figura 3. Estrutura básica das hidrotalcitas com os parâmetros de cela de uma estrutura R-3m, em que $a=b\neq c$.

O parâmetro *a*, mostrado na Figura 3, depende dos cátions presentes na estrutura HTLc. Ele pode diminuir ou aumentar em função do raio iônico dos metais presentes na hidrotalcita. No caso do alumínio, por ele possuir raio iônico menor que os cátions M^{2+} mais comuns nos hidróxidos duplos lamelares, seu aumento leva à diminuição do parâmetro *a*. O aumento do raio iônico do cátion divalente levará ao aumento deste parâmetro [Cavani et al, 1991].

Os cátions M^{2+} mais estudados na literatura são os íons Mg^{2+}, Fe $^{2+}$, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+} e Cu^{2+}, enquanto que os cátions M^{3+} mais comuns são os íons Al^{3+}, Cr^{3+} e Fe^{3+}, podendo ser usados todos os cátions trivalentes com raios entre 0,5 e 0,8 Å [Cavani *et al*, 1991; Goh *et al*, 2008]. Na formação de estruturas do tipo HTLc, é fundamental que os raios iônicos dos cátions M^{2+} e M^{3+} sejam próximos; caso contrário, os cátions formam hidróxidos simples. Existe outro tipo de requisito para a formação de hidrotalcitas contendo os cátions Cu^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{3+} e Ni^{3+}, que está relacionado com o efeito Jahn-Teller, que conduz à distorção de estruturas octaédricas, favorecendo a formação dos hidróxidos simples destas espécies. Este efeito dificulta a formação de hidrotalcitas, especialmente aquelas contendo o cátion Cu^{2+}, sendo necessário substituir parcialmente este cátion por outro, numa relação $Cu^{2+}/M^{2+} \leq 1$, para obter a estrutura HTLc [Cavani *et al*, 1991; Atake *et al*, 2007; Iglesias *et al* 2002].

As hidrotalcitas não estão limitadas a possuir apenas um cátion divalente e um trivalente em sua estrutura. Estas quantidades podem variar desde que a soma dos dois íons metálicos divalentes ou trivalentes estejam dentro dos valores estabelecidos para a formação de compostos com a estrutura da hidrotalcita. Existem compostos HTLc contendo cobre e zinco [Lilong *et al*, 2008; Costantino *et al*, 2005], cobre e cobalto [Iglesias *et al*, 2002], níquel e cobre [25], níquel e ferro [Yu *et al*, 2008] e outras combinações [Cavani *et al*, 1991].

O parâmetro de cela *c* é determinado pelo tamanho e quantidade de ânions presentes entre as camadas; os ânions grandes originam um maior espaçamento, enquanto que o aumento no número de ânions leva à diminuição do parâmetro *c*, pelo aumento da interação entre estes e as camadas positivas. Os ânions presentes nas estruturas HTLc podem ser de diferente natureza e não existem restrições em relação

aos ânions, que possam compensar a carga positiva nas camadas carregadas positivamente.

O ânion mais comum e estudado é o carbonato, mas também têm sido encontradas ou sintetizadas HTLc contendo os ânions inorgânicos como F^-, Cl^-, Br^-, I^-, $(ClO_4)^-$, $(NO_3)^-$, $(ClO_3)^-$, $(IO_3)^-$, OH^-, $(CrO_4)^{2-}$ [Crepaldi e Barros, 1998; Cavani *et al*, 1991; Hilaire et al, 2001; del Arco *et al*, 2005; Toraishi *et al*, 2008], assim como polioxometalatos e ânions organicos [Newman e Jones, 1998].

2.2.2 Métodos de preparação dos compostos dos compostos do tipo hidrotalcita

Na síntese de compostos do tipo hidrotalcita, é importante a razão entre os cátions presentes, que é representado pelo valor de *x* que aparece na fórmula química dos compostos HTLc. Para obter as estruturas de uma única fase, é necessário que este parâmetro esteja no intervalo 0,2-0,33, mas a estrutura HTLc pode ser observada com outras fases com valores de *x* entre 0,1 e 0,5. Quando o valor de *x* se situa fora desse intervalo, há um aumento dos cátions M^{2+} ou M^{3+} nas posições octaedricas, levando à aproximação entre os cátions da mesma espécie e conduzindo à formação de fases com estruturas diferentes da HTLc [Brindley e Kikkawa, 1979].

O método de preparação de compostos HTLc mais usado é o da co-precipitação. Neste processo, uma solução contendo os cátions M^{2+} e M^{3+} é misturada com outra contendo o ânion que atua como estabilizador da carga. A co-precipitação pode ser conduzida em condições de baixa ou de alta saturação. Nas condições de baixa saturação, a mistura das duas soluções pode ser realizada em pH variável ou constante; no primeiro caso, a solução contendo os cátions é adicionada àquela contendo o ânion até atingir o pH de precipitação do composto do tipo hidrotalcita. Neste processo, é

necessário promover uma agitação vigorosa no momento da mistura das soluções, para garantir a homogeneidade do produto [Cavani *et al*, 1991; He *et al*, 2005]. Quando se conduz a síntese em pH constante, as duas soluções são adicionadas simultaneamente sob controle rigoroso do pH em que ocorre a precipitação garantindo, assim, a formação de estruturas com alto grau de cristalinidade. Nas condições de alta saturação, as duas soluções são misturadas rapidamente, levando a uma rápida precipitação. Entretanto, os sólidos obtidos por este método apresentam menor grau de cristalinidade que aqueles obtidos em baixa supersaturação [Cavani *et al*, 1991; He *et al*, 2005].

A reação de hidrólise da uréia também é empregada na síntese de compostos HTLc, Nesta reação a uréia, $CO(NH_2)_2$, forma o cianato de amônio (NH_4CNO) que depois se hidrolisa gerando o cátion amônio (NH_4^+) e o ânion carbonato [$(CO_3)^{2-}$]. Nessas sínteses, o ânion que atua como estabilizador da carga é o carbonato e o íon amônio eleva o pH o necessário para precipitar a estrutura HTLc. Através deste método, obtêm-se estruturas com alto grau de cristalinidade [Goh *et al*, 2008; He *et al*, 2005; Costantino *et al*, 1999].

Os hidróxidos duplos lamelares podem também ser obtidos a partir da reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente, com uma solução contendo o sal do metal trivalente e o ânion estabilizador. Neste método, denominado de sal-óxido, são adicionadas quantidades constantes da solução contendo o cátion trivalente e o ânion à suspensão do óxido divalente esperando-se até que, após a adição de cada alíquota, o pH se mantenha constante. Neste método, é necessário que o óxido divalente reaja com a solução do metal trivalente e que este possa formar um sal com o ânion a ser intercalado [Crepaldi e Barros, 1998; He *et al*, 2005].

As espécies aniônicas, presentes nas regiões interlamelares das hidrotalcitas, não estão fixas em locais específicos e podem difundir nessas regiões. Esta propriedade torna possível a preparação de novas hidrotalcitas, através da troca do ânion interlamelar por outro presente no meio em que ocorre a reação. Nesses métodos, é importante conhecer a capacidade dos ânions para estabilizar a estrutura lamelar, além disso, eles devem ser capazes de substituir o ânion presente na estrutura inicial [Crepaldi e Barros, 1998; He *et al*, 2005]. Os estudos realizados por Miyata mostraram a seguinte ordem de capacidade dos ânions de estabilizar as hidrotalcitas [Miyata, 1983]:

$$(CO_3)^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > (SO_4)^{2-} > Br^- > NO^{3-} > I^-$$

A intercalação de ânions orgânicos nas HTLc requer, muitas vezes, a utilização de métodos hidrotérmicos, especialmente quando as espécies orgânicas apresentam pouca afinidade pela estrutura HTLc. Neste tipo de síntese, os hidróxidos ou óxidos dos cátions são adicionados a uma solução contendo o ânion orgânico, e o sistema pode ser tratado em temperaturas inferiores a 100 °C e sob altas velocidades de agitação, ou em temperaturas superiores de 100 °C e altas pressões em de autoclaves, obtendo-se, no final, a estrutura HTLc [Cavani *et al*, 1991; Goh et al, 2008].

Na síntese de hidrotalcitas pelo método de troca iônica, sempre é necessário isolar a solução do meio ambiente devido à presença do dióxido de carbono, que pode interferir na troca, inserindo-se na região de intercamadas. Os métodos de troca iônica são usados principalmente quando os métodos de co-precipitação são ineficientes [Crepaldi e Barros, 1998; Cavani *et al*, 1991; Goh *et al*, 2008; Morel-Desrosiers *et al*, 2003], não sendo necessário que o novo ânion intercalado seja o mesmo presente na hidrotalcita original [Goh *et al*, 2008; Rocha *et al*, 1999].

2.2.3 Caracterização dos compostos dos compostos do tipo hidrotalcita

As características físico-químicas dos hidróxidos duplos lamelares podem ser investigadas através de muitas técnicas instrumentais. Entre elas, se destacam a difração de raios X (DRX), a espectroscopia no infravermelho (IR), a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), a termogravimetria (TG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC) [Cavani *et al*, 1991]. Além destas, técnicas também são usadas com menor freqüência a espectroscopia ultravioleta-visivel (UV-Vis) [Rives e Kannan, 2000], a espectroscopia Mössbauer [Iglesias *et al*, 2005] a ressonância magnética nuclear (NMR) [Rocha et al, 1999; Hou *et al*, 2003] e a espectroscopia de absorção de raios-X (EXAFS) [Toraishi *et al*, 2002], entre outras.

A técnica mais útil na identificação de hidrotalcitas é a difração de raios X, já que ela permite determinar se o sólido possui a estrutura dos compostos HTLc. Através dessa técnica, é possível também calcular os parâmetros de cela *a* e *c*, usando o valor da distância interplanar no plano *(1 1 0,)* no caso de *a* e nos planos *(0 0 l)* no caso de *c*, que são mostrados na Figura 4. O valor de *a* é calculado pela Equação (7) quando o índice de Miller l=0, enquanto que *c* é determinado pela Equação (8) nos valores dos índices de Miller h=k=0 [Melián-Cabrera et al, 2002; del Arco *et al*, 2005; He *et al*, 2005].

$$a = 2\mathrm{d}_{(1\ 1\ 0)} \qquad (7)$$

$$c = 3\mathrm{d}_{(0\ 0\ 3)} \qquad (8)$$

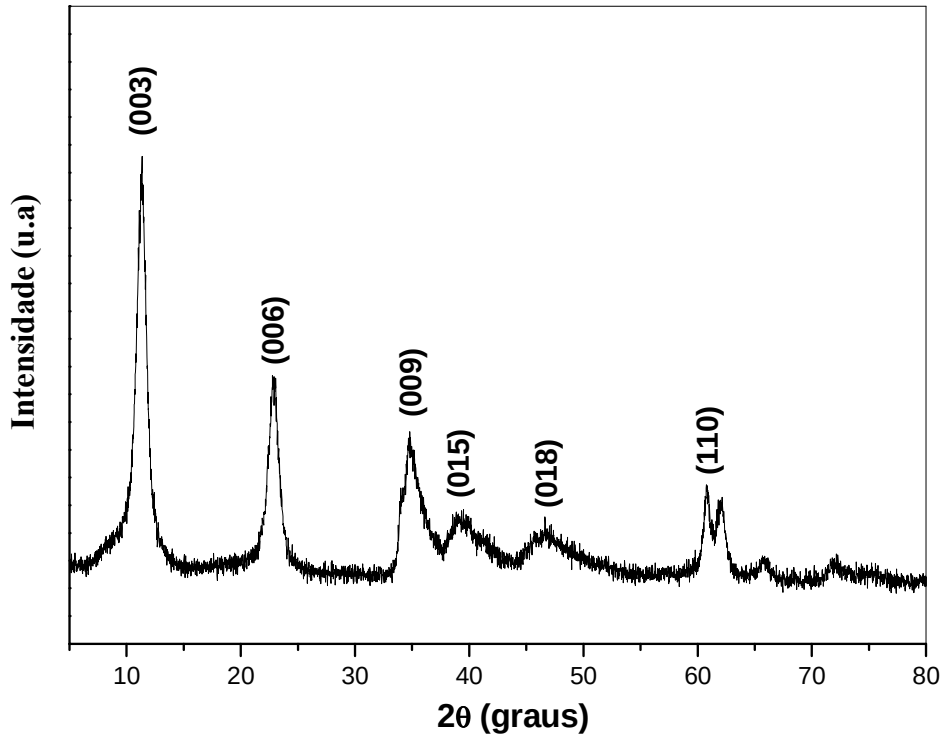


Figura 4. Difratograma de um composto HTLc típico em que aparecem os picos característicos e seus respectivos planos ($h\ k\ l$) [Kruissink *et al*, 1981].

As análises de espectroscopia no infravermelho permitem identificar os ânions presentes na região de intercamadas, assim como os tipos de ligação e orientação apresentada por eles, no interior da estrutura [Kloprogge *et al*, 2002].

A Figura 5 mostra um espectro FTIR de uma hidrotalcita, contendo o carbonato como ânion estabilizador. A banda larga em torno de 3500 cm^{-1}, presente nos compostos HTLc, está associada ao modo de estiramento OH [ν-OH] de grupos hidroxila presentes nas camadas positivas, assim como às moléculas de água localizadas entre as camadas [Kloprogge *et al*, 2002; Iyi et al, 2004].

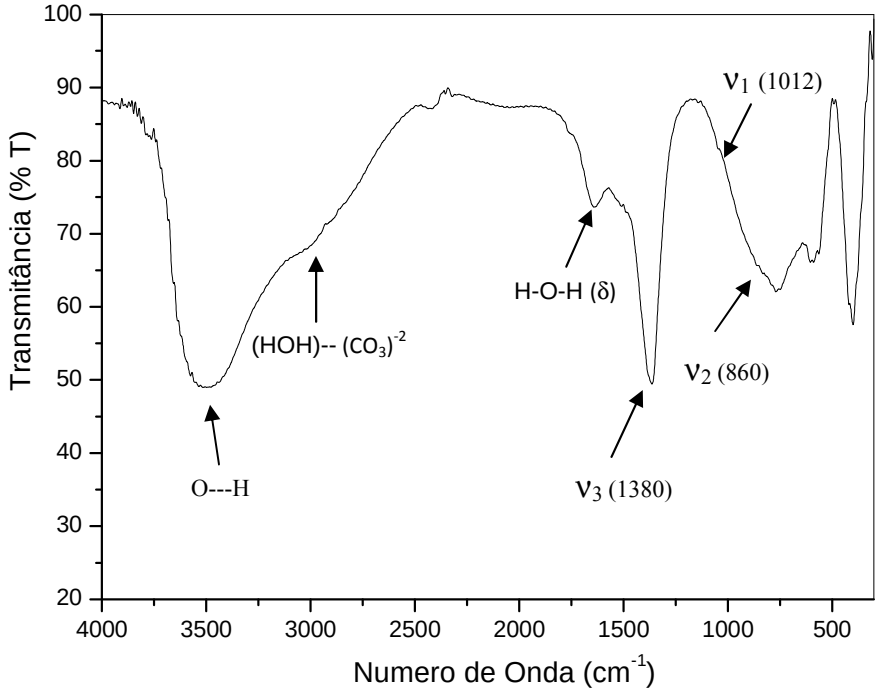


Figura 5. Espectro FTIR de um composto HTLc$(CO_3)^{2-}$ contendo as bandas atribuídas ao ânion carbonato, a moléculas de água e a grupos hidroxila [Kloprogge *et al*, 2002].

O ombro, que regularmente aparece em 3080 cm^{-1}, é característico dos materiais do tipo HTLc e é causado pela ligação entre as moléculas de água e os grupos $(CO_3)^{2-}$ presentes entre as camadas. As bandas associadas à vibração de deformação H··O··H (δ) podem indicar a posição das moléculas de água presentes nas hidrotalcitas; as moléculas fissisorvidas absorvem em 1651 cm^{-1}, enquanto que as moléculas entre as camadas absorvem em 1750 cm^{-1} [Kloprogge *et al*, 2002; Melián-Cabrera *et al*, 2002].

O íon carbonato é o mais comum nas hidrotalcitas preparadas sinteticamente, apresentando várias bandas de absorção ativas na região do infravermelho entre 1400 e 850 cm^{-1}, ocasionadas pelas distorções na simetria *D3h* deste ânion. Estas bandas aparecem em 1350-1380 (ν_3), 850-880 (ν_2) e 670-690 cm^{-1} (ν_4) como mostram as Figuras 5 e 6. No entanto, em alguns casos, é observado um ombro em 1400 cm^{-1} ou

uma banda dupla em 1350-1400 cm^{-1}, que são atribuídos a uma mudança de simetria de *D3h* a *C2v* entre as camadas [Kloprogge *et al*, 2002; Jitianu *et al*, 2000].

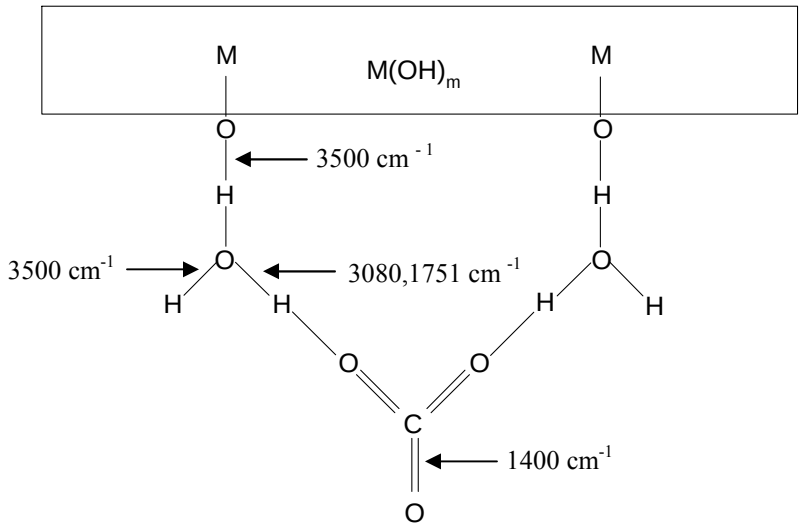


Figura 6. Ligações presentes nas estruturas HTLc contendo o ânion carbonato e as bandas de absorção das espécies presentes entre as camadas na estrutura [Melián-Cabrera *et al*, 2002].

Diversos outros ânions, tais como o íon sulfato $(SO_4)^{-2}$, podem estar presentes na estrutura lamelar, apresentando variações na simetria que dependem do tipo de coordenação que podem formar com as camadas positivas, passando de simetria *Td* a *C3v* (tridentado) ou a *C2v* (bidentado), mostrando bandas em 1100-1150 cm^{-1} (ν_3), 1000 cm^{-1} (ν_1) e 725-760 cm^{-1} (ν_4). No caso de outros ânions, nota-se que a configuração espacial varia quando eles entram em contato com as camadas tipo brucita dos sólidos HTLc, observando-se quase sempre uma diminuição na simetria destes ânions como é o caso da espécie $(ClO_4)^-$, que passa da simetria *Td* à simetria *Cs* [Kloprogge *et al*, 2002].

O estudo do comportamento térmico das estruturas HTLc também é útil na caracterização desses materiais, permitindo quantificar alguns parâmetros relacionados

com sua estrutura, tais como a quantidade de moléculas de água presentes, assim como a temperatura na qual acontecem mudanças na estrutura ou a transições de fases. As análises termogravimétricas dos sólidos HTLc se caracterizam por permitir a identificação de transições relacionadas com a saída das moléculas de água presentes entre as camadas e com a perda dos grupos hidroxila e carbonato, em temperaturas que variam entre 100-250 °C, além de uma segunda perda significativa de massa em temperaturas próximas ou superiores a 350 °C, relacionadas com saída do carbonato e com a formação dos óxidos dos metais presentes na estrutura, como mostra a Figura 7. Por outro lado, as curvas de análise térmica diferencial (DTA) das hidrotalcitas apresentam picos endotérmicos em temperaturas próximas àquelas em que são observadas mudanças na velocidade de perda de massa por termogravimetria.

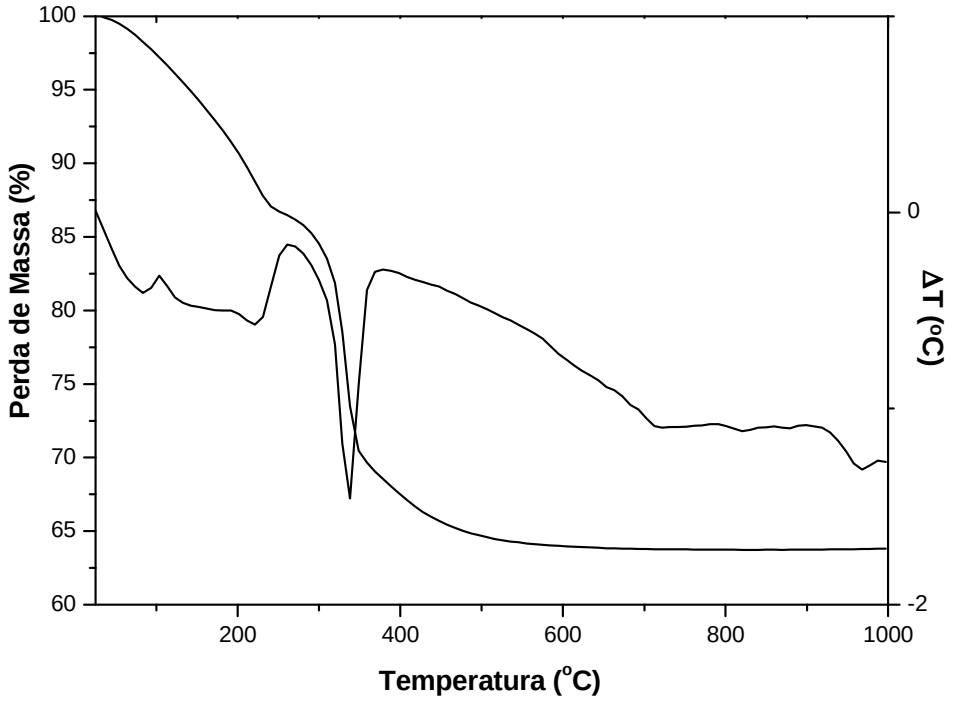


Figura 7. Termogramas TG e DTA típicos de estruturas HTLc [Pérez-Ramirez et al, 2001].

São observados dois picos, o primeiro em temperaturas inferiores de 270 ºC e um segundo pico em torno de 350 ºC. No entanto, dependendo da natureza dos cátions e

ânions presentes, o segundo pico pode ser deslocado para temperaturas mais altas [Cavani *et al*, 1991; Pérez-Ramirez et al, 2001; Abello et al, 2008; Morpurgo *et al*, 1996].

Outras técnicas menos usadas como a espectroscopia ultravioleta-visível e espectroscopia Raman, ajudam a compreender o tipo de ligações que os metais apresentam na estrutura e como esta varia em função da temperatura ou da composição dos materiais [Rives e Kannan, 2000; Melián-Cabrera et al, 2002; Iglesias *et al*, 2005;].

2.2.4 Uso dos compostos do tipo hidrotalcita em catálise

Os compostos HTLc têm sido utilizados como catalisadores ou como precursores devido à grande variedade de cátions ou ânions que podem ser utilizados para prepará-los o que permite muitas possibilidades de obter sólidos com características variadas. Como precursores de catalisadores heterogêneos, eles originam sólidos com alta área superficial especifica e com diferentes propriedades ácido-base, o que possibilita seu uso em diferentes reações [Cavani *et al*, 1991; Morpurgo *et al*, 1996; Alejandre *et al*, 2001; Mariño *et al*, 2003; Costantino *et al*; Del Arco *et al*, 2005; Jirátová *et al*, 2002; Lee e Lee 2002; Atake *et al*, 2007; Yu et al; Abello *et al*, 2008].

Na área da catálise, os sólidos HTLc podem ser usados como suportes, nos quais uma fase ativa pode ser depositada, assim como precursores de catalisadores contendo os óxidos dos metais M^{2+} constituintes da hidrotalcita, que podem ser reduzidos posteriormente para obter partículas metálicas sobre o suporte que geralmente é alumina originada a partir do alumínio (M^{3+}) constituinte do composto HTLc [Abello *et al*, 2008, Takehira *et al*, 2004; Jiang *et al*, 2005; Montanari *et al*, 1997; Zimowska *et al*, 2007]. Na maioria dos casos, os catalisadores podem ser preparados através da

calcinação direta dos hidróxidos duplos lamelares, formando misturas de óxidos com alta área superficial especifica e um grande número de sítios básicos [Cavani *et al*, 1991].

Os catalisadores obtidos a partir de compostos HTLc tem-se mostrado ativos em muitas reações catalíticas, tais como reforma a reforma a vapor de metanol [Costantino *et al*, 2005; Larrubia *et al*, 2007], hidrogenação de compostos aromáticos [Masalska, 2009], hidroxilaçao de fenol [Kannan *et al*, 2005], síntese de amônia [Seetharamulu *et al*, 2007], transterificaçao de azeite de colza [Zeng *et al*, 2008], reforma de metano [Shishido *et al*, 2002], entre outros.

2.2.5 Uso das hidrotalcitas em processos para a produção de hidrogênio e de energia

Na obtenção de hidrogênio a partir do metano, as hidrotalcitas têm-se mostrado cataliticamente ativas em diferentes tipos de reação, através das quais pode ser obtido o hidrogênio. Neste contexto, os catalisadores para a reforma a vapor de metano têm sido amplamente estudados nos últimos anos, utilizando-se principalmente o níquel como a fase ativa do catalisador. Observou-se nestes estudos, que nos sólidos obtidos a partir de hidrotalcitas, na superfície dos suportes são formadas partículas de níquel com tamanhos menores que aquelas obtidas pelos métodos convencionais de co-precipitação, impregnação ou mistura mecânica [Takehira *et al*, 2003; Takehira *et al,* 2004; Christensen *et al*, 2006].

Catalisadores de níquel baseados nas estruturas HTLc, contendo magnésio e alumínio, por exemplo, avaliados nas reações de oxidação parcial e a reforma a seco de metano, mostraram uma alta dispersão das partículas de níquel sobre os suportes

constituídos principalmente do aluminato de magnésio. Este composto foi formado durante a calcinação e conferiu às partículas de níquel maior estabilidade, seletividade e resistência à formação de coque durante o decorrer das reações [Lee; Lee, 2002; Olafsen *et al*, 2006].

Os catalisadores baseados em hidrotalcitas também têm sido avaliados em outros processos de reforma de metano em que são combinados os métodos tradicionais. Os estudos realizados por Koo *et al* [2008], nos quais foram combinados a reforma seca com reforma a vapor mostraram que os catalisadores de níquel, obtidos a partir de estruturas HTLc, apresentaram valores de conversão superiores àqueles obtidos usando um catalisador comercial. O tamanho de partículas nestes sólidos foi dependente da temperatura, observando-se um decréscimo deste parâmetro com o aumento da temperatura. Neste estudo, o sólido calcinado a 800 °C apresentou a atividade mais alta e aqueles obtidos a partir de hidrotalcitas mostraram maior resistência à formação de coque [Koo *et al*, 2008].

No caso da reforma autotérmica de metano [Nagaoka *et al,* 2005], foi avaliada a atividade de catalisadores de níquel e ródio obtidos a partir de compostos HTLc. Observou-se que o catalisador mais ativo foi aquele contendo os dois elementos, seguido do sólido contendo apenas níquel e, por último aquele contendo apenas ródio. A atividade mais elevada do catalisador contendo os dois elementos foi atribuída ao *spillover* do hidrogênio nas partículas contendo níquel em interação com o ródio, um fenômeno que aumenta a resistência do níquel metálico a ser oxidado.

Assim como na reforma de metano, os sólidos com estrutura do tipo HTLc têm-se mostrado atrativos como catalisadores na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. Neste contexto, catalisadores de $Cu/ZnO/Al_2O_3$, preparados

a partir de precursores HTLc foram estudados por Souza *et al* [2008] e comparados com um catalisador comercial, observando-se que estes sólidos apresentaram dispersão das partículas de cobre mais elevada que aquela mostrada pelo catalisador comercial e que estas partículas interagiam mais com o suporte, mostrando picos de redução em temperaturas mais altas e maior estabilidade durante a reação. O sólido contendo 30 % de conteúdo de cobre foi o mais ativo e este comportamento foi atribuído ao conteúdo mais elevado de zinco presente neste material, que contribuiu para a maior dispersão de partículas de cobre, após a redução do sólido calcinado.

Os estudos realizados por Rønning *et al* [2005] mostraram que a céria também promove a dispersão de partículas de cobre em catalisadores do tipo $Cu/ZnO/Al_2O_3$, obtidos a partir de precursores do tipo HTLc. Notou-se que a céria contribui para o processo de redução do cobre e para a segregação de partículas de óxido de zinco, conferindo maior estabilidade ao catalisador; principalmente quando a céria foi adicionada após a calcinação dos sólidos.

O "efeito de memória" apresentado pelos sólidos calcinados, se refere à capacidade das hidrotalcitas de reconstruir a estrutura HTLc original em presença de ânions e moléculas de água; este efeito foi relatado por Nishida *et al* [2008], a partir de um estudo por exemplo, em que foram adicionados os metais nobres platina, ródio e rutênio. Foi observada a presença das fases hidrotalcita e aurichalcita em função do conteúdo de cobre, sendo favorecida a primeira fase quando a concentração de alumínio aumentou. O dopante mais efetivo foi a platina, que conferiu atividade e estabilidade mais elevada aos sólidos, em virtude do favorecimento do processo redox $Cu°$-Cu^+ que ocorre na superfície dos catalisadores, ao tempo que diminuiu a sinterização oxidativa do cobre metálico através do *spillover* de hidrogênio desde a platina metálica até às partículas de cobre metálico.

As hidrotalcitas podem ser empregadas na reforma de metanol, os combustíveis de origem fóssil são atualmente a maior fonte de hidrogênio, mas a quantidade destes recursos é limitada. Os problemas ambientais gerados pelo uso indiscriminado dessas fontes têm motivado a produção de hidrogênio e de outros combustíveis a partir de fontes renováveis, especialmente a biomassa. Neste contexto, um dos processos que conduz à maior produção de hidrogênio por mol de carbono presente é a reforma a vapor de metanol, que oferece uma relação H/C=6. Nesta reação, não há ruptura de ligações C-C, o que diminui a formação de coque e torna a reação termodinamicamente favorável, com um caráter moderadamente endotérmico (50 kJ/mol), permitindo conduzi-la em temperaturas relativamente baixas, (entre 200 e 300 °C) [Wu e Chung, 2007; Mastalir *et al*, 2007; Costantino *et al*, 2005].

Os catalisadores de cobre obtidos a partir de hidrotalcitas se mostraram ativos na reforma a vapor e na oxidação parcial de metanol. Na obtenção de hidrogênio, a partir de metanol, por exemplo foi observado que a adição de zircônia aos precursores do tipo HTLc aumentou a atividade dos sólidos, devido à redução facilitada do óxido de cobre, assim como à dispersão e área metálica mais elevada das partículas de cobre na superfície dos sólidos [Jeong *et al*, 2006; Velu *et al*, 1999; 2000]. Um fator determinante nas propriedades dos catalisadores de cobre na reforma de metanol é o método de síntese, sendo observado que a hidrólise da uréia é um método que conduz à formação de sólidos com pequenas partículas de cobre, o que contribui com o aumento da atividade dos sólidos [Busca *et al*, 2006].

Os precursores do tipo hidrotalcita também são usados na síntese de catalisadores para outras reações que produzem combustíveis, por exemplo, o biodiesel. Neste caso são usados principalmente materiais baseados em óxido de magnésio para catalisar as reações de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais. O principal método

de síntese dos materiais de magnésio é a calcinação de hidrotalcitas contendo este elemento como metal divalente, devido às propriedades básicas dos sólidos [Xie *et al*, 2006; Di Serio, 2006; Georgogianni, 2009]. As hidrotalcitas também têm encontrado aplicação no uso direto da biomassa para a geração de hidrogênio, através de vários tipos de reações, entre as quais destacam-se a pirólise e a gasificação da biomassa, assim como a reforma a vapor de material vegetal, processos através dos quais se obtêm misturas gasosas ricas em hidrogênio [Mariño *et al*, 2001;2003; Velu *et al*, 2005; Resini *et al*, 2009].

As propriedades básicas, homogeneidade e os pequenos tamanhos de partículas apresentadas nos materiais obtidos pela calcinação de compostos HTLc, assim como a atividade de materiais de cobre e níquel para a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água motivaram a síntese de materiais contendo esses dois elementos a partir de precursores do tipo HTLc. Neste trabalho de tese foram utilizados sólidos contendo níquel e alumínio, níquel, zinco e alumínio, e cobre, zinco e alumínio, que foram caracterizados através de diferentes técnicas instrumentais e avaliados na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água em diferentes temperaturas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES

Reagentes	Procedência
Nitrato de níquel hexahidratado $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Vetec
Nitrato de alumínio nonahidratado $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Vetec
Nitrato de zinco hexahidratado $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Vetec
Nitrato de cobre hexahidratado $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Vetec
Carbonato de potássio anidro K_2CO_3	Merck
Hidroxido de potassio KOH	Merck
Hidrogênio (99,995 %)	AGA
Nitrogênio (99,995 %)	AGA
Monóxido de Carbono (99,995%)	AGA
Mistura Hidrogênio/Nitrogênio (5 % H_2)	AGA

3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os precursores dos catalisadores, materiais com estrutura do tipo HTLc, foram preparados pelo método sal-base, através da co-precipitação em baixa saturação em pH constante. Foram preparados diferentes sólidos, contendo as combinações níquel e alumínio, níquel, zinco e alumínio e cobre, zinco e alumínio. Na preparação dos materiais foram utilizadas duas soluções: a primeira, contendo uma solução salina dos metais mencionados e a segunda solução básica contendo os ânions OH^- e CO_3^{2-}. As fórmulas esperadas através da preparação dos compostos do tipo hidrotalcita, assim

como a nomenclatura usada no texto para identificá-las, são mostradas nas Tabelas 1 e 2. A letra T ao final do nome dos sólidos indica os sólidos calcinados.

Tabela 1. Fórmula esperada dos precursores do tipo hidrotalcita baseados em níquel e a respectiva nomenclatura usada no texto para sua identificação.

Fórmula esperada	Nomenclatura usada no texto
$[Ni_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2]\ (CO_3^{2-})_{0,125}\cdot yH_2O$	$N_{0,75}A_{0,25}$
$[Ni_{0,66}Al_{0,33}(OH)_2]\ (CO_3^{2-})_{0,165}\cdot yH_2O$	$N_{0,66}A_{0,33}$
$[Ni_{0,50}Zn_{0,25}Al_{0.25}(OH)_2]\ (CO_3^{2-})_{0,125}\cdot yH_2O$	$N_{0,50}Zn_{0,25}A_{0,25}$
$[Ni_{0,37}Zn_{0,37}Al_{0.25}(OH)_2]\ (CO_3^{2-})_{0,125}\cdot yH_2O$	$N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$
$[Ni_{0,44}Zn_{0,22}Al_{0.33}(OH)_2]\ (CO_3^{2-})_{0,165}\cdot yH_2O$	$N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$
$[Ni_{0,33}Zn_{0,33}Al_{0.33}(OH)_2]\ (CO_3^{2-})_{0,165}\cdot yH_2O$	$N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$

Tabela 2. Fórmula esperada dos precursores do tipo hidrotalcita baseados em cobre e a respectiva nomenclatura usada no texto para sua identificação.

Fórmula esperada	Nomenclatura Usada no Texto
$[Cu_{0,50}Zn_{0,25}Al_{0,25}(OH)_2]\ (CO_3^{2-})_{0,125}\cdot yH_2O$	$C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$
$[Cu_{0,37}Zn_{0,37}Al_{0,25}(OH)_2]\ (CO_3^{2-})_{0,125}\cdot yH_2O$	$C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$
$[Cu_{0,44}Zn_{0,22}Al_{0,33}(OH)_2]\ (CO_3^{2-})_{0,165}\cdot yH_2O$	$C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$
$[Cu_{0,33}Zn_{0,33}Al_{0,33}(OH)_2]\ (CO_3^{2-})_{0,165}\cdot yH_2O$	$C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$

Na preparação dos precursores dos catalisadores contendo níquel, o número de mols de nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$) foi mantido constante no valor de 0,05, variando-se o número de mols de nitrato de alumínio ($Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$), nitrato de zinco

($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), hidróxido de potássio (KOH) e carbonato de potássio (K_2CO_3), para obter as razões molares no sólido final mostradas na Tabela 3. Na preparação dos catalisadores, quantidades adequadas dos nitratos dos metais foram dissolvidas em água deionizada até 200 mL e adicionadas simultaneamente com 200 mL da segunda solução básica contendo o ânion carbonato e hidróxido de sódio, a um béquer de 2000 mL, contendo 400 mL de água deionizada. O processo de mistura das duas soluções foi conduzido com uma bomba peristáltica e realizado sob vigorosa agitação, sendo o pH da mistura mantido durante todo o processo no intervalo de 8,3 a 8,5.

Tabela 3. Razões molares níquel/alumínio e níquel/zinco esperadas nos sólidos do tipo hidrotalcita, preparados através do método de co-precipitação em pH entre 8,3 e 8,5.

Amostra	Ni/Al	Ni/Zn
$\mathbf{N_{0,75}A_{0,25}}$	3,00	-
$\mathbf{N_{0,66}A_{0,33}}$	2,00	-
$\mathbf{N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}}$	2,00	2,00
$\mathbf{N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}}$	1,50	1,00
$\mathbf{N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}}$	1,33	2,00
$\mathbf{N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}}$	1,00	1,00

A formação do solido HTLc foi observada imediatamente após a mistura das soluções. Posteriormente, o precipitado foi mantido sob agitação durante 2 h, entre 65 e 70 °C. Após este processo, o sólido formado foi filtrado a vácuo e lavado com água deionizada a 60 °C, até à eliminação total de espécies nitrato. O material resultante foi seco a 60 °C durante 24 h e, finalmente, calcinado a 500 °C durante 4 h, sob fluxo de ar de (100 mL/min).

Os catalisadores contendo cobre foram preparados do mesmo modo que os materiais de níquel, usando como materiais de partida nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrato de alumínio ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), hidróxido de potássio (KOH) e carbonato de potássio (K_2CO_3). As condicões de calcinação também foram as mesmas usadas na preparação dos sólidos de níquel. As razões molares esperadas nestes materiais são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Razões molares cobre/alumínio e cobre/zinco esperadas nos sólidos do tipo hidrotalcita, preparados através do método de co-precipitação em pH entre 8,3 e 8,5.

Amostra	Cu/Al	Cu/Zn
$\mathbf{C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}}$	2,00	2,00
$\mathbf{C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}}$	1,50	1,00
$\mathbf{C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}}$	1,33	2,00
$\mathbf{C_{0,33}Z_{0,33}A_{0.,33}}$	1,00	1,00

.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os sólidos foram caracterizados por análise química (AAS), análise de carbono, termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X (DRX) em câmara de aquecimento, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia no infravermelho por refletância difusa (DRIFT), espectroscopia Raman, medida da área superficial especifica e de porosidade, redução termoprogramada (TPR) e medida da área metálica por quimissorção através da decomposição de óxido nitroso.

3.3.1 Analise elementar dos precursores dos catalisadores

Na determinação do conteúdo dos metais nos catalisadores, empregou-se a técnica espectroscopia de absorção atômica (AAS). As análises foram realizadas em um equipamento Unicam Modelo 969 Solaar, localizado no Laboratório de Análise de Águas da *Universidad de Cartagena* (Colômbia). Foram empregadas 100 mg de amostras dos precursores, que foram dissolvidas em meio ácido, usando uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico. Posteriormente as soluções das amostras foram analisadas por espectroscopia de absorção com chama nos determinados cumprimentos de onda do níquel, alumínio, zinco e cobre.

Na análise de carbono, usou-se um aparelho LECO Modelo 200CS. No procedimento experimental, 300 mg da amostra foram submetidas a um processo de combustão, em atmosfera de oxigênio a 1350 ^{o}C. O dióxido de carbono gerado pela decomposição dos ânions carbonato foi quantificado usando um detector de infravermelho.

3.3.2 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos precursores do tipo HTLc dos catalisadores, assim como os precursores calcinados, foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo XDR-600, nos intervalos 5-80 2θ graus, na análise dos precursores e 10-80 2θ graus na análise dos sólidos calcinados, usando radiação Cu Kα, gerada a 40 kV e 30 mA.

Os sólidos contendo níquel $N_{0,75}A_{0,25}$, $N_{0,66}A_{0,33}$, $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$, foram também estudadas através de difração de raios X com câmara de aquecimento. A

analise destes materiais foi realizada entre 25 e 500 °C. Estes estudos foram realizados em um equipamento Shimadzu, modelo XDR-600, no intervalo de 5-85 2θ graus, usando radiação Cu Kα, gerada a 40 kV e 30 mA.

No estudo dos sólidos reduzidos usou-se um difratometro Rigaku Multiflex, no intervalo 25-80 2θ graus, usando radiação Cu Kα gerada a 40kV e 40mA, pertencente ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (São Carlos, São Paulo).

Os parâmetros de cela das estruturas do tipo hidrotalcita foram calculados através do Software XPowder, utilizando o valor da distância interplanar nos planos *(1 1 0)* no caso de *a* e *(0 0 3)* no caso de *c*, considerando uma cela unitária romboédrica pertencente ao grupo *R-3m.*

Os parâmetros de cela e o tamanho médio das partículas do óxido de níquel presente nos sólidos calcinados foram calculados usando o pico com índices de Miller *(2 0 0),* aplicando o modelo de Lorentz para obter o valor de θ na altura máxima do pico, assim como a largura na altura média do pico para a aplicação da equação de Scherrer. No cálculo dos parâmetros de cela, considerou-se que o óxido de níquel forma cristais cúbicos com simetria Fm-3m, na qual os parâmetros *a,b* e *c*, têm a mesma grandeza e os ângulos entre os lados dos cristais são de 90°.

No cálculo dos valores dos parâmetros de cela *a, b* e *c* do óxido de cobre se considerou que este óxido pertence ao sistema monoclínico com grupo espacial C2/c. No cálculo do diâmetro de partícula, usou-se o mesmo método usado para o óxido de níquel e o plano *(1 1 1)* para calcular as variáveis usadas na equação de Scherrer.

3.3.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

As análises de espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier foram realizadas em um aparelho Perkin Elmer, modelo Spectrum One, na região entre 4000 e 400 cm^{-1}. Nestes experimentos, as amostras foram dispersas em brometo de potássio em uma razão aproximada de 1:100 e, depois, prensadas em pastilhas que foram analisadas na mesma faixa de comprimentos de onda.

As análises de espectroscopia no infravermelho por refletância difusa, sob temperatura e atmosfera controlada, entre 25 e 450 ^{o}C, foram realizadas em um aparelho Perkin Elmer, modelo Spectrum One, na região entre 4000 e 400 cm^{-1}, pertencente ao Laboratório de Catálise Heterogênea da Universidade Federal do Rio de Janeiro (Rio de Janeiro).

3.3.4 Termogravimetria e análise térmica diferencial

Foram realizados experimentos por termogravimetria com precursores tipo HTLc, para observar seu comportamento térmico e as temperaturas em que ocorrem mudanças na estrutura dos materiais durante o processo de calcinação.

As análises foram realizadas em um analisador térmico TA Instruments SDT 2670 Simultaneus DSC-TGA, pertencente ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (São Carlos, São Paulo). Durante as análises, 15 mg de amostra, foram colocadas em uma cela de alumina refratária e aquecidas em uma taxa de aquecimento de 10 ºC / min sob fluxo de de ar (50 ml/min), desde 30 ºC até 800 ºC. Na análise térmica diferencial usou-se, como referência, um porta-amostra com características similares àquelas utilizadas com a amostra.

3.3.5 Espectroscopia Raman

As análises por espectroscopia Raman foram realizadas em um aparelho LabRAM HR-UV 800/Jobin-Yvon, equipado com dois Laser He-Ne (l = 632 nm) e Ar (l = 514 nm), com uma resolução de 1 mm^3 e focalizando a amostra com um microscópio óptico com objetivas de 10x; 50x; 100x, usando um detector CCD a -70 C. O aparelho pertence ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (Rio de Janeiro). Nas análises, foram preparadas pastilhas das amostras puras que, posteriormente, foram colocadas no espectrômetro e orientadas, com ajuda do microscópio óptico, para sua posterior análise.

3.3.6 Medida da área superficial especifica e de porosidade

As medidas de área superficial especifica e de porosidade, foram realizadas através do método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), respectivamente. As isotermas de adsorção-dessorção foram obtidas através do volume de nitrogênio adsorvido à temperatura do nitrogênio liquido em diferentes valores de p/p^0. Na medida destas propriedades físicas, usou-se um aparelho Micromeritics ASAP Modelo 2010, pertencente ao Laboratório de Catalise Heterogênea da *Universidade Federal do Rio de Janeiro* (Rio de Janeiro).

Antes da análise, 0,2 g de amostra foram acondicionadas em um tubo com saída lateral e aquecidas a 200 ºC. Em seguida, a amostra foi submetida ao vácuo, até atingir uma pressão de 2 μm Hg e posteriormente foi pesada novamente, para dar inicio à adsorção do nitrogênio a 77 K.

3.3.7 Redução termoprogramada

As análises de redução termoprogramada (TPR), foram realizadas em um aparelho Zeton Altamar Modelo AMI 90 com detector de condutividade térmica (TCD), pertencente ao Laboratório de Catalise Heterogênea da Universidade Federal do Rio de Janeiro (Rio de Janeiro).

Antes da análise, foram pesadas 50 mg de amostra em um reator de quartzo, que posteriormente foi acoplado ao aparelho de medida de TPR. A amostra foi, então, aquecida até 300 ºC e depois resfriada até 35 ºC. A análise foi iniciada, aquecendo-se a amostra com uma taxa de aquecimento de 10 ºC/min até 1000 ºC, sob fluxo de uma mistura de 5% H_2/Ar, medindo-se o consumo de hidrogênio com um detector TCD.

3.3.8 Medida da dispersão e área metálica do cobre

A medida da área metálica do cobre foi realizada usando um aparelho Micromeritics Pulse Chemisorb 2705, pertencente ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (São Carlos, São Paulo).

Durante as análises, as amostras de cobre foram reduzidas sob fluxo de uma mistura de hidrogênio e nitrogênio (5% H_2/N_2) desde a temperatura ambiente até 350 ºC, com uma taxa de aquecimento de 10 ºC/min e mantidas nessa temperatura durante 1 h, monitorando-se o consumo de hidrogênio. A condição de redução usada, durante essa etapa, é uma simulação das condições usadas na redução dos catalisadores de cobre antes do teste catalítico. Os sólidos, então resfriados até 90 ºC, foram oxidados com óxido nitroso num fluxo de 30 ml/min, durante 80 min. Após a oxidação dos sólidos, realizou-se uma análise de redução termoprogramada para quantificar o hidrogênio

necessário para reduzir os átomos de cobre oxidados pelo óxido nitroso. A razão entre o consumo de hidrogênio, durante a primeira redução termoprogramada e o consumo do hidrogênio, após a oxidação fornece o valor da dispersão dos átomos de cobre na superfície do solido. O número de átomos de cobre reduzidos na superfície dos sólidos, durante a segunda redução termoprogramada, permite o cálculo da área metálica destes materiais através do número de átomos de cobre por unidade de área superficial, $1{,}47 \times 10^{19}$ atom.Cu/m^2 [Chary *et al*, 2008].

3.4 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES

A ativação e avaliação dos catalisadores foi realizada no Laboratório de Reatores do Departamento de Engenharia Química da *Universidade Federal de São Carlos* (São Carlos, São Paulo).

Os catalisadores de níquel e os catalisadores de cobre foram reduzidos *in situ*, previamente à reação química, no reator usado durante os experimentos de avaliação catalítica.

Na ativação dos sólidos de níquel, 100 mg dos sólidos foram reduzidos usando um fluxo de 50 mL/min de hidrogênio a 500 °C, durante 2 h. Após a redução, os sólidos forma avaliados na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, na faixa de 200 a 450 °C e 1 atm.

Na ativação dos catalisadores de cobre, 100 mg dos sólidos foram reduzidos usando um fluxo de 100 mL/min de uma mistura 10% de hidrogênio em nitrogênio a 350 °C durante 1 h. Após este período, os sólidos foram avaliados na reação de

deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água em diferentes temperaturas, na faixa de 150 a 350 °C e 1 atm.

Nos experimentos de avaliação catalítica, usou-se uma razão molar vapor d`água/CO = 10, obtida passando-se uma mistura com 10% de monóxido de carbono em nitrogênio (60 ml/min) e vapor d'água, gerado através da dosagem de água por uma bomba em um vaporizador a 303 ^{o}C. A quantificação dos gases usados e gerados durante a reação, foi realizada através de um cromatografo a gás Varian Modelo 3800, equipado com uma coluna Porapak e uma peneira molecular e dois detectores TCD. O esquema do teste catalitico é mostrado na Figura 8.

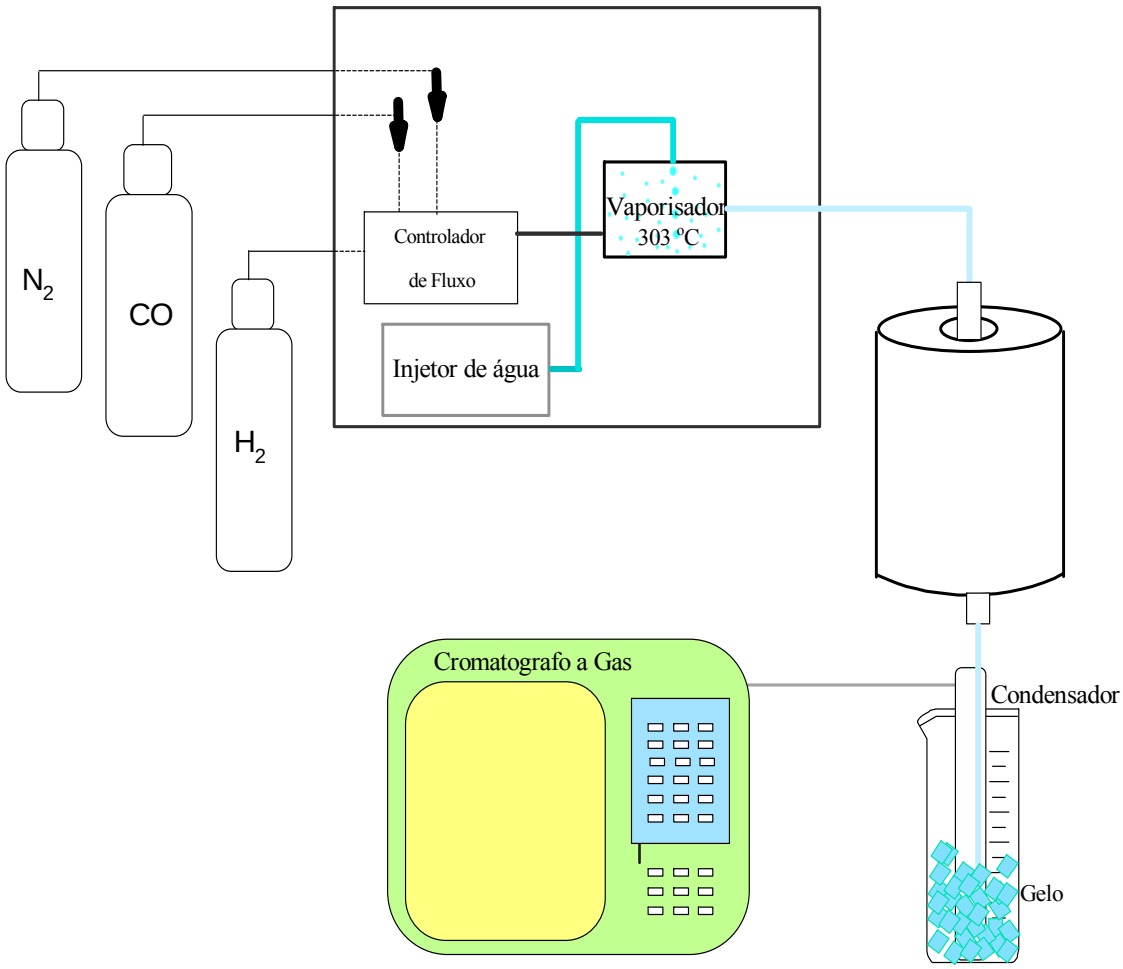


Figura 8. Teste catalítico da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PRECURSORES DOS CATALISADORES

4.1.1 Análise elementar dos precursores dos catalisadores

A composição química dos compostos, contendo níquel e alumínio e níquel, zinco e alumínio, é mostrada na Tabela 5. Observa-se que os valores experimentais são próximos aos esperados, calculados para a preparação das soluções de partida, o que mostra que o método usado foi adequado para a preparação dos sólidos. Observa-se, também, que o conteúdo do ânion carbonato é aproximadamente a metade do conteúdo em mols do cátion Al^{3+} em todos os casos em concordância com os valores esperados da estrutura HTLc, em que a quantidade do ânion com carga 2-, é a metade da quantidade do cátion Al^{3+}.

