



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO” - UNESP

Instituto de Química de Araraquara



Rosembergue Gabriel Lima Gonçalves

**Catalisadores mesoporosos de Ni/ZnO/Al₂O₃ derivados de hidróxidos
duplos lamelares (HDL) modificados com Y₂O₃ para produção de
hidrogênio.**

Araraquara - SP

2020



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO” - UNESP

Instituto de Química de Araraquara



Rosembergue Gabriel Lima Gonçalves

**Catalisadores mesoporosos de Ni/ZnO/Al₂O₃ derivados de hidróxidos
duplos lamelares (HDL) modificados com Y₂O₃ para produção de
hidrogênio.**

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

Araraquara - SP

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

G635c Gonçalves, Rosembergue Gabriel Lima
Catalisadores mesoporosos de Ni/ZnO/Al₂O₃ derivados
de hidróxidos duplos lamelares (HDL) modificados com Y₂O₃
para produção de hidrogênio / Rosembergue Gabriel Lima
Gonçalves. – Araraquara : [s.n.], 2020
115 f. : il.

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

1. Hidróxidos duplos lamelares. 2. Catálise. 3. Processo
sol-gel. 4. Óxidos metálicos. 5. Etanol. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Catalisadores mesoporosos de Ni/ZnO/Al₂O₃ derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL) modificados com Y₂O₃ para produção de hidrogênio"

AUTOR: ROSEMBERGUE GABRIEL LIMA GONÇALVES

ORIENTADOR: CELSO VALENTIM SANTILLI

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



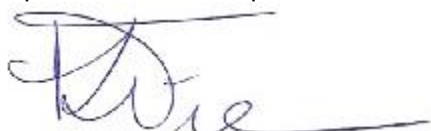
Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



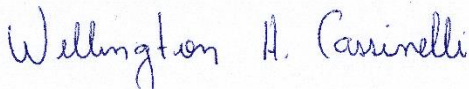
Prof. Dr. LEANDRO MARTINS

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



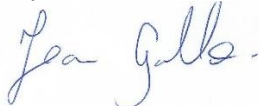
Prof.ª. Dr.ª. REGINA CÉLIA GALVÃO FREM

Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. WELLINGTON HENRIQUE CASSINELLI

Departamento de Química / Instituto Federal de São Paulo - IFSP - Avaré



Prof. Dr. JEAN MARCEL RIBEIRO GALLO

Departamento de Engenharia Química / Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - UFSCar - São Carlos

Araraquara, 27 de agosto de 2020

DADOS CURRICULARES

Identificação

Nome: Rosembergue Gabriel Lima Gonçalves

Nome em citações bibliográficas: GONCALVES, R. G. L.; GONÇALVES, ROSEMBERGUE GABRIEL LIMA; GONÇALVES, ROSEMBERGUE G. L.; GONÇALVES, R. G. L.

Formação Acadêmica

2016 – Mestrado em Agroquímica pela Universidade Federal de Lavras (UFLA), em Lavras-MG, Brasil.

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

Artigos completos publicados em periódicos

GONÇALVES, R. G. L.; MENDES, H. M.; BASTOS, S. L.; D'AGOSTINO, L. C.; TRONTO, J.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; NETO, J. L. Fenton-like degradation of methylene blue using Mg/Fe and MnMg/Fe layered double hydroxides as reusable catalysts. APPLIED CLAY SCIENCE, v. 187, p. 105477, 2020.

GONÇALVES, R. G. L.; LOPES, P. A.; RESENDE, J. A.; PINTO, F. G.; TRONTO, J.; GUERREIRO, M. C.; DE OLIVEIRA, L. C. A.; NUNES, W.; NETO, J. L. Performance of magnetite/layered double hydroxide composite for dye removal via adsorption, Fenton and photo-Fenton processes. APPLIED CLAY SCIENCE, v. 179, p. 105152, 2019.

POSSATO, L. G.; PEREIRA, E.; GONÇALVES, R. G.L.; PULCINELLI, S. H.; MARTINS, L.; SANTILLI, C. V. Controlling the porosity and crystallinity of MgO catalysts by addition of surfactant in the sol-gel synthesis. CATALYSIS TODAY, v. xx, p. xxx-xx, 2018.

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, v. 47, p. 3119-3127, 2018.

DOS SANTOS, R. M. M.; GONCALVES, 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 (Print), v. 140, p. 132-139, 2017.

PINTO, M. C. E. ; GONCALVES, R. G. L.; DOS SANTOS, R. M. M.; ARAÚJO, 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 (Print), v. 225, p. 342-354, 2016.

ARAÚJO, E. A. ; LARA, M. C. R. ; DOS REIS, M. R. ; VIRIATO, R. L. SOARES ; ROCHA, R. A. R.; GONÇALVES, R. G. L.; HELENO, F. F.; DE QUEIROZ, M. E. L. R.; TRONTO, J.; PINTO, F. G. Determination of Haloxyfop-Methyl, Linuron, and Procymidone Pesticides in Carrot Using SLE-LTP Extraction and GC-MS. Food Analytical Methods (Print), v. 1, p. 1-9, 2015.

DOS SANTOS, R. M. M.; GONÇALVES, R. G. L.; CONSTANTINO, V. R. L.; DA COSTA, L. M. ; DA 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 (Print), v. 80-81, p. 189-195, 2013.

DOS SANTOS, R. M. M.; GONÇALVES, R. G. L.; DE CARVALHO, M. E. P.; PRADO, R. G.; CONSTANTINO, V. R. L.; DA 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, v. 31, p. 711-728, 2013.

Dedico este trabalho aos meus pais Paulino e Maria de Fátima e aos meus irmãos Rogério, Rosiane e Roubles pelo incentivo, dedicação e carinho em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Celso Santilli pela oportunidade, orientação e por todo ensinamento. A doutora Valérie Briois pela dedicação, por todo ensinamento e pela grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho. A todos os técnicos, cientistas, pesquisadores e funcionários do SOLEIL.

Ao Grupo de Físico-Química de Materiais (GFQM) pelas amizades, pelas discussões científicas e não-científicas. Também ao grupo de pesquisa em Catálise (GPCat) pelas amizades e por toda ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Peter Hammer e Sandra Pulcinelli pela convivência e por toda ajuda. Um agradecimento especial a professora Sandra por toda ajuda com o intercâmbio e os conselhos.

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 Jairo Tronto e Frederico Garcia Pinto pelas orientações, amizade e ensinamentos, desde a iniciação científica. Esse apoio foi essencial para a minha formação.

Aos meus pais e irmãos que não pouparam esforços para minha formação, seja pessoal ou profissional, agradeço por todo apoio e amor.

Aos meus amigos da República Etanóis, Alan, André, Conrado, Daniel, Rodrigo e Rodolfo, muito obrigado pelo companheirismo e momentos de descontração vivenciados.

Aos meus amigos que conheci na Cité Universitaire que foram muito importantes na minha estadia na França. Em especial ao Filippo, Heraldo, Lúcio, Bruno e Eloísa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro de (Processo 141389/2016-8 e 208428/2017-8).

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

RESUMO

A crescente demanda por fontes renováveis de energia limpa, capazes de substituir combustíveis à base de petróleo, vem estimulando a produção de hidrogênio (H_2), principalmente quando gerado a partir da biomassa, como o etanol. No entanto, o desenvolvimento de catalisadores capazes de manter alta seletividade para o H_2 na reação de reforma a vapor do etanol (ESR) é um desafio. Nesse contexto, os hidróxidos duplos lamelares (HDL) têm recebido muita atenção nas últimas décadas, devido a vantagens como conciliar diferentes metais para produção de catalisadores multifuncionais, nos quais cada componente desempenhe papel fundamental, como de suporte, promotor e catalisador. Neste trabalho catalisadores derivados de HDL Ni_xAl , Ni_xZn_yAl ($x = 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0,0$ e $y = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$) e $Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al$ modificados com óxido de polietileno (PEO) e Y^{3+} foram sintetizados. Os catalisadores foram caracterizados por um conjunto de técnicas, como difração de raios X (DRX), isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e espectroscopia de absorção de raios X (Quick-XAS). Os resultados de caracterização mostraram que todos materiais apresentam estrutura mesoporosa e que a quantidade de níquel utilizada foi decisiva para controlar o tamanho de poros e a cristalinidade dos HDL. Os resultados de Quick-XAS mostraram que a calcinação dos HDL Ni_xAl e Ni_xZn_yAl a $450\text{ }^\circ\text{C}$ promoveu a formação das espécies de NiO e $NiAl_2O_4$, que se reduziram à Ni^0 durante a etapa de ativação. A avaliação da atividade catalítica dos catalisadores Ni_xAl e Ni_xZn_yAl mostrou que os amostras $Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al$, $Ni_{0,4}Zn_{0,1}Al$ e $Ni_{0,3}Al$ foram as mais estáveis e as que produziram maior quantidade de H_2 . Além disso, os resultados de reação de ESR, mostraram que a presença de Zn é importante no aumento da produção de H_2 , esses resultados foram explicados pelas transformadas de Fourier (FT) dos espectros EXAFS, que indicaram uma diminuição do tamanho das partículas de Ni^0 para os catalisadores com Zn. Os resultados de Quick-EXAFS das amostras $Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al$ PEO, $Ni_{0,3}Zn_{0,2}AlY$ PEO, $Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al$ e $Ni_{0,3}Zn_{0,2}AlY$, revelaram pelos sinais das FT dos espectros após o processo de ativação, que a amostra $Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al$ possui o menor tamanho das partículas de Ni^0 , o que justifica a menor produção de H_2 para os catalisadores modificados com PEO e Y^{3+} . Adicionalmente, o estudo da regeneração oxidativa (queima de coque) dos catalisadores desativados, demonstrou ser um método promissor e barato para regenerar o catalisador de ESR, pois promoveu a recuperação da atividade catalítica e, em alguns casos, aumentou produção de H_2 .

ABSTRACT

The growing demand for renewable sources of clean energy capable of replacing petroleum-based fuels has been stimulating the hydrogen (H_2) production, especially when generated by biomass, such as ethanol. However, the development of catalysts capable to preserve high H_2 selectivity in the ethanol steam reforming (ESR) reaction remains a challenge. In this context, layered double hydroxides (LDHs) have received much attention in recent decades, due to the advantage of combining different metals for the production of multi-functional catalysts, in which each component plays a fundamental role, such as support, promoter and catalyst. In this work, catalysts derived from LDHs Ni_xAl , Ni_xZn_yAl ($x = 0.5; 0.4, 0.3, 0.2, 0.1, 0.0$ and $y = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) and $Ni_{0.3}Zn_{0.2}Al$ modified with polyethylene oxide (PEO) and Y^{3+} were synthesized. The catalysts were characterized by a set of techniques, such as X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption/desorption isotherms and X-ray absorption spectroscopy (Quick-XAS). The results of these characterizations showed that all materials presented mesoporous structure and that the amount of nickel used was decisive to control the pore size and crystallinity of LDH. The results of Quick-XAS showed that the calcination of LDH Ni_xAl and Ni_xZn_yAl at $450\text{ }^\circ\text{C}$ promoted the formation of NiO and $NiAl_2O_4$ species, which reduced to Ni^0 during the activation step. The catalytic evaluation for Ni_xAl and Ni_xZn_yAl catalysts showed the $Ni_{0.3}Zn_{0.2}Al$, $Ni_{0.4}Zn_{0.1}Al$ and $Ni_{0.3}Al$ samples were the most stable and those that produced higher H_2 quantity. In addition, the results of the ESR reaction showed the presence of Zn is important to increase and stability of H_2 production, these latter results were explained by the Fourier transforms (FT) of EXAFS spectra, which indicated a decrease in the particles of Ni^0 for catalysts with Zn. The Quick-EXAFS results for $Ni_{0.3}Zn_{0.2}Al$ PEO, $Ni_{0.3}Zn_{0.2}AlY$ PEO, $Ni_{0.3}Zn_{0.2}Al$ and $Ni_{0.3}Zn_{0.2}AlY$ samples, revealed by the FT signals of the spectra after the activation process, the $Ni_{0.3}Zn_{0.2}Al$ sample showed the smallest Ni^0 particle size, explaining the reason for PEO and Y^{3+} modified samples did not show high H_2 production. Additionally, the oxidative regeneration study (coke burning) of spent catalysts proved to be a promising and cheap method to regenerate the ESR catalyst, because it promoted the recuperation of the catalytic activity and, in some cases, it increased the H_2 production.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fotografias dos minerais (A) brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e (B) hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$).	19
Figura 2: Estrutura esquemática da Brucita	20
Figura 3: Estrutura esquemática da Hidrotalcita	21
Figura 4: DRX para hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) preparada em laboratório	22
Figura 5: Superestruturas obtidas pela distribuição ordenada dos cátions nas camadas dos HDL	23
Figura 6: Esquema da reação sol-gel mediada por epóxido	26
Figura 7: (A, B e C) Imagens de MEV e TEM do HDL de MgAl-Cl com estrutura hierárquica de poros, (D) representação esquemática da formação dos mesoporos nos interstícios das partículas	27
Figura 8: Evolução do pH em função tempo após adição de PO para em soluções dos sais de $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	28
Figura 9: Número de artigos relacionados com HDL publicados desde 1965	29
Figura 10: Ilustração sobre os benefícios do sinergismo entre os metais inseridos nos HDL na catálise	32
Figura 11: Padrões de DRX e imagens de MEV das amostras do HDL preparado por coprecipitação (Ref-LDH), HDL preparado por sol-gel e seco a 40 °C (X-LDH-40) e HDL preparado por sol-gel e seco a 120 °C	34
Figura 12: Etapas do preparo dos HDL pelo método sol-gel: (A) solução dos cátions em água/etanol, (B) gel de HDL formado após adição de PO, (C) gel de HDL após troca de solvente, (D) (E) HDL seco e (F) HDL macerado	39
Figura 13: Gráfico usado na determinação do número de componentes a ser empregado no tratamento cinético dos espectros Quick-XAS na borda K de absorção do Ni medidos durante a ativação e reação dos catalisadores	44
Figura 14: Padrões de DRX para os HDL (A) com variação da quantidade de Ni^{2+} e (B) com a substituição de Ni^{2+} por Zn^{2+}	46
Figura 15: Espectros FTIR dos HDL (A) com variação da quantidade de Ni^{2+} (B) com a substituição de Ni^{2+} por Zn^{2+}	48
Figura 16: Evolução das curvas de SAXS durante a reação de formação e crescimento da bohemita e dos HDL $\text{Ni}_{0,1}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Al}$ após a adição de PO	50

Figura 17: Evolução temporal (A) do expoente de Porod, (B) de I_0 e (C) do raio de giro R_g , (D) gráfico log-log mostrando a dependência linear de I_0 em função de R_g . Os valores foram obtidos por meio da análise das curvas SAXS medidas durante o início da gelatinização	52
Figura 18: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (A) bohemita (B) HDL $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$	53
Figura 19: Evolução temporal do perfil de SAXS nas coordenadas da equação de Guinier para plaquetas das amostras (A) bohemita, (B) HDL $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$ e (C) HDL $\text{Ni}_{0,5}\text{Al}$	55
Figura 20: (A) Crescimento da espessura da lamela em função do tempo para as amostras preparadas com diferentes quantidades de níquel e (B) tamanho da espessura da lamela em função do quantidade de Ni^{2+}	56
Figura 21: Curva termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTG) da bohemita e dos HDL $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$	57
Figura 22: DRX dos HDL calcinados (A) com variação da quantidade de Ni^{2+} (B) com a substituição de Ni^{2+} por Zn^{2+}	58
Figura 23: (A) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e (B) distribuição do tamanho dos poros calculada a partir da isoterma de dessorção	59
Figura 24: Dependência do tamanho e do volume de poros com para as a quantidade de Ni^{2+} nas amostras Ni_xAl	61
Figura 25: Resultados da reação de ESR referentes a (A) conversão do etanol e (B) produção de H_2 com os catalisadores Ni_xAl (esquerda) e $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Al}$ (direita)	62
Figura 26: Evolução dos produtos da reação de ESR referentes a produção de (A) metano (B) CO_2 , (C) CO e (D) eteno com os catalisadores Ni_xAl (esquerda) e $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Al}$ (direita)	63
Figura 27: (A) Curvas termogravimétricas dos catalisadores com diferentes composições após a reação de ESR (B) Dependência entre a quantidade de Ni e de carbono depositado.....	65
Figura 28: Evolução dos produtos da reação de ESR das amostras (A) $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$, (B) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$, (C) $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$ e (D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$	66
Figura 29: Micrografias dos catalisadores antes e após a reação de ESR (A)(B) $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$, (C)(D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$, (E)(F) $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$ e (G)(H) $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$	67
Figura 30: Micrografias dos catalisadores após a reação de ESR a 500 °C (A) $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$, (B) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$, (C) $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$ e (D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$	68
Figura 31: Análises térmicas por (A) TG e (B) DTA dos catalisadores após a reação de ESR.	69
Figura 32: Padrões de XRD <i>in situ</i> durante a redução dos catalisadores (A) $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$, (B) $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$, (C) $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$ e (D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$	70

Figura 33: (A) Espectros XANES de todas as componentes de Ni e as FT correspondentes das amostras $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$ (B) NiO , (C) NiAl_2O_4 e (D) Ni^0 , comparadas com as referências cristalinas	71
Figura 34: Evolução dos espectros Quick-XANES e os correspondentes perfis de concentração durante a etapa de ativação das amostras (A)(B) $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$, (C)(D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$, (E)(F) $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$ e (G)(H) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$	72
Figura 35: FT dos espectros de EXAFS na borda K do níquel dos catalisadores ativados	74
Figura 36: Evolução das espécies níquel durante a reação de ESR a 500 °C: (A) $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$, (B) $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$, (C) $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$ e (D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$	75
Figura 37: Evolução dos produtos da reação de ESR das amostras (A) $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$ e (B) $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$, (C) $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$ e (D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$	76
Figura 38: Padrões de DRX para as amostras de HDL preparadas com adição de ítrio e PEO	78
Figura 39: Espectros FTIR dos HDL preparados com adição de ítrio e PEO	80
Figura 40: Curva termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTG) dos HDL $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ PEO, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ PEO, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$	81
Figura 41: Padrões de DRX dos HDL calcinados (A) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ PEO, (B) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ PEO, (C) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ e (D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$	82
Figura 42: (A) Espectros XANES e (B) FT dos HDL calcinados a 450 °C. Fonte: o autor...	83
Figura 43: Micrografias obtidas por MEV dos HDL calcinados (A) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ PEO, (B) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ PEO, (C) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ e (D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$	84
Figura 44: (A) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , (B) distribuição do tamanho dos poros calculada a partir da isoterma de dessorção dos HDL calcinados.....	85
Figura 45: (A) Perfil TPD- CO_2 e (B) quantidade total de CO_2 desorvido para os catalisadores $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ PEO, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ PEO, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$	86
Figura 46: Evolução dos espectros Quick-XANES e os correspondentes perfis de concentração durante a etapa de ativação das amostras (A)(B) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ PEO, (C)(D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ PEO, (E)(F) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ e (G)(H) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$	87
Figura 47: FT dos espectros de Quick-EXAFS na borda K do Ni dos catalisadores ativados	89
Figura 48: (A) Conversão de etanol durante a reação de ESR e (B) análise térmicas por TG dos catalisadores após reação de ESR	90
Figura 49: Micrografias dos catalisadores após a reação de ESR (A) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ PEO (B) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ PEO (C) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ (D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$	90

Figura 50: Micrografias dos catalisadores após a reação de ESR (A) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ PEO (B) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ PEO (C) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ (D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$	91
Figura 51: Evolução das espécies níquel durante a reação de ESR a 500 °C antes, durante e após o processo de regeneração do catalisador: (A) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ PEO (B) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ PEO (C) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ (D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$	92
Figura 52: Conversão de etanol monitorada por espectrometria de massas durante a primeira e segunda reação de ESR	93
Figura 53: Esquema para a regeneração oxidativa de uma partícula de Ni^0 revestida por coque	94
Figura 54: Evolução dos produtos da reação de ESR das amostras (A) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ PEO, (B) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ PEO, (C) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ e (D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidade dos sais utilizados na síntese dos HDL.....	39
Tabela 2: Parâmetros estruturais dos HDL calculados a partir dos padrões de DRX.....	47
Tabela 3: Propriedades texturais dos HDL calcinados.	60
Tabela 4: Composição das espécies de Ni antes e após o processo de ativação, obtidas por meio da análise MCR-ALS dos espectros Quick-XANES na borda K do Ni.....	73
Tabela 5: Parâmetros estruturais calculados a partir dos padrões de DRX dos HDL.....	79
Tabela 6: Propriedades texturais dos HDL calcinados.	85
Tabela 7: Composição das espécies de Ni antes e após o processo de ativação, obtidas por meio da análise MCR-ALS dos espectros Quick-XANES na borda K do Ni.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TG: análise termogravimétrica

