

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo desta tese
será disponibilizado somente a partir
de 08/04/2021.

Rodrigo Morais Menezes dos Santos

**Hidróxidos duplos lamelares (HDL) à base de cobre
para produção de hidrogênio e outros produtos de
valor agregado.**

Rodrigo Morais Menezes dos Santos

Hidróxidos duplos lamelares (HDL) à base de cobre para produção de hidrogênio e outros produtos de valor agregado.

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Hidróxidos duplos lamelares (HDL) à base de cobre para produção de hidrogênio e outros produtos de valor agregado"


AUTOR: RODRIGO MORAIS MENEZES DOS SANTOS

ORIENTADOR: CELSO VALENTIM SANTILLI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI 
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. LEANDRO MARTINS 
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof.^a Dr.^a MARIAN ROSALY DAVOLOS 
Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof.^a Dr.^a ELISABETE MOREIRA ASSAF 
Departamento de Físico Química / Instituto de Química - USP - São Carlos

Dr.^a ALINE RIBEIRO PASSOS 
Laboratório Nacional Luz Síncrotron / Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais - CNPEM - Campinas

Araraquara, 08 de abril de 2020

FICHA CATALOGRÁFICA

S237h Santos, Rodrigo Morais Menezes dos
Hidróxidos duplos lamelares (HDL) à base de cobre para
produção de hidrogênio e outros produtos de valor
agregado / Rodrigo Morais Menezes dos Santos. –
Araraquara-SP : [s.n.], 2020
120 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Celso Valentim Santilli

1. Catálise heterogênea. 2. Óxidos metálicos. 3. Etanol.
4. Cobre. 5. Nanopartículas. I. Título.

DADOS CURRICULARES

Identificação

Nome: Rodrigo Morais Menezes dos Santos

Nome em citações bibliográficas: Rodrigo M. M. Santos; R. M. M. Santos; Santos, R. M. M.

Formação Acadêmica

2016 – Mestrado em Química pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, (UNESP), em Araraquara-SP, Brasil. Título da dissertação: Materiais derivados de hidróxidos duplos lamelares: síntese, caracterização e aplicação em adsorção e processos avançados de oxidação. Orientador: Celso Valentim Santilli.

2013 – Graduação em bacharelado em Química pela Universidade Federal de Viçosa (UFV) campus de Rio Paranaíba-MG, Brasil.

Formação Complementar

2018 – Período Sanduíche durante o doutorado com o projeto de pesquisa “XAS time-resolved phase speciation of Cu-based LDH to ethanol dehydrogenation” realizado no Síncrotron SOLEIL em Gif-Sur-Yvette, França.

2018 – Curso de iniciação à espectroscopia de absorção de raios X - Universidade de Montpellier II, Montpellier, França.

2017 – Curso de Microscopia Eletrônica de Varredura - Instituto de Química da UNESP, Araraquara-SP.

2015 – Período Sanduíche durante o mestrado com o projeto de pesquisa “XAS Time-Resolved Phase Speciation of the LDH: from the decomposition to the regeneration” realizado no Síncrotron SOLEIL em Gif-Sur-Yvette, França.

2012 – Iniciação Científica no projeto de pesquisa “Réplicas de Carbono Derivadas de Compostos Lamelares: Estudo da Adsorção de Tensoativos”, na Universidade Federal de Viçosa (UFV). Orientador: Frederico Garcia Pinto.

2011 – Iniciação Científica no projeto de pesquisa “Estudo da adsorção do corante *Acid Yellow* 42 usando hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio”, na Universidade Federal de Viçosa (UFV). Orientador: Jairo Tronto.

2010 – Iniciação Científica no projeto de pesquisa “Estudo da adsorção/sorção de um azocorante em argilas aniônicas sintéticas”, na Universidade Federal de Viçosa (UFV). Orientador: Frederico Garcia Pinto.

2007 – Curso técnico em Leite e Derivados no Instituto de Laticínios Cândido Tostes (ILCT-EPAMIG), em Juiz de Fora-MG, Brasil.

Prêmios

2015 – Prêmio de Melhor Trabalho: Brazilian Materials Research Society (SBPMat) no Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

2013 – Medalha de Prata Presidente Bernardes pelo Rendimento Acadêmico na Universidade Federal de Viçosa (UFV).

2012 – Menção Honrosa ao trabalho "Estudo de adsorção/sorção de um azocorante em argilas aniônicas sintéticas", no Simpósio de Integração Acadêmica (SIA) 2011 na Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Artigos completos publicados em periódicos

– PINTO, M.C.E.; SILVA, D.D.; GOMES, A.L.A.; SANTOS, R.M.M.; COUTO, R.A.A.; NOVAIS, R.F.; CONSTANTINO, V.R.L; TRONTO, J.; PINTO, F.G. Biochar from carrot residues chemically modified with magnesium for removing phosphorus from aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, 222 (2019), 36-46.

– PINTO, M.C.E.; SANTOS, R.M.M.; GONÇALVES, R.G.L.; DUARTE, V.G.O.; BORGES, P.D.; LEROUX, F.; CONSTANTINO, V.R.L.; IZUMI, C.M.S.; PINTO, F.G.; TRONTO, J. Adsorption of Dicamba herbicide onto a carbon replica obtained from a layered double hydroxide. **Dalton Transactions**, 47 (2018), 3119-3127.

- SANTOS, R.M.M.; GONÇALVES, R.G.L.; CONSTANTINO, V.R.L.; SANTILLI, C.V.; BORGES, P.D.; TRONTO, J.; PINTO, F.G. Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature. **Applied Clay Science**, 140 (2017), 132-139.
- SANTOS, R.M.M.; TRONTO, J.; BRIOIS, V.; SANTILLI, C.V. Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl-CO₃ layered double hydroxide for anionic dye adsorption: Insight of the aggregative nucleation and growth mechanism of LDH memory effect. **Journal of Materials Chemistry A**, 5 (2017), 9998-10009.
- PINTO, M.C.E.; GONÇALVES, R.G.L.; SANTOS, R.M.M.; ARAUJO, E.A.; PEROTTI, G.F.; MACEDO, R.S.; BIZETO, M.A.; CONSTANTINO, V.R.L.; PINTO, F.G.; TRONTO, J. Mesoporous carbon derived from a biopolymer and a clay: preparation, characterization and application for an organochlorine pesticide adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, 225 (2016), 342-354.
- BENÍCIO, L. P. F.; SILVA, R. A.; LOPES, J. A.; EULÁLIO, D.; SANTOS, R. M. M.; AQUINO, L. A.; VERGÜTZ, L.; NOVAIS, R. F., COSTA, L. M.; PINTO, F. G.; TRONTO, J. Layered double hydroxides: Nanomaterials for applications in agriculture. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 39 (2015), 1-13.
- SANTOS, R. M. M.; GONÇALVES, R. G. L.; CONSTANTINO, V. R. L.; COSTA, L. M.; SILVA, L. H. M.; TRONTO, J.; PINTO, F. G. Removal of Acid Green 68:1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, 80 (2013), 189-195.
- SANTOS, R. M. M. dos; GONÇALVES, R. G. L.; PRADO, R. G.; PINTO, M. C. E.; CONSTANTINO, V. R. L.; COSTA, L. M.; PINTO, F. G.; TRONTO, J. Removal of sodium dodecylbenzenesulphonate and cetyltrimethylammonium bromide using a carbon composite derived from modified Zn-Al-layered double hydroxide. **Adsorption Science & Technology**, 31 (2013), 711-728.

Dedico este trabalho aos meus pais Fernando e Adalgisa e aos meus irmãos Fernando e Stela pelo incentivo, dedicação e carinho em todos os momentos da minha vida.