Tabela 5. Número de mols, dos íons Ni^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+} e CO_3^{2-} (calculado a partir do conteúdo de carbono) por 100 g de amostra, obtidos com os sólidos do tipo HTLc e as razões molares entre os metais presentes nesses sólidos e aquelas usadas nas soluções de partida. N, A e Z indicam a presença de níquel, alumínio e zinco, nos sólidos, respectivamente.

Amostra	Ni	Zn	Al	CO_3^{2-}	Ni/Zn (Solução)	Ni/Zn (Sólido)	Ni/Al (Solução)	Ni/Al (Sólido)
$N_{0,75}A_{0,25}$	0,68	-	0,23	0,11	-	-	3,00	2,96
$N_{0,66}A_{0,33}$	0,65	-	0,30	0,15	-	-	2,00	2,16
$N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$	0,48	0,24	0,23	0,11	2,00	2,00	2,00	2,08
$N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$	0,36	0,34	0,23	0,11	1,00	1,06	1,50	1,56
$N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$	0,45	0,22	0,32	0,15	2,00	2,15	1,33	1,40
$N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$	0,33	0,30	0,30	0,15	1,00	1,10	1,00	1,10

Da mesma forma, os sólidos contendo cobre, zinco e alumínio, apresentaram composições químicas próximas àquelas das soluções de partida, como mostra a Tabela 6. Estes resultados indicam que o método de co-precipitação, em baixa saturação e em pH constante, origina sólidos com composições próximas àquelas usadas nas soluções de partida dos materiais de níquel e de cobre.

Tabela 6. Número de mols dos íons Cu^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, e CO_3^{2-} (calculado a partir do conteúdo de carbono) por 100 g de amostra, obtidos com os sólidos do tipo HTLc e as razões molares entre os metais presentes nesses sólidos e as usadas nas soluções de partida. C, A e Z indicam a presença de cobre, alumínio e zinco, nos sólidos, respectivamente.

Amostra	Cu	Zn	Al	CO_3^{2-}	Cu/Zn (Solução)	Cu/Zn (Sólido)	Cu/Al (Solução)	Cu/Al (Sólido)
$\mathbf{C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}}$	0,47	0,22	0,24	0,12	2,00	2,13	2,00	1,96
$\mathbf{C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}}$	0,34	0,33	0,22	0,12	1,00	1,03	1,50	1,54
$\mathbf{C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}}$	0,46	0,22	0,32	0,16	2,00	2,09	1,33	1,40
$\mathbf{C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}}$	0,31	0,31	0,30	0,15	1,00	1,00	1,00	1,03

4.1.2 Difração de raios X dos precursores dos catalisadores

4.1.2.1 Difração de Raios X dos precursores contendo níquel

A Figura 9 mostra os difratogramas de raios X (DRX) dos sólidos contendo níquel e alumínio (Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33}$). Observa-se a presença de picos característicos das estruturas tipo hidrotalcita [Cavani *et al*, 1991; Melian-Cabrera *et al*, 2002; He *et al*, 2005]. As curvas de DRX se diferenciam ligeiramente pela maior

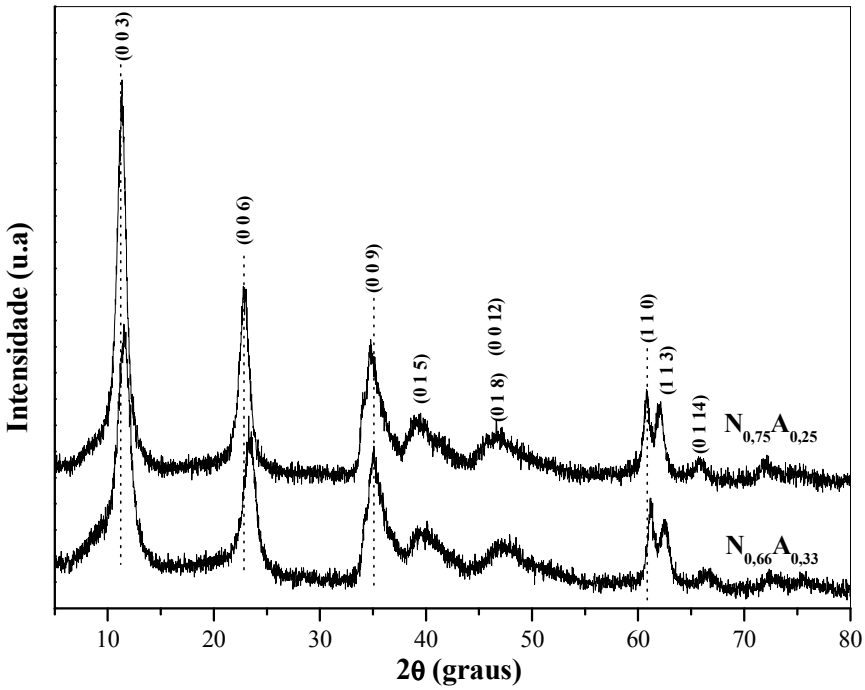


Figura 9. Difratogramas de raios X dos sólidos contendo níquel e alumínio (Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33}$), com seus planos (*h k l*). N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

intensidade dos picos no difratograma da Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$ e pelo deslocamento dos picos para valores mais altos de 2θ no caso da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$. Nestes dois materiais, não se observou a presença de fases diferentes daquelas da estrutura HTLc.

Os parâmetros de cela *a* e *c* destes materiais são mostrados na Tabela 7. Observa-se que o valor do parâmetro *a* é maior na Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$, que possui menor quantidade de cátions Al^{3+}. Nas hidrotalcitas, o parâmetro *a* depende do tamanho e da quantidade dos cátions presentes; nestes materiais, estão presentes os cátions Ni^{2+} com raio iônico de 0,69 Å e Al^{3+} com raio iônico de 0,53 Å [Naghash *et al*, 2005]. O conteúdo mais alto de Ni^{2+} na Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$ conseqüentemente, conduziu ao aumento nas dimensões cela unitária na direção de *a.*

Tabela 7. Valores dos parâmetros *a* e *c* e volume de cela unitária, calculados a partir dos difratogramas de raios X das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33}$. N e A indicam a presença de níquel e alumínio, nos sólidos respectivamente.

Amostra	Parâmetro *a* (Å)	Parâmetro *c* (Å)	Volume de cela unitária ($Å^3$)
$\mathbf{N_{0,75}A_{0,25}}$	3,045	23,380	187,496
$\mathbf{N_{0,66}A_{0,33}}$	3,030	22,908	181,658

O parâmetro *c* é maior no sólido $N_{0,75}A_{0,25}$, que possui menor quantidade do ânion CO_3^{2-}. Isto é explicado pela interação eletrostática mais fraca entre estes ânions e as camadas positivas formadas pela substituição do cátion Al^{3+} na estrutura do hidróxido de níquel ($Ni(OH)_2$), durante a formação do hidróxido duplo lamelar. No caso da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$, ao se aumentar o conteúdo de CO_3^{2-}, aumenta-se a interação eletrostática, diminuindo o valor deste parâmetro [Naghash *et al*, 2005; Brown e Gastuche, 1967]. Em relação ao volume de cela unitária, observou-se que ele é maior no precursor $N_{0,75}A_{0,25}$, como resultado da maior dimensão da cela na direção de *c*.

A substituição de átomos de níquel por átomos de zinco, em precursores contendo o mesmo conteúdo de alumínio da Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$, levou a mudanças na estrutura HTLc, como pode ser observado na Figura 10 e na Tabela 8, em que são mostrados os difratogramas e os parâmetros de cela das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$, respectivamente.

O efeito gerado pela presença do zinco é notado principalmente no valor do parâmetro *a*. Como mostram os difratogramas, há um deslocamento do pico correspondente ao plano *(1 1 0)* para valores mais baixos de 2θ, quando se aumenta o conteúdo de zinco nos sólidos. Devido ao fato do valor de *a* depender dos cátions

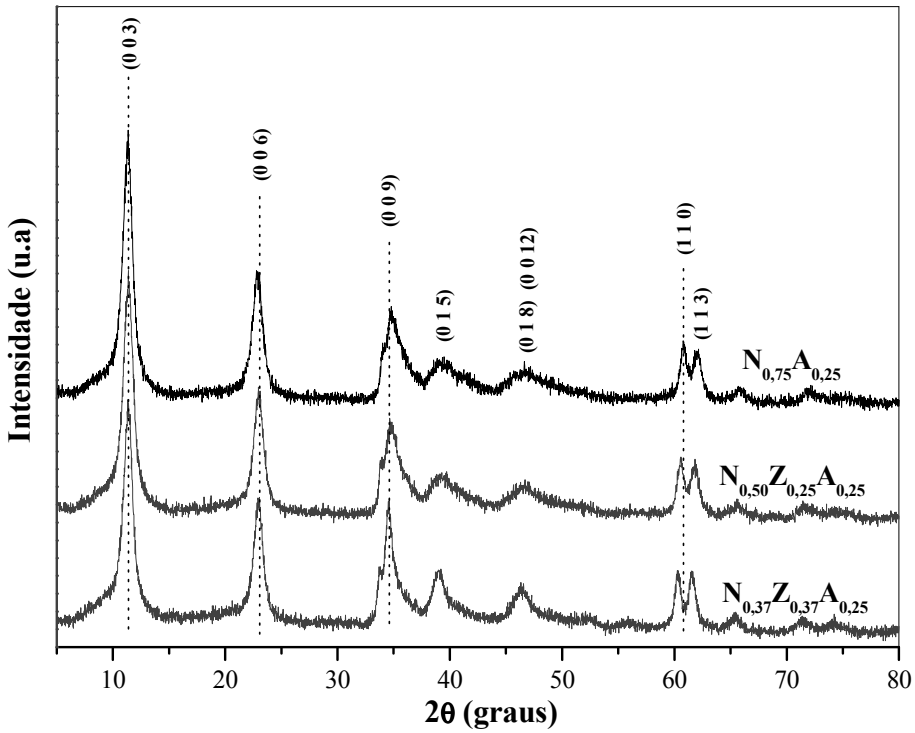


Figura 10. Difratogramas de raios X dos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio (Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$) com seus respectivos planos (*h k l*). A curva da Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$ é usada para a comparação entre os sólidos contendo quantidades próximas de alumínio e espécies carbonato. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

Tabela 8. Valores dos parâmetros *a* e *c* e volume de cela unitária, calculados a partir dos difratogramas de raios X das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$. N, Z e A indicam a presença de níquel, zinco e alumínio, nas amostras respectivamente.

Amostra	Parâmetro *a* (Å)	Parâmetro *c* (Å)	Volume de cela unitária (Å^3)
$\mathbf{N_{0,75}A_{0,25}}$ *	3,045	23,380	186,881
$\mathbf{N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}}$	3,056	23,380	189,715
$\mathbf{N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}}$	3,069	23,380	191,116

*Os valores referentes à Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$ são usados para comparação entre os sólidos contendo quantidades próximas de alumínio e espécies carbonato.

presentes, a variação do conteúdo de zinco (raio iônico 0,74 Å) [Cavani *et al*, 1991], levou a mudanças nas dimensões da cela unitária da direção de *a* e como esse elemento possui raio iônico maior que o níquel (0.72 Å), sua incorporação na estrutura aumenta o valor de *a* como se observa na Tabela 8.

A adição de zinco não tem um efeito pronunciado no valor de *c*, notando-se um aumento considerável no valor do volume de cela unitária em função do aumento do parâmetro *a.*

Nos sólidos contendo zinco e conteúdo mais alto de alumínio (Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$) são observadas mudanças nas dimensões de cela, como mostram a Figura 11 e a Tabela 9.

Em relação ao parâmetro *a,* observou-se um comportamento similar àquele das amostras com conteúdo mais baixo de alumínio (Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$), nas quais o aumento do parâmetro *a* está relacionado com o incremento na quantidade de zinco. Nota-se, nos difratogramas de raios X, que o pico *(1 1 0)* é deslocado para valores mais baixos de 2θ, como resultado do aumento das dimensões da cela unitária na direção de *a*, nestes sólidos.

No que diz respeito aos picos relacionados ao parâmetro *c*, eles apresentaram poucas variações no valor de 2θ. O parâmetro *c* dos sólidos contendo zinco foi afetado pelo teor desse metal, quando comparado com a Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$, que possui o mesmo conteúdo de alumínio que os sólidos $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$; entretanto, a quantidade de zinco não afetou o parâmetro *c* nestes materiais. O volume de cela unitária destes sólidos aumentou com o teor de zinco, em função do aumento de *a* como indicam os valores da Tabela 9.

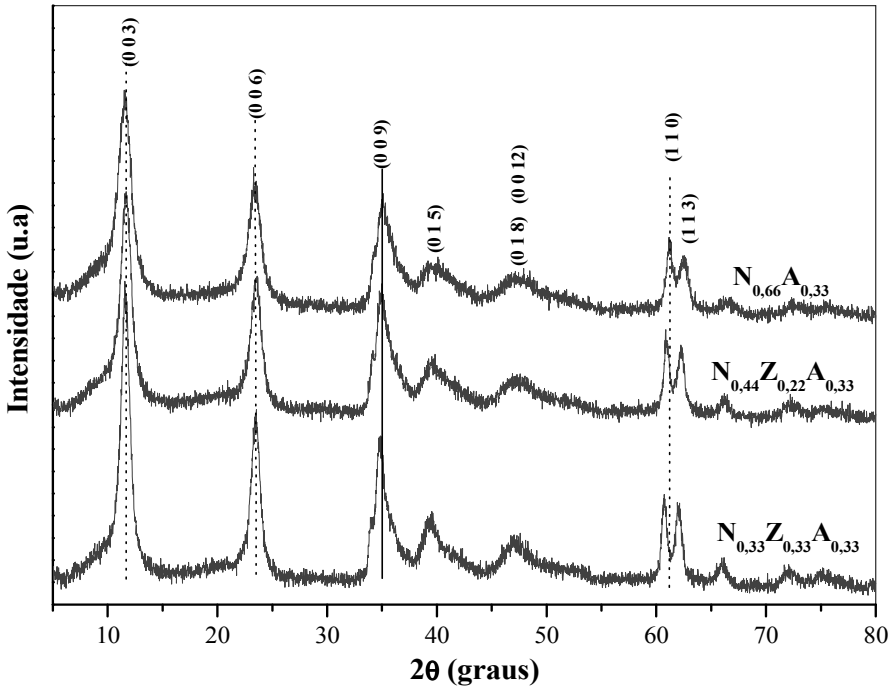


Figura 11. Difratogramas de raios X dos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio (Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$) com seus respectivos planos (*h k l*). A curva de $N_{0,66}A_{0,33}$ é usada para a comparação entre os sólidos contendo quantidades próximas de alumínio e carbonato. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

Tabela 9. Valores dos parâmetros *a* e *c* e volume de cela unitária, calculados a partir dos difratogramas de raios X das Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$. N, Z e A indicam a presença de níquel, zinco e alumínio, nas amostras respectivamente.

Amostra	Parâmetro *a* (Å)	Parâmetro *c* (Å)	Volume de cela unitária (Å^3)
$N_{0,66}A_{0,33}$*	3,026	22,908	181,658
$N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$	3,041	22,750	182,258
$N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$	3,048	22,750	183,038

*Os valores referentes à Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$ são usados para a comparação entre os sólidos contendo quantidades próximas de alumínio e espécies carbonato.

Observando os valores dos parâmetros de cela de todos os materiais contendo níquel, mostrados nas Tabelas 7 a 9, notou-se que o parâmetro *a* foi maior nos sólidos contendo o conteúdo mais baixo de alumínio (Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$, $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$) e que nos materiais contendo zinco este parâmetro aumentou em função do maior raio atômico deste elemento. O efeito da presença do zinco também foi observado nos materiais com conteúdo mais alto de alumínio (Amostras $N_{0,66}A_{0,33}$, $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$), que apresentaram um aumento do parâmetro *a* quando o conteúdo de zinco é mais alto.

Pode-se observar que o efeito da presença de zinco no parâmetro *c* não seguiu uma tendência regular; a quantidade deste elemento influiu pouco no valor de *c*, que foi afetado principalmente pela quantidade dos ânions carbonato presentes. Notou-se que os sólidos com conteúdo mais elevado desta espécie apresentaram valores mais baixos de *c*, devido à maior interação entre os ânions e as camadas positivas.

Em relação ao volume de cela unitária, observou-se que os sólidos com conteúdo mais alto de alumínio apresentam os valores mais baixos e que este parâmetro é fortemente dependente do conteúdo de zinco na mesma proporção que o parâmetro *a* e do parâmetro *c*, em função do conteúdo de alumínio ou do carbonato.

4.1.2.2 Difração de Raios X dos precursores contendo cobre

A Figura 12 mostra os difratogramas dos sólidos de cobre, com conteúdo mais baixo de alumínio (Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$). Pode-se observar a existência de picos que indicam a formação da estrutura lamelar, característica dos hidróxidos duplos com a estrutura HTLc; no entanto, também aparecem outros picos relacionados à especie $Cu(OH)_2$, formada durante a síntese destes materiais baseados

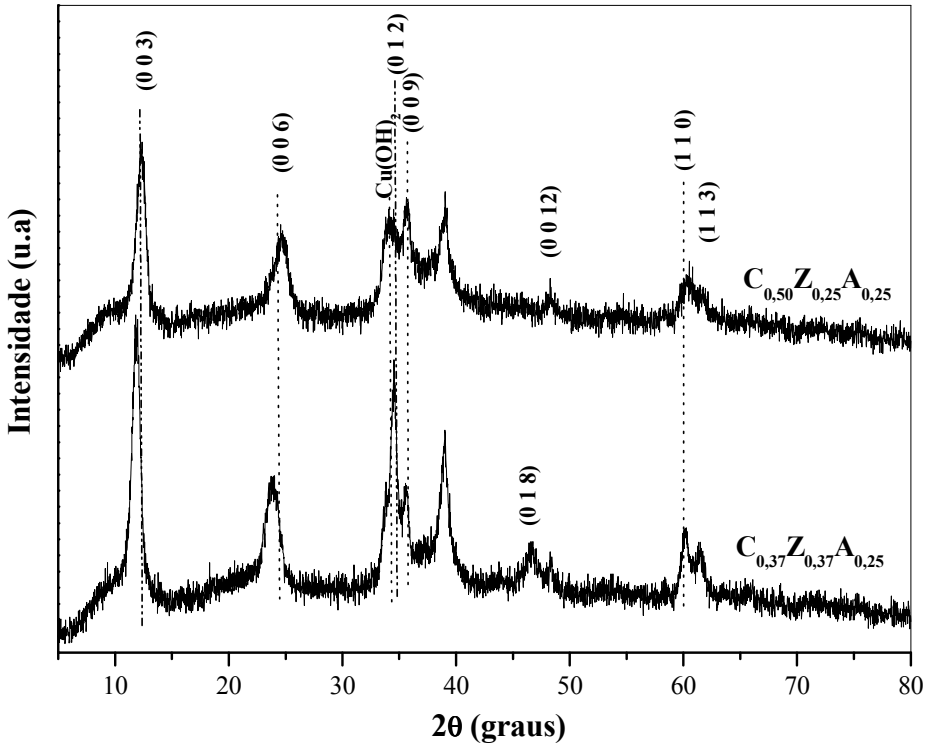


Figura 12. Difratogramas de raios X dos sólidos contendo cobre, zinco e alumínio. Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$, com seus respectivos planos (*h k l*). C , Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente.

em cobre. Durante esse processo, existe a possibilidade de ocorrer a formação de outras especies, especialmente quando há uma maior quantidade de cobre que do outro metal divalente presente no meio reacional. Isto se deve ao efeito Jahn-Teller apresentado pelos compostos de Cu(II), que se estabilizam através de distorções na estrutura octaedrica [Costantino *et al*, 2005; Venugopal, 2009]. O pico relacionado com a presença do hidróxido de cobre ($Cu(OH)_2$), aparece mais definido no difratograma de raios X da Amostra $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$, devido ao conteúdo mais alto de cobre e corresponde ao plano *(0 0 2)* em 2θ de 34,08.

A Tabela 10 mostra os valores dos parâmetros *a,* e *c* e o volume de cela. Entre os sólidos, a Amostra $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ apresentou os valores mais baixos dos parâmetros de

cela. No caso do parâmetro *a,* este valor se deve ao teor mais elevado de cobre no sólido. Isto se deve ao fato do cobre apresentar menor raio iônico que o zinco e, em conseqüência, o conteúdo destes cátions divalentes determina o aumento ou diminuição de parâmetro *a*.

Tabela 10. Valores dos parâmetros *a* e *c* e volume de cela unitária, calculados a partir dos difratogramas de raios X das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$. C, Z e A indicam a presença de cobre, zinco e alumínio nas amostras, respectivamente.

Amostra	Parâmetro *a* (Å)	Parâmetro *c* (Å)	Volume de cela unitária (Å^3)
$\mathbf{C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}}$	3,056	21,765	176,034
$\mathbf{C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}}$	3,070	22,481	183,495

Observa-se que as Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ apresentaram diferentes valores do parâmetro *c,* sendo este mais alto no ultimo caso. Este fato pode estar relacionado com a presença da fase $Cu(OH)_2$, que pode estar situada em diferentes regiões dentro do solido, incluído o espaço entre as lamelas carregadas positivamente na estrutura HTLc, afetando o parâmetro *c*.

Os sólidos de cobre, com conteúdo mais alto de alumínio ($C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$), apresentaram difratogramas típicos dos materiais com a estrutura HTLc, como pode ser visto na Figura 13. Nestas curvas, não são observados picos que revelem a existência de fases diferentes da estrutura HTLc, mas nota-se que o difratograma de raios X do material com conteúdo mais elevado de zinco ($C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$) apresentou um maior número de picos relacionados com a estrutura dos hidróxidos lamelares que aqueles da Amostra $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$, mostrando que o primeiro sólido é constituído por uma estrutura do tipo hidrotalcita com maior ordenamento cristalino.

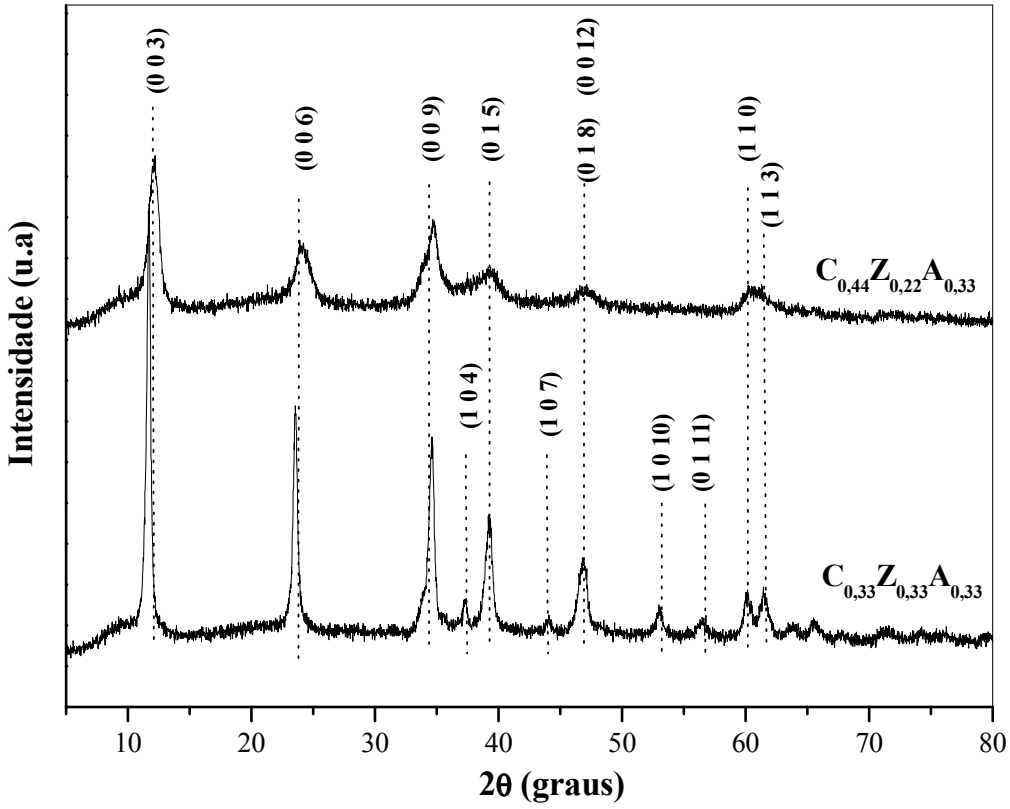


Figura 13. Difratogramas de raios X dos sólidos contendo cobre, zinco e alumínio. Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$, com seus respectivos planos (*h k l*). C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente.

Os valores de *a* e *c* das Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$, mostrados na Tabela 11, apresentam a mesma tendência observada com as Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$. No entanto, devido à presença de outras fases nesses materiais, a comparação entre estes sólidos é dificultada; apesar disso, pode-se observar que a Amostra $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$ apresentou os valores mais altos desses parâmetros, assim como do volume da cela unitária, como mostra na Tabela 11.

Tabela 11. Valores dos parâmetros *a*, e *c* e volume de cela unitária, calculados a partir dos difratogramas de raios X das Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$. C, Z e A indicam a presença de cobre, zinco e alumínio nas amostras, respectivamente.

Amostra	Parâmetro *a* (Å)	Parâmetro *c* (Å)	Volume de cela unitária (Å^3)
$\mathbf{C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}}$	3,032	21,810	174,267
$\mathbf{C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}}$	3,074	22,630	185,225

4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier dos Precursores dos Catalisadores

4.1.3.1 Espectros no infravermelho dos precursores contendo níquel

As Figuras 14 e 15 mostram os espectros no infravermelho dos precursores do tipo HTLc, contendo níquel e alumínio (Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33}$) e níquel, zinco e alumínio (Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25,}$ $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25,}$ $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$).

Pode-se observar a presença de vários tipos de vibrações associadas com estiramentos e deformações presentes nas moléculas de água, nos ânions carbonato e nos grupos hidroxila presentes nas camadas dos hidróxidos duplos lamelares.

Na região de 4000 a 2700 cm^{-1} do espectro no infravermelho, os sólidos contendo níquel apresentam uma banda larga oriunda da vibração de estiramento υ(OH) dos grupos hidroxila presentes nas camadas positivas do tipo M··OH e nas moléculas de água localizadas na zona entre camadas [Kloprogge *et al*, 2002; Iyi et al, 2004].

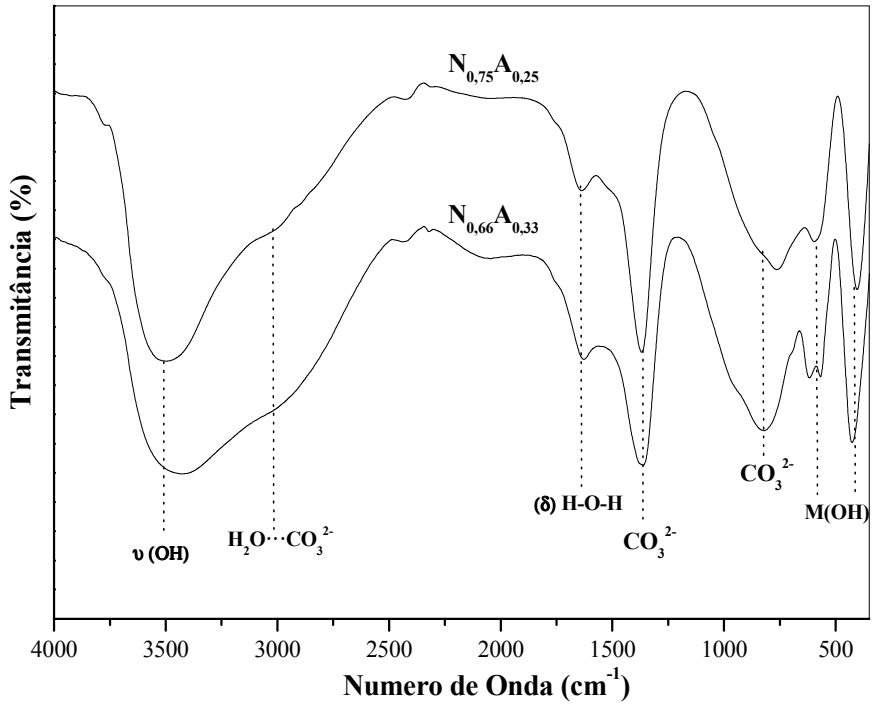


Figura 14. Espectros de FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1} dos precursores com estrutura HTLc, contendo níquel e alumínio; Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33.}$ N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

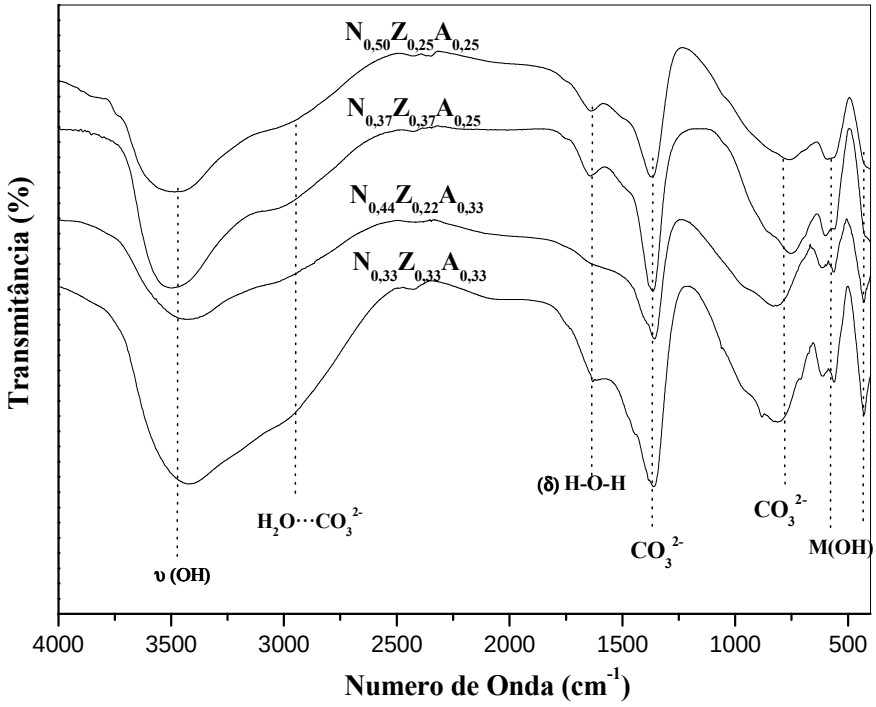


Figura 15. Espectros de FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1} dos precursores com estrutura HTLc, contendo níquel, zinco e alumínio; Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$, $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25,}$ $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33,}$ $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

Os valores dos número de onda da banda O··H, dos precursores contendo níquel são mostrados na Tabela 12. Nota-se que houve um deslocamento das bandas para freqüências mais baixas, à medida que o conteúdo de níquel diminuiu, devido à presença de zinco, que diminui o requisito energético necessário para que esta vibração ocorra [Wang e Andrews, 2006]. Os espectros desses materiais apresentaram também um ombro em 3000-3100 cm^{-1}, característico do modo de estiramento atribuído à interação entre as moléculas de água e os ânions carbonato, situados entre as intercamadas ($HOH\cdots CO_3^{2-}$) [Kruissink *et al*, 1981; Albertazzi *et al*, 2007].

Tabela 12. Números de onda correspondentes aos centros das bandas de absorção no infravermelho, oriundas da vibração de estiramento O··H, presente em moléculas de água e nos grupos M··OH.

Amostra	$N_{0,75}A_{0,25}$	$N_{0,66}A_{0,33}$	$N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$	$N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$	$N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$	$N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$
Estiramento OH (cm^{-1})	3515,5	3433,4	3542,3	3498,7	3429,7	3423,1

Em todos os espectros dos sólidos contendo níquel observou-se uma banda em 1630 cm^{-1}, relacionada à vibração de deformação angular nas moléculas da água, δ(H··O··H fissisorvidas nos sólidos. Nota-se que esta banda foi deslocada para freqüências mais baixas nos espectros dos sólidos com conteúdo mais baixo de alumínio, em concordância com trabalhos conduzidos com sólidos com a estrutura HTLc, contendo alumínio [Wang *et al*, 2008; Resini *et al*, 2009]. À exceção do espectro da Amostra $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$, todos os espectros apresentaram uma banda em 1750 cm^{-1}, devido às moléculas de água localizadas entre as camadas e que vibram em

freqüências mais altas [Cavani *et al*, 1991; Kruissink *et al*, 1981; Albertazzi *et al*, 2007; Wang *et al*, 2008].

O sinal que apareceu próximo de 1368 cm^{-1}, nos espectros dos sólidos contendo níquel, deve-se à vibração de estiramento υ_3 da espécie carbonato presente nos sólidos (1415 cm^{-1}, no caso do carbonato em estado livre). Observa-se que este sinal foi levemente deslocado para freqüências mais baixas nos espectros dos sólidos com conteúdo mais alto de alumínio e de carbonato (~7 cm^{-1}), indicando que a distorção na simetria dos ânions nestes materiais é maior naqueles com conteúdo mais baixo de alumínio. Isto pode estar relacionado com o menor espaço (valor de *c*), disponível para estes ânions, levando a um requisito energético mais baixo para fazê-los vibrar, o que indica que a diminuição da simetria D_{3h} a C_{3v} é mais preponderante nos sólidos com teor mais alto de alumínio. Observa-se nos espectros uma banda em 1060 cm^{-1}, relacionada à vibração de estiramento υ_1, que não é ativa no infravermelho no caso dos ânions carbonato livres, com simetria D_{3h} e que aparece nos espectros das hidrotalcitas em conseqüência da diminuição da simetria dos anions carbonato. A banda de estiramento υ_2 (870 cm^{-1}) só apareceu no espectro do solido $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$.

Todos os espectros apresentaram várias bandas em regiões de freqüências mais baixas, relacionadas com a vibração M··O presente nas camadas dos hidróxidos duplos, que se deslocam para freqüências mais baixas, quando os sólidos apresentam conteúdo mais baixo de alumínio [Kloprogge *et al*, 2002; Jitianu *et al*, 2000].

4.1.3.2 Espectros no infravermelho dos precursores contendo cobre

A Figura 16 mostra os espectros no infravermelho das amostras contendo cobre, zinco e alumínio, na região entre 4000 e 400 cm^{-1}. As bandas observadas são

características das estruturas do tipo HTLc, contendo o carbonato como íon compensador, assim como a de moléculas de água entre as camadas e das ligações M-O··H nas camadas contendo os grupos hidroxila.

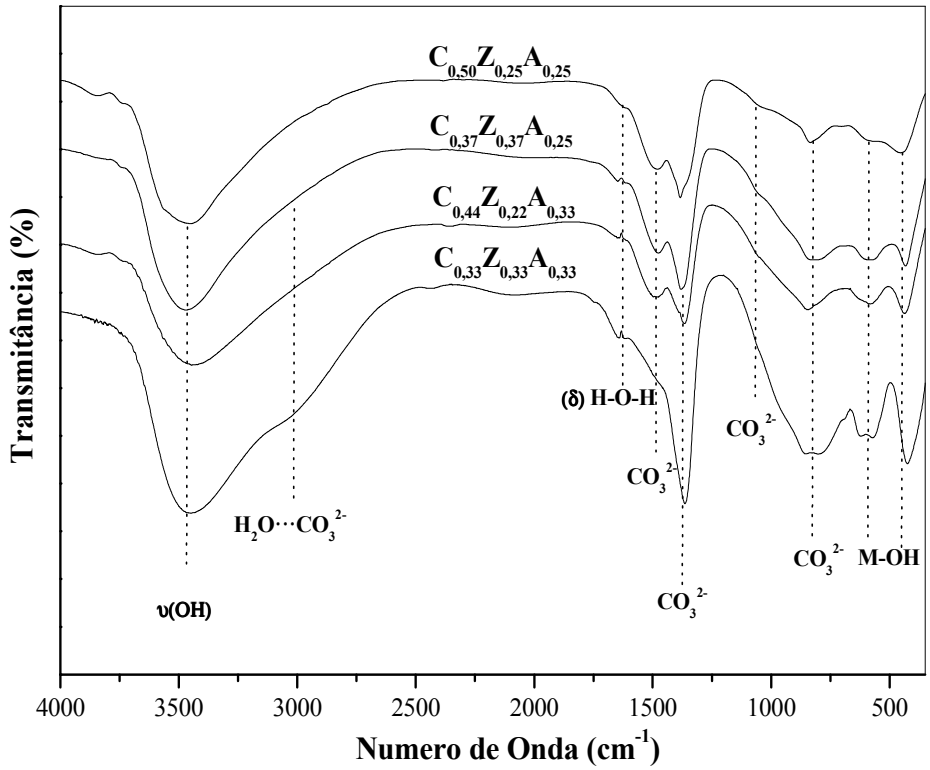


Figura 16. Espectros de FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1}, dos sólidos contendo cobre, zinco e alumínio; Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$, $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$, $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente.

Observa-se que, nos espectros dos sólidos contendo quantidades mais altas de cobre (Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$), a banda devido ao estiramento O··H (M··OH, H··OH), foi deslocada ligeiramente para valores mais baixos do número de onda (cerca de 12 cm^{-1} no caso de $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e cerca de 24 cm^{-1} no caso de $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$). Isto é atribuído ao fato da densidade eletrônica dos grupos OH se deslocar para o centro metálico de cobre, especialmente pela pouca densidade eletrônica

deste elemento no orbital 4s ($3d^{10}$ $4s^1$), levando a uma diminuição da freqüência de vibração O··H, quando comparado com outros elementos da primeira serie de transição como o zinco [Wang *et a*l, 2006].

A banda associada à interação entre moléculas de água e íons carbonato (3000-3100 cm^{-1}), só foi observada no espectro da Amostra $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$, devido ao maior espaço entre as camadas do tipo brucita e ao maior volume de cela unitária como mostram os parâmetros de cela obtidos por difração de raios X neste sólido. Isto aumenta o volume da região na qual podem estar situadas mais moléculas de água, o que permite uma maior interação entre estas moléculas e os íons carbonato.

Observa-se que os espectros das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$, $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ e $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ apresentaram uma banda em aproximadamente 1525 cm^{-1}, relacionada a uma diminuição da simetria D_{3h} dos íons carbonato para a simetria C_{2v}, devido à interação deste ânion com os grupos OH presentes nas camadas positivas [Melián-Cabrera *et al*, 2002]. No entanto, este sinal não foi observado no espectro da Amostra $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$, possivelmente devido ao maior espaço entre as camadas positivas, o que diminuiu a interação entre os ânions carbonato e os grupos OH.

A banda em 1370 cm^{-1} (υ_3), característica das estruturas do tipo HTLc contendo íons carbonato foi, observada em todos os espectros das amostras contendo cobre. Os sinais observados abaixo de 1000 cm^{-1} são atribuídos às ligações metal-oxigênio (M··O-H), presentes nas camadas do tipo brucita, que aparecem em diferentes valores de número de onda e que dependem dos metais presentes [Cavani *et al*, 1991; Melián-Cabrera *et al*, 2002].

4.1.4 Termogravimetria e análise térmica diferencial dos precursores dos catalisadores

4.1.4.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial dos precursores contendo níquel

Os materiais contendo níquel e alumínio (Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33}$) apresentaram comportamentos térmicos similares, como indicam os termogramas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG), mostrados na Figura 17. Estes sólidos apresentaram uma perda contínua de massa desde 30 °C até 245 e 250 °C, respectivamente, devido à saída de moléculas de água situadas entre as camadas da estrutura HTLc.

Através das curvas DTG, nota-se que os sólidos apresentaram a maior perda de água em aproximadamente 220 °C, que foi seguida de um patamar, como resultado do inicio do colapso da estrutura HTLc. Isto conduziu à diminuição do espaço entre as camadas positivas que constituem esta estrutura, dificultando a saída posterior das moléculas de água [Iglesias *et al*, 2005].

Após a primeira perda de material observa-se um segundo estágio, que se prolongou até 350 e 375 °C nas curvas das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33}$, respectivamente. O colapso total da estrutura e o início da formação dos óxidos metálicos ocorreu durante este segundo estágio, que se iniciou nas temperaturas em que aparece o primeiro patamar, prolongando-se até temperaturas próximas de 300 °C, sendo acompanhado pela rápida saída e decomposição dos grupos carbonato e hidroxila entre 300 e 350 °C. Este comportamento é devido à decomposição dos grupos hidroxila e ânions carbonato, presentes na estrutura destes sólidos, que leva à formação dos

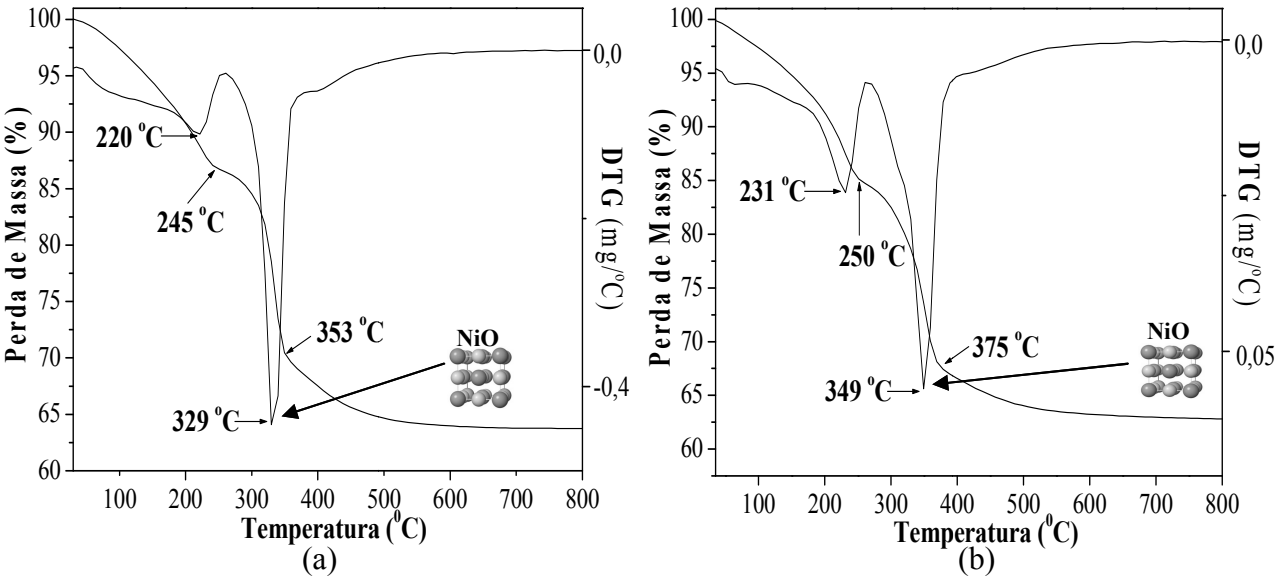


Figura 17. Curvas de TG e DTG dos sólidos contendo níquel e alumínio (Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ (a) e $N_{0,66}A_{0,33}$ (b)). N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

óxidos dos metais presentes. Observa-se, pelas curvas de DTG, que este fenômeno ocorreu na temperatura mais baixa no caso da Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$.

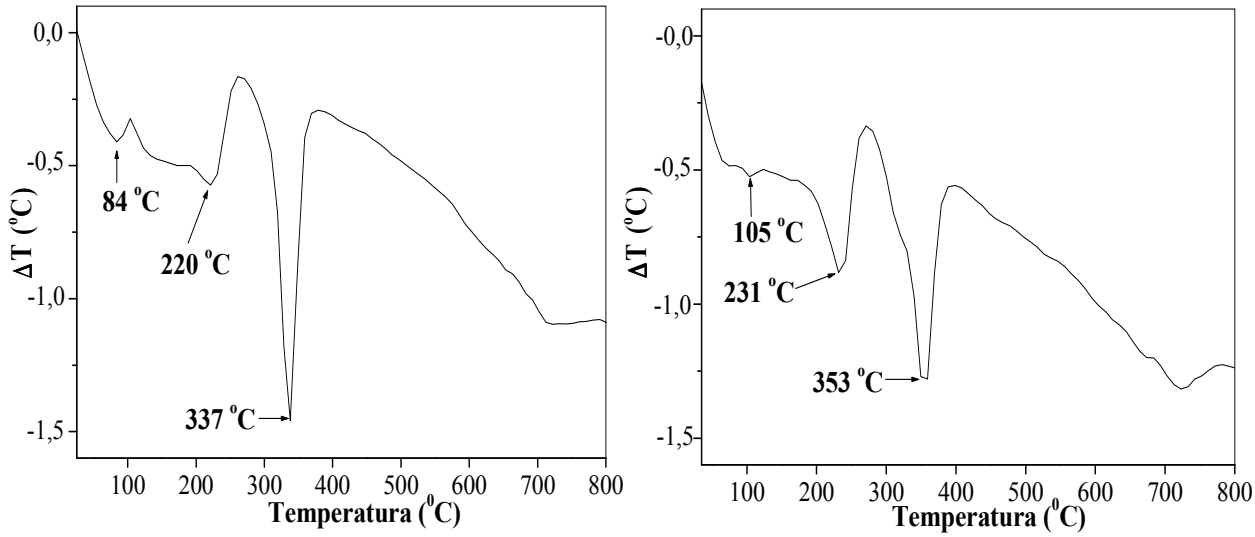
Seguido à segunda transição, observa-se um terceiro estágio, em que ocorre perda de massa até temperaturas superiores a 600 °C. Isto está associado ao fato dos ânions carbonato presentes nestas estruturas resistirem a altas temperaturas antes de serem totalmente eliminados dos sólidos [Alejandre *et al*, 2001].

A perda de massa destes materiais é mostrada na Tabela 13 e nas Figuras A1 e A2 (Apêndice A, anexos). Observa-se que o sólido contendo o conteúdo mais alto de alumínio apresentou maior perda de massa e que a $N_{0,75}A_{0,25}$ apresentou essas perdas em temperaturas mais altas.

Tabela 13. Perda de massa (%) nos diferentes estágios, observadas durante os experimentos de termogravimetria com os sólidos contendo níquel e alumínio (Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33}$). N e A indicam a presença de níquel e alumínio, respectivamente.

	Perda de massa (%)			
Amostra	**Estágio I (245-250 °C)**	**Estágio II (350-375 °C)**	**Estágio III (650 °C)**	**Perda Total**
$\mathbf{N_{0,75}A_{0,25}}$	12,97	16,51	6,70	36,18
$\mathbf{N_{0,66}A_{0,33}}$	14,92	17,51	4,53	37,06

As curvas de analise térmica diferencial (DTA) das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33}$, mostradas na Figura 18, apresentaram picos em temperaturas próximas àquelas mostradas nas curvas de DTG. No entanto, observa-se um pico em temperaturas próximas de 100 °C, devido ao fato da saída de água entre as camadas, nos sólidos de níquel ou magnésio ocorrer em duas etapas, como observado pelas curvas de TG.



(a) (b)

Figura 18. Curvas de DTA dos sólidos contendo níquel e alumínio; Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ (a) e $N_{0,66}A_{0,33}$ (b). N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

As curvas de DTA destes materiais apresentam os picos em 220 e 335 (Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$) e em 335 e 360 °C (Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$), relacionados com o colapso da estrutura e posterior decomposição e saída dos grupos hidroxila e carbonato do sólido esta associado à formação de novas fases que, correspondem a óxidos metálicos.

Nos materiais contendo níquel, zinco e alumínio com conteúdo mais baixo do íon metálico trivalente M^{3+} (Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$) observa-se, através da Figura 19, que o primeiro estágio de perda de massa ocorreu em temperaturas mais baixas que aquelas apresentadas pelos sólidos isentos de zinco. Por outro lado, a segunda perda de massa ocorreu em temperaturas mais elevadas que aquelas apresentadas pela Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$, que contém o mesmo conteúdo de alumínio dessas amostras. As diferenças observadas podem ser atribuídas ao maior volume de cela mostrado por estes sólidos quando comparados com a Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$, que pode retardar o contacto entre as camadas que originam posteriormente os óxidos dos metais presentes na estrutura.

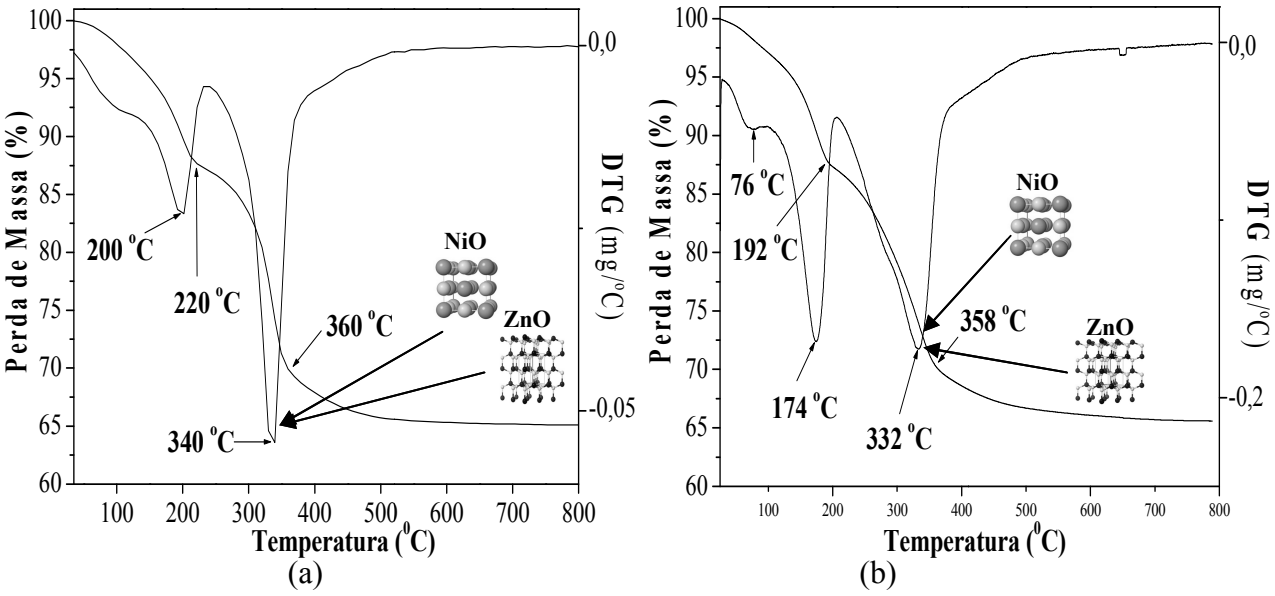


Figura 19. Curvas de TG e DTG do sólido contendo níquel, zinco e alumínio (Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ (a) e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ (b)). N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

A formação dos óxidos de níquel e de zinco, a partir da decomposição da estrutura do tipo HTLc originou na curva de DTG, um pico em 340 °C no caso da Amostra $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e 332 °C na Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$.

A perda total de massa, apresentada por estes materiais foi menor que aquela observada com os materiais sem zinco como pode ser observado nas Tabelas 13 e 14 e pelas Figuras A1-A4 (Anexo A). A maior perda ocorreu durante o segundo estágio.

Tabela 14. Perda de massa (%) nos diferentes estágios, observadas durante os experimentos de termogravimetria com os sólidos contendo níquel, zinco e alumínio (Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$, $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$, $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$). N, Z e A indicam a presença de níquel, zinco e alumínio, respectivamente.

Perda de massa (%)				
Amostra	**Estágio I (190-223 °C)**	**Estágio II (358-385 °C)**	**Estágio III (600-700 °C)**	**Perda Total**
$\mathbf{N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}}$	12,35	17,84	4,69	34,88
$\mathbf{N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}}$	12,13	17,54	4,75	34,42
$\mathbf{N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}}$	13,67	17,23	4,10	35,00
$\mathbf{N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}}$	13,40	15,36	4,95	33,31

As curvas de DTA das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$, apresentaram picos próximos àqueles mostrados nas curvas de DTG, como ilustra a Figura 20. As curvas mostram que, durante o primeiro estágio de perda de massa, há dois picos relacionados com a saída de água, do mesmo modo que ocorre com as amostras isentas de zinco.

