

UFRRJ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**COMBUSTÃO CATALÍTICA DE METANO UTILIZANDO ESPINÉLIO DE
COBALTO PROVENIENTE DE ÓXIDOS MISTOS DE Co, Mg e Al OBTIDOS DA
CALCINAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.**

MARIA CLARA ADUM DE PAIVA

2016



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**COMBUSTÃO CATALÍTICA DE METANO UTILIZANDO ESPINÉLIO DE
COBALTO PROVENIENTE DE ÓXIDOS MISTOS DE Co, Mg e Al OBTIDOS DA
CALCINAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.**

MARIA CLARA ADUM DE PAIVA

Sob Orientação do Professor

DSc. Marcelo Hawrylak Herbst

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Química, Área de concentração Química Inorgânica.

**Seropédica, RJ
2016**

MARIA CLARA ADUM DE PAIVA

540

P149c

T

Paiva, Maria Clara Adum de, 1984-
Combustão catalítica de metano
utilizando espinélio de cobalto
proveniente de óxidos mistos de Co,
Mg e Al obtidos da calcinação de
hidróxidos duplos lamelares / Maria
Clara Adum de Paiva - 2016.
65 f.: il.

Orientador: Marcelo Hawrylak
Herbst.

Dissertação (mestrado) -
Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro, Curso de Pós-Graduação
em Química.

Bibliografia: f. 45-49.

1. Química - Teses. 2. Metano -
Teses. 3. Cobalto - Teses. 4.
Catálise - Teses. 5. Catalisadores
- Teses. 6. Espectroscopia de
infravermelho - Teses. I. Herbst,
Marcelo Hawrylak, 1973-. II.
Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro. Curso de Pós-Graduação
em Química. III. Título.

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, Área de Concentração Química Inorgânica.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 04/08/2016

Prof. DSc. Marcelo Hawrylak Herbst (PPGQ – UFRRJ)
(Presidente/Orientador)

Prof. DSc. Guilherme Pereira Guedes (PPGQ – UFRRJ)

Prof. DSc. Antonio Renato Bigansolli (IT – UFRRJ)

*“Não faz mal que amanheça devagar,
As flores não têm pressa nem os frutos:
Sabem que a vagareza dos minutos
Adoça mais o outono por chegar.
Portanto não faz mal que devagar
O dia vença a noite em seus redutos
De leste – o que nos cabe é ter enxutos
Os olhos e a intenção de madrugar”*

Alba - Geir Campos

*Ao meu orientador pela confiança,
dedicação, carinho e amizade.*

*Aos meus pais e irmãs, Michele, Adilson,
e Anna Beatriz e Luiza pelo amor, esforço,
renúncia e muita paciência.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à CAPES pelo auxílio concedido, e em segundo lugar à Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, em especial ao PPGQ pela oportunidade de ingresso e de retorno, assim como a todos os professores e funcionários do Departamento de Química.

Agradeço também ao corpo técnico da INT, pois sem os resultados fornecidos esse trabalho não poderia ser realizado. Em especial gostaria de agradecer ao Claudio Maris Ferreira, pelo carinho e atenção dispensados.

Com um carinho especial agradeço ao meu orientador Marcelo Hawrylak Herbst, pela compreensão, apoio e amizade e aos meus amigos Naza, Grace, Mirielle, Vanessa, Glauco, Bruno, Luciana e Mariah, pois sempre pude contar com eles ao longo desses anos, assim como a todos os amigos e companheiros de universidade e de vida que me apoiaram durante esse período.

Também agradeço aos meus colegas de laboratório, por tornarem o ambiente de trabalho sempre o melhor possível, e a todos que de alguma forma me ajudaram e incentivaram durante esse momento tão importante na minha vida.

Por fim meu agradecimento a meus pais e avós, Michele, Adilson, Eva e Teresa, pelo apoio, emocional e financeiro, que sempre me ofereceram, priorizando em suas vidas a minha educação e formação profissional, as minhas irmãs Anna e Luiza pelo carinho, preocupação e amor incondicional, e aos meus tios Jan e Amir pelo incentivo e confiança.

A todos aqueles que me ajudaram nessa jornada e que porventura eu tenha esquecido seus nomes, deixo meu obrigado pela contribuição direta ou indireta para minha formação profissional.

RESUMO

A demanda de produção de energia elétrica, e a necessidade do uso de termelétricas como unidades geradoras de energia, fazem com que seja necessária a busca por matrizes menos poluentes. Nessa busca a combustão catalítica do metano, tanto proveniente do gás natural como de outras fontes (resíduo do tratamento de lixo, por exemplo), tem se mostrado promissora. Sabidamente o uso de óxidos de cobalto é uma alternativa, que vem mostrando alto desempenho, ao uso de catalisadores a base de metais nobres. Com o intuito de potencializar a atividade do catalisador a base de cobalto, reduzindo assim tanto a temperatura de ignição quanto a de queima total do metano, esse trabalho propõe sua produção utilizando como precursor diferentes tipos de hidróxidos duplos lamelares (HDLs).

Catalisadores à base de cobalto parcialmente substituídos em hidróxidos duplos lamelares (HDL de Mg, Al e CO_3^{2-}) foram preparados por co-precipitação e impregnação num teor nominal de 9% de Co^{II} em HDL, ou por impregnação em hidrotalcita comercial (HT). Os HDLs precursores foram caracterizados por difração de raios-X pelo método de pó (DRX) e por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR). Os difratogramas indicaram a obtenção de um HDL de politipo 3R. Por meio do DRX foi identificada a presença de Gibbssita no suporte de HT. Os espectros de infravermelho dos HDLs precursores apresentaram bandas referentes às vibrações ν_1 , ν_2 e ν_3 do ânion carbonato, além de bandas características de água interlamelar, estando portanto de acordo com os dados de DRX. A análise por difração de raios-X dos catalisadores após calcinação a 800°C mostrou apenas as fases espinélio e periclásio. Os espectros de infravermelho apresentaram bandas atribuídas aos estiramentos Mg-O e Co-O em sítios tetraédricos e octaédricos, assim como bandas características de Mg-O-Al e de Co_3O_4 . A atividade catalítica desses materiais foi investigada na combustão catalítica do metano, em regime cinético, empregando-se condições reacionais preestabelecidas de forma a evitar limitações difusionais, obtendo-se uma significativa diminuição na temperatura de combustão, sendo que a maior atividade foi observada para o catalisador preparado por impregnação em HT comercial. Foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química quantitativa (EDS) para os catalisadores com melhor desempenho, mostrando tanto a dispersão homogênea dos componentes na superfície das amostras como o maior teor de alumínio presente na amostra suportada em HT.

Palavras chave: combustão catalítica, metano, cobalto, HDL, espinélio

ABSTRACT

The demand for electricity production, and the need for thermoelectric use as power generating units, makes it necessary to search for less polluting matrices. In this search the catalytic combustion of methane, both from natural gas and other sources (residue disposal, for example) have shown promising. It is known the use of cobalt oxides is an alternative to the use of catalysts based on noble metals which has shown high performance. In order to potentiate the activity of the cobalt based catalyst, thus reducing both the ignition temperature and the temperature of total burning of methane, this work proposes the production of cobalt-based precursors using different types of layered double hydroxides (LDHs).

Cobalt based catalysts partially substituted in layered double hydroxides (LDH Mg, Al and CO_3^{2-}) were prepared by co-precipitation and impregnation with a nominal content of 9% CoII in LDH, or by impregnating a commercial hydrotalcite (HT). The LDH precursors were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and infrared absorption spectroscopy (FTIR). The XRD patterns indicated a LDH of 3R polytype. XRD showed the presence of Gibbsite in the HT precursor. The infrared spectra of precursor LDHs presented bands related to ν_1 , ν_2 and ν_3 vibrations of the carbonate anion, and interlayer water characteristic bands, thus in line with the XRD data. Analysis by XRD of the catalysts after calcination at 800 °C showed the presence of periclase and spinel phases. Infrared spectra showed bands ascribed to the Mg-O and Co-O stretching in tetrahedral and octahedral sites as well as bands attributed to the Mg-O-Al bond and the cobalt spinel. The catalytic activity of these materials was investigated in the catalytic combustion of methane under kinetic regime, using predetermined reaction conditions to avoid diffusional limitations, resulting in a significant decrease in the combustion temperature, with the higher activity observed for the catalyst prepared by impregnating a commercial HT. Scanning electron microscopy (SEM) and quantitative chemical analysis (EDS) of catalysts with improved performance show both the homogeneous dispersion of the components in the sample surface and the higher aluminum content of the sample supported on HT.

Keywords: catalytic combustion, methane, cobalt, HDL, spinel.

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1 – preparação das amostras	22
---	----

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1-Empreendimentos de geração de energia em operação no Brasil no primeiro trimestre de 2016 [ANEEL, 2016].	2
Tabela 2 – Usinas termelétricas por tipo no Brasil no primeiro trimestre de 2016 [ANEEL, 2016].....	3
Tabela 3 – Catalisadores preparados por impregnação	22
Tabela 4 – Taxas de conversão de metano de 10% (T ₁₀), 50% (T ₅₀) e 90%(T ₉₀)	28
Tabela 5 – Picos presentes nos difratogramas dos catalisadores e respectivas atribuições e indexações	31

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Participação do gás natural na oferta primária de energia no mundo (A) e na produção mundial de energia elétrica (B). Dados de 2006.....	1
Figura 2 – Empreendimentos de geração de energia em operação no Brasil no primeiro trimestre de 2016 [ANEEL, 2016].	2
Figura 3 – Usinas termelétricas por tipo no Brasil no primeiro trimestre de 2016 [ANEEL, 2016].....	3
Figura 4 - Perfis esquemáticos de emissão de NOx em diferentes tipos de combustores [TRIGUEIRO, 2007]......	5
Figura 5– Esquema de um combustor catalítico (A) e um combustor convencional de chama (B). C é o compressor; T é a turbina; CH é o combustor homogêneo; CC é o combustor catalítico [reproduzido de TRIGUEIRO, 2007].	6
Figura 6– Taxa global de reação em função da temperatura para um reator típico usado em combustão catalítica. As regiões A, B e C correspondem à faixa de temperatura onde ocorre o controle por cinética heterogênea, difusão e cinética homogênea, respectivamente [reproduzido de TRIGUEIRO, 2007]	7
Figura 7 - Diferentes tipos de mecanismos de reações de oxidação como uma função da temperatura. [GOLODETS, 1990]	8
Figura 8 - Representação esquemática do mecanismo redox ou Mars-Van-Krevelen (tipo IIa) [adaptada de RUITENBEEK, 2000].	8
Figura 9 - Esquema detalhado do mecanismo associativo (tipo I) [GOLODETS, 1990].	9
Figura 10 - Estrutura tridimensional de uma cela unitária de Co_3O_4	12
Figura 11 - Estrutura esquemática da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Os cátions Mg^{II} ocupam os centros dos octaedros, que compartilham arestas, cujos vértices são ocupados por ânions hidroxila [NAKAGAKI, 2016]......	14
Figura 12 - Esquema tridimensional da estrutura das argilas aniônicas. Os centros dos octaedros são ocupados pelos cátions di e trivalentes, os vértices são ocupados por ânions hidroxila. Entre as camadas de octaedros são mostrados os ânions interlamelares e moléculas de água [NAKAGAKI, 2016].....	14
Figura 13 - Cromatograma da mistura reacional antes de passar no leito catalítico.	27
Figura 14 - Cromatograma da mistura gasosa após a reação a 600°C.	28
Figura 15 – Conversões de metano em CO_2 (%) nas diferentes temperaturas (°C).	29
Figura 16 – Difrátogramas da amostra HT comercial comparada a uma HDL.....	30
Figura 17 – Difrátograma dos suportes de HDL	30
Figura 18 – Difrátogramas de raios – X de pó das amostras calcinadas sendo E os picos referentes à espinélio e P à periclasio	32
Figura 19 - Espectros de FTIR dos suportes de HDL preparados. (A) espectro completo; (B) expansão da região selecionada.....	34
Figura 20 – Espectros de FTIR das amostras de catalisadores.....	36
Figura 21 - Espectros de FTIR das amostras na região de número de onda selecionado.....	37
Figura 22 - Quantificação por EDS das amostras mais ativas (A) AMC004 e (B) AMC002..	39
Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras AMC002 (A) aumentada 500 vezes e do suporte de HT (B) e da amostra AMC004 (C) aumentado 300 vezes	40
Figura 24 - Mapa de dispersão dos elementos na superfície da amostra (A) AMC002 e (B) AMC004.....	41

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1	24
Equação 2	26
Equação 3	26

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMC002 – Amostra envelhecida a temperatura ambiente com agitação magnética constante

AMC003 – Amostra envelhecida sob refluxo

AMC004 – Amostra suportada em hidrotalcita comercial

AMC005 – Suporte envelhecido a temperatura ambiente sem agitação

AMC007 – Suporte envelhecido a temperatura ambiente com agitação magnética constante

AMC010 – Amostra suportada no precursor AMC007 sem calcinação prévia do suporte

AMC011 – Amostra suportada no precursor AMC007 com calcinação prévia do suporte

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica

ATR – Reflectância total atenuada

CENANO – INT – Centro de Caracterização de Nanotecnologia do Instituto Nacional de Tecnologia

CENPES – Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello – Petrobras

CGH – Central Geradora Hidrelétrica

DCT – Detector de condutividade térmica

DRS – Espectroscopia de reflectância difusa

DRX – Difração de raios – X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DTG – Termogravimetria derivada

EDS – Espectrometria por dispersão de energia de raios – X

EOL – Central Geradora Eolielétrica

EPR – Ressonância paramagnética eletrônica

EXAFS – Espectroscopia de absorção de raios X

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

GNL – Gás natural liquefeito

HDL – Hidróxidos duplos lamelares

HT – Hidrotalcita

IEA – International Energy Agency

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LACAT – INT – Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PCH – Pequena Central Hidrelétrica

RMN ²⁷Al – Ressonância magnética de alumínio 27

UFV – Central Geradora Solar Fotovoltaica

UHE – Usina Hidrelétrica de Energia

UTE – Usina Termelétrica de Energia

UTN – Usina Termonuclear

XAS – Espectroscopia de absorção de raios-X

XPS – Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1	Combustão catalítica e seus mecanismos.....	6
2.2	Alguns Catalisadores Importantes.....	10
2.2.1	Catalisadores de Metais Nobres	10
2.2.2	Catalisadores à Base de óxidos de Metais de Transição	11
2.2.3	Catalisadores compostos por óxidos mistos, Perovskitas e Hexaaluminatos	11
2.2.4	Espinélio de cobalto, Co_3O_4	11
2.3	Hidróxidos Duplos Lamelares	13
2.3.1	Composição Química e Estrutural	13
2.3.2	Efeito Memória, Mecanismo de Decomposição dos HDLs e seus Produtos	15
2.3.3	Aplicações em Catálise.....	17
3	OBJETIVOS	19
4	EXPERIMENTAL	20
4.1	Materiais.....	20
4.2	Metodologia.....	20
4.2.1	Preparo do suporte de hidróxido duplo lamelar	20
4.2.2	Preparo dos catalisadores por co-precipitação.....	21
	- envelhecimento a temperatura ambiente com agitação magnética constante.	21
	- envelhecimento sob refluxo.	21
4.2.3	Preparo dos catalisadores por impregnação em via úmida.....	21
4.2.4	Caracterização dos catalisadores	22
4.2.4.1	Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	22
4.2.4.2	Composição química e morfologia.....	23
4.2.4.3	Difração de raios-X de pó (DRX)	24
4.2.5	Teste catalítico.....	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1	Teste catalítico.....	27
5.2	Caracterização	29
5.2.1	Difração de raios X do pó (DRX).....	29
5.2.2	Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	33
5.2.3	Análise morfológica (MEV-EDS).....	38
5.3	Hipótese para a contribuição da Gibbsita na atividade:	41
6	CONCLUSÕES.....	43

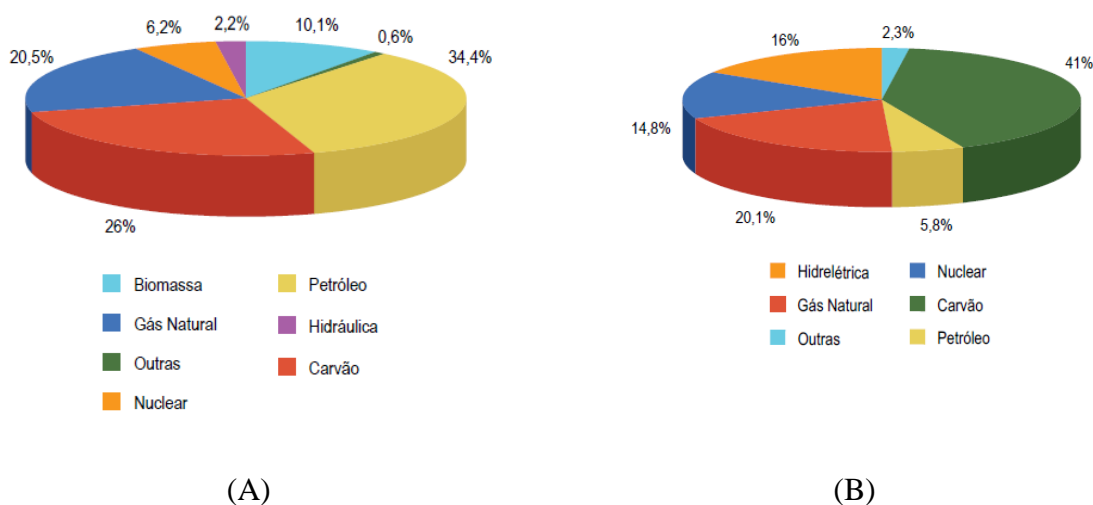
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	44
8	REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

O gás natural, que no século XIX era considerado um estorvo ao ser encontrado junto com o petróleo, isto porque exigia uma série de procedimentos de segurança que encareciam e complicavam o processo de obtenção do petróleo, transformou-se, nas últimas décadas, na fonte de energia de origem fóssil a registrar maior crescimento no mundo.

Para exemplificar esse aumento, pode-se citar o fato de que entre 1973 e 2007, a produção mundial mais que dobrou, ao passar de 1,227 bilhões de metros cúbicos (m³) para 3,031 bilhões de m³, segundo o estudo Key World Energy Statistics, publicado pela International Energy Agency (IEA) em 2008. Apesar deste aumento, o gás natural ainda se manteve na terceira colocação na matriz energética mundial, ficando atrás do carvão mineral e do petróleo. No entanto, passou a ser a segunda maior fonte na produção de energia elétrica, abaixo apenas do carvão mineral (figura 1) [ANEEL, 2008].