À minha namorada e todos os meus amigos que sempre estiveram presentes me apoiando.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Celso Valentim Santilli, pela orientação, paciência e ensinamentos que foram essenciais no desenvolvimento desse trabalho. Me orgulho de ter feito parte do seu grupo e de todo crescimento pessoal e profissional que me proporcionou durante todos esses anos.

À professora Dra. Valérie Briois pela orientação, por todos os ensinamentos e pelas oportunidades em seu grupo. Que a sua dedicação à pesquisa, paciência e generosidade sejam espelho para toda a comunidade científica. Aproveito para agradecer também à equipe ROCK por toda ajuda, pela amizade, paciência e dedicação. Foi uma honra trabalhar com vocês. A todos os técnicos, cientistas, pesquisadores e funcionários do SOLEIL, especialmente aos amigos do futebol, que compartilharam bons momentos de alegria e descontração durante o estágio.

Ao Grupo de Físico-Química de Materiais (GFQM) pelas amizades, pelas discussões científicas e não-científicas entre um experimento e outro e pelos vários cafés entre a escrita de um parágrafo e outro da tese. Também ao grupo de pesquisa em Catálise (GPCat) pelas amizades e pelas reuniões de grupo, que fizeram toda a diferença no planejamento e discussão dos experimentos de catálise.

Ao Instituto de Química de Araraquara, por toda a infraestrutura necessária para a realização do trabalho e a todos os professores e funcionários pela dedicação e apoio.

Aos professores Dr. Jairo Tronto e Frederico Garcia Pinto pelas orientações, amizade e ensinamentos, desde a iniciação científica. Esse apoio foi essencial para a minha formação. Também a todo o grupo do Laboratório de Compostos Lamelares da UFV-CRP.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro de 01/03/2016 a 31/03/2016 (Processo 140796/2016-9).

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro durante o período de 01/04/2016 a 01/03/2020 (Processos 2015/23410-5 e 2017/13821-3).

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

“Tudo deveria se tornar o mais simples possível, mas não simplificado...”
Albert Einstein

RESUMO

Atualmente, os problemas associados ao uso de combustíveis fósseis têm sido um tema de grande preocupação, gerando interesse em processos baseados no uso de energia limpa e renovável. O etanol produzido de fontes renováveis vem se mostrando vantajoso em vários aspectos e promissor na substituição e/ou complementação da petroquímica no futuro, na obtenção de diversos produtos de valor agregado. Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) e seus derivados têm recebido muita atenção nas últimas décadas devido a importantes aplicações, particularmente em catálise, com vantagens relacionadas à uniforme distribuição dos cátions metálicos em sua estrutura, a nível atômico, além da flexibilidade de composições. Além disso, quando submetidos a um tratamento térmico, os HDL dão origem a nanopartículas metálicas estáveis e altamente dispersas em uma matriz de óxido misto com forte interação metal-suporte. Neste trabalho foram sintetizados catalisadores derivados de CuZnAl-HDL contendo 0, 5, 10 e 20% m/m de cobre, avaliando suas características e sua eficiência na reação de desidrogenação do etanol (EDR). Os catalisadores foram analisados por um conjunto de técnicas, com destaque para a caracterização por *quick*-XAS das espécies de Cu e Zn envolvidas nas etapas de formação do catalisador e reação em condições *operando*. Por meio do uso de ferramentas quimiométricas, como MCR-ALS no tratamento dos conjuntos de dados, foi observado que o teor de cobre no catalisador influencia na composição das fases presentes no suporte, fornecendo diferentes composições de nano-ZnO, nano-ZnAl₂O₄ e um intermediário identificado como pré-núcleo tetraédrico (TPN) de zinco. Por sua vez, a composição do suporte, modifica as propriedades texturais dos catalisadores e, sobretudo o tamanho de nanopartículas e dispersão da fase ativa, relacionados com a atividade dos catalisadores. Estudando diferentes rotas de ativação, foi observada uma maior atividade relacionada a uma mistura de espécies Cu⁺:Cu⁰ em relação às espécies de Cu⁰, mas com alta instabilidade das espécies de Cu⁺ em condições de maiores conversões (temperaturas e teores de cobre mais altos). Adicionalmente, os resultados mostram a importância do suporte na dispersão da fase ativa e estabilidade, em que o uso de precursor de HDL mostrou interessantes propriedades a serem aplicadas em uma ampla variedade de reações catalíticas.

Palavras-chave: Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL). Nanopartículas de cobre. Óxidos mistos, Catalisadores metálicos suportados. Catálise heterogênea. Desidrogenação do etanol (EDR).

ABSTRACT

Nowadays, the problems associated with the use of fossil fuels have been a topic of great concern, generating interest in processes based on the use of clean and renewable energy. Ethanol produced from renewable sources has proved to be advantageous in several aspects and promising in the replacement and/or complementation of the petrochemistry in the future, in obtaining several value-added products. Layered double hydroxides (LDH) and their derivatives have received much attention in the past decades due to important applications, particularly in catalysis, with advantages related to the uniform distribution of metallic cations in their structure, at the atomic level, in addition to the flexibility of compositions. Furthermore, when subjected to a thermal decomposition, LDH give rise to stable and highly dispersed metallic nanoparticles in a mixed oxide matrix, showing strong metal-support interaction. In this work, catalysts derived from CuZnAl-LDH containing 0, 5, 10 and 20% wt. copper were synthesized, evaluating their characteristics and their efficiency in the ethanol dehydrogenation reaction (EDR). The catalysts were analyzed by a set of techniques, with emphasis on the characterization by quick-XAS of the Cu and Zn species involved in the stages of formation of the catalyst and reaction under operando conditions. Through the use of chemometric tools, such as MCR-ALS in the treatment of datasets, it was observed that the copper content in the catalyst influences the phase composition in the support, providing different compositions of nano-ZnO, nano-ZnAl₂O₄ and an intermediate, identified as a tetrahedral pre-nucleus (TPN) of zinc. On the other hand, the support composition modifies the textural properties of the catalysts and, especially the nanoparticle sizes and dispersion of the active phase, related to the activity of the catalysts. Studying different activation routes, it was observed a greater activity related to a mixture of Cu⁺:Cu⁰ species in relation to Cu⁰ species but with high instability of Cu⁺ species in conditions of greater conversions (at higher temperatures and copper contents). Additionally, the results show the importance of support in the dispersion of the active phase and stability, in which the use of LDH precursors showed interesting properties to be applied in a wide variety of catalytic reactions.