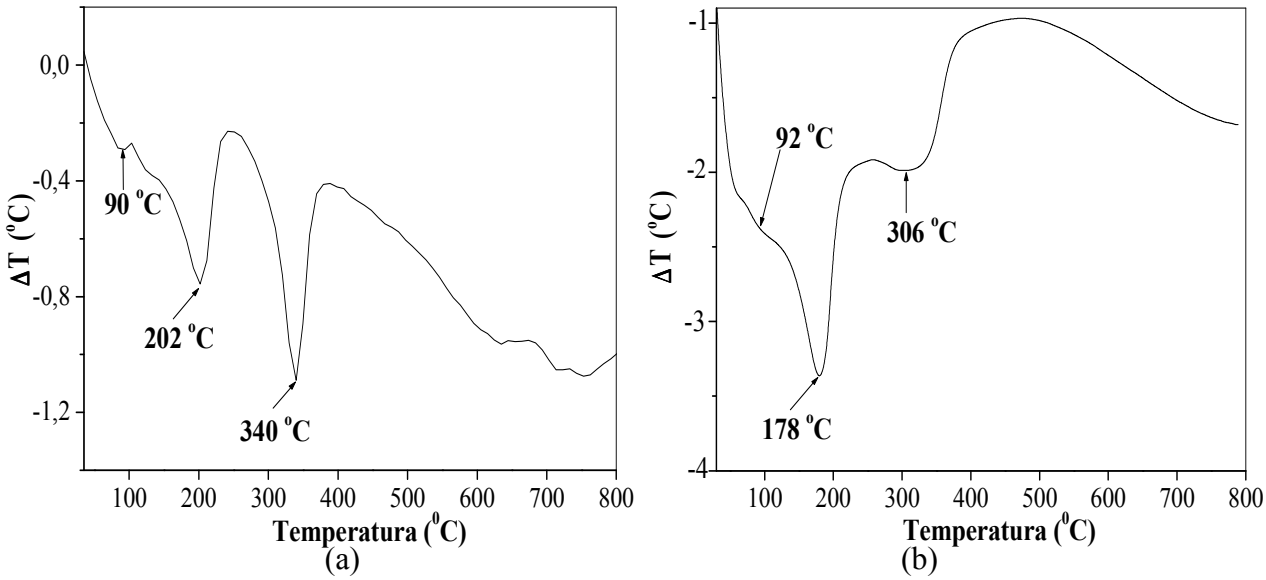


Figura 20. Curvas de DTA dos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio (Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ (a) e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ (b)). N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

O aumento do conteúdo de alumínio nos materiais contendo níquel e zinco (Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$), alterou o comportamento térmico destes sólidos, como mostra a Figura 21. A perda de massa e a temperatura em que se observam os diferentes estágios foram próximas, mas, nas curvas de DTG destes sólidos, observa-se um pico em 289 e 282 °C nas Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$, respectivamente. Estes pico se devem possivelmente ao inicio da formação dos óxidos de níquel e de zinco em diferentes temperaturas, o que ocasiona a mudança na velocidade de perda de massa registrada nas curvas de DTG. Este sinal pode ser observado nas curvas das Amostras $N_{0,66}A_{0,33}$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$, mas isto não ocorreu nas Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$, possivelmente por estar superposto com o pico que aparece em temperaturas superiores a 300 °C, ocasionado pela decomposição dos grupos hidroxila presentes na estrutura.

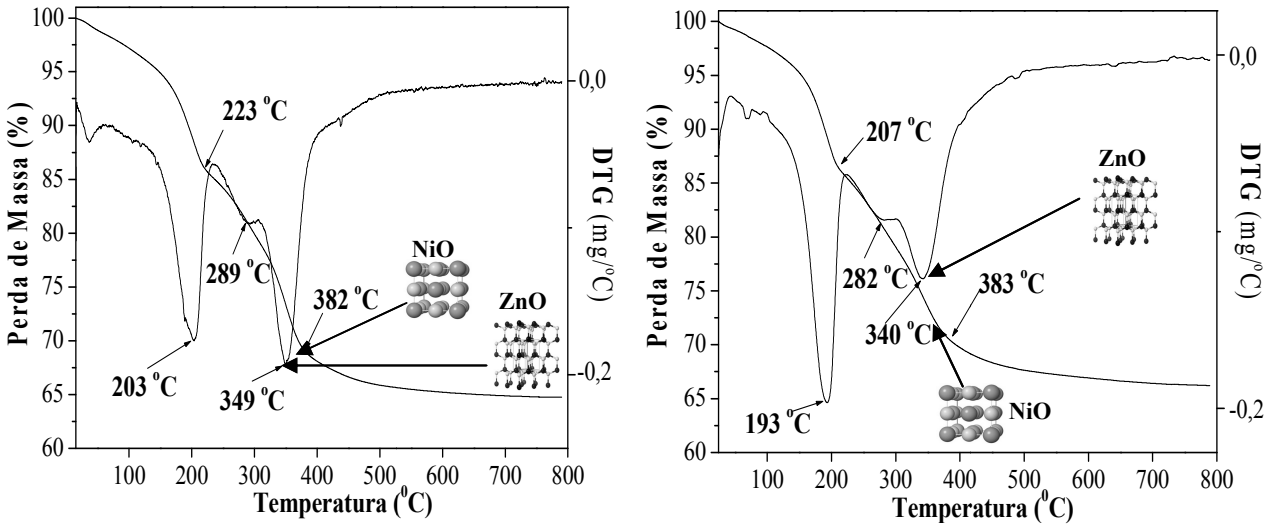


Figura 21. Curvas de TG e DTG dos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio (Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ (a) e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,\ 33}$ (b)). N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

As curvas de DTA das Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$ são mostradas na Figura 22. Pode-se observar picos em temperaturas próximas àquelas registradas por DTG, No entanto, nestas curvas, observou-se que o estágio de perda de massa, relacionado com a saída da água, ocorreu em duas etapas.

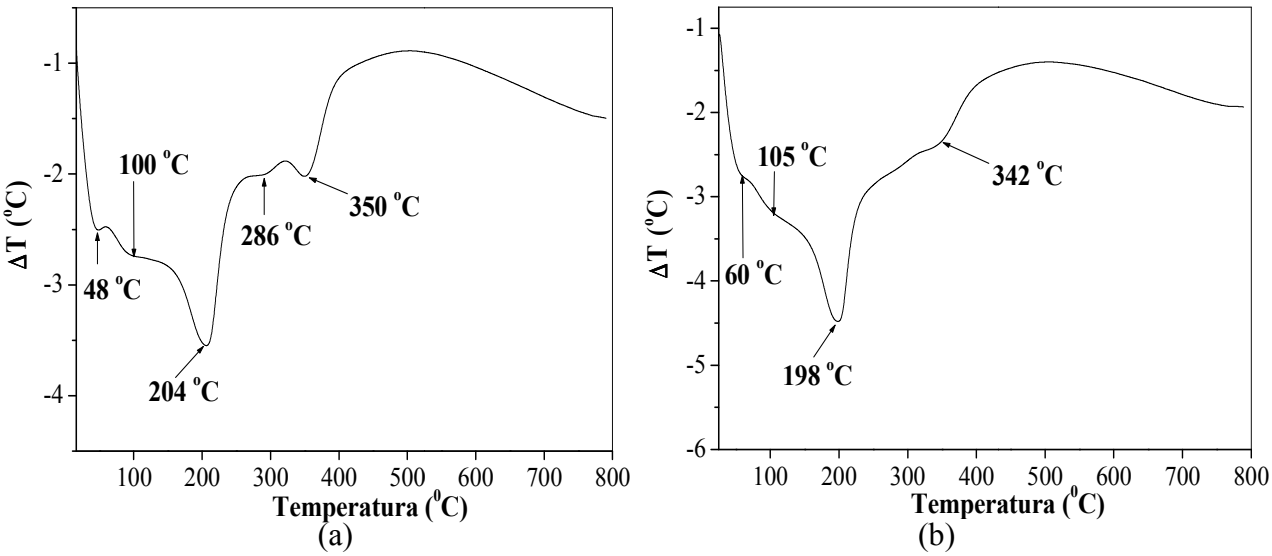


Figura 22. Curvas de DTA dos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio (Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ (a) e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$ (b)). N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

4.1.4.2 Termogravimetria e analise térmica diferencial dos precursores contendo cobre

A Figura 23 mostra as curvas de TG e DTG dos sólidos contendo cobre (Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$). Estas curvas apresentaram várias zonas em que são observadas variações na velocidade de perda de massa e que estão relacionadas com a saída de água da estrutura HTLc, seguida da decomposição e saída de grupos hidroxila e carbonato, relacionadas com o colapso da estrutura e posterior decomposição a temperaturas superiores a 550 °C de carbonatos dos metais M^{2+} e M^{3+}, que se formam em compostos HTLc contendo cobre [Alejandre *et al*, 2001; Kannan *et al*, 2004].

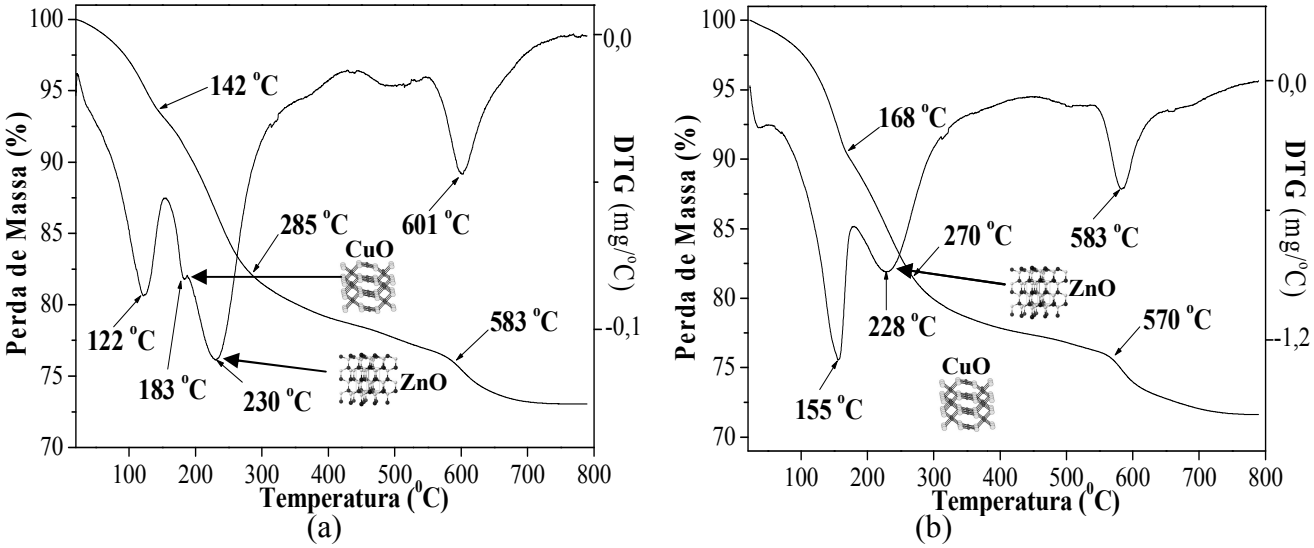


Figura 23. Curvas de TG e DTG dos sólidos contendo cobre, zinco e alumínio (Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ (a) e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ (b)). C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente.

A curva de DTG da Amostra $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ mostrou um pico em 183 °C, que pode estar relacionado com a formação do óxido de cobre (CuO) a partir do hidróxido de cobre [$Cu(OH)_2$] observado por difração de raios X, que é um hidróxido metaestável

que se decompõe facilmente em temperaturas superiores a 150 °C, formando o óxido de cobre [Cudennec e Lecerf, 2003].

Observa-se que o segundo estágio de perda de massa destes sólidos ocorre em temperaturas inferiores àquelas registradas com os materiais contendo níquel, sendo 285 °C o valor observado com a Amostra $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e 270 °C o valor observado com a Amostra $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$. Esta diminuição de massa é máxima em 230 e 228 °C nesses sólidos, como mostram as curvas de DTG, respectivamente, com uma diferença aproximada de 50 °C entre as Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$, que contém quantidades de níquel equivalentes às de cobre nas Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$. Isto mostra que, nos materiais de cobre, o colapso da estrutura HTLc ocorre em temperaturas inferiores àquelas mostradas pelos materiais de níquel.

A perda de massa nos materiais de cobre, após o colapso da estrutura, continua quase constante até 583 °C no caso da Amostra $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e até 570 °C no caso da Amostra $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$. A partir dessas temperaturas há uma mudança brusca na perda de material nestes sólidos, produzida pela decomposição das espécies carbonato de cobre, zinco e alumínio, formados pela interação entre espécies destes metais com os ânions carbonato que ficaram retidos na estrutura durante o colapso que ocorreu em baixas temperaturas [Voyer et al, 2009; Alejandre *et al*, 1999].

A Tabela 15 e as Figuras A7-A10 (Apêndice A, anexos) mostram as perdas de massa apresentadas pelos materiais de cobre. Observa-se que a maior perda ocorre no segundo estágio e que, na zona de alta temperatura em que acontece a decomposição dos carbonatos, a perda total apresenta valores entre 3 e 4 %.

Tabela 15. Perda de massa (%) nos diferentes estágios, observadas durante os experimentos de termogravimetria com os sólidos contendo cobre, zinco e alumínio (Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$, $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$, $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$). C, Z e A indicam a presença de cobre, zinco e alumínio, respectivamente.

Perda de massa (%)					
Amostra	**Estágio I (140-175 °C)**	**Estágio II (270-310 °C)**	**Estágio III (570-600 °C)**	**Estágio IV (630-700 °C)**	**Perda Total**
$C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$	6,37	10,90	6,47	3,23	26,97
$C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$	9,23	9,85	5,42	3,86	28,36
$C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$	10,01	11,84	3,61	5,29	30,74
$C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$	13,19	10,29	4,10	4,64	32,22

As curvas de DTA das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$, mostradas na Figura 24, apresentaram picos em temperaturas próximas àquelas observadas por DTG, à exceção do pico em 510 °C. Isto pode estar relacionado com os processos de decomposição das espécies carbonato formadas após o colapso da estrutura HTLc.

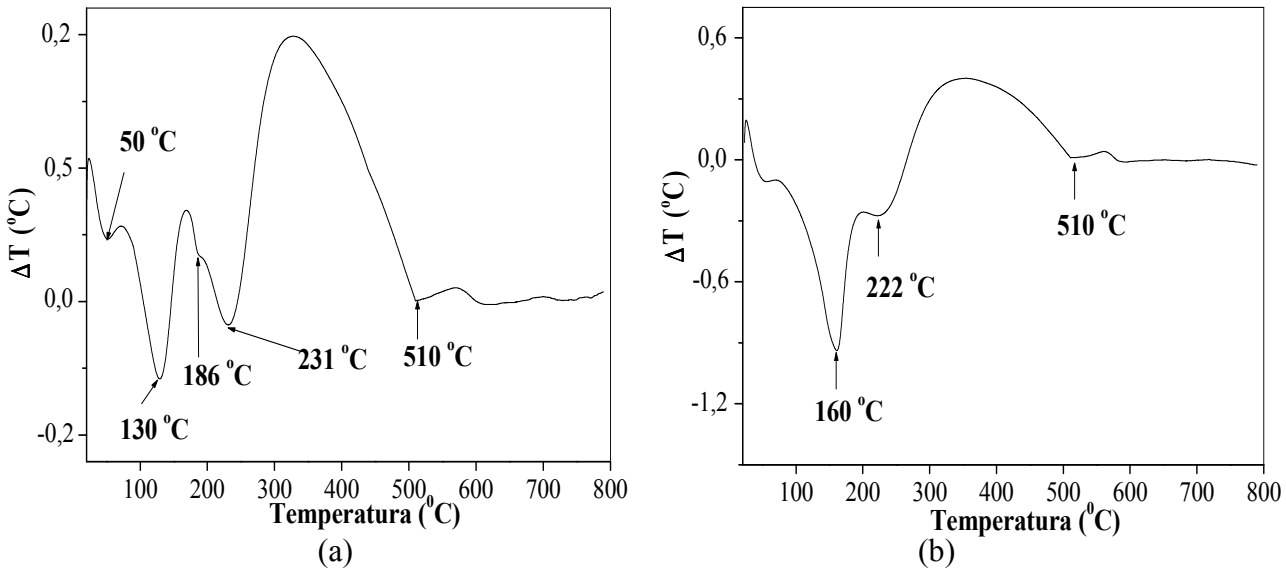


Figura 24. Curvas de DTA dos sólidos contendo cobre, zinco e alumínio (Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ (a) e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ (b)). C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente.

Na curva da Amostra $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$, observa-se um pico próximo de 186 °C, relacionado com a formação do óxido de cobre (CuO) a partir da espécie $Cu(OH)_2$ observada no difratograma de raios X deste material.

Os sólidos contendo cobre e maior conteúdo de alumínio (Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$), apresentaram comportamento térmico similar àqueles de cobre contendo teor mais baixo de alumínio, como mostrado na Figura 25. A perda de massa no segundo estágio nestes sólidos se prolongou até temperaturas de 300 e 307 °C nas Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$, respectivamente. No entanto, o pico de DTG correspondente a este estágio ocorreu em temperaturas próximas àquelas apresentadas pelos sólidos contendo teor mais baixo de alumínio. Isto indica que o colapso da estrutura HTLc ocorreu em condições menos drásticas em relação àquelas apresentadas pelos materiais de níquel. A perda de massa, em temperaturas próximas de 600 °C,

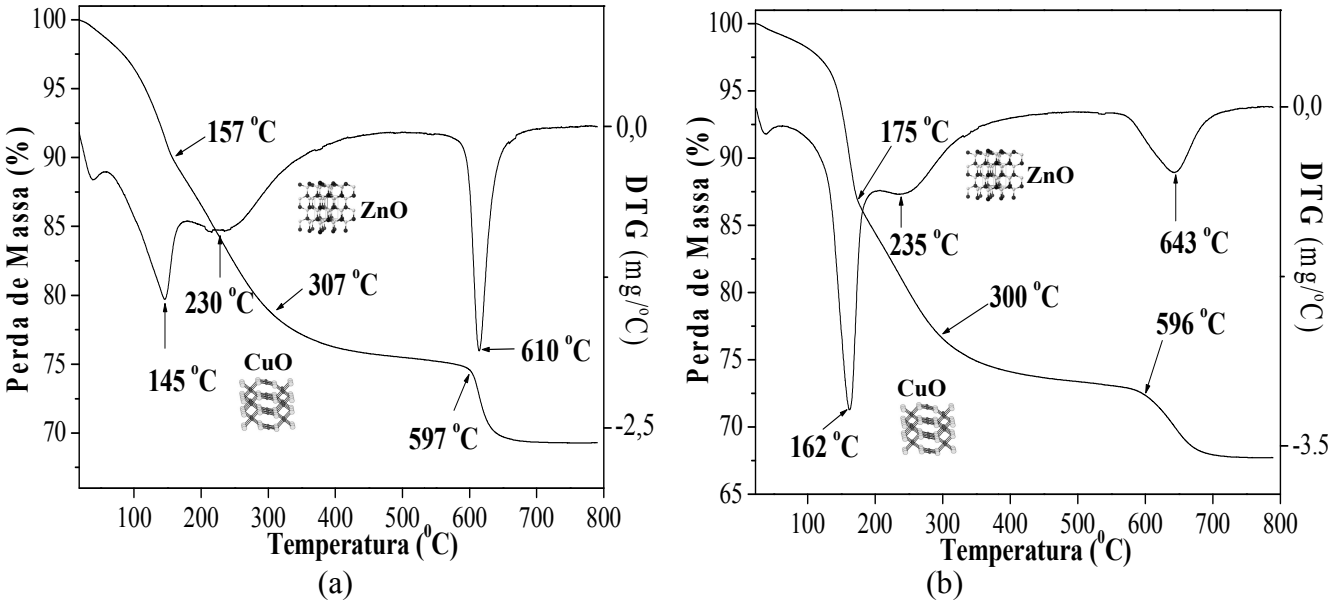
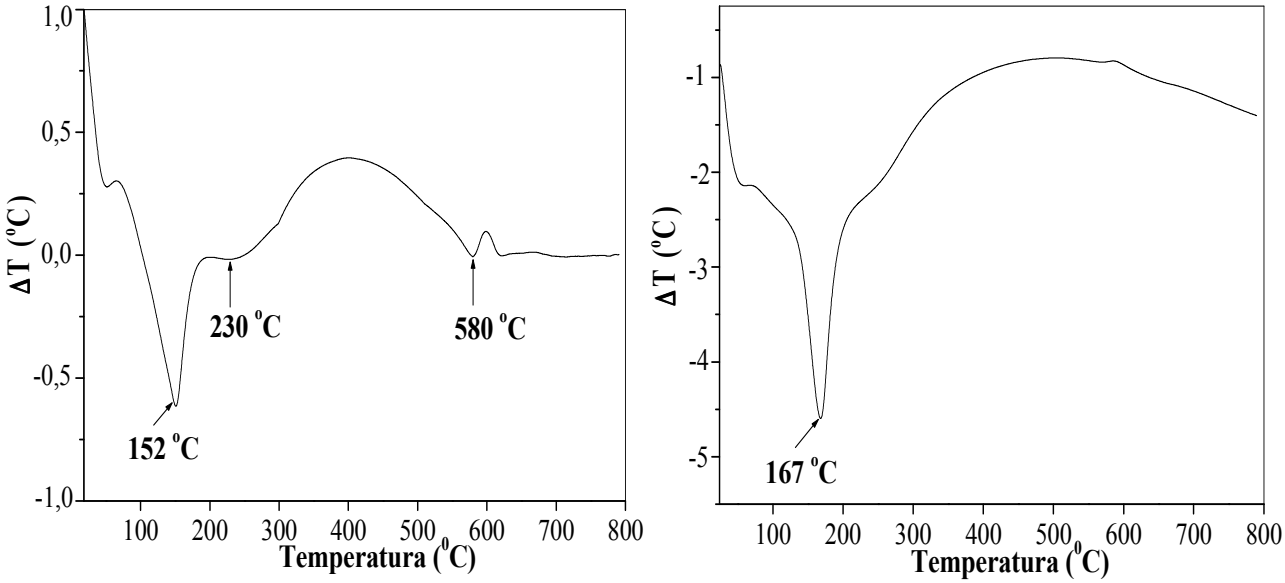


Figura 25. Curvas de TG e DTG dos sólidos contendo cobre, zinco e alumínio (Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$ (b)). C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente.

indica a formação de carbonatos metálicos na estrutura HTLc. No entanto, pode-se observar, pela Tabela 15, que a diminuição na massa devido à decomposição dessas espécies é superior àquela apresentada pelas Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$, em concordância com o conteúdo mais alto de espécies carbonato presente nestes sólidos.

A Figura 26 mostra as curvas de DTA das Amostras $C_{0.44}Z_{0.22}A_{0.33}$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33.}$ No primeiro caso, observam-se picos em temperaturas próximas àquelas obtidas pelo DTG deste material, indicando que todos os eventos, observados por DTA, são acompanhados por perda de massa. A Amostra $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$ apresentou apenas um pico em 167 °C ocasionado pela saída de água e um ombro em 230 °C, que se deve ao colapso da estrutura. No entanto, a decomposição de espécies carbonato em altas temperaturas não gerou picos na curva de DTA.



(a) (b)

Figura 26. Curvas de DTA dos sólidos contendo cobre, zinco e alumínio (Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}$ (b)). C representa o cobre, Z o zinco e A o alumínio.

4.2 ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS DOS PRECURSORES DOS SÓLIDOS COM ESTRUTURA HTLc

As propriedades dos sólidos, obtidos a partir de estruturas do tipo HTLc, dependem das condições usadas durante a etapa de calcinação ou aquecimento [Cavani *et al*, 1991].

Dessa forma, foram conduzidos diversos experimentos, aquecendo-se amostras selecionadas ($N_{0,75}A_{0,25}$, $N_{0,66}A_{0,33}$, $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$) em diferentes temperaturas, com a finalidade de estudar a influência do de alumínio e do zinco na estrutura e nas transformações que ocorrem nos sólidos.

4.2.1 Estudo térmico por difração de raios X dos sólidos contendo níquel e alumínio

As Figuras 27 e 28 mostram os difratogramas de raios X das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33}$, obtidos em diferentes temperaturas. Observa-se que, durante o tratamento térmico destes materiais, ocorreram transições da fase HTLc. Nos dois sólidos, observa-se a presença da estrutura do tipo hidrotalcita até 250 °C, assim como a formação de partículas de óxido de níquel a partir de 300 °C. Nota-se, também, que a forma e a posição dos picos das espécies identificadas variam com a temperatura de tratamento.

Observa-se que a intensidade e simetria dos picos *(0 0 l)* diminuiu com a temperatura (Figuras 27 e 28, e nas Figuras B1 e B2, Anexo B), principalmente entre 150 e 200°C é este fenômeno está acompanhado pelo deslocamento dos picos para valores mais altos de 2θ, especialmente o pico *(0 0 3)*. Isto indica que há uma diminuição do parâmetro *c* da estrutura do tipo HTLc, que se origina pela saída de

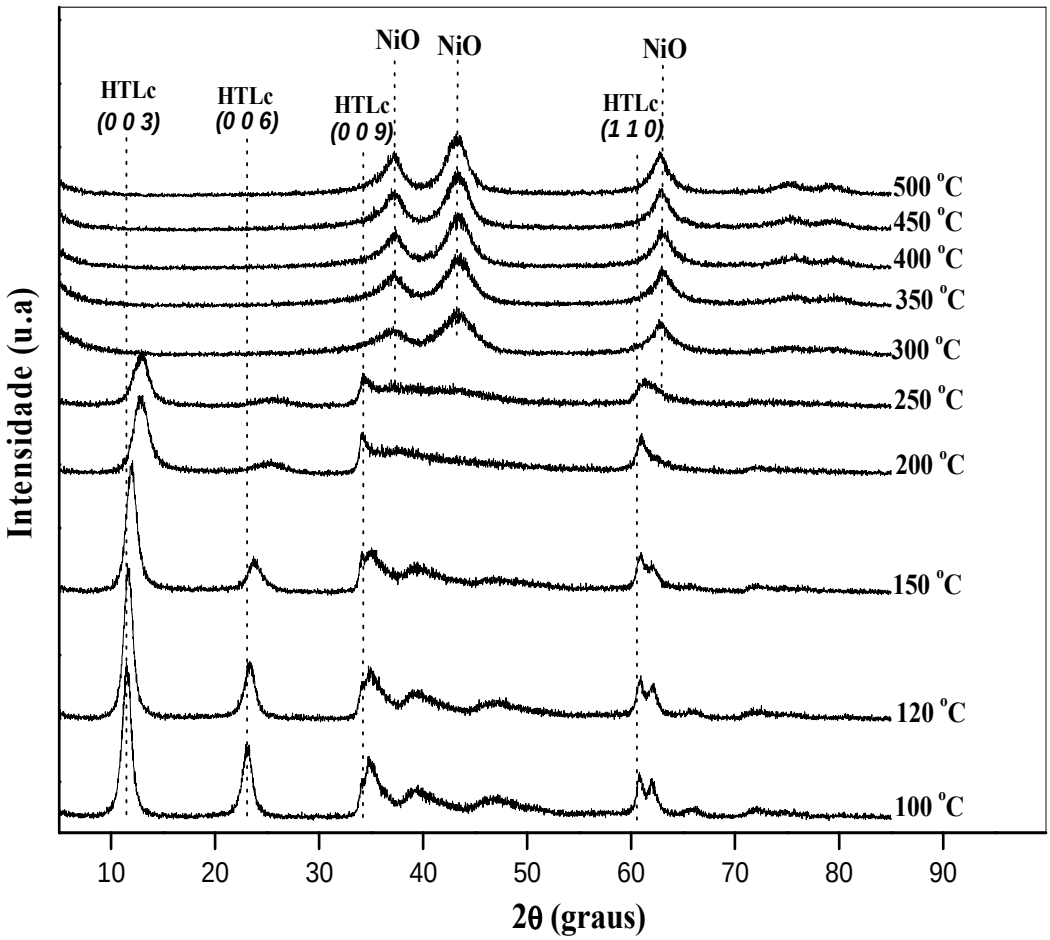


Figura 27. Difratogramas de raios X da Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$ entre 100 e 500 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

moléculas da água e pelo rearranjo dos ânions carbonato presentes entre as camadas, principalmente pela interação entre eles e os grupos hidroxila das camadas positivas, à medida que o espaçamento entre estas diminui [Iglesias *et al*, 2005; Vaysse *et al*, 2002]. A estrutura HTLc foi observada até 250 ^{o}C, temperatura na qual estes materiais apresentaram o primeiro patamar nas curvas de termogravimetria. Isto indica que, nesta condição, a estrutura do tipo HTLc desapareceu e que seu colapso levou ao fechamento dos espaços entre as camadas, dificultando a saída de moléculas de água por decomposição dos grupos OH e de dióxido de carbono pela decomposição dos ânions carbonato. Isto originou a diminuição na velocidade de perda de material observada nas curvas de termogravimetria destes sólidos.

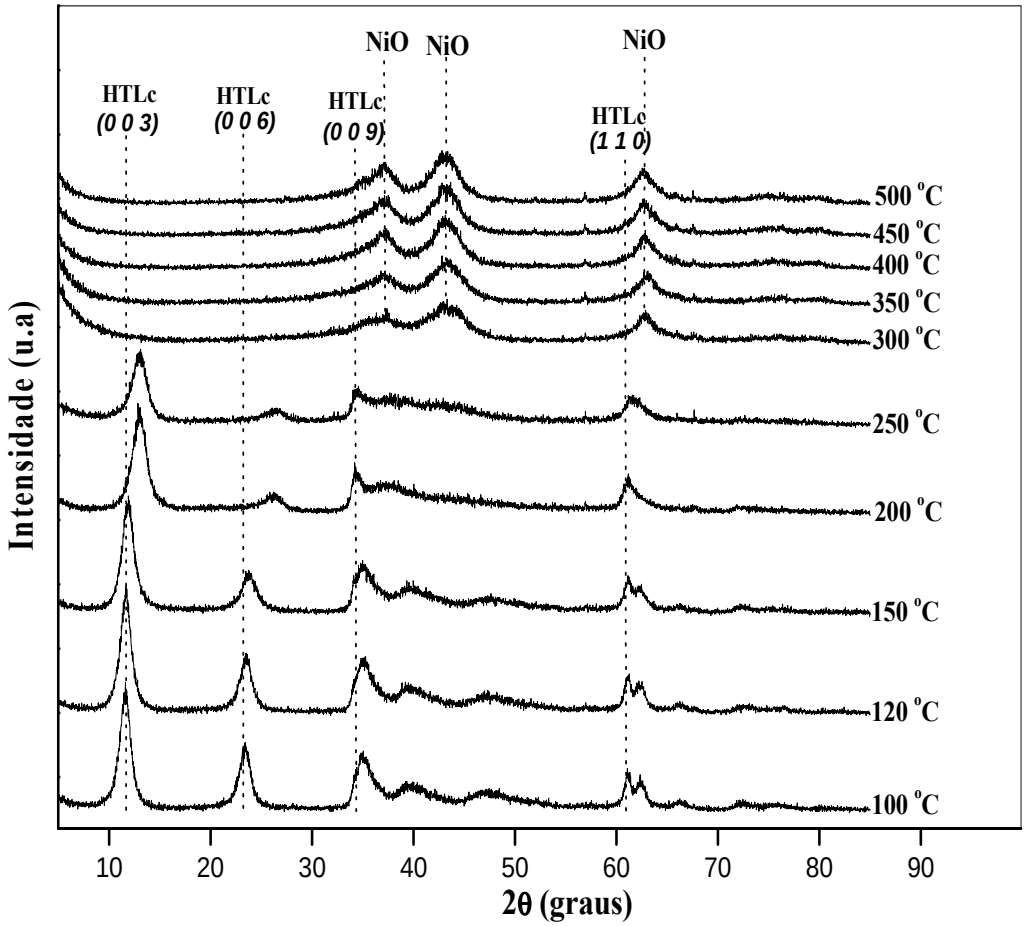


Figura 28. Difratogramas de raios X da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$ entre 100 e 500 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

A variação do parâmetro *c* com a temperatura é mostrada na Figura 29 e nas Tabelas C1 e C2 (Apêndice C, anexos) A diminuição deste valor indica que há uma contração na estrutura HTLc, devido à diminuição dos espaços entre as camadas, nos quais estão situados os ânions e as moléculas da água.

As maiores variações do valor de *c* são observadas nos intervalos de 100 a 200 °C na Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$ e de 150 e 200 °C no caso da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$. Isto indica que nesses intervalos de temperatura, ocorreu a maior saída d'água situada entre as camadas e o inicio da decomposição dos ânions carbonato e grupos hidroxila, presentes nas estruturas iniciais.

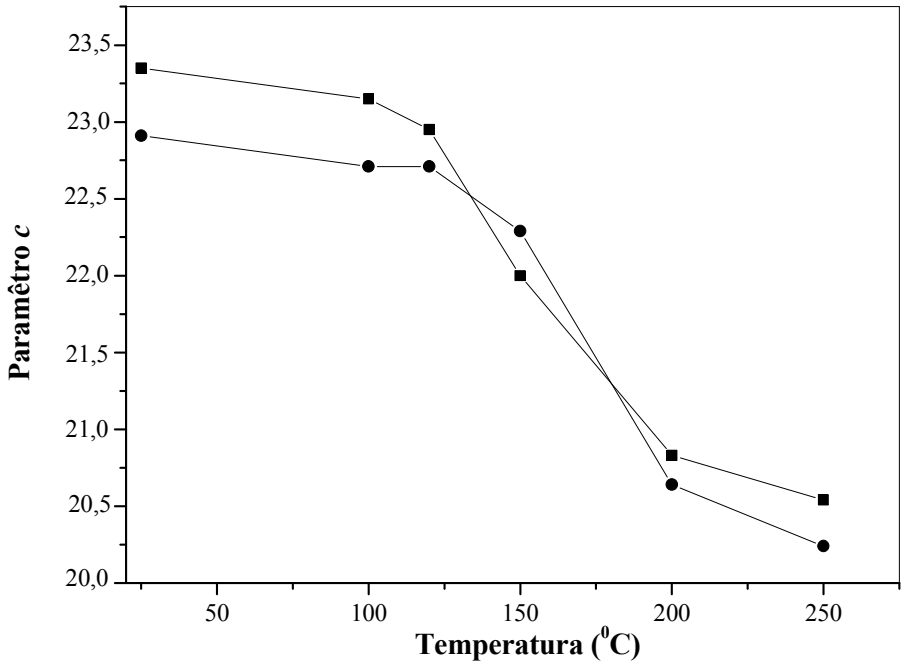


Figura 29. Valor do parâmetro *c* das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ (-■-) e $N_{0,66}A_{0,33}$ (-●-), entre 100 e 250 °C, calculado a partir do plano *(0 0 3)* das estruturas do tipo HTLc. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

A contração identificada pelos difratogramas levou ao colapso da estrutura e à formação das primeiras partículas de óxido de níquel, observando-se que o espaço entre as camadas diminuiu 12,0 % na Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$ e 11,6 % na Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$, desde a temperatura ambiente até 250°C.

A variação do parâmetro *a* das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33}$ com a temperatura é mostrada na Figura 30 e nas Tabelas C1 e C2 (Apêndice C, anexos). O maior decréscimo deste parâmetro foi observado entre 200 e 250 °C, o que se deve principalmente à decomposição dos grupos hidroxila e à migração das espécies presentes nas camadas para a formação das fases observadas a 300 °C. No caso da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$ o valor deste parâmetro apresentou variações apenas em temperaturas superiores a 200 °C.

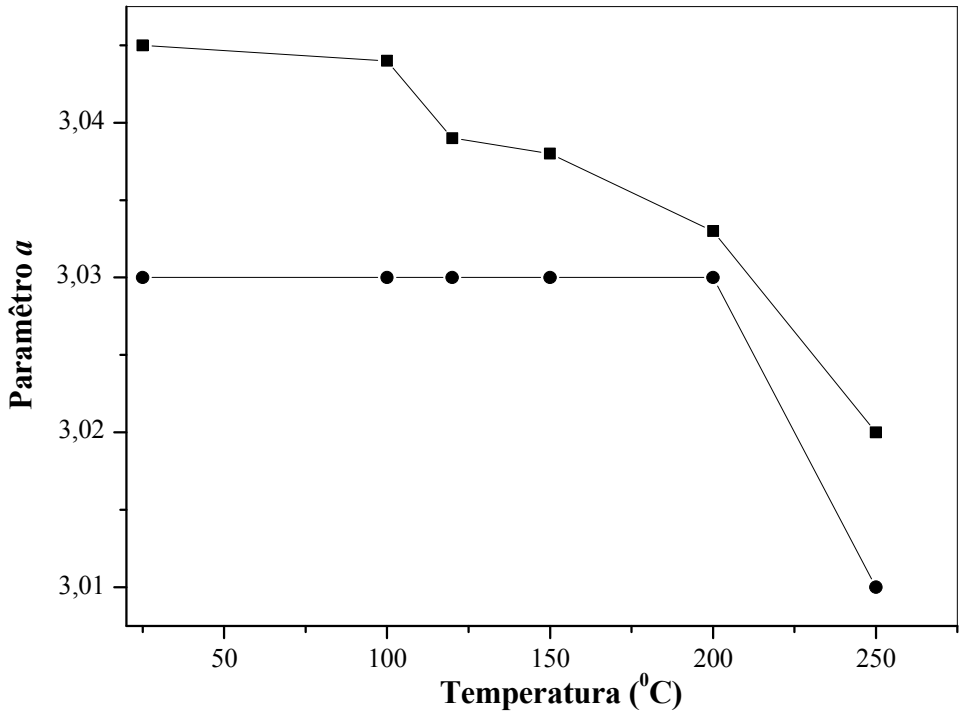


Figura 30. Valores do parâmetro *a* das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ (-■-) e $N_{0,66}A_{0,33}$ (-●-), entre 100 e 250 °C, calculado a partir do plano *(1 1 0)* das estruturas do tipo HTLc. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

O volume de cela das hidrotalcitas depende dos valores dos parâmetros *a* e *c*; dessa forma, ele diminuiu consideravelmente durante o aquecimento das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33}$ em diferentes temperaturas, sendo influenciado especialmente pela variação do parâmetro *c*.

A Figura 31 mostra que este parâmetro apresentou curvas com um comportamento similar àquele mostrado pelas curvas do parâmetro *c*.

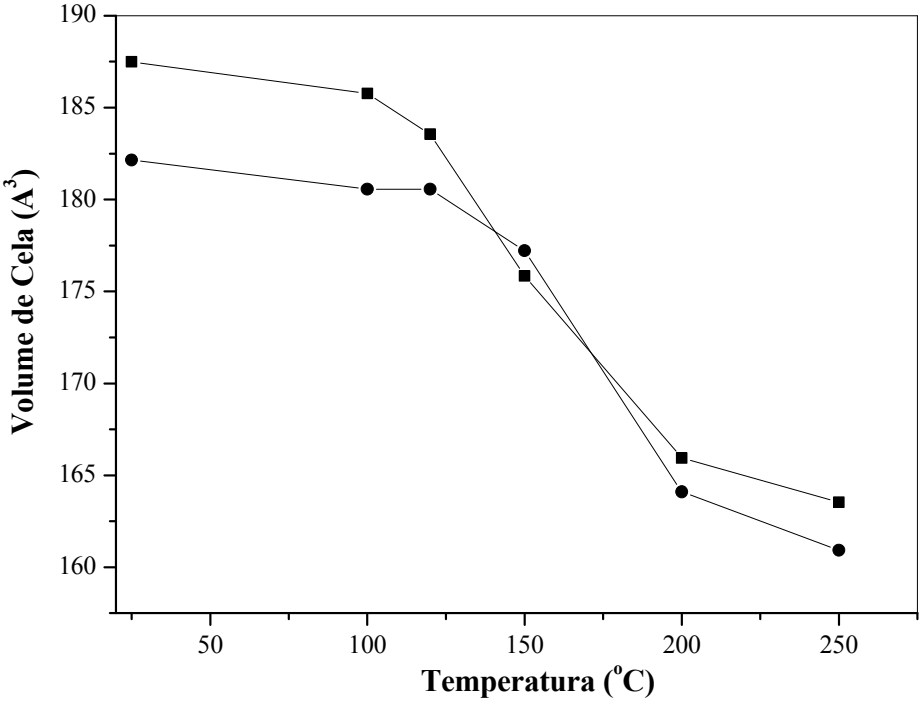


Figura 31. Valor do volume de cela das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ (-■-) e $N_{0,66}A_{0,33}$ (-●-), entre 100 e 250 °C, calculado a partir dos valores de *c* e *a.* N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

Os difratogramas das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33}$ aquecidas em temperaturas superiores a 300 °C apresentaram picos característicos do óxido de níquel, que vão se tornando mais estreitos à medida que a temperatura é aumentada, como resultado do aumento do tamanho dos cristais (Figuras 27 e 28, e Figuras B3 e B4, Anexo B), cujos valores são mostrados nas Figura 32, e na Tabela C3 (Anexo C). Esses valores, foram calculados a partir do pico *(2 0 0)* do óxido de níquel, usando a equação de Scherrer. Observa-se, que no caso da Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$, inicialmente se formaram pequenos núcleos de óxido de níquel com tamanhos de 2,02 nm, que cresceram quando a temperatura aumentou. A variação mais drástica do tamanho de partícula do óxido de níquel foi observada entre 300 e 350 °C, intervalo em que o crescimento da partícula foi de 24,9 %. O aumento no tamanho de partículas de $N_{0,75}A_{0,25}$ ao final da analise foi de 65 %.

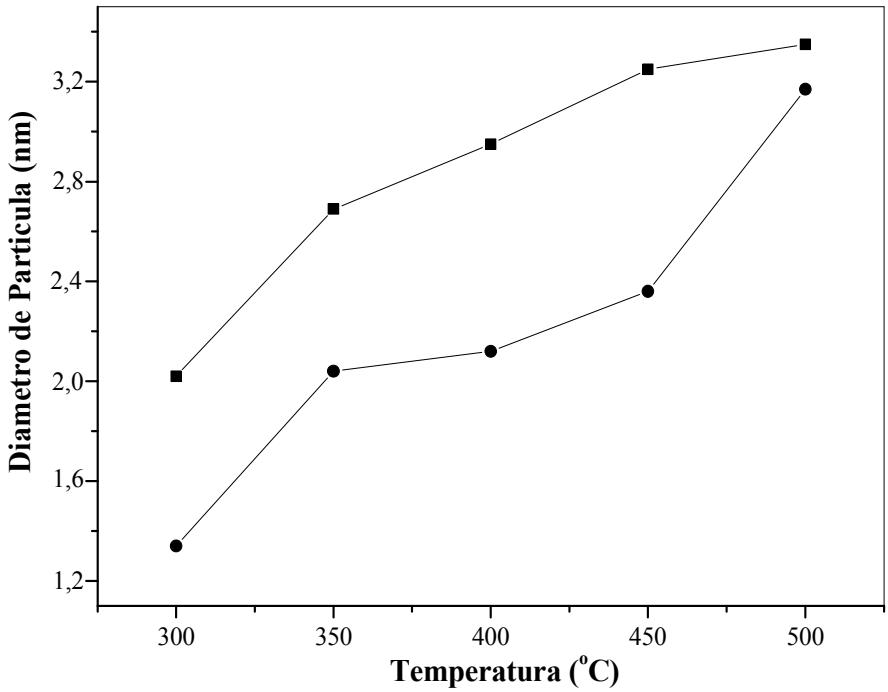


Figura 32. Valor do diâmetro de partículas do óxido de níquel formadas pela decomposição das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ (-■-) e $N_{0,66}A_{0,33}$ (-●-) a partir de 300 °C, calculado usando a equação de Scherrer e o plano *(2 0 0)*. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

Na Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$ as partículas de óxido de níquel formadas inicialmente apresentaram diâmetros menores que aquelas do outro solido. No entanto, as partículas também cresceram com o aumento da temperatura, principalmente nas faixas de temperaturas de 300 a 350 e de 450 a 500 °C. O crescimento total entre as partículas detectadas a partir de 300 °C até 500 °C, com este material foi de 102 %. Estes resultados mostraram que o aumento da temperatura levou à sinterização das partículas inicialmente formadas, como esperado.

4.2.2 Estudo térmico dos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio por difração de raios X

As Figuras 33 e 34 mostram os difratogramas das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ em temperaturas entre 100 e 500 °C. Observa-se que a substituição de parte dos átomos de níquel por átomos de zinco na estrutura levou a mudanças nas características dos sólidos contendo níquel e alumínio ($N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33}$). A principal delas esta relacionada com a ausência do pico *(0 0 3)* na Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ a 250 °C, o que mostra que nesta temperatura a estrutura do tipo HTLc não esta presente.

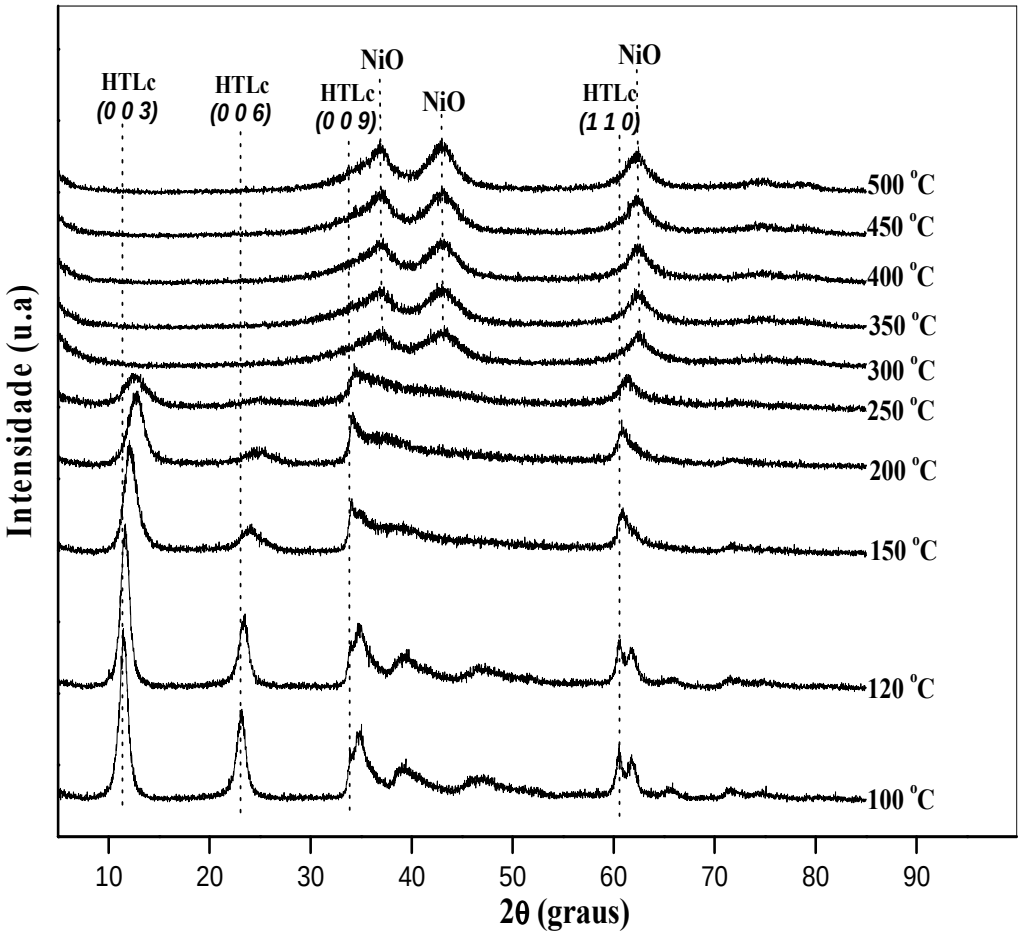


Figura 33. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ entre 100 e 500 °C. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

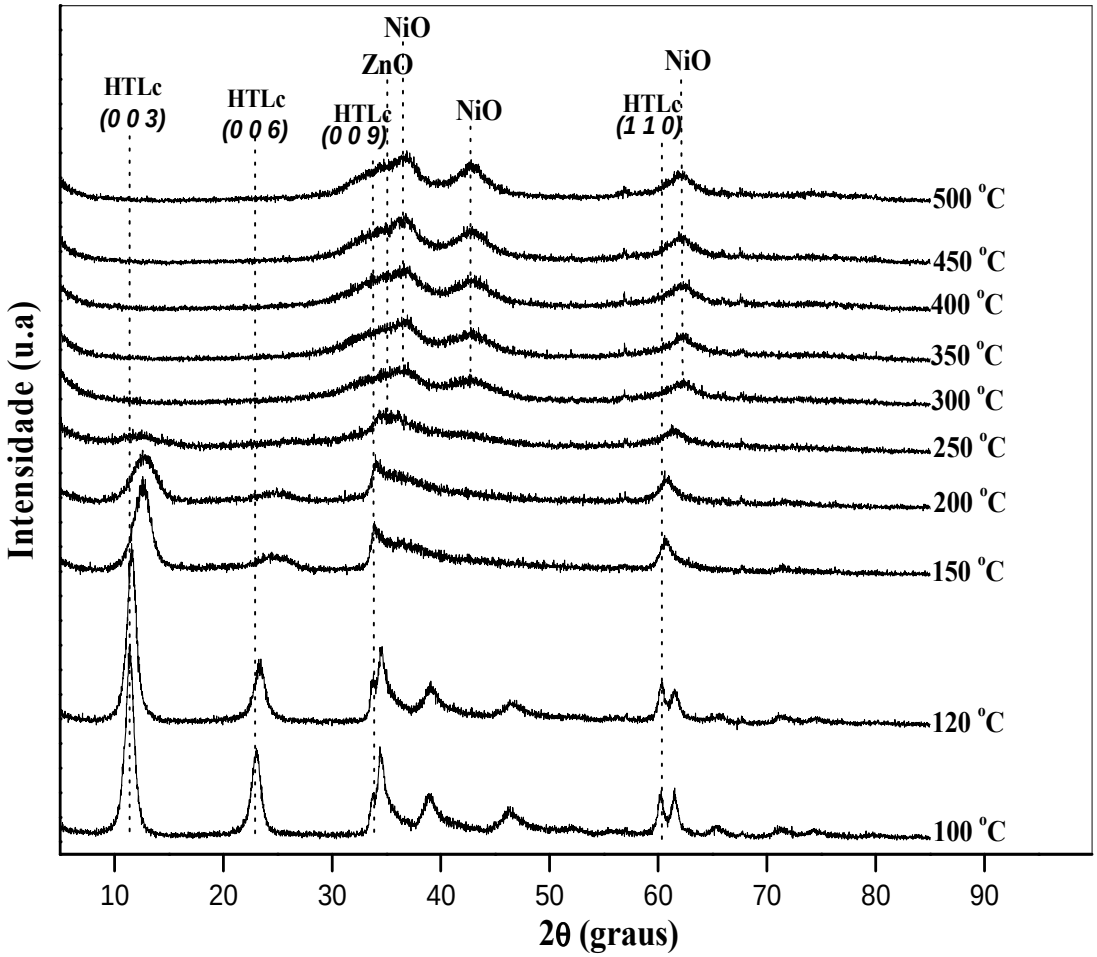


Figura 34. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ entre 100 e 500 °C. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

Os difratogramas mostraram o deslocamento dos picos *(0 0 l)* para valores mais altos de 2θ entre 100 e 250 °C, como conseqüência da diminuição da distancias entre as lamelas. Nota-se também que o aumento da temperatura levou ao alargamento dos picos, indicando a perda de grandeza na direção de *c* da estrutura HTLc.

O grau de desordenamento entre as camadas é observado pelo decréscimo do valor de *c* é mostrado na Figura 35 e nas Tabelas C4 e C5 (Apêndice C, anexos). A diminuição da dimensão das celas na direção de *c*, até o final do experimento, foi de 13 % na Amostra $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$, que é um valor muito próximo àquele observado com a

Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$, o que mostra que as dimensões de c dependem principalmente do número de ânions carbonato e do teor de alumínio presentes na estrutura HTLc.

No caso da Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$, o pico *(0 0 3)* se alargou e perdeu simetria em temperaturas mais baixas que aquelas apresentadas pelas Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$, $N_{0,66}A_{0,33}$ e $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ (Figuras 33 e 34 e Figuras B5 e B6, Anexo B). O valor de *c* foi afetado, não podendo ser medido a 250 °C, devido ao desaparecimento do pico *(0 0 3)* como mostram as Figuras 34 e 35. A maior diminuição no valor de *c,* na Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ foi observado entre 100 e 150 °C, enquanto que, em temperaturas superiores, não se observou uma grande variação no valor deste parâmetro.