Figura 1 - Participação do gás natural na oferta primária de energia no mundo (A) e na produção mundial de energia elétrica (B). Dados de 2006



Em âmbito nacional, o aumento da necessidade de obtenção de energia elétrica por formas alternativas às usinas hidroelétricas, fez crescer significativamente o número de usinas termoeletricas no país, sendo o seu crescimento no período de 1973 a 2007 de 5650%, ao passar de 0,2 bilhões de m³ para 11,3 bilhões de m³, como registra o estudo BP Statistical Review of World Energy 2008 [ANEEL, 2008]. Segundo dados da ANEEL sobre o primeiro trimestre do ano de 2016, em termos percentuais de número de usinas, a maior parte das usinas geradoras de energia no país são termelétricas. No entanto, quando comparados os

valores de energia produzida de fato, as termelétricas caem para a segunda posição, ficando atrás das hidrelétricas (figura 2 e tabela 1) [ANEEL, 2016].

Figura 2 – Empreendimentos de geração de energia em operação no Brasil no primeiro trimestre de 2016 [ANEEL, 2016]¹.

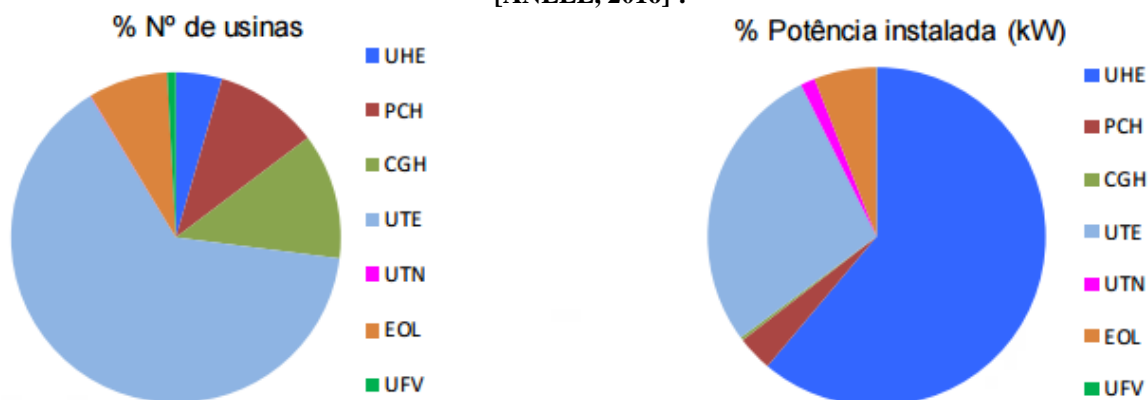


Tabela 1- Empreendimentos de geração de energia em operação no Brasil no primeiro trimestre de 2016 [ANEEL, 2016]².

Tipo	Quantidade	% do total	Potência instalada (kW)	% do total
Usina Hidrelétrica de Energia – UHE	203	4,5	86.992.668	61,1
Pequena Central Hidrelétrica – PCH	457	10,2	4.825.445	3,4
Central Geradora Hidrelétrica – CGH	553	12,3	426.059	0,3
Usina Termelétrica de Energia – UTE	2.884	64,3	39.520.104	27,8
Usina Termonuclear – UTN	2	0,0	1.990.000	1,4
Central Geradora Eolielétrica – EOL	349	7,8	8.488.082	6,0
Central Geradora Solar Fotovoltaica - UFV	38	0,8	22.933	0,0
Total	4.486	100	142.265.292	100

Quando se considerada somente as termelétricas nacionais, percebe-se que o gás natural ocupa a terceira posição tanto em número de termelétricas quanto na quantidade de energia produzida por elas (figura 3 e tabela 2) [ANEEL, 2016].

¹ Site <http://www.aneel.gov.br> acessado em 07/07/2016.

² Reproduzida do site <http://www.aneel.gov.br> acessado em 07/07/2016.

Figura 3 – Usinas termelétricas por tipo no Brasil no primeiro trimestre de 2016 [ANEEL, 2016]³

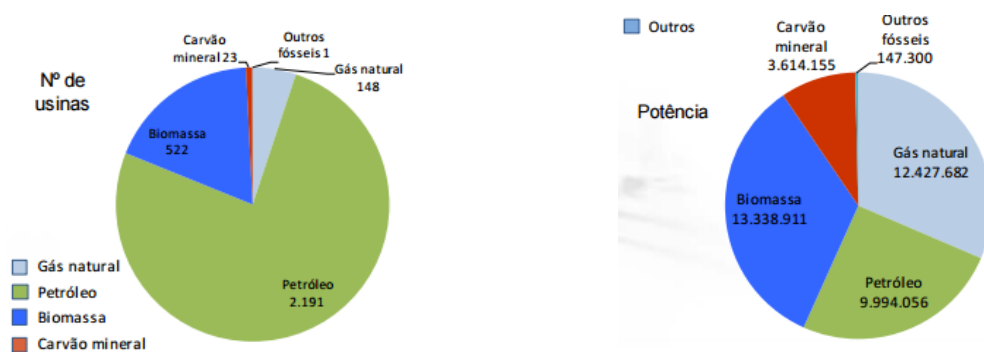


Tabela 2 – Usinas termelétricas por tipo no Brasil no primeiro trimestre de 2016 [ANEEL, 2016]⁴

Tipo		Usinas termelétricas				
		Quan- tidade	Potencia Instalada (kW)	%		
Biomassa	Agroindustrias	Bagaço de Cana de Açúcar	394	10.594.460	26,8	
		Biogás – AGR	2	1.722	0,0	
		Capim Elefante	3	65.700	0,2	
		Casca de Arroz	12	45.333	0,1	
	Biocombustíveis líquidos	Óleos Vegetais	2	4.350	0,0	
		Floresta	Carvão Vegetal	7	51.397	0,1
			Gás de Alto Forno – Biomassa	10	114.265	0,3
		Licor Negro	17	1.978.136	5,0	
		Resíduos Florestais	51	397.925	1,0	
	Resíduos animais	Biogás – RA	10	1.924	0,0	
	Resíduos sólidos urbanos	Biogás – RU	14	83.699	0,2	
	Fóssil	Carvão mineral	Calor de Processo – CM	1	24.400	0,1
			Carvão Mineral	13	3.389.465	8,6
Gás de Alto Forno – CM			8	198.290	0,5	
Gás natural		Calor de Processo – GN	1	40.000	0,1	
		Gás Natural	147	12.387.682	31,3	
Outros fósseis		Calor de Processo – OF	1	147.300	0,4	
		Petróleo	Gás de Refinaria	7	339.960	0,9
			Óleo Combustível	41	4.141.353	10,5
			Óleo Diesel	2.127	4.574.815	11,6
Outros Energéticos de Petróleo		16	937.928	2,4		
Total		2.884	39.520.104	100,0		

O aumento do uso do gás natural no Brasil e no mundo, em detrimento as demais fontes de energia, é devido ao fato do gás natural, composto em sua maior parte por metano, ser um combustível mais limpo em comparação com os demais combustíveis fósseis. Compostos ricos em nitrogênio e enxofre, como o petróleo e o carvão mineral, por exemplo, emitem gases poluentes, como os óxidos de nitrogênio (NO_x) e de enxofre (SO_x). Esses óxidos são os principais responsáveis pelo fenômeno da chuva ácida, [WANG, 2001] e no caso do NO_x

³ Site <http://www.aneel.gov.br> acessado em 07/07/2016.

⁴ Reproduzida do site <http://www.aneel.gov.br> acessado em 07/07/2016.

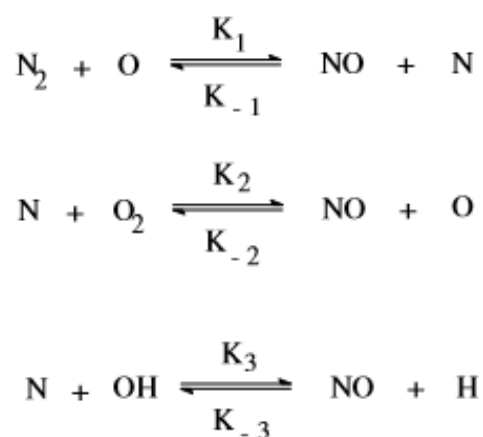
também está envolvido, direta ou indiretamente na produção de espécies oxidantes [BUTLER, 2003].

O aumento do interesse pelo gás natural fez com que a sua exploração aumentasse, originando não só o aumento no volume de gás obtido como também na expansão geográfica das suas reservas. Essa expansão também favoreceu a distribuição do gás natural, à medida que, quanto mais espalhadas as reservas em exploração, maior será a proximidade destas aos grandes centros de consumo, reduzindo gastos com transporte, entrave histórico a disseminação do gás natural, devido aos altos custos de investimento, tanto na construção de dutos quanto na produção de GNL (gás natural liquefeito) [ANEEL, 2008].

No Brasil a expansão do uso se intensificou após a construção do gasoduto Bolívia/Brasil em 1999, devido à facilitação da sua importação da Bolívia, país onde desde os anos 80 se explora um dos maiores reservatórios de gás natural da América Latina [ANEEL, 2008].

Mesmo utilizando gás natural como combustível das turbinas nas usinas termoelétricas, são necessárias precauções básicas para que não ocorra agressão excessiva ao meio ambiente. Primeiramente, é necessária a combustão total de todo gás metano utilizado, para que este não seja eliminado para a natureza, uma vez que ele contribui vinte vezes mais para o agravamento do efeito estufa, [TRIGUEIRO, 2007] e garantindo também a não emissão do CO, produto da queima incompleta de hidrocarbonetos, um composto altamente tóxico aos organismos animais. Para assegurar a sua combustão homolítica total, ou seja, sem o uso de catalisadores, as temperaturas que devem ser utilizadas são muito altas (1500°C a 2000°C), gerando um gasto energético proibitivo [TRIGUEIRO, 2007].

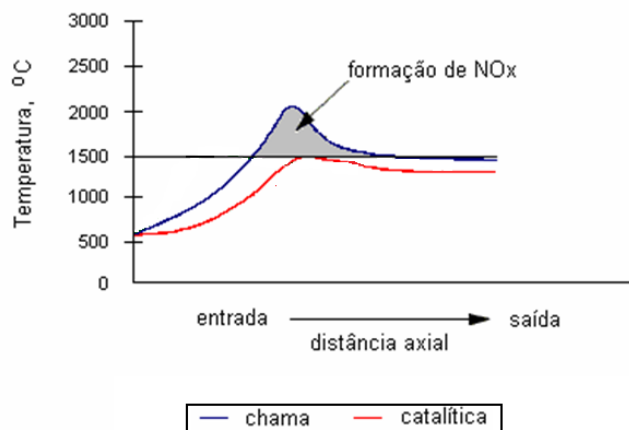
Outro grave problema de impacto ambiental na combustão homolítica do metano é a formação de “NO_x térmico”. Sua formação geralmente ocorre segundo o mecanismo de Zeldovich, em temperatura elevada [TRIGUEIRO, 2007], conforme demonstrado nas equações abaixo.



A taxa da reação é basicamente controlada pela primeira reação na sequência descrita, devido a sua alta energia de ativação, estabelecendo uma forte dependência com a temperatura. Desta forma, a temperatura de um processo de combustão deve ser a menor possível a fim de minimizar ou impedir a formação de NO_x , o que só pode ser conseguido a partir de um combustor catalítico que empregue um catalisador altamente ativo [TRIGUEIRO, 2007].

Faz-se, portanto, necessário diminuir a temperatura de combustão do metano para faixas seguras, ou seja, abaixo de 1500°C , temperatura na qual começa a ocorrer a formação de NO_x (figura 4). Além de economia energética, a liberação dos óxidos de nitrogênio será muito pequena ou até mesmo desprezível, não sendo necessário assim, numa etapa posterior a combustão, a eliminação catalítica do NO_x formado, que representa uma parcela significativa no custo do processo [TRIGUEIRO, 2007].

Figura 4 - Perfis esquemáticos de emissão de NO_x em diferentes tipos de combustores [TRIGUEIRO, 2007].



A alternativa de maior sucesso para resolver esse problema é a combustão catalítica do metano, tendo como principais vantagens a utilização mais eficiente das fontes de energia e o mínimo de emissão de poluentes, como o NO_x , SO_x e hidrocarbonetos não queimados [JIANG, 2010], em comparação com a combustão de chama convencional.

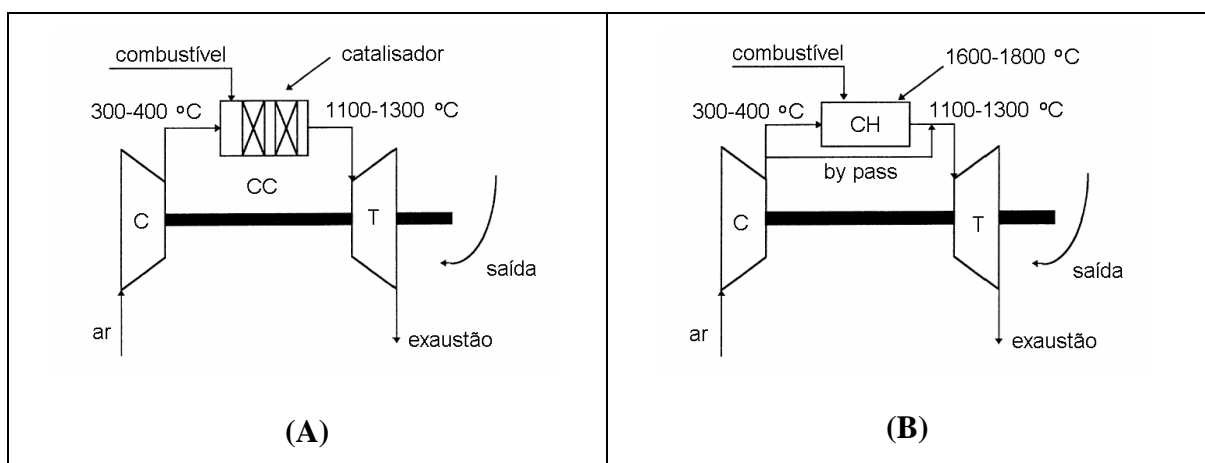
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Combustão catalítica e seus mecanismos

Como é sabido, a catálise heterogênea refere-se aos processos de adsorção, reação química e dessorção que ocorrem na superfície da partícula sólida do catalisador, sendo a atividade catalítica determinada principalmente pela conformação atômica superficial dando origem à relação reatividade-superfície, incluindo os efeitos de dependência ao tamanho e morfologia do catalisador [LIOTTA, 2013]

A combustão catalítica consiste na passagem de uma mistura gasosa ar/combustível através de um leito catalítico, conforme esquematizado na figura 5A. O catalisador favorece uma menor temperatura aplicada na combustão do que no processo homogêneo, ou seja, sem a utilização de catalisador, figura 5B, sendo menor tanto o gasto energético, quanto a emissão de poluentes para a atmosfera, como será discutido mais tarde.

Figura 5– Esquema de um combustor catalítico (A) e um combustor convencional de chama (B). C é o compressor; T é a turbina; CH é o combustor homogêneo; CC é o combustor catalítico [reproduzido de TRIGUEIRO, 2007].

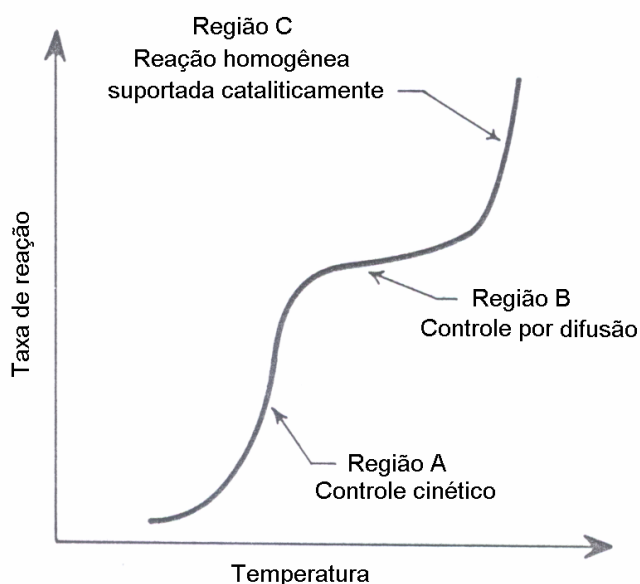


O processo de combustão catalítica ocorre em três etapas distintas. Na primeira parte do leito, onde a temperatura é baixa, a taxa do processo global é controlada pela cinética de superfície, estabelecendo uma função de crescimento exponencial com a temperatura (região A, figura 6). Nesta etapa, a atividade específica do catalisador é muito importante.

No caso dos catalisadores mais ativos ou em condições mais elevadas de temperatura e concentração de combustível, a taxa cinética é tão alta que o processo passa a ser controlado pela difusão dos reagentes (região B, figura 6). À medida que a reação exotérmica ocorre na superfície, a temperatura axial aumenta e, finalmente, em algum ponto do leito, a temperatura

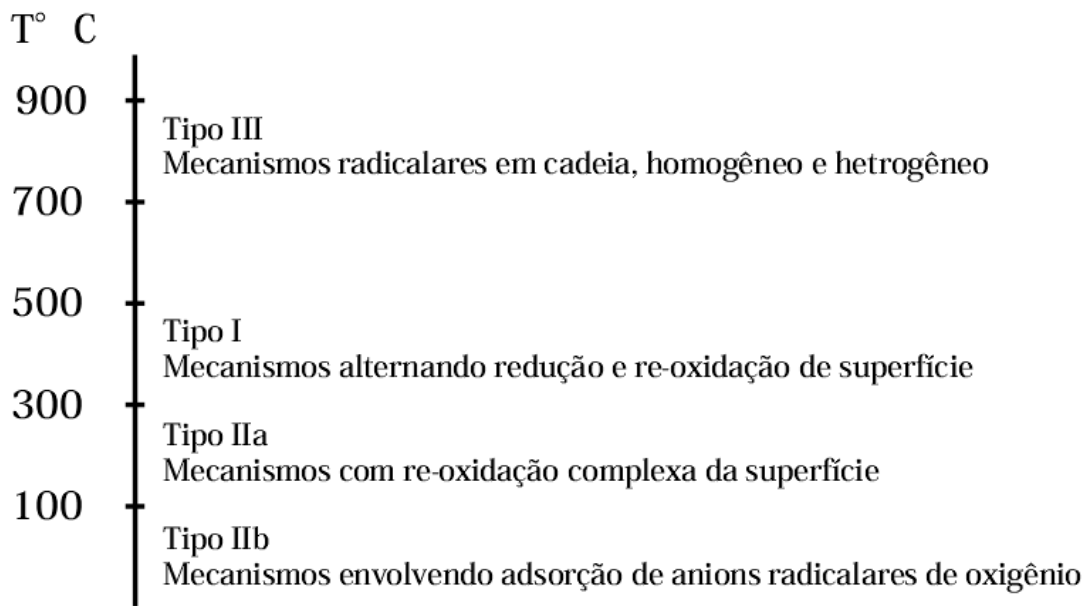
do seio do gás (*bulk*) eleva-se de tal forma que reações na fase gasosa começam a ocorrer simultaneamente às reações catalíticas e a combustão ocorre por completo (região C, figura 6). Neste ponto, o catalisador pode acelerar a reação gerando radicais. Devido às interações entre as reações homogêneas e heterogêneas e, ainda, aos efeitos de transporte de massa e calor, o mecanismo da reação torna-se bastante complexo. Na realidade, pode-se dizer que o processo de combustão catalítica é iniciado e estabilizado pelo catalisador.

