

**REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DE CO (CO-PROX) USANDO  
CATALISADORES DERIVADOS DA ESTRUTURA DE HIDRÓXIDOS  
DUPLOS LAMELARES DO TIPO ZnCuAl-CO<sub>3</sub> MODIFICADO COM CÉRIO**

**Matheus Lisboa dos Santos**

**Prof. Dra. Elisabete M. Assaf**

**Dr. Rosembergue G. L. Gonçalves**

Universidade de São Paulo

matheuslisboa@usp.br

**Objetivos**

O objetivo deste trabalho foi estudar a atividade catalítica de um catalisador derivado da estrutura de hidróxido duplo lamelar (HDL) de ZnCuAl modificado com Ce para a reação de oxidação preferencial de CO (CO-PROX). Além disso, foi avaliado o efeito do tratamento hidrotérmico no HDL na área superficial, tamanho de cristalito e área metálica, bem como na atividade catalítica.

**Métodos e Procedimentos**

Os HDLs de ZnCuAlCe foram preparados pelo método de co-precipitação a pH constante e igual a 9 e temperatura ambiente, contendo 5% de Cu e 10% de Ce, em massa. A síntese foi realizada preparando-se uma solução catiônica a partir dos nitratos dos metais - 84,7 mmol de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 25 mmol de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 7,1 mmol de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e 5,6 mmol de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - em 150 mL de água deionizada, a qual foi adicionada em gotas e sob agitação a 400 mL a uma solução aquosa contendo 48,0 mmol de CaCO<sub>3</sub>, para fornecer o ânion intercalado CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. O precipitado resultante foi separado em duas partes, sendo a primeira denominada HDL 25

°C e a segunda de HDL 65 °C, com a diferença de que esta foi submetida a tratamento hidrotérmico a 65 °C por 24 h. Porções de ambos os HDLs foram calcinados a 500 °C a uma rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em fluxo de ar durante 1 h, obtendo-se as amostras denominadas de CHDL 65 °C e CHDL 25° C.

Os catalisadores foram caracterizados por diferentes técnicas: difração de raios X (DRX) com refinamento Rietveld), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia na região do infravermelho com reflectância difusa (DRIFTS), temperatura programada de redução (TPR) e fisssorção de nitrogênio.

A atividade catalítica dos catalisadores para a reação de CO-PROX foi estudada nas temperaturas de 75, 100, 125, 150 e 175 °C.

**Resultados**

Quanto às características estruturais dos catalisadores, os difratogramas apresentaram picos característicos da estrutura de HDL, com as camadas separadas por uma distância interlamelar de 0,75 nm, devido à intercalação do ânion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (1). Houve também a identificação de um pico referente a fase de

CeO<sub>2</sub>, em razão das distorções causadas na rede pelos diferentes tamanhos de raios iônicos do Ce<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>, o que dificulta a inserção de cério na superfície do HDL (2). Comparativamente, os picos da amostra de HDL 65 °C apresentaram-se mais bem definidos e intensos e o refinamento estrutural pelo método Rietveld revelou o aumento do tamanho médio de cristalito de diversas fases em relação à amostra de HDL 25 °C, sugerindo que o tratamento hidrotérmico contribui para um maior grau de cristalinidade. Além disso, plaquetas mais densas e estrutura hexagonal melhor definida foram observadas para o HDL 65 °C, como resultado do fenômeno de coalescimento de Ostwald (3).

O tratamento hidrotérmico também demonstrou influência na redução da área superficial do catalisador, com a diminuição da quantidade e do volume dos poros, como consequência da maior cristalinidade.

Os resultados dos testes catalíticos mostraram que a amostra de CHDL 65 °C apresentou maior taxa de conversão de CO em todas as temperaturas, além de atingir máxima conversão em uma menor temperatura de reação, 84% de conversão a 150 °C. Quanto à seletividade para CO<sub>2</sub>, ambas as amostras calcinadas apresentaram comportamentos semelhantes, com sua diminuição com o aumento de temperatura (Figura 1).

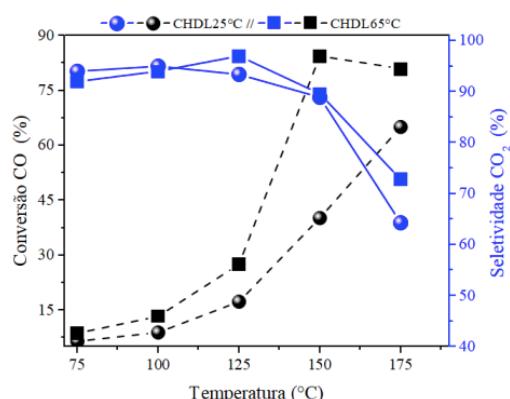


Figura 1: Taxa de conversão de CO e seletividade para CO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas para os HDLs calcinados CHDL 25 °C e CHDL 65 °C.

## Conclusões

Em conclusão, foi possível identificar a influência que o tratamento hidrotérmico desempenha sobre a estrutura dos HDLs de ZnCuAl modificados com Ce, bem como impacta na atividade catalítica. De maneira geral, mesmo apesar da diminuição da área superficial e do tamanho e volume dos poros, a melhor formação e definição de outras características estruturais, como cristalinidade, espessura das plaquetas e melhor definição em seu formato resultam no melhor desempenho catalítico evidenciado pelo catalisador CHDL 65 °C, submetido a tratamento hidrotérmico.

## Agradecimentos

Agradeço ao Instituto de Química de São Carlos, CAQI e ao Grupo de Reatores Químicos e Catálise Heterogênea.

## Referências

- (1) R.G.L. Gonçalves, D.D. Petrolini, F.C.F. Marcos, J.M. Assaf, E.M. Assaf, Highly porous CuZnAl layered double hydroxides prepared by biochar-templated co-precipitation method as catalysts for the preferential oxidation of CO reaction, *Appl. Clay Sci.* 232 (2023) 106776. doi:10.1016/J.CLAY.2022.106776.
- (2) XU, Huajie et al. Ce-doped NiFe-layered double hydroxide ultrathin nanosheets/nanocarbon hierarchical nanocomposite as an efficient oxygen evolution catalyst. *ACS applied materials & interfaces*, v. 10, n. 7, p. 6336-6345, 2018.
- (3) BENITO, P. et al. Microwave-hydrothermally aged Zn, Al hydrotalcite-like compounds: Influence of the composition and the irradiation conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 110, n. 2-3, p. 292-302, 2008.