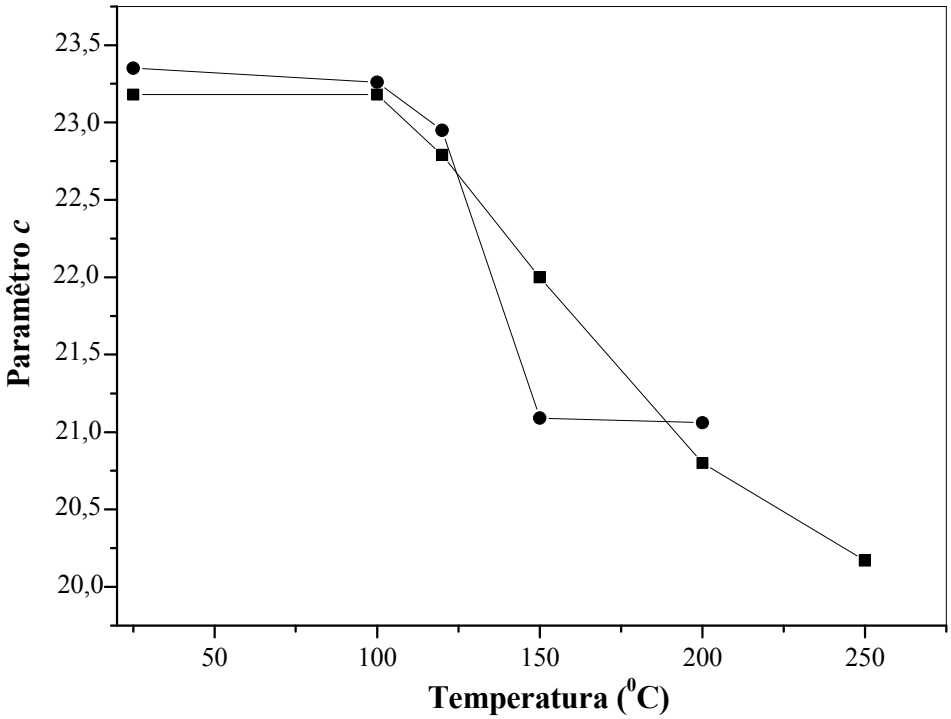


Figura 35. Valor do parâmetro *c* das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ (-■-) e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ (-●-), entre 100 e 250 °C. Calculado a partir do plano *(0 0 3)* das estruturas tipo HTLc. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

Os valores de *a* das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ são mostrados na Figura 36 e nas Tabelas C4 e C5 (Apêndice C, anexos). No primeiro caso, este parâmetro apresentou uma diminuição significativa, nos intervalos de 100 a 150 °C e de 200 a 250 °C. No primeiro estágio observou-se, pelos difratogramas (Figuras 33 e 34), o desaparecimento do pico *(1 1 3)* que aparece no valor de 61,75 2θ, que depende da grandeza de *c* e *a.* No segundo estágio houve um deslocamento do pico *(1 1 0)* para valores mais altos de 2θ nos difratogramas destes sólidos, devido a mudanças nas camadas da hidrotalcita, anteriores à formação do óxido de níquel.

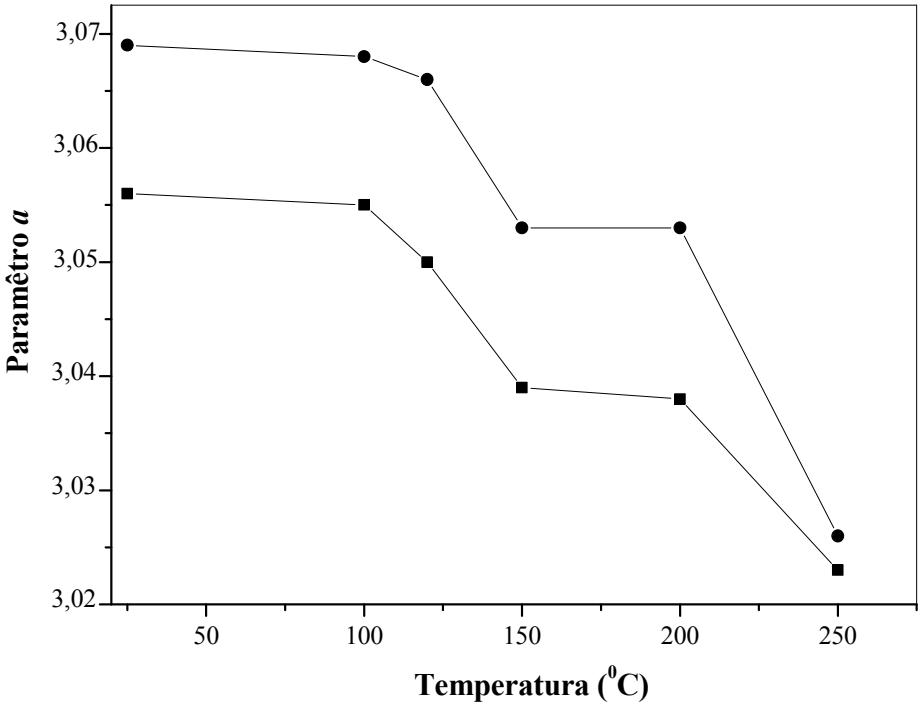


Figura 36. Valor do parâmetro *a* das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ (-■-) e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ (-●-), entre 100 e 250 °C, calculado a partir do plano *(1 1 0)* das estruturas do tipo HTLc. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

A variação do parâmetro *a* do solido $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ mostrou duas diminuições significativas nos mesmos intervalos de temperatura apresentados pelo material $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$, mas a redução no valor foi mais elevado que nas outras amostras. Isto

indica que, neste sólido, as transformações da fase HTLc ocorreram de forma mais drástica. Provavelmente pela decomposição mais rápida dos grupos hidroxila para a formação do óxido de zinco, cujo teor é mais elevado nesta amostra.

O volume de cela das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ não variou até 100 °C, como mostra a Figura 37; no entanto, a partir dessa temperatura observa-se um decréscimo constante nesse valor. A variação do volume de cela unitária destes materiais apresentou a mesma tendência observada com o parâmetro *c*, com uma diminuição contínua desde 100 °C até 250 °C na Amostra $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e uma mudança drástica entre 100 e 150 °C no caso da Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$. A medida do volume da Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ após os 200 °C, foi dificultada pelo desaparecimento dos picos *(0 0 l)*.

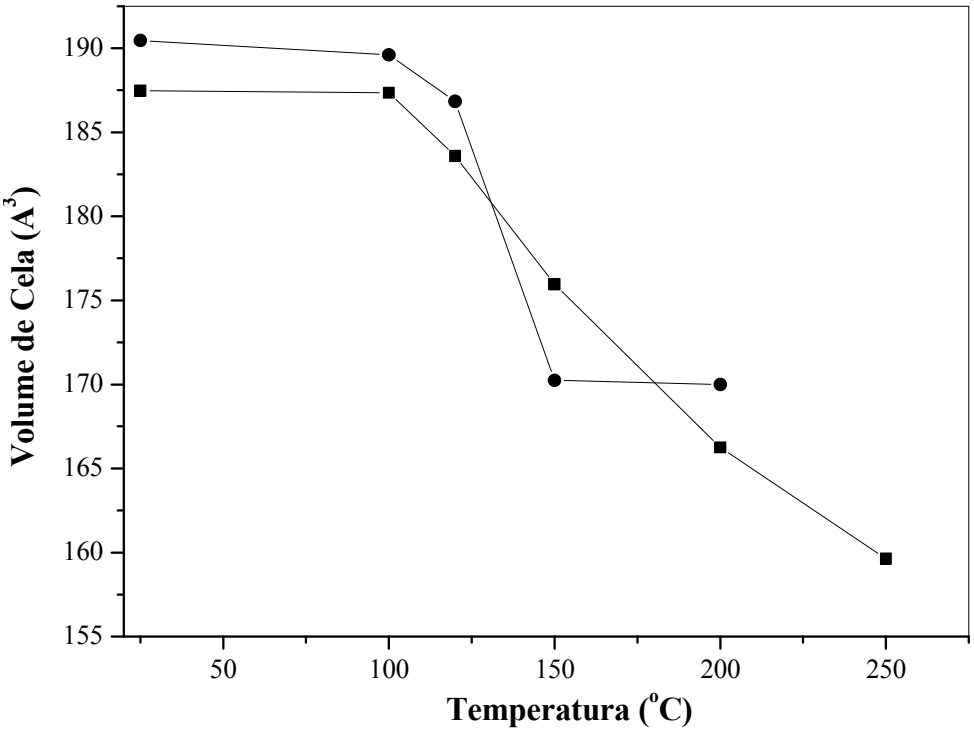


Figura 37. Volumes de celas das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ (-■-) e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ (-●-), entre 100 e 250 °C, calculado a partir dos valores de *c* e *a*. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

A variação do tamanho de partículas de óxido de níquel nas Amostras $_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ a partir de 300 °C é mostrada na Figura 38. Nestes materiais, a cristalinidade do óxido de níquel aumentou com a temperatura, notando-se um estreitamento dos picos desta fase, como mostram as Figuras B7 e B8 (Apêndice B, anexos); no entanto, não foram observados claramente picos que indiquem a formação da fase óxido de zinco, devido provavelmente à sobreposição destes picos com aqueles do óxido de níquel. O diâmetro de partícula do óxido de níquel aumentou com a temperatura da mesma forma que nas Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33}$.

.

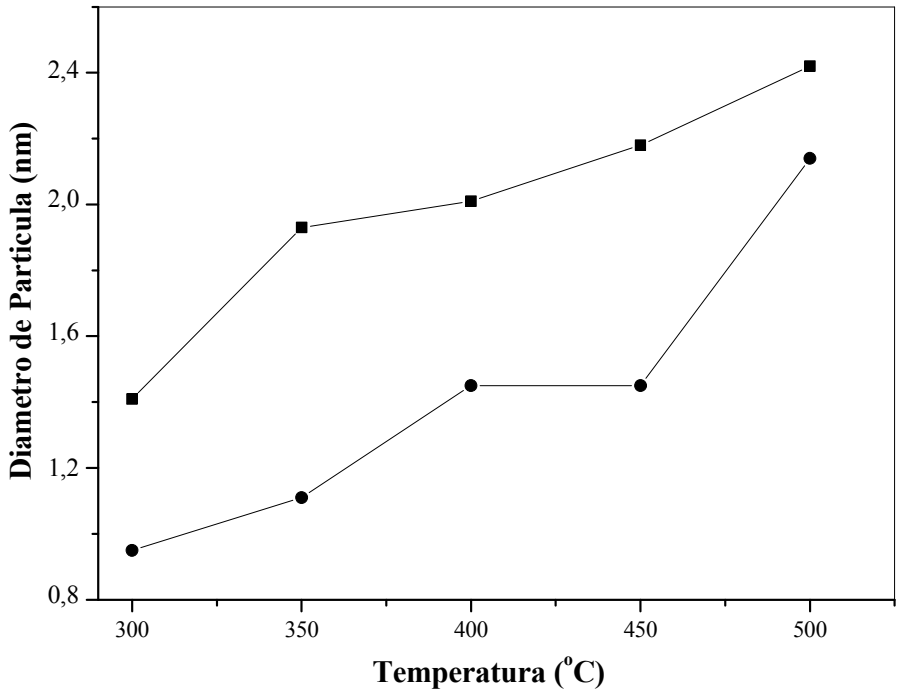


Figura 38. Diâmetro de partículas do NiO formadas pela decomposição das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ (-■-) e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ (-●-) a partir de 300 °C, calculado usando a equação de Scherrer e o plano *(2 0 0)*. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

No caso da Amostra $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ o maior aumento foi observado entre 300 e 350 °C, como pode ser visto na Figura 38 e na Tabela C6 (Apêndice C, anexos), na

Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25,}$ o crescimento mais drástico no diâmetro de partícula ocorreu entre 450 e 500 °C.

A 500 ^{o}C, a Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ apresentou as menores partículas entre todos os sólidos estudados, o que mostra que a presença do zinco levou a uma maior dispersão de partículas de óxido de níquel no solido.

4.2.3 Estudo térmico dos sólidos contendo níquel e alumínio por espectrometria no infravermelho com refletância difusa

A Figura 39 mostra os espectros da Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$ em função da temperatura, na faixa de 25 a 450 °C. Observa-se que a banda associada à deformação do ângulo H·O·H (1651 cm^{-1}) desapareceu antes de atingir 100 °C. Nessa temperatura houve o aparecimento de duas novas bandas em 2940 e 1530 cm^{-1}. A primeira pode estar relacionada com a vibração υ(OH), típica de hidróxidos de alumínio tais como a bayerita. Na qual os cátions de Al^{+3} estão no centro de octaedros, ligados a seis átomos de oxigênio, que formam pontes de hidrogênio com outros átomos de oxigênio, originando um ordenamento compacto que conduz à diminuição da freqüência de vibração O-H [Kloprogge et al, 2002(b)].

A segunda banda deve-se à interação entre os ânions carbonato com os grupos hidroxila das camadas positivas [Jitianu et al, 2000; Pérez-Ramírez *et al*, 2001]. Esta banda se intensifica até 250 °C, em concordância com os resultados obtidos por difração de raios X em que se evidenciou que, nesta temperatura, se alcançou o valor mínimo do parâmetro *c* da estrutura HTLc antes dela colapsar; ao atingir 300 °C, a banda a 1530 cm^{-1} desapareceu.

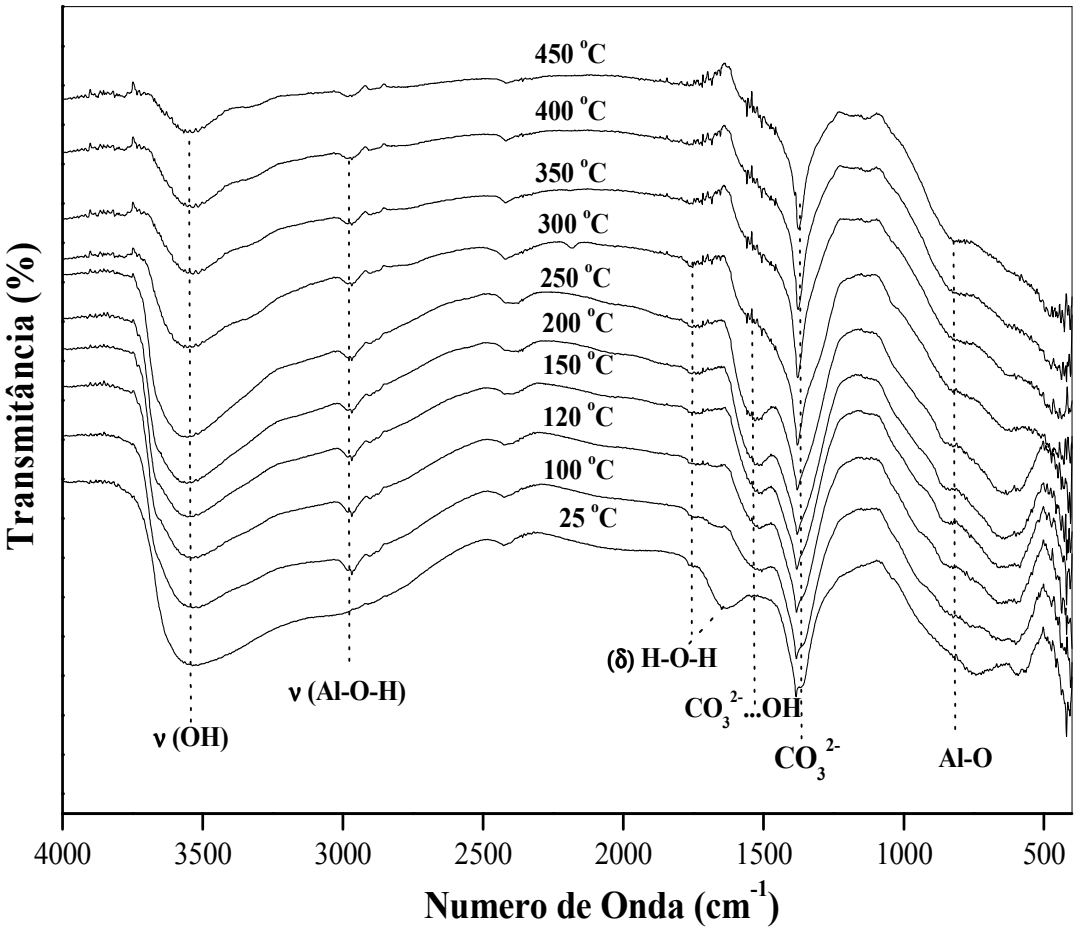


Figura 39. Espectros no infravermelho da Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$ aquecida na faixa de 25 a 450 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

Observa-se que a banda associada à presença de espécies carbonato em 1375 cm^{-1}, está presente até 450 °C. Em temperaturas superiores a 300 °C os espectros se mostraram similares, sendo notada uma diminuição na intensidade do pico a 1375 cm^{-1} da espécie carbonato. Nestes espectros, também observa-se o deslocamento do ombro em 880 cm^{-1} até aproximadamente 810 cm^{-1}, resultante da saída de parte da espécie carbonato e do aparecimento da vibração Al-O na estrutura do solido [Jitianu *et al*, 2000].

A Figura 40 mostra os espectros no infravermelho da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$ entre 25 e 450°C. Nota-se que a banda atribuída à vibração υ(OH) em torno de 3500 cm^{-1} foi deslocada para valores mais altos de número de onda quando a temperatura aumentou, principalmente a partir de 150 °C. Isto pode ser atribuído à saída das moléculas de água, que absorvem em freqüências mais baixas, que aquelas da vibração υ(OH) presente nos hidróxidos de metais. A banda associada à deformação do ângulo H-O-H em 1640 cm^{-1}, só foi observada no sólido à temperatura ambiente. Nos espectros dos sólidos aquecidos, a partir dos 100 °C, apareceu uma banda a 1530 cm^{-1}, que indica a interação entre os ânions carbonato e os grupos OH das camadas positivas [Kloprogge e Frost, 1999].

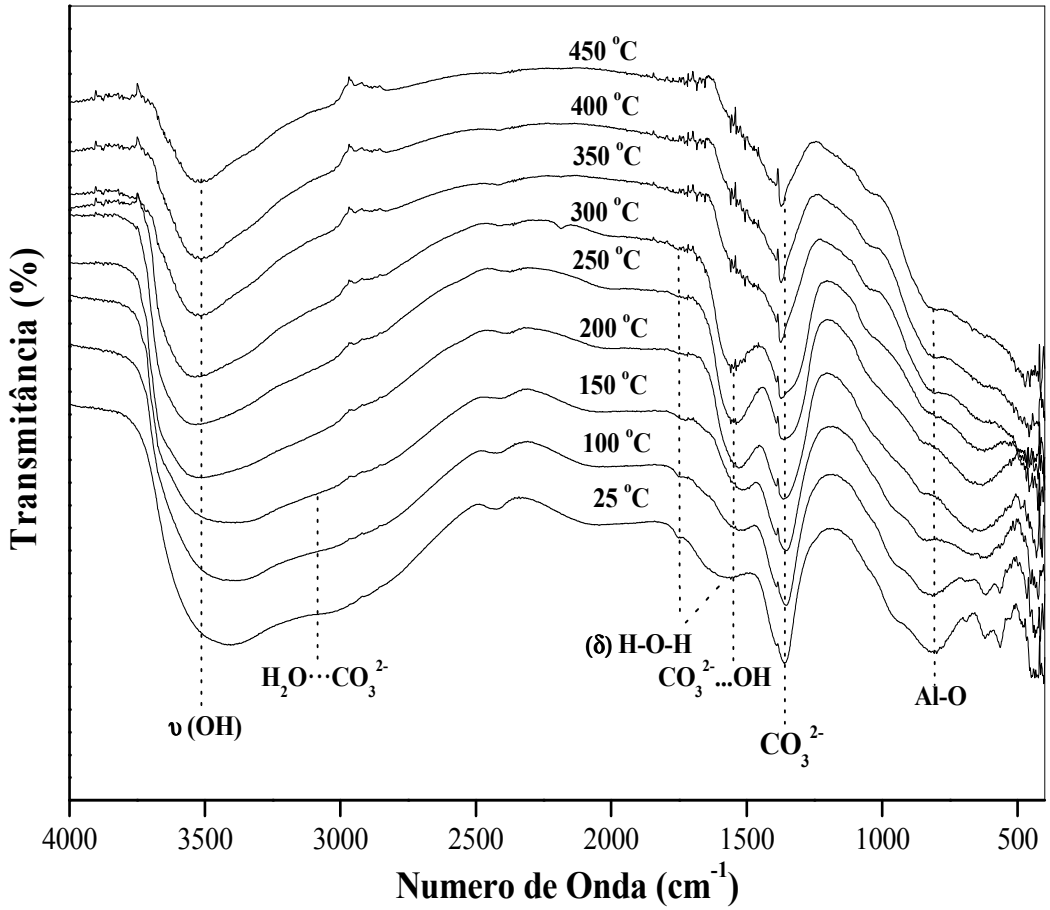


Figura 40. Espectros no infravermelho da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$ aquecida na faixa de 25 a 450 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

Nota-se que, nos espectros dos sólidos aquecidos em temperaturas mais altas que 250 °C, a banda relacionada à interação $CO_3^{2-}\cdots OH$ diminuiu com o aumento da temperatura, desaparecendo no caso do material aquecido em temperaturas iguais ou superiores a 350 °C. Esta interação entre o ânion compensador e a camada positiva foi maior na Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$ que na Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$ e isto pode ser atribuído ao conteúdo mais alto de carbonato na primeira. O ombro em 880 cm^{-1}, que apareceu no espectro da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$, em temperaturas mais baixas, desapareceu nos materiais aquecidos em temperaturas superiores a 250 °C, em detrimento do ombro em 810 cm^{-1}, relacionado à vibração da ligação Al-O [Jitianu *et al*, 2000].

4.3 CARACTERÍSTICAS DOS SÓLIDOS OBTIDOS POR AQUECIMENTO DAS HIDROTALCITAS

4.3.1 Difração de raios X dos sólidos obtidos a partir de hidrotalcitas

4.3.1.1 Difração de raios X dos sólidos contendo níquel obtidos a partir de hidrotalcitas

Os difratogramas das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$, obtidos a partir da calcinação dos precursores, são mostrados na Figura 41. Observa-se a presença de picos característicos do óxido de níquel, formado durante a calcinação das hidrotalcitas, mas não foram observados picos relacionados com a presença de fases contendo alumínio.

Os picos do oxido de níquel apresentam-se deslocados para valores mais altos de 2θ, em relação àqueles do óxido de níquel usado como referencia. Este deslocamento foi maior no caso do sólido contendo um conteúdo mais alto de alumínio ($N_{0,66}A_{0,33}T$). Este comportamento pode ser explicado admitindo-se a incorporação de cátions Al^{3+} na

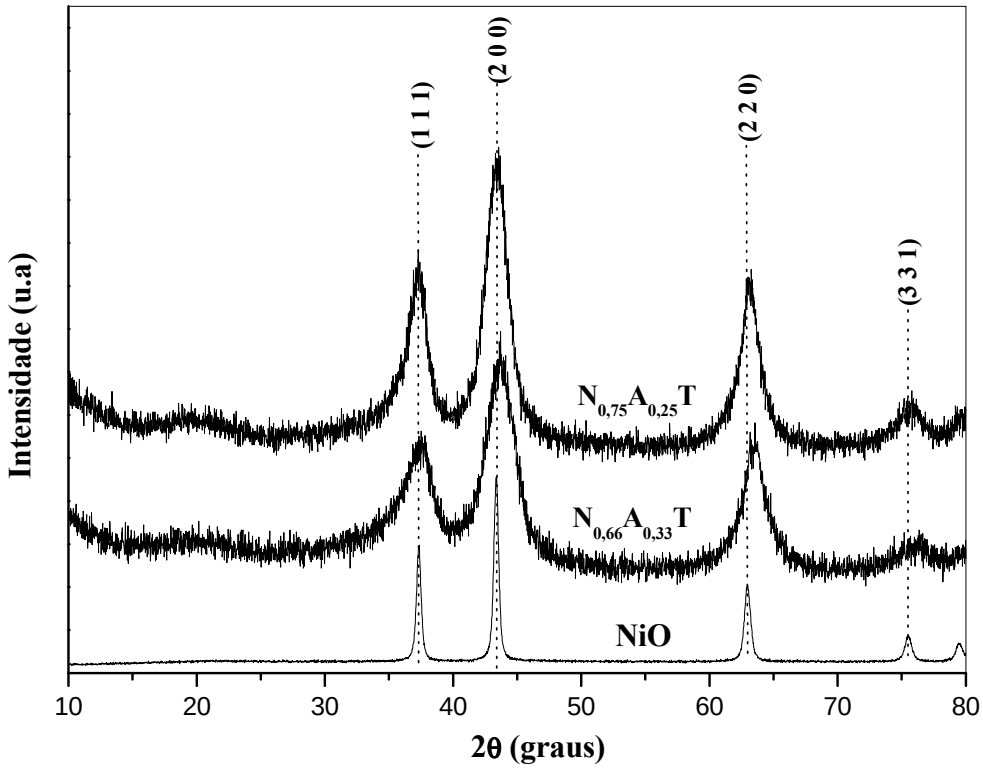


Figura 41. Difratogramas de raios X das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

estrutura do óxido de níquel [Rives e Kannan, 2000; Kovanda *et al*, 2009], conduzindo a uma diminuição nas dimensões da cela cristalina do óxido de níquel, diminuindo assim os valores das distâncias interplanares como se pode observar na Figura 42, referente ao plano *(2 0 0)*.

Observa-se, também que a intensidade dos picos da Amostra $N_{0,75}A_{0,25}T$, foi maior que aquela mostrada pela Amostra $N_{0,66}A_{0,33}T$, confirmando que o aumento do teor alumínio afeta a cristalinidade ou o tamanho das partículas de óxido de níquel formadas durante o processo de calcinação.

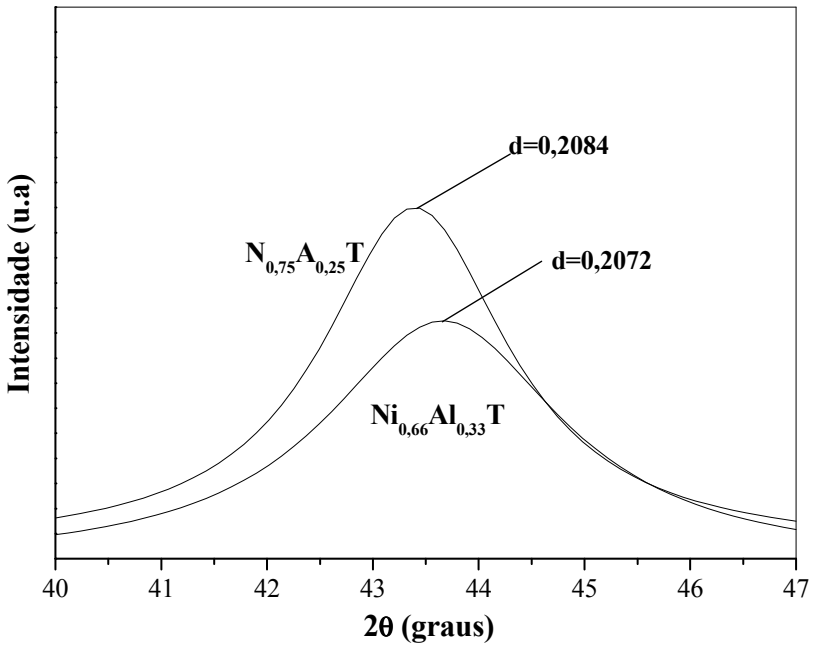


Figura 42. Difratogramas de raios X do pico de óxido de níquel com índices de Miller *(2 0 0)* das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

A calcinação dos precursores contendo zinco e conteúdo mais baixo de alumínio (Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$) levou à formação de óxido de zinco, como indica a Figura 43. No entanto, observou-se a superposição de picos desta fase com o pico *(1 1 1)* do óxido de níquel, em valores de 2θ próximos de 35^{o} .

Observa-se que houve um deslocamento dos picos do óxido de níquel para valores mais baixos de 2θ, à medida que se aumentou o conteúdo de zinco, como mostra a Figura 44, ao contrário do que foi notado com as Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$. Este fenômeno pode ser atribuído à presença de menor quantidade de cátions Al^{3+} na cela unitária do óxido de níquel, pela presença dos cátions Zn^{2+}, causando uma menor influência do alumínio nas dimensões de cela do óxido de níquel formado durante o processo de calcinação.

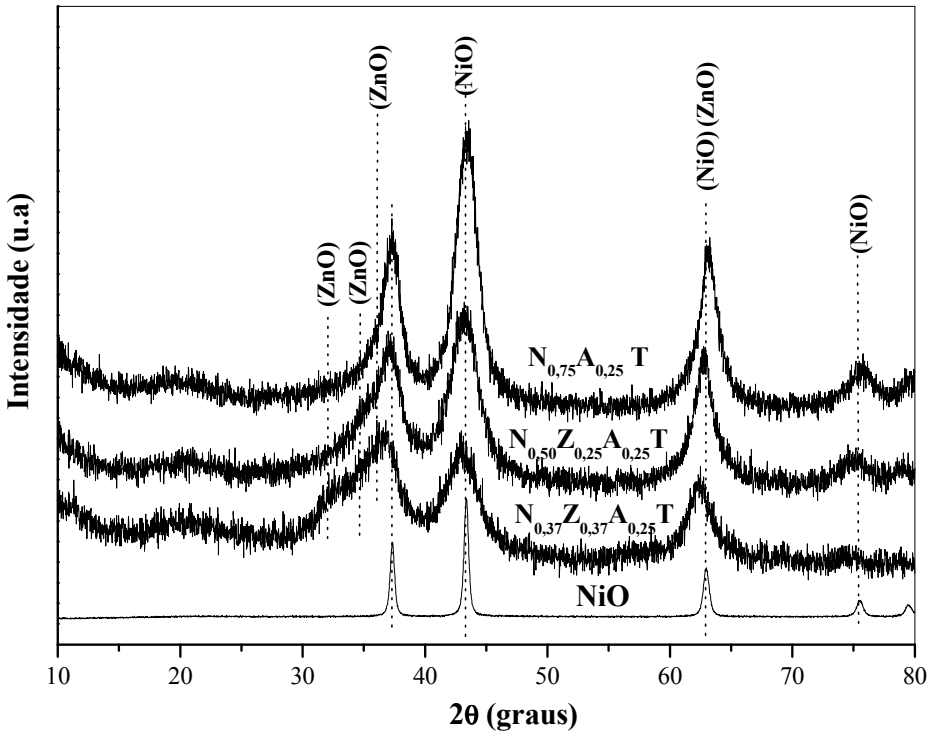


Figura 43. Difratogramas de raios X das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. A curva da Amostral $N_{0,75}A_{0,25}T$ foi colocada como referencia a para a comparação entre os sólidos contendo quantidades próximas de alumínio. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

As Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$, obtidas pela calcinação dos precursores correspondentes, apresentaram difratogramas de difração similares àqueles mostrados pelos sólidos com conteúdo mais baixo de alumínio, como mostra a Figura 45. Sendo observadas a fases óxido de níquel e óxido de zinco.

Observa-se, pela Figura 46, que houve um deslocamento para valores mais baixos de 2θ à medida que o teor de zinco aumentou, o que pode ser devido à presença de menor quantidade de cátions Al^{3+} no interior da cela unitária do óxido de níquel.

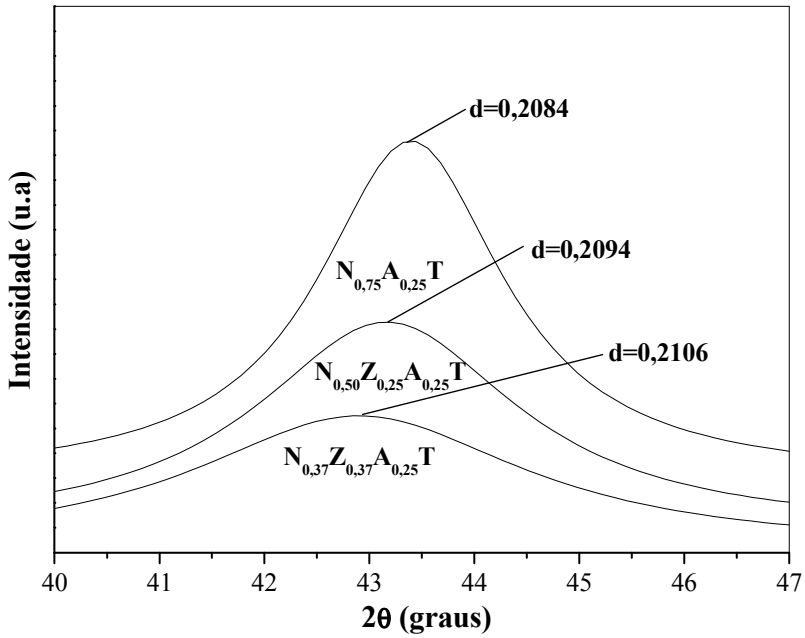


Figura 44. Difratogramas de raios X do pico de óxido de níquel com índices de Miller *(2 0 0)* das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. A curva da Amostra $N_{0,75}A_{0,25}T$ foi colocada como referencia a para a comparação entre os sólidos contendo quantidades próximas de alumínio. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

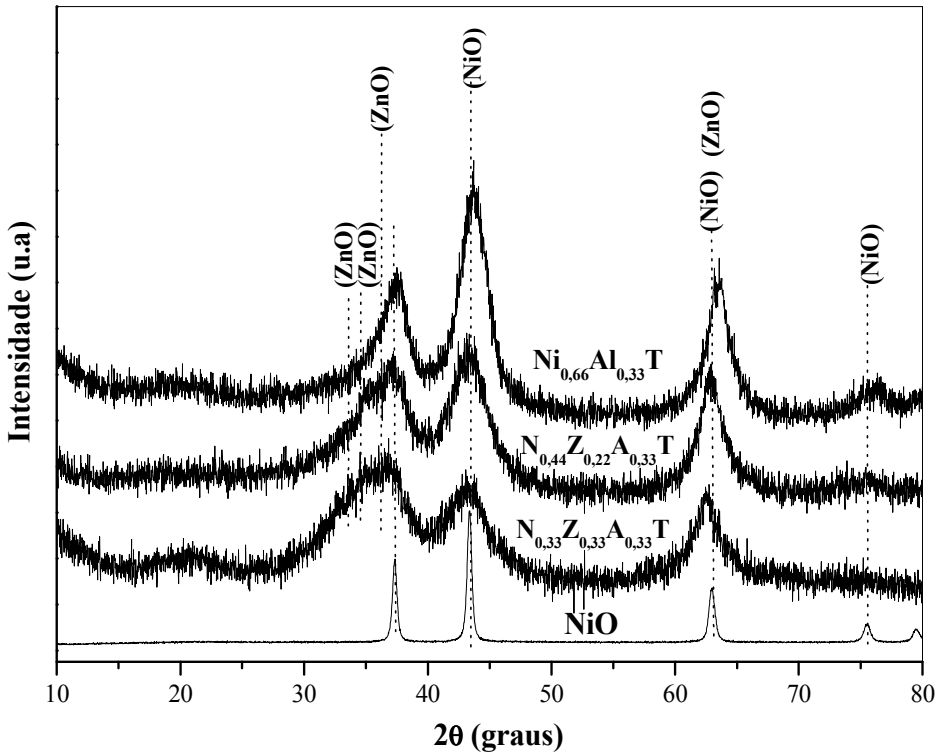


Figura 45. Difratogramas de raios X das Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. A curva da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}T$ foi colocada como referencia a para a comparação entre os sólidos contendo quantidades próximas de alumínio. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

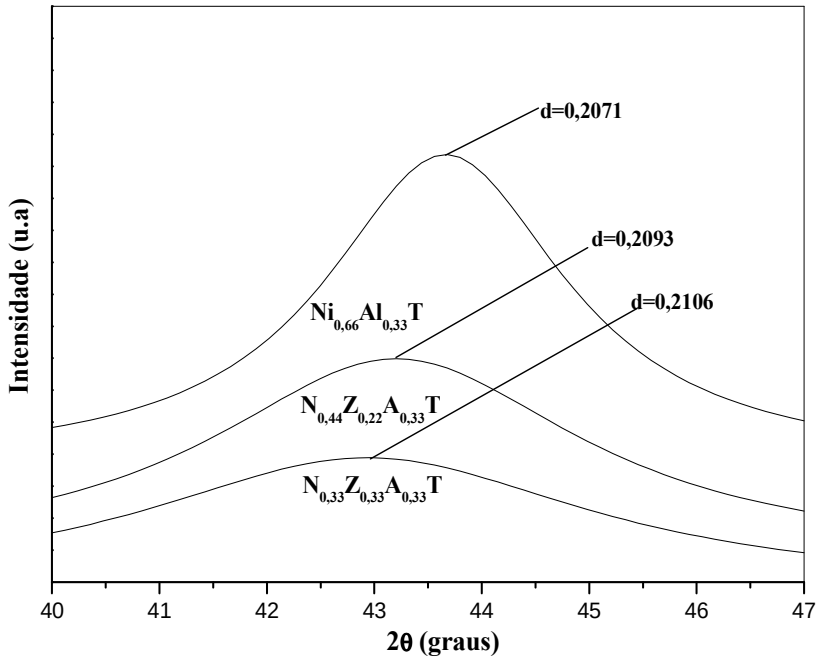


Figura 46. Difratogramas de raios X do pico de óxido de níquel com índices de Miller *(2 0 0)* das Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. A curva da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}T$ foi colocada como referencia a para a comparação entre os sólidos contendo quantidades próximas de alumínio. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

4.3.1.1.1 Parâmetros de cela e diâmetro de partículas do óxido de níquel

Os valores do parâmetro *a* e do tamanho de partícula das Amostras contendo níquel são mostrados na Tabela 16. Nota-se que esse parâmetro diminuiu com o aumento do teor de alumínio e com a diminuição do teor de zinco. Observa-se, também, que o tamanho das partículas de óxido de níquel foi menor nos sólidos com conteúdo mais baixo de níquel, o que indica que a presença de outras espécies dificulta o crescimento dessas partículas, formadas durante a etapa de calcinação. No caso dos sólidos contendo zinco, as partículas de óxido de níquel apresentaram tamanhos menores que aqueles dos materiais contendo apenas níquel e alumínio. Isto sugere que a presença do óxido de zinco dificulta o crescimento das partículas do óxido de níquel.

Tabela 16. Valores do parâmetro de cela cúbica *a* e do diâmetro de partícula do óxido de níquel nas Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$, $N_{0,66}A_{0,33}T$, $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Amostra	Parâmetro *a* (Å)	Volume de Cela ($Å^3$)	Tamanho de Partícula (nm)
NiO	4,18	73,14	--
$N_{0,75}A_{0,25}T$	4,17	72,77	3,96
$N_{0,66}A_{0,33}T$	4,14	71,16	3,02
$N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$	4,18	73,14	2,80
$N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$	4,20	74,09	2,22
$N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$	4,17	72,77	1,96
$N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$	4,19	73,61	1,53

4.3.1.2 Difração de raios X dos sólidos contendo cobre obtidos a partir de hidrotalcitas

Na Figura 47 são mostrados os difratogramas dos sólidos contendo cobre, zinco e com o conteúdo mais baixo de alumínio (Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$). Observa-se a existência dos óxidos de cobre e de zinco e que os picos do óxido de cobre são mais intensos no difratograma da Amostra $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, devido provavelmente ao conteúdo mais elevado de cobre neste material.

Nota-se, também, que o aumento do teor de zinco não levou ao deslocamento da posição dos picos do óxido de cobre (CuO) o que indica que o zinco não provocou variações nos parâmetros da rede cristalina do óxido de cobre como mostra a posição do pico *(1 1 1)* do difratograma desta fase (Figura 48). Não foram observados picos

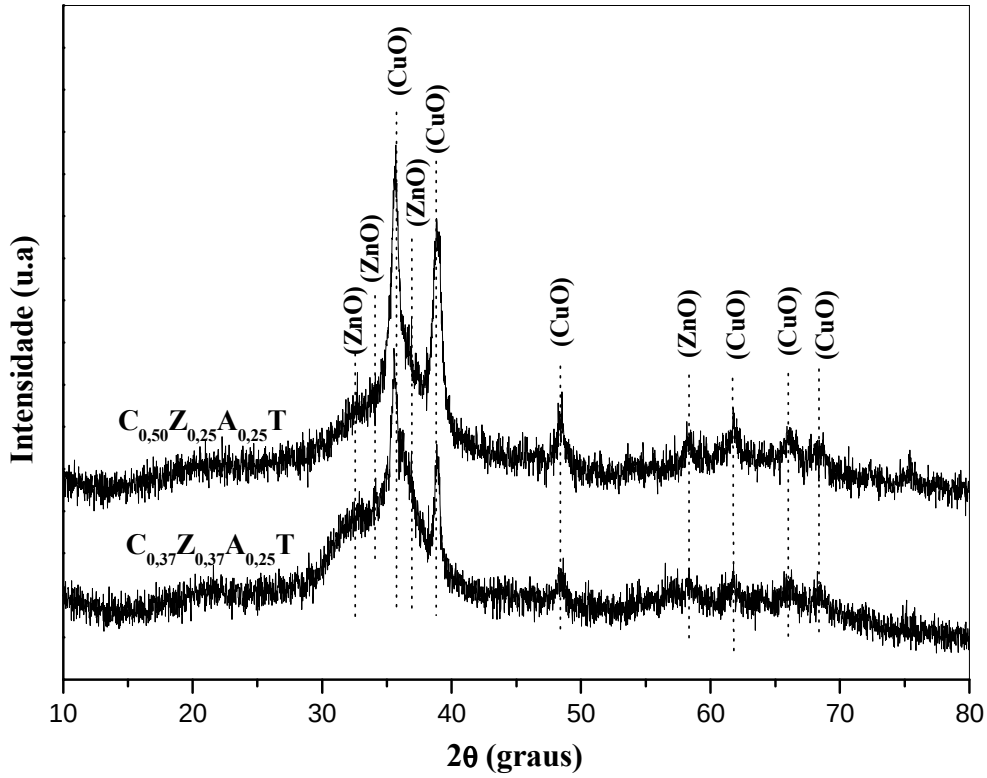


Figura 47. Difratogramas de raios X das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas

relativos à fase γ-Al_2O_3, que se forma em temperaturas entre 450 e 500 ^oC [Farrauto e Bartolomew, 1997], indicando isto que as condições de calcinação não foram suficientes para a obtenção dessa fase ou que esta fase esta presente em forma de cristais muito pequenos ou amorfos, dificultando sua identificação através de difração de raios X.

Os difratogramas dos sólidos contendo cobre, zinco e conteúdo mais alto de alumínio (Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$) são mostrados na Figura 49. Neste caso, a identificação do óxido de cobre e do oxido de zinco foi dificultada pelo alargamento e coincidência dos picos observados.

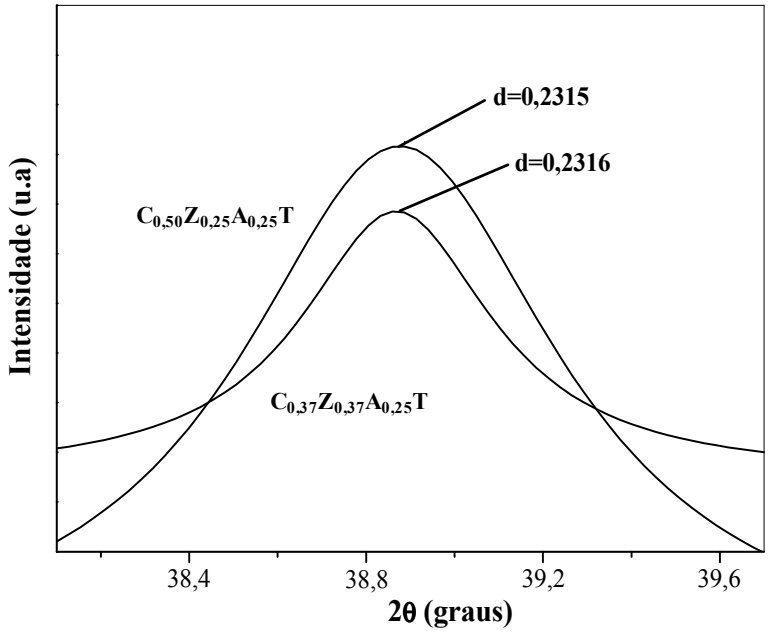


Figura 48. Difratogramas de raios X do pico de CuO com índices de Miller *(1 1 1)* das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas

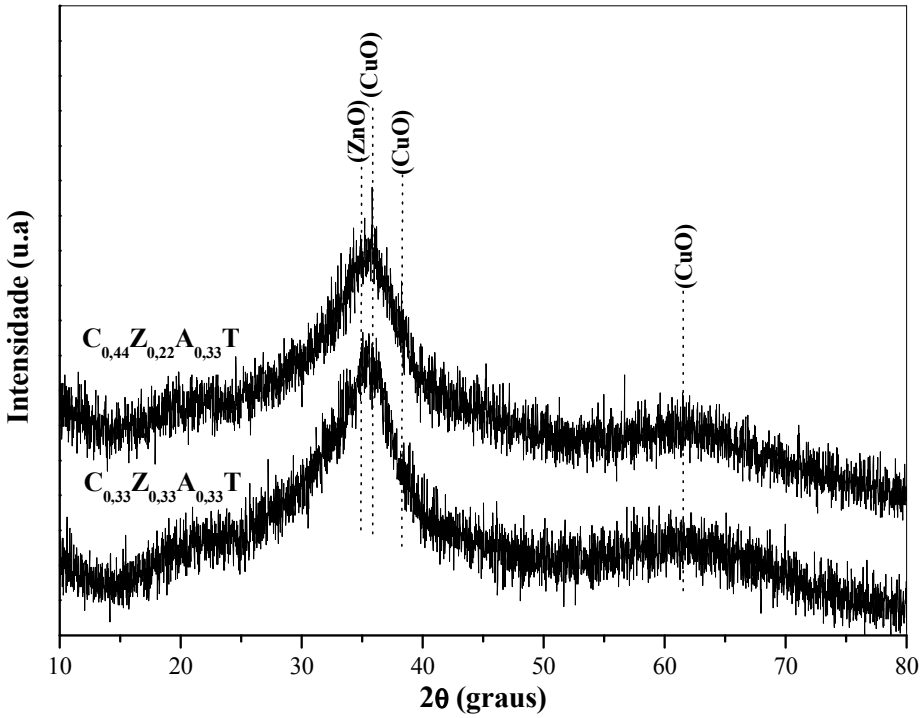


Figura 49. Difratogramas de raios X das Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas

4.3.1.2.1 Parâmetros de cela e diâmetro de partículas do óxido de cobre

Devido ao fato dos sólidos contendo cobre terem originado difratogramas com picos alargados, não foi possível calcular o tamanho de partículas do óxido de cobre nas amostras com teor mais alto de alumínio.

A Tabela 17 mostra os valores dos parâmetros de cela *a, b* e *c* do óxido de cobre, pertencente ao sistema monoclínico e ao grupo espacial C2/c, assim como o diâmetro de partícula encontrados nos sólidos com o teor mais baixo de alumínio (Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$), usando-se o plano *(1 1 1)* e a equação de Scherrer. Observa-se que o sólido com o conteúdo mais alto de cobre apresentou as menores partículas do óxido de cobre, ao contrário do esperado. No entanto, têm sido descritos na literatura casos similares em relação ao óxido de cobre suportado em alumina, em que se observou a dependência do diâmetro de partícula com a área superficial específica [Alejandre *et al*, 1999; Zimowska *et al*, 2007; Souza *et al*, 2008].

Tabela 17. Parâmetros de cela e do diâmetro de partícula do óxido de cobre das amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas

Amostra	Parâmetro *a* (Å)	Parâmetro b (Å)	Parâmetro c (Å)	Volume de cela ($Å^3$)	Tamanho de Partícula (nm)
$C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$	4,69	3,42	5,16	81,61	9,53
$C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$	4,69	3,42	5,12	80,99	15,90

4.3.2 Difração de raios X dos sólidos usados

3.3.2.1 Difração de raios X dos sólidos usados contendo níquel

A Figura 50 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores contendo níquel e alumínio após a avaliação catalítica. Observa-se a existência do níquel metálico nos dois sólidos. No caso da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}T$, foram detectadas as fases γ-alumina e óxido de níquel, que pode ser resultado da oxidação do níquel metálico durante a reação catalítica ou por partículas do óxido que não foram reduzidas durante à redução previa à avaliação catalítica, ou ainda, que se oxidaram após a remoção do catalisador do reator.

A fase γ-alumina não foi detectada nestes catalisadores antes da redução, o que sugere que esta fase se formou durante a redução, possivelmente pela saída dos cátions Al^{3+} da rede cristalina do óxido de níquel, este efeito foi observado principalmente no sólido com teor mais elevado de alumínio.

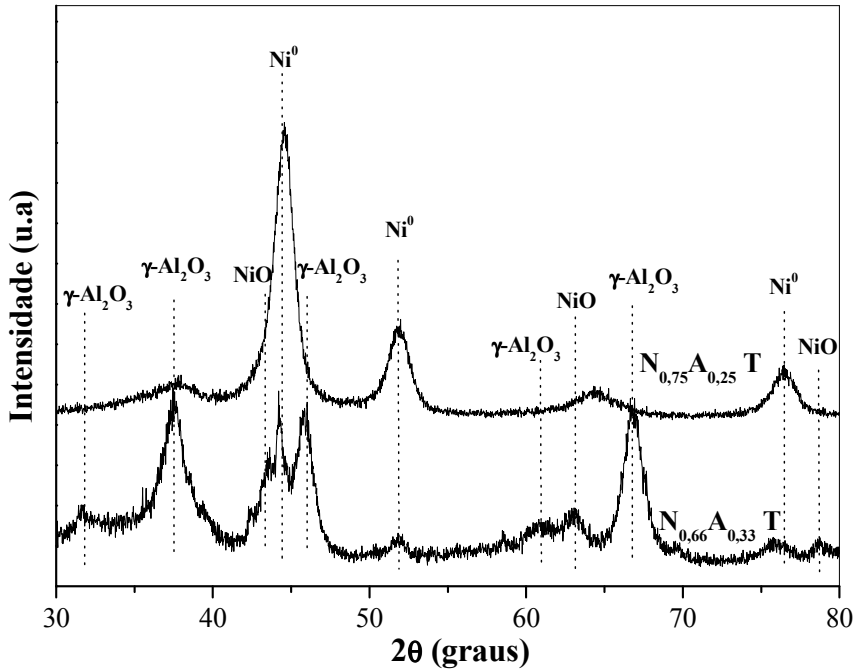


Figura 50. Difratogramas de raios X das amostras usadas $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Nas Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, foi detectada a presença das fases níquel metálico, óxido de níquel e de zinco e γ-alumina, como mostra a Figura 51. Observa-se que o óxido de níquel originou um difratograma com picos de difração mais intensos no material com teor mais alto de zinco. O óxido de zinco foi identificado principalmente na Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, que contém maior quantidade deste elemento. Observa-se, também, que a Amostra $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, apresentou um difratograma com um pico referente ao aluminato de níquel, que possivelmente se formou durante o processo de redução, já que esta fase não foi identificada nos difratogramas dos sólidos não reduzidos.

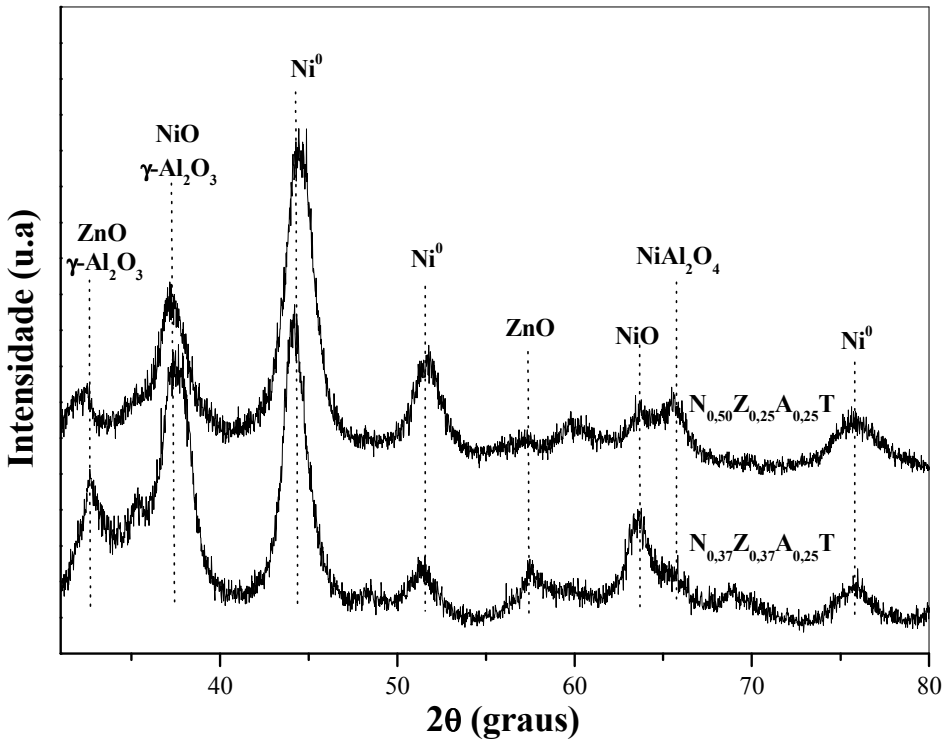


Figura 51. Difratogramas de raios X das amostras usadas $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas

Os difratogramas de raios X das Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$, mostrados na Figura 52, revelaram a presença de diferentes fases. O material com conteúdo mais alto de níquel apresentou as fases níquel metálico e óxido de níquel. Na Amostra $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$ foram detectadas, além dessas fases, o óxido de zinco, a γ-alumina e uma fase com a estrutura das hidrotalcitas. A formação de uma estrutura do tipo HTLc no sólido é possível devido ao efeito de memória destas estruturas [Cavani *et al*, 1991]. Ainda que esses materiais tenham sido calcinados a 500 °C a Amostra $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$, pela presença de água e do dióxido de carbono gerado durante a reação, restabeleceu parte de sua estrutura original.