Keywords: Layered double hydroxides (LDH). Copper nanoparticles. Mixed oxides. Supported metal catalysts. Heterogeneous catalysis. Ethanol dehydrogenation reaction (EDR).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção mundial de etanol.....	25
Figura 2: Mecanismo de desidrogenação do etanol.....	28
Figura 3: Estrutura representativa da Brucita.....	33
Figura 4: Estrutura representativa de um HDL.....	34
Figura 5: Representação da estrutura de um óxido espinélio formada por octaedros contendo cátions trivalentes (cinza) e tetraedros contendo cátions divalentes (verde) coordenados por oxigênios nos vértices (vermelho).....	39
Figura 6: Vista superior da representação da lamela de um HDL.....	41
Figura 7: Representação da formação de nanopartículas metálicas suportadas a partir da calcinação e redução de um HDL.....	41
Figura 8: Esquema de montagem utilizado na síntese de HDL pelo método de coprecipitação a pH constante.....	44
Figura 9: Gráfico para determinação do número de componentes presentes durante a decomposição térmica do HDL nas bordas K de absorção do cobre e zinco.....	54
Figura 10: Clusters cuboctaédricos segundo a ordem (L) e número de átomos (N_{at}).....	55
Figura 11: Influência do número de átomos e ordem dos clusters de cobre em alguns parâmetros estruturais: (a) número de coordenação (N_{Cu-Cu}), (b) área metálica de cobre (S_{Cu}), (c) dispersão (D_{Cu}) e diâmetro de nanopartículas (d_{Cu}).....	56
Figura 12: Padrões de DRX das amostras de HDL.....	58
Figura 13: ATG, DSC e monitoramento das massas de água e gás carbônico: (a) C0-HDL, (b) C5-HDL, (c) C10-HDL e (d) C20-HDL.....	60
Figura 14: Monitoramento in situ por DRX das amostras durante a decomposição térmica: (a) C0-HDL, (b) C5-HDL, (c) C10-HDL e (d) C20-HDL, juntamente com a evolução (e) da área do pico de difração (006) e (f) do espaçamento basal, em função da temperatura.....	61
Figura 15: Padrões de DRX das amostras de MO.....	62
Figura 16: (a) Espectros XANES de todas as componentes de zinco obtidas por MCR-ALS e as correspondentes FT dos espectros EXAFS: (b) nano-ZnO, (c) nano-ZnAl ₂ O ₄ comparadas com as referências dos óxidos cristalinos, e (d) TPN com o ajuste da primeira esfera de coordenação.....	64

Figura 17: Evolução dos espectros quick-XANES na borda K de absorção do zinco durante a decomposição térmica das amostras: (a) C5-HDL, (c) C10-HDL e (e) C20-HDL, e os correspondentes perfis de concentração em função da temperatura: (b) C5-HDL, (d) C10-HDL e (f) C20-HDL.....	66
Figura 18: (a) Evolução dos espectros quick-XANES na borda K de absorção do zinco durante a decomposição térmica da amostra C0-HDL e (b) correspondente perfil de concentração em função da temperatura.	67
Figura 19: (a) Espectros XANES das componentes de cobre envolvidas na decomposição térmica das amostras e (b) FT dos espectros EXAFS das espécies nano-CuO comparadas com a referência cristalina.	67
Figura 20: Evolução dos espectros quick-XANES na borda K de absorção do cobre durante a decomposição térmica das amostras: (a) C5-HDL, (c) C10-HDL e (e) C20-HDL, e os correspondentes perfis de composição em função da temperatura: (b) C5-HDL, (d) C10-HDL e (f) C20-HDL.....	68
Figura 21: Composições das amostras de MO.	69
Figura 22: Reconstruções dos espectros de quick-XAS na borda K de absorção do zinco pela combinação linear das espécies e concentrações obtidas por MCR-ALS das amostras de MO: (a) C5-MO, (b) C10-MO, (c) C20-MO e (d) FT dos respectivos espectros de EXAFS.....	70
Figura 23: Imagens de MEV das amostras: (a) C5-HDL, (b) C10-HDL, (c) C20-HDL, (d) C5-MO, (e) C10-MO e (f) C20-MO.	71
Figura 24: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para as amostras: (a) C0-MO, (b) C5-MO, (c) C10-MO, e (d) C20-MO.	72
Figura 25: Distribuição de tamanho de poros calculados a partir das isotermas de: (a) adsorção e (b) dessorção de N ₂ pelo método BJH	73
Figura 26: Componentes isoladas por MCR-ALS das espécies de cobre presentes na ativação dos catalisadores.	75
Figura 27: Evolução dos espectros de quick-XANES na borda K de absorção do cobre durante o tratamento de ativação feito entre a temperatura ambiente e 500 °C (TPR-XANES) das amostras (a) C5, (c) C10 e (e) C20, e correspondentes perfis de concentração (b) C5, (d) C10 e (f) C20..	76

Figura 28: Evolução dos espectros de quick-XANES na borda K de absorção do cobre durante a ativação convencional a 350 °C das amostras (a) C5, (c) C10 e (e) C20, e os correspondentes perfis de concentração das espécies de cobre nas amostras (b) C5, (d) C10 e (f) C20.....	78
Figura 29: Difractogramas de raios X coletados in situ durante a ativação convencional das amostras: (a) C5, (b) C10 e (c) C20.	79
Figura 30: Padrões de DRX após ativação convencional das amostras com diferentes teores de cobre.....	80
Figura 31: FT dos espectros de quick-EXAFS na borda K do cobre correspondentes à referência cristalina de Cu e os catalisadores ativados.	80
Figura 32: Micrografias dos catalisadores com diferentes teores de cobre obtidas por MEV de elétrons secundários: (a) C0, (c) C5, (e) C10 e (g) C20; e elétrons retroespalhados: (b) C0, (d) C5, (f) C10 e (h) C20.....	82
Figura 33: Micrografia de HAADF-STEM da amostra C20 juntamente com o mapeamento químico por EDX na mesma região. Foram monitorados cobre (vermelho), zinco (verde) e alumínio (azul).	84
Figura 34: Micrografias obtidas por HAADF-TEM dos catalisadores com diferentes teores de cobre: (a-b) C5, (c-d) C10, e (e-f) C20.	85
Figura 35: Composição das espécies de Zn durante a EDR em diferentes temperaturas, para os catalisadores com diferentes teores de cobre: (a) C5, (b) C10 e (c) C20.	86
Figura 36: Conversão de etanol em função da temperatura pelos catalisadores com diferentes teores de cobre.....	87
Figura 37: Estabilidade dos catalisadores com diferentes teores de cobre durante 6 h de reação nas temperaturas de (a) 300 °C e (b) 350 °C, de acordo com a conversão de etanol e seletividade.	89
Figura 38: Seletividades a produtos minoritários dos catalisadores com diferentes teores de cobre durante 6 h de reação a 300 °C: (a) C5, (b) C10 e (c) C20.....	90
Figura 39: Seletividades a produtos minoritários dos catalisadores com diferentes teores de cobre durante 6 h de reação a 350 °C: (a) C5, (b) C10 e (c) C20.....	91
Figura 40: Estabilidade dos catalisadores com diferentes teores de cobre durante 6 h de reação a 400 °C, de acordo com a conversão de etanol e seletividade.....	92