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

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

DRX: difração de raios X

DTG: análise térmica derivada

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

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

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

HDL: hidróxidos duplos lamelares

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”)

MEV: microscopia eletrônica de varredura

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”)

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.....	17
2.	OBJETIVOS.....	18
3.	REVISÃO DA LITERATURA.....	19
3.1.	Hidróxidos duplos lamelares	19
3.2.	Características estruturais	20
3.3.	Composição Química	23
3.4.	Métodos de síntese.....	24
3.4.1.	Métodos de Síntese Direta – Co-precipitação.....	25
3.4.2.	Métodos de Síntese Direta – Sol-gel.....	26
3.4.3.	Métodos de Síntese Indireta – Troca iônica.....	28
3.4.4.	Métodos de Síntese Indireta – Regeneração de um Precursor Calcinado	28
3.5.	HDL, contexto atual.	29
3.6.	Reforma a vapor do etanol (ESR).....	34
4.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	38
4.1.	Materiais e Métodos	38
4.1.1.	Preparação dos catalisadores	38
4.1.2.	Preparação dos HDL	38
4.1.3.	Preparação dos óxidos mistos	40
4.1.4.	Ativação e reação de ESR.....	40
4.2.	Caracterização das amostras	40
4.2.1.	Difração de raios X (DRX) convencional.....	40
4.2.2.	Difração de raios X (DRX) <i>in situ</i>	41
4.2.3.	Espectroscopia na região do infravermelho	41
4.2.4.	Termogravimetria	41
4.2.5.	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂	41
4.2.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
4.2.7.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	42
4.2.8.	Dessorção à Temperatura Programada (TPD-CO ₂).....	42
4.2.9.	Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS).....	42
4.2.10.	Espectroscopia de absorção de raios X.....	42
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45

5.1.	Produção e aplicação dos HDL Ni_xAl e $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Al}$ como catalisadores na reação de reforma a vapor do etanol	45
5.1.1.	Introdução	45
5.1.2.	Formação e crescimento dos HDL.....	45
5.1.3.	Características dos HDL calcinados	56
5.1.4.	Avaliação da atividade catalítica	61
5.1.5.	Avaliação dos processos de ativação e reação por técnicas <i>in situ</i>	69
5.2.	Síntese e aplicação do HDL $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ modificado com PEO e Y^{3+} como catalisador na reação de reforma a vapor do etanol.....	77
5.2.1.	Introdução	77
5.2.2.	Características dos HDL	77
5.2.3.	Características dos HDL calcinados	81
5.2.4.	Avaliação da atividade catalítica	86
6.	CONCLUSÃO.....	96
7.	REFERÊNCIAS	98

1. INTRODUÇÃO

O agravamento do efeito estufa, juntamente com a busca por fontes de energia limpa capazes de substituir o petróleo, vem estimulando a produção do gás hidrogênio (H_2), sobretudo quando o mesmo é produzido a partir de fontes renováveis, como o etanol, uma matéria prima capaz de enfrentar simultaneamente os desafios energéticos e ambientais encontrados na atualidade [1]. Nesse contexto, a utilização do etanol como reagente para produção de H_2 , se torna ainda mais atrativa por ser obtido facilmente pela fermentação da biomassa, possuir alto teor de átomos de hidrogênio por molécula e possuir baixa toxicidade [2]. Entretanto, uma série de fatores limitantes como a sinterização da fase ativa e deposição de carbono na superfície do catalisador, ainda dificultam a viabilização da reação de reforma a vapor do etanol (ESR) [1].

O desenvolvimento de catalisadores com características que conduzam ao melhoramento nas propriedades catalíticas, ou seja, conversão, seletividade e estabilidade, são alguns dos principais pilares que justificam os diversos estudos de síntese de novos materiais [3]. Assim, por meio da variação de parâmetros sintéticos, busca-se otimizar ou introduzir novas características aos catalisadores, que permitam um aumento na estabilidade e seletividade [4–6].

Um dos precursores de catalisadores que se destaca por suas características estruturais, baixo custo de fabricação e facilidade de síntese [7,8] são os hidróxidos duplos lamelares (HDL), também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita. Os HDL são materiais lamelares bidimensionais, capazes de conter diversos elementos em uma única estrutura, através da conciliação de cátions (tipicamente divalentes e trivalentes) dispersos em nível atômico nas lamelas [6]. A possibilidade de sintetizar HDL com diferentes elementos, mantendo as características estruturais, tornam esses materiais alvo de constantes pesquisas científicas em vários ramos da ciência [9–12], como na catálise, em que suas características estruturais como estabilidade térmica, alta área específica e dispersão no nível atômico da fase ativa chamam muito atenção [10].

Portanto, o interesse na utilização dos HDL tem se tornado cada vez mais frequente como alternativa para diversos tipos de reação, como a ESR. No entanto, estudos adicionais ainda são necessários para o desenvolvimento de rotas sintéticas que permitam explorar de forma mais eficaz o potencial estrutural dos HDL como catalisadores. Tal cenário, motivou a realização deste trabalho que tem como objetivo principal o desenvolvimento de HDL porosos, por meio de síntese direta. Neste estudo, busca-se desenvolver uma metodologia de síntese adequada para o preparado de HDL a base de Ni e Al.

2. OBJETIVOS

- Desenvolver catalisadores com alta dispersão de Ni e elevada porosidade, derivados da estrutura do HDL, contendo níquel, zinco e alumínio;
- Avaliar o efeito da adição de Y^{3+} na estrutura do HDL para promover uma menor deposição de carbono;
- Avaliar as propriedades catalíticas de todos catalisadores preparados;
- Investigar as transformações químicas dos materiais durante a ativação e reação; por meio do monitoramento por quick-XAS.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção, será apresentada uma revisão dos assuntos relevantes à tese, iniciando com uma breve introdução sobre os aspectos históricos dos HDL, estrutura, composição e modificações sintéticas. Em seguida, serão abordados temas relacionados a catálise heterogênea utilizando HDL e os principais mecanismos envolvidos na reação de ESR.

3.1. Hidróxidos duplos lamelares

Os HDL, também conhecidos como argilas aniônicas ou compostos do tipo hidrotalcita, constituem uma classe de hidróxidos lamelares naturais/sintéticos bidimensionais (2D), que apresentam em sua estrutura a coexistência de cátions de diferentes valências, sendo mais comum os divalentes e trivalentes [13,14]. O primeiro relato desses materiais, deu-se pela descoberta de depósitos de um mineral branco na Noruega em 1842, pelo Professor Theodor Scheerer. No mesmo ano, Carl Hochstetter nomeou esse mineral de hidrotalcita em alusão ao seu alto teor de água ('Hydro') e à sua semelhança com o talco [15]. Mais tarde, em 1847 e 1851, Hermann e Dana classificaram este mineral como sendo semelhante ao mineral brucita [16,17]. Na Figura 1 são apresentadas as fotografias dos minerais brucita e hidrotalcita em sua forma natural.

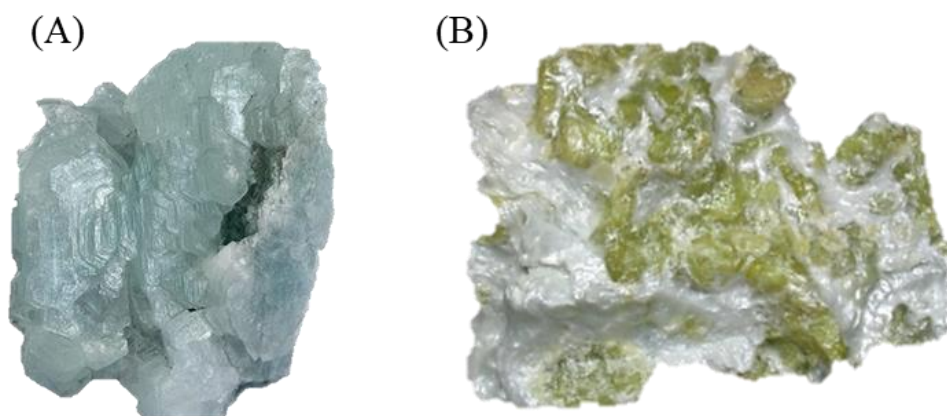


Figura 1: Fotografias dos minerais (A) brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e (B) hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$). Fonte: Webmineral [18].

Passados 73 anos da descoberta da hidrotalcita, poucos avanços haviam ocorrido, até que em 1915, Ernesto Manasse, a partir de seus estudos sobre a estequiometria, determinou pela primeira vez, a fórmula exata da hidrotalcita como $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, que foi posteriormente confirmada por Foshag em 1920 [19,20]. Após a determinação da composição, surgiram na década de 1930 os primeiros trabalhos de síntese, liderados por Feitknecht [13].

Nesses estudos, os materiais eram preparados pela reação entre soluções diluídas de sal de metal aquoso com base (NaOH) [21,22]. Feitknecht acreditava que os compostos sintetizados eram constituídos por uma camada de hidróxidos de apenas um tipo de cátion, intercalados com uma camada de hidróxidos do outro cátion com valência diferente [13].

Somente na década de 1960, por meio dos resultados das pesquisas de Allmann e Taylor, foi possível chegar a real compreensão das estruturas dos HDL. Nestes estudos foram realizadas a determinação da estrutura dos minerais piroaurita e sjögrenita por difratograma de raios X em monocristal, evidenciando que os dois cátions (Mg e Fe) coexistiam na mesma lamela [23].

3.2. Características estruturais

A estrutura dos HDL pode ser melhor compreendida a partir da estrutura do mineral brucita, um dihidróxido de magnésio $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que possui os cations Mg^{2+} localizados no centro de octaedros com ânions hidroxila em seus vértices. Estes octaedros compartilham arestas formando camadas planas e neutras, mantidas empilhadas por ligações de hidrogênio (Figura 2). Além do Mg^{2+} , este tipo de estrutura pode ser composta por uma série de outros hidróxidos de metais divalentes como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, dentre outros [13,14].

No caso dos HDL (Figura 3), a estrutura é formada por meio da substituição isomórfica de um quarto a metade dos cátions divalentes das lamelas do tipo brucita, por um ou mais elementos com valência ≥ 3 . Isto gera uma carga residual positiva que torna necessário a presença de ânions para contrabalancear e promover a eletroneutralização do sistema. Esses ânions juntamente com moléculas de água promovem o empilhamento do hidróxido duplo, que mantém as lamelas unidas por ligações de hidrogênio e também por atração eletrostática entre as cargas positivas residuais das lamelas, e os ânions interlamelares [13,14,23].

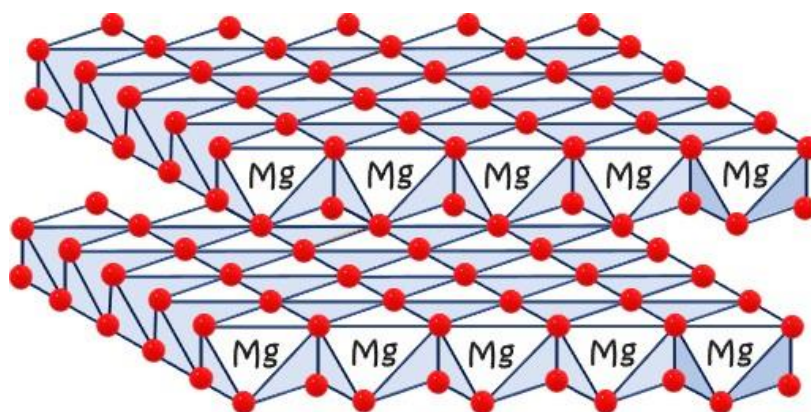


Figura 2: Estrutura esquemática da Brucita. Fonte: o autor.

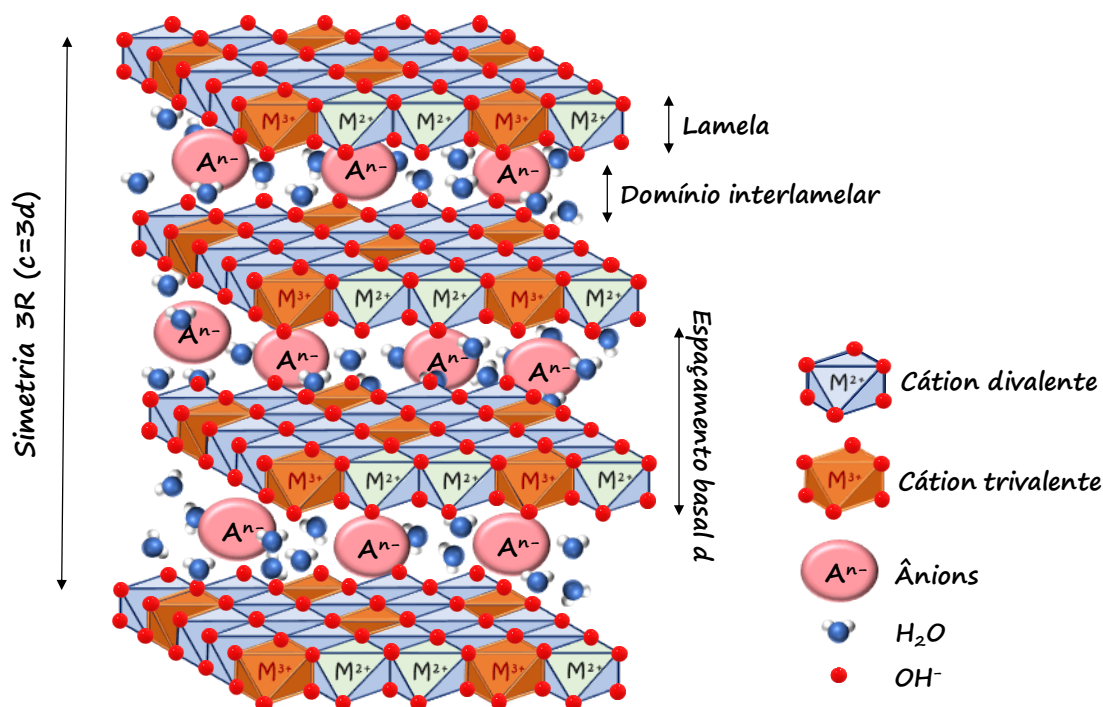


Figura 3: Estrutura esquemática da Hidrotalcita. Fonte: o autor.

Os parâmetros de rede dos HDL são definidos com base em uma célula unitária hexagonal, com a exceção da proporção M^{2+}/M^{3+} igual a 1, onde a célula unitária é ortorrômbica [13]. No que se refere a forma de empilhamento das lamelas, os HDL apresentam polimorfos de dois tipos de sistemas cristalinos, o romboédrico (denotado como 3R) com o parâmetro c da célula sendo igual a três vezes o espaçamento basal d (soma da espessura de uma lamela com o espaçamento interlamelar), e o hexagonal (denotado como 2R) com c igual a duas vezes o espaçamento basal d . Além dos dois polimorfos mencionados, uma terceira sequência de empilhamento mais rara pode ser encontrada, sendo pertencente ao sistema hexagonal e designada como 1H. Esta variedade é relacionada a HDL altamente hidratado com o parâmetro c da célula sendo igual a d . No entanto, dentre os três polimorfos aqui mencionados a maioria dos HDL naturais e sintéticos apresentam sistemas cristalino romboédrico [13].

Dentre as principais técnicas de caracterização estrutural, a difração de raios X (DRX) destaca-se como uma das mais importantes para os HDL, por permitir determinar o espaçamento basal, espessura das lamelas e a distância de ligação entre os metais inseridos [24]. Os picos de difração para esses sistemas normalmente se localizam na faixa 5° a 60° em 2θ (Figura 4). Vale ressaltar que a variação do tamanho do ânion intercalado pode promover o deslocamento dos picos basais ($00l$) [25].

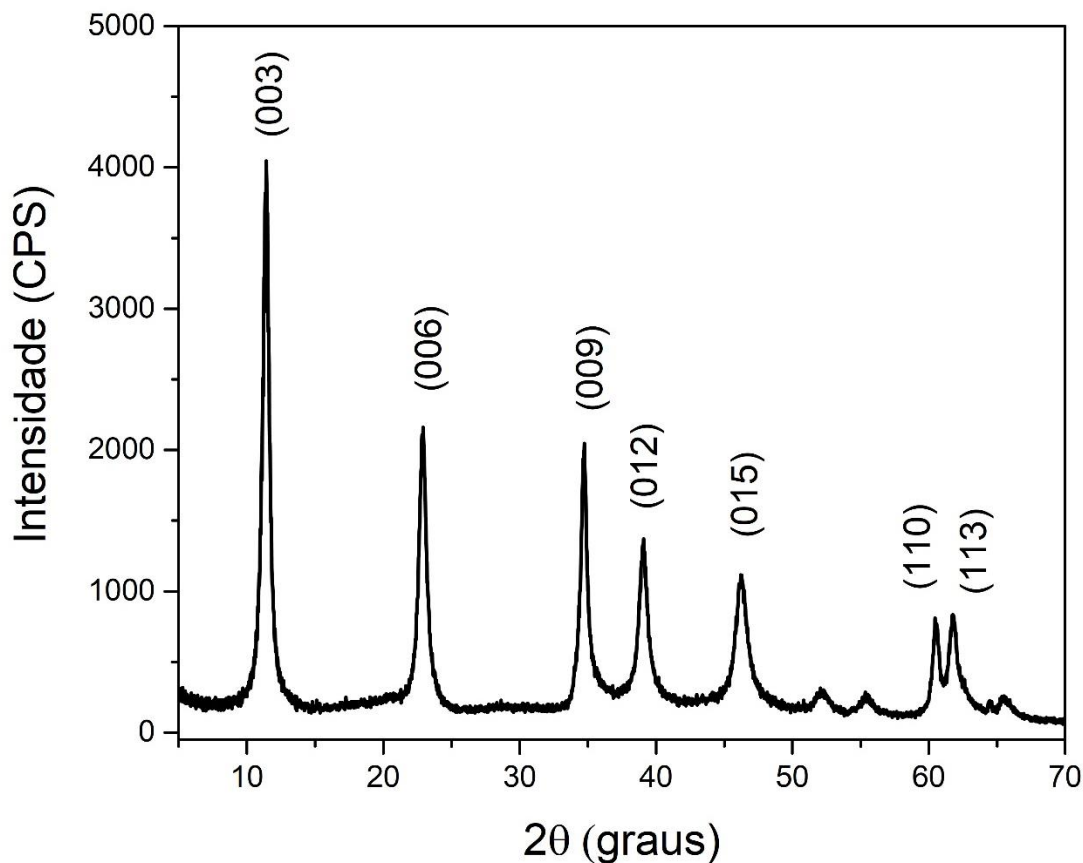


Figura 4: DRX para hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) preparada em laboratório. Fonte: o autor.

Com base nos picos $(00l)$ apresentados na Figura 4 é possível determinar o espaçamento basal utilizando a equação da lei de Bragg que é dada pela equação (1):

$$(n\lambda = 2d \sin \theta) \quad (1)$$

sendo n o número de ordem da diferença, λ o comprimento de onda incidente do raio de radiação, θ a variação do ângulo de ação e d a distância do espaçamento. Além disso, é também possível determinar o parâmetro de rede a corresponde à distância entre dois cátions metálicos utilizando a equação (2) [26]:

$$a = 2d_{110} \quad (2)$$

Além disso, por DRX é possível estimar o tamanho médio dos cristais através da equação de Scherrer (3) [27]:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3)$$

onde β corresponde ao alargamento (em radianos) da linha de difração medida à meia altura de sua intensidade máxima e k é constante de correção de fatores instrumentais e de forma dos cristalitos. Para medidas da largura do pico a meia altura, k atinge valores entre 0,84 e 0,89

dependendo da geometria. No caso de não se conhecer a geometria dos cristalitos, admite-se uma geometria esférica com valor de 0,9 [27].