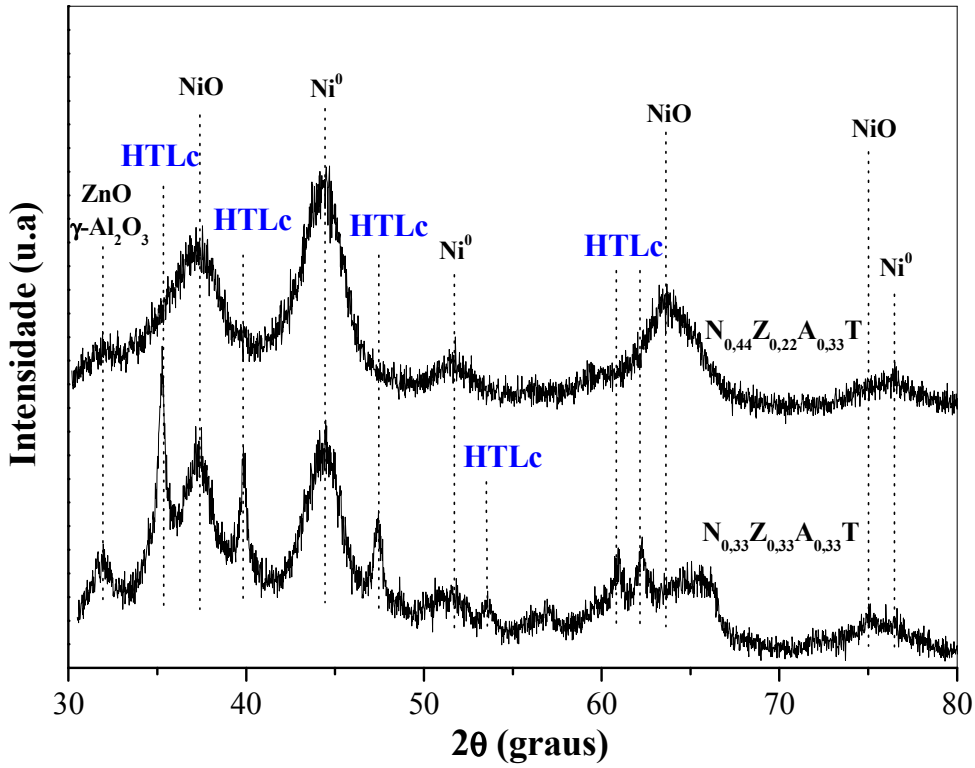


Figura 52. Difratogramas de raios X das amostras usadas $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

A Tabela 18 mostra os diâmetros de partículas do níquel metálico presente nos sólidos, calculados pela equação de Scherrer, usando o valor de θ e da altura média do pico pertencente ao plano *(2 0 0)* do níquel metálico, que aparece em valores de 2θ próximos de 51,8. Observa-se que os sólidos contendo zinco apresentaram os valores de diâmetro de partícula mais baixos, sendo que este parâmetro é mais baixo na Amostra $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$. O diâmetro de partícula da Amostra $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$, não foi quantificado pela proximidade entre o pico do plano *(2 0 0)* do níquel metálico e um pico pertencente à fase HTLc detectada.

Tabela 18. Diâmetro de partícula do níquel metálico nas amostras usadas; $N_{0,75}A_{0,25}T$, $N_{0,66}A_{0,33}T$, $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $N_{0,37}Z_{0.37}A_{0.25}T$, $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Sólidos Usados	**Tamanho de Partícula de Ni^0 (nm)**
$\mathbf{N_{0,75}A_{0,25}T}$	5,3
$\mathbf{N_{0,66}A_{0,33}T}$	8,1
$\mathbf{N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T}$	4,4
$\mathbf{N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T}$	3,5
$\mathbf{N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T}$	2,8
$\mathbf{N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T}$	---

4.3.2.2 Difração de raios X dos sólidos usados contendo cobre

As Figuras 53 e 54 mostram os difratogramas dos catalisadores contendo cobre, após a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. Observa-se a presença de cobre metálico em todas as amostras, assim como a presença do oxido de zinco. Nestes difratogramas, não aparecem picos referentes a fases cristalinas contendo alumínio, o que sugere que este elemento está formando estruturas amorfas que não geram picos detectáveis por difração de raios X.

Nos difratogramas das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, foi evidenciada a presença do óxido de cobre (CuO), que pode ter sido gerado durante a reação pela interação do sólido com o vapor d'água, ou pela interação do solido com a atmosfera, durante a remoção do sólido do reator após a reação.

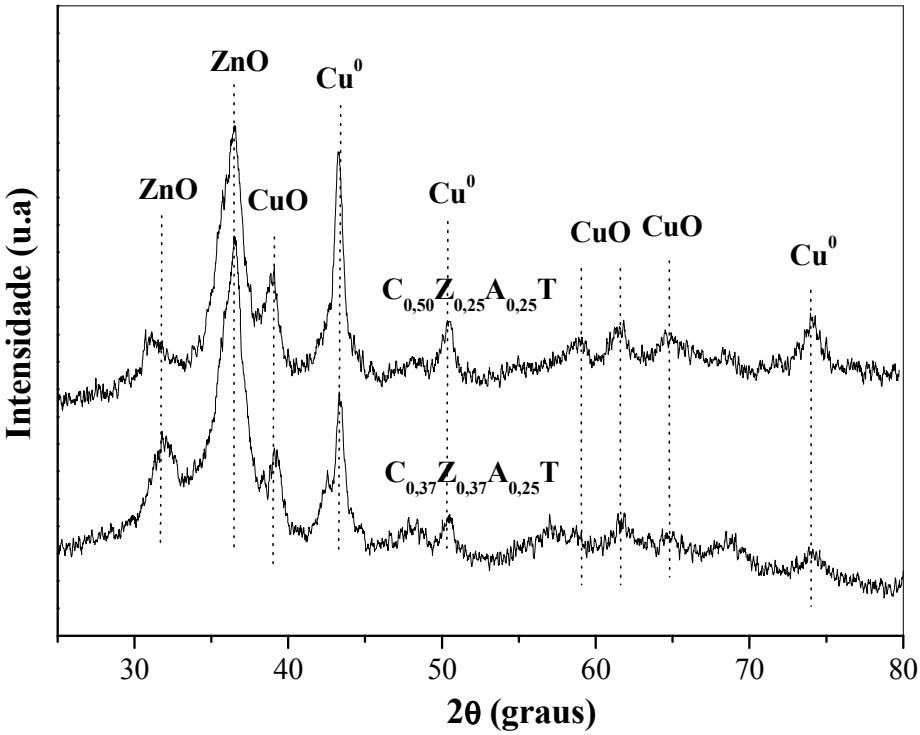


Figura 53. Difratogramas de raios X das amostras usadas $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

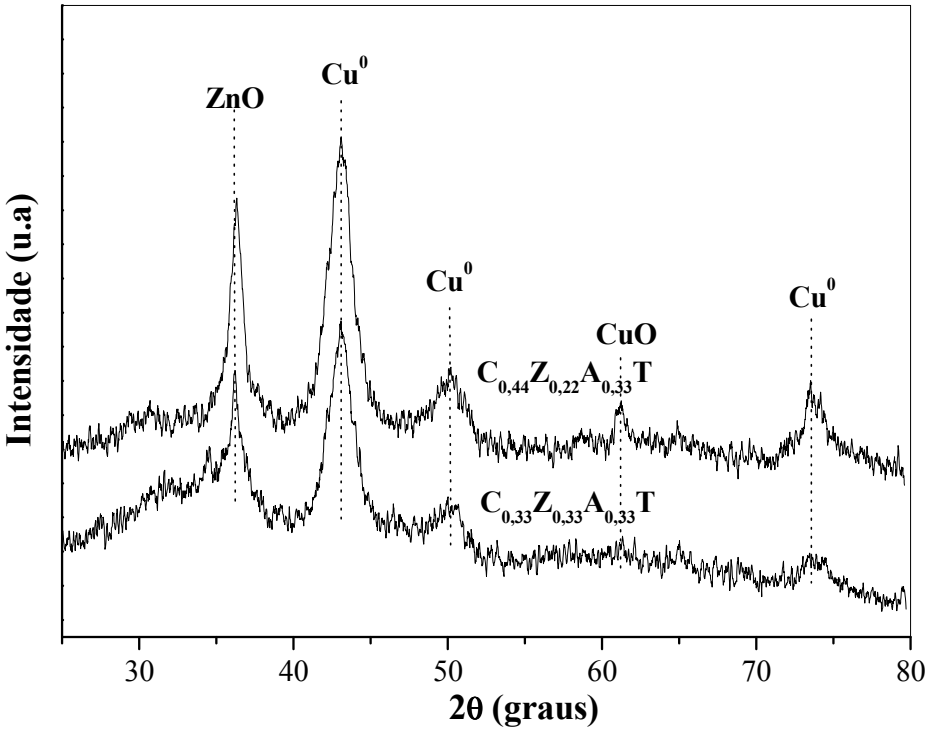


Figura 54. Difratogramas de raios X das amostras usadas $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Após a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, as Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$ mostraram difratogramas com picos que confirmaram a presença do cobre metálico, principalmente no ultimo caso, não foi observada a existência do óxido de cobre. Isto se deve possivelmente à área metálica de cobre mais baixa, apresentada por este material, o que desfavoreceria a processo de oxidação com o vapor d'água presente no meio reacional.

A Tabela 19 mostra os diâmetros de partícula do cobre metálico, calculados através da equação de Scherrer, usando o valor de θ e a largura na altura média do pico do cobre metálico correspondente ao plano *(1 1 1)*. Nota-se que os materiais com conteúdos mais altos de alumínio apresentaram partículas com tamanhos menores. Não

são observadas mudanças significativas no tamanho das partículas quando se mantém constante o conteúdo de alumínio.

Tabela 19. Diâmetros de partícula do cobre metálico nas amostras usadas; $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Sólidos Usados	Tamanho de Partícula de Cu^0 (nm)
$\mathbf{C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T}$	12,9
$\mathbf{C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T}$	13,4
$\mathbf{C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T}$	4,6
$\mathbf{C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T}$	4,4

4.3.3 Espectroscopia no infravermelho dos sólidos obtidos a partir de hidrotalcitas

4.3.3.1 Espectroscopia no infravermelho dos sólidos contendo níquel obtidos a partir de hidrotalcitas

A Figura 55 mostra os espectros no infravermelho dos sólidos calcinados contendo níquel e alumínio e níquel, zinco e alumínio. Observa-se que todos eles apresentaram perfis similares. Em todos os casos, pode-se detectar o modo de estiramento O..H das moléculas de água em 3400 cm^{-1}, ocasionada pela fissisorção desta espécie nos sólidos. Estas moléculas também originam a banda registrada em 1640 cm^{-1}, que se deve à deformação do ângulo H··O··H [Jitianu *et al*, 2000]. A banda que aparece em torno de 800 cm^{-1} é oriunda da vibração Al-O, em que o cátion Al^{3+} está

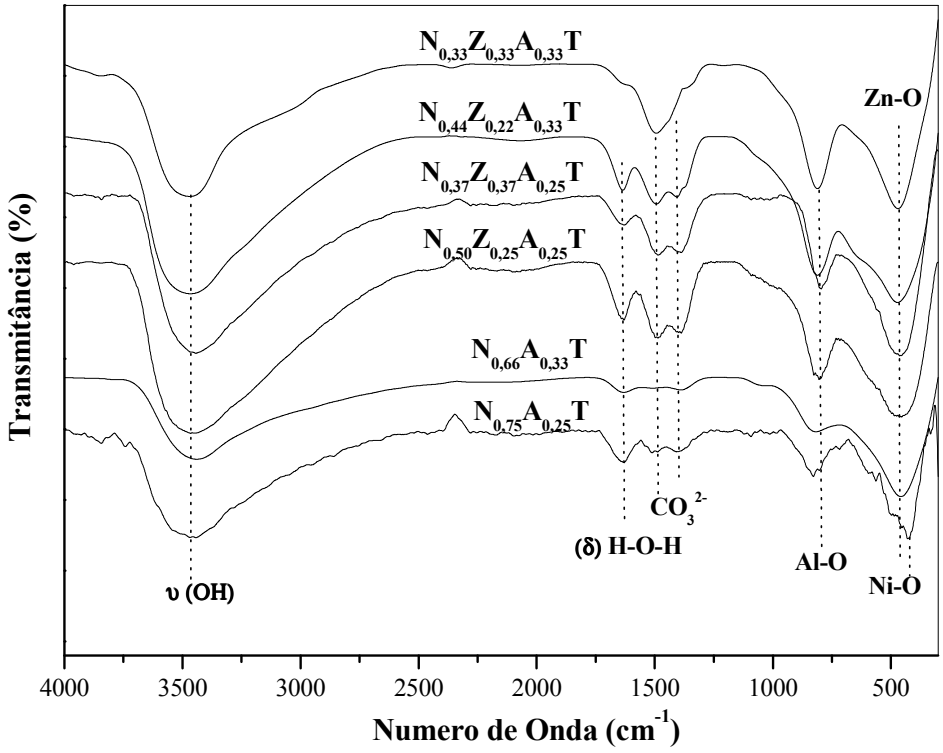


Figura 55. Espectros no infravermelho das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$, $N_{0,66}A_{0,33}T$, $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

localizado em sítios tetraédricos e octaédricos em aluminas de transição, que podem estar presentes na estrutura dos sólidos, como resultado das ligações entre átomos de alumínio e oxigênio, como observado em outros trabalhos [Jitianu *et al*, 2000].

Os espectros das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$ apresentaram uma banda em 425 cm^{-1}, devido ao estiramento Ni··O do óxido de níquel presentes nas amostras. No entanto, esta banda foi deslocada para valores mais altos de número de onda nas amostras contendo zinco, devido á superposição com a banda da ligação Zn··O que aparece em 460 cm^{-1}.

Nestes espectros são observadas, também, evidências que mostram a presença de espécies carbonato em 1380 cm^{-1}. As quais podem ter sido adsorvidas do meio ambiente ou que podem fazer parte de espécies carbonato remanescentes da estrutura HTLc original, que permaneceu ocluído no solido após o colapso da estrutura HTLc.

4.3.3.2 Espectroscopia do infravermelho dos sólidos calcinados contendo cobre obtidos a partir de hidrotalcitas

Os espectros na região do infravermelho dos sólidos contendo cobre, obtidos a partir de hidrotalcitas, são mostrados na Figura 56. Podem ser notadas características similares àquelas mostradas pelos espectros dos sólidos contendo níquel.

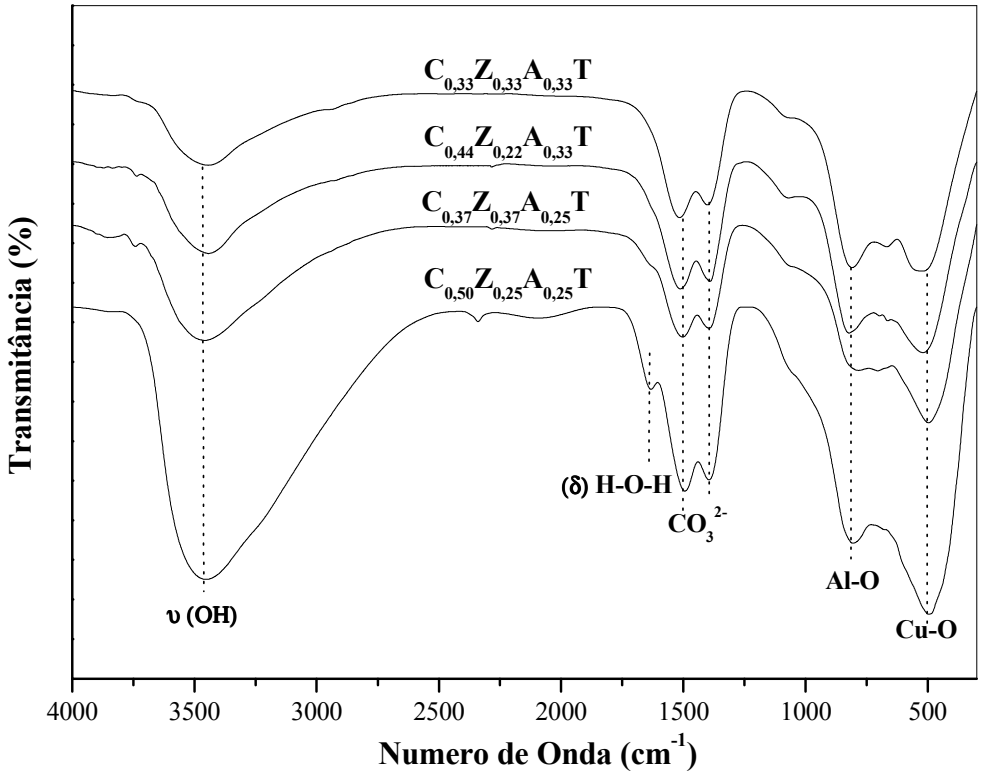


Figura 56. Espectros no Infravermelho das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

As diferenças fundamentais se referem à forma dos picos que indicam a presença de íons carbonato e à banda da vibração da ligação Cu··O, que aparece centrada em 500 cm^{-1}, no caso dos sólidos com conteúdo mais baixo de alumínio e em 531 cm^{-1} quando este elemento está presente em maior quantidade [Khitouni et al, 2009].

Apesar da presença de óxido de zinco nestes materiais não se observou a banda característica deste composto, devido à superposição destas com aquelas do óxido de cobre que aparecem em freqüências inferiores a 500 cm^{-1}.

A banda da espécie carbonato, nestes espectros, é resultado da retenção deste ânion durante o processo de calcinação do sólido e à formação de espécies carbonato com os cátions presentes na estrutura HTLc original [Alejandre *et al*, 1999; Voyer et al, 2009].

4.3.4 Espectroscopia Raman dos sólidos obtidos a partir de hidrotalcitas

4.3.4.1 Espectroscopia do Raman dos sólidos contendo níquel obtidos a partir de hidrotalcitas

O espectro do óxido de níquel apresenta cinco bandas originadas por fônons na espectroscopia Raman, os quais se devem a vibrações ópticas produzidas por: um fônon (1P) dos tipos óptico transversal (TO-440 cm^{-1}) e óptico longitudinal (LO-560 cm^{-1}), e por dois fônons (2P) que são o resultado do acoplamento dos modos TO+TO (730 cm^{-1}), TO+LO (930 cm^{-1}) e LO+LO (1080 cm^{-1}) [Wanga et al, 2002; Ni et al, 2006; Mironova-Ulmanea et al, 2009].

Os espectros Raman das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$, mostrados na Figura 57, apresentaram principalmente bandas originadas pelas vibrações de um fônon (1P), localizadas em 442 e 548 cm^{-1}. Observa-se, também, uma banda em 705 cm^{-1} associada à vibração TO+TO, mas não foram identificadas bandas relacionadas a outros modos de vibração. As bandas produzidas apenas por um fônon são características do óxido de níquel negro (Ni_2O_3), que se caracteriza pela presença de defeitos intrínsecos ocasionados por vacâncias de níquel na estrutura cristalina [Wanga et al, 2002; Ni et al, 2006; Mironova-Ulmanea et al, 2009]. No caso das amostras do presente trabalho, os difratogramas de raios X mostraram a presença de espécies Al^{3+} na estrutura do óxido de níquel, produzindo defeitos na rede cristalina deste óxido. Isto conduz ao favorecimento das vibrações 1P, ao mesmo tempo em que desfavorece os modos originados pelas vibrações 2P.

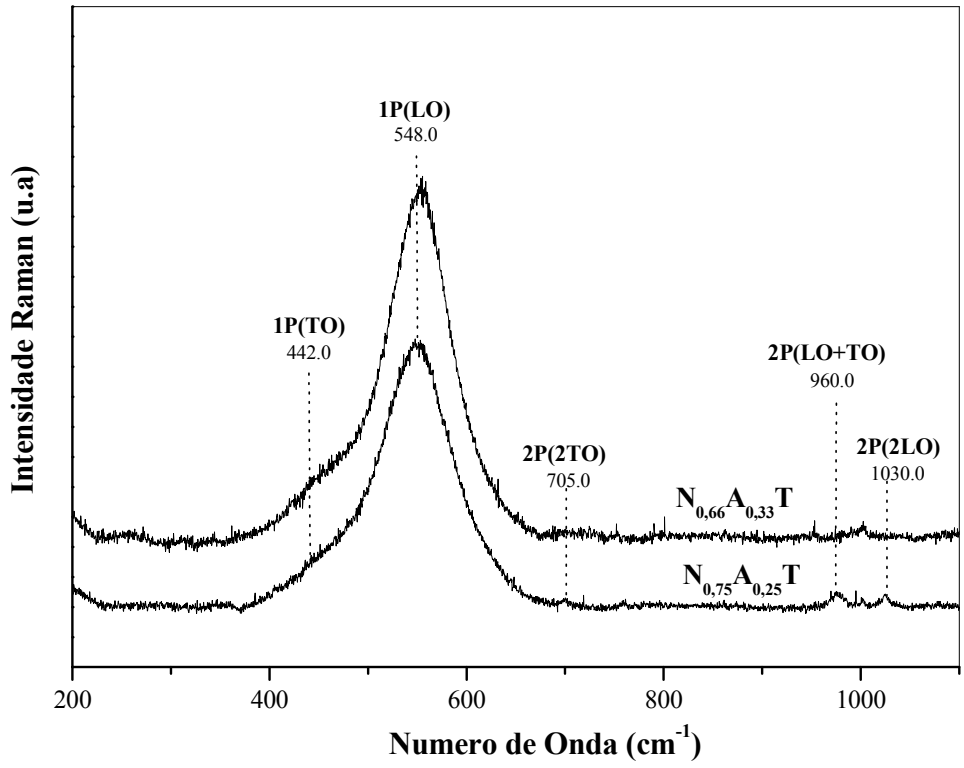


Figura 57. Espectros Raman das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$. N, e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Através da Figura 57, observa-se, também que o espectro da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}T$ apresenta um ombro mais pronunciado da vibração TO (442 cm^{-1}) e uma banda mais intensa devido à vibração LO (548 cm^{-1}), o que confirma que este solido apresentou mais defeitos que a Amostra $N_{0,75}A_{0,25}T$. Isto também foi observado pelo valor mais baixo de *a* da cela unitária cúbica do óxido de níquel na Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$, ocasionado pelo maior número de cátions de Ni^{2+} substituídos por Al^{3+}.

A Figura 58 mostra os espectros Raman das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, em que são observados sinais oriundos dos óxidos de zinco e de níquel na estrutura dos sólidos.

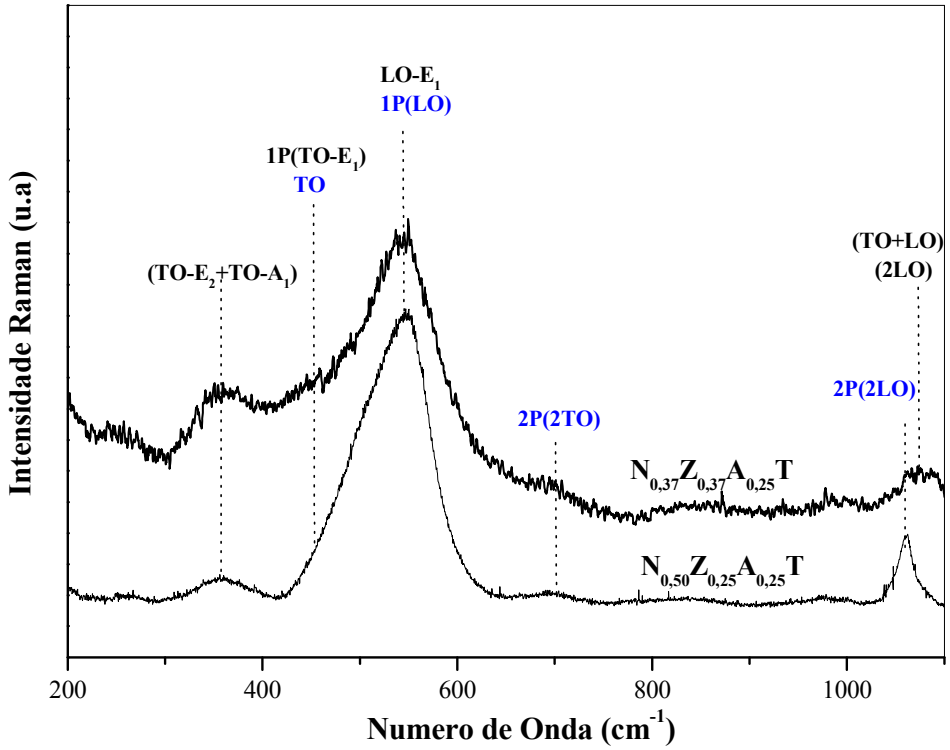


Figura 58. Espectros Raman das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

O espectro do óxido de zinco apresenta bandas por vibrações ópticas em 300-400 cm^{-1}, como resultado da superposição dos modos TO-E_2 (336 cm^{-1}) e TO-A_1(381 cm^{-1}), em 413 cm^{-1} oriunda do modo TO-E_1 e, em 588 cm^{-1}, oriunda do modo LO-E_1 [Frost *et al*, 2005; Jang *et al*, 2009], modos que aparecem superpostos com os modos 1P(TO) e 1P(LO) do óxido de níquel. Além disso, são observadas bandas devido aos modos TO+LO e 2LO que aparecem ao final do espectro, principalmente na Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$.

A presença do zinco, nestes materiais, levou ao aparecimento da banda 2P (2LO) do óxido de níquel, cuja presença pode ser explicada pela menor quantidade dos cátions Al^{3+} na estrutura do oxido de níquel, o que conduz a um maior ordenamento cristalino do óxido de níquel; isto permite o acoplamento dos dois modos LO. Este fato é evidenciado, também, pelo aumento do parâmetro de cela *a* da estrutura cúbica deste óxido, que diminui com a presença de Al^{3+} na cela unitária.

A Figura 59 mostra os espectros Raman das Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. Nota-se que, ao aumentar o conteúdo de alumínio nos sólidos contendo zinco, não são observadas diferenças quando comparadas às Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. Além disso, o aumento do conteúdo de zinco leva ao aparecimento da banda 2LO do óxido de níquel, o que indica que, apesar do aumento do alumínio, o zinco continua contribuindo com a formação de cristais do óxido de níquel com a presença de menor quantidade de espécies Al^{3+} na estrutura deste óxido. Este resultado está em concordância com aqueles de difração de raios X, em que se observou a menor incorporação do Al^{3+} na rede do óxido de níquel, à medida que o conteúdo de zinco aumentou nos compostos do tipo HTLc.

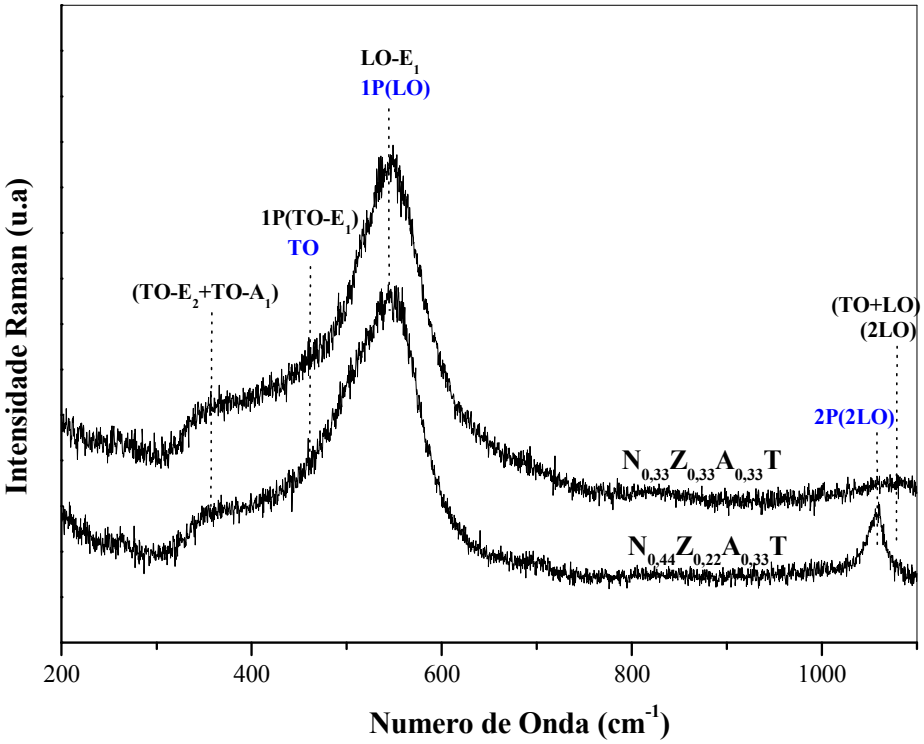


Figura 59. Espectros Raman das Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

4.3.4.2 Espectroscopia Raman dos sólidos contendo cobre obtidos a partir das hidrotalcitas

O óxido de cobre (CuO) forma cristais monoclínicos que originam três bandas na espectroscopia Raman; que são produzidos por modos vibracionais de fônons ópticos dos tipos A_g e $2B_g$, que aparecem em 288 $cm^{-1}(A_g)$, 330 $cm^{-1}(B_g)$ e 623 $cm^{-1}(B_g)$ [Chou et al, 2008; Luo *et al*, 2005].

As Figuras 60 e 61 mostram os espectros Raman dos sólidos contendo cobre (Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$). Notam-se sinais que indicam a presença do óxido de cobre em todos os sólidos, em concordância com os resultados de difração de raios X.

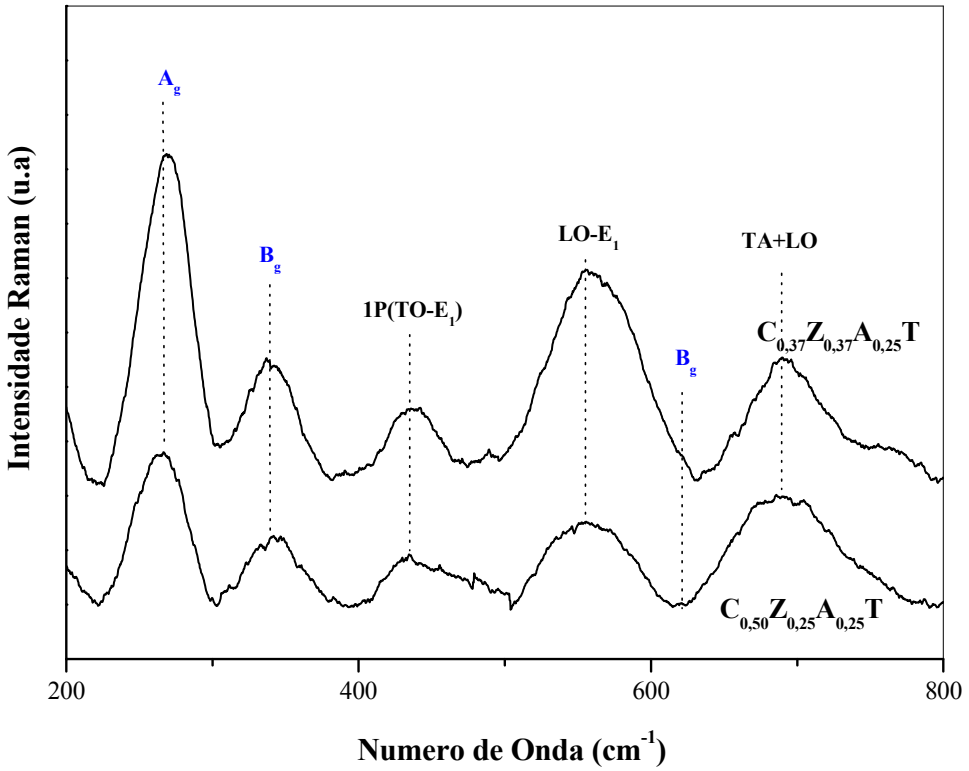


Figura 60. Espectros Raman das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

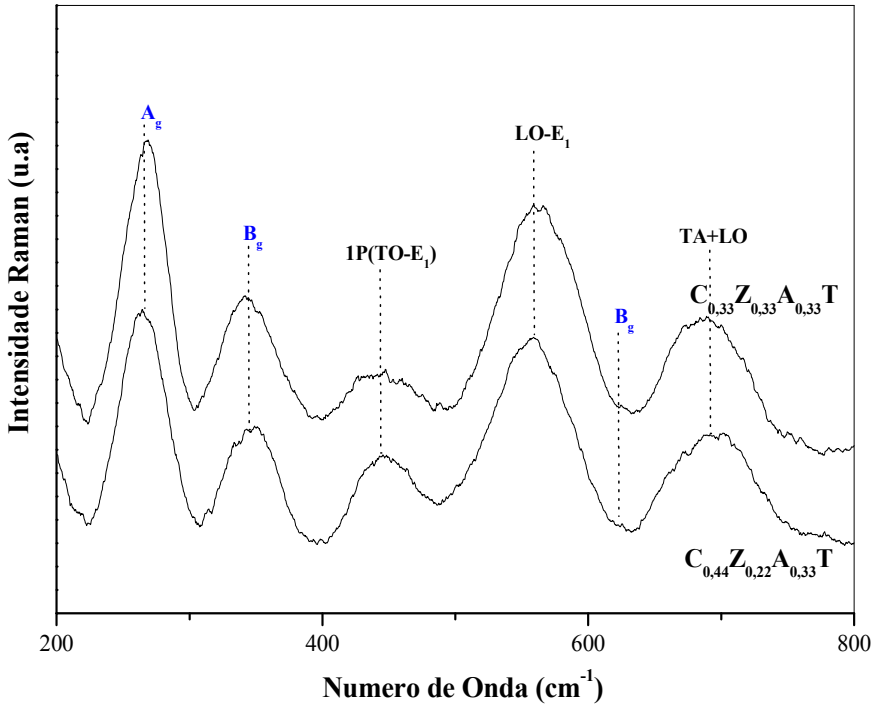


Figura 61. Espectros Raman das Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Nestes espectros, também são observadas bandas características do óxido de zinco (LO-E_1, LO-E_1). Alem disso nota-se uma banda entre 610 e 790 cm^{-1}, oriunda do acoplamento dos modos de vibração TA+LO do óxido de zinco. Esta banda se deve à soma de um modo transversal acústico com um modo longitudinal óptico na estrutura hexagonal do óxido de zinco.

A espectroscopia Raman confirmou os defeitos provocados pela espécie Al^{+3} na rede do óxido de níquel, desfavorecendo a vibração de acoplamento LO+TO. Observou-se, também, que o zinco dificultou a incorporação do alumínio na rede do óxido de níquel, promovendo o acoplamento dos modos de vibração. No caso dos sólidos contendo cobre, observou-se a presença dos óxidos de cobre e de zinco em todos os casos, comprovando a presença dessas fases nas amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$, as que não foram observadas claramente através dos estudos de difração de raios X.

4.3.5 Medida da área superficial especifica e porosidade dos sólidos obtidos a partir de hidrotalcitas

4.3.5.1 Áreas superficiais especificas e porosidades dos sólidos contendo níquel obtidos a partir das hidrotalcitas

A Tabela 20 mostra os valores da área superficial especifica, calculados a partir das curvas de $1/[Vm(p^0/p -1)]$ vs p^0/p até o valor de 0,20, a partir dos dados de adsorção de nitrogênio e do modelo de BET das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$. Nota-se que o sólido com o conteúdo mais alto de alumínio (Amostra $N_{0,66}A_{0,33}T$) apresentou área superficial especifica mais elevada, em concordância com dados disponíveis na literatura [Marquevich *et al*, 2003].

Tabela 20. Valores da área superficial especifica (Sg) e volume e raio de poro das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Amostra	(Sg) (m^2/g)	Volume de Poro (BJH) (cm^3/g)	Raio de Poro (BJH) (nm)
$\mathbf{N_{0,75}A_{0,25}T}$	154	0,38	4,45
$\mathbf{N_{0,66}A_{0,33}T}$	200	0,50	4,17

As isotermas de adsorção e dessorção destes sólidos, mostradas na Figura 62, apresentaram a forma das isotermas do tipo IV, correspondente a sólidos mesoporosos, que se caracterizam por uma malha de histerese, ocasionada pela condensação capilar e pela limitação na adsorção do nitrogênio em valores altos de p/p^0 [Sing et al, 1985].

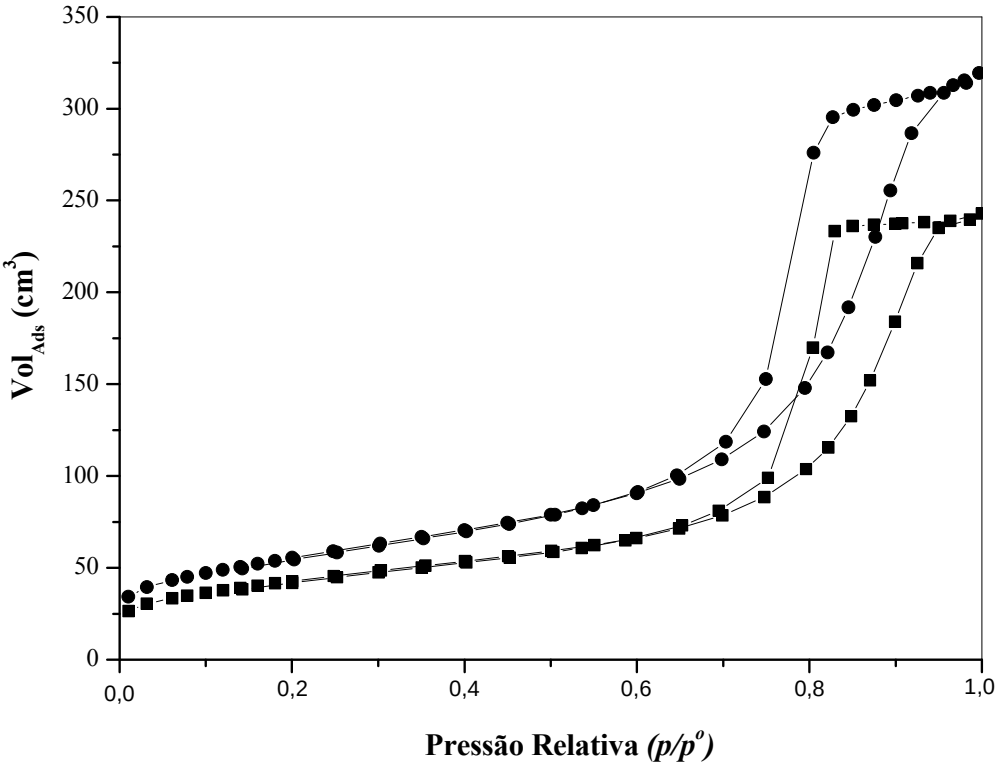


Figura 62. Isotermas de adsorção-dessorção das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ (-■-) e $N_{0,66}A_{0,33}T$ (-●-). N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

A forma da malha de histerese, mostrada por estes sólidos, segundo a classificação da IUPAC, é do tipo H1, típica de materiais porosos formados por aglomerados de esferas uniformes com um arranjo regular e que apresentam uma estreita distribuição de poros [Sing et al, 1985]. Nestes sólidos, observa-se que a maior dessorção do nitrogênio ocorre em valores de p/p^0 inferiores a 0,83 e que a curva de dessorção se iguala à de adsorção em valores próximos de 0,65. Em relação ao volume total adsorvido, ele foi maior na Amostra $N_{0,66}A_{0,33}T$, que apresentou a área superficial especifica mais elevada.

A distribuição do tamanho de poros das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$, obtida a partir das isotermas de dessorção e utilizando o método BJH (Barrett, Joyner, Halenda), é mostrada na Figura 63 [Barret *et al*, 1951].

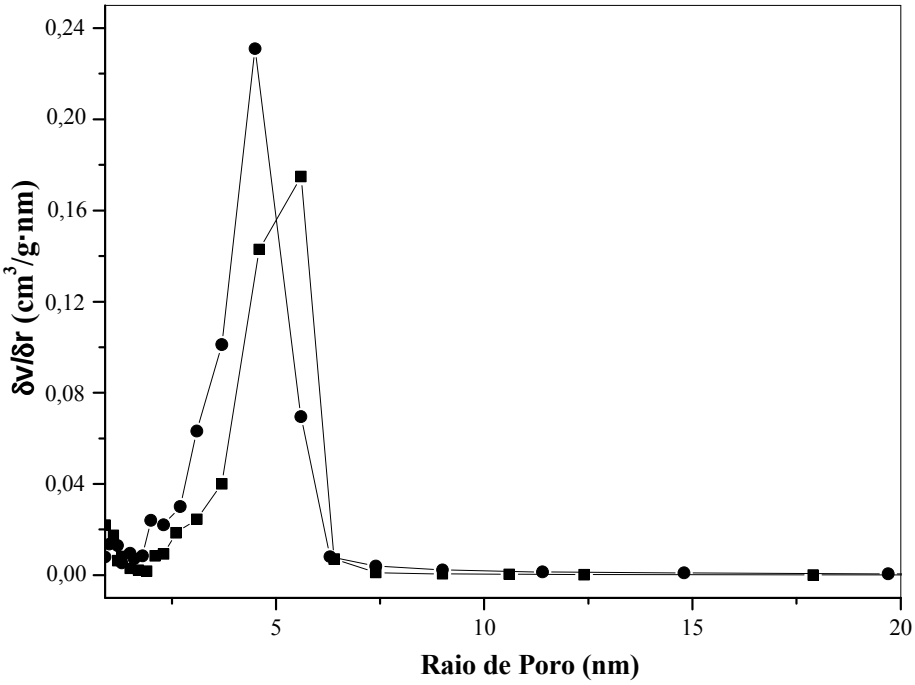


Figura 63. Distribuição de radio de poros das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ (-■-) e $N_{0,66}A_{0,33}T$ (-●-). N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

As curvas mostraram que estes sólidos apresentaram poros com diâmetros entre 2,0 e 7,5 nm na Amostra $N_{0,75}A_{0,25}T$ e de 2,0 a 6,2 nm na Amostra $N_{0,66}A_{0,33}T$. Os valores de volume e diâmetro de poro destes sólidos são mostrados na Tabela 20. A Amostra $N_{0,66}A_{0,33}T$ apresentou um valor de volume de poro mais alto e um diâmetro de poro menor.

As amostras contendo zinco ($N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$) apresentaram valores próximos da área superficial específica, como mostra a Tabela 21. As isotermas de adsorção e dessorção destes sólidos são mostradas na Figura 64. A isotermas de adsorção e dessorção da Amostra $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ pertencem ao tipo IV, com perfis similares àqueles mostrados pela Amostra $N_{0,75}A_{0,25}T$, indicando um caráter mesoporoso. No entanto, observa-se uma variação brusca na curva de dessorção de nitrogênio, entre os valores de 0,45 e 0,50 de p/p^0, provavelmente devido à evaporação súbita de nitrogênio nesse valor da pressão relativa, o que ocasiona o fechamento da curva da histerese. A forma da histerese deste material pertence ao tipo H1, o que indica a forma estreita e regular dos seus poros [Sing et al, 1985].

Tabela 21. Valores da área superficial especifica (Sg), volume e raio de poro dos sólidos calcinados; $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Amostra	**(Sg) (m^2/g)**	**Volume de Poro (BJH) (cm^3/g)**	**Raio de Poro (BJH) (nm)**
$\mathbf{N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T}$	112	0,20	4,45
$\mathbf{N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T}$	127	0,59	10,16
$\mathbf{N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T}$	172	0,65	5,70
$\mathbf{N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T}$	182	0,48	6,38

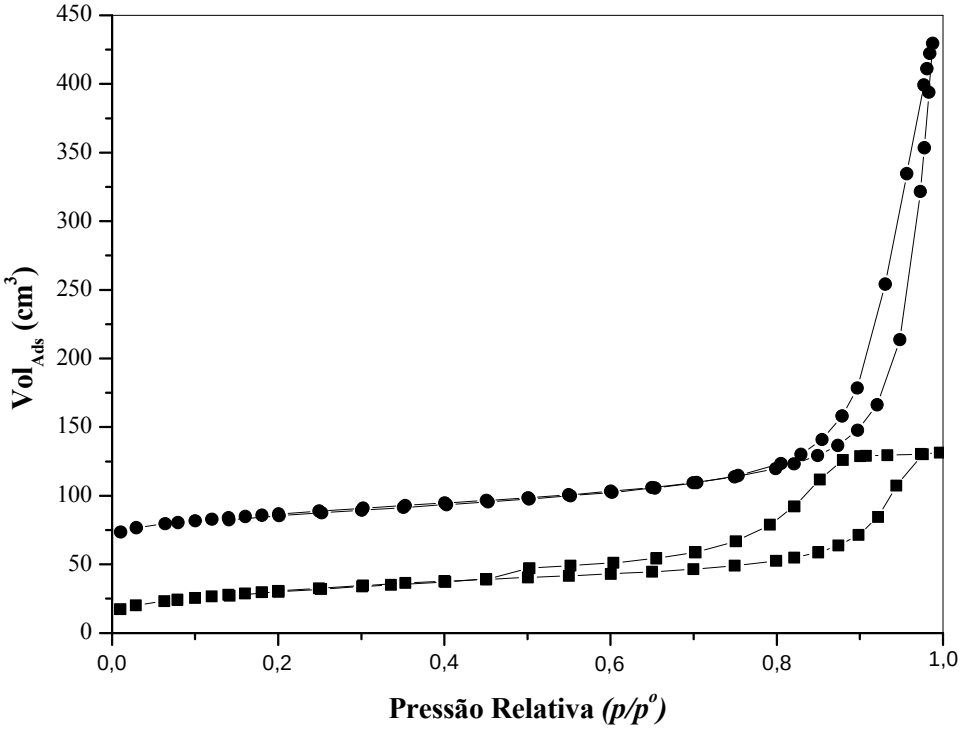


Figura 64. Isotermas de adsorção-dessorção das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ (-■-) e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ (-●-). N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

A Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ mostrou isotermas do tipo II, características de um sólido com macroporos. Neste caso, não se observou um patamar em valores altos de p/p^0, como nas Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, devido ao maior tamanho dos poros deste material. No entanto, a presença de histerese (tipo H3) indica que também existem mesoporos na estrutura, o que sugere que este sólido contém agregados de partículas arrumadas em forma de placas que originam poros em forma de fendas [Sing et al, 1985].

Através da Figura 65 da Tabela 21 observou-se que a Amostra $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ apresentou poros menores e área superficial específica mais baixa que a Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$; entretanto, este solido apresentou partículas de óxido de níquel com

maiores dimensões e menor volume de poro, o que explica a área superficial específica mais baixa mostrada por este material.

A mudança brusca na isoterma da Amostra $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ entre os valores de 0,45 e 0,50 de p/p^0, originou um pico agudo na distribuição de poros deste material, próximo de 1,88 nm, como mostrado na Figura 65(b), pelo qual a distribuição de poros mostrada na Figura 65(a) corresponde à adsorção do nitrogênio no sólido $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$.

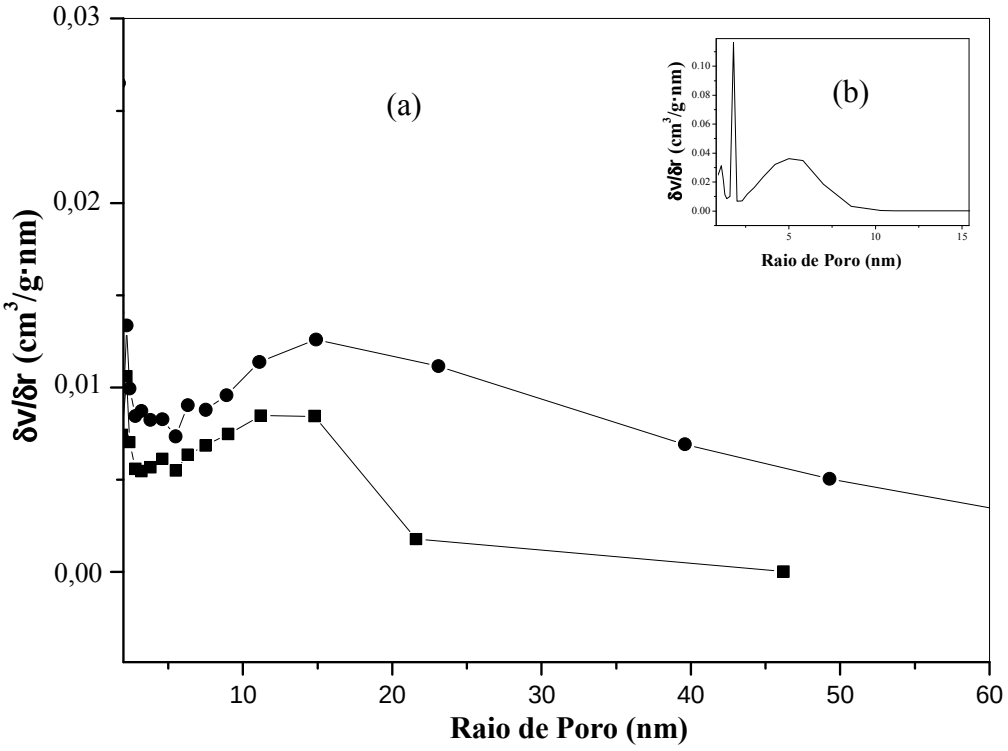


Figura 65. (a) Distribuição de radio de poros das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $N_{0,.37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, (b) Distribuição de poros obtida pela isoterma de dessorção do solido $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Observa-se, também, que os tamanhos dos poros da Amostra $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ estão distribuídos principalmente em valores que oscilam entre 2 e 20 nm, sendo que distribuição média é próxima a 4,45 nm, como mostrado na Tabela 21. Em relação à Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, o tamanho médio dos poros varia entre 2 e 60 nm, o que origina a estrutura mesoporosa, detectada pela isoterma deste material, com uma distribuição media dos poros em 10,16 nm.

Através da Tabela 21, pode-se observar que os materiais de níquel, zinco e com conteúdo mais alto de alumínio (Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$) apresentaram áreas superficiais especificas mais elevadas que aqueles contendo zinco e conteúdo mais baixo de alumínio (Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$). No caso dos materiais contendo conteúdo mais alto de alumínio, as área superficiais específicas apresentaram valores próximos, mostrando que o aumento do zinco não influiu nesses parâmetros.

As isotermas destes sólidos apresentaram perfis similares àquele mostrado pela Amostra $N_{0,66}A_{0,33}T$, o que é característico dos sólidos mesoporosos, com poros estreitos em forma de capilares, formados por agregados regulares de partículas como mostra a Figura 66. Nestes materiais não há evidencia de poros em forma de fendas como no caso da Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$.

A Figura 67 e a Tabela 21 mostraram que a Amostra $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ apresentou poros menores que a Amostra $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$ e maior volume de poros. Os valores de área superficial especifica e as isotermas mostraram que estes dois materiais não apresentaram diferenças significativas em termos de propriedades texturais.