Figura 6– Taxa global de reação em função da temperatura para um reator típico usado em combustão catalítica. As regiões A, B e C correspondem à faixa de temperatura onde ocorre o controle por cinética heterogênea, difusão e cinética homogênea, respectivamente [reproduzido de TRIGUEIRO, 2007]



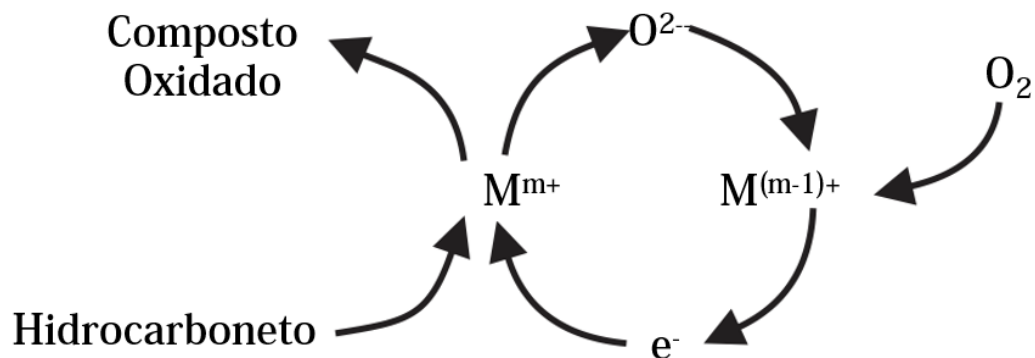
Pode-se distinguir vários mecanismos de reação diferentes em reações de oxidação catalítica. Além das reações redox, tais como a redução e oxidação do catalisador de superfície, as ácido-base, reações tanto entre os reagentes e produtos, quanto deles com o catalisador. Esses mecanismos dependerão da temperatura em que a reação for realizada. Golodets (1990) dividiu estes mecanismos em quatro grupos diferentes, que são representados esquematicamente na Figura 7.

Figura 7 - Diferentes tipos de mecanismos de reações de oxidação como uma função da temperatura. [GOLODETS, 1990]



O mecanismo mais estudado dos citados na figura 7, é o mecanismo tipo IIa. Mars e Van Krevelen foram os primeiros a demonstrarem este mecanismo de dois passos consecutivos para a oxidação de naftaleno [MARS, 1954]. O chamado “mecanismo de Mars-Van-Krevelen” ou mecanismo redox é operativo a temperaturas moderadas [GOLODETS, 1990], este mecanismo é representado esquematicamente na Figura 8.

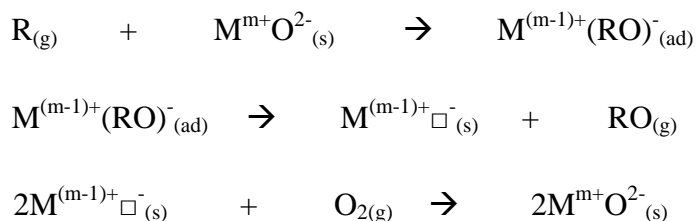
Figura 8 - Representação esquemática do mecanismo redox ou Mars-Van-Krevelen (tipo IIa) [adaptada de RUITENBEEK, 2000].



Na primeira etapa, o reagente a ser oxidado é adsorvido sobre a superfície do catalisador resultando na formação de um complexo adsorvido. Subsequentemente, uma reação ocorre entre o adsorvato e o ânion óxido (O^{2-}) da rede do catalisador. Essa reação resulta na formação de um produto (parcialmente) oxidado, que após a dessorção deixa uma vacância de oxigênio na superfície, e redução da espécie metálica de maior oxidação da rede do óxido. A re-oxidação deste metal ocorre através da reação com o oxigênio em fase gasosa (O_2), tal como representado na Figura 8. Se a difusão de oxigênio gasoso pela estrutura é

suficientemente rápida, o O_2 é reduzido a O^{2-} , migrando para a rede com o fim de preencher a vacância existente nesta. Este processo pode realizar-se continuamente, desde que estejam presentes os reagentes para reduzir o catalisador, e oxigênio para reoxidá-lo. A presença de íons metálicos de estado de oxidação mais baixo, e relativamente estáveis, é um pré-requisito para o funcionamento deste mecanismo [DOORNKAMP, 2000]. Na figura 9, encontra-se o mecanismo descrito em forma de equações químicas.

Figura 9 - Esquema detalhado do mecanismo associativo (tipo I) [GOLODETS, 1990].



Em geral, o mecanismo de Mars-Van-Krevelen é assumido como sendo operatório para reações de oxidação seletiva. Neste mecanismo, a formação dos produtos de oxidação final ocorre simultaneamente com a re-oxidação da superfície em uma única etapa. Este mecanismo é responsável pela formação de produtos de oxidação total.

A superfície de um catalisador de óxido de metal de transição é susceptível de conter uma quantidade de íons metálicos num estado de oxidação mais baixo. Até uma determinada concentração, estes sítios metálicos podem ser considerados como defeitos na matriz de óxido de metal. No entanto, quando a concentração de vacâncias de oxigênio se torna demasiadamente elevada, uma nova fase sólida pode formar-se. A formação de uma nova fase sólida geralmente exige um passo de nucleação, o que geralmente prossegue muito lentamente para ser cataliticamente ativa. Se o mecanismo redox deve ser operacional, é indesejável que (parte de) o catalisador se torne cristalino.

Van Dillen mostrou que uma concentração acentuada de vacâncias de oxigênio é atingida apenas em temperaturas elevadas [RUITENBEEK, 2000]. A redução da temperatura por uma modificação do catalisador resulta em um desempenho catalítico mais favorável. Isto sugere que a atividade catalítica pode ser prevista a partir da estabilidade termodinâmica dos óxidos, Contudo, óxidos de metais de transição, de uma forma geral, também exibem uma atividade significativa a temperaturas onde a não-estequiometria é termodinamicamente menos favorecida. Sob estas condições, o mecanismo chamado de associativo (tipo IIa) é assumido em funcionamento, ocorrendo simultaneamente ao mecanismo tipo I (Mars-Van-Krevelen) [GOLODETS,1990].

Estudos anteriores [LIOTTA, 2013] demonstraram que a oxidação de alcanos de cadeias curtas por espinélio de cobalto está relacionada com a redução e reoxidação dos sítios ativos dos catalisadores. A natureza específica dos sítios ativos responsáveis pela oxidação completa ainda não está clara, porém a alta atividade catalítica é atribuída principalmente a redutibilidade em baixa temperatura causada pelas espécies de oxigênio superficiais e sua mobilidade, reoxidação das espécies de cobalto e vacâncias ativas de oxigênio.

De fato, óxidos de cobalto desorganizados ou parcialmente organizados têm demonstrado uma maior conversão por unidade de área de superfície do que os compostos ordenados. Além disso, uma boa correlação entre a atividade catalítica durante a oxidação do propano e a proporção relativa aos íons Co^{II} , detectada por XPS, foi observada para o Co_3O_4 . Portanto, a maior concentração de íons Co^{II} na superfície é um indicativo de alta concentração de defeitos de oxigênio perto da superfície, explicando a alta atividade intrínseca dos óxidos de cobalto desordenados ou parcialmente ordenados.

2.2 Alguns Catalisadores Importantes

Um catalisador dito “ideal” seria aquele no qual a conversão de metano em CO_2 fosse 100%, a temperaturas bem abaixo de 1500°C , que possuísse baixo custo de fabricação, alta resistência mecanoquímica, alto tempo de vida (durabilidade mínima de 8000h), resistindo principalmente às severas condições hidrotérmicas existentes na combustão do metano, características que infelizmente ainda não foram alcançadas [JIANG, 2010].

A literatura apresenta uma série de catalisadores que podem atender, em parte, aos requisitos necessários para o desenvolvimento de um combustor catalítico eficiente. Basicamente, três classes de materiais podem ser destacadas: (i) catalisadores à base de metais nobres; (ii) catalisadores à base de óxidos metais de transição; (iii) catalisadores compostos por óxidos mistos (perovskitas, hexaaluminatos e espinélios).

2.2.1 Catalisadores de metais nobres

Segundo alguns estudos, os catalisadores que apresentam maior eficiência na combustão catalítica do metano são os catalisadores de metais nobres, sendo a menor temperatura de ignição conseguida inferior a 250°C quando utilizado $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ [WATERS, 1995]. O principal metal nobre utilizado e com maior eficiência após o ouro suportado em espinélio de cobalto é o paládio [MARTINS, 2003]. Porém, esses catalisadores possuem dois grandes inconvenientes: alto custo para o processo e a instabilidade térmica que apresentam, volatilizando, sinterizando a altas temperaturas, ou ainda ocorrendo conversão a óxidos

devido à atmosfera oxidante aliada a elevada temperatura, tendo como consequência sua desativação [XIAO, 2001; EUZEN, 1999; JANG, 1999; FORZATTI, 1999].

Nesse caso, os catalisadores empregados são expostos a condições severas, em que é necessário estabelecer um equilíbrio entre a atividade do catalisador e propriedades como a estabilidade química, térmica e mecânica.

2.2.2 Catalisadores à base de óxidos de metais de transição

Uma alternativa para contornar os problemas encontrados com os catalisadores a base de metais nobres tem sido a utilização de óxidos de metais de transição, tais como, óxidos de Mn, Cu, Cr, Fe e Co como catalisadores para a combustão catalítica do gás natural [ZHAO, 2015]. Os catalisadores de óxidos metálicos são mais estáveis, geralmente apresentam uma maior atividade a altas temperaturas, e, também, possuem, notoriamente, muita aplicabilidade em processos de oxidação.

Quanto à questão de custo, de acordo com a London Metal Exchange, a razão entre o preço do cobalto e do paládio é de 1:750 [MA, 2016]. Essa relação de preço faz com que o custo do processo de combustão de metano diminua sensivelmente e, conseqüentemente seu uso seja economicamente mais vantajoso.

2.2.3 Catalisadores compostos por óxidos mistos, perovskitas e hexaaluminatos

Outra proposta de materiais que substituam satisfatoriamente os metais nobres na formulação de catalisadores para combustão catalítica do metano, seria o uso de solução sólida, perovskita e estruturas do tipo hexaaluminatos.

A atividade da maioria dos hexaaluminatos é muito baixa para a ignição da combustão de metano [JIANG, 2010], e esses materiais apresentam dificuldades em seu preparo [XIAO, 2001; ZARUR, 2000], além de serem menos reativos em temperaturas mais baixas [XIAO, 2001; ARTIZZU, 1999; ARTIZZU-DUART, 2000], o que também os inviabiliza.

Os catalisadores de perovskita (estrutura tipo ABO_3) e soluções sólidas de óxidos sofrem limitações da difusão de gás na combustão, devido à baixa área específica [JIANG, 2010], acarretando uma baixa atividade relativa por unidade de massa do catalisador [XIAO, 2001; CIAMBELLI, 2000; CIMINO, 2000; PONCE, 2000].

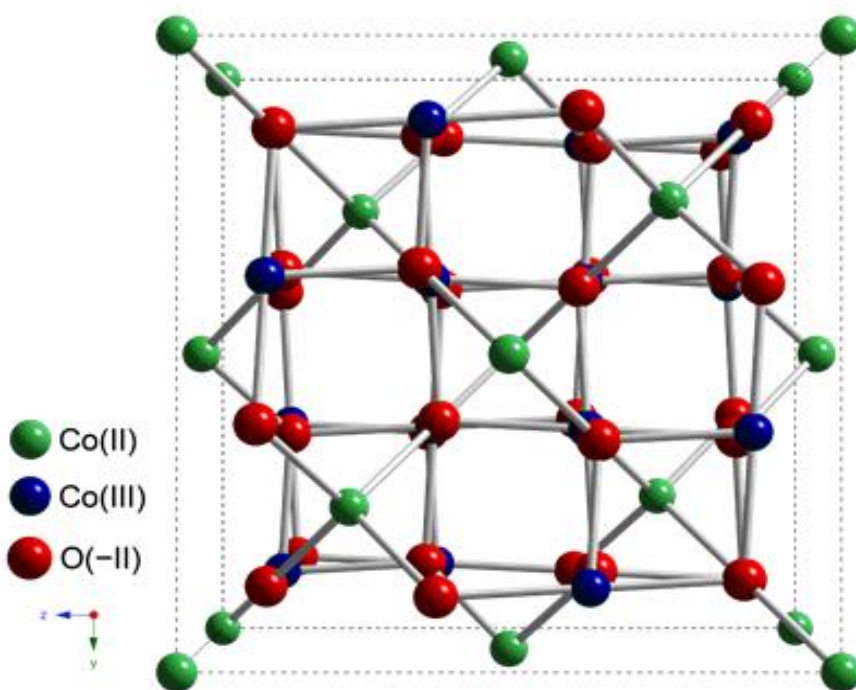
2.2.4 Espinélio de cobalto, Co_3O_4

Os catalisadores a base de espinélio de cobalto, Co_3O_4 (figura 10), tem atraído muita atenção, por serem catalisadores eficientes na oxidação do monóxido de carbono, metano e

compostos orgânicos voláteis [ZHAO, 2015], apresentando como vantagem a alta atividade e o baixo custo quando comparado aos catalisadores de metais nobres.

Esse óxido, além de ser mais estável quando comparado aos demais óxidos de metais de transição, apresenta uma maior atividade na oxidação de hidrocarbonetos leves. Contudo, infelizmente, sofre sinterização acima de 1000°C, o que diminui drasticamente a sua atividade catalítica. Este processo de sinterização pode ser evitado, ou pelo menos reduzido, através da utilização de um suporte que leva à estabilização térmica das espécies de cobalto constituintes do espinélio. Estudos utilizando diferentes tipos de suportes apontaram o MgO como um dos suportes mais adequados para a combustão de metano a alta temperatura [XIAO, 2001], exibindo um elevado ponto de fusão e estabilidade térmica, e sendo capaz de manter uma área específica relativamente elevada sob condições extremas de reação. Este suporte puro é inativo na combustão do metano, porém quando associado ao cobalto, é observada alta atividade [ULLA, 2001]. O catalisador suportado em MgO perde em eficiência somente para o suportado em zircônia [XIAO, 2001]. Isso se deve, segundo os autores, ao papel sinérgico entre a fase ativa de Co_3O_4 e o suporte de zircônia.

Figura 10 - Estrutura tridimensional de uma cela unitária de Co_3O_4 ⁵



Espinélios de cobalto mássico (bulk) possuem dois sérios inconvenientes: baixa área específica e baixa homogeneidade e estabilidade térmica dos íons metálicos que o compõem

⁵ [https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt\(II,III\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt(II,III)_oxide), acessado em 14/07/2016

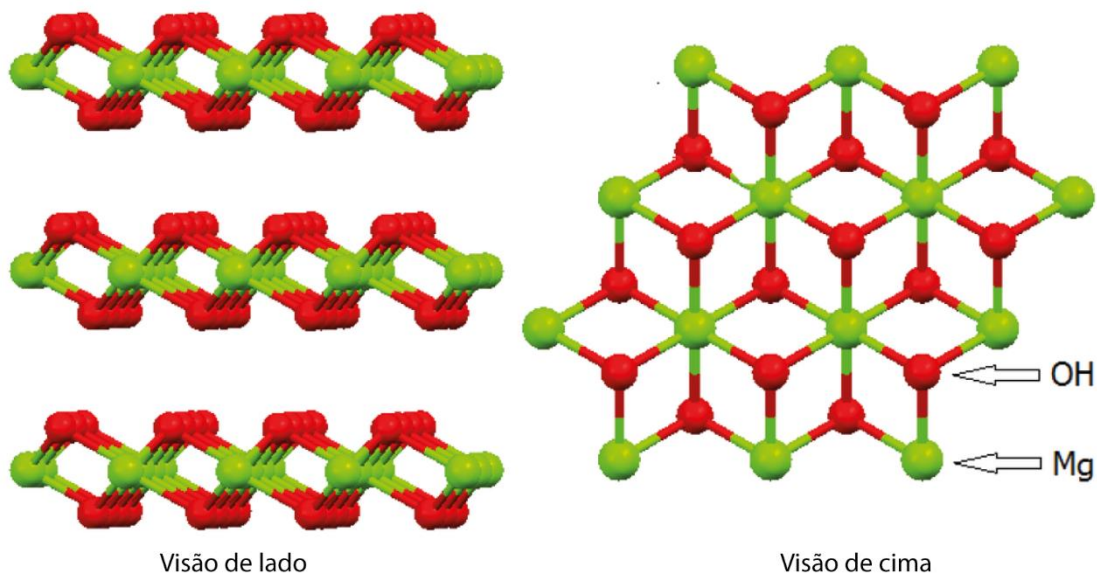
[ZHAO, 2015]. Esses inconvenientes são eliminados quando seu preparo se dá por meio de precursores de hidróxido duplos lamelares (HDL), discutidos na sequência, sendo ainda possível adequar sua estrutura e, conseqüentemente, suas propriedades, com o ajuste da composição dos componentes do HDL precursor.