Outra característica de grande destaque dos HDL é a organização estrutural dos cátions nas lamelas [10,13]. Esta organização, depende da razão M^{2+}/M^{3+} e trata-se de uma habilidade natural de dispersão do cátion M^{3+} , a fim de homogeneizar a distribuição das cargas positivas nas lamelas [10,28]. Tal característica estrutural tem sido confirmada por diversos autores por meio de estudos de difração de raios X (DRX) e absorção de raios X (EXAFS). Nesses trabalhos tem sido mostrado a existência de uma distribuição regular dos cátions, pois não foram observados cátions trivalentes adjacentes, comprovando que o cátion trivalente é rodeado por 6 cátions divalentes em todas proporções M^{2+}/M^{3+} estudadas [10,26,28–30]. Na Figura 5 é apresentado um modelo proposto para o ambiente local dos cátions nos HDL de M^{2+x}/M^{3+} para valores de $x=2$, $x=3$ e $x=4$.

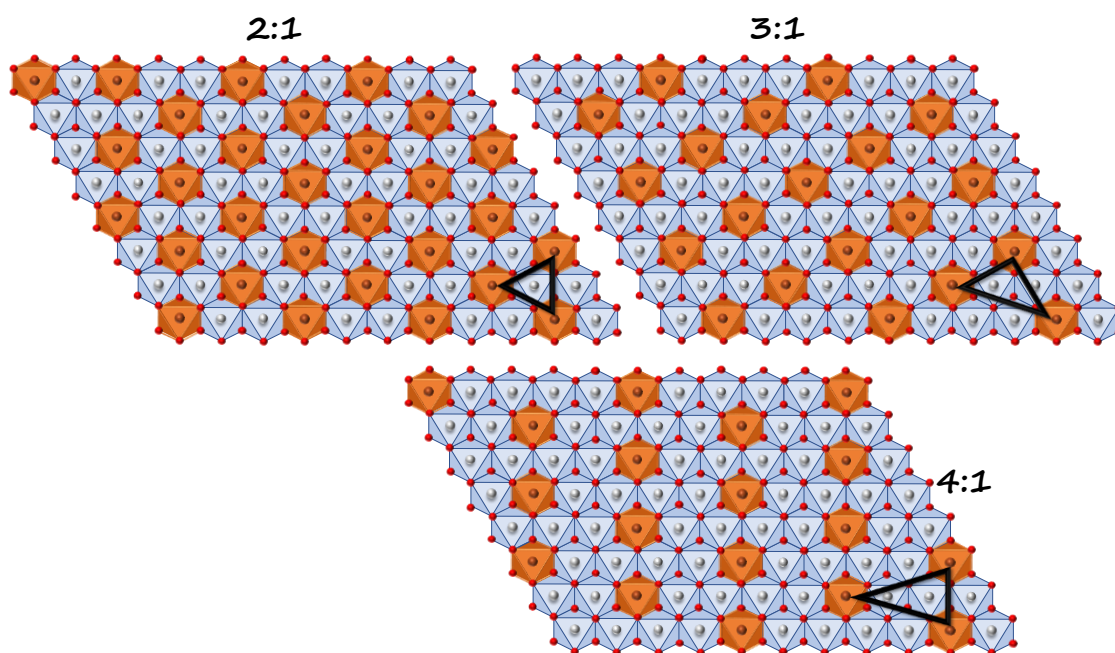


Figura 5: Superestruturas obtidas pela distribuição ordenada dos cátions nas camadas dos HDL. Fonte: o autor.

3.3. Composição Química

A grande versatilidade na composição química é outro destaque dos HDL, pois, vários elementos da tabela periódica podem ser inseridos na lamela/domínio interlamelar. Dentre os cátions constitucionais, os divalentes (Mg, Zn, Co, Ni e Mn) e trivalentes (Al, Fe, Mn, Ga e Cr) são os mais comuns e os que conferem maior estabilidade estrutural [10,14,26]. Quanto a composição é importante salientar que além das combinações simples como MgAl, MgFe e ZnAl pode-se também preparar HDL com mais de um cátion divalente e/ou trivalente, o que

amplia ainda mais as possibilidades mudanças da composição, como por exemplo: NiCoAl, CuMgAl e MgFeAl [31–33].

Para que seja formada a estrutura dos HDL, é necessário que os cátions metálicos apresentem raio iônico na faixa entre 0,50 - 0,80 Å e coordenação octaédrica. Entretanto, alguns cátions com raio iônico maior que 0,80 Å também são relatados como constituintes da estruturais das lamelas. Um exemplo natural dessa rara exceção é o mineral hidrocalumita, em que o Ca^{2+} (raio iônico = 1,0 Å) juntamente com Al^{3+} constituem as lamelas dos HDL [34]. Contudo, os cátions com raio iônico tão grandes como o cálcio tornam o ambiente químico das lamelas instável, resultando em uma coordenação 6+1, onde os cátions ficam fora do plano médio das lamelas [14,34]. Outras exceções encontradas na literatura devem-se a utilização de cátions com valência M^{1+} , M^{4+} e M^{6+} , como no caso do Li^+ , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} e Mo^{6+} na composição estrutural das lamelas dos HDL [35–39].

Outra maneira de ampliar as possibilidades composicionais dos HDL é a variação do ânion interlamelar, para o qual, praticamente não existem limitações, pois, o domínio interlamelar é formado por moléculas de água e ânions arranjados de forma altamente desordenada e com liberdade de movimentação, o que permite a capacidade de troca iônica [13,14]. No entanto, para que ocorra a troca iônica, o ânion a ser inserido deve ter relação carga/raio maior que o ânion a ser trocado, pois, quanto maior a densidade de carga do ânion maior será sua interação eletrostática com as lamelas. Uma sequência de interação de ânions inorgânicos simples foi proposta, baseada na capacidade dos ânions serem trocados entre si, sendo relacionada com a facilidade de intercalação [40,41]:



Nos HDL naturais, o ânion mais comum é o carbonato. No entanto, uma grande diversidade de moléculas pode ocupar o domínio interlamelar. Dentre os ânions relatadas nas galerias pode-se citar, os ânions simples como F^- , Cl^- , Br^- , I^- , oxianions como CO_3^{2-} , OH^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , moléculas orgânicas (carboxilatos, fosfonatos, alquil sulfatos), polioxometalatos, complexos aniônicos (ferricianeto, $(\text{PdCl}_4)^{2-}$), silicatos etc [14,41,42].

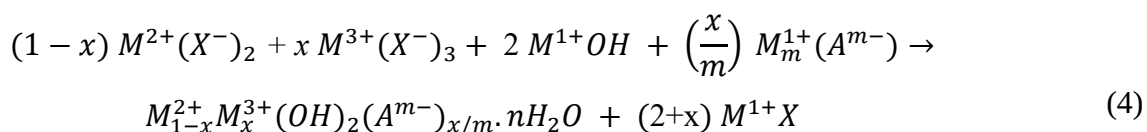
3.4. Métodos de síntese

Entre os avanços ocorridos nas últimas décadas, o desenvolvimento de novos métodos de síntese em laboratório foram os de maior importância para os HDL. Estes estudos, tiveram início com o trabalho pioneiro de Feitknecht por volta de 1930 [21,43]. Após sua publicação, vários trabalhos científicos foram realizados levando-se em consideração os tipos de metais, o grau de cristalinidade e o tamanho das partículas desejados, possibilitando o desenvolvimento

de novas metodologias de síntese da fase HDL [44–46]. Atualmente, os métodos de síntese podem ser classificados e subdivididos em duas categorias: síntese direta, em que os HDL são obtidos a partir de sais [47] e síntese indireta, em que os HDL são previamente preparados por um método direto e tem seu ânion interlamelar substituído [25]. Entre os métodos diretos, pode-se destacar a co-precipitação a pH variável, a co-precipitação a pH constante [48] e mais recentemente o método sol-gel [45]. Em relação aos métodos indiretos, a troca aniônica e a reconstrução do precursor calcinado, também conhecido como “efeito memória” [49] são mais comumente utilizados. A escolha de um desses métodos dependerá do aparato experimental disponível para síntese, bem como do tipo e características do material desejado. Nas próximas seções estes métodos serão descritos com mais detalhes.

3.4.1. Métodos de Síntese Direta – Co-precipitação

A co-precipitação, também chamada método sal-base, baseia-se na adição de uma solução contendo sais dos cátions sobre outra contendo base e os ânions a serem intercalados. Sendo normalmente representado pela equação (4):



em que M^{2+} e M^{3+} são os cátions divalentes e trivalentes a serem inseridos nas lamelas, X é normalmente nitrato ou cloreto, M^{1+} é um metal alcalino (Na, K) e A é o ânion a ser intercalado. A partir do controle do pH, essa via de síntese direta pode ser classificada em co-precipitação a pH variável ou a pH constante [13,14].

O método de co-precipitação a pH variável baseia-se na adição da solução alcalina (NaOH e/ou Na_2CO_3), contendo o ânion a ser intercalado, sobre uma solução de sais dos cátions metálicos (ou vice-versa), tendo assim, uma variação do pH de forma decrescente ou crescente. Apesar da simplicidade, este método não é normalmente utilizado pois leva a formação de HDL com baixa cristalinidade e/ou formação de fases segregadas como $Al(OH)_3$, uma vez que, a variação do pH ao longo da síntese pode promover a precipitação seletiva de apenas um dos cátions [26].

No caso da co-precipitação a pH constante, uma solução contendo os sais dos cátions metálicos é adicionada sobre uma solução contendo o ânion a ser intercalado, mantendo-se o pH constante pela adição de uma solução alcalina, normalmente NaOH. Esse método é o mais utilizado, sendo possível obter diversas combinações de HDL sintéticos com boa organização estrutural e pureza de fase. Um outro ponto a se evidenciar é que para cada combinação de

cátions escolhidos tem um valor específico de pH para que ocorra a co-precipitação e formação de HDL estruturalmente bem ordenados [14].

3.4.2. Métodos de Síntese Direta – Sol-gel

Entre os métodos de síntese direta dos HDL, a rota sol-gel é uma das vias de preparo menos utilizada, mesmo sendo capaz de produzir HDL com diversas combinações de cátions. As primeiras publicações utilizando essa rota de síntese começaram com Lopez e colaboradores, por meio da reação de solução alcoólica de alcóxidos metálicos contendo pequena porção de ácido clorídrico, com uma solução de tri-sec-butóxido de alumínio. A mistura era então aquecida ao refluxo e agitada durante a formação do gel [50].

Recentemente Tokudome e colaboradores [45], desenvolveram uma nova rota sintética com viés mais econômico e promissor para formação de uma ampla variedade de HDL com distribuição controlada de meso e macroporos. Esta nova rota, consiste na adição de óxido de propileno (PO) em uma solução dos cloretos dos cátions desejados em etanol/água. Nesse sistema, o PO funciona como um receptor de prótons (Figura 6) provenientes de um ácido (espécie metálica hidratada $[M(H_2O)_x]^{m+}$), apresentando em seguida uma reação de abertura do anel por bases conjugadas, ou ânion cloreto. Esta reação causa o aumento do pH da solução de forma homogênea, promovendo as reações de hidrólise e condensação de maneira controlada, levando a obtenção de géis [51,52].

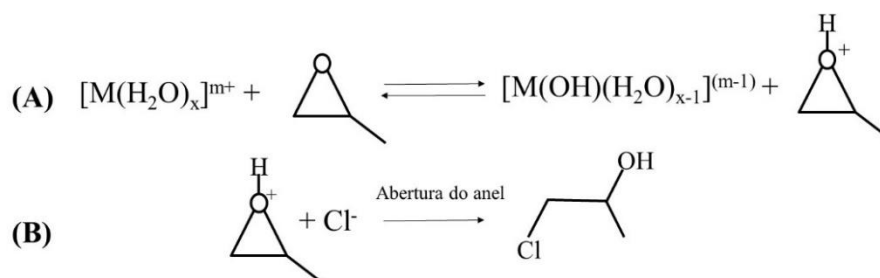


Figura 6: Esquema da reação sol-gel mediada por epóxido. Fonte: Adaptado de Kido [53].

Neste método, a transição sol-gel ocorre juntamente com a separação de fases do tipo decomposição espinodal, ou seja, espontaneamente formam-se duas fases, a fase gel e a fase fluida rica em solvente [54]. Sendo formado um gel úmido com estrutura bicontínua, na qual a fase gel e a fase rica em solvente estão entrelaçadas levando a formação de microestruturas finamente dispersas. Após a gelificação, a fase fluida é removida dando origem aos poros [55]. Na Figura 7, são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do HDL MgAl preparado por essa rota sintética.

A rota sintética proposta por Tokudome e colaboradores, tem como principais vantagens em relação aos primeiros métodos síntese de HDL via sol-gel, a maior solubilidade dos cloretos em água, o menor valor econômico dos sais utilizados e formação de materiais com porosidade controlada [56]. No entanto, essa rota sintética limita-se a utilização de apenas sais de cloreto. A utilização de sais como os de nitrato não promovem o aumento significativo do pH, devido à sua baixa nucleofilicidade. Assim, os íons NO_3^- não conseguem promover a abertura do anel do PO [57]. Esses resultados foram comprovados por Gash e colaboradores e são apresentados na Figura 8. Nesse experimento foi constatado que os sais de nitrato têm baixa efetividade no aumento gradual do pH durante a síntese sol-gel [51,52].

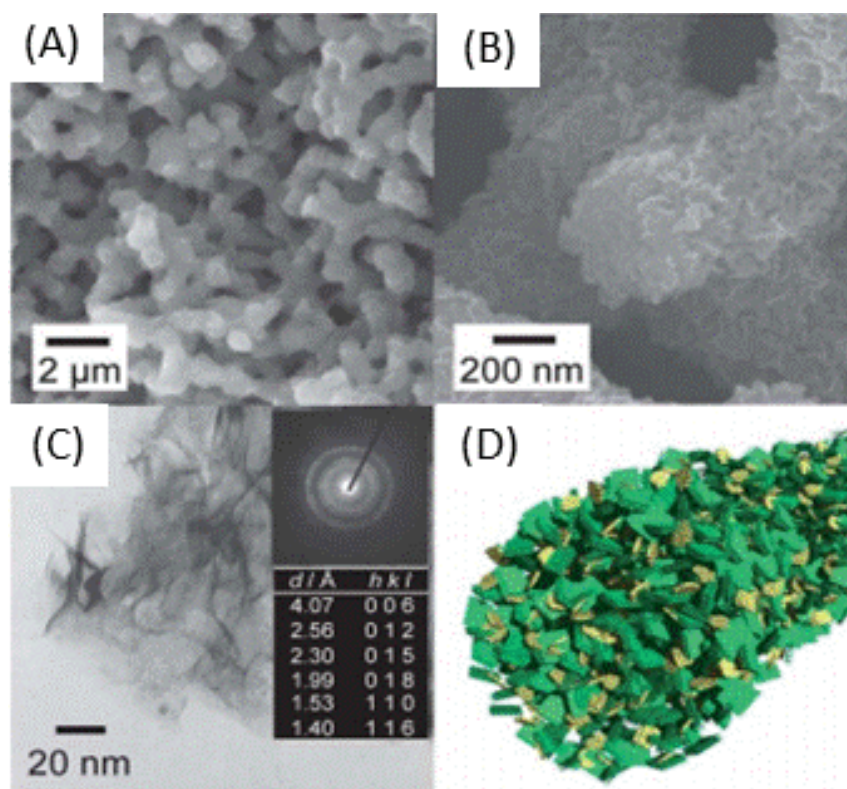


Figura 7: (A, B e C) Imagens de MEV e TEM do HDL de MgAl-Cl com estrutura hierárquica de poros, (D) representação esquemática da formação dos mesoporos nos interstícios das partículas. Fonte: Adaptado de Tokudome [45].

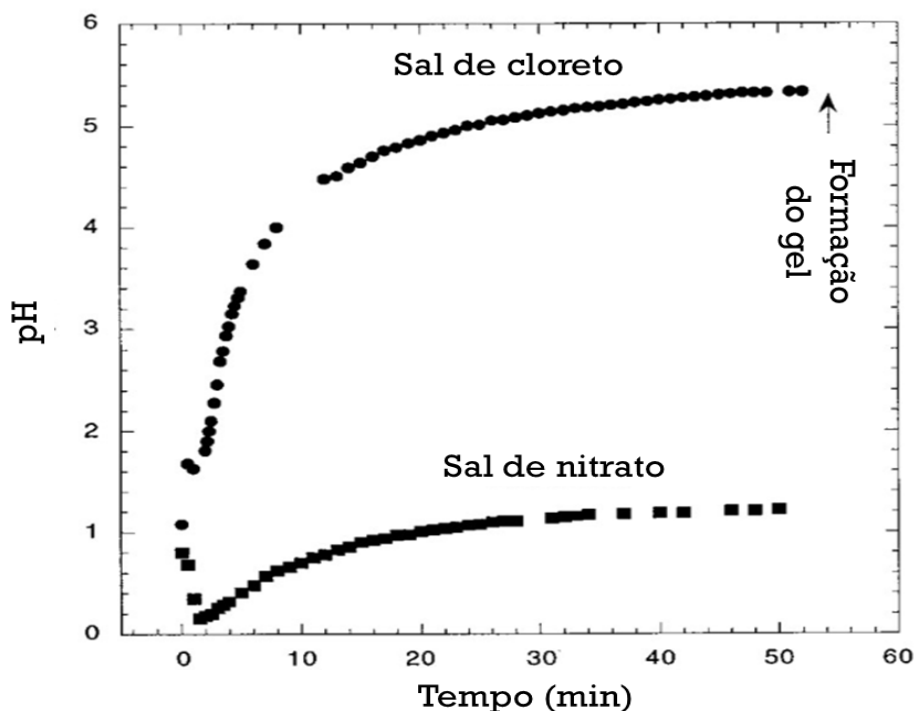


Figura 8: Evolução do pH em função tempo após adição de PO para em soluções dos sais de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Fonte: Adaptado de Gash [57].

3.4.3. Métodos de Síntese Indireta – Troca iônica

O método de troca iônica consiste na preparação prévia do HDL contendo ânions de baixa estabilidade no domínio interlamelar para uma posterior substituição. Dentre os ânions mais utilizados por essa rota de síntese destaca-se o NO_3^- , devido a sua menor afinidade frente a outros ânions como Cl^- e SO_4^{2-} , sendo assim mais passível de troca [13,58,59]. Nesse sistema, o ânion substituinte deve apresentar maior capacidade de estabilização da lamela (maior tendência de ser intercalado) e/ou estar em maior proporção. Este método é útil quando não é possível obter HDL pelo método de co-precipitação, devido à instabilidade de alguns ânions em meios básicos. Dentre os vários fatores que devem ser considerados para prever a capacidade da reação de troca iônica, vale destacar a afinidade pelo ânion substituinte, meio de troca, pH e composição química das lamelas [14,40,60].

3.4.4. Métodos de Síntese Indireta – Regeneração de um Precursor Calcinado

A regeneração do precursor calcinado conhecido também como “efeito memória” trata-se de uma propriedade muito interessante dos HDL, pois permite que o óxido misto formado pela calcinação em temperaturas entre 400 a 550 °C retome a estrutura lamelar original após entrar contato com água ou uma solução do ânion a ser intercalado. Esse fenômeno normalmente ocorre numa faixa de temperatura da ambiente até 80 °C [61–65]. Essa

reestruturação para estrutura original após a calcinação ocorre pela hidrólise do óxido seguido de processos de dissolução reprecipitação e agregação, induzidos pelo contato com água ou uma solução contendo ânions. Nessa via de síntese, geralmente são utilizados HDL contendo o ânion carbonato como precursor, devido sua maior facilidade de preparo e por esse ânion ser capaz de sair em uma forma volátil durante a calcinação. Da mesma forma que na troca iônica, esse método é utilizado para realizar a intercalação de espécies que não são favorecidas durante a etapa de síntese direta [26].