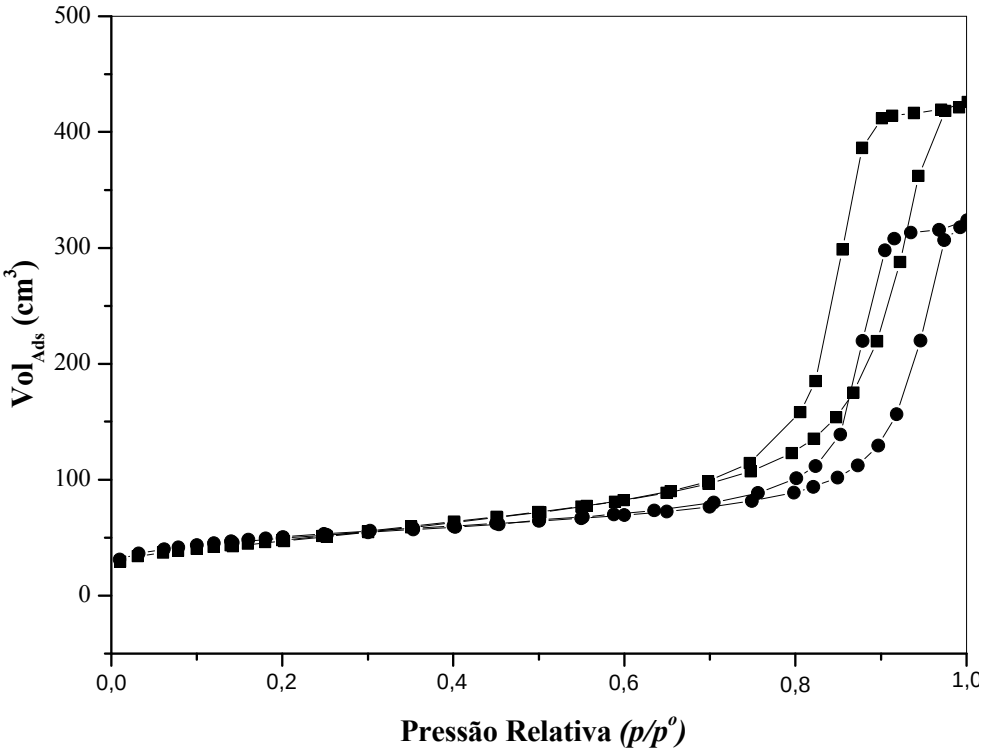


Figura 66. Isotermas de adsorção-dessorção das Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ (-■-) e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$ (-●-). N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

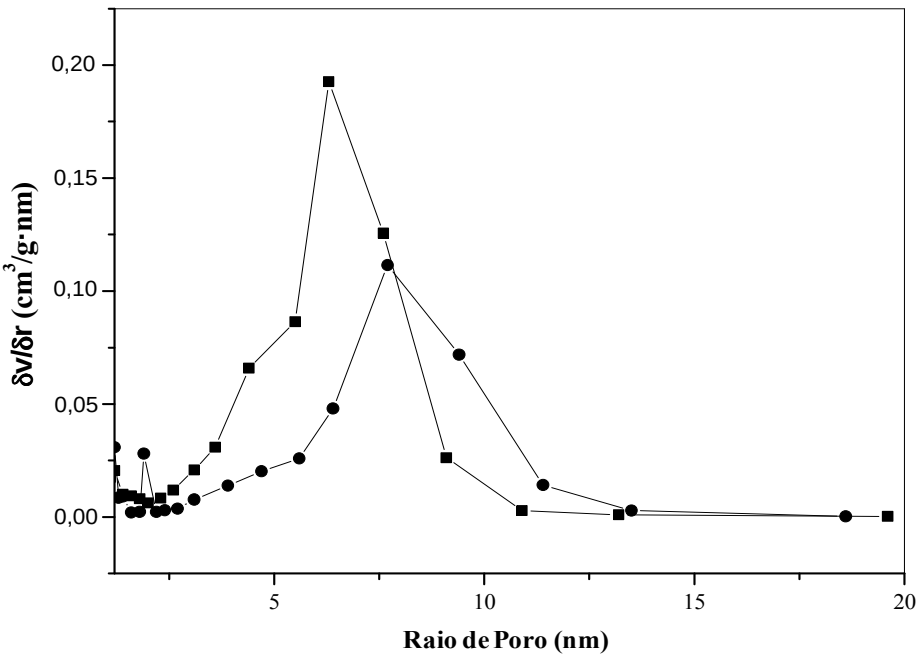


Figura 67. Distribuição de radio de poros das Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ (-■-) e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$ (-●-). N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

4.3.5.2 Áreas superficiais especificas e porosidades dos sólidos contendo cobre obtidos a partir de hidrotalcitas

Os sólidos contendo cobre apresentaram características texturais diferentes daquelas mostradas pelos materiais contendo níquel. Estas variações se devem, em parte, aos diferentes processos de formação do óxido de cobre.

A Tabela 22 apresenta os dados referentes às propriedades texturais dos sólidos contendo cobre. Nas amostras contendo conteúdo mais baixo de alumínio (Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$), observa-se que a Amostra $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ apresentou área superficial específica mais alta que a Amostra $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, indicando que o zinco leva à diminuição destas propriedades.

Tabela 22. Valores da área superficial especifica (Sg), volume e raio de poro dos sólidos calcinados; $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Amostra	(Sg) (m^2/g)	Volume de Poro (BJH) (cm^3/g)	Raio de Poro (BJH) (nm)
$C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$	69	0,46	13,35
$C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$	46	0,29	11,84
$C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$	36	0,18	10,48
$C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$	33	0,16	10,36

As isotermas destes sólidos, mostradas na Figura 68, indicam e presença de poros em forma de fendas, ocasionados por partículas aglomeradas em forma de placas e que correspondem às isotermas do tipo II na classificação da IUPAC. No entanto, a histerese

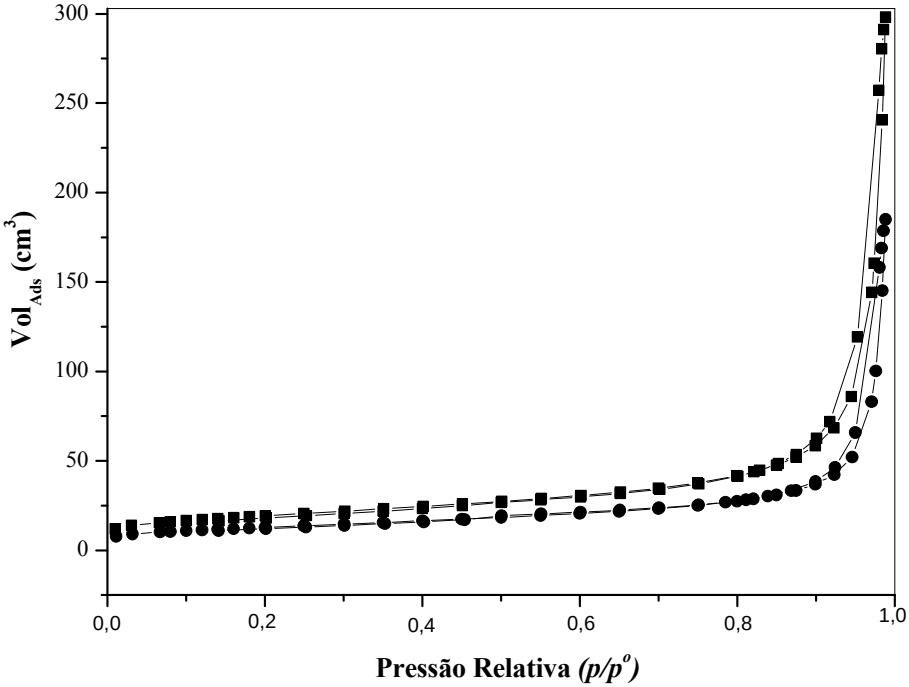


Figura 68. Isotermas de adsorção-dessorção das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ (-■-) e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ (-●-). C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

observada mostra que parte dos poros presentes na estrutura dos materiais têm dimensões de mesoporos. Este fato é ilustrado pela distribuição de poros apresentada por estes compostos como indicam a Figura 69 e a Tabela 22. Observa-se que os poros apresentaram valores de diâmetro entre 2 e 75 nm, com média de poro de 13,3 na Amostra $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e 11,8 na Amostra $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. O volume de poro da primeira amostra é maior que aquele da segunda amostra. este fato explica o valor mais elevado da área superficial especifica mostrado por este material.

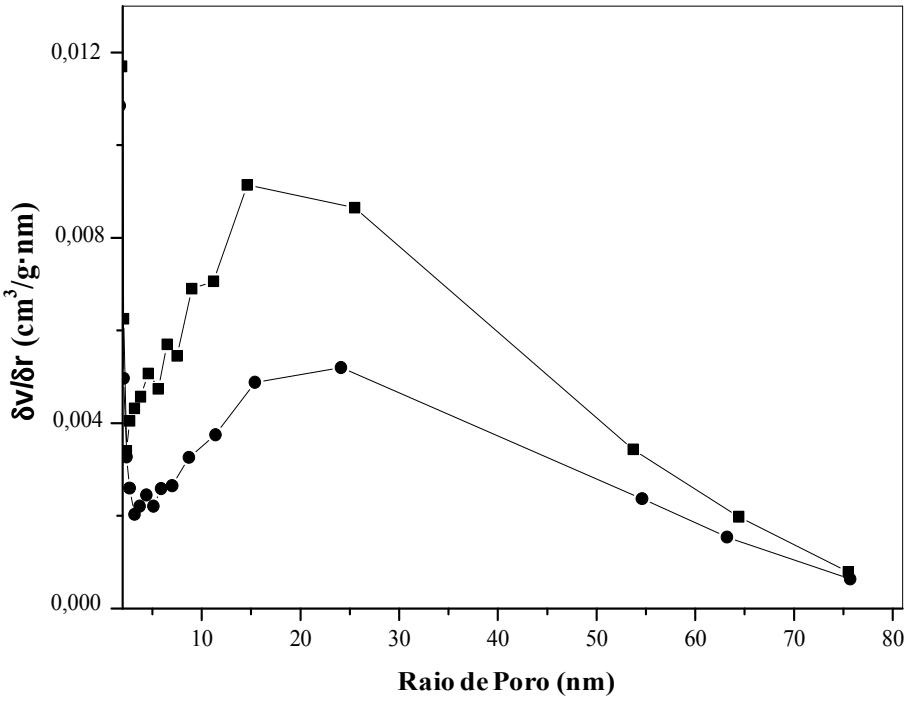


Figura 69. Distribuição de raio de poros das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ (-■-) e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ (-●-). C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Os sólidos baseados em cobre, com conteúdo mais alto de alumínio (Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$), mostraram áreas superficiais especificas mais baixas que aqueles com teor mais baixo de alumínio, resultado que se mostra em concordância com dados da literatura [Alejandre *et al*, 1999]. Este trabalho mostra que os sólidos baseados em cobre obtidos, a partir de estruturas do tipo hidrotalcitas geralmente apresentam áreas superficiais especificas que diminuem com o conteúdo de alumínio. Isto pode estar relacionado com a temperatura em que ocorre o colapso da estrutura HTLc dos precursores. As estruturas dessas amostras colapsaram em temperaturas inferiores a 200 ^{o}C; este fato possivelmente conduz ao empilhamento desordenado das lamelas constituintes da estrutura HTLc, originando os poros em forma de fendas observado pelas isotermas destes materiais (Figura 70).

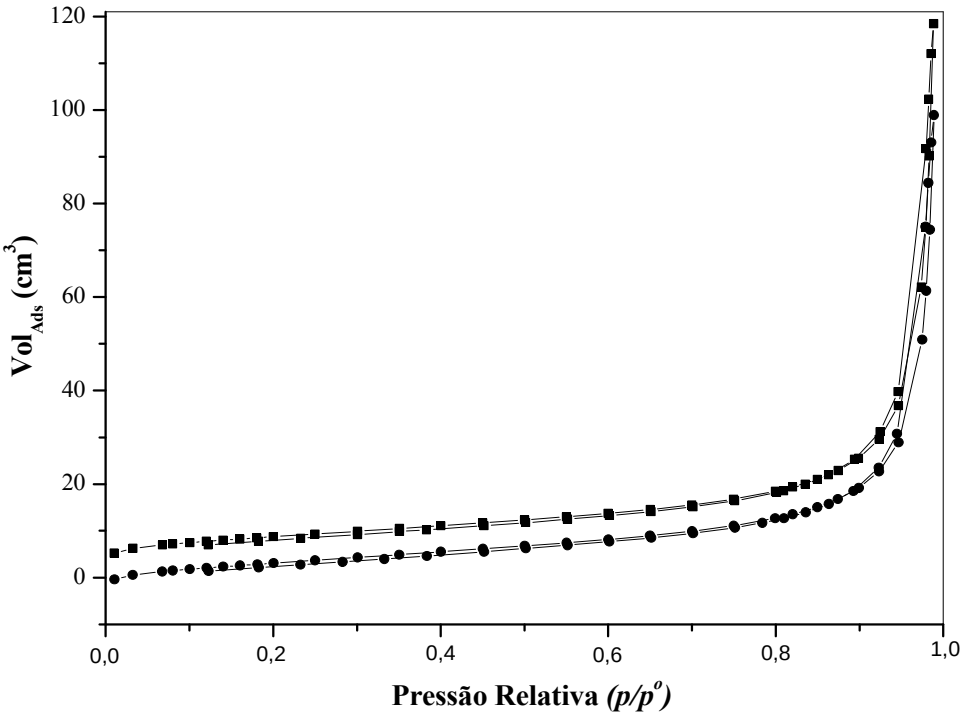


Figura 70. Isotermas de adsorção-dessorção das Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ (-■-) e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$ (-●-). C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Os valores mais elevados de área superficial específica, mostrado pelos sólidos contendo cobre e teor mais baixo de alumínio pode dever-se à presença do hidróxido de cobre presente nesses materiais, esta fase pode estar distribuída em todo o solido original e formando partículas de óxido de cobre que podem atuar como pilares ou colunas que diminuem o efeito do colapso da estrutura HTLC, permitindo a formação de um número maior de poros.

A distribuição de poros destes sólidos, mostrada na Figura 71, originou curvas que indicam que os diâmetros variaram entre 5 e 75 nm, indicando que eles possuem mesoporos e macroporos na estrutura.

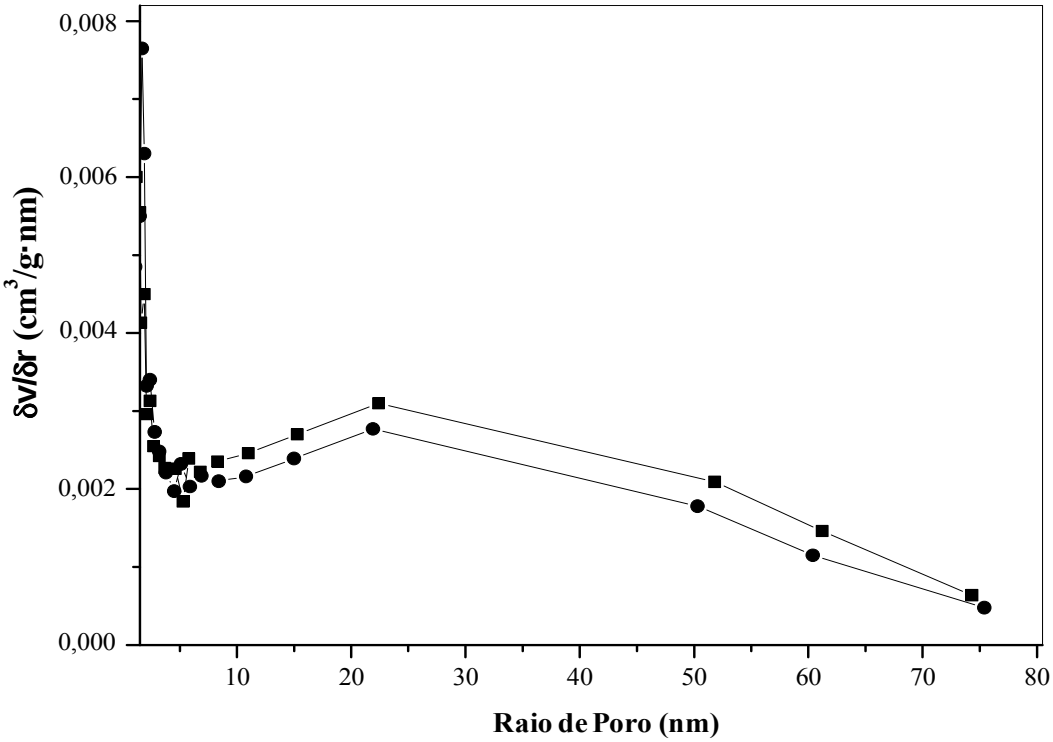


Figura 71. Distribuição de radio de poros das Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ (-■-) e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$ (-●-). C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

4.3.6 Medida da dispersão e área metálica do cobre

A Tabela 23 mostra os dados de dispersão e área do cobre metálico, calculados nos catalisadores contendo cobre, usando as mesmas condições de redução aplicadas na redução *in situ*, previa à reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água.

Observa-se que as Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, apresentaram valores similares de dispersão do cobre metálico, enquanto que o catalisador $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ mostrou área metálica mais elevada. Resultado que se mostra em concordância com conteúdo mais alto de cobre neste material e com a área superficial específica mais elevada mostrada por esta amostra.

Tabela 23. Valores da dispersão e da área metálica do cobre presente nos catalisadores $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Amostra	Dispersão (%)	Área Metálica (m^2/g)
$C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$	39,2	60,7
$C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$	40,0	36,6
$C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$	25.0	25,2
$C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$	22,4	14.9

Em relação às Amostras com o conteúdo mais baixo de cobre ($C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$), os valores de dispersão forma próximos, da mesma forma que os sólidos contendo conteúdo mais alto de cobre. A Amostra $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$, apresentou área metálica mais elevada, um fato que pode ser atribuído à maior área superficial especifica mais elevada deste material e a seu conteúdo mais alto de cobre.

4.3.7 Redução termoprogramada dos sólidos obtidos a partir de hidrotalcitas

4.3.7.1 Redução termoprogramada dos sólidos contendo níquel obtidos a partir de hidrotalcitas

A Figura 72 mostra os perfis de redução das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$, em que podem ser observados um pico largo que se estende de 330 a 830 °C. A deconvolução desse pico evidenciou a presença de partículas de óxido de níquel com diferentes graus de interação com as espécies Al^{3+}, o que origina a presença de picos a diferentes temperaturas.

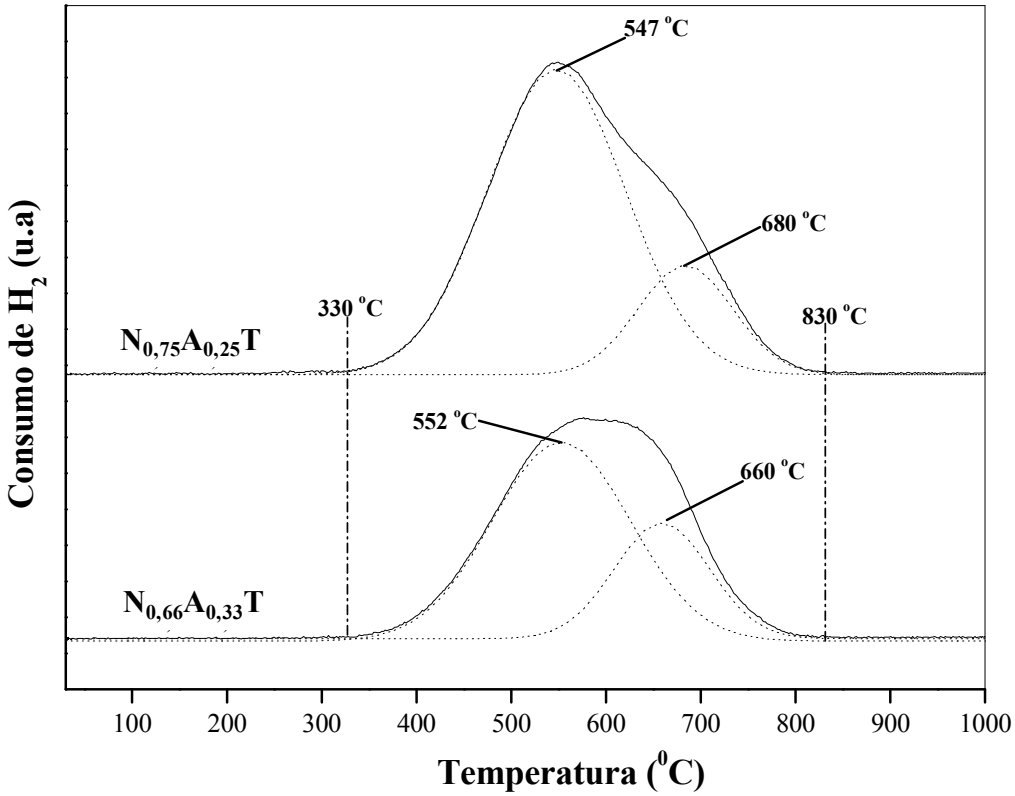


Figura 72. Curva de redução termoprogramada das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

As curvas de redução indicaram que a Amostra $N_{0,66}A_{0,33}T$ apresentou maior proporção de óxido de níquel redutível em temperaturas mais elevadas (Tabela 24), devido à presença de maior quantidade de cátions Al^{3+} na rede do óxido de níquel, que confere ao sólido maior resistência à redução [Titulaer *et al*, 1994]. Os difratogramas de raios X destes materiais evidenciaram a incorporação de íons Al^{3+} na estrutura do óxido de níquel, o que afeta os seus parâmetros de rede. A análise dos perfis de redução mostra que este efeito aumenta a resistência das partículas do óxido de níquel à redução.

Tabela 24. Teor de níquel redutível, quantificado a partir dos valores das áreas dos picos obtidos da deconvolução das curvas de redução das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$. N e A indicam a presença de níquel e alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

	Teor de níquel redutível (%)	
Amostra	**Primeiro pico**	**Segundo Pico**
$\mathbf{N_{0,75}A_{0,25}T}$	80,4	19,6
$\mathbf{N_{0,66}A_{0,33}T}$	71,4	28,6

As curvas de redução termogramada das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ são mostradas na Figura 73. A faixa de temperatura em que houve consumo de hidrogênio por estes sólidos ocorreu no intervalo de 300 a 750 °C, que são valores mais baixos que aqueles correspondentes aos sistemas contendo apenas níquel e alumínio. Isto sugere que a adição de zinco ocasionou a diminuição da interação entre os cátions Al^{3+} e o óxido de níquel, em concordância com os difratogramas de raios X, que mostraram um aumento dos parâmetros de rede do óxido de níquel. Devido ao zinco, nos perfis de redução destas amostras, apareceu um ombro em 340 °C, característico de partículas de níquel que não interagem com as espécies Al^{3+} presentes no solido [Scheffer *et al*, 1989].

A deconvolução das curvas de redução originou três picos que mostram os diferentes graus de interação entre os cristais de óxido de níquel e as espécies de Al^{+3}. Observa-se a existência de partículas de óxido de níquel que interagem fracamente com estas espécies, evidenciado pelo pico a 370 °C na curva da Amostra $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e a 335 °C no caso da Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, o que sugere que a incorporação e o aumento do teor de zinco favoreceu a formação de partículas de óxido de níquel em fraca interação com as fases de alumínio e de zinco presentes.

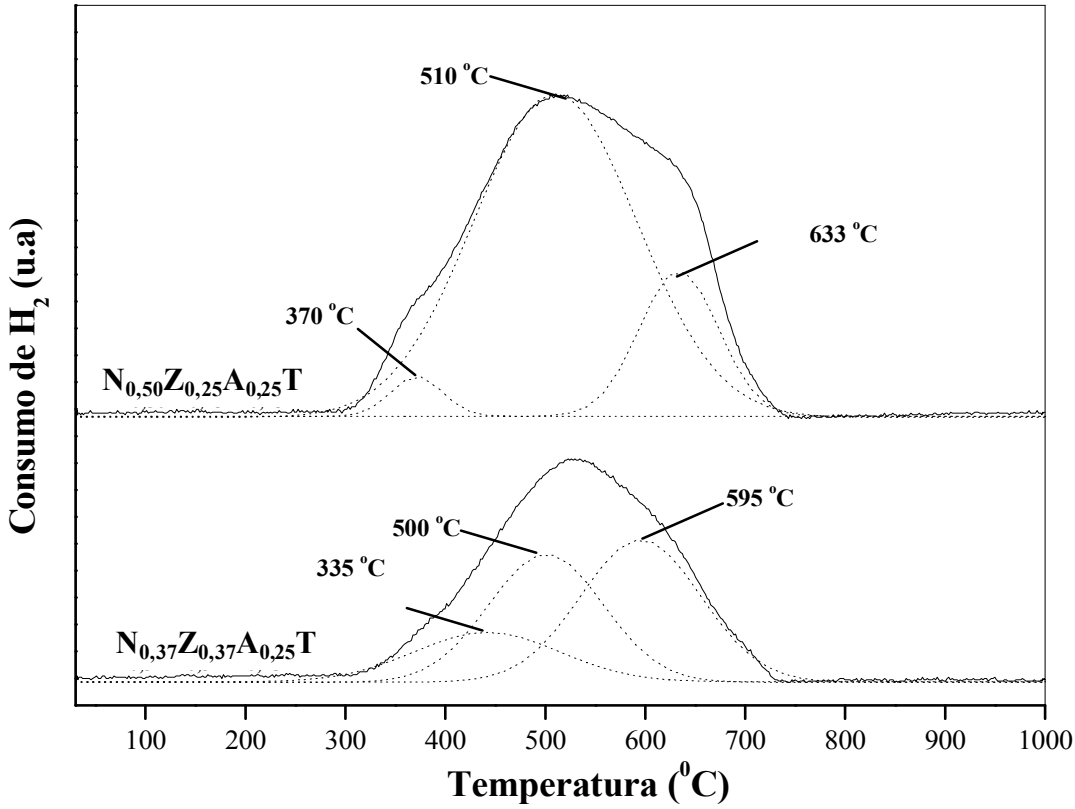


Figura 73. Curva de redução termoprogramada das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Observa-se um pico próximo de 500 °C nas curvas dos dois materiais e outro sinal a 630 e 695 °C no caso das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, respectivamente. Esses picos estão associados a partículas de óxido de níquel com diferentes graus de interação com o alumínio e pela possível existência de uma espécie de transição entre os óxidos individuais de níquel e de alumínio, para formar aluminato de níquel ($NiAl_2O_4$) [Scheffer *et al*, 1989; Cesteros *et al*, 2000].

O aumento do conteúdo de alumínio nos sólidos contendo níquel e zinco (Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$), conduziu ao deslocamento dos picos para

temperaturas mais elevadas como mostra a Figura 74. Observa-se, pelas curvas de deconvolução, que os intervalos de temperatura nos quais o óxido de níquel foi reduzido é menor que aqueles mostrados pelos materiais sem zinco ($N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$), provavelmente devido ao enfraquecimento da interação entre os íons Al^{3+} e o óxido de níquel, em concordância com os difratogramas de raios X que evidenciaram a expansão da rede do óxido de níquel. No entanto, esses picos também apareceram em temperaturas mais elevadas que aquelas observadas com as Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, as quais contém um teor mais baixo de alumínio, o que confirma a maior resistência à redução do óxido de níquel pelo efeito maior da presença das espécies Al^{3+}. Observa-se que nestas amostras o aumento do teor de zinco desloca os picos de redução à temperaturas mais baixas, o que confirma o conteúdo mais baixo de espécies Al^{3+}.

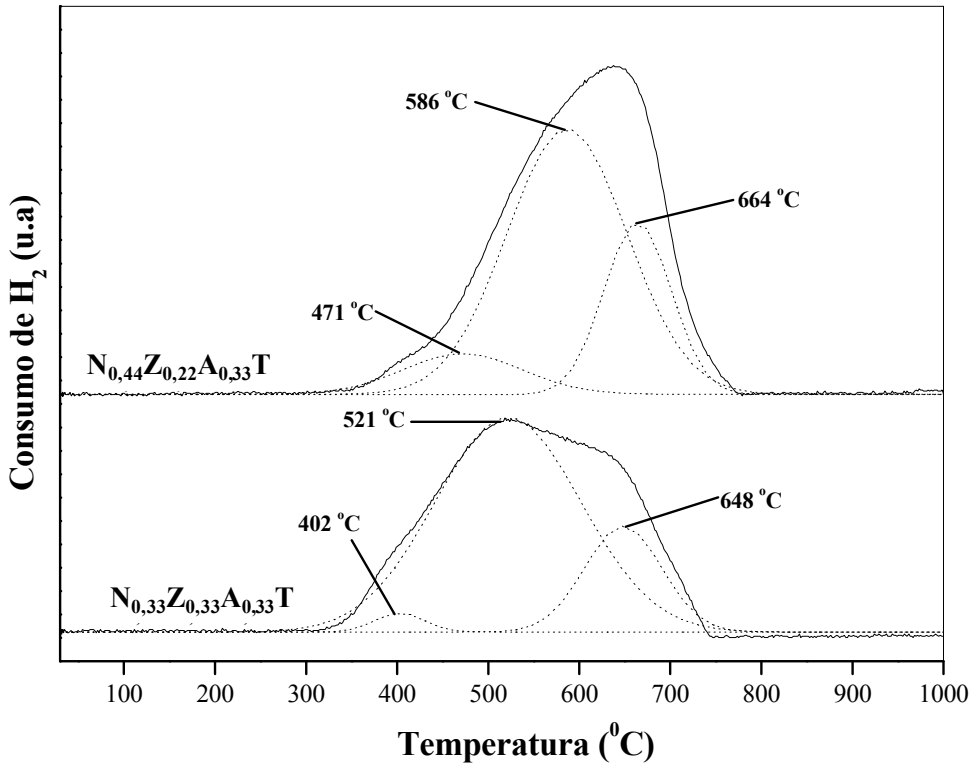


Figura 74. Curva de Redução Termoprogramada das Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

A Tabela 25 mostra os teores do oxido de níquel reduzido em cada um dos picos obtidos pela deconvolução das curvas de redução dos sólidos contendo níquel, zinco e alumínio. Observa-se que apenas a Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, apresentou consumo mais elevado de hidrogênio no terceiro pico. No entanto, também se observou pelas Figuras 73 e 74 que entre todos os sólidos contendo níquel, zinco e alumínio é Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ a que apresentou esse pico na temperatura mais baixa.

Tabela 25. Teor de níquel redutível, quantificado a partir dos valores das áreas dos picos obtidos da deconvolução das curvas de redução das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. N, Z e A indicam a presença de níquel, zinco e alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

	Teor de níquel redutível (%)		
Amostra	**Primeiro pico**	**Segundo Pico**	**Terceiro Pico**
$\mathbf{N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T}$	3,1	79,6	17,3
$\mathbf{N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T}$	18,4	37,7	43,9
$\mathbf{N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T}$	10,0	66,0	24,0
$\mathbf{N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T}$	2,3	77,5	20,2

A Tabela 26 mostra os dados de consumo de mols de hidrogênio por grama de amostra (mmols H_2/g de amostra) dos sólidos contendo níquel. Como esperado o consumo aumentou com o teor de níquel presente nos materiais.

A Figura 75 mostra as razões molares de níquel calculadas nos precursores, pela técnica de absorção atômica e as razões molares de consumo de hidrogênio calculado através das analises de TPR, assumindo que o todo o hidrogênio foi consumido na

Tabela 26. Consumo de hidrogênio, calculado a partir das áreas dos picos registrados nas curvas de redução termoprogramada dos sólidos contendo níquel. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Amostra	Consumo de hidrogênio (mmols H_2/g de amostra)
$\mathbf{N_{0,75}A_{0,25}T}$	7,6
$\mathbf{N_{0,66}A_{0,33}T}$	6,2
$\mathbf{N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T}$	6,1
$\mathbf{N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T}$	4,3
$\mathbf{N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T}$	5,6
$\mathbf{N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T}$	4,5

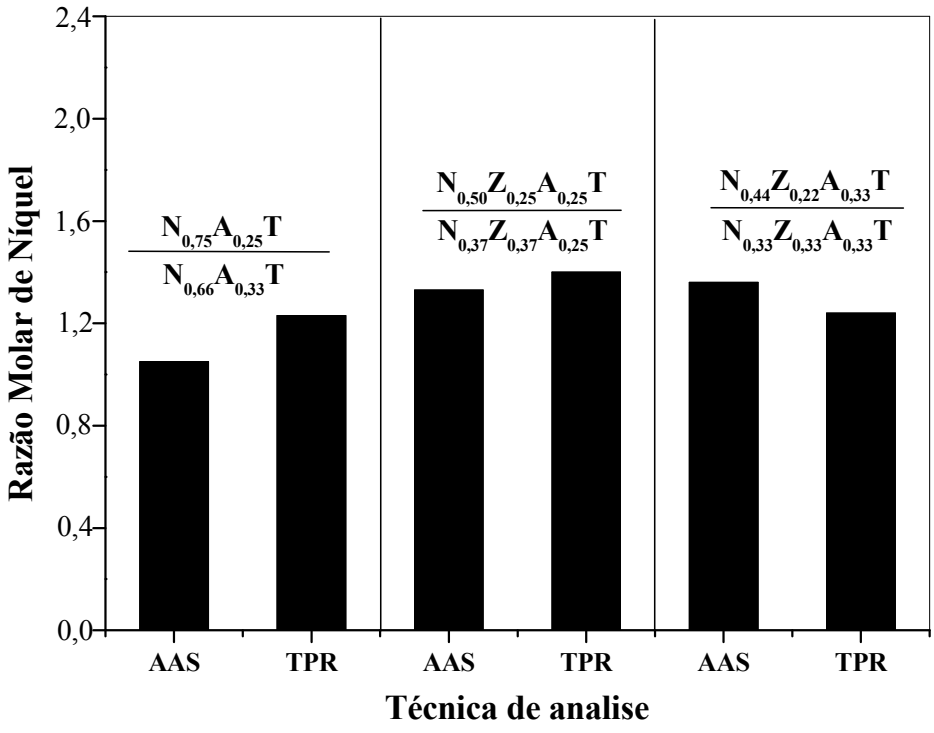


Figura 75. Razões molares de níquel calculadas por AAS e TPR dos sólidos contendo níquel e alumínio (Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$) e níquel, zinco e alumínio (Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$). N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

redução do óxido de níquel. Nos sólidos contendo níquel e alumínio (Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$) e naqueles contendo zinco com conteúdo mais baixo de alumínio (Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$), as razões molares calculadas por redução termoprogramada apresentam valores ligeiramente superiores.

No caso dos materiais contendo zinco e conteúdo mais alto de alumínio ($N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$) os resultados de absorção atômica mostram que razão molar de níquel é mais alta que a calculada por redução termoprogramada.

Estas diferenças podem ser atribuídas à difusão do hidrogênio no volume dos sólidos, que pode variar em função do conteúdo de alumínio na estrutura cúbica do óxido de níquel, fato evidenciado nos valores da razão molar entre os materiais sem a presença de zinco, nos que se encontrou a maior variação no valor da razão molar calculada pelas duas técnicas, como resultado do conteúdo mais alto de cátions Al^{+3} na amostra $N_{0,66}A_{0,33}T$.

4.3.7.2 Redução termoprogramada dos sólidos contendo cobre obtidos a partir de hidrotalcitas

A Figura 76 mostra as curvas de redução termoprogramada das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. Observa-se um pico em uma faixa estreita de temperatura, caracterizado por um valor máximo em 225 °C no caso da Amostra $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e em 236 °C, no caso da Amostra $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, associado à redução do oxido de cobre presente nestes sólidos, em concordância com os resiltados encontrados na literatura [Venugopal *et al* 2009; Velu *et al,* 1999].

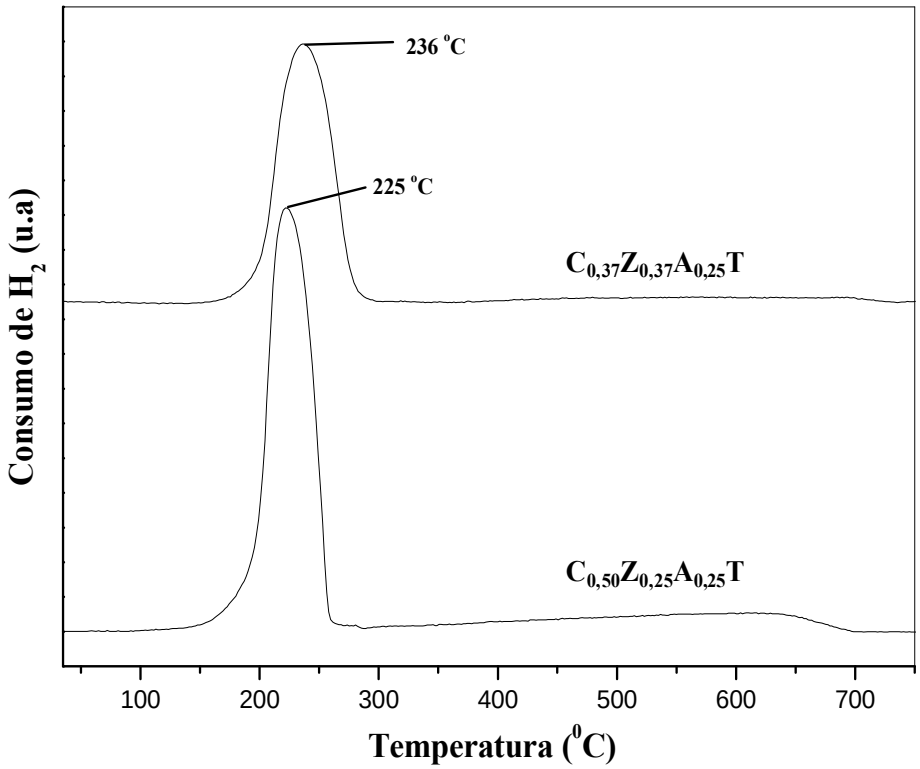


Figura 76. Curva de Redução Termoprogramada das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Ao aumentar o teor de zinco houve um deslocamento do pico de redução para temperaturas mais elevadas. A temperatura mas baixa requerida para redução da Amostra $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ pode ser devido ao menor diâmetro de partículas do óxido de cobre presentes neste material, o que favorece o processo de redução, assim como à maior quantidade de átomos de cobre na superfície do solido, como demonstrado pelo valor da área metálica apresentada por este material.

Nestes sólidos, observa-se um pico amplo e com pouca intensidade, que se prolonga até 650 °C, que pode ser resultado da redução dos ânions carbonato que ficaram retidos na estrutura, devido ao rápido colapso que ocorreu nestes sólidos durante o processo de calcinação. Segundo a literatura, este processo ocasiona a

retenção deste tipo de ânions no interior dos sólidos [Alejandre *et al*, 1999]. Este pico largo não foi atribuído à existência de aluminato de cobre, pelo fato desta fase não ter sido detectada pelos difratogramas de raios X e pelo fato da temperatura de calcinação empregada não ter sido suficientemente alta para a formação dessa espécie, que se forma em sólidos calcinados acima de 650 °C [Alejandre *et al*, 1999].

O aumento do teor de alumínio nos materiais contendo cobre (Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$) deslocou o pico de redução do óxido de cobre para temperaturas mais elevadas, como mostrado na Figura 77.

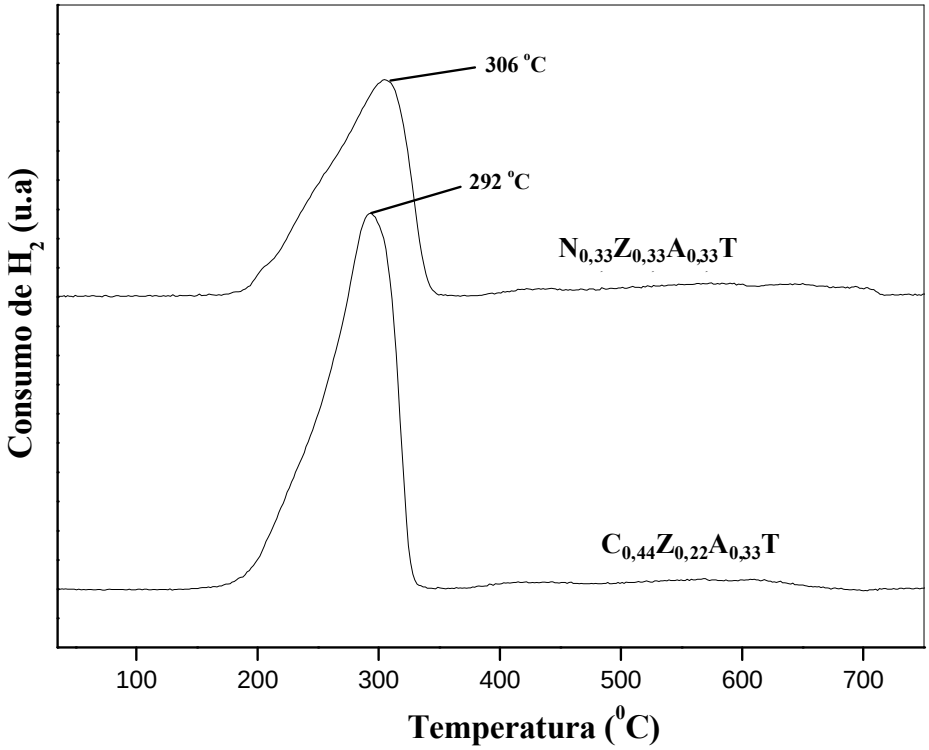


Figura 77. Curva de Redução Termoprogramada das Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

A redução do cobre presente nestes materiais foi iniciado em temperaturas mais baixos que 200 °C, como resultado da redução dos átomos de cobre na superfície destas

amostras. No entanto, os resultados de dispersão de cobre destas amostras indicam que mais do 75 % do cobre presente nestes materiais está no volume do solido. Isto indica que há a necessidade da difusão do hidrogênio ao interior do solido para que ocorra a redução, o que exige mais tempo e de temperaturas mais elevadas para que a redução ocorra. No caso dos sólidos com conteúdo mais baixo de alumínio (Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$), a dispersão mais elevada de cobre na superfície facilita a redução dessa espécie, e o maior volume de poro, assim como a área superficial específica mais elevada desses materiais, facilitam a difusão do hidrogênio para o interior do solido.

A Tabela 27 mostra os dados de consumo de hidrogênio das amostras contendo cobre, obtidos através dos perfis de redução. Observa-se o aumento do consumo de hidrogênio em função do conteúdo de cobre presente nos materiais.

Tabela 27. Consumo de hidrogênio, calculado a partir das áreas dos picos registrados nas curvas de redução termoprogramada dos sólidos contendo cobre. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Amostra	**Consumo de hidrogênio (mmols)** (mmols H_2/g de amostra)
$C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$	4,7
$C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$	3,4
$C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$	3,8
$C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$	2,5

A Figura 78 mostra a comparação entre as razões molares das amostras de cobre contendo o mesmo conteúdo de alumínio, usando as técnicas de absorção atômica e redução termoprogramada. Os resultados mostram que os valores obtidos pelas duas

técnicas são bastante próximos, o que sugere que nestes materiais a difusão do hidrogênio no volume dos sólidos e o aumento do conteúdo de alumínio, são fatores menos determinantes que nos materiais de níquel.

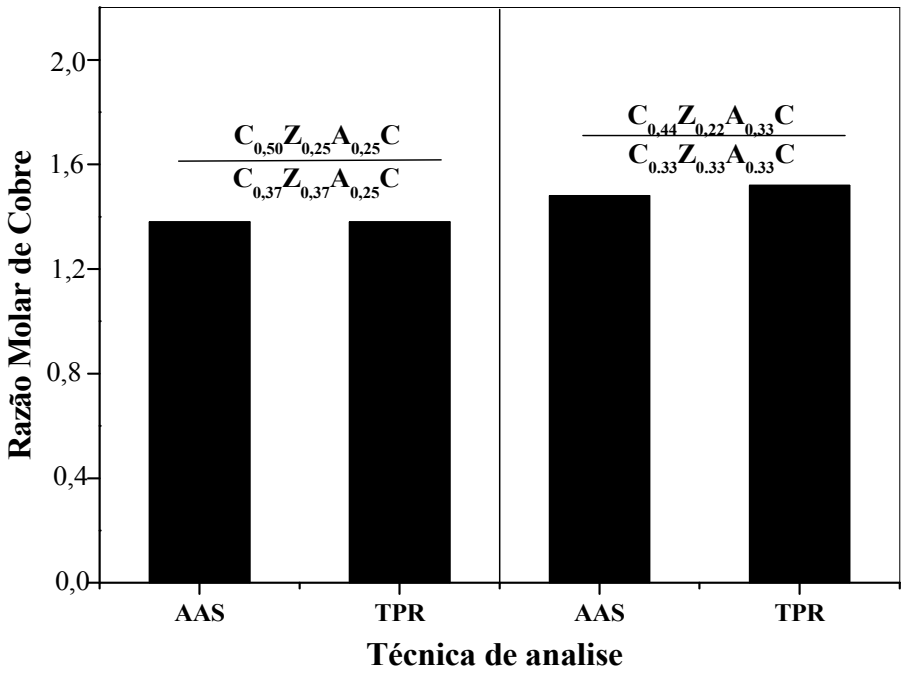


Figura 78. Razões molares de cobre calculadas por AAS e TPR dos sólidos contendo cobre, zinco e alumínio (Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$). C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

4.3.8 Medida da atividade catalítica das Amostras obtidas a partir de hidrotalcitas

4.3.8.1 Medida da atividade catalítica dos sólidos contendo níquel obtidos a partir de hidrotalcitas

As percentagens de conversão de monóxido de carbono obtidas sobre os catalisadores contendo níquel e alumínio (Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$), são

mostrados na Figura 79. Observa-se que os dois sólidos se mostraram ativos na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água e que a percentagem de conversão aumenta com a temperatura até 250 °C no caso do catalisador $N_{0,75}A_{0,25}T$ e 300 °C no caso do catalisador $N_{0,66}A_{0,33}T$.

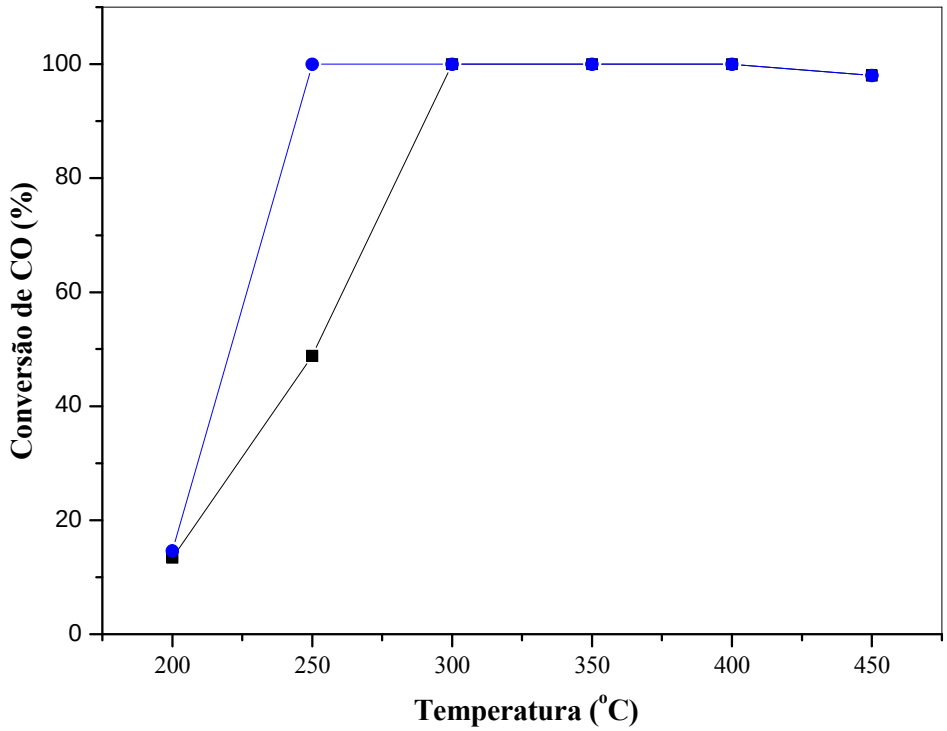


Figura 79. Conversão de monóxido de carbono pela da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ (-■-) e $N_{0,66}A_{0,33}T$ (-●-), na faixa de 200 a 450 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

A Amostra $N_{0,66}A_{0,33}T$ mostrou conversões mais elevadas que a Amostra $N_{0,75}A_{0,25}T$ em temperaturas baixas. No entanto, a partir de 300 °C, as conversões não apresentaram diferenças significativas, sendo observada uma ligeira diminuição a 450 °C no caso das duas amostras. A atividade catalítica mais elevada, mostrada pela Amostra $N_{0,66}A_{0,33}T$, em temperaturas inferiores a 300 °C pode ser atribuída ao conteúdo mais alto de níquel e à área superficial específica mais elevada, apresentadas por este sólido. A partir dos 300 °C, o fator mais importante para conversão é a

temperatura em que a reação é conduzida, não sendo observadas diferenças significativas nas conversões de monóxido de carbono (Tabela D1, Apêndice D, anexos). A diminuição da atividade observada a 450 ^{o}C, pode ser devido a fatores termodinâmicos, que limitam a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água em altas temperaturas, devido ao seu caráter exotérmico.

Durante a avaliação catalítica destes materiais, além da produção do dióxido de carbono, se detectou metano, produto indesejável pelo consumo de parte do hidrogênio produzido durante a reação. Como mostra a Figura 80, o catalisador com teor mais alto de alumínio produziu a maior quantidade de metano, principalmente a 350 °C, temperatura na que se detectaram percentagens de conversão de monóxido de carbono a metano superiores ao 4 %.

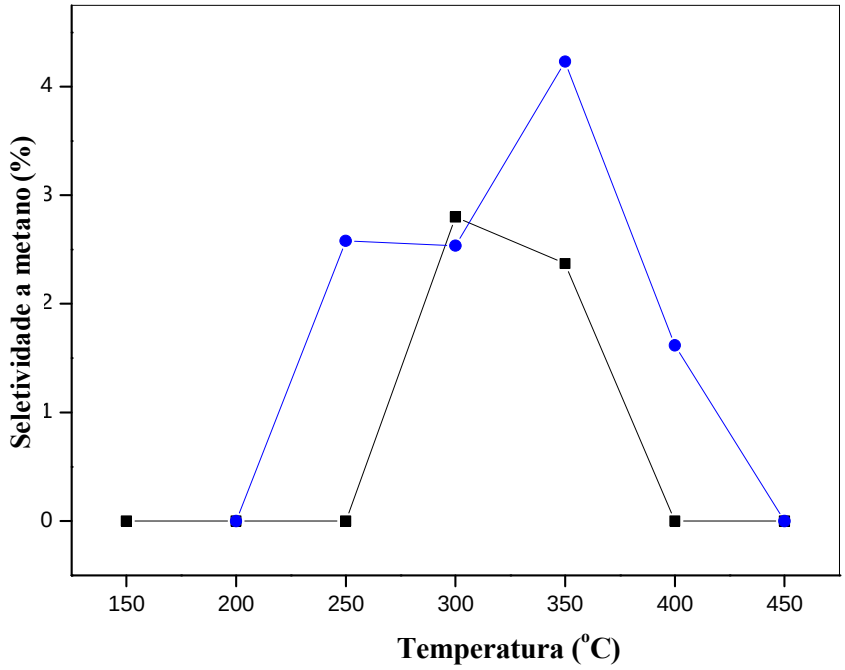


Figura 80. Conversão de monóxido de carbono a metano, observada durante a avaliação catalítica das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ (-■-) e $N_{0,66}A_{0,33}T$ (-●-), na faixa de 200 a 450 °C, na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

No caso da Amostra $N_{0,75}A_{0,25}T$, o metano foi detectado entre 300 e 350 °C e no caso da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}T$, o metano foi detectado entre 250 e 400 °C (Tabela D2, Apêndice D, anexos).

A Figura 81 mostra as conversões de monóxido de carbono dos catalisadores contendo níquel, zinco e conteúdo mais baixo de alumínio (Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$). Estes sólidos apresentaram conversões próximas em todas as condições de reação, devido provavelmente aos valores próximos de área superficial específica, mostrados por estes sólidos.

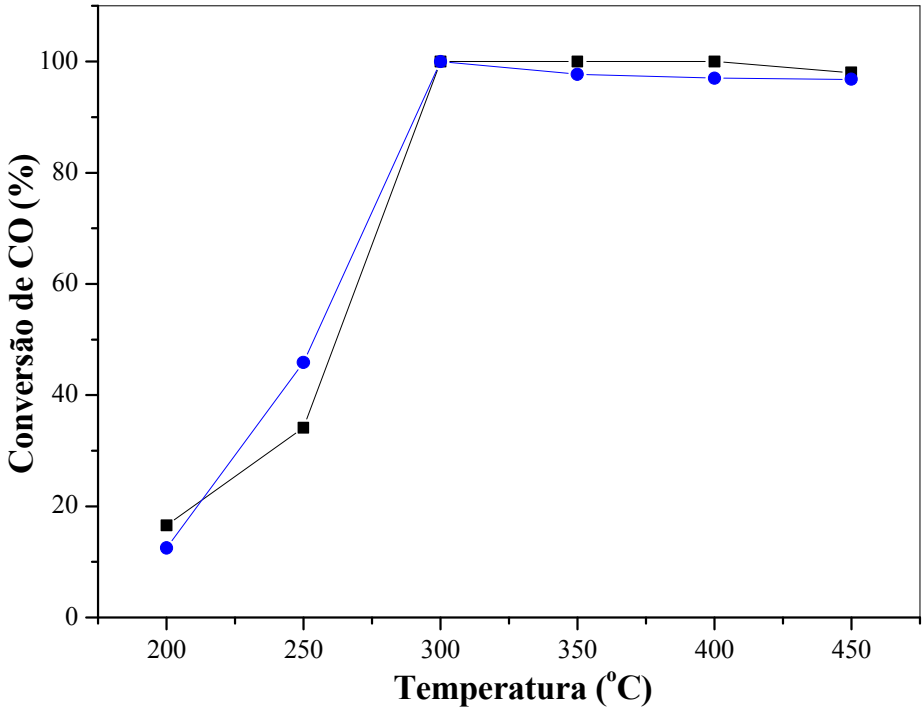


Figura 81. Conversão de monóxido de carbono através da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ (-■-) e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ (-●-), entre 200 e 450 °C. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Estes materiais conduziram a altas conversões de monóxido de carbono a partir de 300 °C, observando-se um decréscimo na conversão em temperaturas mais elevadas, principalmente no sólido com conteúdo mais alto de zinco (Tabela D3, Anexo D).

Entres estes dois catalisadores, apenas a Amostra $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ apresentou conversão a metano a 300 ^{o}C, com um teor de conversão de monóxido de carbono a metano de 5,8 % (Tabela D4, Anexo D).