2.3 Hidróxidos Duplos Lamelares

2.3.1 Composição Química e Estrutural

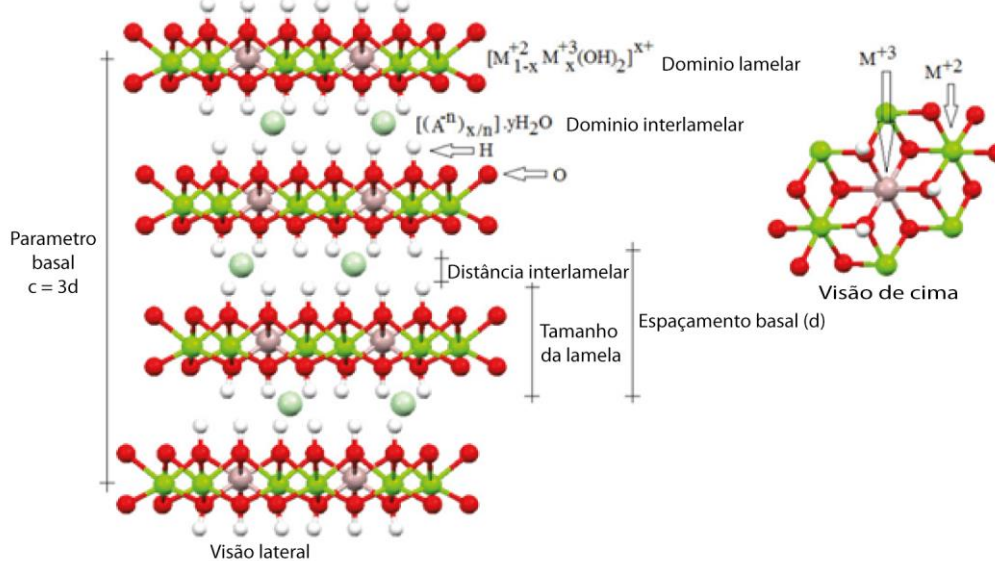
Os hidróxidos duplos lamelares, são um grupo de pseudo cristais bidimensionais [MA, 2016], de estrutura similar à da hidrotalcita, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$ [HERRERO, 2007], com uma fórmula geral $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2][A^{m-}]_{x/m} \cdot nH_2O$ [RAMIREZ, 2001] (onde M^{II} e M^{III} são espécies metálicas di e trivalentes, A^{m-} é um contra-íon e $X = 0,17-0,33$, é definido como a razão $M^{III}/(M^{II} + M^{III})$ [ZHAO, 2015]), que possuem características de rede de compostos do tipo brucita ($Mg(OH)_2$) [CHIMILARZ, 2011]. As lamelas da brucita são neutras, com os cátions magnésio localizados no centro de octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila. Estes octaedros compartilham arestas formando uma estrutura como a mostrada na Figura 11. Com a substituição de espécies divalentes Mg^{II} por espécies trivalentes (ex.: Al^{III} , Co^{III} , Fe^{III}) nestas camadas, obtêm-se uma lamela positivamente carregada, mas com estrutura idêntica a da lamela da brucita [CHIMILARZ, 2011]. Estruturas onde os cátions di e trivalentes são substituídos isomorfologicamente por cátions mono e tetravalentes também são conhecidas [HERRERO, 2007]. Estas cargas são compensadas por ânions (ex.: CO_3^{-2}) que juntamente a moléculas de água estão localizadas no espaço interlamelar das HDLs [CHIMILARZ, 2011]. Evidentemente, é também possível substituir parcialmente os cátions magnésio por outras espécies divalentes (ex.: Zn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Ni^{II}), com raios iônicos similares ao do Mg^{II} [CHIMILARZ, 2011], para que sejam respeitadas as limitações de raio iônico compatível com a coordenação octaédrica.

Figura 11 - Estrutura esquemática da brucita ($Mg(OH)_2$). Os cátions Mg^{II} ocupam os centros dos octaedros, que compartilham arestas, cujos vértices são ocupados por ânions hidroxila [NAKAGAKI, 2016].



O domínio interlamelar dos hidróxidos duplos lamelares se constitui essencialmente de moléculas de água e ânions [RAMIREZ, 2001]. Um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, pode ocupar este domínio [FERREIRA, 2015]. A estrutura, formada pelo empilhamento de camadas positivamente carregadas, com ânions ocupando o domínio interlamelar é comum a todos os hidróxidos duplos lamelares. Uma visão esquemática desta estrutura é mostrada na Figura 12.

Figura 12 - Esquema tridimensional da estrutura das argilas aniônicas. Os centros dos octaedros são ocupados pelos cátions di e trivalentes, os vértices são ocupados por ânions hidroxila. Entre as camadas de octaedros são mostrados os ânions interlamelares e moléculas de água [NAKAGAKI, 2016]



Dois tipos diferentes de simetria, ou sistemas cristalinos, podem orientar as lamelas dos HDL, que diferem na sequência de empilhamento das lamelas: um sistema romboédrico, com o parâmetro “c” da célula hexagonal sendo igual a três vezes o espaçamento basal, pertencendo ao grupo espacial R3m, e um sistema hexagonal, com “c” igual a duas vezes o espaçamento basal, pertencendo ao grupo espacial P63mmc, comumente utiliza-se as notações 3R e 2H, respectivamente, porém os HDL sintéticos geralmente apresentam sistema romboédrico. [CREPALDI, 2000].

Quando submetidos a tratamentos térmicos a temperaturas moderadas (400-600°C) os HDL dão origem a misturas de óxidos não estequiométricos com propriedades incomuns, com alta estabilidade térmica, alta área de superfície e reversibilidade quanto a estrutura do HDL e transformação topotática [RAMIREZ, 2001].

Recentemente, os HDLs têm atraído muita atenção devido a sua natureza versátil, sua estrutura lamelar e sua boa capacidade de troca aniônica. Essas propriedades os tornam potencialmente utilizáveis em diversos campos, como por exemplo: medicinal, eletroquímica, catálise, tecnologia de separação e liberação controlada [KHAN, 2016; MACIEL, 2003; FERREIRA, 2015].

2.3.2 Efeito Memória, Mecanismo de Decomposição dos HDLs e seus Produtos

Os materiais lamelares do tipo HDL possuem a capacidade de recuperação da estrutura original parcialmente decomposta por calcinação mediante a exposição a uma solução aquosa ou a um fluxo gasoso úmido (ou água e dióxido de carbono). Essa capacidade é denominada *efeito memória*. Geralmente, o efeito de memória de materiais lamelares depende da formulação do HDL e da temperatura de decomposição, bem como das condições de reconstrução, ou seja, temperatura, tempo e atmosfera [RAMIREZ, 2001]. No caso do HDL de Mg – Al, a recuperação total é conseguida através da reidratação em atmosfera gasosa por 24h, após calcinação da amostra em temperaturas iguais ou inferiores a 550°C, sendo suficientes 3 dias para reconstruir amostras previamente calcinadas a 750°C. São necessárias temperaturas superiores a 1000°C para o colapso da estrutura do HDL de Mg-Al, formando uma fase de espinélio, MgAl₂O₄ estável [RAMIREZ, 2001]. O efeito memória é muitas vezes prejudicial à atividade e estabilidade do catalisador ao longo do tempo, principalmente em meios úmidos e temperatura moderada.

A regeneração da estrutura original em camadas duplas da Co-Al hidrotalcita destoa do comportamento típico observado para os HDL compostos de Mg e outros, como por exemplo o Ni-Al, Mg-Al ou Mg-Fe [RAMIREZ, 2001], pois a decomposição térmica de materiais do

tipo HDL nos quais o cobalto está presente como um dos cátions substituintes ocorre em temperaturas relativamente moderadas ($T < 800^\circ$) na calcinação ao ar [JIANG, 2010]. Ainda de acordo com Jiang *et al.*, são responsáveis por este comportamento a presença de cátions oxidáveis Co^{II} em sítios octaédricos nas lamelas do material e sua difusão para o espaço interlamelar na estrutura desidratada, além da estabilidade da solução sólida homogênea e cristalina de espinélio de cobalto. Esta fase cristalina já havia sido identificada a 150°C por DRX, DRS e MET [RAMIREZ, 2001]. Nesta temperatura a água interlamelar é completamente removida [RAMIREZ, 2001], e a 200°C , as estruturas lamelares colapsadas e a solução sólida são as únicas fases cristalinas presentes, não sendo observada nenhuma fase amorfa em micrografias MET, o que sugere que os íons Al^{III} são dissolvidos na fase Co_3O_4 , formando uma solução sólida de espinélio de cobalto (denotada como $\text{Co}(\text{Co},\text{Al})_2\text{O}_4$) [RAMIREZ, 2001]. Não há mudanças perceptíveis no DTG e DSC de 800°C a 1000°C indicando que os óxidos mistos são estáveis nessa faixa de temperatura [JIANG, 2010]. Embora o espinélio não tenha estrutura em camadas, a morfologia empilhada do HDL é em grande parte preservada, sendo a estrutura derivada do HDL às vezes chamada de “óxidos duplos em camadas” [MA, 2016].

É bem conhecido que o primeiro estágio de perda de massa ($100^\circ - 250^\circ\text{C}$) nos HDL é devido à liberação da água interlamelar. O segundo estágio de perda de massa ocorre entre $250^\circ - 500^\circ\text{C}$ e é devido à desidroxilação das lamelas e à decomposição dos ânions interlamelares (carbonatos) com evolução de água e CO_2 [JIANG, 2010]. O gás liberado resulta na degradação da estrutura lamelar do HDL e a formação de misturas de óxidos porosos. Essa baixa estabilidade térmica pode ser devida à decomposição auto-catalítica do carbonato pelo cobalto presente no HDL [JIANG, 2010], que sofre oxidação a Co^{III} , inclusive quando a calcinação ocorre em presença de atmosfera inerte [KHASSIN, 2016], podendo, na presença de ar, difundir para o espaço interlamelar e formar ligações O-M-O entre as lamelas ao mesmo tempo em que ocorre a desidroxilação, induzindo um colapso da configuração lamelar e resultando na formação de óxidos mistos [HERRERO, 2007]. Contudo, o aumento da temperatura de calcinação resulta em um aumento da agregação das espécies e na formação de misturas de óxidos com propriedades incomuns, sem estequiometria definida, alta estabilidade térmica e área de superfície elevada [RAMIREZ, 2001], dentre eles o espinélio [CHIMILARZ, 2011], inclusive o Co_3O_4 , que supostamente é a fase ativa na combustão catalítica de metano.

Em experimentos de TG/DTG uma leve diminuição na temperatura do pico para a desidratação do HDL pode ser observada com o aumento do teor de cobalto no Co-HDL,

sugerindo que as mudanças nas camadas de hidróxidos têm grande influência nas moléculas de água do espaço interlamelar [JIANG, 2010]. De forma oposta, os picos de DTG e DSC atribuídos à degradação do HDL se movem significativamente para menores temperaturas com o aumento da razão Co/Mg, indicando que a estabilidade térmica da estrutura do HDL diminui com a incorporação do cobalto nos hidróxidos lamelares [JIANG, 2010]. As mudanças na estabilidade são razoáveis dado que o $Mg(OH)_2$ e o $Al(OH)_3$ são mais estáveis do que o $Co(OH)_2$ quando expostos ao ar.

Verifica-se na literatura [CHIMILARZ, 2011] que, num intervalo de temperatura de calcinação de 600° a 800°C, quanto maior a temperatura de calcinação dos HDL contendo cobalto, maior a proporção e a cristalinidade da fase de espinélio, conforme determinado através de difratogramas com maior número de picos relativos a esta fase cristalina, sendo estes cada vez mais intensos e estreitos [CHIMILARZ, 2011]. Além disso, tanto o aparecimento de bandas referentes a Co^{III} em espectros de DRS, como o aumento da contribuição do oxigênio da rede cristalina nos espectros de XPS foram observados [CHIMILARZ, 2011].

2.3.3 Aplicações em Catálise

Compostos semelhantes à hidrotalcita (Hydrotalcite-like compounds, HTLcs), que consistem em camadas de hidróxidos duplos de estrutura lamelar, têm atraído muita atenção nas últimas décadas como catalisadores, suportes de catalisadores, ou precursores de catalisadores [RAMIREZ, 2001], podendo ser citadas no caso das HDLs contendo cobalto diversas aplicações, tais como: precursores para o preparo de catalisadores de Fischer-Tropsch [HERRERO, 2007], decomposição catalítica do N_2O [HERRERO, 2007; KANAN, 1994; KANNAN, 1998; KANNAN, 1999; RAMIREZ, 1999], remoção de SO_2 e NO_x [HERRERO, 2007; PALOMARES, 1999], reforma a vapor de metanol [HERRERO, 2007; SEGAL, 2002], reforma a vapor de etanol [O'SHEA, 2007], hidroxilação de fenol [HERRERO, 2007; RIVES, 2003; RIVES, 2001] e evolução de oxigênio em células combustíveis [KHAN, 2016]. Os parâmetros de seletividade e conversão dependem do método de preparação, e do processo de envelhecimento ao qual foram submetidos os HDL [HERRERO, 2007].

Além disso, como já mencionado, a calcinação dos HDL produz uma mistura de óxidos bem dispersa que também possui diversas aplicações em catálise [HERRERO, 2007].

As características das misturas óxidos derivados de HDL contendo cobalto que correspondem bem os requisitos da combustão catalítica são: o cobalto estar altamente

disperso na matriz do óxido e estabilizado por Mg e Al com separação de fase amenizada na calcinação ou reações a altas temperaturas, e alta área específica dos materiais [JIANG, 2010]. Contudo os catalisadores derivados de HDL contendo cobalto foram pouco investigados nas reações de combustão catalítica e as relações entre as estruturas e o desempenho catalítico são incertas. Sobre esse catalisador Jiang e colaboradores determinaram a razão de 1,5/1,5/1 como sendo a razão ótima de Co/Mg/Al, respectivamente [JIANG, 2010], começando a queima do metano a 450°C e completando a sua combustão por volta de 600°C.

3 OBJETIVOS

O presente trabalho teve por objetivo a otimização do preparo de catalisadores visando a atividade catalítica na combustão catalítica de metano nas condições de produção de energia elétrica em termoelétricas. Para isso foram sintetizados catalisadores heterogêneos a base de cobalto em óxidos mistos derivados da calcinação de HDL, através de diferentes metodologias.

A caracterização dos catalisadores preparados compreendeu a avaliação quanto a sua fase cristalina, tamanho de partícula, estrutura química e quantificação de componentes. As análises foram realizadas utilizando-se difração de raios – X, FTIR e MEV acoplado a EDS.

4 EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Os nitratos de cobalto, de magnésio e de alumínio, o hidróxido de sódio e o carbonato de sódio utilizados neste trabalho foram adquiridos da Vetec S/A e possuem de pureza analítica (PA). A hidrotalcita (HT) foi gentilmente cedida pelo CENPES/Petrobras. Em todos os procedimentos foi utilizada água deionizada.

4.2 Metodologia

Os catalisadores foram preparados por duas formas diferentes, sendo parte das amostras preparadas por co-precipitação, e a outra parte preparada por impregnação por via úmida em suporte de hidrotalcita. Foram preparadas cinco diferentes amostras, a partir da variação das condições experimentais. Para a realização da impregnação por via úmida foram utilizados três tipos diferentes de hidrotalcita: uma comercial (doada pelo Cenpes-Petrobrás), e outra preparada no laboratório, a partir da adaptação de metodologias descritas na literatura [RODRIGUES, 2007].

Nas amostras preparadas por impregnação foi usado teor nominal de cobalto de 9%.

4.2.1 Preparo do precursor de hidróxido duplo lamelar

Foi adicionado gota a gota sob agitação magnética constante, em um período de 1h, a 210 mL de uma solução de NaOH/Na₂CO₃ (60 mmol NaOH / 30 mmol Na₂CO₃) 200mL de uma solução contendo 60 mmol de Mg^{II} e 20 ml de Al^{III}, ambos na forma de nitrato, sendo portanto, a razão de M^{II}/M^{III}/CO₃⁻² de 3/1/3. Quanto ao envelhecimento, foram preparados dois precursores:

- envelhecimento a temperatura ambiente sem agitação.

Após o término da adição foi mantida a agitação por mais 1 hora, sendo então desligada a agitação magnética ocorrendo, portanto envelhecimento da amostra por aproximadamente 20 horas sem agitação, em overnight. Depois a amostra foi separada por filtração e lavada com água deionizada para remoção de Na⁺ e NO₃⁻ e seca em estufa a 110°C. Esse precursor foi denominado AMC005.

- envelhecimento a temperatura ambiente com agitação magnética constante.

Após o término da adição, o envelhecimento da amostra ocorreu sob agitação magnética constante por aproximadamente 20 horas. Após o envelhecimento a amostra foi filtrada e

lavada com água deionizada para remoção de Na^+ e NO_3^- e seca em estufa a 110°C . Esse precursor foi denominado AMC007.

4.2.2 Preparo dos catalisadores por co-precipitação

A preparação é semelhante ao preparo dos precursores, e consiste em adicionar gota a gota, num período de 1h, sob agitação magnética e a temperatura ambiente, 100 mL de uma solução contendo 15 mmol de Mg^{II} , 15 mmol de Co^{II} e 10 mmol de Al^{III} , todos na forma de nitrato, a 210 mL de uma solução de $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (60 mmol NaOH / 30 mmol Na_2CO_3), sendo, portanto, a razão de $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}/\text{CO}_3^{-2}$ de 3/1/3, em iguais proporções de íons Co^{II} e Mg^{II} . Novamente quanto ao envelhecimento, foram preparadas duas amostras:

- envelhecimento a temperatura ambiente com agitação magnética constante.

Após a adição das soluções o envelhecimento da amostra ocorreu sob agitação magnética constante por aproximadamente 20 horas. Depois a amostra foi filtrada e lavada com água deionizada até para remoção de Na^+ e NO_3^- e seca em estufa a 110°C . O HDL preparado foi submetido a calcinação a 800°C por 5h. Esta amostra foi denominada AMC002.

- envelhecimento sob refluxo.

Após a adição das soluções a agitação magnética foi interrompida e o balão contendo a mistura reacional foi submetido a aquecimento em um sistema de refluxo por aproximadamente 12 horas, para envelhecimento. Depois a amostra foi filtrada e lavada com água deionizada para remoção de Na^+ e NO_3^- e seca em estufa a 110°C . O HDL preparado foi submetido a calcinação a 800°C por 5h. Esta amostra foi denominada AMC003.

4.2.3 Preparo dos catalisadores por impregnação em via úmida

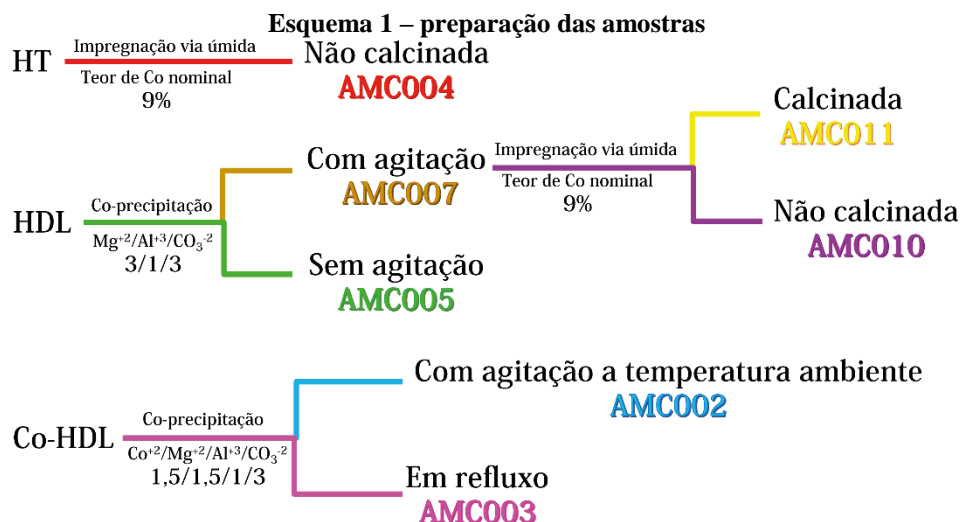
A impregnação consiste em preparar uma solução aquosa 9 % de Co^{II} , em relação a massa de HDL, na forma de nitrato, misturar com 100 mL de uma suspensão de hidrotalcita e deixar agitando por aproximadamente uma hora. Depois o balão é levado ao evaporador rotatório para remover a água lentamente a uma temperatura inicial de 60°C . Essa temperatura vai sendo aumentada em $10^\circ\text{C}/\text{hora}$ até que haja eliminação total de água.