3.5. HDL, contexto atual.

Muito se evoluiu na compreensão estrutural dos HDL desde as primeiras publicações. O melhor entendimento aliado à percepção de sua potencialidade, fez com que aumentasse de forma significativa o interesse de pesquisadores acadêmicos e da indústria nas duas últimas décadas [11,66]. Tal crescimento é ilustrado pela Figura 9, que mostra um levantamento bibliográfico utilizando a base de dados Web of Science, utilizando as palavras-chave: “layered double hydroxide” e hydrotalcite.

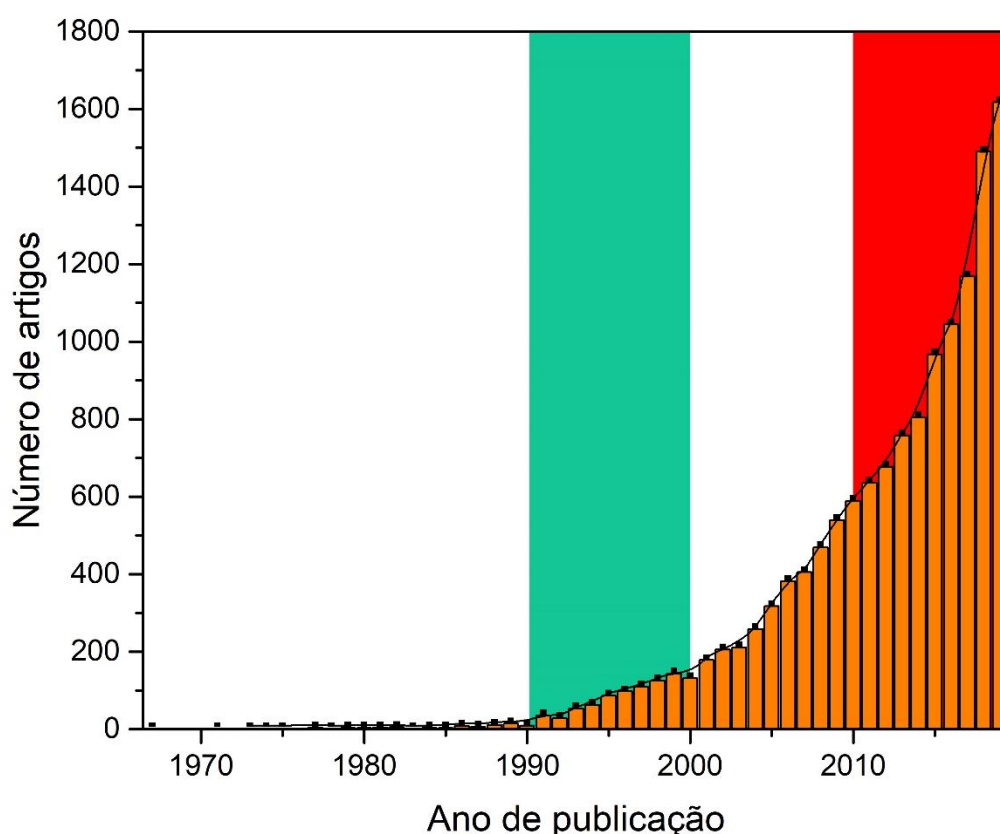


Figura 9: Número de artigos relacionados com HDL publicados desde 1965. Fonte: base de dados Web of Science, ISI, em 06/01/20.

O aumento exponencial das publicações apresentada na Figura 9, foi impulsionado pela aplicação dos HDL nas mais diversas áreas da ciência, como medicina [67], tratamento ambiental [68] e catálise [66]. Isto se deve, em parte, ao baixo custo, facilidade de preparo em grande escala e versatilidade de ajuste da composição, permitindo variar de maneira sistemática as propriedades químicas como basicidade, acidez, potencial oxidativo e redutivo.

Na área de medicina, os HDL têm atraído grande interesse em aplicações biomédicas, como na terapia do câncer, liberação controlada de medicamentos e bioimagem, pelo fato de apresentarem boa biocompatibilidade e baixa toxicidade celular. Nessas aplicações, as principais estratégias baseiam-se na utilização dos HDL como carreadores de medicamentos ou como agentes de contraste pela utilização de cations estruturais como Gd^{3+} e Mn^{2+} [69]. A utilização do HDL como carreador foi estudada por Oh e colaboradores [70], pelo encapsulamento do metotrexato (MTX) em um HDL do tipo $MgAl-CO_3$. O HDL produzido foi modificado com um ligante específico de célula cancerígena, o ácido fólico (AF), que possui afinidade muito alta para receptores de folato, que geralmente são super-expressos em vários cânceres humanos, como ovário, pulmão, rim e câncer de cólon. Os resultados mostraram boa estabilidade e especificidade da ligação da AF ao HDL, boa capacidade de absorção e de permeação celular, além de inibir a proliferação de células cancerígenas.

Outra aplicação de destaque é a utilização dos HDL no tratamento de águas residuais, devido as suas propriedades de troca iônica e alta área específica [12,71,72]. Um bom exemplo destas aplicações foi mostrado por dos Santos e colaboradores[73] em um estudo do efeito da calcinação de um HDL do tipo $MgAl-CO_3$ na adsorção do corante acid yellow 42 (AY42). Nesse trabalho, os autores constataram que o HDL calcinado (CHDL) foi cerca de 8 vezes mais eficiente que o HDL original, devido a saída dos ânions interlamelares durante a calcinação promovendo a regeneração estrutural da estrutura lamelar com a intercalação do AY42. Após comparação dos resultados obtidos com a literatura, os autores se posicionaram com um dos melhores resultados publicados até então. Outra possibilidade de aplicação dos HDL no tratamento de efluentes baseia-se em sua utilização como fotocatalisador. Nessa vertente, Zhao e colaboradores avaliaram a utilização de um HDL de $ZnAl-CO_3$ na formação dos nanocompósitos $ZnO/ZnAl_2O_4$. Os resultados mostraram um bom desempenho fotocatalítico frente ao ZnO monofásico ou a amostras de $ZnO/ZnAl_2O_4$, preparadas por co-precipitação ou por mistura física. Esse comportamento foi atribuído a heterojunção formada pelo forte acoplamento entre as fases de ZnO e $ZnAl_2O_4$ [74]. Outro trabalho de relevância é relatado por Prince e colaboradores, por evidenciar o efeito sinérgico das espécies presentes na estrutura do tipo HDL em aplicações fotocatalíticas. Nesse trabalho, o HDL calcinado formou uma

solução sólida, em que os orbitais do Zn, Al, Ga e O se combinam para gerar um band gap menor que o do ZnO [75].

A área de catálise, é a aplicação com a qual os HDL mais recebem destaque atualmente [66,68]. Nesses estudos, os pesquisadores procuram explorar ao máximo todas as características estruturais, para melhorar as taxas de conversão e seletividade das reações [46]. Como já mencionado, as principais características da estrutura dos HDL que as fazem alvo desse grande interesse, são a distribuição de forma ordenada dos cátions composicionais e a possibilidade de utilizar diferentes metais para produção de catalisadores multifuncionais, em que cada metal desempenhe papel fundamental ao longo da reação catalítica, como de suporte, promotor e catalisador [76]. Além disso, o sinergismo ocasionado pela interação dos diferentes cátions metálicos tem papel chave no melhor desempenho do catalisador como ilustrado no esquema da Figura 10.

Dentre as diversas reações em que os HDL são aplicados, os processos de maior interesse atualmente são a hidrogenação do CO_2 [77], geração de H_2 a partir da água, produção de O_2 a partir da água [78] e reforma a vapor de compostos gerados por biomassa como o etanol [79]. Em um estudo recente, Li e colaboradores [80] sintetizaram um catalisador derivado de HDL composto por CuZnGa-CO_3 para hidrogenação do CO_2 para metanol, e mostram que o material obtido possuía eficiência muito superior a maioria dos catalisadores à base de Cu relatados na literatura. Outro trabalho de destaque foi publicado recentemente por Yuan e colaboradores [78], onde foi demonstrando a elevada eficiência de um HDL de NiFe-CO_3 como eletrocatalisador nas reações de evolução de H_2 (HER) e O_2 (OER) a partir da eletrólise da água em pH neutro. Os autores avaliaram a atividade catalítica da estrutura do HDL inicial e do HDL regenerado pelo efeito memória em água. Os resultados, mostraram que a hidratação dos intermediários formados pela calcinação, foi responsável por introduzir defeitos de vacância, aumentando significativamente a eficiência do processo de produção de H_2 em pH neutro pelo HDL regenerado.

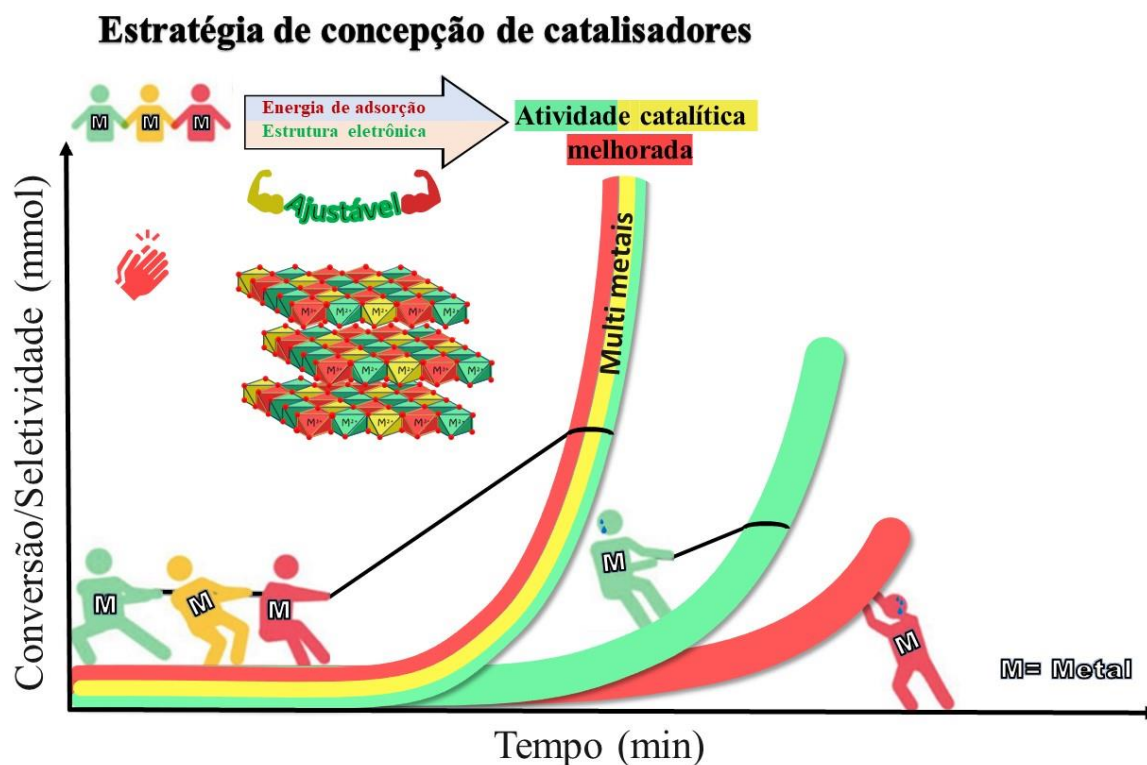


Figura 10: Ilustração sobre os benefícios do sinergismo entre os metais inseridos nos HDL na catálise. Fonte: adaptado de Kim [81].

Apesar dos bons resultados descritos na literatura, catalisadores baseados em HDL podem se tornar ainda mais eficientes, visto que grande parte do seu potencial estrutural é ainda pouco explorado. Como mencionado, os HDL são constituídos por cátions metálicos com dispersão uniforme em nível atômico, formando lamelas (2D) do tipo brucita com dimensão nanométrica. No entanto, os processos tradicionais de síntese e secagem resultam na formação de estruturas tridimensionais (3D) nomeadas como rosas de areia, com tamanhos de partículas (agregados) muito grandes, geralmente no intervalo de várias dezenas ou até centenas de micrômetros [82]. Essa agregação do tipo face-aresta ocorre devido à alta carga superficial e à natureza hidrofílica das lamelas, promovendo diminuição da área específica e, consequentemente, a área de contato do HDL com o meio reacional. Dessa maneira, a baixa área específica e o grande tamanho dos agregados prejudicam a exploração de todo o seu potencial estrutural [46,82].

A síntese de HDL altamente porosos e dispersos é de grande interesse, para aplicações como catalisadores heterogêneos e suportes de catalisadores. Dessa maneira, uma maior atenção tem sido dada a todas as etapas de síntese, como a escolha dos reagentes, do procedimento sintético e método de secagem com vistas a produção HDL com estruturas que facilitem o transporte dos reagentes e dos produtos, assim como o contato amplo das lamelas

com meio reacional. Um exemplo da importância de tais parâmetros foi publicado por Wang e colaboradores [82], que avaliaram o efeito do tratamento com solventes orgânicos miscíveis (AMOST) antes do isolamento final do sólido formado pelo método de co-precipitação convencional. Por este estudo, foi observado que o HDL de ZnAl-borato disperso em acetona, apresentou uma área específica de $458 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ enquanto que o HDL lavado apenas com água apresentou $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Essa mudança significativa, pode ser explicada pelo crescimento via empilhamento camada a camada, neste aspecto a água age solvatando os ânions e promovendo a ligação de hidrogênio entre as partículas de HDL. No entanto, com a troca da água por acetona como moléculas interlamelares ou ligadas à superfície, as lamelas dos HDL ficam mais fáceis de dispersar, não ocorrendo a agregação do material como na secagem convencional. Tais resultados mostraram que a escolha do método de secagem é também fundamental nas características finais dos HDL obtidos por co-precipitação.

Outra estratégia para aumentar exposição das lamelas ao meio reacional baseia-se na utilização de moldes (templates) como sílica [83], biocarvão [84,85], surfactantes [86] e nanoesferas de carbono [87], que atuam como agentes direcionadores do crescimento dos cristais de HDL. Após a formação e crescimento da fase HDL, o molde é eliminado por combustão ou dissolução, formando uma estrutura do tipo casca com interior oco. Nessa vertente Xiang e colaboradores [88], realizaram a cristalização do HDL e a carbonização da glicose simultaneamente sob condições hidrotérmicas. As nanoesferas de carbono formadas conjuntamente com o HDL foram removidas por decomposição térmica gerando uma grande quantidade de mesoporos interconectados.

Com o mesmo intuito Shao e colaboradores [89], utilizaram microesferas de SiO_2 como direcionadores de crescimento de HDL de NiAl-CO_3 . Os autores mostraram que as microesferas de SiO_2 desapareciam durante o tratamento hidrotérmico, formando microesferas ocas de HDL com área específica ($124,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 10 vezes superior ao HDL via co-precipitação ($13,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Outra estratégia para melhorar a acessibilidade do meio reacional e assim facilitar a difusão dos reagentes, é a utilização do óxido de polietileno (PEO) no método de síntese sol-gel. Nesta rota sintética, a transição sol-gel ocorre juntamente com a separação de fases do tipo decomposição espinodal. Esse tipo de separação ocorre espontaneamente formando duas fases, a fase gel e a fase fluida. Após a gelatinização, a fase fluida (solventes/ PEO) é removida com relativa facilidade criando poros de tamanhos micrométricos e nanométricos [45,53]. Nessa linha de pesquisa, Tokudome e colaboradores publicaram diversos trabalhos científicos, avaliando parâmetros, como quantidade de PEO, tempo de tratamento hidrotérmico e

temperatura de secagem. Sendo observado que a adição de PEO é fundamental para criação de macroporos, que a temperatura de secagem do gel não influencia drasticamente na estrutura e na porosidade dos HDL e que a rota sol-gel por eles desenvolvidos quando comparado método de co-precipitação tradicional resultaram em maior porosidade e menor tamanho de cristalito como mostrado na Figura 11.

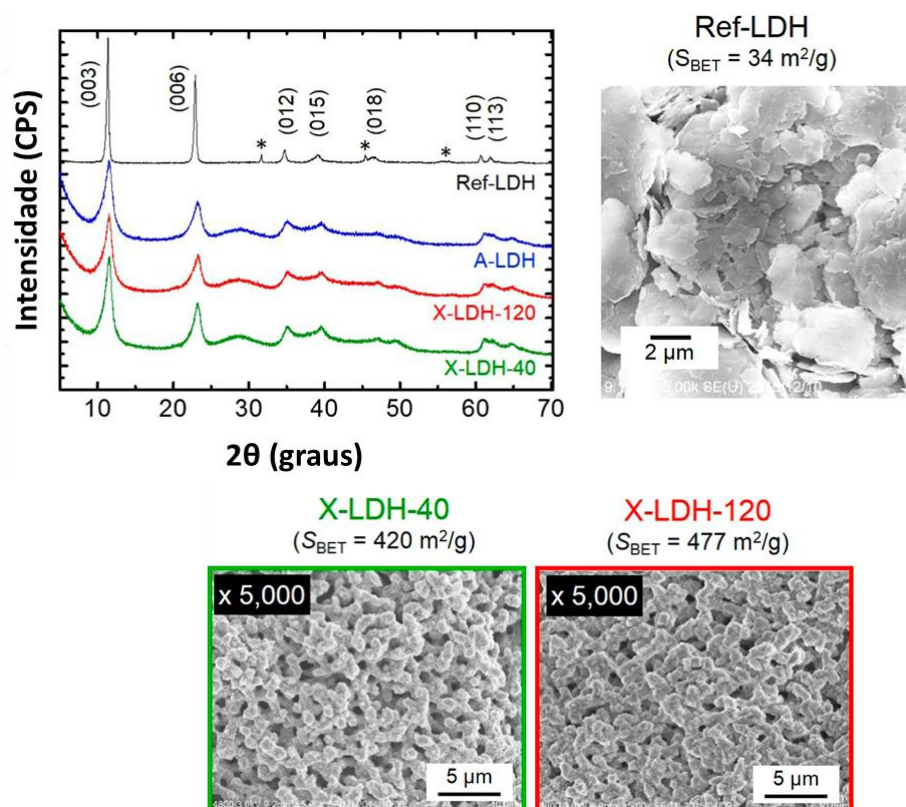
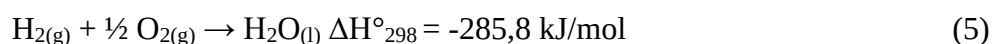


Figura 11: Padrões de DRX e imagens de MEV das amostras do HDL preparado por co-precipitação (Ref-LDH), HDL preparado por sol-gel e seco a 40 °C (X-LDH-40) e HDL preparado por sol-gel e seco a 120 °C (X-LDH-120) (*) Fase de impureza NaCl. Fonte: Adaptado de Tokudome [45].

3.6. Reforma a vapor do etanol (ESR)

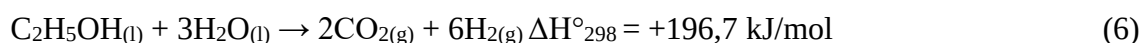
Dentre as diversas aplicações dos HDL em catálise, as reações para produção de H₂ são as que mais se destacam. O grande interesse na produção de H₂ deve-se ao seu alto poder calorífico e baixo impacto ambiental. Sendo, portanto, uma promissora fonte de energia limpa, uma vez que, sua queima ocorre sem emitir poluentes [2].



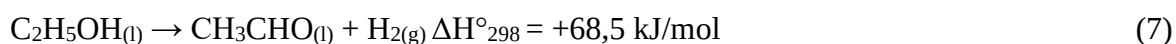
A demanda pela produção e utilização do H₂ é impulsionada pela crescente preocupação com as emissões de gases causadores do efeito estufa (GEE) como o CO₂. Em 2015, o consumo total mundial de energia primária foi de cerca de 1,62·10⁴ GWh, do qual 80% foi fornecido a partir de combustíveis fósseis. Consequentemente, cerca de 32Gt de CO₂ foram liberados na atmosfera [90]. Em um cenário como o de costume, esse número deverá crescer para cerca de

48 Gt ao ano até 2040. Desta forma, o caminho da descarbonização é um dos maiores desafios globais da atualidade, pois influencia na alteração da temperatura média da superfície da terra, no nível dos oceanos e na sobrevivência de certas espécies. Assim, a emissão de gases causadores do efeito estufa (GEE) como dióxido de carbono (CO_2) passou a se tornar tema de reuniões globais com presença de cientistas e governantes de diversos países. Nesse contexto, o Acordo de Paris assinado por 195 países participantes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (UNFCCC) teve por objetivo principal reduzir emissões de GEE oriundos principalmente de combustíveis fósseis, uma vez que, as emissões globais de CO_2 aumentaram em 2,2% ao ano, em média, entre 2005 e 2015 [91–93] .