Durante a avaliação catalítica da Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ não se detectou metano no efluente do reator catalítico. Este catalisador apresentou 100 % de seletividade na conversão a dióxido de carbono, pela reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. A Figura 81 mostra que a temperatura ótima para conduzir a reação é de 300 °C, na qual se obtém 100 % de conversão de seletividade ao dióxido de carbono.

Os catalisadores com o conteúdo mais alto de alumínio (Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$) levaram a conversões próximas entre si, na faixa de 350 a 450°C, como mostra a Figura 82. No entanto, foram observadas diferenças significativas em temperaturas mais baixas, nas quais notou-se que o sólido com conteúdo mais alto de níquel (Amostra $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$) conduziu a conversões mais elevadas do monóxido de carbono. No caso do material com conteúdo mais alto de zinco (Amostra $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$) observou-se uma diminuição na conversão de monóxido de carbono nas temperaturas mais elevadas (Tabela D3, Anexo D). Durante a avaliação catalítica destes materiais, não foi detectada a produção de metano, sendo 100 % seletivos na geração de dióxido de carbono.

O fenômeno relacionado com a diminuição da conversão de monóxido de carbono nas temperaturas mais elevadas é observado principalmente nos sólidos com o conteúdo mais alto de zinco. Isto indica que a sua presença conduz a catalisadores mais susceptíveis ao fator termodinâmico que limita a reação de deslocamento de monóxido de carbono em temperaturas elevadas. No entanto estes catalisadores também se mostraram 100 % seletivos para a formação de dióxido de carbono a partir do monóxido

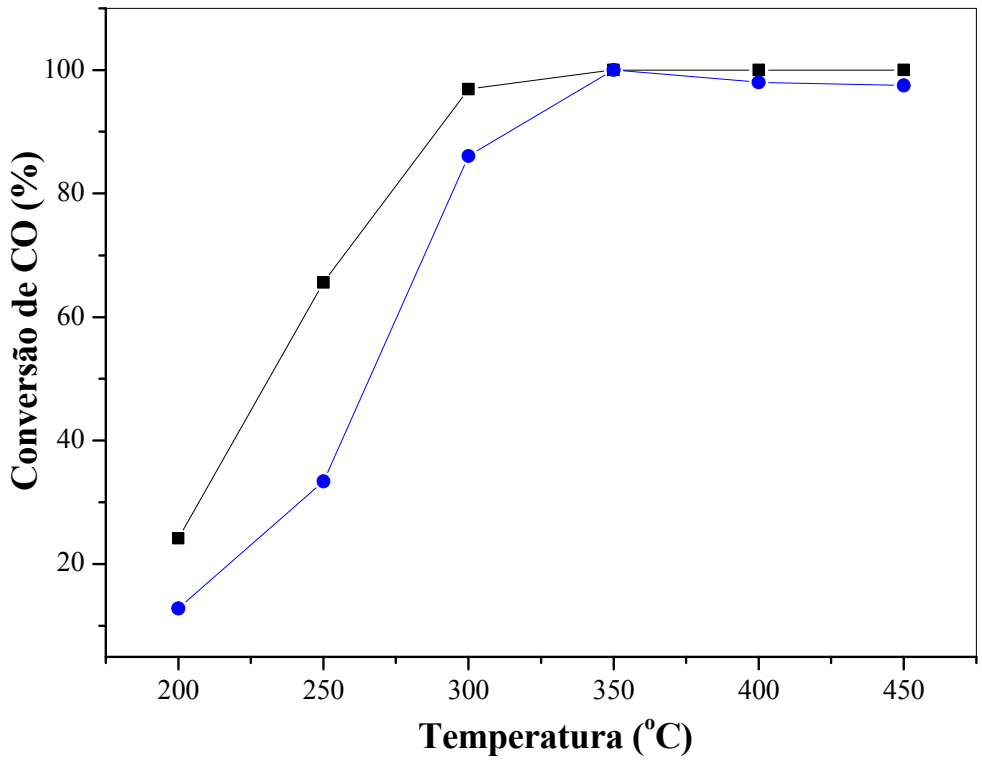


Figura 82. Conversão de monóxido de carbono através da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água das Amostras $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ (-■-) e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$ (-●-), na faixa de 200 e 450 °C. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

de carbono, devido possivelmente ao menor diâmetro de partículas do níquel metálico presente nos sólidos.

A formação de metano foi observada nos sólidos com conteúdo mais alto de níquel (Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$, $N_{0,66}A_{0,33}T$ e $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$), sendo observado que a faixa de temperatura em que o metano é produzido, diminui com o tamanho das partículas do níquel metálico após do teste catalítico (Tabela 18). Isto mostra a dependência entre o tamanho das partículas do níquel metálico e a seletividade dos sólidos, e como a presença do zinco conduz a partículas menores de níquel metálico, favorecendo a seletividade dos catalisadores.

4.3.8.2 Medida da atividade catalítica dos sólidos contendo cobre obtidos a partir de hidrotalcitas

As Figuras 83 e 84 e a Tabela D5 (Apêndice D, anexos)mostram as conversões de monóxido de carbono a dióxido de carbono, das amostras contendo cobre. Durante a avaliação catalítica destes materiais não se detectou a presença de metano na mistura gasosa produzida durante a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

Os catalisadores com conteúdo mais baixo de alumínio (Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$), mostraram-se ativos na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, Observou-se que a amostra $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ foi a que conduziu à conversão mais elevada de monóxido de carbono em baixas temperaturas; no entanto, a partir de 300 ºC, o sólido $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ se mostrou mais ativo. Notou-se que a atividade foi dependente da temperatura e que as conversões mais elevadas foram observadas na temperatura mais alta de reação. Nas condições em que estes catalisadores foram avaliados, não ocorreu diminuição da conversão do monóxido de carbono, observada nos catalisadores de níquel, devido às temperaturas mais baixas de reação na avaliação dos sólidos de cobre. No entanto, na Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ este fenômeno foi observado a 350 ^{o}C, indicando, que as amostras de cobre com conteúdo mais baixo de alumínio são menos sensíveis que esse material de níquel.

As Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ não conduziram a valores muito diferentes de conversão, apesar de apresentarem valores diferentes de área metálica. Isto pode ser devido ao tamanho de partículas do cobre metálico após a reação, os quais são muito próximos entre si, o que indica que a atividade catalítica destes materiais depende do tamanho das partículas de cobre metálico.

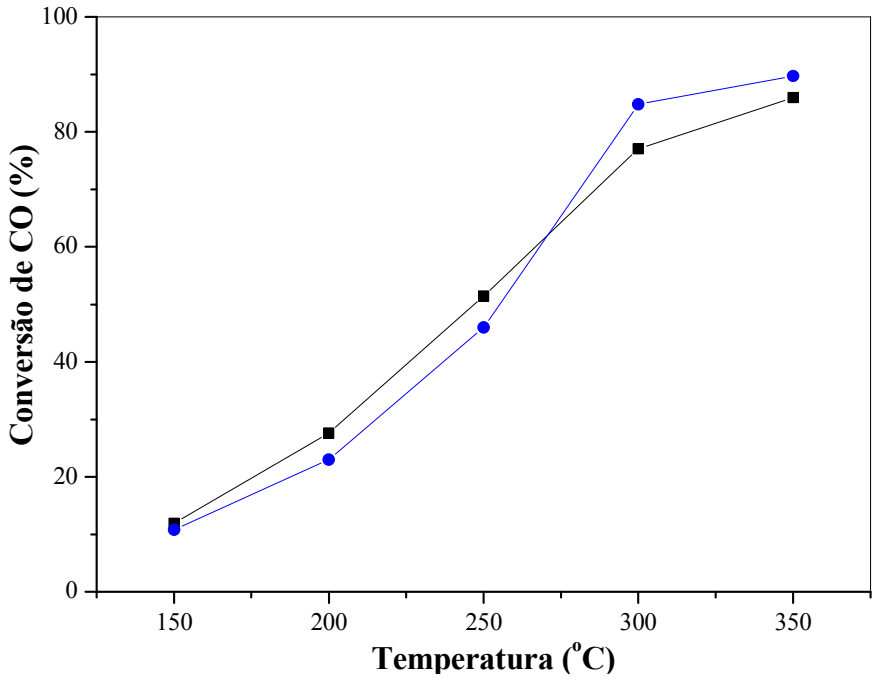


Figura 83. Conversão de monóxido de carbono através da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ (-■-) e $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ (-●-), na faixa de 150 e 350 °C. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

No caso dos catalisadores de cobre e conteúdo mais alto de alumínio (Amostras $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$), observou-se uma conversão mais baixa comparada com os valores dos catalisadores com teor mais baixo de alumínio. A Amostra $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$ apresentou a conversão mais alta em todas as temperaturas de reação e a atividade aumentou com a temperatura.

Nestes sólidos as diferenças na atividade não estão relacionadas com o tamanho de partícula do cobre metálico. A atividade mais elevada da Amostra $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$, pode ser devido ao aumento do teor de zinco, que favoreceu a atividade dos catalisadores de cobre, comprovando o efeito sinérgico deste elemento, relatado na literatura [Rhodes et al, 1995]. No entanto, outro fator que pode ter causado uma

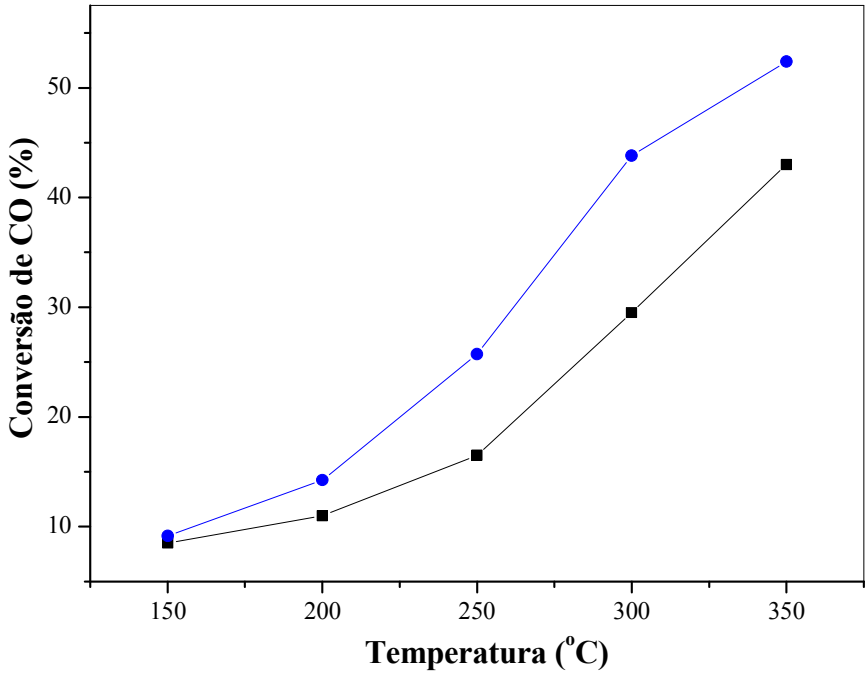


Figura 84. Conversão de monóxido de carbono através da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água dos sólidos $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ (-■-) e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$ (-●-), na faixa de 150 e 350 °C. C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

atividade mais elevada foi a ausência de óxido de cobre, neste sólidos após da reação, enquanto que na Amostra $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ foi observada além do cobre metálico, a fase óxido de cobre (CuO).

Todos os catalisadores se mostraram ativos na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. Os sólidos contendo níquel conduziram conversões de monóxido de carbono superiores àquelas observadas sobre os sólidos contendo cobre. Este fato pode estar relacionado ao comportamento químico do níquel metálico e à área superficial especifica mais elevada, mostrada por estes materiais. No entanto, os catalisadores com conteúdo mais alto de níquel não foram 100 % seletivos a dióxido de carbono em algumas das condições usadas, enquanto que aqueles de cobre foram 100 % seletivos para ao dióxido de carbono.

A presença e o conteúdo de zinco afetou as propriedades catalíticas dos catalisadores de níquel e de cobre. Nos sólidos contendo níquel, este elemento desempenhou um papel importante na seletividade dos catalisadores, tornando-os mais seletivos para a produção de dióxido de carbono. Isto se deve à influência do zinco no diâmetro das partículas de níquel metálico presentes nesses materiais. No caso dos catalisadores de cobre, o zinco aumenta a atividade dos sólidos, principalmente naqueles contendo conteúdo mais alto de alumínio, devido possivelmente ao efeito sinérgico deste elemento nos catalisadores a baseadas em cobre [Rhodes et al, 1995].

5. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste trabalho foram obtidos catalisadores, destinados à reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, baseados em níquel, cobre, zinco e alumínio, a partir de hidrotalcitas (HTLc).

Observou-se que todos os precursores contendo níquel, apresentaram a estrutura HTLc, sendo observado que os parâmetros de cela *a* e *c* sao fortemente dependentes do conteúdo dos cátions e ânions presentes. O incremento do alumínio diminuiu os dois parâmetros de cela, devido ao seu menor raio iônico e à maior quantidade de cargas positivas, que requerem um numero maior de anions carbonato. A influência do zinco foi observada apenas no parâmetro *a*, devido ao maior raio iônico deste elemento.

Foi observada a estrutura HTLc em todos os sólidos contendo cobre; no entanto, nos materiais com conteúdo mais baixo de alumínio e de zinco, foi detectado também o hidróxido de cobre [$Cu(OH)_2$], o que pode ser atribuído à proximidade dos cátions Cu^{2+} nestes materiais, o aumento do zinco e do alumínio evitou a formação desse composto de cobre. Da mesma forma que nos sólidos contendo níquel, o aumento do zinco conduziu ao incremento do valor do parâmetro *a* mas a presença do hidróxido de cobre levou a variações do parâmetro *c*, que não permitiram observar uma tendência regular. Nestes materiais, o menor espaçamento entre as camadas positivas conduziu à maior interação entre os ânions carbonato e hidroxila, diminuindo assim, a simetria das espécies carbonato de D_{3h} a $C_{2v,}$ este fato foi observado principalmente nos sólidos com menor valor de *c*.

A estabilidade térmica das estruturas HTLc baseadas em níquel dependem do conteúdo dos cátions Zn^{2+} e Al^{3+}. As estruturas dos materiais com conteúdo mais alto de alumínio colapsaram em temperaturas mais elevadas, devido ao fato dos cátions de níquel e de zinco se encontrarem mais distanciados, aumentando o requisito energético para a migração dos cátions que formaram os primeiros cristais de óxido de níquel y óxido de zinco. A presença do zinco nos sólidos, por outro lado diminui a temperatura de colapso da estrutura HTLc, o que pode ser atribuído à temperatura mais baixa requerida para a formação do óxido de zinco, desestabilizando a estrutura HTLc.

O colapso da estrutura HTLc é um processo que resulta na perda da cristalinidade e das dimensões das celas romboédricas das hidrotalcitas, sendo favorecido pela temperatura. A Figura 87 ilustra o colapso da estrutura. Durante as mudanças estruturais, ocorre a saída de moléculas de água, localizadas entre as camadas e a decomposição dos grupos hidroxila e carbonato presentes.

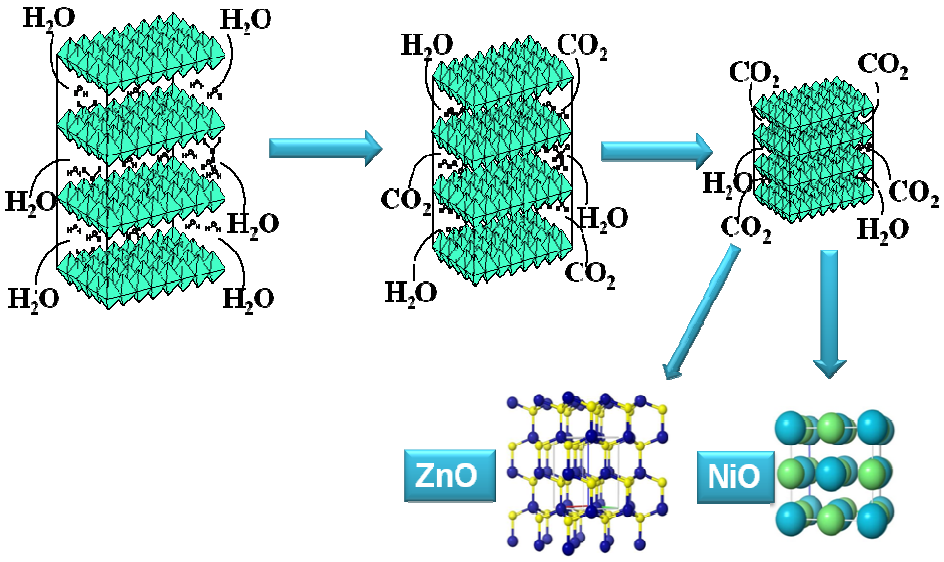


Figura 85. Diminuição dos parâmetros de cela e colapso da estrutura HTLc para dar origem aos óxidos dos metais divalentes.

A influencia do alumínio na temperatura de colapso da estrutura HTLc também é observada nos sólidos contendo cobre. No entanto, nestes materiais, a estrutura HTLc colapsa em temperaturas inferiores às registradas nos sólidos contendo níquel. Isto se deve possivelmente à facilidade com que o hidróxido de cobre se transforma em oxido de cobre (II) em baixas temperaturas. De fato, observa-se a perda da estrutura HTLc em temperaturas inferiores, naqueles sólidos com conteúdo mais alto de cobre.

Após o colapso da estrutura HTLc, se formam fases contendo os cátions constituintes do material original. No caso dos sólidos contendo níquel, a presença das espécies Zn^{2+} e Al^{3+} produz alterações na rede cúbica do óxido de niquel formado durante a calcinação, afetando também o tamanho de partícula, a área superficial especifica, o tamanho e forma dos poros e a reducibilidade dos sólidos. O efeito induzido pelos cátions Al^{3+} é contrário àquele ocasionado pelos cátions Zn^{2+}, sendo observado que o aumento da espécie trivalente aumenta a área superficial especifica e a resistência dos sólidos à redução. Em relação à forma e tamanho dos poros, eles dependem da temperatura em que o colapso da estrutura HTLc ocorre, sendo observado que aqueles materiais que colapsam em temperaturas mais elevadas, apresentam poros menores e com tamanhos mais regulares.

Todos os catalisadores contendo níquel apresentaram atividades similares na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, principalmente em temperaturas iguais ou superiores a 300 ºC. A formação de metano, no decorrer da reação parece estar relacionada ao tamanho das partículas do níquel metálico e à presença do zinco nos materiais. Os sólidos com partículas de maiores dimensões e isentos de zinco, foram aqueles que apresentaram conversão de monóxido de carbono a metano. Do mesmo modo, observou-se que a produção de metano é limitada pelo aumento do zinco nos materiais, o que pode estar relacionado com a presença de

partículas de níquel metálico em menor interação com fases contendo a espécie Al^{3+}. No caso dos materiais de cobre, estes se mostraram 100 % seletivos na reação em estudo, sendo observado também que a atividade depende do conteúdo de cobre e de zinco nos materiais. Nestes sólidos nota-se que o aumento da temperatura e do teor de zinco conduz ao aumento da atividade.

O catalisador mais promissor entre os obtidos a partir de calcinação de hidrotalcitas, é o material $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$, que contem 37% de níquel, 37% de zinco e 25% de alumínio. Este material que conduz à conversão de 100 % de monóxido de carbono e 100 % de seletividade a dióxido de carbono a 300 ^{o}C, que é a temparatura mas baixa em se registraram a maior conversão e seletividade. No decorrer da reação sob este catalisador não houve formação de metano e as fases detectadas no solido após da avaliação catalítica demonstra a estabilidade térmica deste material, sendo notado apenas a formação do níquel metálico, como conseqüência do proceso de redução do óxido de níquel.

6. CONCLUSÕES

6.1 Nas hidrotalcitas baseadas em níquel e alumínio, obtidas pelo método de precipitação a pH constante, o aumento do teor de carbonato conduz à diminuição do espaço entre as camadas pelo aumento das interações eletrostáticas, afetando o parâmetro *c*. A adição e o aumento do zinco nestes materiais não influencia no valor deste parâmetro, porém o parâmetro de rede *a* aumenta por efeito do maior raio iônico do zinco. Nas hidrotalcitas baseadas em cobre, zinco e alumínio, os valores do parâmetro *c* não apresentam a tendência observada nos sólidos contendo níquel, devido à presença do hidróxido de cobre que afeta este parâmetro. Nestes sólidos o parâmetro *a* é afetado pelo zinco no mesmo sentido que aquele observado nos materiais contendo níquel.

6.2 Os sólidos com estrutura do tipo hidrotalcita, contendo níquel como metal divalente e a alumínio como metal trivalente, colapsam em temperaturas mais elevadas que aquelas observadas com hidrotalcitas baseadas em cobre. A incorporação de zinco nesses sólidos favorece o colapso da estrutura. Por outro lado, o aumento do teor de alumínio nas hidrotalcitas contendo níquel, conduz a estruturas mais estáveis. No caso das hidrotalcitas de cobre, o aumento do alumínio conduz à formação de estruturas HTLc com maior ordenamento cristalino, mas que colapsam a temperaturas mais baixas.

6.3 Sólidos contendo níquel e alumínio, obtidos a partir da calcinação de hidrotalcitas, são constituídos por óxido de níquel, no qual estão incorporadas espécies Al^{3+}, que lhe conferem superficiais específicas mais elevadas e maior resistência à redução com hidrogênio. A adição e o aumento do teor de zinco, nestes sólidos, ocasiona um efeito contrario, obtendo-se materiais com áreas superficiais

especificas mais baixas, assim como a formação de partículas de óxido de níquel mais facilmente redutíveis.

6.4 Catalisadores contendo níquel, zinco e alumínio, obtidos a partir de compostos do tipo hidrotalcita são ativos na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, mostrando um aumento da atividade desde a 200 até 350 ^{o}C, seguido de um decréscimo da atividade em temperaturas superiores até 450 ^{o}C. Os catalisadores contendo apenas níquel e alumínio, assim como no solido com conteúdo mais baixo de zinco, conduzem também à formação de metano, no entanto, o incremento do zinco e a diminuição do teor de níquel conduzem a catalisadores mais seletivos para a conversão do monóxido de carbono a dióxido de carbono. Os catalisadores de níquel mais promissores são aqueles contendo 37% de níquel, 37% de zinco e 25% de alumínio e contendo 44% de níquel, 22% de zinco e 33% de alumínio, que se mostraram mais ativos e 100 % seletivos a dióxido de carbono na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

6.5 Os catalisadores contendo cobre, zinco e alumínio, obtidos a partir compostos do tipo hidrotalcita, são 100 % seletivos na produção de dióxido de carbono. Estes materiais se mostraram menos ativos que catalisadores de níquel obtidos a partir da calcinação de hidrotalcitas baseadas neste metal. A atividade catalítica dos materiais contendo cobre aumenta com a temperatura na faixa de 150 a 350 ^{o}C. Nestes materiais o aumento do alumínio desfavorece a atividade dos sólidos, devido provavelmente à diminuição da área superficial especifica dos materiais. No entanto, o aumento do zinco conduz à formação de catalisadores mais ativos. Entre os catalisadores de cobre, o solido contendo 37% de cobre, 37% de zinco e 25% de alumínio, mostrou-se como o mais promissor, sendo 100 % seletivo a

dióxido de carbono e apresentando as conversões mais elevadas de monóxido a dióxido de carbono.

6.6 O catalisador mais promissor entre os obtidos a partir de hidrotalcitas baseadas em níquel ou cobre é o sólido contendo 37% de níquel, 37% de zinco e 25% de alumínio, que conduz à conversão de 100 % de monóxido de carbono e 100 % de seletividade a dióxido de carbono a 300 ^{o}C, Alem disso, ele mostrou elevada atividade em temperaturas superiores, sendo possível sua aplicação na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, em um intervalo de temperaturas entre 250 e 450 ^{o}C.

7. PERSPECTIVAS

7.1 Desenvolver catalisadores a base de níquel, zinco e alumínio, usando precursores do tipo hidrotalcita e avaliar a influencia da temperatura de calcinação e das condições de reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

7.2 Estudar o efeito do método de preparação de catalisadores baseados em níquel e zinco na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

7.3 Estudar o efeito da adição de diferentes metais divalente, em catalisadores de níquel, preparados a partir de precursores do tipo hidrotalcita.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abd El-Moemen, A.; Karpenko. A.; Denkwitz, Y.; Behm, R.J. Activity, stability and deactivation behavior of Au/CeO_2 catalysts in the water gas shift at increased reaction temperature (300 °C), *J. Power. Sources* 190 (2008) 64-75.

Abello, S.; Verboekend, D.; Bridier, B.; Perez-Ramirez, J. Activated takovite catalysts for partial hydrogenation of ethyne, propyne and propadiene, *J. Catal* 259 (2008) 85–95.

Albertazzi, S.; Basile, F.; Benito, P.; Del Gallo, P.; Fornasari, G.; Gary, D.; Rosetti, V.; Vaccari, A. Effect of silicatés on the structure of Ni-containing catalysts obtained from hydrotalcite-type precursors, *Catal Today* 128 (2007) 258–263.

Alejandre, A.; Medina, F.; Rodriguez, X.; Salagre, P.; Sueiras, J.E. Preparation and Activity of Cu–Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors for the Oxidation of Phenol Aqueous Solutions, *J. Catal* 188 (1999) 311–324.

Alejandre. A.; Medina, F.; Salagre, P.; Correig, X., Sueiras, J.E. Preparation and study of Cu-Al mixed oxides via hydrotalcite-like precursors, *Chem. Matér* 11 (1999) 939-948.

Alejandre, A.; Medina, F.; Rodriguez, X.; Salagre, P., Cesteros, Y.; Sueiras, J.E. Cu/Ni/Al layered double hydroxides as precursors of catalysts for the wet air oxidation of phenol aqueous solutions, *Appl Catal B: Environ* 30 (2001) 195–207.

Atake, I.; Nishida, K., Li, D.; Shishido, T.; Oumia, Y., Sano.; Takehira T. Catalytic behavior of ternary $Cu/ZnO/Al_2O_3$ systems prepared by homogeneous precipitation in water-gas shift reaction, *J. Mol. Catal A: Chem* 275 (2007) 130–138.

Barbieri, G.; Brunetti, A.; Tricoli, G.; Drioli, E. An innovative configuration of a Pd-based membrane reactor for the production of pure hydrogen experimental analysis of water gas shift, *J. Power. Sources* 182(2008) 160-167.

Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. The Determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373-380.

Basile, F.; Benito P.; Fornasari G.; Gazzoli D.; Pettiti I.; Rosetti V.; Vaccari A, Ni-catalysts obtained from silicate intercalated HTlcs active in the catalytic partial oxidation of methane: Influence of the silicate content, *Catal Today* 142 (2009) 78–84.

Boaro, M.; Vicario, M.; Liorca, J.; de Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A, A comparative study of water gás shift over gold and platinum supported on ZrO_2 and CeO_2-ZrO_2, *Appl. Catal B: Envirom* 88 (2008) 272-282

Brindley, G.S.; Kikkawa, S. A crystal-chemical study of Mg,Al and Ni,Al hydroxy-perchlorates and hydroxy-carbonates, *Amer. Min* 64 (1979) 836-843.

Brown. G.; Gastuche, M.C. Mixed Magnesium-Aluminium Hydroxides. II. Structure and structural chemistry of synthetic hydroxycarbonates and related minerals and compounds, *Clay Minerals* 7 (1967) 193-201.

Bunluesin, T.; Gorte, R.J.; Graham, G.W, Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: Implications for oxygen-storage properties, *Appl. Catal. B* 15 (1998) 107-114.

Busca, G., Costantino, U.; Marmottini, F.; Montanari, T.; Patrono, P.; Pinzari, F.; Ramis, G. Methanol steam reforming over ex-hydrotalcite Cu–Zn–Al catalysts, *Appl. Catal A: Gen* 310 (2006) 70–78.

Cai, X.; Cai, Y.; Lin, W. Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3, *J Natur Gas Chem* 17 (2008) 201-207.

Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type ânionic clays: preparation, properties and application, *Catal. Today* 11 (1991) 173-301.

Cesteros Y.; Salagre P.; Medina F.; Sueiras, J.E. Synthesis and characterization of several Ni/$NiAl_2O_4$ catalysts active for the 1,2,4-trichlorobenzene hydrodechlorination, *Appl Catal B: Environ* 25 (2000) 213–227.

Chary, K.V.R.; Seela, K.K.; Naresh, D.; Ramakanth, P. Characterization and reductive amination of cyclohexanol and cyclohexanone over Cu/ZrO_2 catalysts, *Catal. Commun* 9 (2008) 75–81.

Chen, W.; Hsieh, T,; Jiang, T. An experimental study on carbon monoxide conversion and hydrogen generation from gas shift reaction, *Energy Convers Manager* 49 (2008) 2801-2808.

Chen, Y.; Zhou, W.; Shao, Z.; Xu, N, Nickel catalyst prepared via glycine nitrate process for partial oxidation of methane to syngas, *Catal. Commun* 9 (2008) 1418–1425.

Christensen, K.O.; Chen, D.; Lødeng, R.; Holmen, A. Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming, *Appl Catal A: Gen* 314 (2006) 9–22.

Chorkendorff,I.; Niemantsverdriet, J.W. Concepts of modern catalysis and kinetics, 1ª ed, Weinheim (2003) 301.

Chou, M.H.; Liu, S.B.; Huang, C.Y.; Wu, S.Y.; Cheng, C.L. Confocal Raman spectroscopic mapping studies on a single CuO nanowire, *Appl. Surf. Sci* 254 (2008) 7539-7543.

Costantino, U.; Marmottini, F.; Sisani, M.; Montanari, T.; Ramis, G.; Busca, G.; Turco, M.; Bagnasco, G. Cu–Zn–Al hydrotalcites as precursors of catalysts for the production of hydrogen from methanol, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2917-2922.

Costantino, U.; Coletti, N.; Nocchetti, M. Ânion Exchange of Methyl Orange into Zn-Al Synthetic, Hydrotalcite and Photophysical Characterization of the Intercalates Obtained, *Langmuir* 15 (1999) 4454-4460.

Crepaldi, E.L., Barros Valim, J. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações, *Química Nova* 21(3) (1998) 300-311.

Crivello, M., Pérez, C., Herrero, E.; Ghione, G., Casuscelli, S.; Rodríguez-Castellón, E. Characterization of Al–Cu and Al–Cu–Mg mixed oxides and their catalytic activity in dehydrogenation of 2-octanol, *Catal Today* 107–108 (2005) 215-222.

Cudennec, Y.; Lecerf. The transformation of $Cu(OH)_2$ into CuO, revisited, *Solid State Sci* 5 (2003) 1471–1474.

Del Arco, M., Carriazo, D., Martín, C.; Pérez-Grueso, A.M.; Rives V. Acid and redox properties of mixed oxides prepared by calcination of chromate-containing layered double hydroxides, *J. Solid State Chem* 178 (2005) 3571–3580.

Di Serio, M.; Ledda, M.; Cozzolino, M., Minutillo, G., Tesser, R.; Santacesaria, E. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res* 45 (2006) 3009-3014.

Djinović, P.; Batista, J.; Pintar A. WGS reaction over nanostructured CuO–CeO_2 catalysts prepared by hard template method: Characterization, activity and deactivation, *Catal Today* 147 (2009) 191-197.

Estrella, M.; Berrio, L.; Zhou, G.; Wang, X.; Wang, Q.; Wen, W.; Hanson, J.; Frenkel, A.; Rodriguez, J, In situ characterization of $CuFe_2O_4$ and Cu/Fe_2O_3 water-gas shift catalysts, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14411-14417.

Faria, L.W.; Dieguez, L.C.; Schmal, M. Autothermal reforming of propane production over $Pd/CeO_2/Al_2O_3$ catalysts, *Appl. Catal* 85 (2008) 77-85.

Farrauto, R.J.; Bartolomew, C.H, Fundamental of industrial catalytic process.1 ed.London. Blackie academic & professional. 1997.

Galletti, C.; Specchia, S.; Saracco, G.; Specchia, V. Gold-supported catalysts for medium temperature-water gas shift reaction, *Top. Catal* 52 (2009) 688–692.

Georgogianni, K.G.; Katsoulidis, A.P., Pomonis, P.J.; Kontominas, M.G.; Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts, *Fuel Process Techn,* 90 (2009) 671-676.

Goh, K.; Lim, T.; Dong, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyânions: A review, *Water Res* 42 (2008) 1343 – 1368.

Gunawardana, P.V.D.S.; Lee, H.C.; Kim, D.H, Performance of copper–ceria catalysts for water gas shift reaction in medium temperature range, *Int. J. Hydrogen. Energy* 34 (2009) 1336–1341

Guo, P.; Chen, L.; Yang, Q.; Qiao, M.; Li, H.; Xu, H.; Fan, K. Cu/ZnO/Al_2O_3 water–gas shift catalysts for practical fuel cell applications: the performance in shut-down/start-up operation, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 2361-2368.

He, J.; Wei, M.; Li, B.; Kang, Y.; Evans, D.G.; Duan, X. Preparation of layered double hydroxides, *Struct. Bond*. 119 (1) (2005) 89–119.

Hilaire, S.; Wang, S.; Luo, T.; Gorte, R.J.; Wagner, J. A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts, *Appl Catal A: Gen* 215 (2001) 271–278.

Holladay, J.D.; Hu, J.; King, D.L.; Wang, Y. An overview of hydrogen production technologies, *Catal Today* 139 (2009) 244–260.

Hou, X.; Bish, D.L.; Wang, S.; Johnston, C.T.; Kirkpatrick, R.J. Hydration, expansion, structure, and dynamics of layered double hydroxides, *Amer. Min* 88 (2003) 167–179.

Hurtado-Juan, M.; Yeung, C.M.G.; Tsang, S.C. A study of co-precipitated bimellic gold catalysts for wáter-gas shift reaction, *Catal. Commun* 9 (2008) 1551-1557.

Iglesias, A. H.; Ferreira, O. P.; Gouveiab, D. X.; Souza Filho, A. G.; de Paiva, J.A.C.; Mendes Filho, J.; Alves, O. L. Structural and thermal properties of Co–Cu–Fe hydrotalcite-like compounds, *J. Solid. State. Chem* 178 (2005) 142–152.

Iyi, N.; Matsumoto, T.; Kaneko, Y.; Kitamura, K. Deintercalation of carbonate ions from a hydrotalcite-like compound: enhanced decarbonation using acid-salt mixed solution, *Chem. Mater* 16 (2004) 2926-2932.

Jacobs, G.; Williams, L.; Graham, U.; Thomas, G.A.; Sparks, D.E.; Davis, B.H, Low temperature water–gas shift: in situ DRIFTS-reaction study of ceria surface area on the evolution of formats on Pt/CeO2 fuel processing catalysts for fuel cell applications, Appl Catal A: Gen 252 (2003) 107–118.

Jang, M.S,; Yoon, M.K.; Lee, S.H.; Kim, H.K.; Onodera, A.; Kojima, S, A study on the Raman spectra of Al-doped Ga-doped Zno ceramics, *Currents. Appl. Phys* 9 (2009) 651-657.

Jeong,H.; Kimb, K.; Kimb, T.H.; Ko, C.H.; Park, H.C.; Song, I.K. Hydrogen production by steam reforming of methanol in a micro-channel reactor coated with $Cu/ZnO/ZrO_2/Al_2O_3$ catalyst, *J Power.Sources* 159 (2006) 1296–1299.

Jiang, Z.; Hao, Z.; Yu, J.; Hou, H.; Hu, C.; Su, J. Catalytic combustion of methane on novel catalysts derived from Cu–Mg/Al-hydrotalcites, *Catal. Letters* 99 (2005) 157-163.

Jirátová, K., Cuba, P.; Kovanda, F.; Hilaire, L.; Pitchon, V. Preparation and characterisation of activated Ni (Mn)/Mg/Al hydrotalcites for combustion catalysis, *Catal Today* 76 (2002) 43–53.

Jitianu, M.; Bãlãsoiu, M.; Marchidan, R.; Zaharescu, M.; Crisan, D.; Craiu, M. Thermal behaviour of hydrotalcite-like compounds: study of the resulting oxidic forms, *Inter. J. Inor Mater* 2 (2000) 287–300.

Kannan, S.; Rives, V.; Knözinger, H. High-temperature transformations of Cu-rich hydrotalcites, *J. Solid. State. Chem* 177 (2004) 319–331.

Kannan, S.; Dubey, A.; Knozinger, H. Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol, *J. Catal* 231 (2005) 381-392.

Khitouni, M.; Daly, R.; Mhadhbi, M.; Kolsi Structural evolution in nanocrystalline Cu obtained by high-energy mechanical milling: Phases formation of copper oxides, A. *J. Alloys Compd* 571 (2009) 581-586.

Kloprogge, J.T.; Frost, R.L. Infrared emission spectroscopic study of the thermal transformation of Mg, Ni and Co-hydrotalcite catalysts, *Appl. Catal. A: Gen* 184 (1999) 61-71.

Kloprogge, J.T.; Wharton, D.; Hickey, L.; Frost, R.L. Infrared and Raman study of interlayer ânions CO_3^{2-}, NO^{3-}, SO_4^{2-} and ClO^{4-} in Mg/Alhydrotalcite, *Amer Min* 87 (2002) 623–629.

Kloprogge, J. T.; Ruan, H. D.; Frost, R. L. Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspore, J. Mater. Sci 37 (2002) 1121-1129 (b).

Kovanda, F.; Rojka, T.; Bezdička, P.; Jirátová, K.; Obalová, L.; Pacultovád, K.; Bastl, Z.; Grygar, T. Effect of hydrothermal treatment on properties of Ni–Al layered double hydroxides and related mixed oxides, *J. Solid. State. Chem* 182 (2009)27-36.

Kruissink, E.C.; van Reijden, L.L.; Ross, J.R.H. Coprecipitated nickel-alumina catalysts for methanation at high temperature *J. Chem. Soc. Faraday Trans*. I 77 (1981) 649-663.

Larrubia Vargas, M.A.; Busca, G.; Costantino, U.; Marmottini, F.; Montanari, T.; Patrono, P.; Pinzari, F.; Ramis, G. An IR study of methanol steam reforming over ex-hydrotalcite Cu–Zn–Al catalysts, *J. Mol. Catal A: Chem* 266 (2007) 188–197

Le Page, J.F. Applied heterogeneous catálisis, design. manufacture use of solid catalysts. 1ª.ed. Paris. Editions Technip (1987)

Lee K. M., Lee, W.Y. Partial oxidation of methane to syngas over calcined Ni-Mg/Al layered double hydroxides, *Catal. Letter* 83 (1-2) (2002) 65-70.

Lee. J.Y.; Lee. D.W.; Lee. K.Y.; Wang. Y, Cr-free Fe-based metal oxide catalysts for high temperature water gas shift reaction of fuel processor using LPG, *Catal. Today* 146 (2009) 260-264.

Li, T.; Fu, Q.; Flytzani-Stephanopoulos, M. Low temperature water-gas shift reaction over Cu-and Ni-loaded cerium oxide catalysts, *Appl Catal B: Environ* 27 (2000) 179-191.

Lilong, J.; Binghuo, Y.; Kemei, W, Effects of CeO_2 on structure and properties of Ni-Mn-K/bauxite catalysts for water-gas shift reaction *J. Rare Earth* 26 (3) (2008) 352-356.

Lima, S.P., Vicentini, V.; Fierro, J.L.G.; Rangel, M.C. Effect of aluminum on the properties of lanthana-supported nickel catalysts, *Catal. Today* 133–135 (2008) 925–930.

Lima Júnior, I.; Millet, J.M.; Aouine, M.; Rangel, M.C. The role of vanadium on the properties of iron based catalysts for the water gas shift reaction, *Appl Catal A: Gen* 283 (2005) 91–98.

Liu, S.; Guan, L.; Li, J.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y, CO_2 reforming of CH_4 over stabilized mesoporous Ni–CaO–ZrO_2 composites, *Fuel* 87 (2008) 2477–2481

Luengnaruemitchai, A.; Kaengsilalai, A. Activity of different zeolite-supported Ni catalysts for methane reforming with carbon dioxide, *Chem. Eng. J* 144 (2008) 96–102.

Luo, M.F.; Fang, P.; He, M.; Xie, Y.L.L, In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al_2O_3 catalysts for CO oxidation, *J. Mol. Catal A: Chem* 239 (2005) 243-248.

Ma, L.; Gong, B.; Tran, T.; Wainwright, M.S. Cr_2O_3 promoted skeletal Cu catalysts for the reaction of methanol steam reforming and water gas shift, *Catal. Today* 63 (2000) 499-505.

Mariño, F.; Boveri, M.; Baronetti, G.; Laborde, M. Hydrogen production fromsteamreforming of bioethanol using $Cu=Ni=K=Al_2O_3$ catalysts. Efect of Ni, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 665-668.

Mariño, F.; Baronetti, G.; Jobbagy, M.; Laborde, M. $Cu-Ni-K/\gamma-Al_2O_3$ supported catalysts for ethanol steam reforming formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal–support interaction, *Appl Catal A: Gen* 238 (2003) 41–54.

Marquevich, M.; Farriol, X.; Medina, F.; Montane, D.; Steam reforming of sunflower oil over Ni/Al catalysts prepared from hydrotalcite-like matérials, *Catal Lett* 85 (2003)

Masalska, A. Properties and activity of Al_2O_3 + ZSM-5 supported Ni and NiRu catalysts in 1-methylnaphthalene hydrogenation: effect of Ni incorporation method and calcining procedure, *Catal Letter* 127 (2009) 158–166.

Mastalir, Á.; Patzkó, Á.; Frank, B.; Schomäcker, R.; Ressler, T.; Schlögl, R. Steam reforming of methanol over $Cu/ZnO/Al_2O_3$ modified with hydrotalcites, *Catal Commun* 8 (2007) 1684–1690.

Melián-Cabrera, I.; López Granados, M.; Fierro, J. L. G. Thermal decomposition of a hydrotalcite-containing Cu–Zn–Al precursor: thermal methods combined with an in situ DRIFT study, *Phys. Chem. Chem. Phys* 4 (2002) 3122–3127.

Meza, E. F. Avaliação Catalítica de catalisadores de níquel suportado em óxidos de zinco e alumínio na reação WGS. 2006. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

Mironova-Ulmanea, N.; Kuzmina, A.; Grube M. Raman and infrared spectromicroscopy of manganese oxides *J. Alloys. Compd* 480 (2009) 97–99.

Miyata, S. Ânion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clays. Clay. Miner* 31 (1983) 305-311.

Montanari, B.; Vaccari, A.; Gazzano, M.; Kdher, P.; Papp, H.; Pasel, J.; Dziembaj, R.;. Makowski, W.; Lojewski, T. Characterization and activity of novel copper-containing catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH3, *Appl. Catal B: Environ* 13 (1997) 205-217.

Morel-Desrosiers, N.; Pisson, J.; Israeli, Y.; Taviot-Guého, C.; Besse, J.; Morel, J. Intercalation of dicarboxylate ânions into a Zn–Al–Cl layered double hydroxide: microcalorimetric determination of the enthalpies of ânion exchange, *J. Mater. Chem,* 13 (2003) 2582–2585.

Morpurgo, S.; Jacono, M.L.; Porta, P. copper–zinc–cobalt–aluminium–chromium hydroxycarbonates and mixed oxides, *J. Solid State Chem* 122 (1996) 324–332.

Nagaoka, K., Jentys, A.; Lercher, J.A. Methane autothermal reforming with and without ethane over mono- and bimetal catalysts prepared from hydrotalcite precursors, *J Catal* 229 (2005) 185–196.

Naghash, A.R.; Xu, Z.; Etsell, T.H. Coprecipitation of nickel-copper-aluminum takovite as catalyst, precursors for simultaneous production of carbon nanofibers and hydrogen, *Chem. Matér*. 17 (2005) 815-821.

Newman, S.P.; Jones, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New J. Chem*. 22 (2) (1998) 105–115.

Ni, X.; Zhao, Q.; Zhou, F.; Zheng, H.; Cheng, J.; Li, B. Synthesis and characterization of NiO strips from a single source Journal of Crystal Growth 289 (2006) 299–302.

Nishida, N.; Atake, I.; Li, D.; Shishido, T.; Oumi, Y.; Sano, T.; Takehira, K. Effects of noble metal-doping on $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalysts for water–gas shift reaction Catalyst preparation by adopting ‘‘memory effect’’ of hydrotalcite, *Appl Catal A: Gen* 337 (2008) 48–57.

Olafsen, A., Daniel, C.; Schuurman, Y.; Råberg, L.B.; Olsbye, U.; Mirodatos C. Light alkanes CO_2 reforming to synthesis gas over Ni based catalysts, *Catal. Today* 115 (2006) 179–185.

Pascale, F.; Tosoni, S.; Zicovich-Wilson, C., Ugliengo, P.; Orlando, R.; Dovesi, R. Vibrational spectrum of brucite, $Mg(OH)_2$: a periodic ab initio quantum mechanical calculation including OH anharmonicity, *Chem. Phys. Letters* 396 (2004) 308–315

Pecharsky, V.K.; Zavalij, P.Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, 1ª ed, New York, Springer (2005) 165.

Pereira, A.L.; Berrocal, G.J.; Marchetti, S.G.; Albornoz, A.; de Souza. A.O.; Rangel, M.C. A comparison between the precipitation and impregnation methods for water gas shift catalysts, *J. Mol. Catal. B, Enzym* 281 (2008) 66-72.

Perez-Lopez, O.W.; Senger, A.; Marcilio, N.R, Lansarin, M.A. Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni–Mg–Al catalysts for CO2 reforming of methane, *Appl Catal A: Gen* 303 (2006) 234–244.

Pérez-Ramirez, J.; Mul, G.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A. In situ investigation of the thermal decomposition of Co-Al hydrotalcite in different atmospheres, *J. Mater. Chem* 11 (2001) 821-830.

Pradhan, S.; Reddy, A.S.; Devi, R.N.; Chilukuri, S. Copper-based catalysts for water gas shift reaction: Influence of support on their catalytic activity, *Catal Today* 141 (2009) 72-76.

Querino, P.S.; Bispo, J.T.C.; Rangel, M.C. The effect of cerium on the properties of Pt/ZrO_2 catalysts in the WGSR, *Catal Today* 107–108 (2005) 920–925.

Ramachandran, R.; Menon, R.K. An overview of industrial uses of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy* 23 (1998) 593-598.

Rangel, J.L.; Marchetti, G.S.; Rangel. M.C. A thorium-doped catalyst for the high temperature shift reaction, *Catal Today* 77 (2002) 205–213.

Rangel, M. C.; Araujo, G. C. An environmental friendly dopant for th high temperature catalysts. *Catal. Today* 62 (2000) 201-207.a

Rangel, M. C.; Araujo, G. C. An environmental friendly catalyst for the high temperature shift reaction. *Stud. Surf Sci. Catal* 130 (2000)1601-1606.b

Rangel, M. C. ; Souza, A. O. catalytic activity of aluminum and copper-doped magnetite in the high temperature shift reaction. *React. Kinetics. Catal Letters* 79 (2003) 175-180.

Rangel, M. C.; Quadro, E. B.; Souza, M. O. . Propriedades texturais e catalíticas de óxido de ferro contendo cromo e cobre. Química Nova 21 (1998) 428-433.

Resini, C.; Montanari, T.; Barattini,L.; Ramis, G.; Busca, G.; Presto, S.; Riani, P.; Marazza, R.; Sisani, M.; Marmottini, F.; Costantino, U. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors: Catalyst characterization, catalytic activity and reaction path, *Appl Catal A: Gen* 355 (2009) 83–93.

Rhodes, C.; Hutchings, G.J.; Ward, A.M. Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary, *Catal. Today* 23 (1995) 43-58.

Rives, V.; Kannan, S. Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing Cu^{2+}, Ni^{2+} and Al^{3+}, *J. Mater. Chem* 10 (2000) 489-495.

Rocha, J.; Del Arco, M.; Rives, V.; Ulibarri, M.A. Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and 27A1 MAS NMR study, *J. Mater. Chem* 9 (1999) 2499–2503.

Rønning, M.; Huber, F.; Melanda, H.; Venvik, H.; Chen, D.; Holmen, A. Relating catalyst structure and composition to the water–gas shift activity of Cu–Zn-based mixed-oxide catalysts. *Catal Today*, 100 (2005) 249-254.

Rostrup-Nielsen, J.R. Production of synthesis gas, C*atal. Today* 18 (1993) 305-324

Scheffer, B.; Molhoek, P.; Moullin, J.A. Temperature-programmed reduction of NiO-WO_3/Al_2O_3 Hydrodesulphurization catalysts, *Appl. Catal* 46 (1989) 11-30

Seetharamulu, P.; Kumar, V.S.; Padmasri, A.H.; Raju, B.D.; Rao, K.S.R. A highly active nano-Ru catalyst supported on novel Mg–Al hydrotalcite precursor for the synthesis of ammonia, *J. Mol. Catal A: Chem* 263 (2007) 253–258.

Shishido, T., Sukenobu, M.; Morioka, H.; Kondo, M.; Wanga, Y.; Takaki, K.; Takehira, K. Partial oxidation of methane over Ni/Mg-Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg-Al hydrotalcite-like precursors, *Appl. Catal A: Gen* 223 (2002) 35–42.

Sing, K.S.W.; Everett. D.H.; Haul. R.A.W.; Moscou. L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol. J, Siemienewska. T, Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & Appl. Chem* 57 (1985) 603-619.

Souza, M.; Ferreira, K.A.; de Macedo Neto, O.R., Ribeiro, N.; Schmal, M. Copper-based catalysts prepared from hydrotalcite precursors for shift reaction at low temperatures, *Catal Today* 133–135 (2008) 750–754.

Takehira, K.; Shishido, T., Wang, P.; Kosakaa, T., Takaki, K. Steam reforming of CH4 over supported Ni catalysts prepared from a Mg–Al hydrotalcite-like ânionic clay, *Phys. Chem. Chem. Phys* 5 (2003) 3801–3810.

Takehira, K.; Shishido, T.; Shoro, D.; Murakami, K.; Honda, M., Kawabata, T.; Takaki, K. Preparation of egg-shell type Ni-loaded catalyst by adopting ‘‘Memory Effect’’ of Mg–Al hydrotalcite and its application for CH4 reforming, *Catal. Commun* 5 (2004) 209–213.

Takehira, K., Shishido, T.; Wang, P., Kosaka, T.; Takaki, K. Autothermal reforming of CH_4 over supported Ni catalysts prepared from Mg–Al hydrotalcite-like ânionic clay, *J. Catal* 221 (2004) 43–54.

Tanaka, Y., Ukada, T.; Kikuchi, R.; Takeguci, T.; Sasaki, K.; Eguchi, K. Water gas shift reaction for the reformed fuels over Cu/MnO catalysts prepared via spinel-type oxide, *J Catal* 215 (2003) 271-278.

Tang, X-J.; Fei, J-H.; Hou, Z-Y.; Lou, H.; Zheng, Z-M. Copper-zinc oxide and manganese promoted copper-zinc oxide as highly active catalysts for water-gas shift reaction, *React. Kinet. Catal. Lett* 94 (2008) 3-9.

Tabakova, T.; Boccuzzi, F.; Manzoli, M.; Sobczak, J.W. Effect of synthesis procedure on the low-temperature WGS activity of Au/ceria catalysts, *Appl. Catal: B Enviromen* 49 (2004) 73-81.

Tichit, D.; Medina, F.; Coq, B.; Dutartre, R. Activation under oxidizing and reducing atmospheres of Ni-containing layered double hydroxides, *Appl Catal A: Gen* 159 (1997) 241-258.

Titulaer, M.K.; Ben, J.; Jansen, H.; Geus, J.W. The Quantity Of Reduced Nickel In Synthetic Takovite: Effects of preparation conditions and calcination temperature, *Clays And Clay Minerals,* 42 (1994) 249-258.

Toraishi, T.; Nagasaki, S.; Tanaka, S. Adsorption behavior of IO^{3-} by CO_3^{2-} and NO^{3-} hydrotalcite, *Appl. Clay. Sci* 22 (2002) 17– 23.

Vaysse, C.; Guerlou-Demourgues, L.; Delmas, C. Thermal Evolution of Carbonate Pillared Layered Hydroxides with (Ni, L) (L = Fe, Co) Based Slabs: Grafting or Nongrafting of Carbonate Ânions?, *Inorg. Chem 41 (*2002) 6905–6913.

Velu, S.; Suzuki, K.; Osaki, T. Oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts; a new and efficient method for the production of CO-free hydrogen for fuel cells, *Chem. Commun* (1999) 2341–2342.

Velu, S.; Suzuki, K.; Okazaki, M.; Kapoor, M.P.; Osaki, T.; Ohashi, F. Oxidative Steam Reforming of Methanol over CuZnAl(Zr)-Oxide Catalysts for the Selective Production of Hydrogen for Fuel Cells: Catalyst Characterization and Performance Evaluation, *J. Catal* 194 (2000) 373–384.