Figura 41: Seletividades a produtos minoritários dos catalisadores com diferentes teores de cobre durante 6 h de reação a 400 °C: (a) C5, (b) C10 e (c) C20.....	93
Figura 42: Padrões de DRX dos catalisadores (a) C5, (b) C10 e (c) C20, antes e após 6 h de reação a 300, 350 e 400 °C.....	94
Figura 43: Evolução das espécies de cobre determinadas por MCR-ALS durante a auto-ativação por meio da EDR nas temperaturas de 250, 300 e 350 °C com os diferentes catalisadores (a) C5, (c) C10 e (d) C20.....	95
Figura 44: Efeito da temperatura no desempenho catalítico durante a auto-ativação dos catalisadores com diferentes teores de cobre.	96
Figura 45: Efeito da temperatura na seletividade para produtos minoritários durante a auto-ativação dos catalisadores com diferentes teores de cobre: (a) C5-AA, (b) C10-AA e (c) C20-AA.	98
Figura 46: FT dos espectros de quick-EXAFS na borda K do cobre correspondentes à referência cristalina de Cu ⁰ e os catalisadores com diferentes teores de cobre auto-ativados.....	99
Figura 47: Perfis de concentração das espécies de zinco durante a auto-ativação na EDR em diferentes temperaturas das amostras com diferentes teores de cobre: (a) C5-AA, (c) C10-AA e (e) C20-AA.....	100
Figura 48: Composição de nano-ZnO, TPN e nano-ZnAl ₂ O ₄ das amostras ao final das reações catalíticas: (a) ativação convencional e (b) auto-ativação.....	101
Figura 49: Conversão de etanol e seletividade a acetaldeído da amostra impregnada (IMP) comparada com as demais amostras, durante 6 h de reação em diferentes temperaturas: (a) 300 °C, (b) 350 °C e (c) 400 °C.	102
Figura 50: Padrões de DRX do catalisador IMP, antes e após 6 h de reação a 300, 350 e 400 °C. Os picos assinalados como * e ** estão relacionados com as fases ZnO e Al ₂ O ₃ respectivamente.....	103
Figura 51: Seletividades para produtos minoritários durante 6 h de reação com o catalisador impregnado (IMP) em diferentes temperaturas: (a) 300 °C, (b) 350 °C e (c) 400 °C.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Combinações de cátions conhecidas para a formação de HDL.....	34
Tabela 2:	Valores de espaçamento basal em HDL do tipo $Mg_{0,7}Al_{0,3}$	36
Tabela 3:	Quantidade de sais usados para as sínteses dos HDL.....	43
Tabela 4:	Resultados dos cálculos do planejamento das sínteses para os HDL.....	43
Tabela 5:	Composição nominal das amostras de HDL.....	45
Tabela 6:	Composição nominal das amostras de MO.	46
Tabela 7:	Composição experimental e razão $M^{2+}:M^{3+}$ das amostras de HDL.	57
Tabela 8:	Parâmetros estruturais dos HDL calculados a partir dos padrões de DRX das amostras.	59
Tabela 9:	Tamanho de cristalitos a partir dos sinais de difração de ZnO e perdas de massa nos principais eventos da ATG..	62
Tabela 10:	Propriedades texturais das amostras de MO..	74
Tabela 11:	Parâmetros calculados a partir dos ajustes dos espectros de EXAFS.....	81
Tabela 12:	Desempenho dos catalisadores com diferentes teores de cobre ativados pela rota convencional, na EDR em diferentes temperaturas..	88
Tabela 13:	Desempenho dos diferentes catalisadores auto-ativados na EDR em várias temperaturas.....	97
Tabela 14:	Parâmetros calculados a partir dos ajustes dos espectros de EXAFS das amostras com diferentes teores de cobre auto-ativadas.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATG: análise termogravimétrica

AcH: acetaldeído (etanal)

BET: Brunnauer-Emmet-Teller: método para cálculo de área específica

BJH: Barrett-Joyner-Halenda, método de cálculo da distribuição de tamanho de poros

CX-HDL: amostra de HDL com X% de cobre

CX-MO: amostra de óxido misto com X% de cobre

CX: amostra de catalisador ativado classicamente com X% de cobre

CX-AA: amostra de catalisador auto-ativado com X% de cobre

CWA: conjunto de dados expandido com colunas racionais (do inglês “column wise augmentation”)

DRX: difração de raios X

DSC: calorimetria diferencial exploratória (do inglês “differential scanning calorimetry”)

dTG: análise térmica derivada

EDR: reação de desidrogenação do etanol (do inglês “ethanol dehydrogenation reaction”)

EDX: espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (do inglês “energy dispersive X-ray spectrometry”)

EtOH: etanol

EXAFS: espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X (do inglês “extended X-ray absorption fine structure”)

FID: detector por ionização em chama (do inglês “flame ionization detector”)

FT: transformada de Fourier (do inglês “Fourier transform”)

FWHM: largura à meia altura (β) (do inglês “full width half maximum”)

GUI: interface gráfica para usuários (do inglês “graphical user interface”)

HAADF-STEM: microscopia eletrônica de transmissão em varredura com campo escuro (do inglês “high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy”)

HDL: hidróxidos duplos lamelares

ICP-OES: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês “inductively coupled plasma optical emission spectrometry”)

LNLS: laboratório nacional de luz síncrotron

MCR-ALS: resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes (do inglês “multivariate curve resolution with alternating least squares”)

MEK: metil-etil-cetona

MEV: microscopia eletrônica de varredura

MO: óxidos mistos

PCA: análise das componentes principais (do inglês “principal component analysis”)

quick-XAS: XAS com alta resolução temporal de espectros

quick-EXAFS: EXAFS com alta resolução temporal de espectros

ROCK: “rocking optics for chemical kinetics” linha de luz do síncrotron SOLEIL

SOLEIL: "source optimisée de lumière d'énergie intermédiaire du LURE" laboratório de luz síncrotron francês.

SVD: decomposição de valor singular (do inglês “singular value decomposition”)

TEM: microscopia eletrônica de transmissão (do inglês “transmission electron microscopy”)

TOF: frequência de reação (s^{-1}) (do inglês “turnover frequency”)

TPR: redução a temperatura programada em hidrogênio (do inglês “temperature programmed reduction”)

TPR-XANES: TPR monitorada por XANES

WHSV: Velocidade espacial horária mássica (h^{-1}) (do inglês “weight hourly space velocity”)

XANES: espectroscopia de alta resolução da borda de absorção de raios X (do inglês “X-ray absorption near edge structure”)

XAS: espectroscopia de absorção de raios X (do inglês “X-ray absorption spectroscopy”)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
1.1. Motivação econômica e ambiental.....	20
1.2. Motivação científica.....	21
2. OBJETIVOS.....	24
3. REVISÃO DA LITERATURA	25
3.1. Etanol e alcoolquímica	25
3.2. Produção de hidrogênio	26
3.3. Produção de acetaldeído.....	26
3.4. Reação de desidrogenação do etanol (EDR).....	27
3.5. Catalisadores a base de cobre	28
3.6. Catalisadores metálicos suportados	29
3.7. Suportes e promotores.....	30
3.8. Aspectos sobre a desativação de catalisadores.....	31
3.9. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL).....	32
3.9.1. Estrutura dos HDL.....	33
3.9.2. Composição dos HDL	34
3.9.3. Síntese dos HDL.....	36
3.9.4. Propriedades importantes dos HDL	37
3.9.4.1. Propriedades Morfológicas	38
3.9.4.2. Estabilidade Térmica.....	38
3.9.4.3. “Efeito Memória”	40
3.9.5. Aplicações dos HDL em catálise	40
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	42
4.1. Materiais e Métodos	42
4.1.1. Preparação dos catalisadores	42
4.1.1.1. Preparação dos precursores HDL	42
4.1.1.2. Obtenção dos óxidos mistos (MO)	45
4.1.2. Ativação dos catalisadores e avaliação das propriedades catalíticas	46

4.1.3. Caracterização das amostras	47
4.1.3.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES)	47
4.1.3.2. Difração de raios X (DRX) convencional	48
4.1.3.3. Difração de raios X (DRX) <i>in situ</i>	48
4.1.3.4. Análise Termogravimétrica (ATG)	49
4.1.3.5. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂	49
4.1.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
4.1.3.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	49
4.1.3.8. Espectroscopia de Absorção de raios X	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1. Caracterização das amostras	57
5.1.1. Estrutura cristalina dos HDL	57
5.1.2. Decomposição térmica dos HDL a MO	59
5.1.2.1. Análise termogravimétrica (ATG)	59
5.1.2.2. Difração de raios X (DRX) <i>in situ</i>	60
5.1.2.3. Espectroscopia de absorção de raios X (<i>quick-XAS</i>)	63
5.1.3. Textura e morfologia dos MO	70
5.1.3.1. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	70
5.1.3.2. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂	72
5.1.4. Ativação dos catalisadores: gênese das nanopartículas metálicas	75
5.1.4.1. Redutibilidade dos catalisadores: TPR-XANES	75
5.1.4.2. Ativação convencional dos catalisadores	77
5.2. Propriedades catalíticas	86
5.2.1. Catalisadores ativados pela rota convencional	86
5.2.2. Catalisadores auto-ativados	94
5.2.3. Comparação com amostra referência impregnada	101
6. CONCLUSÕES	105
REFERÊNCIAS	106
APÊNDICE	116