No entanto, o H_2 é uma forma secundária de energia, sendo produzida a partir de uma fonte primária. Um dos processos químico mais comuns de produção de H_2 é a reforma do vapor do metano [94] proveniente do gás natural que acaba por não resolver o problema da dependência de combustíveis fósseis. Assim, para diminuir a dependência de forma parcial ou total, a situação atual exige que o H_2 seja produzido a partir de uma fonte renovável. Nesse contexto, o etanol é um candidato sustentável devido à sua disponibilidade crescente, natureza biodegradável, baixa toxicidade, facilidade de transporte e alto teor de átomos de hidrogênio em uma única molécula [2]. Além disso, a reforma a vapor do etanol (ESR - Ethanol Steam Reforming) é termodinamicamente viável, não causa envenenamento do catalisador, devido à completa ausência de impurezas como o enxofre, e se destaca pela elevada quantidade de H_2 formada. Sendo possível produzir até 6 mol de H_2 para cada mol de etanol, como é mostrado pela relação estequiométrica [95]:



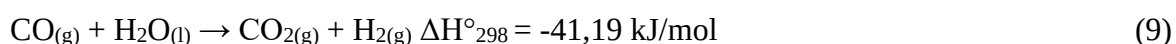
Porém outras reações podem ocorrer de forma concorrente, levando a formação de produtos indesejáveis como CO , CH_4 , H_2O , C_2H_4 , CH_3COCH_3 , entre outros, diminuindo a eficiência de conversão do etanol a H_2 [96,97]. Este conjunto de reações pode incluir, por exemplo, desidrogenação do etanol em acetaldeído:



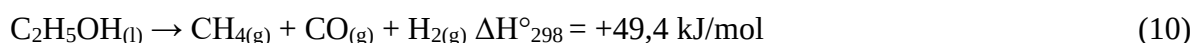
Decomposição do acetaldeído em CH_4 e CO :



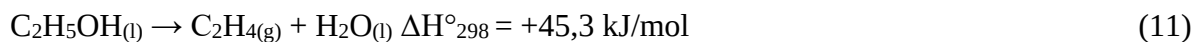
Reação de deslocamento gás-água (water gas shift reaction, WGSR):



Decomposição do etanol em CH_4 , CO e H_2 :



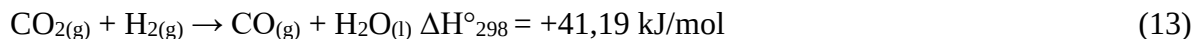
Desidratação do etanol em etileno:



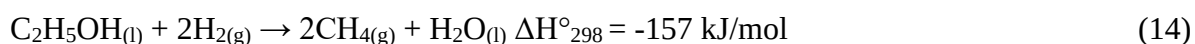
Reforma a vapor do metano:



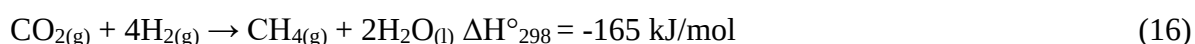
Formação de CO via reação reversa WGSR



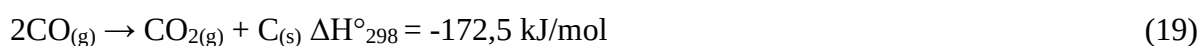
Hidrogenólise do etanol em CH_4 e H_2O :



Metanação:



Reações responsáveis pela deposição de carbono na superfície do catalisador:



Na reação de ESR diversos catalisadores têm sido aplicados, entre eles destacam-se os catalisadores a base de Ni e Co metálico, devido à viabilidade econômica quando comparado aos metais nobres (Pt, Pd e Rh) [76], alta disponibilidade e elevada capacidade de romper as ligações C-C [98]. Entre os metais de transição, os catalisadores a base de Ni são mais utilizados que os de Co, pois, oferecem uma atividade catalítica apreciável, boa estabilidade na produção de H_2 e baixo custo. No entanto, um dos maiores desafios encontrados na aplicação destes catalisadores é desativação promovida pela formação de coque e sinterização da fase ativa [97].

Na tentativa de minimizar a formação de coque na superfície do catalisador, modificações com óxidos básicos, tais como MgO, CaO, CeO_2 , La_2O_3 e Y_2O_3 tem sido realizadas para diminuir a acidez do catalisador que é prejudicial à formação de coque, promover enriquecimento eletrônico da superfície promovendo uma baixa seletividade à reação de Boudouard (equação 19) e gaseificação de espécies de carbono, devido ao aumento da adsorção de moléculas de água [95,99,100]. Além disso, a presença de óxidos de CeO_2 , La_2O_3 e Y_2O_3 podem promover a formação de espécies de oxicarbonatos superficiais que promovem a gaseificação do coque formado [1,97].

Portanto, a utilização do HDL como catalisador na reação de ESR pode ser extremamente viável e favorável, quando comparado a catalisadores preparados por impregnação de sais de Ni e Co em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pois a estrutura HDL permite comportar todos

esses elementos supracitados em uma única estrutura, promovendo sinergismo entre os elementos interdispersos nas lamelas. Além disso, quando comparado aos catalisadores suportados, os HDL apresentam melhor dispersão da fase ativa, menor tamanho de partícula e menor taxa de sinterização, promovendo uma maior taxa de conversão, melhor seletividade e maior estabilidade [10,11,60,68].

Como mencionado, a utilização da estrutura HDL para o preparado de catalisadores, tem como maior destaque a dispersão controlável dos metais constituintes. No caso de catalisadores que possuam como fase ativa o cátion M^{2+} como o níquel, obtém-se uma maior dispersão da fase ativa (Ni^0) com a utilização de um segundo cátion M^{2+} , na estrutura do HDL precursor [14,29,68]. Dentre os cátions M^{2+} que podem ser utilizados, tem-se como destaque o Zn^{2+} , devido a sua boa compatibilidade para o preparo de HDL do tipo NiZnAl, baixo custo, e alta disponibilidade [2,101]. Além disso, o ZnO quando usado como suporte inibe a desidratação do etanol para eteno e atua como catalisador, sendo capaz de produzir consideráveis quantidades de hidrogênio [102–104].

Cruz e colaboradores [105], avaliaram o efeito do suporte na reação de reforma do etanol e observaram que a utilização HDL contendo Ni foi mais seletiva e estável para produção de H_2 quando comparado ao catalisador Ni/ Al_2O_3 preparado pelo método de impregnação por via úmida. Segundo García-Sancho e colaboradores [106], catalisadores derivados dos HDL são mais estáveis e ativos do que a alumina impregnada com Ni na reação de reforma do metano. Os autores mostraram que a maior taxa de deposição de carbono é a principal causa de desativação do catalisador suportado na alumina.

Resultados semelhantes também foram publicados por Wang e colaboradores [107], que verificaram que o catalisador derivado do HDL possui maior seletividade para H_2 e maior taxa de conversão de etanol em relação ao catalisador preparado por impregnação. Este melhor desempenho foi justificado pelo menor tamanho de partículas de Ni^0 e menor taxa de sinterização para o catalisador derivado da estrutura HDL.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e Métodos

4.1.1. Preparação dos catalisadores

Neste trabalho, os catalisadores foram preparados a partir de HDL, contendo em sua estrutura os cátions: Ni^{2+} para formação de nanopartículas metálicas, Zn^{2+} e Al^{3+} para composição do suporte. A formação do catalisador final foi feita pela decomposição térmica do HDL precursor para formação dos óxidos mistos e redução em atmosfera de H_2 (ativação do catalisador).

4.1.2. Preparação dos HDL

A síntese dos HDL foram realizadas a partir de uma adaptação da metodologia desenvolvida por Tokudome e colaboradores [45]. Nesta rota os sais metálicos $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich®) foram dissolvidos em uma mistura de 4,0 mL de água deionizada e 3,0 mL de etanol (Figura 12 (A)). No caso dos HDL sintetizados com PEO (óxido de polietileno, $M_w = 1000000 \text{ g mol}^{-1}$), adicionou-se 0,03 g de PEO à solução salina. Após a adição dos reagentes o sistema permaneceu em agitação à temperatura ambiente. Em seguida, 1,8 mL de óxido de propileno (PO) foi adicionado ao sistema, que permaneceu sob agitação por 1 min, sendo posteriormente transferido para um banho maria a 40 °C para gelatinização. Após a formação e envelhecimento por 24 h, o gel úmido foi embebido em 50 mL de álcool isopropílico e submetido a oito trocas de solvente a 40 °C (Figura 12 (B e C)). Por fim, as amostras foram secas a 40 °C (Figura 12 (D e E)), maceradas em almofariz e padronizados com uma peneira Bertel abertura em mm/mm = 106, USS/ASTM = 140 e tyler/mesh = 150 (Figura 12 (F)). As quantidades dos reagentes utilizadas em cada síntese estão detalhadas na Tabela 1.

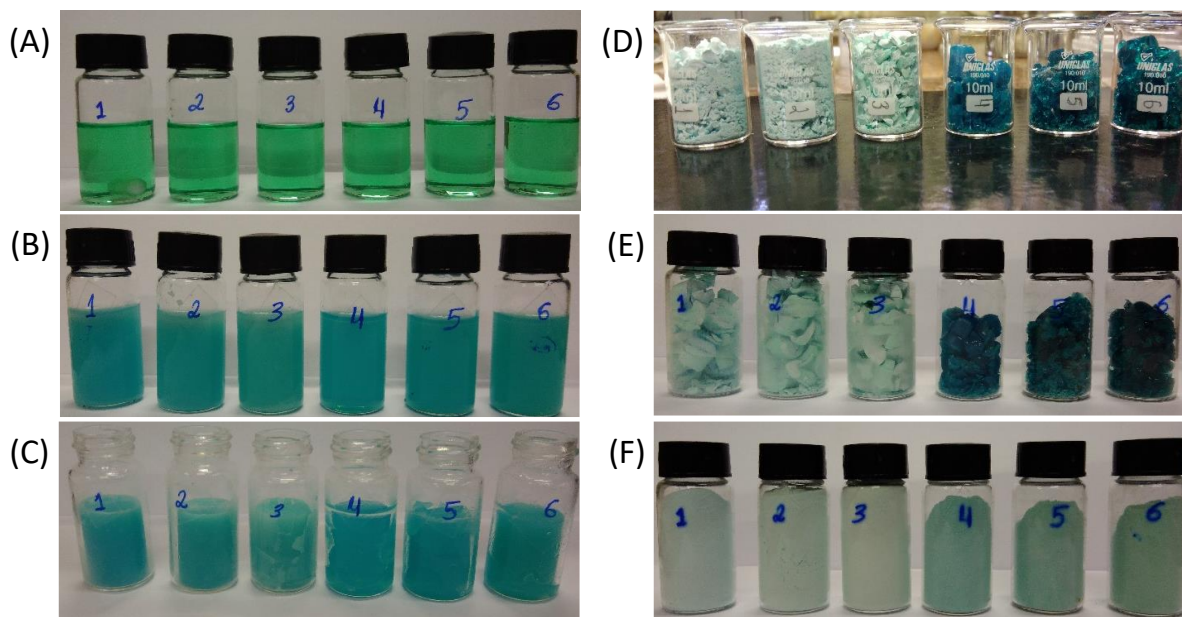


Figura 12: Etapas do preparo dos HDL pelo método sol-gel: (A) solução dos cátions em água/etanol, (B) gel de HDL formado após adição de PO, (C) gel de HDL após troca de solvente, (D) (E) HDL seco e (F) HDL macerado. Fonte: o autor.

Tabela 1: Quantidade dos sais utilizados na síntese dos HDL.

Amostra	(%m/m Ni)	Quantidade (mmol)				Total (mmol cátions)
		Ni ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Y ³⁺	
Bohemita	0	-	-	6,55	-	6,55
Ni _{0,1} Al	5	0,655	-	6,55	-	7,205
Ni _{0,2} Al	10	1,310	-	6,55	-	7,860
Ni _{0,3} Al	15	1,965	-	6,55	-	8,515
Ni _{0,4} Al	18	2,620	-	6,55	-	9,170
Ni _{0,5} Al	22	3,275	-	6,55	-	9,825
Ni _{0,1} Zn _{0,4} Al	4	0,655	2,20	6,55	-	9,825
Ni _{0,2} Zn _{0,3} Al	8	1,310	1,65	6,55	-	9,825
Ni _{0,3} Zn _{0,2} Al	13	1,965	1,31	6,55	-	9,825
Ni _{0,4} Zn _{0,1} Al	17	2,620	0,655	6,55	-	9,825
Ni _{0,3} Zn _{0,2} AlY	15	1,965	1,310	6,06	0,49	9,825
Ni _{0,3} Zn _{0,2} Al PEO	15	1,965	1,10	6,55	-	9,825
Ni _{0,3} Zn _{0,2} AlY PEO	15	1,965	1,310	6,06	0,49	9,825

4.1.3. Preparação dos óxidos mistos

Para a preparação dos óxidos mistos, os HDL foram decompostos termicamente por meio do aquecimento da temperatura ambiente até 450 °C, com uma taxa de 10 °C min⁻¹ e uma vazão de 30 mL min⁻¹ de ar sintético. Ao final da rampa de aquecimento, as amostras permaneceram em 450 °C por 60 min antes de serem resfriadas até a temperatura ambiente.

4.1.4. Ativação e reação de ESR

Para ativação e avaliação das amostras na reação de ESR, 100 mg dos catalisadores foram aquecidos a 600 °C em um reator tubular de quartzo, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob vazão de 60 mL min⁻¹ de H₂. Ao final da rampa de aquecimento, as amostras permaneceram em 600 °C por 60 min. Em seguida a temperatura foi reduzida a 400 °C para realização da reação de ESR, que ocorreu nas temperaturas de 400, 450, 500, 550 e 600 °C sob vazão de 60 mL min⁻¹ (etanol 5%, água 10% e He 85%) por meio de um saturador a 50 °C. Já os testes de estabilidade dos catalisadores com a reação de ESR, foram realizados a 500 °C por 6 h.

A conversão e a formação dos produtos foram acompanhadas por um espectrômetro de massa Pfeiffer PrismaPlus QMG 220. Para todos os experimentos a composição da fase gasosa foi calculada a partir do sinal de espectrômetro de massas utilizando as proporções *m/z* de 44, 32, 31, 28, 26, 15, 2 para o CO₂, CH₃CHO, CH₃CH₂OH, CO, C₂H₄, CH₄, e H₂, respectivamente.

A conversão de etanol foi calculada de acordo com a equação:

$$\text{Conversão de etanol (\%)} = \frac{I_{in} - I_{out}}{I_{in}} \times 100 \quad (21)$$

onde *I*_{in} e *I*_{out} são a intensidade do sinal do etanol (*m/z* = 31) na entrada e saída do reator.

4.2. Caracterização das amostras

4.2.1. Difração de raios X (DRX) convencional

Os difratogramas de DRX das amostras foram registrados em um difratômetro Bruker D2 PHASER usando a radiação Cu-Kα em $\lambda = 0,15406$ nm. As amostras em pó foram acomodadas sobre porta-amostra de PMMA com auxílio de uma lâmina de vidro, para a deixar a sua superfície regular. Foi utilizada uma voltagem de 30 kV, corrente de 10 mA e uma rotação do porta-amostra de 15 rot min⁻¹, para evitar efeitos de orientação preferencial. Os difratogramas foram coletados com passos de 0,02° e tempo de exposição de 1 s, entre os ângulos 2θ de 4 e 90°.

4.2.2. Difração de raios X (DRX) *in situ*

As medidas de DRX *in situ* durante a ativação do catalisador foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) na linha de luz XPD com um monocromador Si(111) com a energia ajustada em 8 keV ($\lambda = 0,15498$ nm) e um detector Mythen 1K com resolução angular $0,003^\circ 2\theta$. Para realização dos experimentos as amostras foram inseridas em um forno desenvolvido no próprio centro de pesquisas, que possibilita controlar a variação da temperatura e a atmosfera. Difrátogramas mais detalhados na faixa de 2θ entre 5 a 70° , foram adquiridos na temperatura ambiente e após patamar de redução a 600°C . Durante a rampa de aquecimento ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) foram coletados difratogramas em 2θ entre 30 e 49° , com tempo de exposição de 2 s, buscando uma melhor resolução temporal.

4.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho foram coletados utilizando 64 varreduras entre 400-4000 cm^{-1} em um espectrômetro FTIR - VERTEX 70 (Bruker) equipado com um acessório de ATR (reflectância total atenuada).

4.2.4. Termogravimetria

Os perfis de perda de massa das amostras foram obtidos pela análise termogravimétrica (ATG) usando uma termobalança SDT Q600 (TA Instruments). As amostras condicionadas em cadinho de alumina de 90 μL foram aquecidas com uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob vazão de ar de 30 mL min^{-1} .

4.2.5. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2

A área específica e porosidade das amostras, foram determinadas por isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio com um equipamento ASAP 2010 adquirido da Micromeritics. As amostras foram previamente degasadas a 200°C por 12 h sob vácuo primário. Os valores de área específica foram calculados por meio do modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e a distribuição de tamanho de mesoporos pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), para a isoterma de adsorção e dessorção [108].

4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microestruturas das amostras foram observadas com um microscópio eletrônico de varredura (XL-30, Philips), operando nos modos de detecção de elétrons secundários e

retroespalhados. As amostras foram depositadas em uma fita condutora dupla-face de carbono, sem recobrimento condutor.

4.2.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Para obter informações sobre as características morfológicas, como forma e tamanho das nanopartículas metálicas, os catalisadores após reação foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão. As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico FEI Tecnai G2F20, operado a 200 kV com um detector de raios X por dispersão em energia (EDX). As amostras foram suspensas em isopropanol por tratamento ultrassônico e uma gota da suspensão foi depositada em uma grade de cobre revestida com filme de carbono.

4.2.8. Dessorção à Temperatura Programada (TPD-CO₂)

A dessorção de CO₂ à temperatura programada (TPD-CO₂) foi utilizada com o intuito de avaliar a presença de sítios básicos. Na análise, 100 mg de amostra foi aquecida a 10 °C min⁻¹ até 600 °C, sob uma vazão de 50 mL min⁻¹ de He. A temperatura final foi mantida por 1 h, a fim de eliminar as impurezas adsorvidas. O forno foi então resfriado a 100 °C e o CO₂ foi alimentado a 60 mL min⁻¹ por 1 h. A etapa de purga foi realizada com He (30 mL min⁻¹) por 1 h, seguida de aquecimento a 600 °C a 10 °C min⁻¹ para dessorção. A dessorção de CO₂ foi monitorada em $m/z = 44$, usando um espectrômetro de massa Pfeiffer PrismaPlus QMG 220.

4.2.9. Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

A formação das partículas de HDL durante a gelatinização foi estudada *in situ* por SAXS (linha de luz SAXS1) no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS, Campinas, Brasil). A linha equipada com um espelho silicon-W/B4C para focalizar o feixe de raios X monocromático no plano do detector ($\lambda = 1,488 \text{ \AA}$). O detector 2D (Pilatus 300k) foi posicionado a 2 m da amostra, permitindo registrar o espalhamento em um intervalo q de 0,15 a 4 nm⁻¹ ($q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$, $2\theta = \text{ângulo de espalhamento}$). No estudo do processo de gelatinização *in situ*, as amostras foram colocadas em um porta-amostra de líquidos e mantidas a 40 °C durante os primeiros 60 min da transição sol-gel.