Velu, S., Suzuki, K.; Vijayaraj, M.; Barman, S.; Gopinath, C.S. In situ XPS investigations of Cu1-xNixZnAl-mixed metal oxide catalysts used in the oxidative steam reforming of bio-ethanol, *Appl Catal B:Environ* l55 (2005)287–299.

Venugopal, A.; Palgunadi, J.; Deog, J.K.; Joo, O.S.; Shin, C.H. Hydrotalcite derived Cu-Zn-Cr catalysts admixed with γ-Al_2O_3 for single step dimethyl ether synthesis from syngas: Influence of hydrothermal treatment, *Catal. Today* (2009) *article in press*.

Voyer, N.; Soisnard, A.; Palmer, S. J.; Martens, W.N.; Frost, R. L. Thermal decomposition of the layered double hydroxides of the formula $Cu_6Al_2(OH)_{16}CO_3$ and $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3$, *J. Therm. Anal. Cal.* 96 (2009) 481-485

Xie, W.; Peng, H.; Chen, L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil, *J. Mol. Catal A: Chem* 246 (2006) 24–32.

Wang, X., Andrews, L. Infrared spectra of $M(OH)_{1,2,3}$ (M=Mn, Fe, Co, Ni) molecules in solid argon and the character of first row transition metal hydroxide bonding, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 10035-10045.

Wang, J.; You, J.; Li, Z.; Yang, P.; Jing, X.; Cao, D.; Zhang, M. Electrochemical performance of Ni/Al hydrotalcite supported on porous nickel electrode in hexacyanoferraté(III) media, *Solid. State. Sci* 10 (2008) 1093-1098.

Wanga, W.; Liua, Y.; Xua, C.; Zhenga, C.; Wanga, G. Synthesis of NiO nanorods by a novel simple precursor thermal decomposition approach, *Chem. Phys. Letters* 362 (2002) 119–122

Wu, H.; Chung, S. Kinetics of hydrogen production of methanol reformation using $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalyst, *J. Comb. Chem*. (2007) 990–997.

Yu, Z.; Chen, D., Rønning, M.; Vrålstad, T.; Ochoa-Fernández, E.; Holmen, A. Large-scale synthesis of carbon nanofibers on Ni–Fe–Al hydrotalcite derived catalysts: Effect of Ni/Fe compositionon CNF synthesis from ethylene and carbon monoxide *Appl Catal A: Gen* 338 (2008)147–158.

Zeng, H.; Feng, Z.; Deng, X.; Li, Y. Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil, *Fuel* 87 (2008) 3071–3076.

Zimowska, M.; Michalik-Zym, A.; Janik, R.; Machej, T.; Gurgul, J., Socha, R.P.; Podobinski, J.; Serwicka, E.M. Catalytic combustion of toluene over mixed Cu–Mn oxides, *Catal. Today* 119 (2007) 321–326.

ANEXOS

Apêndice A. Curvas de TG dos precursores do tipo hidrotalcita

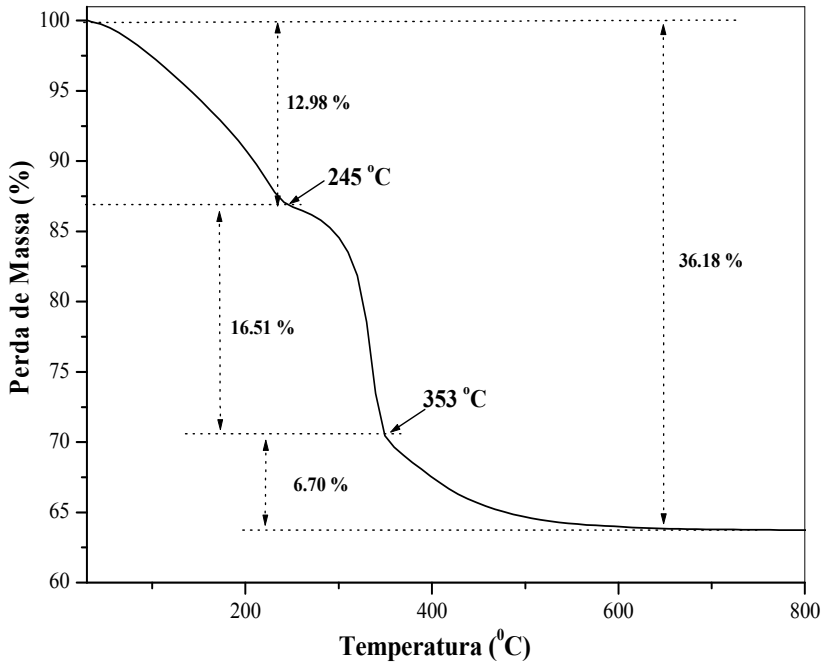


Figura A1. Curva de TG da Amostra $N_{0,75}A_{0,25}$. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

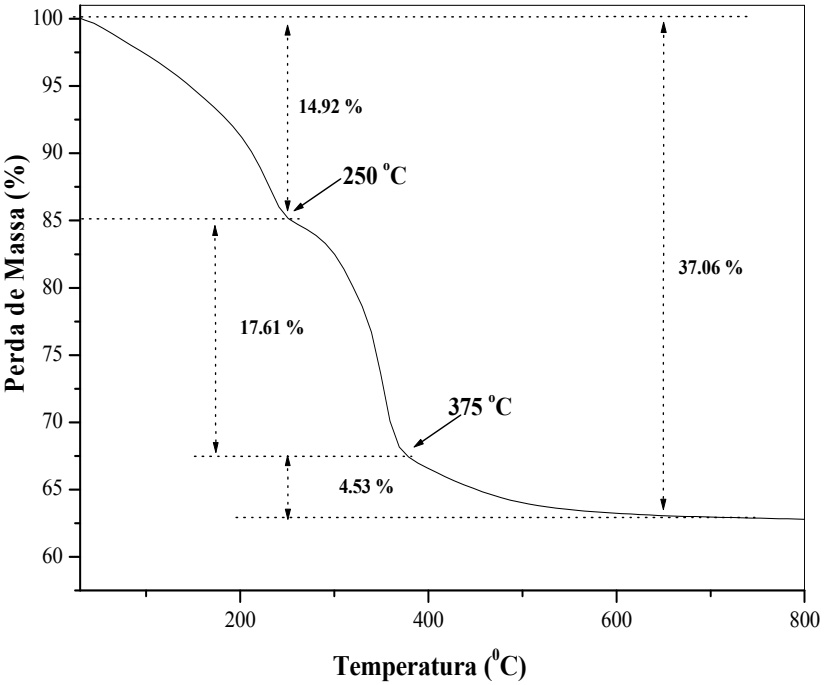


Figura A2. Curva de TG da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

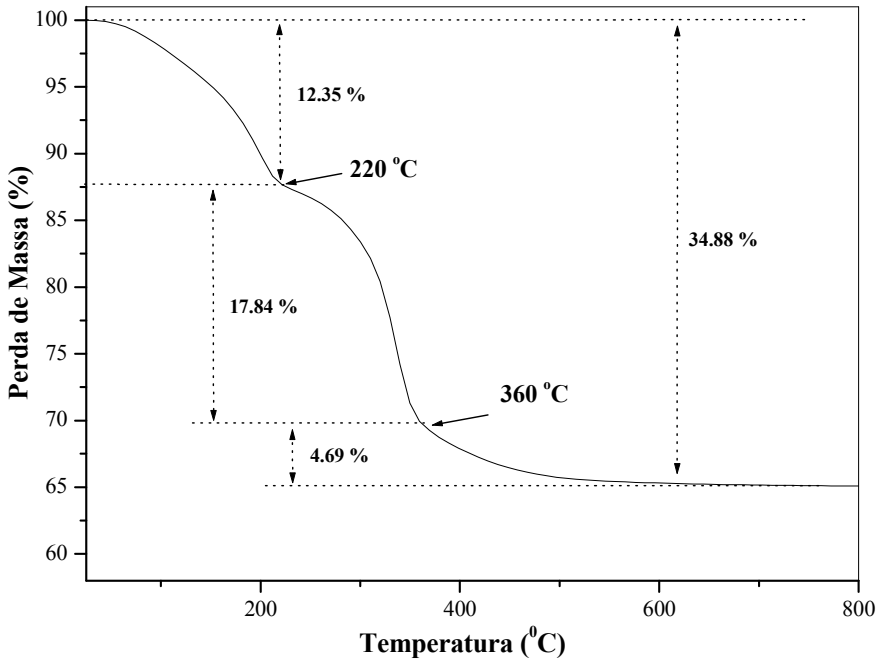


Figura A3. Curva de TG da Amostra $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25.}$ N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

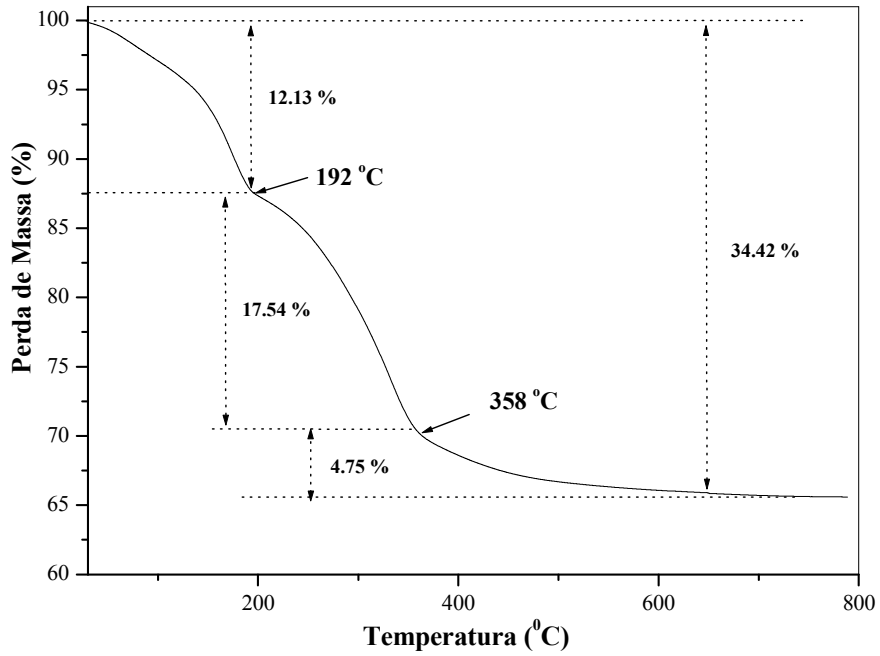


Figura A4. Curva de TG da Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25.}$ N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

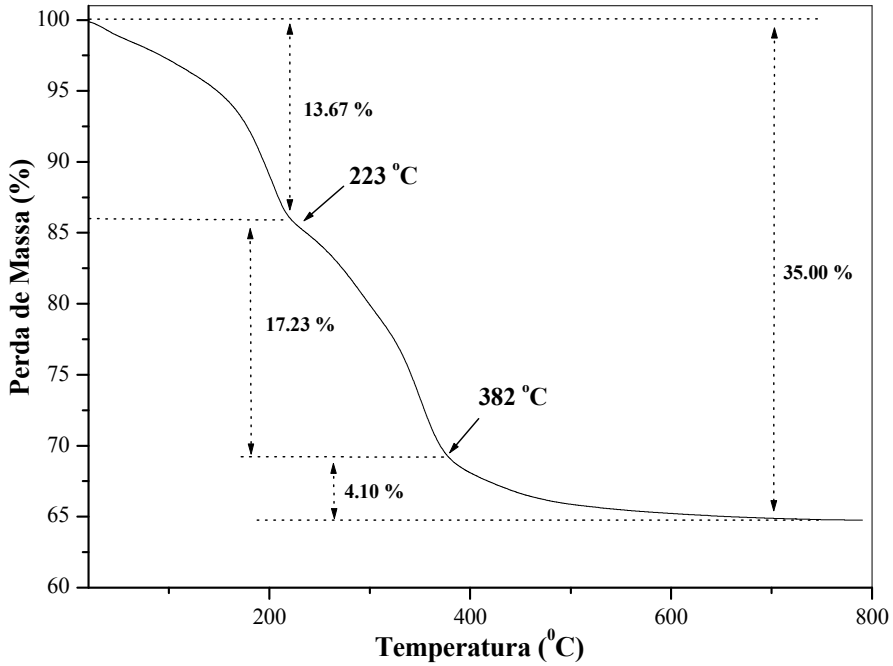


Figura A5. Curva de TG da Amostra $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

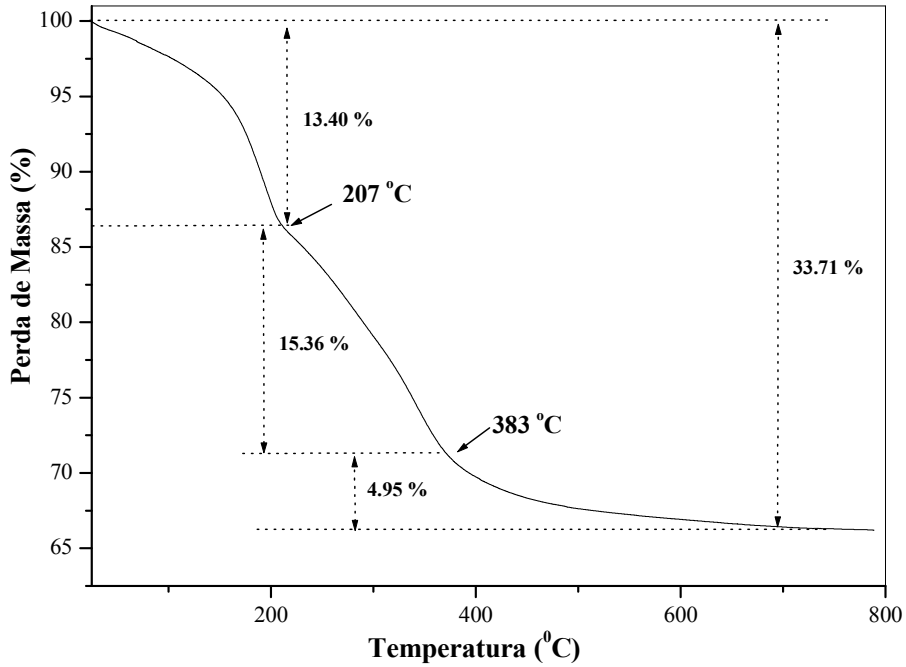


Figura A6. Curva de TG da Amostra $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33.}$ N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

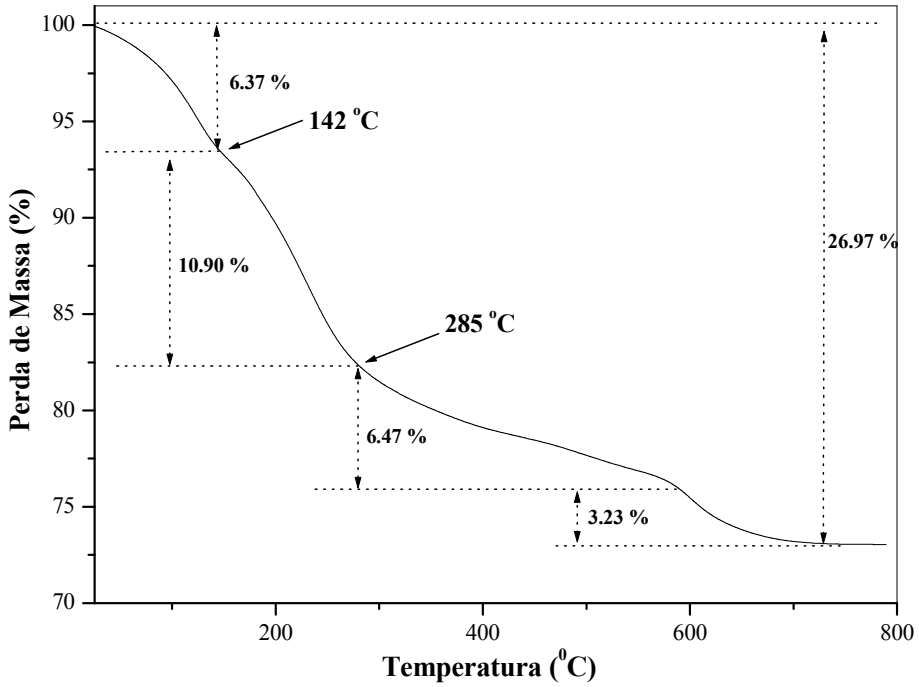


Figura A7. Curva de TG da Amostra $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25.}$ C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente.

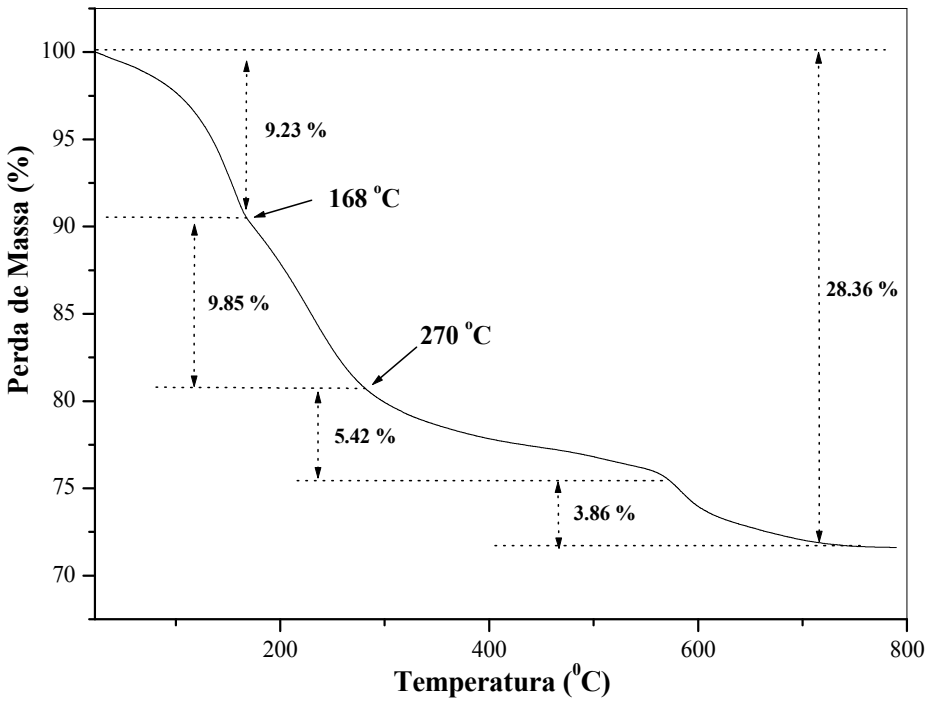


Figura A8. Curva de TG da Amostra $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25.}$ C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente.

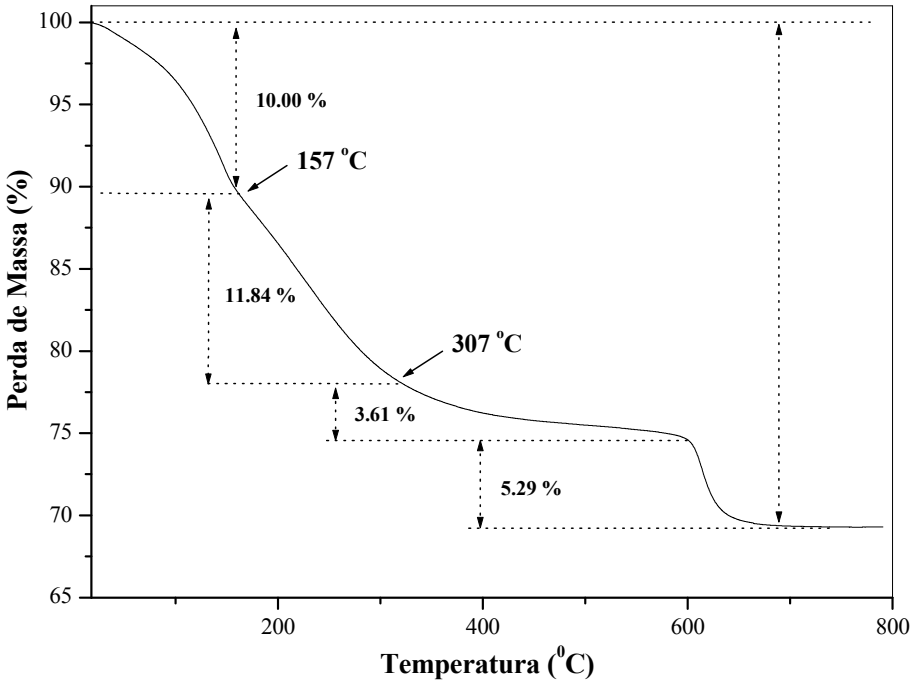


Figura A9. Curva de TG da Amostra $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33.}$ C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente.

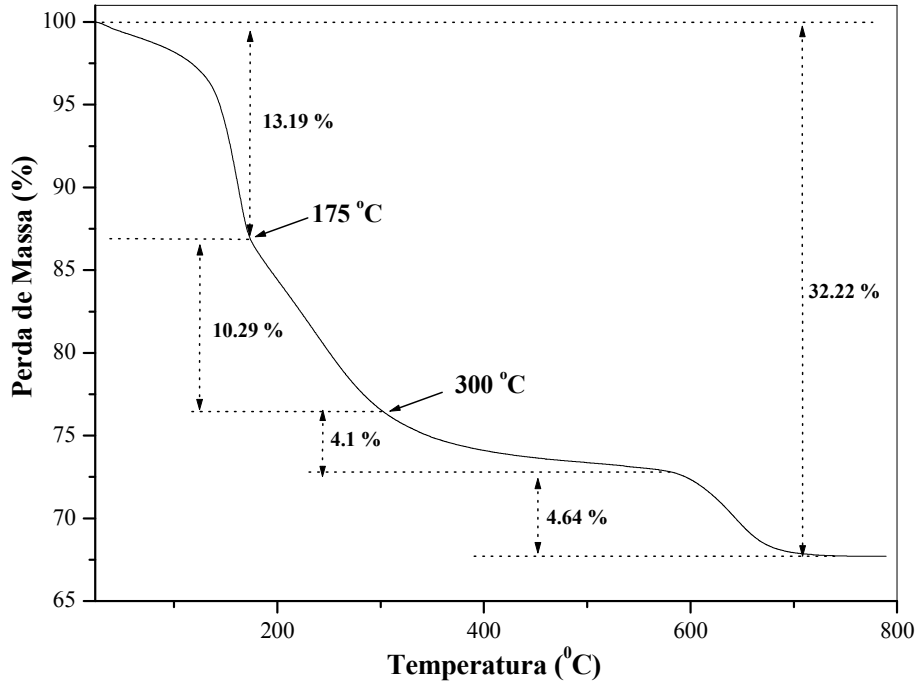


Figura A10. Curva de TG da Amostra $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33.}$ C, Z e A representam o cobre, o zinco e o alumínio, respectivamente.

Apêndice B. Difratogramas de raios X obtidos com aquecimento *in situ*

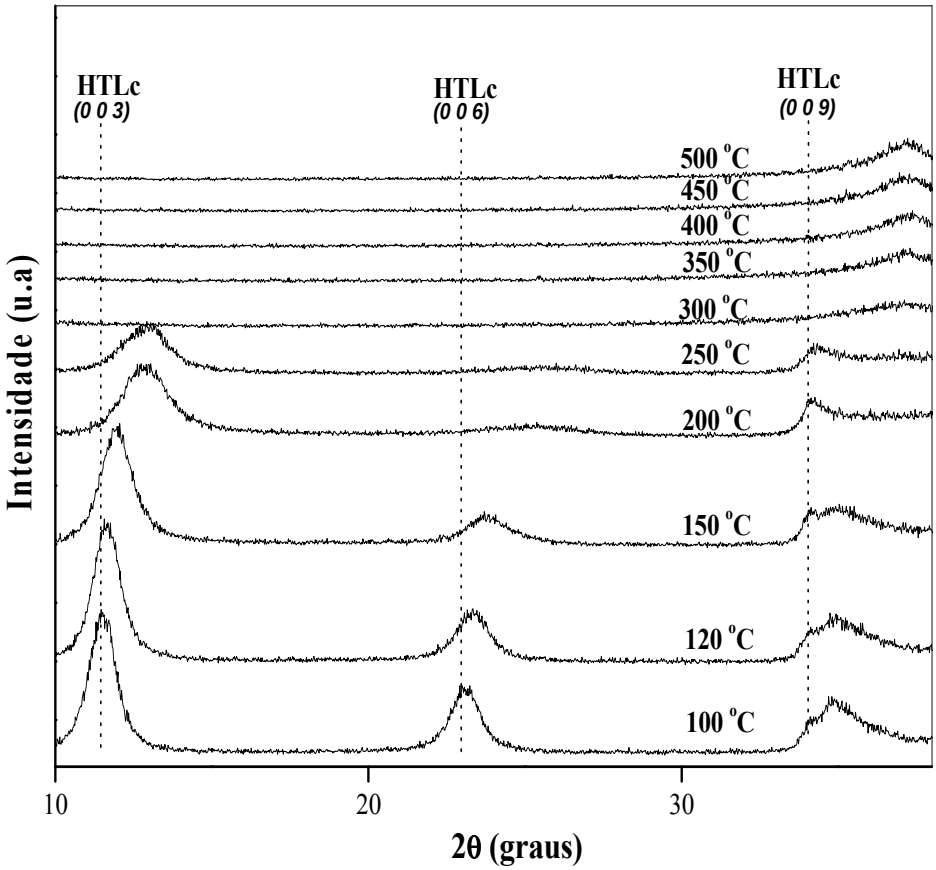


Figura B1. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,75}A_{0,25}$ entre 100 e 500 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

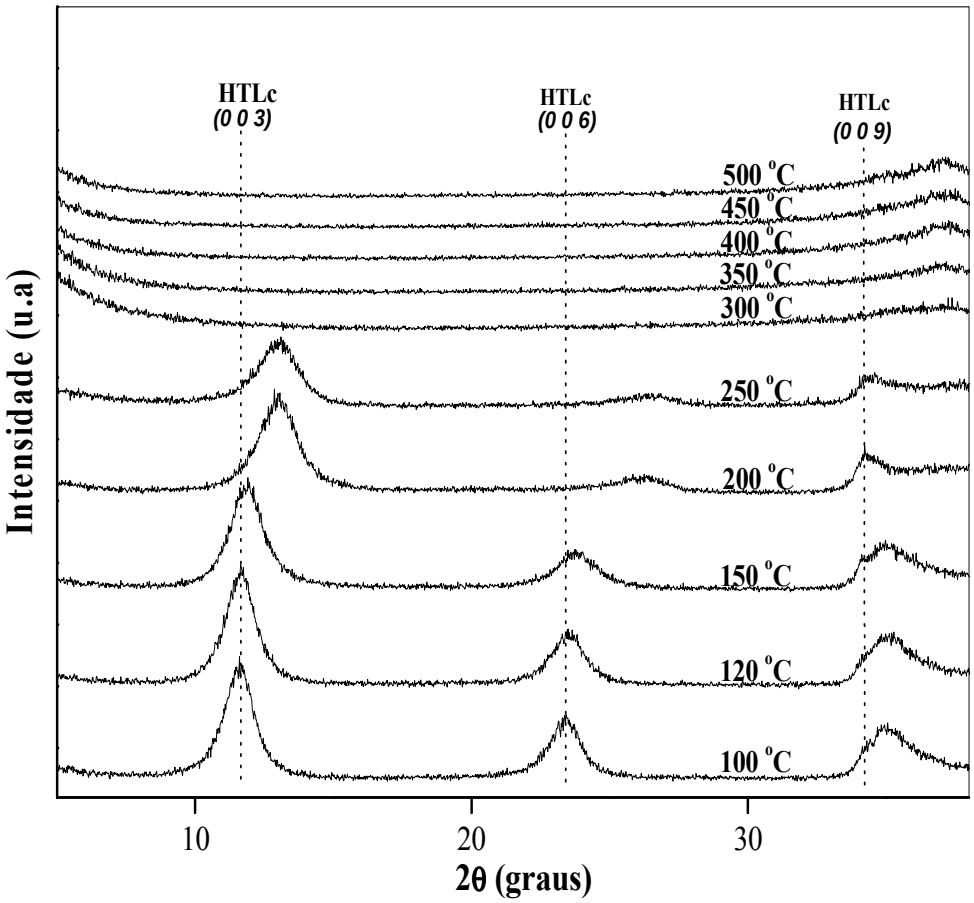


Figura B2. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,66}A_{0,33}$ entre 100 e 500 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

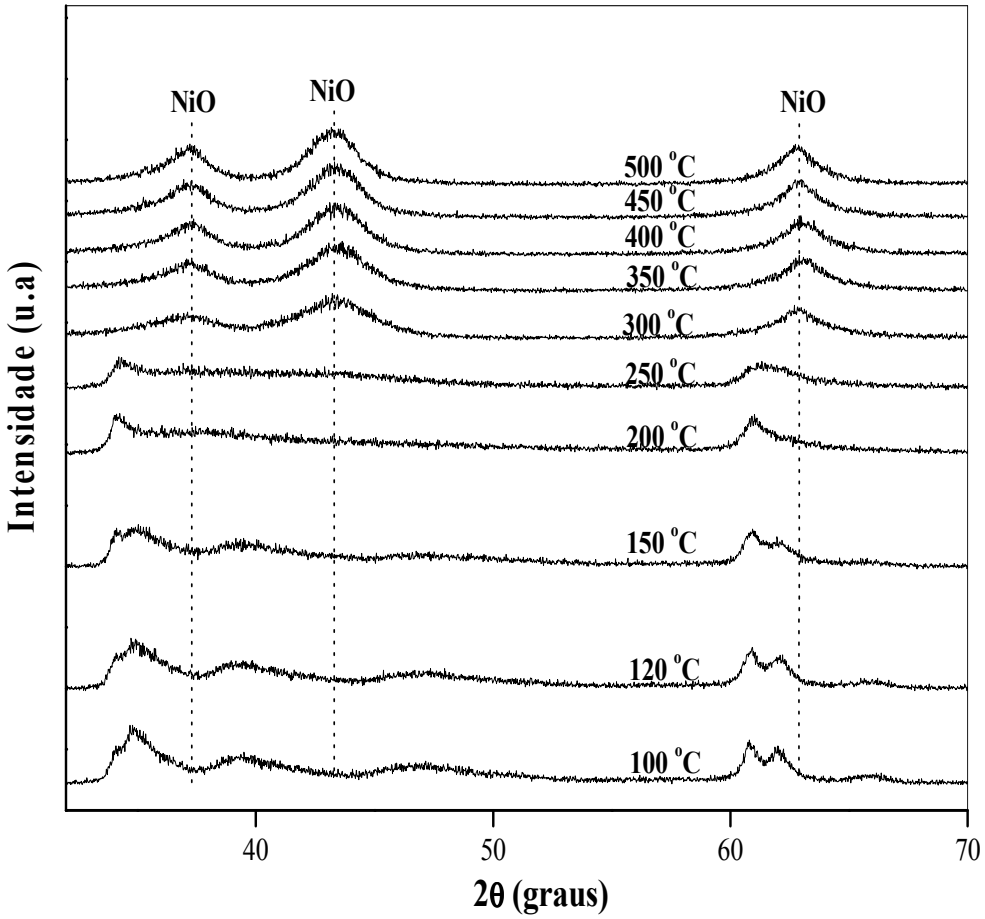


Figura B3. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,75}A_{0,25}$ entre 100 e 500 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

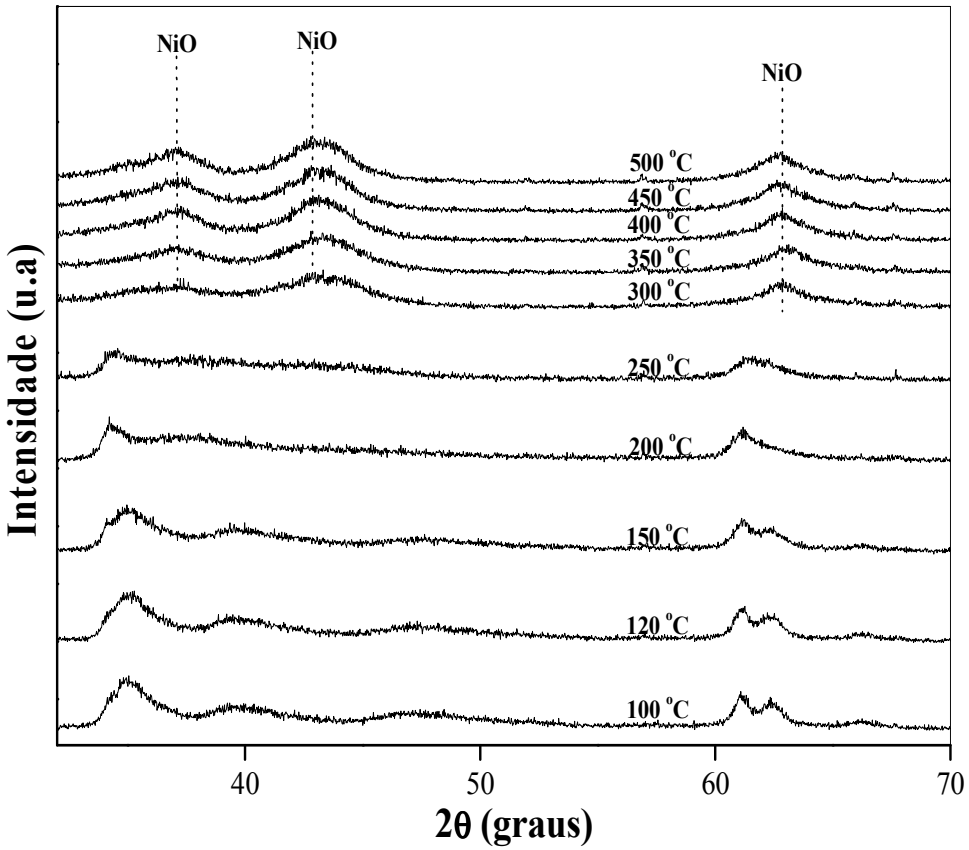


Figura B4. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,66}A_{0,33}$ entre 100 e 500 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

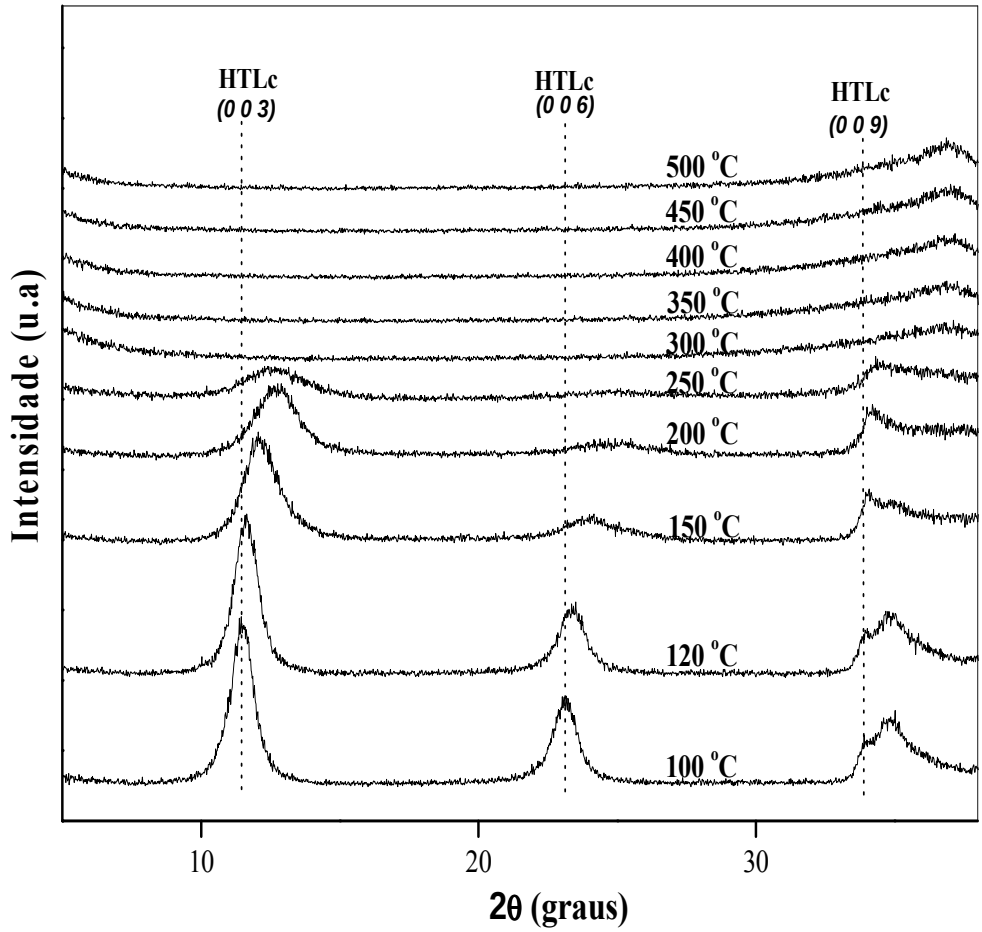


Figura B5. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ entre 100 e 500 °C. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

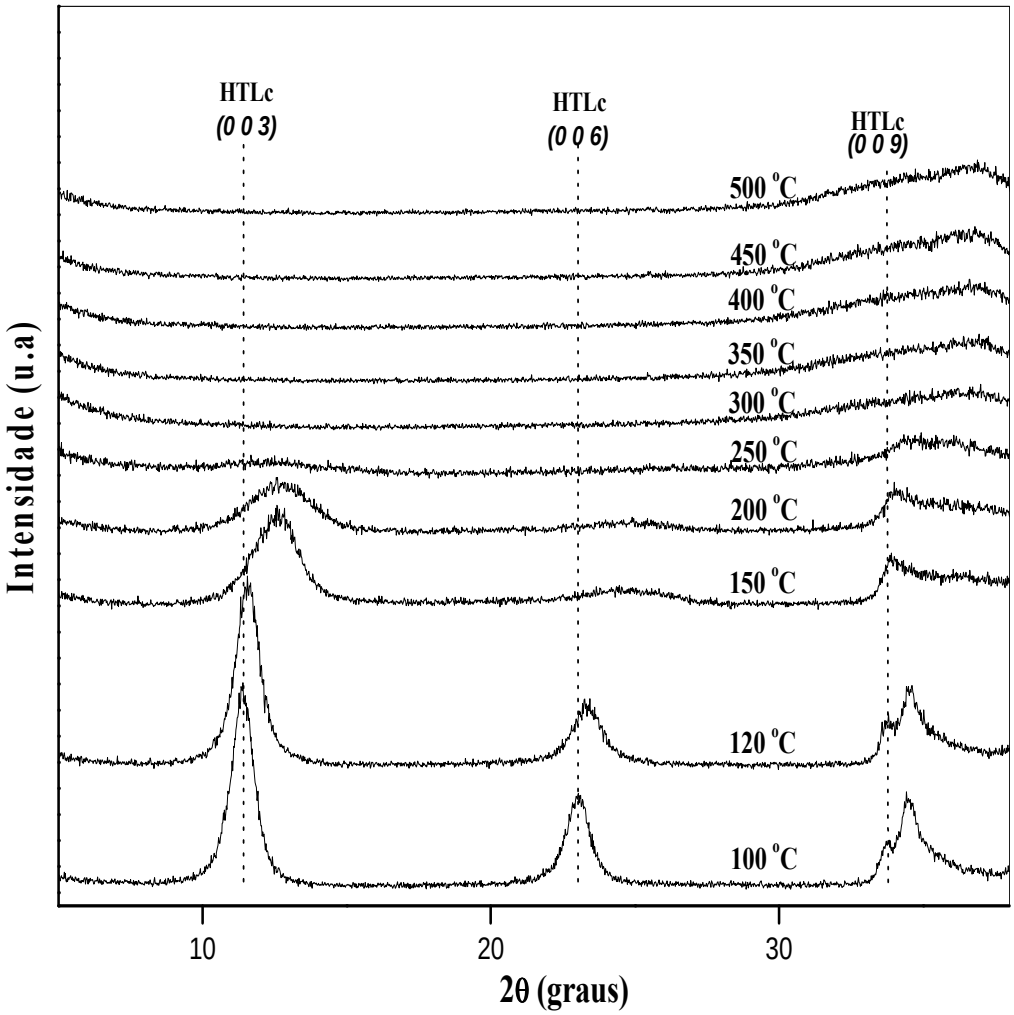


Figura B6. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ entre 100 e 500 °C. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

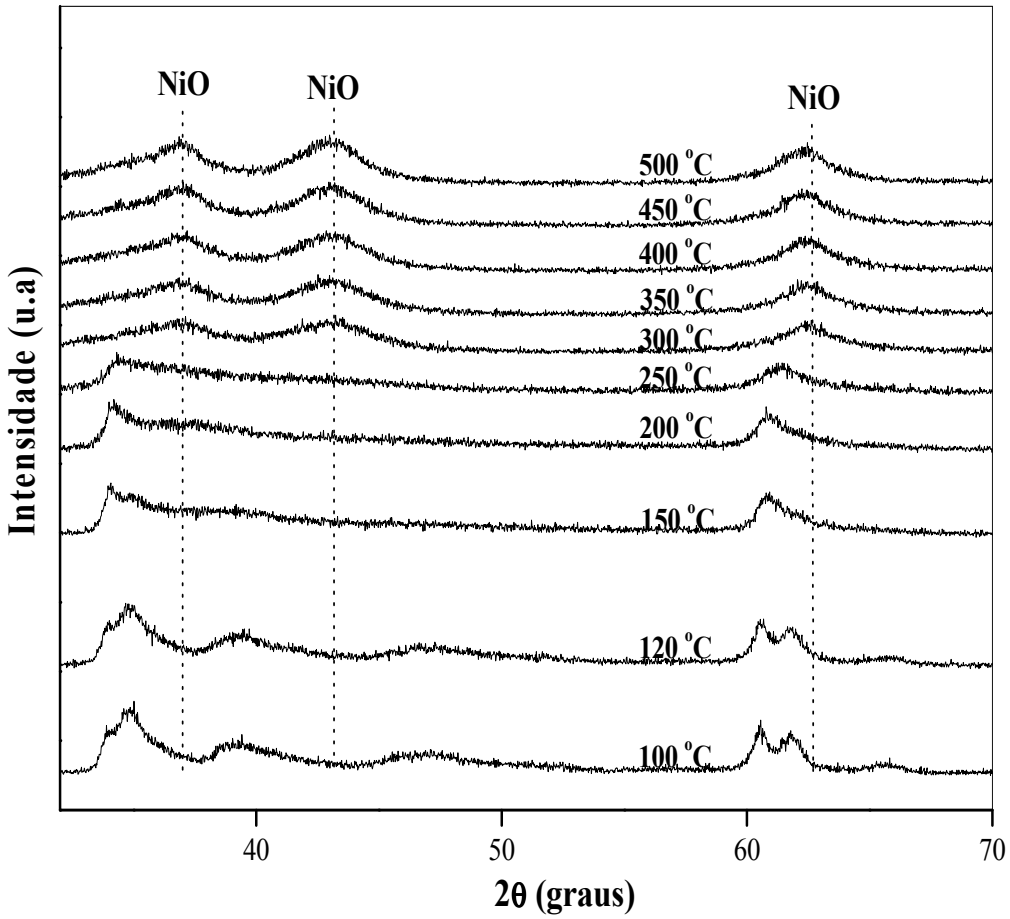


Figura B7. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ entre 100 e 500 °C. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

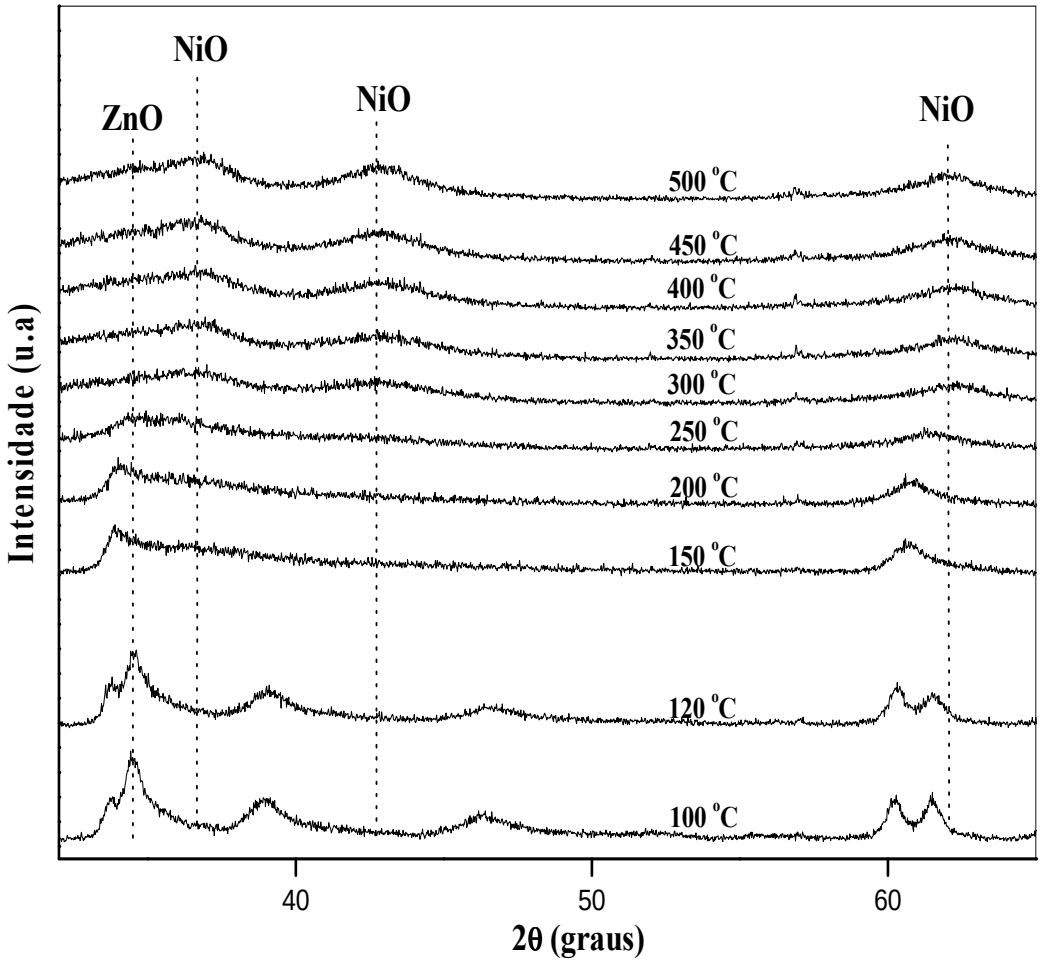


Figura B8. Difratogramas de raios X do sólido $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ entre 100 e 500 °C. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

Apêndice C. Parâmetros de cela e diâmetro de partículas obtidos a partir dos estudos das transições térmicas

Tabela C1. Dimensões dos parâmetros de cela em temperaturas entre 25 e 250 °C da Amostra $N_{0,75}A_{0,25.}$ N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

Temperatura (°C)	Parâmetro *a* (Å)	Parâmetro *c* (Å)	Volume de cela unitária ($Å^3$)
25*	3,045	23,35	187,496
100	3,044	23,15	185,768
120	3,039	22,95	183,559
150	3,038	22,00	175,845
200	3,033	20,83	165,945
250	3,032	20,54	163,527

*Os valores a 25 °C são obtidos do precursor $N_{0,75}A_{0,25}$, colocado para comparação com a mudança destes parâmetros com o aumento da temperatura.

Tabela C2. Dimensões dos parâmetros de cela em temperaturas entre 25 e 250 °C da Amostra $N_{0,66}A_{0,33}$. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

Temperatura (°C)	Parâmetro *a* (Å)	Parâmetro *c* (Å)	Volume de cela unitária ($Å^3$)
25*	3,030	22,91	182,155
100	3,030	22,71	180,565
120	3,030	22,71	180,565
150	3,030	22,29	177,225
200	3,030	20,64	164,106
250	3,031	20,24	160,926

*Os valores a 25 °C são obtidos do precursor $N_{0,66}A_{0,33}$, colocado para comparação com a mudança destes parâmetros com o aumento da temperatura.

Tabela C3. Valor do diâmetro de partículas do NiO das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}$ e $N_{0,66}A_{0,33}$, entre 300 e 500 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente.

Temperatura (°C)	Tamanho de Partícula $N_{0,75}A_{0,25}$ (nm)	Tamanho de Partícula $N_{0,66}A_{0,33}$ (nm)
300	2,02	1,34
350	2,69	2,04
400	2,95	2,12
450	3,25	2,36
500	3,35	3,17

Tabela C4. Dimensões dos parâmetros de cela em temperaturas entre 25 e 250 °C da Amostra $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

Temperatura (°C)	Parâmetro *a* (Å)	Parâmetro *c* (Å)	Volume de cela unitária ($Å^3$)
25*	3,056	23,18	187.478
100	3,055	23,18	187.356
120	3,050	22,79	183.601
150	3,039	22,00	175.960
200	3,038	20,80	166.253
250	3,023	20,17	159.629

*Os valores a 25 °C são obtidos do precursor $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$. Colocado para comparação com a mudança destes parâmetros com o aumento da temperatura.

Tabela C5. Dimensões dos parâmetros de cela em temperaturas entre 25 e 250 °C da Amostra $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25.}$ N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

Temperatura (°C)	**Parâmetro *a* (Å)**	**Parâmetro *c* (Å)**	**Volume de cela unitária ($Å^3$)**
25	3,069	23,35	190,463
100	3,068	23,26	189,606
120	3,066	22,95	186,835
150	3,053	21,09	170,240
200	3,053	21,06	169,998
250	3,026	----	

*Os valores a 25 °C são obtidos do precursor $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$. Colocado para comparação com a mudança destes parâmetros com o aumento da temperatura.

Tabela C6. Valor do diâmetro de partículas do NiO das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ e $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$, entre 300 e 500 °C. N, Z e A representam o níquel, o zinco e o alumínio, respectivamente.

Temperatura (°C)	**Tamanho de Partícula $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}$ (nm)**	**Tamanho de Partícula $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}$ (nm)**
300	1,41	0,95
350	1,93	1,11
400	2,01	1,45
450	2,18	1,45
500	2,42	2,14

Apêndice D. Resultados da Atividade Catalítica

Tabela D1. Conversão de monóxido de carbono através da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$, entre 200 e 450 °C. N e A representam o níquel e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Temperatura (°C)	**$N_{0,75}A_{0,25}T$ (%)**	**$N_{0,66}A_{0,33}T$ (%)**
450	98,0	98,0
400	100,0	100,0
350	100,0	100,0
300	100,0	100,0
250	48,8	100,0
200	13,4	14,6

Tabela D2. Seletividade a dióxido de carbono das Amostras $N_{0,75}A_{0,25}T$ e $N_{0,66}A_{0,33}T$ na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. N, Z e A representam o níquel o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Temperatura (°C)	**$N_{0,75}A_{0,25}T$** **Seletividade a CO_2 (%)**	**$N_{0,66}A_{0,33}T$ (%)** **Seletividade a CO_2 (%)**
450	100,0	100
400	100,0	98,4
350	97,6	95,8
300	97,2	97,5
250	100,0	97,5
200	100,0	100

Tabela D3. Conversão de monóxido de carbono através da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$, entre 150 e 350 °C. N, Z e A representam o níquel o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Temperatura (°C)	**$T_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ (%)**	**$T_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ (%)**	**$T_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ (%)**	**$T_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$ (%)**
450	98,0	96,8	100,0	97,5
400	100,0	97,0	100,0	98,0
350	100,0	97,7	100,0	100,0
300	100,0	100,0	96,9	86,1
250	34,1	45,9	65,6	33,4
200	16,6	12,5	24,18	12,8

Tabela D4. Seletividade a dióxido de carbono das Amostras $N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$, entre 200 e 450 °C na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. N, Z e A representam o níquel o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Temperatura (°C)	**$N_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ Seletividade a CO_2 (%)**	**$N_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ Seletividade a CO_2 (%)**	**$N_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ Seletividade a CO_2 (%)**	**$N_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$ Seletividade a CO_2 (%)**
450	100,0	100,0	100,0	100,0
400	100,0	100,0	100,0	100,0
350	100,0	100,0	100,0	100,0
300	94,2	100,0	100,0	100,0
250	100,0	100,0	100,0	100,0
200	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela D5. Conversão de monóxido de carbono através da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água das Amostras $C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$, $C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$, $C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ e $C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$, entre 150 e 350 °C. C, Z e A representam o cobre o zinco e o alumínio, respectivamente. T representam as amostras calcinadas.

Temperatura (°C)	**$C_{0,50}Z_{0,25}A_{0,25}T$ (%)**	**$C_{0,37}Z_{0,37}A_{0,25}T$ (%)**	**$C_{0,44}Z_{0,22}A_{0,33}T$ (%)**	**$C_{0,33}Z_{0,33}A_{0,33}T$ (%)**
350	85,9	89,7	43,0	52,4
300	77,1	84,8	29,5	43,8
250	51,4	46,0	16,5	25,7
200	27,6	23,0	11.0	14,2
150	11,9	10,8	8,5	9,1