1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho foram abordados alguns tópicos de interesse na físico-química de materiais com aplicação em catálise. O primeiro desafio científico tem o foco no projeto de catalisadores com características que conduzam a um melhoramento nas propriedades catalíticas, ou seja, conversão, seletividade e estabilidade em reação. Dentro desse contexto, alguns materiais multifuncionais, como os hidróxidos duplos lamelares (HDL), vêm se destacando nas últimas décadas, principalmente pela extensa variedade possível de composições e inserção de cátions de interesse, distribuídos de forma homogênea em sua estrutura.¹⁻²

Em catalisadores metálicos, uma alta dispersão está relacionada com a formação de partículas com tamanho reduzido, que aumenta a quantidade de átomos na superfície e, conseqüentemente, a área metálica disponível, modificando a atividade catalítica e a interação com os reagentes, em comparação com partículas volumosas.³

Para correlacionar as propriedades da estrutura desses catalisadores com suas propriedades catalíticas, o presente trabalho se desenvolveu pelo uso de técnicas de caracterização avançadas, na especiação de fases do suporte e na análise da estrutura eletrônica da fase ativa. Na avaliação do desempenho dos catalisadores, foi escolhida a reação de desidrogenação do etanol (EDR), uma reação modelo, favorecida por maiores densidades eletrônicas na superfície e, portanto, sensível à estrutura da fase ativa.⁴⁻⁵ A partir da EDR, o etanol pode ser convertido em hidrogênio e produtos químicos com maior valor agregado, como acetaldeído, acetato de etila (etanoato de etila), entre outros.⁶

1.1. Motivação econômica e ambiental

Recentemente, o interesse nas pesquisas envolvendo catalisadores heterogêneos tem sido renovado, buscando-se melhores desempenhos em diversas reações, com destaque àquelas envolvendo a transformação de biomassas. O uso de biomassa e seus derivados apresenta-se como rotas viáveis para amenizar a dependência mundial de petróleo e seus derivados (petroquímica), não apenas em combustíveis, mas também na obtenção de produtos químicos diversos.⁶⁻⁷ Um dos maiores problemas relacionado com a utilização destes combustíveis fósseis, é o aumento descontrolado da emissão de dióxido de carbono (CO₂) na

atmosfera. Muitos estudos sugerem que concentração de CO₂ na atmosfera é uma das principais causas do aumento da temperatura média global, devido ao “efeito estufa”.⁸ Além disso, os produtos derivados de petróleo estão sujeitos à instabilidade de preços e estarão esgotados no futuro.⁸

Em paralelo, o aumento na demanda de combustíveis e energia, tem motivado a inserção de combustíveis alternativos na matriz energética, que permitiriam usar o petróleo apenas para a produção de alguns produtos de química fina, onde seu uso ainda não pode ser substituído.⁹ Neste cenário, a atenção se volta, novamente, a rotas alternativas através de fontes renováveis, destacando-se a produção de etanol e biodiesel a partir do processamento da biomassa.⁷ Estes podem ser usados diretamente em motores à combustão ou, no caso do etanol, na produção de hidrogênio para células a combustível, gerando energia elétrica. Além disso, muitos estudos¹⁰⁻¹³ vêm sugerindo a utilização do etanol como molécula plataforma na fabricação de diversos produtos químicos (alcoólquímica), principalmente por razões econômicas e ambientais, podendo substituir e/ou complementar, de maneira renovável, a petroquímica no futuro.⁷

1.2. Motivação científica

Uma reação de interesse é a reação de desidrogenação do etanol (EDR), obtendo-se hidrogênio, acetaldeído, acetato de etila e diversos outros produtos de interesse.¹⁰ Catalisadores à base de cobre são muito ativos na EDR, produzindo hidrogênio e acetaldeído como produtos principais quando a reação é conduzida à pressão atmosférica.¹⁴ No entanto, o projeto de catalisadores com alta seletividade para produtos de interesse juntamente com altas conversões de etanol é um desafio, uma vez que, geralmente altas conversões levam à formação de diversos outros produtos resultantes, principalmente, do acoplamento do etanol com acetaldeído.¹⁵

A dispersão de cobre no catalisador é um parâmetro muito importante a ser controlado, que influencia diretamente na atividade catalítica com respeito à formação de acetaldeído.¹⁰ Catalisadores altamente dispersos com baixo teor de cobre podem ser obtidos pela decomposição térmica de HDL.^{1,16} Os HDL são uma família de compostos de intercalação que vêm recebendo muita atenção nas últimas décadas devido a aplicações importantes em diversos campos, como catálise, trocadores de ânions, aditivos químicos, sistemas de

liberação modificada de fármacos, entre outros.¹⁷ A decomposição térmica do HDL, em condições apropriadas, leva à formação de óxidos mistos (MO).¹⁸ Esses MO têm encontrado diversas aplicações, particularmente em adsorção e catálise, pois são pouco tóxicos ao meio ambiente, de baixo custo e possuem propriedades adequadas para esses processos.¹ Além disso, os materiais derivados de HDL oferecem múltiplas vantagens como suporte para catalisadores, devido à alta dispersão dos cátions de interesse nas lamelas inorgânicas.¹ A partir da redução dos MO, em condições adequadas, formam-se nanopartículas metálicas, altamente dispersas e com fortes interações metal-suporte, que previnem a sinterização/agregação durante o uso. Estes aspectos, representam vantagens significativas sobre métodos tradicionais de preparação de catalisadores por impregnação via úmida,¹ e serão aprofundados nas próximas seções.

Dessa maneira, pode-se produzir HDL ternários de CuZnAl, por exemplo, onde a adição de zinco como M^{2+} e alumínio como M^{3+} permite a produção de HDL com baixos teores de cobre, mantendo-se a razão molar $M^{2+}:M^{3+}$ necessária para a síntese. Após a decomposição térmica e redução desse HDL, formam-se nanopartículas de Cu^0 suportadas em uma matriz nanocristalina de ZnO, $ZnAl_2O_4$ e Al_2O_3 .¹⁹ A composição do suporte e suas características, têm função primordial na dispersão e estabilidade do catalisador e será discutido no decorrer do trabalho.

A possibilidade de investigar as transformações de fase, com uma correlação com os produtos formados, durante a ativação e reação do catalisador por meio da caracterização de todas as espécies presentes em ambiente reacional (*operando*) permite estudos mais aprofundados sobre os sítios ativos, suporte e mecanismos de reação. Para investigações deste nível, caracterizações utilizando radiação síncrotron têm sido uma ferramenta poderosa para o entendimento de propriedades de catalisadores.^{10-11,20-21}

No presente trabalho, o entendimento dos mecanismos e cinética de transformação envolvendo ambos os centros metálicos (Cu e Zn), revelam o papel desempenhado por cada metal durante as etapas reacionais. Para estes estudos a investigação em condições *operando* por espectroscopia de absorção de raios X com resolução temporal (*quick-XAS*) combinada com o monitoramento dos produtos formados, é o método mais completo para caracterizar completamente todas as espécies envolvidas durante a decomposição térmica, ativação e

reação catalítica, mesmo quando estas espécies não apresentam uma ordem de longo alcance.¹⁹

6. CONCLUSÕES

Nesta tese foi mostrada a viabilidade de sintetizar catalisadores de alto desempenho com nanopartículas de cobre suportadas, a partir da decomposição térmica e redução de hidróxidos duplos lamelares (HDL) ternários contendo Cu, Zn e Al com diferentes teores de cobre (5, 10 e 20% em massa, no catalisador final).