4.2.10. Espectroscopia de absorção de raios X

A caracterização da ordem local foi feita por medidas de espectroscopia de absorção de raios X (Quick-XAS) realizadas na linha de luz ROCK (Rocking Optics for Chemical Kinetics) [109] no síncrotron SOLEIL (Gif-sur-Yvette, França). Os espectros foram coletados na região

de energia da borda K do Ni (8333 eV) com uma frequência de oscilação de 2 Hz do monocromador de Si(111) do tipo channel cut, permitindo registrar dois espectros a cada 0,5 s. As amostras dos HDL calcinados (10 mg) foram diluídas em nitreto de boro (BN, 30 mg) e colocados em um forno porta-amostras desenvolvido no próprio laboratório [110]. Inicialmente as amostras foram aquecidas a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ com patamar de 60 min, sob vazão de 20 mL min^{-1} de hidrogênio diluído em hélio (5% H_2 /95% He). Os testes catalíticos foram realizados a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 h para os catalisadores $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$ alimentando o reator com um vazão de 6 mL min^{-1} (etanol 5%, água 10% e He 85%) por meio de um saturador a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$; e a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h para os catalisadores $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al PEO}$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY PEO}$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ alimentando o reator com um vazão de 20 mL min^{-1} (etanol 5%, água 10% e He 85%) por meio de um saturador a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. A análise simultânea da composição dos gases na saída do reator, foi realizada com auxílio de um espectrômetro de massas MKS Cirrus LM99 Analyser.

Para melhorar a razão sinal/ruído, os espectros coletados foram somados, obtendo-se uma média de 10 espectros e uma resolução temporal de 5 s por espectro. A calibração em energia e a normalização dos dados brutos foram feitas primeiramente usando uma interface gráfica para usuários (GUI) em Python, desenvolvida na linha de luz ROCK. Os conjuntos de dados normalizados foram analisados por resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes (MCR-ALS) [111] e análise de componentes principais (PCA) usando o código MCR-ALS GUI 2.0 desenvolvido por Tauler e colaboradores, na plataforma Matlab® [112].

O princípio da análise MCR-ALS envolve a determinação algébrica de um conjunto provável de espectros puros e concentrações, capaz de explicar a totalidade do conjunto de dados, por interação e minimização da matriz por meio do método dos mínimos quadrados alternantes [113]. Isso permite extrair os componentes cuja soma constitua o espectro experimental sem induzir tendências, como recorrer a hipóteses sobre as espécies envolvidas durante a reação ou o uso de espectros de referências, que podem não ser apropriados [114]. Neste método um conjunto de dados normalizados de XAS é definido como uma matriz D , resultante da combinação de três matrizes seguindo a equação matricial (22): C a concentração das componentes puras, S os espectros XAS normalizados das componentes puras, e E as incertezas experimentais.

$$D = C \times S^T + E \quad (22)$$

onde S^T é a matriz transposta de S . Restrições de condições físicas e químicas apropriadas nas matrizes C e S são impostas para ajudar na convergência da resolução multivariada de curvas.

Neste sentido, restringimos as matrizes C e S^T pelo uso de restrições físicas significativas, tais como a não-negatividade da concentração e do espectro de absorção e/ou a concentração de unimodalidade, o que significa que nenhum máximo secundário pode descrever os perfis de concentração das espécies.

Para iniciar a minimização pelo MCR-ALS é necessário determinar o número de componentes que descreve a matriz D e também para fornecer uma suposição inicial, tanto para a matriz de concentração quanto para a matriz de espectros. Para esse propósito, o método de Decomposição de Valor Singular (SVD) que descreve D como vetores ortogonais foi previamente utilizado para análise de classificação das matrizes C e S^T [113]. Um gráfico que exibe os autovalores obtidos por SVD para cada componente dispostos em ordem decrescente em função do número de espectros em D , foi utilizado para estimar o número de componentes. O número de componentes a ser retido usando esse gráfico (Figura 13) é aquele presente na inclinação antes do ponto que inicia a linha com tendência assintótica. Neste caso, a análise SVD indica que a variância das matrizes D obtida durante o processo de ativação e reação dos HDL, pode ser descrita considerando apenas 3 componentes na borda K do Ni.

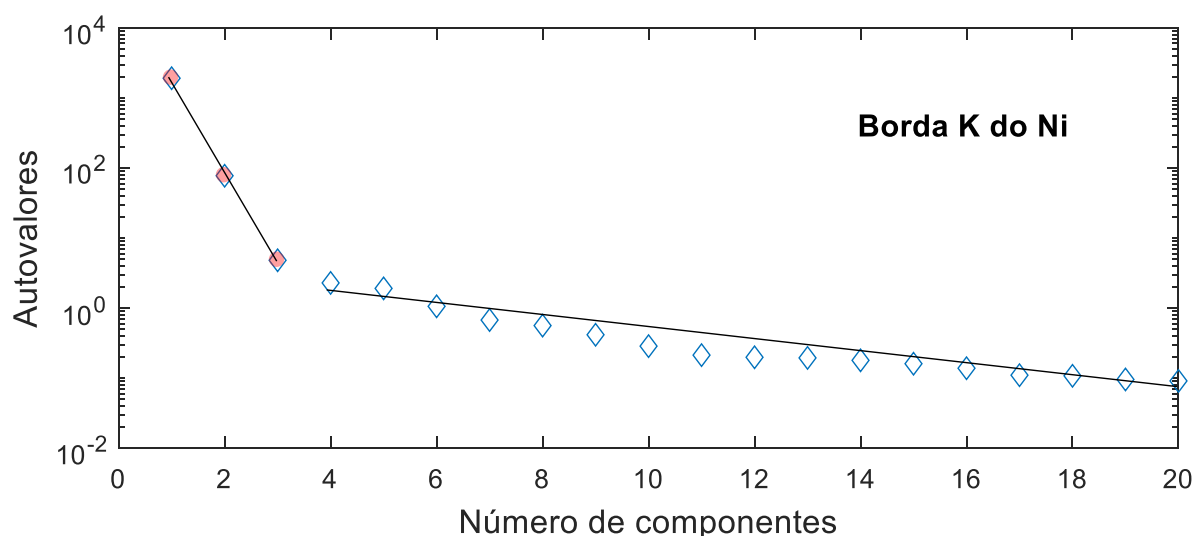


Figura 13: Gráfico usado na determinação do número de componentes a ser empregado no tratamento cinético dos espectros Quick-XAS na borda K de absorção do Ni medidos durante a ativação e reação dos catalisadores. Fonte: o autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Produção e aplicação dos HDL Ni_xAl e $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Al}$ como catalisadores na reação de reforma a vapor do etanol

5.1.1. Introdução

Nesta seção é apresentado um estudo sistemático sobre o preparo de HDL com diferentes quantidades de Ni^{2+} e Zn^{2+} por meio do processo sol-gel. Neste estudo, avaliou-se o efeito da variação dos parâmetros de síntese no controle das características estruturais relacionadas a porosidade, cristalinidade e seletividade para produção de H_2 pela reação de ESR. Além disso, são apresentados os resultados dos estudos *in situ* dos catalisadores durante a ativação e reação de ESR. Nesta etapa, buscou-se compreender os parâmetros que influenciam na atividade e estabilidade dos catalisadores durante a reação. Parte dos resultados foram obtidos na linha de luz ROCK (Rocking Optics for Chemical Kinetics) do Síncrotron SOLEIL, Saint-Aubin.

5.1.2. Formação e crescimento dos HDL

A avaliação da formação da estrutura HDL para as amostras Ni_xAl e $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Al}$ ($x = 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1$ e $0,0$) e ($y = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$) foram realizadas por análises de DRX após a secagem e trituração dos géis preparados (Figura 14). A evolução dos difratogramas apresentados na Figura 14 indica, que a adição crescente do cátion Ni^{2+} promove a melhoria da definição de picos basais (001), (003) e (006) relacionados com o plano de empilhamento das lamelas, característicos da estrutura HDL [25]. Por outro lado, a amostra composta somente por alumínio apresenta padrão de difração atribuído a formação da bohemita (JCPDS 21-1307) um oxi-hidróxido de alumínio ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) [115].

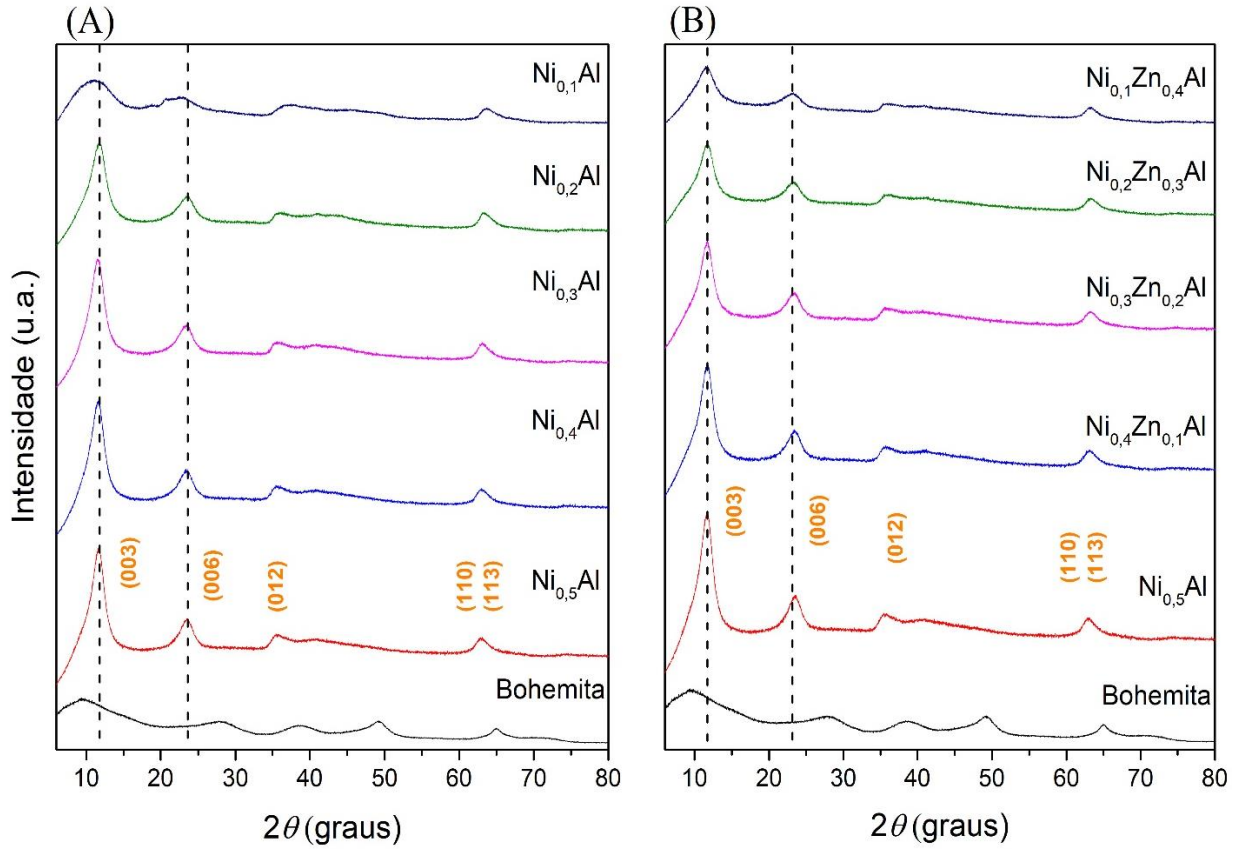


Figura 14: Padrões de DRX para os HDL (A) com variação da quantidade de Ni^{2+} e (B) com a substituição de Ni^{2+} por Zn^{2+} . Fonte: o autor.

A partir dos difratogramas, alguns parâmetros puderam ser calculados para os HDL (Tabela 2). O valor do espaçamento basal encontrado para os HDL com auxílio da equação de Bragg e utilizando os valores de θ , correspondentes aos picos (003) e (006) foi de 0,77 nm. Este valor é característico para a intercalação de ânions Cl^- no espaço interlamelar do hidróxido duplo [116]. Outra observação importante a respeito dos difratogramas é o aumento da intensidade e da área do pico (003), que indica um aumento da fase cristalina HDL à medida que a quantidade de Ni^{2+} aumenta (Tabela 2).

O tamanho médio de cristalitos (D) e a microdeformação (ϵ) ao longo da direção c , foram calculados a partir da equação (23) [117] :

$$\frac{\beta^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} = \left(\frac{1}{D} \right)^2 + 16\epsilon^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (23)$$

em que β é a largura à meia altura (FWHM) do pico, $\lambda = 0,15406$ nm é o comprimento de onda da radiação incidente e θ é o ângulo de Bragg. Essa equação se reduz à equação de Scherrer ($D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$), na ausência de microdeformação. A relação foi aplicada nos dois harmônicos (003) e (006), construindo-se um gráfico de $\frac{\beta^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2}$ em função de $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$. Pelo ajuste linear dos

pontos obtidos em cada amostra, tem-se a microdeformação determinada pela inclinação (inclinação = $16\varepsilon^2$), e o tamanho médio de cristalito determinado pela interseção (interseção = $\left(\frac{1}{D}\right)^2$). Por esses cálculos, foi observado que a microdeformação aumenta com a diminuição da quantidade de Ni^{2+} e que o tamanho de cristalito dos HDL Ni_xAl e $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Al}$ com $x \geq 0,3$ são maiores do que as amostras com $x < 0,3$, provavelmente devido a maior disponibilidade de Ni^{2+} para formação da fase HDL.

Tabela 2: Parâmetros estruturais dos HDL calculados a partir dos padrões de DRX.

Amostra	$d_{(003)}$ (nm)	$D_{(003)}$ (nm)	$\varepsilon \cdot 10^{-2}$	Área do pico ₍₀₀₃₎ (cts)
$\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,4}\text{Al}$	0,77	3,49	5,63	17973
$\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,3}\text{Al}$	0,77	3,74	1,96	22998
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$	0,77	4,11	1,67	27694
$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$	0,77	4,05	1,28	34839
$\text{Ni}_{0,5}\text{Al}$	0,77	4,03	0,42	43820
$\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$	0,77	3,81	0,64	45829
$\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$	0,77	4,02	2,14	43701
$\text{Ni}_{0,2}\text{Al}$	0,77	3,37	1,86	41128
$\text{Ni}_{0,1}\text{Al}$	0,77	3,16	7,18	17973

Para determinação dos grupos funcionais nos HDL e na bohemita, foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR). Por esses resultados (Figura 15), verificou-se que as amostras com cátion M^{2+} , apresentam de forma mais evidente uma banda em torno de 534 cm^{-1} referente ao modo de alongamento da ligação metal oxigênio (Ni-O, Zn-O e Al-O). Isto se deve à ausência e/ou diminuição da banda em 470 e 735 cm^{-1} atribuídas aos modos de estiramento e torção da ligação Al-O dos grupos AlO_6 da bohemita [118]. As demais bandas encontradas nos espectros são atribuídas a deformação angular simétrica e assimétrica da ligação Al-O-H (1070 e 1165 cm^{-1}) [118], estiramento de ligações O-H de grupos hidroxilas e moléculas de água (3400 cm^{-1}) e ao modo de deformação das moléculas de H_2O (1632 cm^{-1}). Também foi possível observar a presença de bandas a 2962 cm^{-1} , que podem estar relacionadas com a presença de resíduos da reação do óxido de propileno durante a síntese [119].

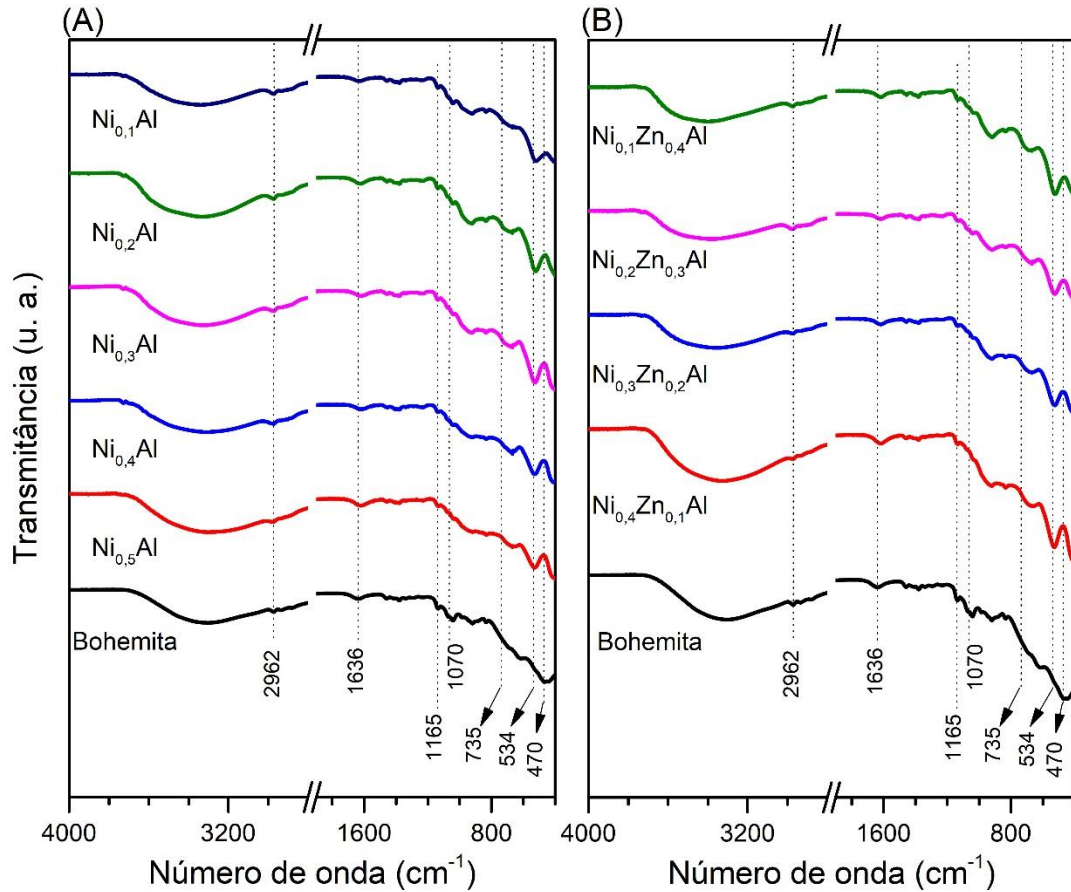


Figura 15: Espectros FTIR dos HDL (A) com variação da quantidade de Ni²⁺ (B) com a substituição de Ni²⁺ por Zn²⁺. Fonte: o autor.

Após constatação da formação da estrutura HDL, utilizou-se a técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) para compreender a nanoestrutura das partículas bem como seu processo de formação. A Figura 16, apresenta as curvas experimentais de intensidade de espalhamento, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento, q , coletadas em diferentes tempos de reação a 40 °C, após a adição de PO. Nas curvas é observado um patamar seguido de um decaimento Gaussiano em baixos valores de q , compatível com o comportamento previsto pela lei de Guinier [120] para o espalhamento por sistemas diluídos de partículas isométricas:

$$I(q) = I_0 \exp \frac{-R_g^2 q^2}{3} \quad (24)$$

em que R_g é o raio de giro dos objetos espalhadores e I_0 é o valor da intensidade quando q tende a zero.

O valor de I_0 depende da diferença de densidade eletrônica entre os objetos espalhadores (ρ_o) e a fase contínua (ρ_m), do número espalhadores (N) por unidade de volume e do volume (V) médio de cada espalhador.

$$I_0 = N(\rho_o - \rho_m)^2 V^2 \quad (25)$$

Na região de altos valores de q , as curvas de espalhamento seguem um decaimento em lei de potência:

$$I(q) = A q^{-\alpha} \quad (26)$$

em que a constante A é proporcional a área da interface S entre a matriz e os espalhadores, $A = 2\pi(\rho_o - \rho_m)^2 S$. O valor do expoente α depende das características da interface e da geometria dos objetos espalhadores.

O patamar na região de baixos valores de q (Figura 16) observado nos primeiros 10 min da formação do gel é observado para todas as amostras, caracterizando o espalhamento por um sistema bifásico constituído por um conjunto diluído de partículas dispersas em um meio contínuo homogêneo. No caso dos sistemas aqui estudados, o aumento da intensidade associada ao patamar (I_0) e o deslocamento do patamar para valores menores de q com o tempo de reação é indicativo do crescimento tanto do tamanho (R_g) quanto da quantidade (N) de partículas, uma vez considerado que a diferença de densidade eletrônica é constante [121,122].