Para cada catalisador foi utilizado um tipo de precursor diferente. Abaixo encontra-se uma tabela com os códigos das amostras e os precursores utilizados (tabela 3).

Tabela 3 - Catalisadores preparados por impregnação

Amostra	Precursor utilizado	Calcinação prévia
AMC004	HT comercial	Não
AMC010	AMC007	Não
AMC011	AMC007	Sim

No esquema 1 encontra-se as preparações das amostras.



4.2.4 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por técnicas tradicionais aplicadas em catálise. Os métodos de caracterização utilizados neste trabalho foram os seguintes:

- Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)
- Análise elementar/EDS (Co, Al, Mg, O)
- Difração de raios-X de pó (DRX)
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

4.2.4.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos .

O mecanismo apropriado para a excitação vibracional é proporcionado pela variação periódica de dipolos elétricos na molécula durante as vibrações; a transferência de energia ocorre por interação destes dipolos oscilatórios como o campo elétrico oscilatório da luz, radiação infravermelha, desde que a frequência com que ambos variam seja a mesma [NAKAMOTO, 1997].

Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (stretching) e de deformação angular (bending). As deformações axiais, ou estiramentos, são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos, enquanto as deformações angulares envolvem variações dos ângulos entre ligações ou, como no modo de deformação anti-simétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém ligações e um plano de referência.

As características estruturais dos catalisadores foram estudadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), num espectrofotômetro BRUKER VERTEX 70, com transformada de Fourier, diluindo os catalisadores em KBr ultra puro, ou em modo ATR, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .

Através da análise dos espectros, foi possível comparar as frequências vibracionais específicas com as presentes tanto em HT contendo cobalto com as características lamelares intactas quanto com HT contendo cobalto já submetidas a calcinação, para garantir a quebra da estrutura lamelar.

4.2.4.2 Composição química e morfologia

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em imagens.

Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidos são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas.

Para serem detectados, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo [DEDAVID, 2007]

A análise por EDS é uma ferramenta muito importante do MEV para a caracterização de materiais, pois permite identificar a composição de sua amostra, mesmo que qualitativamente, em pontos específicos da imagem [CRUZ, 2006]. Porém, deve-se atentar para as condições da superfície da amostra. No caso do EDS, a rugosidade superficial não é tão crítica, principalmente, quando se deseja descobrir a composição mais aproximada de precipitados em matriz metálica ou de impurezas em semicondutores. Em uma superfície rugosa (baixo polimento) pode-se aumentar consideravelmente o erro da quantificação do espectro obtido [DEDAVID, 2007].

A morfologia e os teores de cobalto, magnésio e alumínio nos catalisadores foram determinados por microscopia eletrônica de varredura acoplada a um analisador de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) no equipamento INSPECT do CENANO do Instituto Nacional de Tecnologia.

4.2.4.3 Difração de raios-X de pó (DRX)

As fases cristalinas presentes nos catalisadores preparados foram identificadas por difração de raios X de pó (DRX). Nesta técnica, um feixe de ondas de raios X, que incide nos planos cristalinos da amostra segundo um ângulo θ (ângulo de Bragg), é refletido em um ângulo de reflexão igual ao de incidência. Quando as ondas refletidas estão em fase, a intensidade da radiação refletida é máxima e, de acordo com o estabelecido pela lei de Bragg (equação 1),

$$2.d(hkl).\text{sen}\theta = n.\lambda$$

Equação 1

Onde:

$d(hkl)$ = distância interplanar, λ = comprimento de onda do feixe de raios X incidente, n = ordem da difração.

Deste modo, quando uma amostra cristalina é submetida a um feixe de raios – X de um determinado comprimento de onda, é possível obter um difratograma da intensidade da radiação difratada em função do ângulo de incidência, obtendo-se o registro de um conjunto de distâncias interplanares através dos máximos de difração. Em geral, as fases cristalinas apresentam distâncias interplanares distintas.

Neste trabalho, as medidas foram realizadas num difratômetro RIGAKU Ultima-IV do Laboratório de Catálise e Energias Sustentáveis (LACES) do IQ-UFRJ, usando radiação Cu K α , tendo $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, no intervalo de 2θ entre 5 a 80° , com passo de $0,02^\circ/\text{s}$.

4.2.5 Teste catalítico

Os ensaios catalíticos foram realizados numa unidade catalítica do LACAT do INT, em regime cinético, empregando-se condições reacionais preestabelecidas de forma a evitar possíveis limitações difusionais.

Tipicamente, 1,00 grama de mistura de razão 8:2 (catalisador:SiC), foi introduzido num reator de quartzo em forma de U, operando sob pressão atmosférica. As medidas de atividade foram realizadas à pressão atmosférica empregando-se o fluxo de uma mistura gasosa composta de 2,5% mol de CH₄, 10% mol de O₂ e balanço de N₂ (100 mL/min).

Os testes foram realizados em temperaturas entre 350° e 600°C , com intervalos de temperatura de 50°C , e os produtos da reação foram monitorados através de um cromatógrafo a gás modelo HP 6890A, acoplado em linha com a unidade experimental, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT) e uma coluna H-PLOT Q (Molecular Sieve 5 \AA de 30 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro e $50\mu\text{m}$ de espessura da fase ativa.)

Os compostos monitorados pelo cromatógrafo eram o CO₂, o O₂, o CH₄ e o CO, cujos os tempos de retenção, em minutos, no aparelho descrito foram 1,450, 7,811, 8,704 e 9,384, respectivamente.

Para realização dos cálculos de conversão antes da realização do teste catalítico propriamente dito, realiza-se uma análise cromatográfica do “branco”, que consiste em injetar a mistura reacional diretamente no cromatógrafo, sem antes passar pelo reator (modo *by pass*), a temperatura ambiente.

Este teste do “branco” é realizado para quantificar os gases de partida, pois sem isso não é possível saber qual a porcentagem de reagente foi consumido na reação. O cálculo da conversão se dá pela equação 2. O número de mol de metano utilizado no cálculo é aquele que não reagiu quando em contato com o catalisador. Essa quantidade é fornecida pelo

próprio cromatógrafo, uma vez que tenha sido informado ao seu programa os padrões a serem utilizados como referência.

$$\text{Conversão} = (\text{n}^\circ \text{ moles branco} - \text{n}^\circ \text{ moles metano}) / \text{n}^\circ \text{ moles branco}$$

Equação 2

Dizer que houve uma conversão de 100% significa dizer que todo reagente inicialmente utilizado foi consumido. Não se pode afirmar, contudo, que todo este reagente se transformou no produto de interesse, uma vez que a seletividade do catalisador pode não ser adequada a reação. Para quantificar a porcentagem de produto principal formado é realizado o cálculo de seletividade conforme a equação 3.

$$\text{Seletividade} = (\text{n}^\circ \text{ de moles do produto desejados}) / \sum \text{ moles de todos os produtos}$$

Equação 3

Para um catalisador ser considerado realmente eficiente ele deve apresentar uma boa taxa de conversão e de seletividade, ou seja, consumir todo o reagente transformando-o, o máximo possível, no produto desejado.

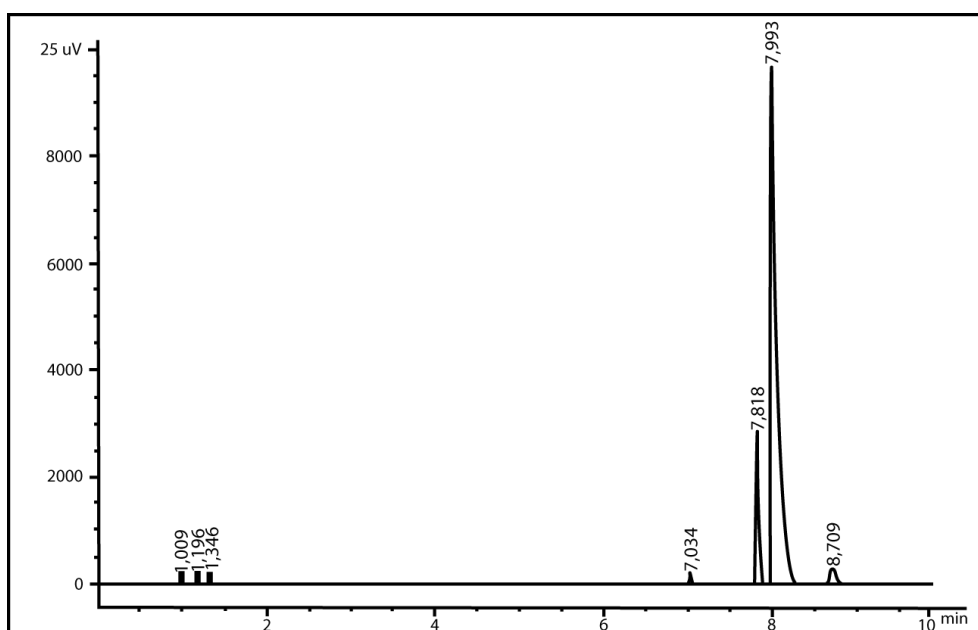
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Teste catalítico

A análise de atividade foi realizada a partir do sinal cromatográfico emitido por cada uma das espécies relevantes a reação. A figura 13 é referente ao ensaio em branco da reação.

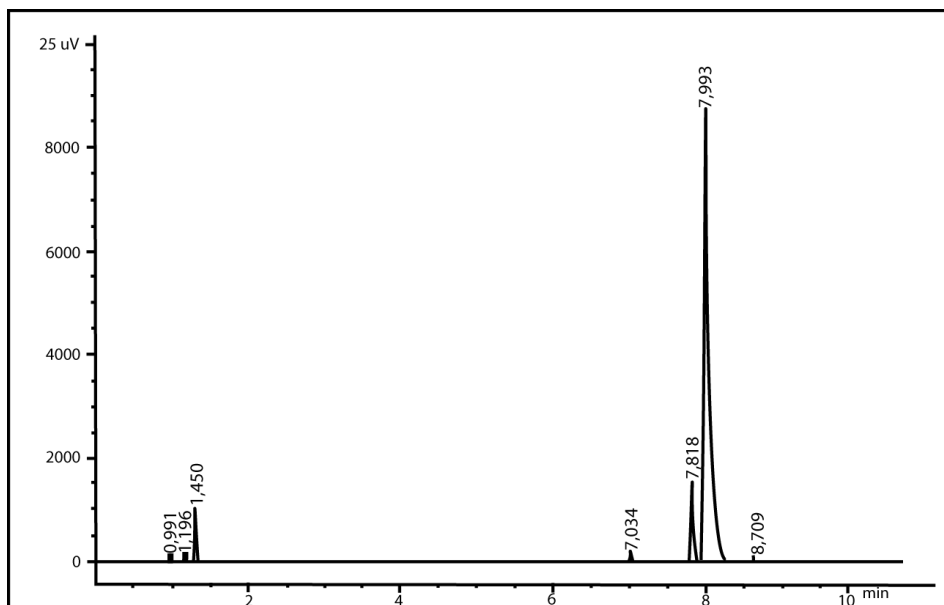
É possível observar no cromatograma dos gases reagentes em *by pass* os sinais do O₂, do N₂ e do CH₄ nos tempos de retenção 7,82 min., 7,99 min., e 8,71 min., respectivamente, não aparecendo nenhum sinal no tempo de retenção de 1,45 min., que é esperado para o CO₂.

Figura 13 - Cromatograma da mistura reacional antes de passar no leito catalítico.



O cromatograma representado na figura 14 foi obtido a uma temperatura de 600°C, podendo ser observado o desaparecimento do sinal no tempo de retenção do metano (8,704 min.) e surgimento do sinal no tempo de retenção característico do CO₂ (1,450 min.). Nesse cromatograma a inexistência de sinal no tempo de retenção de 9,384 min, que seria característico de presença de CO nos produtos, indicando a alta seletividade do catalisador a base de cobalto, e por esse motivo, a mesma não foi quantificada.

Figura 14 - Cromatograma da mistura gasosa após a reação a 600°C.



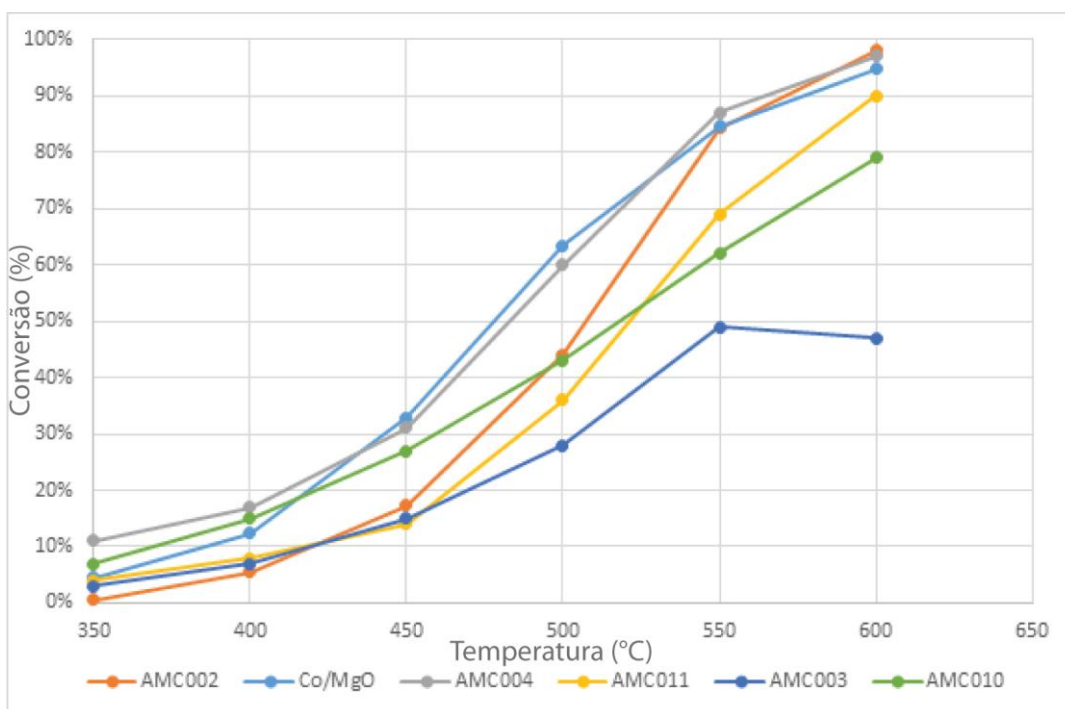
Todos os cromatogramas obtidos apresentaram o mesmo perfil dos cromatogramas apresentados nas figuras 13 e 14.

Conforme podemos observar na tabela 4 e na figura 15 a amostra AMC004 foi a que apresentou os melhores resultados para as taxas de conversão de 10, 50 e 90% (T_{10} , T_{50} e T_{90} respectivamente), tanto quando comparada com as demais amostras preparadas neste trabalho, tanto como comparada com a referência, catalisador de cobalto suportado em MgO comercial preparado em trabalhos anteriores [PAIVA, 2010].

Tabela 4 – Taxas de conversão de metano de 10% (T_{10}), 50% (T_{50}) e 90% (T_{90})

	T_{10}	T_{50}	T_{90}
Co/MgO	375	478	575
AMC002	420	506	570
AMC003	420	não atinge	não atinge
AMC004	<350	482	565
AMC010	370	518	não atinge
AMC011	415	520	600

Figura 15 – Conversões de metano em CO₂ (%) nas diferentes temperaturas (°C).



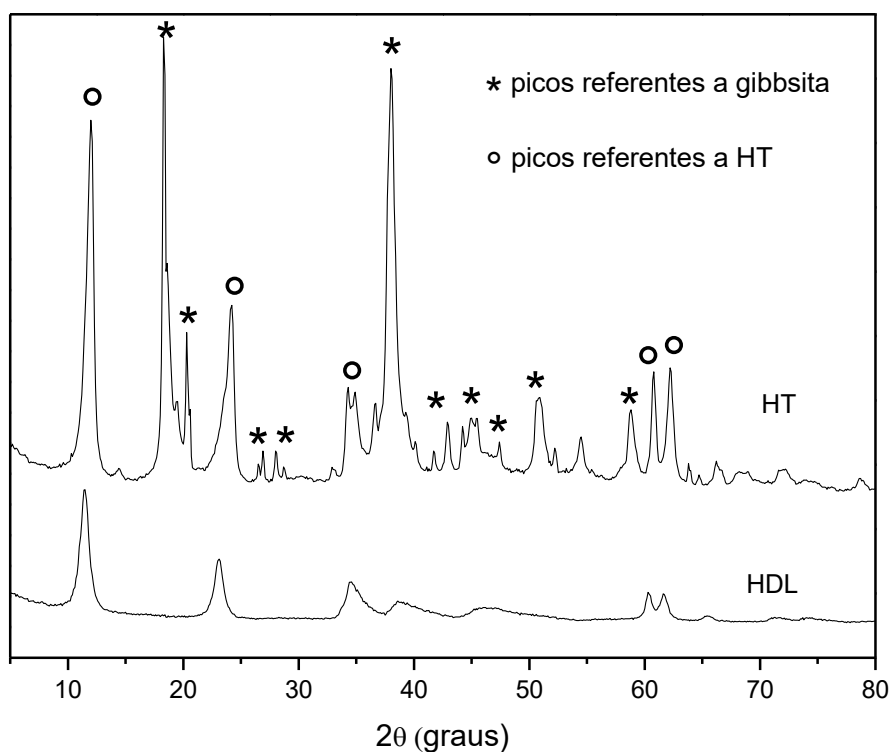
É importante ressaltar o fato de o início da ignição na reação catalisada por essa amostra ter ocorrido a temperaturas abaixo de 350°C, temperatura inicial do teste catalítico. Essa temperatura inicial foi escolhida devido ao fato de em testes de combustão de metano, anteriormente relatados na literatura, o início da queima ocorrer a temperaturas superiores a 350°C, principalmente quando se trata de catalisador de metal de transição, o que nos mostra uma melhoria significativa ao processo. As amostras AMC002 e AMC011 apresentaram um bom desempenho, sendo a AMC002 mais eficiente entre as duas amostras, principalmente quando analisadas as taxas de conversão mais altas, tendo atingido a T₉₀ a uma temperatura menor (565°C) que a do catalisador referência (575°C). Os catalisadores AMC003 e AMC010 não se mostraram eficientes para o processo, uma vez que não atingiram a T₉₀ na faixa de temperatura desejável. Em especial o catalisador AMC003 apresentou o pior desempenho, uma vez que não atingiu sequer a taxa de conversão de 50% na faixa de temperatura estudada.