O monitoramento *in situ* pela técnica de *quick*-EXAFS de todas as espécies de Zn e Cu, juntamente com a análise multivariada MCR-ALS, permitiu demonstrar que os teores de cobre influenciam a composição das fases de zinco presentes no suporte, constituído por espécies nanocristalinas de ZnO, ZnAl₂O₄ e uma terceira componente, identificada como pré-núcleo tetraédrico de zinco (TPN). Quanto maior o teor de cobre maiores foram os teores de ZnAl₂O₄ e TPN, diminuindo-se o teor de ZnO no catalisador final.

Além disso, o teor de cobre e a composição do suporte atuam no tamanho e na dispersão das nanopartículas de cobre das amostras. Quanto maior o teor de cobre e menor o teor de ZnO no suporte, atuando como promotor estrutural, menor a área específica e a dispersão de cobre.

Na avaliação das espécies Cu⁺ e Cu⁰ na reação de desidrogenação do etanol (EDR) foi mostrada uma maior atividade dos catalisadores contendo uma mistura de espécies Cu⁺:Cu⁰ frente aos catalisadores contendo apenas espécies Cu⁰. Entretanto, existe uma grande dificuldade de estabilização das espécies de Cu⁺, principalmente em temperaturas superiores a 250 °C e teores de cobre de 10 e 20%. Nesses casos, as espécies de Cu⁺ são rapidamente reduzidas a Cu⁰ na EDR.

Os catalisadores foram muito ativos na EDR, com conversões de até 43% a 300 °C e 63% a 350 °C, com alta seletividade (> 97%) e estabilidade, durante 6h, à 300 e 350 °C. Embora as amostras com menor teor de cobre apresentem maiores dispersões e reatividade, os catalisadores contendo 20% de cobre apresentaram maiores conversões de etanol e atividades em relação à formação de acetaldeído.

Os catalisadores de cobre, derivados de HDL mostraram importantes propriedades, com potencial para serem aplicados em uma ampla variedade de reações catalíticas.

REFERÊNCIAS

- 1 FAN, G. *et al.* Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 20, p. 7040-7066, 2014.
- 2 XU, M.; WEI, M. Layered double hydroxide-based catalysts: recent advances in preparation, structure, and applications. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 47, p. 1802943, 2018.
- 3 VAN SANTEN, R. A.; NEUROCK, M. Theory of surface chemical reactivity. **Russian Journal of Physical Chemistry B**, v. 1, n. 4, p. 261-291, 2007.
- 4 HOYT, R. A. *et al.* Anhydrous methanol and ethanol dehydrogenation at Cu(111) step edges. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 38, p. 21952-21962, 2018.
- 5 OSMARI, T. A. **Efeito do tamanho de partículas de Cu nas propriedades estruturais e eletrônicas e suas correlações com propriedades catalíticas na desidrogenação do etanol em Cu/SiO₂**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.
- 6 SUN, J.; WANG, Y. Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 4, p. 1078-1090, 2014.
- 7 BASTOS, V. D. Etanol, alcoolquímica e biorrefinarias. **BNDES Setorial**, v. 25, p. 5-38, 2007.
- 8 SATO, A. G. **Propriedades eletrônicas e estruturais do Cu/ZrO₂ aplicadas à reação do etanol**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- 9 FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS. FGV Projetos. A nova oferta do petróleo. *In*: FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS. FGV Projetos. **O mercado do petróleo: oferta, refino e preço**. [Rio de Janeiro]: FGV, 2012. p. 6-21. (Estudos e pesquisas, n. 15).
- 10 CASSINELLI, W. H. *et al.* Time-resolved XAS/MS/Raman monitoring of mutual copper self-reduction and ethanol dehydrogenation reactions. **RSC Advances**, v. 6, n. 25, p. 20453-20457, 2016.
- 11 PASSOS, A. R. *et al.* Effect of the balance between Co(II) and Co(0) oxidation states on the catalytic activity of cobalt catalysts for ethanol steam reforming. **Catalysis Today**, v. 229, p. 88-94, 2014.

- 12 PEREIRA, L. G. *et al.* Investigation of uncertainties associated with the production of n-butanol through ethanol catalysis in sugarcane biorefineries. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 242-250, 2015.
- 13 GARBARINO, G. *et al.* A study of ethanol dehydrogenation to acetaldehyde over copper/zinc aluminate catalysts. **Catalysis Today**, v. 203, p. 202-210, 2013.
- 14 SANTACESARIA, E. *et al.* Ethanol dehydrogenation to ethyl acetate by using copper and copper chromite catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 209-220, 2012.
- 15 INUI, K. *et al.* Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 216, n. 1, p. 147-156, 2004.
- 16 PETROLINI, D. D. **Catalisadores com poros estruturados derivados de hidrotalcitas sintetizados por uso combinado de química sol-gel, tensoativos e emulsão**. 2019. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2019.
- 17 CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p. 173-301, 1991.
- 18 SANTOS, R. M. M. *et al.* Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl-CO₃ layered double hydroxide for anionic dye adsorption: insight into the aggregative nucleation and growth mechanism of the LDH memory effect. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 20, p. 9998-10009, 2017.
- 19 CARVALHO, H. W. P. *et al.* XAS/WAXS time-resolved phase speciation of chlorine LDH thermal transformation: emerging roles of isovalent metal substitution. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 14, p. 2855-2867, 2013.
- 20 PASSOS, A. R. *et al.* Operando monitoring of metal sites and coke evolution during non-oxidative and oxidative ethanol steam reforming over Ni and NiCu ex-hydrotalcite catalysts. **Catalysis Today**, v. 336, p. 122-130, 2019.
- 21 SATO, A. G. *et al.* Effect of the ZrO₂ phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion. **Journal of Catalysis**, v. 307, p. 1-17, 2013.
- 22 RENEWABLE FUELS ASSOCIATION. **Annual world fuel ethanol production**. Ellisville: RFA, 2020. Disponível em: <http://www.ethanolrfa.org/statistics/annual-ethanol-production>. Acesso em: 29 mar. 2020.

- 23 CASSINELLI, W. H. *et al.* Correlation between structural and catalytic properties of copper supported on porous alumina for the ethanol dehydrogenation reaction. **ChemCatChem**, v. 7, n. 11, p. 1668-1677, 2015.
- 24 ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 176, n. 2, p. 159-176, 1999.
- 25 ROSTRUP-NIELSEN, T. Manufacture of hydrogen. **Catalysis Today**, v. 106, n. 1, p. 293-296, 2005.
- 26 ARMOR, J. N. Catalysis and the hydrogen economy. **Catalysis Letters**, v. 101, n. 3/4, p. 131-135, 2005.
- 27 NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15, p. 3238-3247, 2007.
- 28 ECKERT, M. *et al.* **Acetaldehyde**. In: ULLMANN'S encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim: Wiley, c2006, p. 191-207.
- 29 OB-EYE, J.; PRASERTHDAM, P.; JONGSOMJIT, B. Dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde over different metals supported on carbon catalysts. **Catalysts**, v. 9, n. 1, p. 66, 2019.
- 30 LUIZON FILHO, R. A. *et al.* Synthesis and characterization of chromium silicate catalyst and its application in the gas phase glycerol transformation into acetaldehyde. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 112, p. 107710, 2020.
- 31 DUTOV, V. V. *et al.* Silica-supported silver-containing OMS-2 catalysts for ethanol oxidative dehydrogenation. **Catalysis Today**, v. 278, p. 164-173, 2016.
- 32 TSUCHIDA, T. *et al.* Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 259, n. 2, p. 183-189, 2008.
- 33 CAROTENUTO, G. *et al.* Kinetic study of ethanol dehydrogenation to ethyl acetate promoted by a copper/copper-chromite based catalyst. **Catalysis Today**, v. 203, p. 202-210, 2013.
- 34 CHURCH, J. M.; JOSHI, H. K. Acetaldehyde by dehydrogenation of ethyl alcohol. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 43, n. 8, p. 1804-1811, 1951.
- 35 SUTTON, J. E.; VLACHOS, D. G. Ethanol activation on closed-packed surfaces. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 16, p. 4213-4225, 2015.