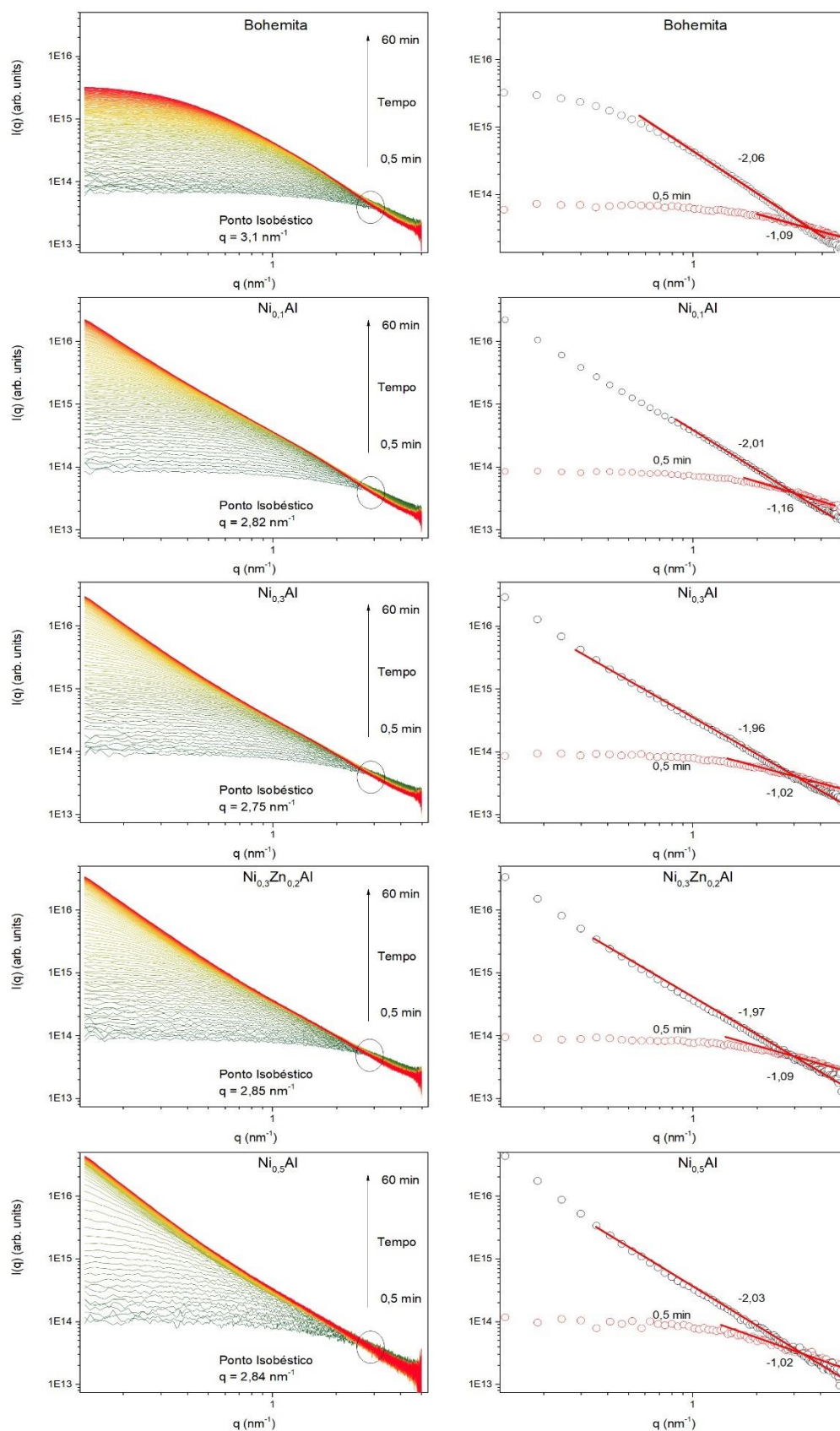


Figura 16: Evolução das curvas de SAXS durante a reação de formação e crescimento da bohemita e dos HDL $\text{Ni}_{0.1}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0.3}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}$ após a adição de PO. Fonte: o autor.

A comparação das curvas de SAXS (Figura 16) mostra uma diferença significativa na evolução do perfil de espalhamento, à medida que a quantidade de Ni^{2+} no meio reacional aumenta. Por estes resultados, nota-se que a adição de Ni^{2+} promove um aumento no valor da intensidade referente ao patamar e uma diminuição do intervalo de q correspondente ao patamar. Este fenômeno é acompanhado por um progressivo aumento da região de q onde se verifica o regime de lei de potência, que se estende por mais de uma década em q , no final do monitoramento das amostras de HDL. Esse comportamento, assim como o valor do expoente α , que possui valores intermediários próximo a 2,0 (Figura 17 (A)), indicam a formação de estruturas em forma de plaquetas para todas as amostras de HDL [123]. Outro aspecto importante observado na Figura 16 é a presença de um ponto isobéstico, o que caracteriza uma transformação em única etapa, indicando que o crescimento dos espalhadores ocorre pela adição das partículas primárias nos agregados [122,124,125].

Na Figura 17 estão apresentados os resultados da evolução temporal de α , R_g e de I_0 para os HDL e bohemita, obtidos por meio da análise das curvas SAXS apresentadas na Figura 16. As evoluções temporais de I_0 e R_g apresentados na Figura 17 (B) e (C), demonstram que a presença de Ni^{2+} exerce papel fundamental no comportamento cinético de formação das nanoestruturas, pois à medida que a concentração de Ni^{2+} aumenta, o R_g e I_0 também aumentam, como indicado pela regressão linear feita das amostras no início da reação. No entanto, ao contrário do Ni^{2+} a adição de Zn^{2+} em nada se diferenciou em relação a amostra $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$ que possui mesma quantidade de Ni^{2+} . Os resultados obtidos estão de acordo com as análises de DRX que mostram claramente que a adição de Zn^{2+} não promove, de maneira proporcional como o Ni^{2+} , o aumento da intensidade dos picos referentes a fase HDL.

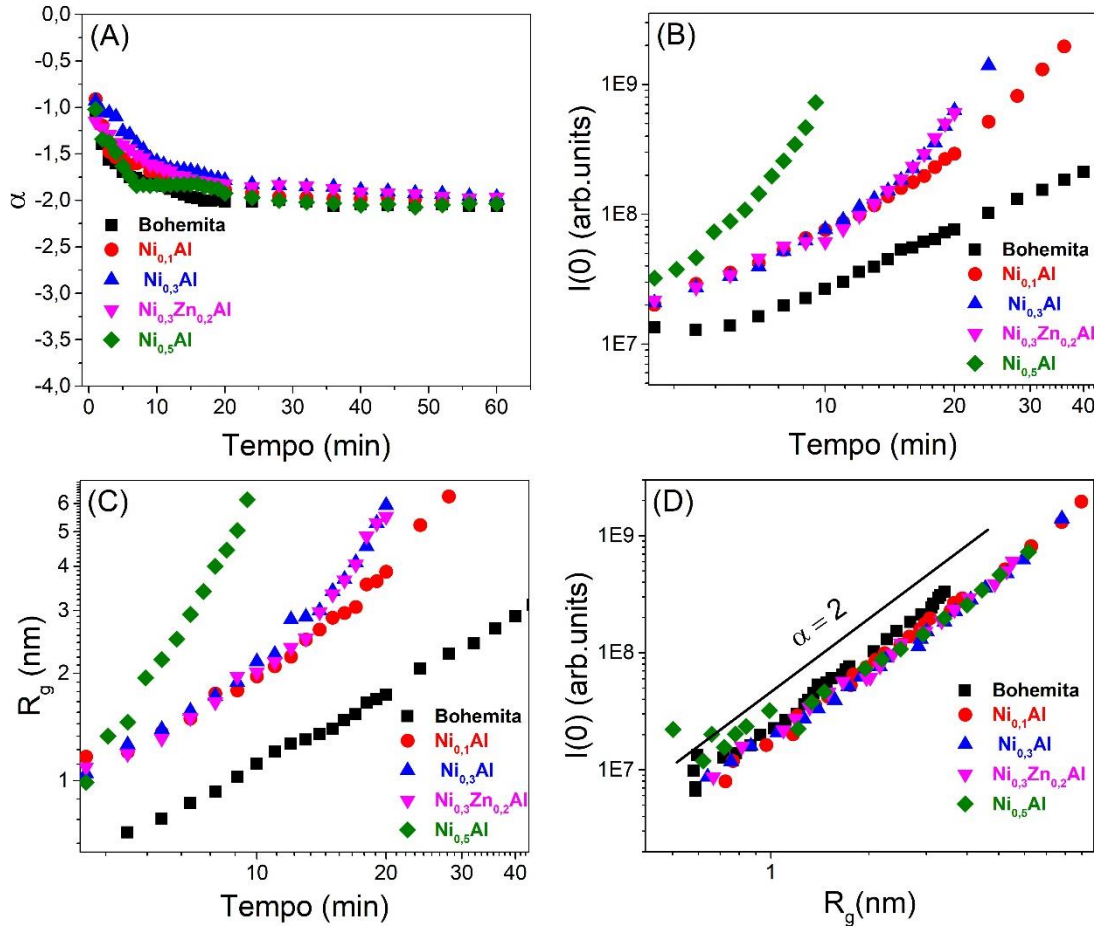


Figura 17: Evolução temporal (A) do expoente de Porod, (B) de I_0 e (C) do raio de giro R_g , (D) gráfico log-log mostrando a dependência linear de I_0 em função de R_g . Os valores foram obtidos por meio da análise das curvas SAXS medidas durante o início da gelatinização. Fonte: o autor.

Informações qualitativas sobre a formação e crescimento, podem ser obtidas por meio da dependência do expoente α (Figura 17 (A)) com as dimensionalidades da interface D_i e do volume do objeto espalhador D_v , que é dada por:

$$\alpha = 2D_v - D_i \quad (27)$$

No caso de geometrias Euclidianas, valores de α iguais a 4, 2 e 1 são esperados para objetos tridimensional, bidimensional e monodimensional, respectivamente. Valores não inteiros de α podem caracterizar geometrias fractais [122]. Assim sendo, a variação assintótica de $\alpha \approx 1$, em tempos de reação tendendo a zero, para $\alpha \approx 2$ em tempos superiores a 10 min sugerem que: a) os objetos formados no primeiro instante de reação são lineares ($\alpha \approx 1$), provavelmente cadeias originadas por meio de reações de olação entre os cátions hidrolisados, b) essas espécies lineares podem reagir entre elas para formar as lamelas ($\alpha \approx 2$) num processo agregativo similar a coalescência [126,127] e c) as lamelas também podem crescer por um processo de dissolução-reprecipitação conhecido com envelhecimento de Ostwald [128,129]. Esses processos são

consistentes com a transformação em uma única etapa, indicado pelo ponto isobástico (Figura 16).

Assumindo que o crescimento de estruturas bidimensionais ocorre por um processo em condições próximas ao equilíbrio químico, em que não ocorra mudança significativas do contraste de densidade ($\rho_o - \rho_m = \text{constante}$) o termo pré-exponencial da lei de Guinier $I_0(t)$ torna-se função da evolução temporal do raio de giro ($R_g(t)$) das lamelas em crescimento. Sendo $I_0(t)$ proporcional a massa dos espalhadores, a seguinte relação é válida [130]:

$$I_0(t) \propto (R_g(t))^D \quad (28)$$

Além disso, a cinética de crescimento em condições de equilíbrio químico é muitas vezes descrita por leis de potências:

$$R_g(t) \propto t^b \quad (29)$$

$$I_0(t) \propto t^a \quad (30)$$

$$\text{Com } a = D b \quad (31)$$

O comportamento previsto por essas relações é demonstrado nos gráficos da Figura 17 (B, C e D). Em especial o gráfico de $I_0(t)$ em função de $R_g(t)$ apresentado na Figura 17 (D), pois evidencia uma dependência linear com coeficiente angular de aproximadamente 2,0 para todas as amostras. Essa é uma prova independente, em relação ao valor $\alpha \approx 2$, do crescimento de partículas densas bidimensionais por um processo conservativo que ocorre em condições próximas ao equilíbrio químico. Os resultados encontrados aqui são coerentes com os DRX, uma vez que, tanto os HDL como a bohemita são materiais lamelares, conforme evidenciado pelas imagens de MEV na Figura 18.

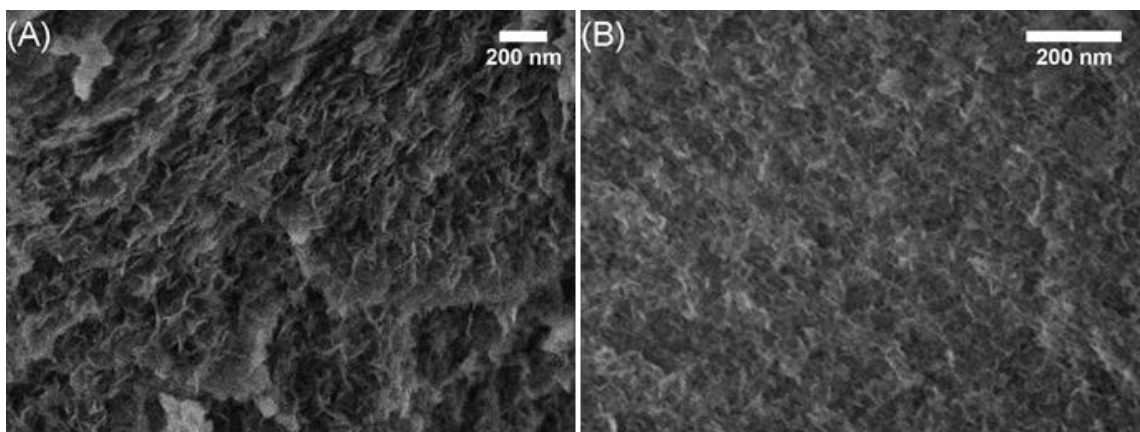


Figura 18: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (A) bohemita (B) HDL $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$. Fonte: o autor.

Com base nos resultados obtidos, pode-se considerar que tanto a bohemita como os HDL possuem estrutura em forma de plaquetas no estágio avançado da síntese via sol-gel. Portanto, é plausível utilizar a equação de Guinier para plaquetas [131]:

$$\ln(q^2 \cdot I(q)) = \ln k - R_t^2 \cdot q^2 \quad (32)$$

$$H = R_t \cdot \sqrt{12} \quad (33)$$

onde R_t é o raio de giro de plaquetas, do qual se pode extrair o valor da espessura (H).

Assim, em um gráfico de $\ln(Iq^2)$ em função de q^2 a presença de uma região linear com inclinação negativa em um certo intervalo de q , evidencia o espalhamento por plaquetas planas [131]. A aplicação desse modelo para os dados de SAXS estão apresentados na Figura 19, na qual nota-se a presença de diferentes regiões com inclinação negativa. A comparação entre as amostras, evidencia que o perfil da bohemita atinge rapidamente uma inclinação constante com espessura máxima de aproximadamente 1,2 nm, enquanto os seguimentos da reta das curvas das amostras de HDL mostram um aumento contínuo da inclinação ao longo do tempo. Pode-se, assim, afirmar que o crescimento da espessura das plaquetas ocorre devido ao empilhamento das lamelas do hidróxido duplo. Essa espessura foi calculada utilizando a inclinação obtida por regressão linear da região de q^2 de 0,01 - 0,08 nm⁻².

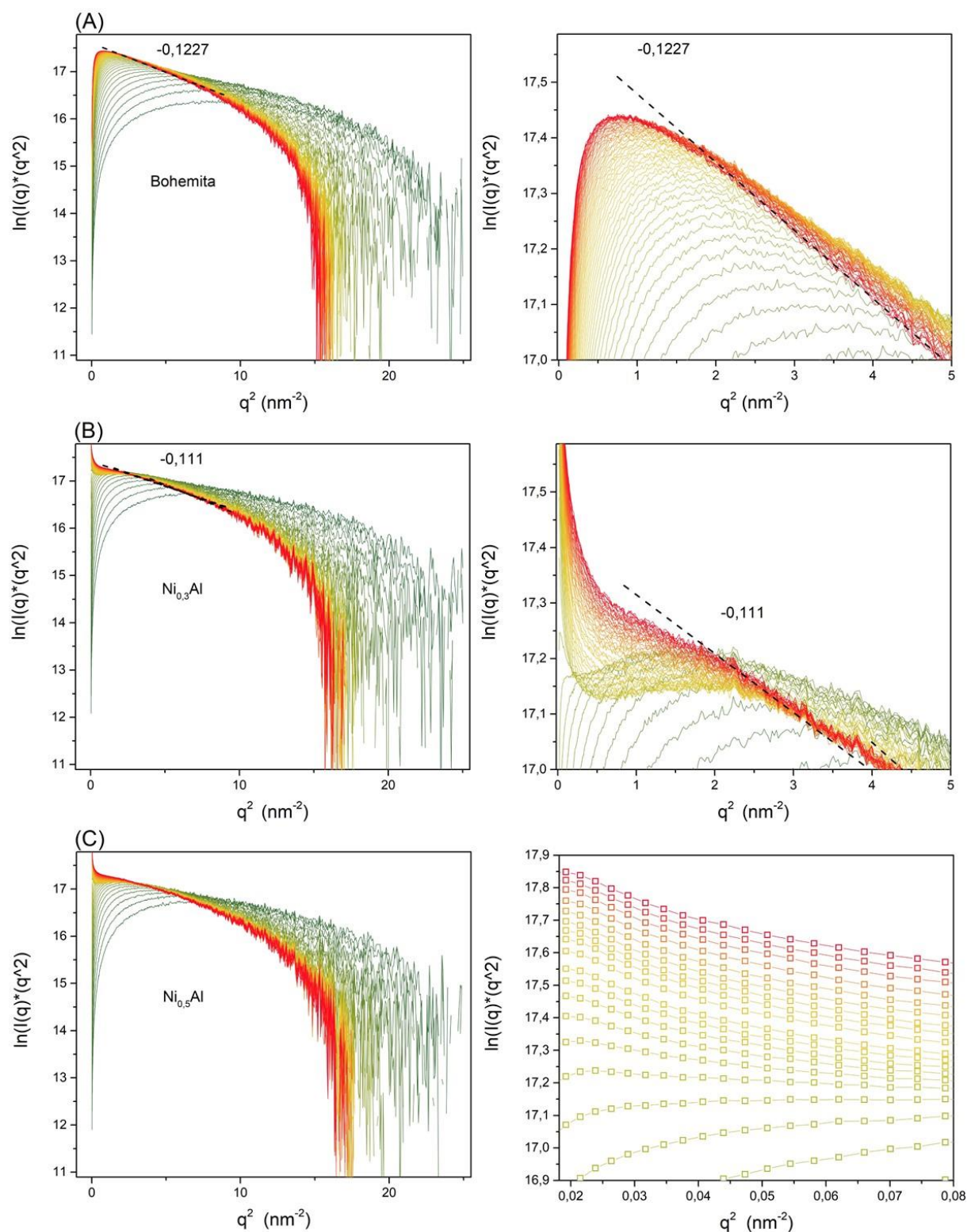


Figura 19: Evolução temporal do perfil de SAXS nas coordenadas da equação de Guinier para plaquetas das amostras (A) bohemita, (B) HDL $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$ e (C) HDL $\text{Ni}_{0,5}\text{Al}$. Fonte: o autor.

Como observado na Figura 20 (A-B), a espessura e o tempo de formação das primeiras plaquetas em baixos valores de q^2 , são dependentes da quantidade e do tipo de cátion divalente utilizado na síntese. Estes resultados mostram, que é possível produzir de maneira proporcional

plaquetas mais espessas, com um tempo mais curto de reação, utilizando uma maior quantidade de Ni^{2+} , enquanto que a adição de Zn^{2+} não demonstra mudança significativa, quando comparado ao HDL $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$. Outra observação importante é que o tempo necessário para se atingir o equilíbrio no tamanho das plaquetas diminui continuamente com o aumento da quantidade de Ni^{2+} . Estas observações, mostram que é possível ter domínio sobre o tempo de formação e espessura das plaquetas pela dosagem da quantidade de Ni^{2+} utilizada.