5.2 Caracterização

5.2.1 Difração de raios-X de pó (DRX)

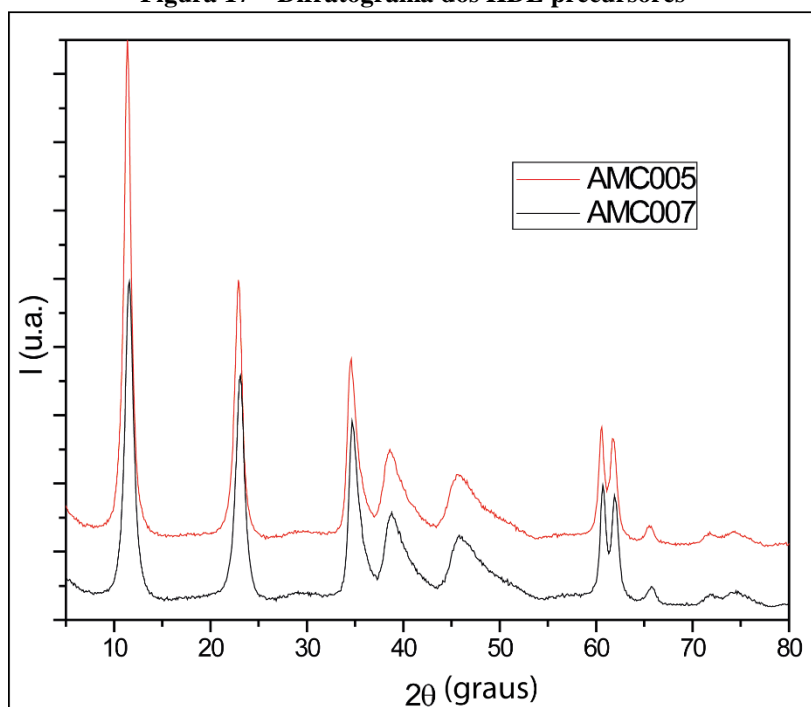
Entre os precursores, o único que apresentou picos referentes à Gibbsite (JCPDS 00-033-0018) antes da calcinação foi o difratograma de raios-X do de HT comercial como mostra a Figura 16.

Figura 16 – Difratoograma da amostra HT comercial comparada a uma HDL.



O padrão de difração de raios – X dos HDL preparados são mostrados na figura 17. Os picos de difração (e respectivos índices de Miller) em 11° (003), 22° (006), 35° (009), 38° (015), 46° (018), 61° (110) e 63° (113) foram coincidentes com a indexação das lamelas de HT (JCPDS 22-700) de estrutura Romboédrica [JIANG, 2010].

Figura 17 – Difratoograma dos HDL precursores



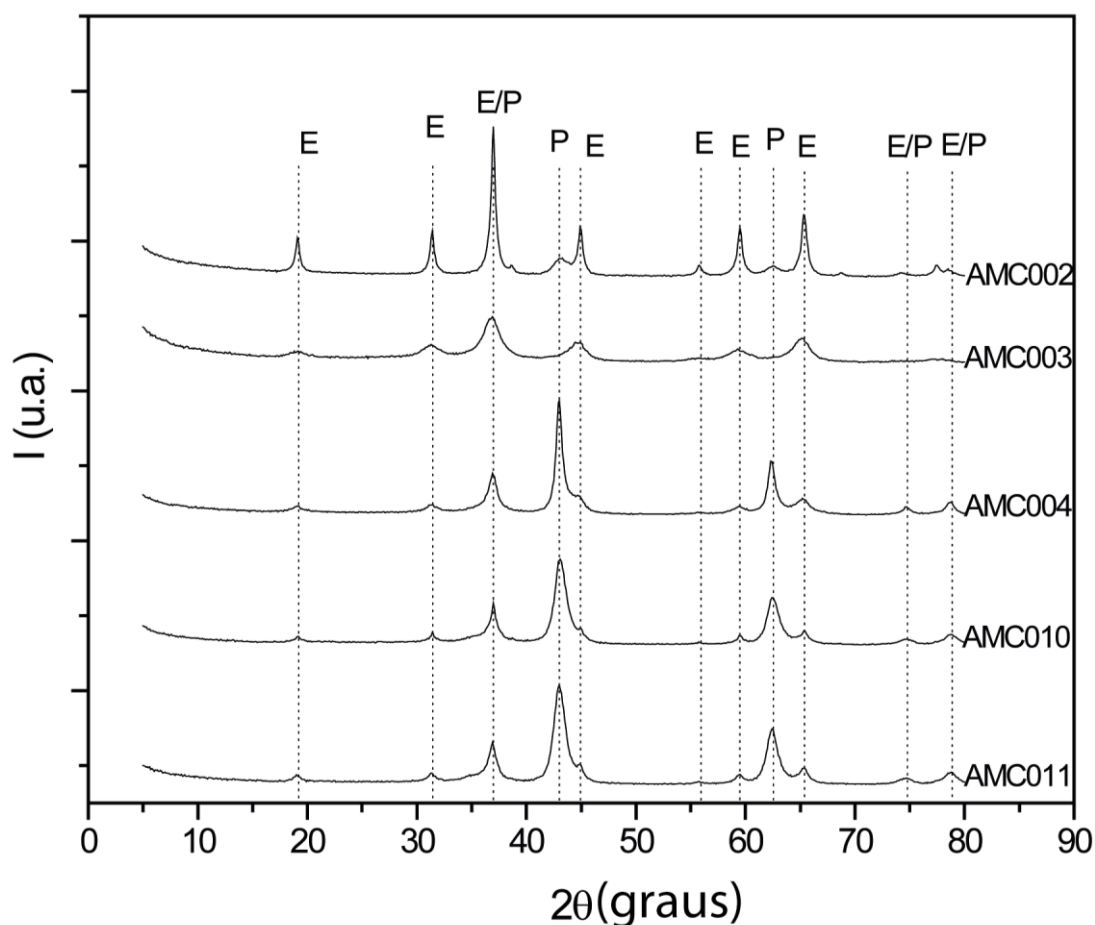
Ao analisar os difratogramas dos catalisadores, já calcinados, observamos que, com exceção da amostra AMC002, é possível observar picos de periclásio (JCPDS 01-071-1176) em valor de d mostrados na tabela 5, que são atribuídos às suas faces cúbicas (111), (200) e (220), mais intensos do que os de espinélio (JCPDS 01-075-1797).

Tabela 5 – Picos presentes nos difratogramas dos catalisadores e respectivas atribuições e indexações

	AMC002	AMC003	AMC004	AMC010	AMC011
	19,10	19,10	19,13	19,13	19,00
	E (111)	E (111)	E (111)	E (111)	E (111)
	31,38	31,38	31,32	31,42	31,32
	E (220)	E (220)	E (220)	E (220)	E (220)
	36,99	36,82	36,88	36,99	36,88
	E (311)	E (311)	E (311)	E (311)	E (311)
	P (111)	P (111)	P (111)	P (111)	P (111)
	38,63	-	-	-	-
	43,13	-	43,00	43,07	43,00
	P (200)	-	P (200)	P (200)	P (200)
	44,92	44,69	44,92	44,92	44,82
	E (410)	E (410)	E (410)	E (410)	E (410)
2θ	55,77	55,66	55,66	55,66	-
	E (422)	E (422)	E (422)	E (422)	-
	59,50	59,33	59,49	59,35	59,35
	E (511)	E (511)	E (511)	E (511)	E (511)
	62,54	-	62,35	62,44	62,44
	P (220)	-	P (220)	P (220)	P (220)
	65,33	65,15	65,24	65,33	65,33
	E (440)	E (440)	E (440)	E (440)	E (440)
	74,15	-	74,67	74,67	74,67
	P (220)E	-	-	-	-
	77,45	77,52	-	-	-
	E (533)	E (533)	-	-	-
	P (220)	P (220)	-	-	-
	78,48	-	78,70	78,70	78,70
	4,65	4,65	4,64	4,64	4,67
	2,85	2,85	2,86	2,85	2,86
	2,43	2,44	2,44	2,44	2,44
	2,33	-	-	-	-
	2,10	-	2,10	2,10	2,10
	2,02	2,03	2,02	2,02	2,02
Å	1,64	1,65	1,65	1,65	-
	1,55	1,56	1,55	1,56	1,56
	1,48	-	1,49	1,49	1,49
	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43
			1,27	1,27	1,27
	1,23	1,23-	-	-	-
	1,22	-	1,22	1,22	1,22

A inversão nas intensidades relativas em comparação às intensidades relativas no difratograma da amostra AMC002 observadas nos difratogramas (figura 18) das demais amostras pode ser atribuída, segundo a literatura [JIANG, 2010], à menor quantidade de periclásio nesta amostra do que nas demais. Portanto, ocorrerá diminuição das intensidades dos picos referentes ao periclásio à medida que as quantidades de espinélio aumentam. Esse catalisador também foi o que apresentou a maior cristalinidade das espécies de periclásio, apresentando o maior número de picos referentes a essa espécie.

Figura 18 – Difratogramas de raios – X de pó das amostras calcinadas sendo E os picos referentes à espinélio e P à periclásio



No catalisador preparado por meio de refluxo (AMC003) os sinais referentes à fase da estrutura do tipo espinélio são mais abundantes e associados aos picos de maior intensidade. Aparentemente os sinais referentes à fase de periclásio encontram-se sobrepostos às de espinélio devido à baixa resolução do difratograma.

Em uma primeira análise, os espinélios parecem possuir a mesma forma cristalográfica em todos os catalisadores preparados, uma vez que os picos referentes ao espinélio possuem o mesmo valor de 2θ , com variação de menos de 1° entre eles, porém não é possível, somente por essa técnica [RAMIREZ, 2001; JIANG, 2010], afirmar qual a estrutura destes espinélios, entre $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{AlO}_4$ (JCPDS 38-0814); $\text{Co}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$ (JCPDS 82- 2246); Co_3O_4 (JCPDS 74-2120) ou MgAl_2O_4 (JCPDS 21- 1152), nem se existe uma espécie predominante ou uma mistura de vários tipos de espinélio, visto que para todas as composições os valores de 2θ são muito próximos, sendo em alguns casos até mesmo coincidentes para determinados valores, como mostra a tabela 5.

Em nenhum dos catalisadores preparados foram detectados picos referentes a outras fases cristalinas contendo cobalto, o que pode ser atribuído à alta dispersão do cobalto na superfície do catalisador e/ou ao fato do cobalto estar substituindo parcialmente o magnésio e/ou

alumínio na estrutura do espinélio. Não pode ser descartada apenas pela técnica de DRX a presença de CoO, por se tratar de uma estrutura cúbica do tipo periclásio, logo com picos valores de 2θ próximos aos do MgO, espécie formada na decomposição térmica do espinélio.

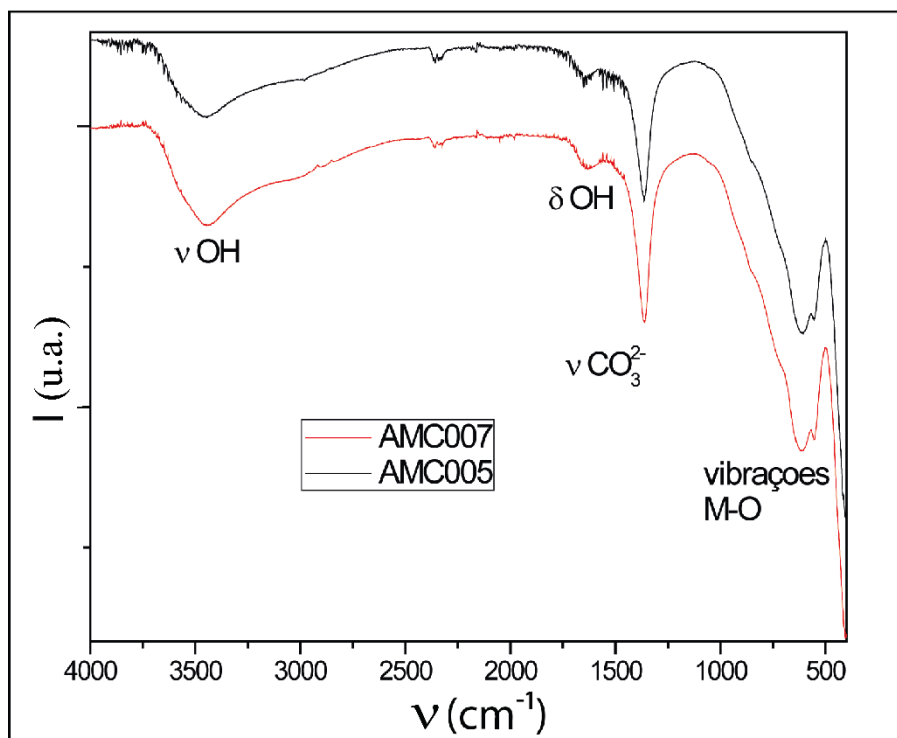
O não aparecimento da fase referente à Gibbsita na amostra suportada em de HT comercial após a calcinação aponta para a transformação desta em espinélio, única fase contendo alumínio observada nos difratogramas. Deve-se ressaltar, no entanto que a presença da fase Gibbsita ou de HDL amorfas não podem ser descartadas somente por essa técnica.

A presença de Gibbsita, apesar de significativa em relação à hidrotalcita, no suporte não calcinado, não deveria influenciar na atividade catalítica, uma vez que o produto da calcinação da Gibbsita, Al_2O_3 , não apresenta atividade relevante na combustão catalítica de metano em temperaturas menores do que $450^\circ C$ [XIAO, 2001]. No entanto, o fato de o catalisador originado do precursor que contém uma mistura de Gibbsita e HT (AMC004) ter sido o que apresentou a maior atividade aponta para uma provável sinergia entre o suporte e as espécies de cobalto na combustão do metano.

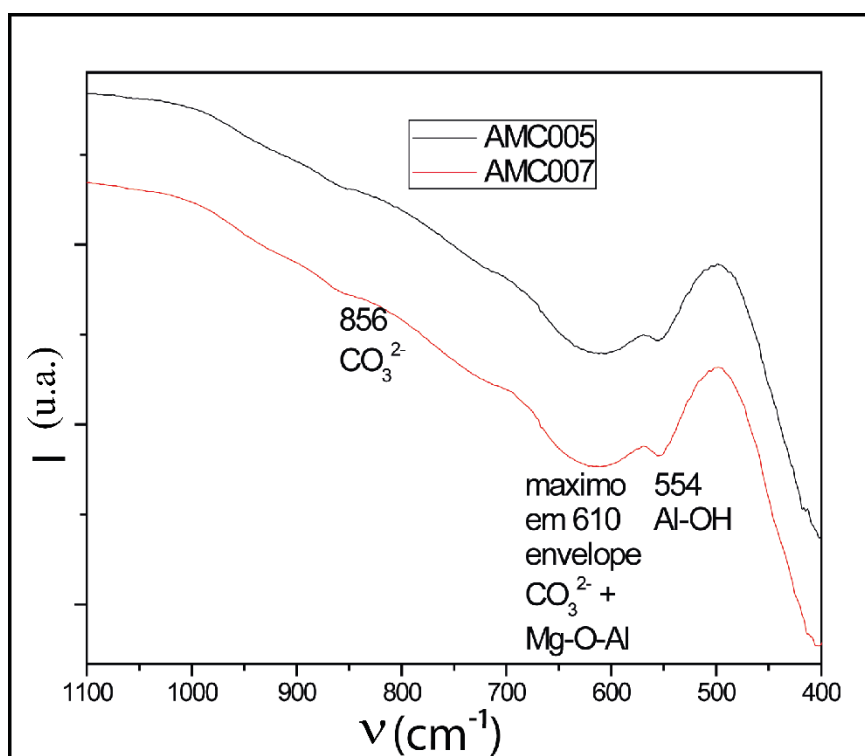
5.2.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Inicialmente foram preparados dois precursores por métodos de envelhecimento distintos. Porém a análise dos espectros de infravermelho e dos difratogramas de raios-X apontam para um produto final de características muito próximas. Para o desenvolvimento do restante do trabalho foi, então, usado o suporte AMC007. Os espectros de FTIR dos suportes de HDL preparados apresentam bandas nos mesmos números de onda, como pode ser observado na figura 19.

Figura 19 - Espectros de FTIR dos suportes de HDL preparados. (A) espectro completo; (B) expansão da região selecionada.



(A)



(B)

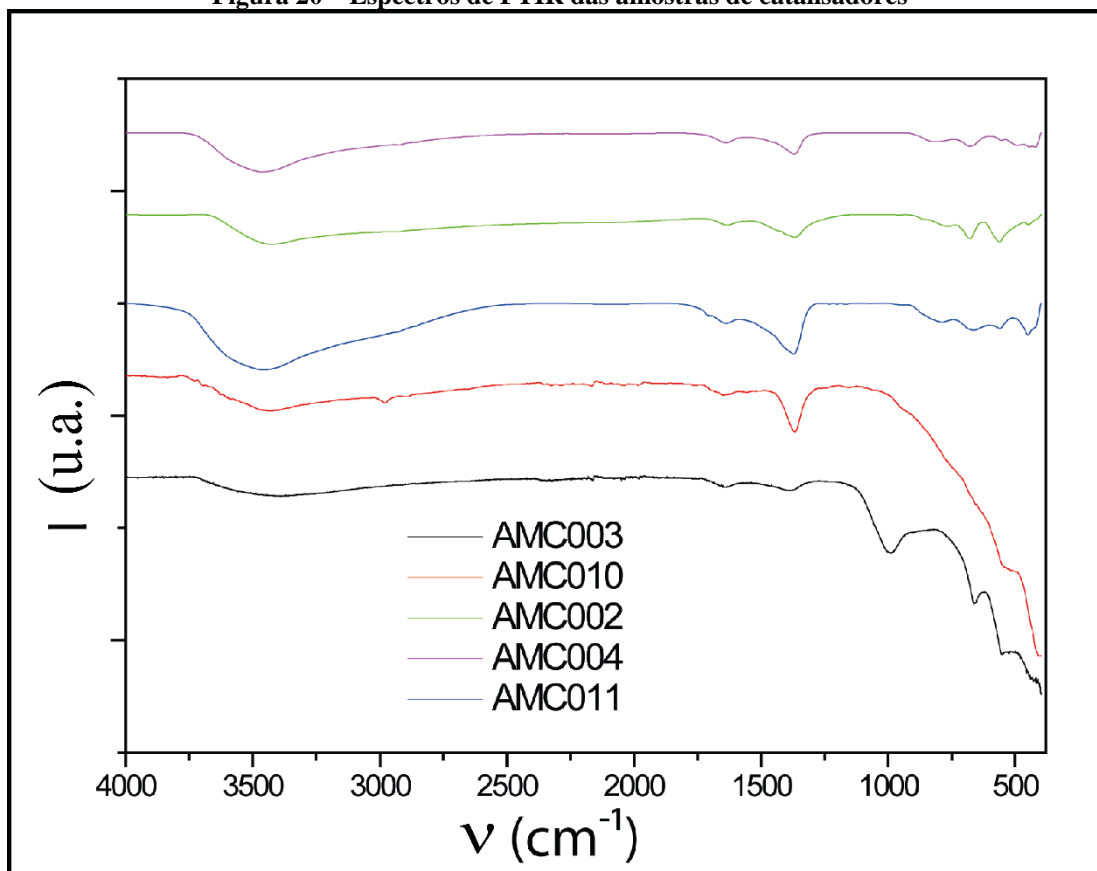
Observa-se na figura 19 uma banda intensa e larga com absorção máxima em 3450 cm^{-1} referente ao estiramento ν OH das moléculas de água quimissorvidas na superfície da amostra

[HERRERO, 2007; NATILE, 2002; NATILE, 2003]. Os ombros em 3575 e 3050 cm^{-1} são referentes às interações dos grupos OH através de ligações hidrogênio [NATILE, 2002] e de moléculas de H_2O interagindo através de ligação de hidrogênio com o carbonato [HERRERO, 2007], no espaço interlamelar [RAMIREZ, 2001], respectivamente. Não é observada banda na região de 1750 cm^{-1} , referente ao dobramento da água com simetria restrita interlamelar [RAMIREZ, 2001]. Foi observada uma banda de baixa intensidade por volta de 1630 cm^{-1} relacionada com a deformação angular no plano da molécula de água [LOPEZ, 1997; RAMIREZ 2001; HERRERO 2007]. Também foi observada banda em 1360 cm^{-1} que indica a presença de carbonato [RAMIREZ, 2001; HERRERO, 2007]. O sinal presente em 856 cm^{-1} é característico do modo vibracional ν_2 do ânion carbonato [HERRERO, 2007]. A banda alargada centrada em 610 cm^{-1} engloba tanto o sinal da flexão para fora do plano ν_4 do carbonato (660 cm^{-1}) [HERRERO, 2007] quanto a flexão da ligação Mg – O – Al (590 cm^{-1}) [LOPEZ, 1997]. A terceira banda presente na região de baixo número de onda localizada em 554 cm^{-1} é atribuída ao modo translacional dos grupos hidroxila influenciados pelo Al^{III} [HERRERO, 2007].