- 36 DEWILDE, J. F.; CZOPINSKI, C. J.; BHAN, A. Ethanol dehydration and dehydrogenation on γ -Al₂O₃: mechanism of acetaldehyde formation. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 12, p. 4425-4433, 2014.
- 37 MORGENSTERN, D. A.; FORNANGO, J. P. Low-temperature reforming of ethanol over copper-plated raney nickel: a new route to sustainable hydrogen for transportation. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 4, p. 1708-1716, 2005.
- 38 WANG, Q.-N.; SHI, L.; LU, A.-H. Highly selective copper catalyst supported on mesoporous carbon for the dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde. **ChemCatChem**, v. 7, n. 18, p. 2846-2852, 2015.
- 39 LI, D. *et al.* Characterization and catalytic performance of Cu/ZnO/Al₂O₃ water-gas shift catalysts derived from Cu-Zn-Al layered double hydroxides. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 12, p. 3175-3183, 2017.
- 40 DE WAELE, J. *et al.* Ethanol dehydrogenation over Cu catalysts promoted with Ni: stability control. **Applied Catalysis A: General**, v. 591, p. 117401, 2020.
- 41 LIGURAS, D. K.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, n. 4, p. 345-354, 2003.
- 42 WANG, C. *et al.* Low-temperature dehydrogenation of ethanol on atomically dispersed gold supported on ZnZrO_x. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 1, p. 210-218, 2016.
- 43 ALMUKHLIFI, H. A.; BURNS, R. C. Oxidative dehydrogenation of isobutane to isobutene by pyrovanadates, M₂V₂O₇, where M(II)=Mn, Co, Ni, Cu and Zn, and Co₂VO₄ and ZnV₂O₄: the effect of gold nanoparticles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 408, p. 26-40, 2015.
- 44 PETROLINI, D. D. *et al.* Ethanol dehydrogenative reactions catalyzed by copper supported on porous Al-Mg mixed oxides. **RSC Advances**, v. 9, p. 3294-3302, 2019.
- 45 SABATIER, P.; SENDERENS, J.-B. Decomposition catalytique de l'alcool ethylique par les metaux divisés; formation regulière d'aldehyde **Comptes Rendus**, v. 136, p. 738-741, 1903.
- 46 CONESA, J. M. *et al.* Comparative study of Cu, Ag and Ag-Cu catalysts over graphite in the ethanol dehydrogenation reaction: catalytic activity, deactivation and regeneration. **Applied Catalysis A: General**, v. 576, p. 54-64, 2019.

- 47 IWASA, N.; TAKEZAWA, N. Reforming of ethanol: dehydrogenation to ethyl acetate and steam reforming to acetic acid over copper-based catalysts. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 64, n. 9, p. 2619-2623, 1991.
- 48 COLLEY, S. W. *et al.* The detailed kinetics and mechanism of ethyl ethanoate synthesis over a Cu/Cr₂O₃ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 236, n. 1, p. 21-33, 2005.
- 49 VAN DEELEN, T. W.; HERNÁNDEZ MEJÍA, C.; DE JONG, K. P. Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity. **Nature Catalysis**, v. 2, n. 11, p. 955-970, 2019.
- 50 DELLAMORTE, J. C.; LAUTERBACH, J.; BARTEAU, M. A. Effect of preparation conditions on Ag catalysts for ethylene epoxidation. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 1, p. 13-18, 2010.
- 51 KELBER, J. A. *et al.* Copper wetting of α -Al₂O₃(0001): theory and experiment. **Surface Science**, v. 446, n. 1, p. 76-88, 2000.
- 52 MATTOS, L. V. *et al.* Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 7, p. 4094-4123, 2012.
- 53 ARENA, F. *et al.* Synthesis, characterization and activity pattern of Cu–ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 2, p. 185-194, 2007.
- 54 CHUNG, M.-J. *et al.* Differing characteristics of Cu and ZnO in dehydrogenation of ethanol: a deuterium exchange study. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 79, n. 1, p. 335-345, 1993.
- 55 FUJITA, S.-I. *et al.* Dehydrogenation of ethanol over Cu/ZnO catalysts prepared from various coprecipitated precursors. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 73, n. 2, p. 367-372, 2001.
- 56 ARGYLE, M. D.; BARTHOLOMEW, C. H. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review. **Catalysts**, v. 5, n. 1, p. 145-269, 2015.
- 57 TAKANABE, K. *et al.* Sustainable hydrogen from bio-oil: steam reforming of acetic acid as a model oxygenate. **Journal of Catalysis**, v. 227, n. 1, p. 101-108, 2004.
- 58 MANASSE, E. Idrotalcite e piroaurite. **Atti della Società Toscana de Scienze Naturali**, v. 24, p. 92-105, 1915.

- 59 FEITKNECHT, W. Über die löslichkeitsprodukte der oxyde und des hydroxyds von kupfer und über die löslichkeit von kupferhydroxyd in natronlauge. **Helvetica Chimica Acta**, v. 27, n. 1, p. 771-775, 1944.
- 60 CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, p. 300-311, 1998.
- 61 DE ROY, A. *et al.* Anionic clays: trends in pillaring chemistry. *In*: OCCELLI, M. and ROBSON, H. (ed.). **Expanded clays and other microporous solids**. New York: Springer Science, c1992. Chap. 7, p.108-169. (Synthesis of microporous materials, v. 2).
- 62 ZHANG, T. *et al.* Synthesis of Li-Al layered double hydroxides (LDHs) for efficient fluoride removal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 35, p. 11490-11498, 2012.
- 63 SHAO, M. *et al.* The synthesis of hierarchical Zn-Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 519-524, 2011.
- 64 SILVA, C. G. *et al.* Layered double hydroxides as highly efficient photocatalysts for visible light oxygen generation from water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 38, p. 13833-13839, 2009.
- 65 SABER, O. Preparation and characterization of a new nano layered material, Co-Zr LDH. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 23, p. 9905-9912, 2007.
- 66 SEFTEL, E. M. *et al.* Fabrication of CeO₂/LDHs self-assemblies with enhanced photocatalytic performance: a case study on ZnSn-LDH matrix. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 251-260, 2015.
- 67 MOSTAFA, M. S. *et al.* Water decontamination via the removal of Pb(II) using a new generation of highly energetic surface nano-material: Co⁺²Mo⁺⁶ LDH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 461, p. 261-272, 2016.
- 68 SADIADI, S. Catalysts intercalated in layered double hydroxides. *In*: SADIADI, S. (ed.). **Encapsulated catalysts**. London: Academic Press, c2017. Chap. 13, p. 443-476.
- 69 MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays & Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305-311, 1983.
- 70 OESTREICHER, V.; JOBBÁGY, M.; REGAZZONI, A. E. Halide exchange on Mg(II)-Al(III) layered double hydroxides: exploring affinities and electrostatic predictive models. **Langmuir**, v. 30, n. 28, p. 8408-8415, 2014.