Já no FTIR dos catalisadores, apresentado na figura 20, observa-se, nos espectros dos catalisadores, uma banda intensa e larga presente por volta de 3400 cm^{-1} em todas as amostras que é atribuída ao estiramento νOH das moléculas de água quimissorvidas na superfície da amostra [HERRERO, 2007; NATILE, 2002; NATILE, 2003]. A ausência do ombro em 3050 cm^{-1} , referente à ligação de hidrogênio $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ [HERRERO, 2007], no espaço interlamelar [RAMIREZ, 2001], da banda em 1750 cm^{-1} , referente ao dobramento da água com simetria restrita intermelar [RAMIREZ, 2001], e ainda a não observação das bandas em 3630 cm^{-1} e 3550 – 3590 cm^{-1} referentes à ligação de hidrogênio de grupos hidroxila [NATILE, 2002] indicam que a calcinação conseguiu desfazer a estrutura lamelar do HDL [HERRERO, 2007]. A banda de baixa intensidade por volta de 1630 cm^{-1} relacionada com a deformação angular no plano da molécula de água [LOPEZ, 1997; RAMIRES 2001; HERRERO 2007] foi observada em todas as amostras de catalisador. Também foi observada banda em 1360 cm^{-1} em todas as amostras, e essa banda indica o rearranjo do carbonato interlamelar, da simetria D_{3h} para C_{2v} ou C_{3v} [RAMIREZ, 2001; HERRERO, 2007] o que sugere que apesar de desfazer a estrutura do HDL a calcinação não foi capaz de anular o *efeito memória* das amostras. Colaborando com essa interpretação, observa-se ainda, com exceção da amostra AMC003, em 850 cm^{-1} , a presença da banda característica da vibração ν_2 do carbonato [HERRERO, 2007].

Apesar dos espinélios contendo cobalto terem sua estrutura colapsada a temperaturas menores do que a utilizada na calcinação, a literatura indica que apenas ocorre o colapso da estrutura lamelar do HDL de Mg-Al a 1000°C [RAMIREZ, 2001]. Como a temperatura de calcinação empregada nesse trabalho foi de 800°, presume-se que as bandas referentes ao carbonato podem ser de CO_3^{-2} remanescente na estrutura após a calcinação. Acredita-se que a regeneração da HT é facilitada pelo fato de que a decomposição térmica ocorra através de um processo topotático onde os ânions CO_3^{-2} ainda são retidos na região interlamelar dos oxicarbonatos, nos quais o esqueleto metal-oxigênio permanece intacto [CABRERA, 2002].

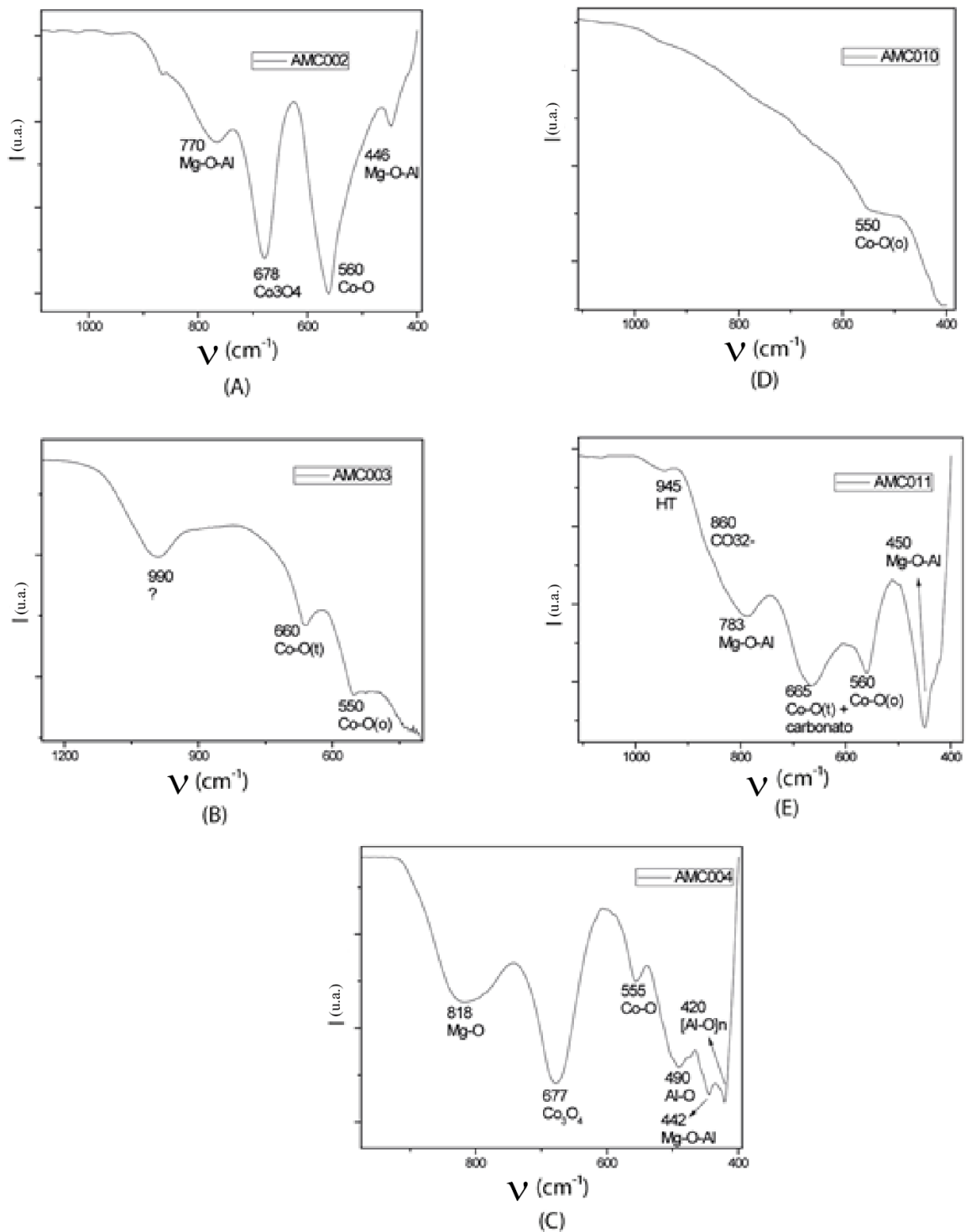
Figura 20 – Espectros de FTIR das amostras de catalisadores



Na região aproximadamente entre 1200 – 400 cm^{-1} dos FTIR dos catalisadores após calcinação, mostrada na figura 21, observa-se, bandas atribuídas a flexão Mg – O –Al [LOPEZ, 1997] nas faixas de 783-770 cm^{-1} e 442-450 cm^{-1} nas amostras AMC002, AMC004 e AMC011. Também foram observadas bandas referentes ao estiramento Co – O nos sítios tetraédricos [NATILE, 2003; LEFEZ, 1996; JIANG, 2010] na faixa de 550-560 cm^{-1} nas amostras AMC003 e AMC011. Bandas características de espinélio de cobalto apenas foram observadas nas amostras AMC002 e AMC004 [HERRERO, 2007] na região de 677-678 cm^{-1} . Nas amostras AMC011 e AMC003 identificou-se sinais referentes ao estiramento Co – O nos sítios octaédricos [LEFEZ, 1996, NATILE, 2003; JIANG, 2010] na faixa de 660-665 cm^{-1} . A

banda atribuída a HT somente foi identificado na amostra AMC011 na região de 945 cm^{-1} [HERRERO, 2007]. Além das bandas citadas acima, no espectro da amostra AMC004 estavam presentes os sinais de Al – O [LOPEZ, 1997] e do grupo condensado $[\text{AlO}_4]^{-5}$ [HERRERO, 2007] em 490 cm^{-1} e 420 cm^{-1} respectivamente

Figura 21 - Espectros de FTIR das amostras na região de número de onda selecionado



Os dados de infravermelho associados à atividade catalítica e a difração de raios X colaboram com a indicação da fase ativa do catalisador ser o Co_3O_4 . As amostras mais ativas (AMC004, AMC002 e AMC011, nesta ordem) apresentam bandas referentes à ligação Mg – O – Al, indicando a formação de HDL contendo Mg e Al em maior proporção que nas demais. Outra característica comum às duas amostras mais ativas é a ausência de bandas associadas a cobalto em sítios tetraédricos e a ocorrência de sinais característicos de espinélio de cobalto. Esses três fatores corroboram com a hipótese do cobalto presente nas amostras de maior atividade estar preferencialmente na forma de espinélio de cobalto.

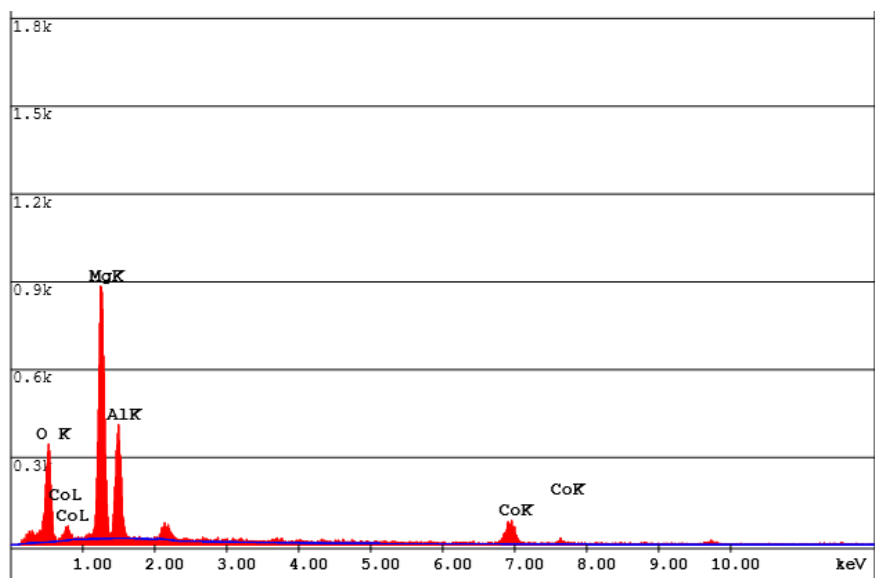
Dados da literatura corroboram esta análise. Estudos de ^{27}Al MAS-RMN comprovaram que somente cátions trivalentes mudam da coordenação octaédrica para a tetraédrica [CABRERA, 2002], logo, os sinais de Co tetraédrico só podem ser atribuídos ao cátion trivalente desse metal. A presença de Co tetraédrico pode se dar pela difusão de cátions trivalentes dos sítios octaédricos para os tetraédricos, induzida pela diminuição do espaço interlamelar, durante o aquecimento [RAMIREZ, 2001]. A partir desses dados pode-se supor que um maior número de cátions Co^{+2} permaneceu na superfície do catalisador, uma vez que ele coordena preferencialmente de forma octaédrica no óxido.

5.2.3 Análise morfológica (MEV-EDS)

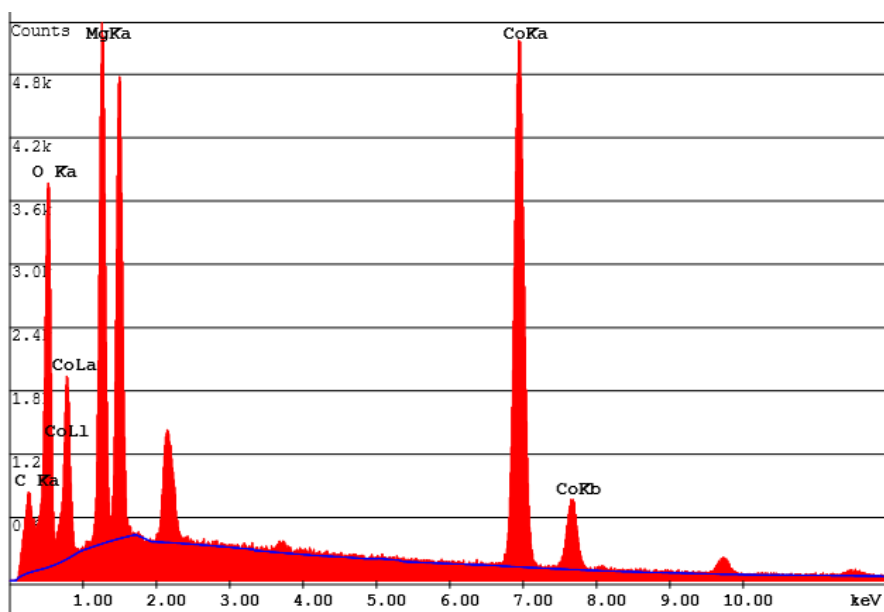
A evidência que contribui para a interpretação, e formulação de uma hipótese para a influencia do alumínio na amostra mais ativa, é que, conforme reportado na literatura [HERRERO, 2007], a taxa de oxidação do Co^{II} em Co^{III} depende da razão Co/Al no espinélio. A condição para a existência do Co^{III} na estrutura do oxido misto contendo cobalto e alumínio é que essa razão seja igual ou superior a 5.

As análises quantitativas (MEV-EDS) dos dois catalisadores de maior atividade confirmaram que existe uma diferença considerável nas razões Co/Al entre as amostras analisadas, conforme mostrado na figura 22.

Figura 22 - Quantificação por EDS das amostras mais ativas (A) AMC004 e (B) AMC002



(A)

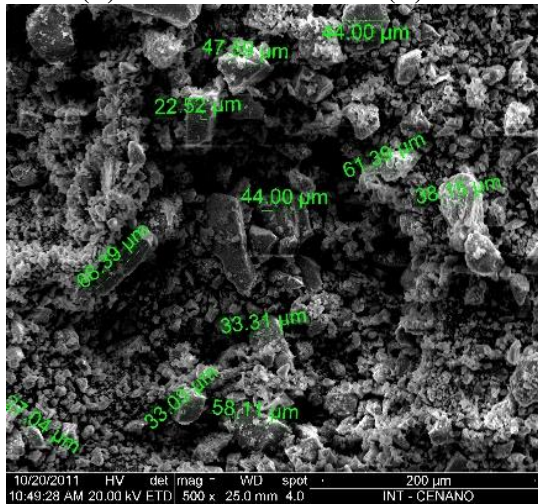


(B)

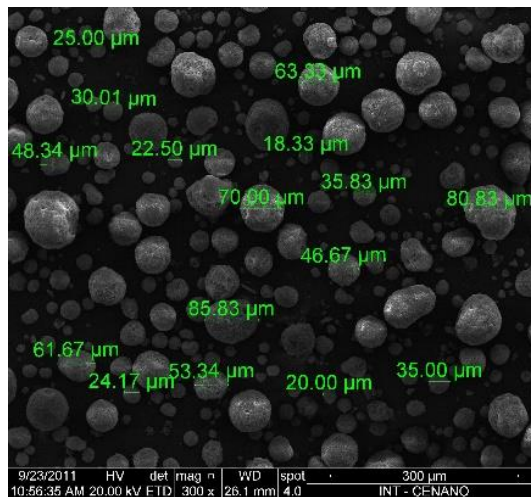
O cálculo da razão dos percentuais de Co/Al mostrou coerência na interpretação sugerida pelos dados de DRX, sendo na amostra AMC002 a razão maior do que 5 (5,48) e na AMC004 menor que 1 (0,66).

A MEV das amostras (figura 23) deixa evidente a diferença morfológica existente entre elas, assim como a diferença entre o suporte de HT comercial e o catalisador preparado a partir dele.

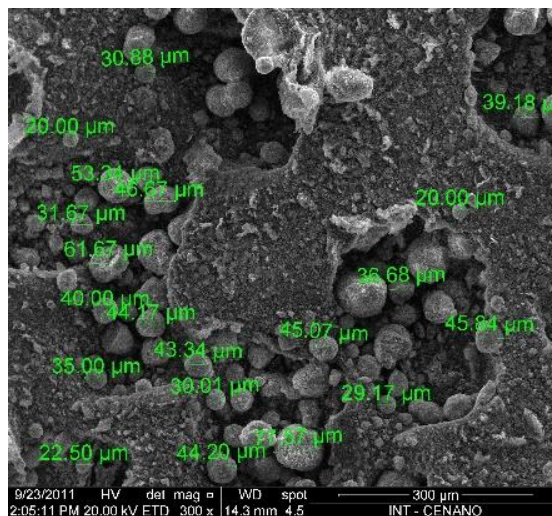
Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras AMC002 (A) aumentada 500 vezes e do precursor de HT (B) e da amostra AMC004 (C) aumentado 300 vezes



(A)



(B)

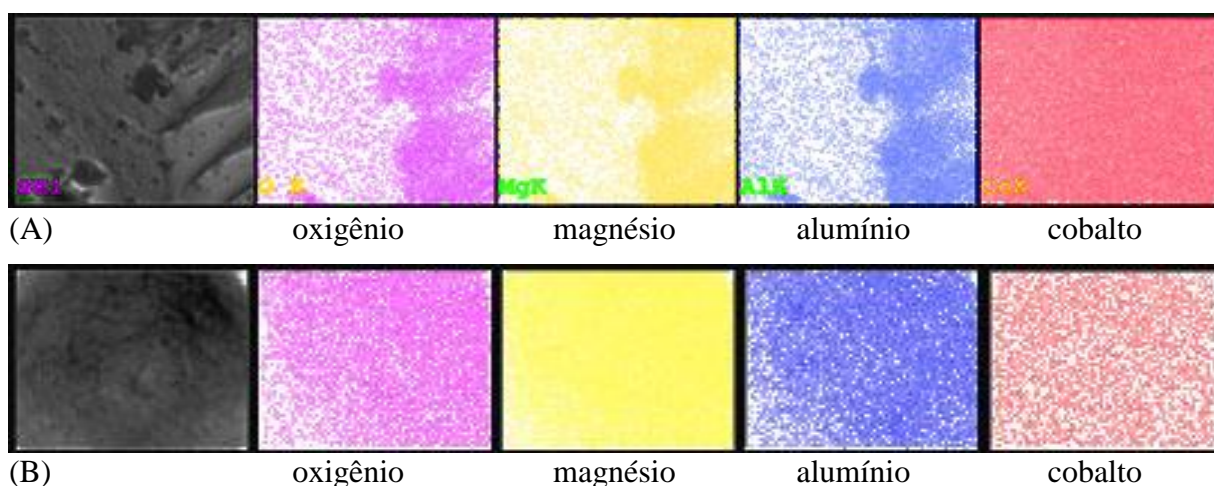


(C)

O tamanho médio das partículas da amostra AMC004 sofre uma pequena alteração, se tornando mais homogêneo quando comparada ao precursor. O aspecto da amostra AMC004 em relação ao seu precursor sugere que ocorreu sinterização durante a calcinação do catalisador, contudo isso não afetou seu desempenho catalítico. Não foram observadas diferenças no tamanho das partículas dos catalisadores analisados, apesar de sua diferença morfológica.

Além disso, conforme podemos observar na figura 24, a dispersão dos elementos é uniforme em ambos os catalisadores.

Figura 24 - Mapa de dispersão dos elementos na superfície da amostra (A) AMC002 e (B) AMC004



A uniformidade na distribuição é desejável uma vez que em superfícies onde a espécie metálica encontra-se mais dispersa, ou seja, existem sítios ativos vizinhos, a tendência a ocorrer um mecanismo de reação que leva a oxidação total do hidrocarboneto é maior do que quando esses sítios encontram-se isolados, segundo a literatura [GODELETS, 1990]

5.3 Hipótese para a contribuição da Gibbsita na atividade

Durante a calcinação, formam-se, pelo menos, dois tipos⁶ de espinélios, um contendo alumínio cobalto e magnésio (nesse caso as proporções podem variar, formando diversos subtipos), outro formado apenas por espinélio de cobalto (Co_3O_4).

Com o excesso de alumínio na amostra HT, rica em Gibbsita, o cátion trivalente predominante na estrutura do espinélio de Co-Mg-Al é o Al(III), logo, este cátion é incorporado nesta fase, e desta forma o cobalto permanece, em grande parte, na forma de

⁶ A formação de outros tipos de espinélios não foi considerada pois, uma vez formadas, se enquadram no mesmo caso do espinélio que contém alumínio, magnésio e cobalto.

cátion bivalente. Nos demais suportes, HDL, sem Gibbsita, a calcinação incorpora tanto o Al(III) como parte do Co(II) oxidado a Co(III) na fase de óxido misto. Ou seja, em amostras nas quais exista Co(III), podemos supor que esta espécie ocupa preferencialmente os sítios de cátion trivalente no óxido misto. Desta forma há menos cobalto disponível para a formação do espinélio de cobalto.

Isto porque, com o excesso de alumínio na amostra a oxidação de Co(II) a Co(III) para a formação do óxido misto contendo cobalto e alumínio é desfavorecida, logo os sítios de cátions trivalentes na estrutura deste óxido misto são preferencialmente ocupados por Al(III).

É relevante destacar que a presença do Mg(II) não é secundária nesse caso. Durante a calcinação a maior parte do Mg(II) é transformado em espinélio. Com isso uma quantidade maior de cobalto fica disponível, parte formando o espinélio de cobalto propriamente dito e parte permanecendo na forma de cátion Co^{+2} . Conforme descrito na literatura [LIOTTA, 2013], a alta concentração de do Co(II) na superfície é um indicativo de vacância de oxigênio no espinélio de cobalto, o que incrementa a atividade catalítica.

6 CONCLUSÕES

A calcinação de precursores de HDL, tanto preparados por impregnação por via úmida, quanto por co-precipitação, produziu óxidos não estequiométricos e oxicarbonatos, tendo sido confirmado por análise dos difratogramas de raios – X a formação de espinélio e periclásio nestas amostras.

Todos os catalisadores preparados apresentaram atividade na combustão do metano, sendo o catalisador produzido pela impregnação de cobalto em HT comercial o que apresentou a maior atividade em baixas temperaturas, seguido pelo catalisador preparado por coprecipitação em HDL.

Os difratogramas não apresentaram picos característicos de fases cristalinas de óxidos de cobalto, provavelmente devido a uma grande dispersão das espécies de cobalto na superfície da amostra. Os espectros de infravermelho apresentaram bandas atribuídas a ligações do tipo Mg-O, Co-O octaédrico e tetraédrico e Mg – O – Al típicas de periclásio e espinélio, respectivamente. Observou-se que o aumento do teor de alumínio devido à presença de Gibbsita proporcionou um aumento na atividade catalítica, uma vez que favoreceu a permanência do cobalto na forma de Co_3O_4 , ao que tudo indica, a fase ativa na combustão catalítica do metano.

A MEV acoplada a EDS confirmou quantitativamente a diferença significativa na razão Co/Al, e mostrou diferenças relevantes na morfologia das amostras mais ativas e do catalisador preparado por impregnação e seu suporte.

Pelo relatado acima, conclui-se que a presença de excesso de alumínio potencializa a atividade catalítica, uma vez que as evidências apontam para que a presença dessa espécie favorece a formação do espinélio de cobalto, fase ativa na reação.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista as conclusões obtidas nesse trabalho e as hipóteses aqui levantadas sugerimos testar a influência no teor de cobalto na atividade catalítica, uma vez que o teor utilizado foi escolhido se baseando em testes de trabalhos anteriores que utilizavam como suporte o MgO, e mudando o suporte pode ocorrer mudança de comportamento com a mudança da quantidade nominal de cobalto. Da mesma forma, futuramente deve-se testar a influencia da temperatura de calcinação, lembrando neste caso que a 1000° C o espinélio de cobalto entra em colapso, sinterizando. Também é válido realizar testes *in situ* de análise térmica acoplada a FTIR e DRX para compreender a modificação ocorrida no material durante a calcinação.

Outra sugestão de trabalho é a preparação de suportes mistos de HDL e alumina e de HDL e Gibbisita em proporções definidas, uma vez que a presença de alumínio em excesso na amostra cujo suporte apresentava Gibbisita apresentou maior atividade na combustão catalítica do metano que as demais. A sugestão de utilizar tanto a alumina quanto a Gibbisita é para verificar se a diferença estrutural dos dois compostos interfere no efeito sinérgico observado. Ainda nesse sentido sugerimos que testar a influência do teor do composto que apresente o maior aumento na atividade catalítica para definir a melhor proporção dele no desempenho catalítico.

Com o intuito de compreender o mecanismo da combustão catalítica e seu sítio ativo, sugerimos a medida de Raman para complementar o resultado de FTIR, de RMN ²⁷Al para identificar se o alumínio está presente, ou não, em diferentes sítios nos suportes, de EPR para quantificar o Co (II), de TPR também com o intuito de quantificar o Co(II) e Co(III), assim como a dispersão do cobalto e, se necessário, após as análises anteriores refinar os dados, medir EXAFS ou MET para identificar a presença de nanopartículas devido à dispersão do material.

8 REFERÊNCIAS

ANEEL, *Boletim de Informações Gerenciais*, 1º trimestre, 2016

ANNEEL, *Atlas de Energia Elétrica do Brasil*, Cap. 6, 2008

ARTIZZU, P., GARBOWSKI, E., PRIMET, M., BRULLE, Y., SAINT-JUST, J. Catalytic combustion of methane on aluminate-supported copper oxide. *Catal. Today* v. 47, p. 83, 1999.

ARTIZZU-DUART, P., MILLET, J.M., GUILHAUME, N., GARBOWSKI, E., PRIMET, M. Catalytic combustion of methane on substituted barium hexaaluminates. *Catal. Today* v. 59, p. 163, 2000.

BUTLER, T .J., LIKENS, G .E., VERMEYLEN, F .M., STUNDER, B .J. B. The relation between NO_x emissions and precipitation NO₃⁻ in the eastern USA. *Atmos. Environ.* v.37, p. 2093, 2003.

CABRERA, M., GRANADOS, M. L., FIERRO, J. L. G. Structural Reversibility of a Ternary CuO-ZnO-Al₂O₃ *ex*-Hydrotalcite-Containing Material During Wet Pd Impregnation. *Catal Lett.* v. 84, p 153, 2002

CHMIELARZ, L., RUTKOWSKA, M., KUSTROWSKI, P., DROZDEK, M., PIWOWARSKA, Z., DUDEC, B., DZIEMBAJ, R., MICHALLK, M. An influence of thermal treatment conditions of hydrotalcite-like materials on their catalytic activity in the process of N₂O decomposition. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 105, p. 161, 2011.

CIAMBELLI, P.; CIMINO, S.; ROSSI, S.D.; FATICANTI, M.; LISI, L.; MINELLI, G.; PETTITI, I.; PORTA, P. ; RUSSO, TURCO, G.; M. AMnO₃ (A=La, Nd, Sm) and Sm_{1-x}Sr_xMnO₃ perovskites as combustion catalysts: structural, redox and catalytic properties. *Appl. Catal. B.* v.24 p.243, 2000.

CIMINO, S.; LISI, L.; PIRONE, R.; RUSSO, G.; TURCO, M. Methane combustion on perovskites-based structured catalysts. *Catal. Today* v.59, p.19, 2000.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B.; Defeitos superficiais em 2H-WS₂ observados por microscopia de tunelamento. *Química Nova* v. 21, n. 3, p. 5, 1998.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.

DOORNKAMP, C., PONEC, V. The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism. *J. Mol. Catalysis a: Chemical* v. 162, p. 19, 2000.

EUZEN, P.; LE GAL, J.; REBOURS, B.; MARTIN, G. Deactivation of palladium catalyst in catalytic combustion of methane. *Catal. Today* v.47, p.19, 1999.

FERREIRA, M. G., Hidróxidos duplos lamelares intercalados com o ânion glifosato: preparação, caracterização e estudo de liberação controlada de glifosato em solução aquosa. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2015.

FORZATTI, P.; GROPPI, G. Catalytic combustion for the production of energy. *Catal. Today* v.54 p.165, 1999.

GOLODETS, G.I. On Principles of Catalyst Choice for Selective Oxidation. *Stud Surf Sci Catal.* v 55, p. 693, 1990.

HERRERO, M., BENITO, P., LABAJOS, F. M., RIVES, V. Stabilization of Co^{+2} in layered double hydroxides (LDHs) by microwave-assisted ageing. *J. Solid State Chem.* v. 180, p. 873, 2007.

JANG, B., NELSON, R.M., SPIVEY, J.J., OCAL, M., OUKACI, R., MARCELIN, G. Catalytic oxidation of methane over hexaaluminates and hexaaluminate-supported Pd catalysts. *Catal. Today* v.47, p.103, 1999.

JIANG, Z., YU, J.; CHENG, J., XIAO, T., JONES M. O., HAO, Z., EDWARDS, P. P. Catalytic combustion of methane over mixed derived from Co-Mg/Al ternary hydrotalcites. *Fuel Proces. Technol.* v. 91, p. 97, 2010.

KANNAN, S. Decomposition of nitrous oxide over the catalysts derived from hydrotalcite-like compounds. *Appl. Clay Sci.* v. 13, p. 347, 1998.

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

KHAN, S. B., KHAN, S. A., ASIRI, A. M. A fascinating combination of Co, Ni and Al nanomaterial for oxygen evolution reaction. *Appl. Surf. Sci.* v. 370, p. 445 – 451, 2016.

KHASSIN, A. A., SIMENTSOVA, I. I., SHMAKOV, A. N., SHTERTSER, N. V., BULAVCHENKO, O. A., CHEREPANOVA S. V. Effect of nitric oxide on the formation of cobalt – aluminum oxide structure from layered double hydroxide and its further transformation during reductive activation. *Appl. Catal. A* v. 514, p. 114, 2016.

LEFEZ, B., NKENG, P., LOPITAUX, J., POILLERAT, G. Characterization of cobaltite spinels by reflectance spectroscopy. *Mater. Res. Bull.* v. 31. n. 10, p. 1263, 1996.

LIOTTA, L. F., WU, H., PANTALEO, G., VENEZIA, A. M., Co₃O₄ nanocrystals and Co₃O₄-MO_x binary oxides for CO, CH₄ and VOC oxidation at low temperatures: a review. *Catal. Sci. Technol.* v. 3, p. 3085, 2013.

LÓPEZ, T., MARMOLEJO, R., ASOMOZA, M., SOLÍS, S., GÓMEZ, R., WANG, J. A., BOKHIMI, NOVARO, O., NAVARRETE, J., LLANOS, M. E., LÓPEZ, E. Preparation of a complete series of single phase homogeneous sol-gels of Al₂O₃, and MgO for basic catalysts. *Mater. Lett.* v. 32, p.325, 1997.

MA, H., WANG, H., WU, T., NA, C. Highly active layered double hydroxide-derived cobalt nano-catalysts for p-nitrophenol reduction. *Appl. Catal. B* v. 180, P. 471, 2016.

MACIEL, A. P., LONGO, E., LEITE, E. R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. *Quim. Nova* v. 26, nº 6, p. 855-862, 2003.

MARS, P., VAN KREVELEN, D. W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chem. Eng. Sci.* v. 3, p. 41, 1954.

MARTINS R.L, BORGES E.P., PINTO M.F.C., NORONHA F.B. Avaliação do efeito da dispersão na oxidação total do benzeno em catalisadores de Pd suportados. In: *12º Congresso Brasileiro de Catálise*, Angra dos Reis, Vol. 1, p. 324, 2003

NAKAGAKI, S., MANTOVANI, K. M., MACHADO, G. S., CASTRO, K. A. D. F., WYPYCH, F. Recent Advances in Solid Catalysts Obtained by Metalloporphyrins Immobilization on Layered Anionic Exchangers: A Short Review and Some New Catalytic Results. *Molecules* v. 21, p. 291, 2016.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5th John Wiley & Sons, New York, 1997.

NATILE, M. M., GLISENTI, A. New NiO/Co₃O₄ and Fe₂O₃/Co₃O₄ Nanocomposite Catalysts: Synthesis and Characterization. *Chem. Mater.* v. 15, p. 2502, 2003.

NATILE, M. M., GLISENTI, A. Study of Surface Reactivity of Cobalt Oxides: Interaction with Methanol. *Chem. Mater.* v. 14, p. 3090, 2002.

O'SHEA, V. A. P., HOMS, N., PEREIRA, E. B., NAFRIA, R., PISCINA, P. R. X-ray diffraction study of Co₃O₄ activation under ethanol steam-reforming. *Catal. Today* v. 126, p. 148, 2007.

PAIVA, M. C. A., FERREIRA C. M., OLIVEIRA P. G. P, PEREIRA M. V. A., HERBST M. H. Methane Catalytic Combustion: Searching for Low Temperature Cobalt/Magnesium Oxide Catalysts. In: *XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry*, Angra dos Reis, 2010, PO074.

PALOMARES, A. E., LÓPEZ-NIETO, J. M., LÁZARO, F. J., LÓPEZ, A., CORMA, A. Reactivity in the removal of SO₂ and NO_x on Co/Mg/Al mixed oxides derived from hydrotalcites. *Appl. Catal., B* v. 20, p. 257, 1999.

PONCE, S.; PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites. *Appl. Catal. B.* v. 24, p. 193, 2000.

RAMÍREZ, J. P., MUL, G., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J. A. On the stability of the thermally decomposed Co–Al hydrotalcite against retrotopotactic transformation. *Mat. Res. Bull.* v. 36, p. 1767, 2001.

RODRIGUES, J. C. Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2007.

RUITENBEEK, M., DILLEN, A. J., GROOT, F. M. F., WACHS, I. E., GEUS, J. W., KONINGSBERGER, D. C. The structure of vanadium oxide species on γ -alumina; an in situ X-ray absorption study during catalytic oxidation. *Top Catal.* v. 10, p. 241, 2000.

TRIGUEIRO, F. E. Aplicação de catalisadores à base de óxidos mistos de nióbia e alumina preparados pelo método sol-gel à reação de oxidação total do metano. 208 f.. Tese (Doutorado em Química) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

ULLA, M.A., SPRETZ, R., LOMBARDO, E.A., DANIELL, W., KNÖZINGER, H. Catalytic combustion of methane on Co/MgO: characterisation of active cobalt sites. *Appl. Catal. B.* v. 29, p. 217, 2001

WANG, H., HAN, G. Chemical composition of rainwater and anthropogenic in Chengdu, Southwest China. *Atmos. Res.* v. 99, p. 190, 2011.

WANG, X., XIE, Y.-C. The promotion effects of Ba on manganese oxide for CH₄ deep oxidation. *Catal. Lett.* v. 72, n. 1-2, p.51, 2001.

WATERS, R.D., WEIMER, J.J., SMITH, J.E. An investigation of the activity of coprecipitated gold catalysts for methane oxidation. *Catal. Lett.* v. 30, n. 1-4, p. 181-188, 1995.

XIAO TIAN-CUN, JI SHENG-FU, WANG HAI-TAO, COLEMAN K. S., GREEN M. L. H. Methane combustion over supported cobalt catalysts. *J. Mol. Catal A: Chemical* v. 175, p. 111, 2001

ZARUR, A.J.; YING, J.Y. Reverse microemulsion synthesis of nanostructured complex oxides for catalytic combustion. *Nature.* v.403, p.65, 2000.

ZHAO, S., LI, J. Silver–Cobalt Oxides Derived from Silver Nanoparticles Deposited on Layered Double Hydroxides for Methane Combustion. *Chemcatchem* v. 7, p. 1966, 2015.