- 71 DUAN, X.; EVANS, D. G. **Layered double hydroxides**. Berlin: Springer, 2006.
- 72 MA, J. *et al.* Facile assembly for fast construction of intercalation hybrids of layered double hydroxides with anionic metalloporphyrin. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 26, p. 9909-9915, 2014.
- 73 WANG, Q. *et al.* Synthesis of nano-sized spherical Mg₃Al-CO₃ layered double hydroxide as a high-temperature CO₂ adsorbent. **RSC Advances**, v. 3, n. 10, p. 3414-3420, 2013.
- 74 STARUKH, G.; ROZOVIK, O.; ORANSKA, O. Organo/Zn-Al LDH nanocomposites for cationic dye removal from aqueous media. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 1, p. 228, 2016.
- 75 ZHAO, X. *et al.* From layered double hydroxides to ZnO-based mixed metal oxides by thermal decomposition: transformation mechanism and UV-blocking properties of the product. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 13, p. 3933-3942, 2010.
- 76 CARVALHO, H. W. P. *et al.* Thermal stability of PMMA-LDH nanocomposites: decoupling the physical barrier, radical trapping, and charring contributions using XAS/WAXS/Raman time-resolved experiments. **RSC Advances**, v. 8, p. 34670-34681, 2018.
- 77 MILLANGE, F.; WALTON, R. I.; O'HARE, D. Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg-Al-carbonate hydroxide-like compounds. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 7, p. 1713-1720, 2000.
- 78 LIU, X. *et al.* Experimental and theoretical investigation into the elimination of organic pollutants from solution by layered double hydroxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140-141, p. 241-248, 2013.
- 79 ZERARGA, F. *et al.* Structural, electronic and optical properties of spinel oxides ZnAl₂O₄, ZnGa₂O₄ and ZnIn₂O₄. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 8, p. 1638-1648, 2011.
- 80 PAVEL, O. D. *et al.* Exploring an alternative route for meixnerite synthesis: the impact of the gaseous environment on the reconstruction of the lamellar structure and the catalytic performances. **Applied Clay Science**, v. 104, p. 59-65, 2015.
- 81 GUO, Y. *et al.* Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 69-77, 2013.
- 82 BASCIALLA, G.; REGAZZONI, A. E. Immobilization of anionic dyes by intercalation into hydroxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 328, n. 1-3, p. 34-39, 2008.

- 83 CHIBWE, K.; JONES, W. Synthesis of polyoxometalate pillared layered double hydroxides via calcined precursors. **Chemistry of Materials**, v. 1, n. 5, p. 489-490, 1989.
- 84 THOMAS, G. S.; KAMATH, P. V. The layered double hydroxide (LDH) of Zn with Ga: synthesis and reversible thermal behaviour. **Solid State Sciences**, v. 8, n. 10, p. 1181-1186, 2006.
- 85 MASCOLO, G.; MASCOLO, M. C. On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the "memory effect". **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 246-248, 2015.
- 86 CLIMENT, M. J. *et al.* Activated hydrotalcites as catalysts for the synthesis of chalcones of pharmaceutical interest. **Journal of Catalysis**, v. 221, n. 2, p. 474-482, 2004.
- 87 SONG, Y. *et al.* Catalytic applications of layered double hydroxides in biomass valorisation. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 22, p. 29-38, 2020.
- 88 NISHIMURA, S.; TAKAGAKI, A.; EBITANI, K. Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations. **Green Chemistry**, v. 15, n. 8, p. 2026-2042, 2013.
- 89 HALMA, M. *et al.* Immobilization of anionic iron(III) porphyrins into ordered macroporous layered double hydroxides and investigation of catalytic activity in oxidation reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 310, n. 1-2, p. 42-50, 2009.
- 90 KÜHL, S. *et al.* Cu,Zn,Al layered double hydroxides as precursors for copper catalysts in methanol steam reforming: pH-controlled synthesis by microemulsion technique. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 19, p. 9632-9638, 2012.
- 91 BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances: computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.
- 92 CALVIN, S. **XAFS for everyone**. Boca Raton: CRC Press, 2013.
- 93 FONDA, E. *et al.* The SAMBA quick-EXAFS monochromator: XAS with edge jumping. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 19, n. 3, p. 417-424, 2012.
- 94 LA FONTAINE, C. *et al.* X-ray absorption spectroscopy and heterogeneous catalysis: performances at the SOLEIL's SAMBA beamline. **Catalysis Today**, v. 205, p. 148-158, 2013.

95 RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, n. 4, p. 537-541, 2005.

96 JAUMOT, J. *et al.* A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 76, n. 1, p. 101-110, 2005.

97 JAUMOT, J.; DE JUAN, A.; TAULER, R. MCR-ALS GUI 2.0: new features and applications. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 140, p. 1-12, 2015.

98 CASSINELLI, W. H. *et al.* Multivariate curve resolution analysis applied to time-resolved synchrotron X-ray absorption spectroscopy monitoring of the activation of copper alumina catalyst. **Catalysis Today**, v. 229, p. 114-122, 2014.

99 ROCHET, A. *et al.* Co-K and Mo-K edges Quick-XAS study of the sulphidation properties of Mo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ catalysts. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, n. 10, p. 1337-1351, 2016.

100 DE JUAN, A.; JAUMOT, J.; TAULER, R. Multivariate curve resolution (MCR). Solving the mixture analysis problem. **Analytical Methods**, v. 6, n. 14, p. 4964-4976, 2014.

101 FRENKEL, A. Solving the 3D structure of metal nanoparticles. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 222, n. 11, p. 605-611, 2007.

102 KAATZ, F. H.; BULTHEEL, A. Magic mathematical relationships for nanoclusters. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, n. 1, p. 150, 2019.

103 MARINKOVIĆ, N. S.; SASAKI, K.; ADŽIĆ, R. R. Nanoparticle size evaluation of catalysts by EXAFS: advantages and limitations. **Zaštita Materijala**, v. 57, n. 1, p. 9, 2016.

104 DE JUAN, A.; TAULER, R. Chemometrics applied to unravel multicomponent processes and mixtures: revisiting latest trends in multivariate resolution. **Analytica Chimica Acta**, v. 500, n. 1, p. 195-210, 2003.

105 RUCKEBUSCH, C. *et al.* Matrix augmentation for breaking rank-deficiency: a case study. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 80, n. 2, p. 209-214, 2006.

106 SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v. 39, p. 11-16, 1993.

107 GAO, P. *et al.* Preparation and activity of Cu/Zn/Al/Zr catalysts via hydrotalcite-containing precursors for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 7, p. 1447-1454, 2012.

108 BENFIELD, R. E. Mean coordination numbers and the non-metal-metal transition in clusters. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 88, p. 1107-1110, 1992.

109 HOBBS, C. *et al.* Structural transformation of layered double hydroxides: an in situ TEM analysis. **npj 2D Materials and Applications**, v. 2, p. 4, 2018.

110 FENG, J.-T. *et al.* Enhanced metal dispersion and hydrodechlorination properties of a Ni/Al₂O₃ catalyst derived from layered double hydroxides. **Journal of Catalysis**, v. 266, n. 2, p. 351-358, 2009.

111 TAKAHARA, I. *et al.* Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts. **Catalysis Letters**, v. 105, n. 3, p. 249-252, 2005.

112 INABA, M. *et al.* Ethanol conversion to aromatic hydrocarbons over several zeolite catalysts. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 88, n. 1, p. 135-141, 2006