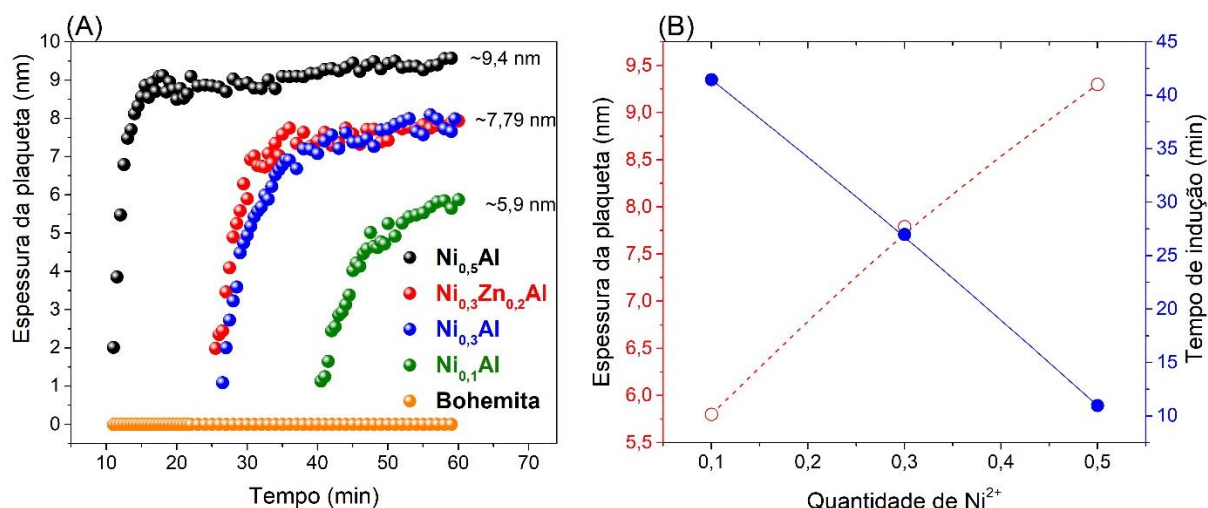


Figura 20: (A) Crescimento da espessura da lamela em função do tempo para as amostras preparadas com diferentes quantidades de níquel e (B) tamanho da espessura da lamela em função da quantidade de Ni^{2+} . Fonte: o autor.

5.1.3. Características dos HDL calcinados

As análises termogravimétricas dos HDL e bohemita estão apresentadas na Figura 21. Nesta figura, apenas os resultados para os HDL $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ estão apresentados, devido à grande similaridade no perfil de decomposição existente entre as demais amostras, e para facilitar a visualização dos eventos ocorridos.

De acordo com os resultados, todas as amostras apresentam perdas de massa de aproximadamente 57%, com algumas diferenças no perfil de decomposição. Para os HDL de Ni_xAl ocorrem 4 eventos de decomposição, em que a primeira e a segunda etapa de perda de massa (30 - 100 °C e 100 - 200 °C) são atribuídas à evaporação do solvente residual e à perda de água adsorvida e intercalada [45,117], na terceira região (200 - 400 °C) ocorre a desidroxilação das lamelas e liberação de espécies de Cl^- intercaladas e, por fim, na quarta região (450 °C) ocorre a saída de espécies de Cl^- remanescentes [119]. Já as análises termogravimétricas dos HDL com Zn^{2+} , possuem um comportamento atípico quando comparado ao HDL Ni_xAl , devido ao surgimento de uma quinta etapa de perda de massa por

volta de 600 °C, relacionada à eliminação de ânions Cl^- provindos do sal ZnCl_2 [132] não incorporado a estrutura do HDL. No caso da bohemita, a primeira etapa de perda de massa (30 - 100 °C) é decorrente da evaporação de água e de solventes adsorvidos. Na segunda e terceira etapa (100 - 300 °C e 300 - 500 °C) ocorre a desidroxilação parcial em dois estágios, devido a transformação da bohemita em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por fim, o último evento entre 500 - 700 °C é atribuído à perda de massa causada pela eliminação adicional de hidroxilas residuais na estrutura cristalina do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [133–135].

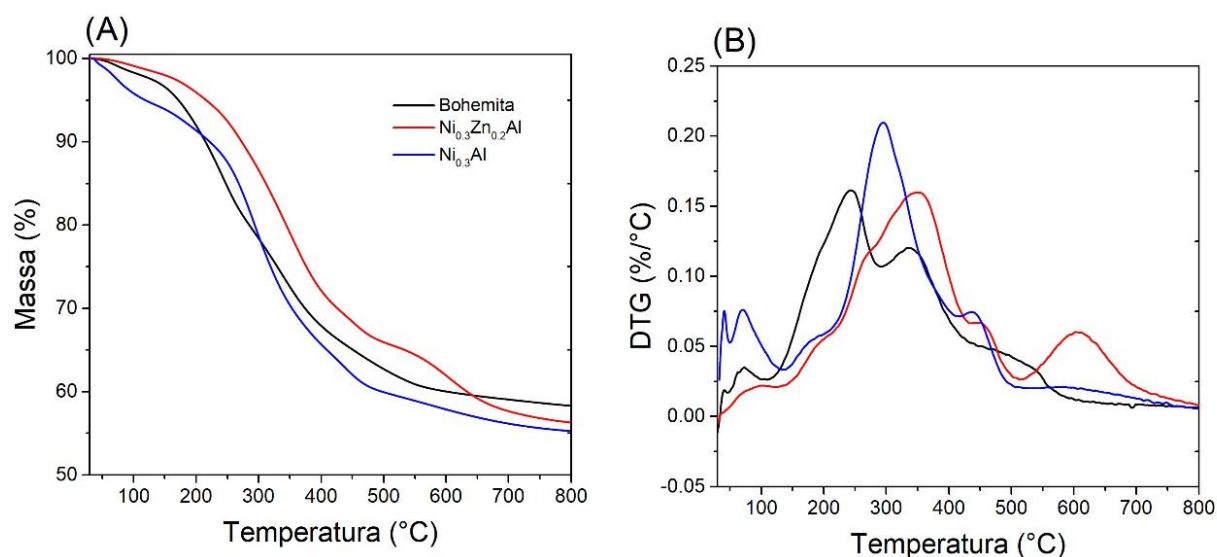


Figura 21: Curva termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTG) da bohemita e dos HDL $\text{Ni}_{0.3}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}$. Fonte: o autor.

Com base nos resultados de termogravimetria, escolheu-se 450 °C como temperatura mínima de calcinação, para que ocorresse a remoção majoritária dos componentes adsorvidos e ligados na rede inorgânica dos HDL. Promovendo a formação de óxidos mistos sem que houvesse a cristalização da fase NiAl_2O_4 , que ocorre normalmente em altas temperaturas (> 450 °C) [136,137], e que dificulta a redução da fase ativa para realização reação de ESR.

Os difratogramas das amostras derivadas da calcinação a 450 °C apresentadas na Figura 22, mostram o colapso da estrutura lamelar inicial do HDL, devido ao desaparecimento dos picos basais (00l). No caso das amostras Ni_xAl , nota-se uma grande similaridade entre os difratogramas, que são caracterizados por picos alargados e de baixa intensidade. Este comportamento, pode ser resultado da grande dispersão das fases NiO e NiAl_2O_4 promovida pelo precursor HDL [3]. É importante ressaltar, que os picos das fases NiO ($2\theta = 37,1^\circ, 43,3^\circ$ e 63° (JCPDS 47-1049)) e NiAl_2O_4 ($2\theta = 19,3^\circ, 31,5^\circ, 37,2^\circ, 45,2^\circ, 59,9^\circ$ e $65,7^\circ$ (JCPDS 79-1558)) possuem valores muito próximos aos da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 37,5^\circ, 45,9^\circ$ e $67,0^\circ$ (JCPDS 04-0880)), o que também dificulta a identificação [138,139]. No entanto, observou-se nas amostras

derivadas dos HDL contendo Zn^{2+} (Figura 22 (B)), um aumento significativo na intensidade dos picos principais referentes ao aluminato de zinco, ZnAl_2O_4 (JCPDS 47-1049)). Além disso, com o aumento no teor de Zn, as intensidades relativas dos picos do ZnAl_2O_4 aumentam quando comparado com o catalisador $\text{Ni}_{0,5}\text{Al}$ (Figura 22 (A)), evidenciando que o Ni^{2+} não contribui para cristalização da fase espinélio como Zn^{2+} .

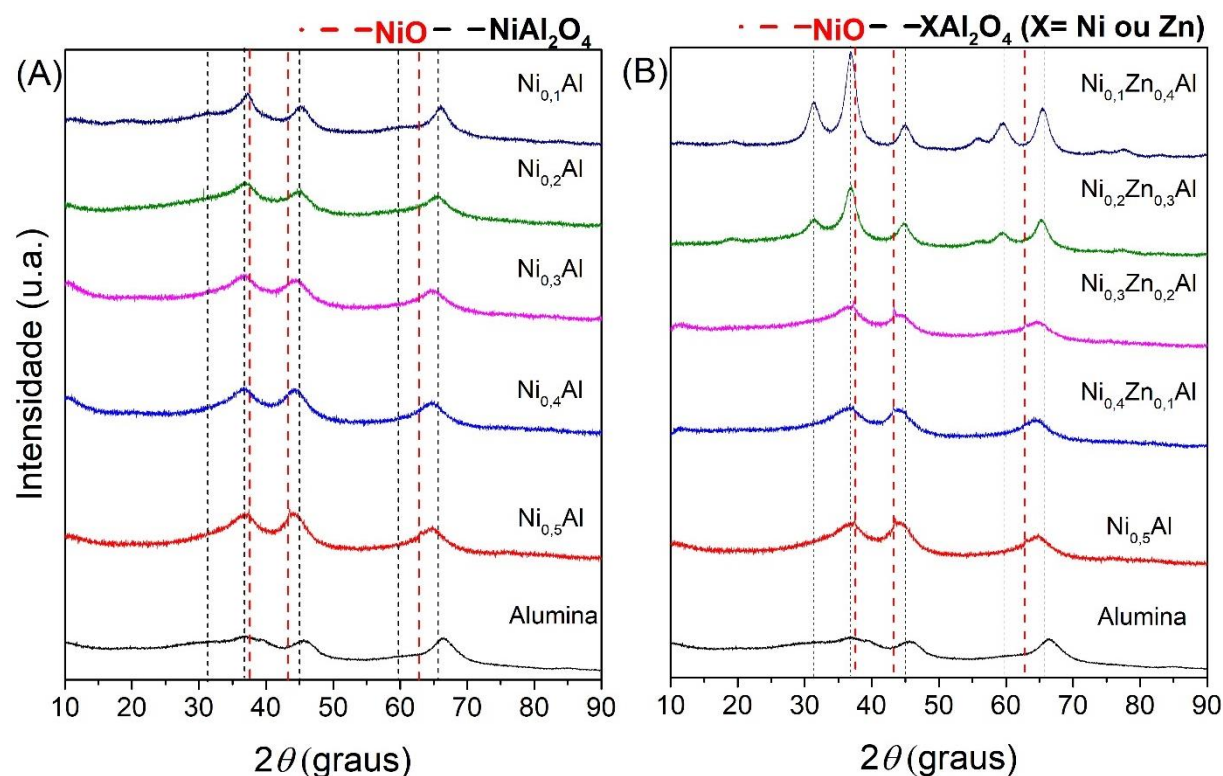


Figura 22: DRX dos HDL calcinados (A) com variação da quantidade de Ni^{2+} (B) com a substituição de Ni^{2+} por Zn^{2+} . Fonte: o autor.

O estudo das propriedades texturais dos catalisadores é de grande importância na catálise heterogênea, uma vez que a acessibilidade do meio reacional aos sítios ativos está diretamente relacionada à área específica e ao tamanho de poros. Na Figura 23 estão apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras calcinadas. A partir desses resultados, nota-se que todas as amostras possuem um patamar em elevados valores de pressão relativa e um formato semelhante quanto ao laço de histerese entre as curvas de adsorção/dessorção, sendo classificados como isotermas do Tipo IV segundo a IUPAC, características de materiais mesoporosos [140]. Já o laço de histerese, é classificado como sendo do formato H2, característico de poros do tipo “tinteiro” [140,141]. Na Tabela 3 estão apresentados os valores das propriedades texturais das amostras, sendo evidenciado que adição de Ni^{2+} promove a diminuição na área específica, enquanto a substituição de Ni^{2+} por Zn^{2+} afeta de forma mais significativa esta evolução.

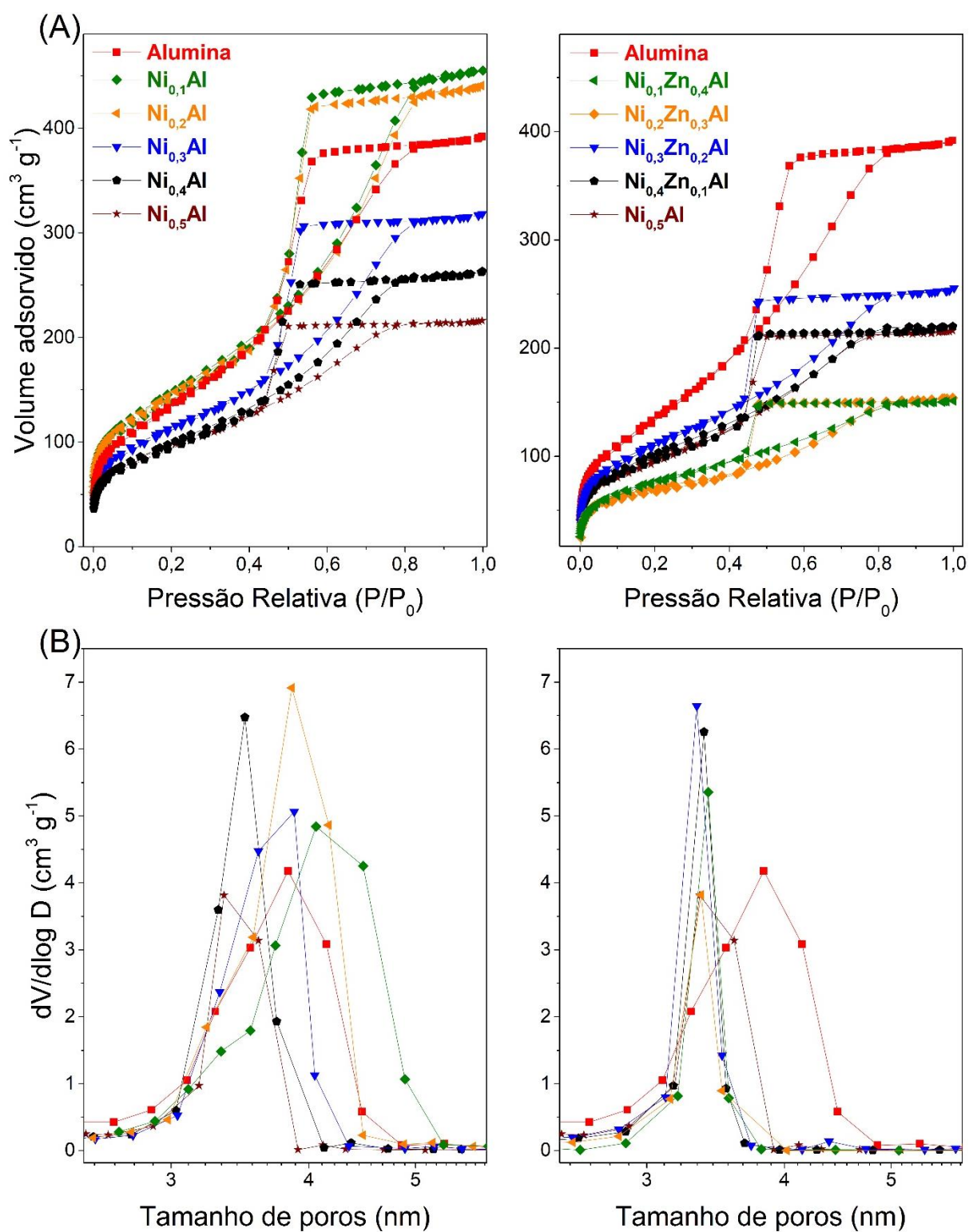


Figura 23: (A) Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 e (B) distribuição do tamanho dos poros calculada a partir da isoterma de dessorção. Fonte: o autor.

Tabela 3: Propriedades texturais dos HDL calcinados.

Amostra	Área específica (m ² g ⁻¹)	Tamanho médio de poros (nm)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)
Alumina	508	3,83	0,57
Ni _{0,1} Al	532	4,17	0,66
Ni _{0,2} Al	538	3,87	0,68
Ni _{0,3} Al	416	3,72	0,46
Ni _{0,4} Al	365	3,51	0,38
Ni _{0,5} Al	351	3,36	0,30
Ni _{0,1} Zn _{0,4} Al	276	3,36	0,18
Ni _{0,2} Zn _{0,3} Al	246	3,41	0,20
Ni _{0,3} Zn _{0,2} Al	406	3,33	0,34
Ni _{0,4} Zn _{0,1} Al	371	3,38	0,30

As curvas de distribuição de tamanho de poros calculadas a partir das isotermas de dessorção de nitrogênio apresentadas na Figura 23 (B), mostram uma distribuição estreita de tamanho de poros. Além disso, é possível observar que a substituição de Ni²⁺ por Zn²⁺, não afeta significativamente o tamanho médio de poros. Já as curvas das amostras derivada dos HDL Ni_xAl (Figura 24) demonstram uma dependência quase que linear, em que a maior adição do cátion divalente resulta em um menor volume e tamanho médio de poros. Essa constatação revela o nítido controle estrutural obtido com o HDL do tipo Ni_xAl pela variação na quantidade de Ni²⁺ inserida.

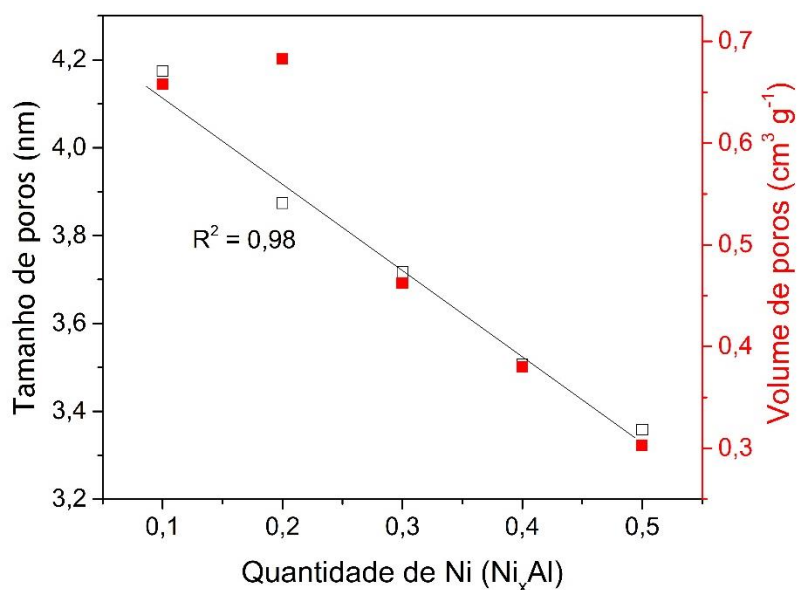


Figura 24: Dependência do tamanho e do volume de poros com para as a quantidade de Ni²⁺ nas amostras Ni_xAl. Fonte: o autor.

5.1.4. Avaliação da atividade catalítica

Após caracterização dos catalisadores, realizou-se a reação de ESR para avaliar a atividade catalítica dos materiais preparados. Como etapa preliminar para selecionar os catalisadores mais eficientes, avaliou-se a atividade catalítica de cada amostra nas temperaturas de 400, 450, 500, 550 e 600 °C com patamares de 1 h sob vazão de 60 mL min⁻¹ (etanol 5%, água 10% e He 85%) por meio de um saturador a 50 °C. A comparação da conversão de etanol e produção de H₂ dos catalisadores, estão apresentadas na Figura 25.

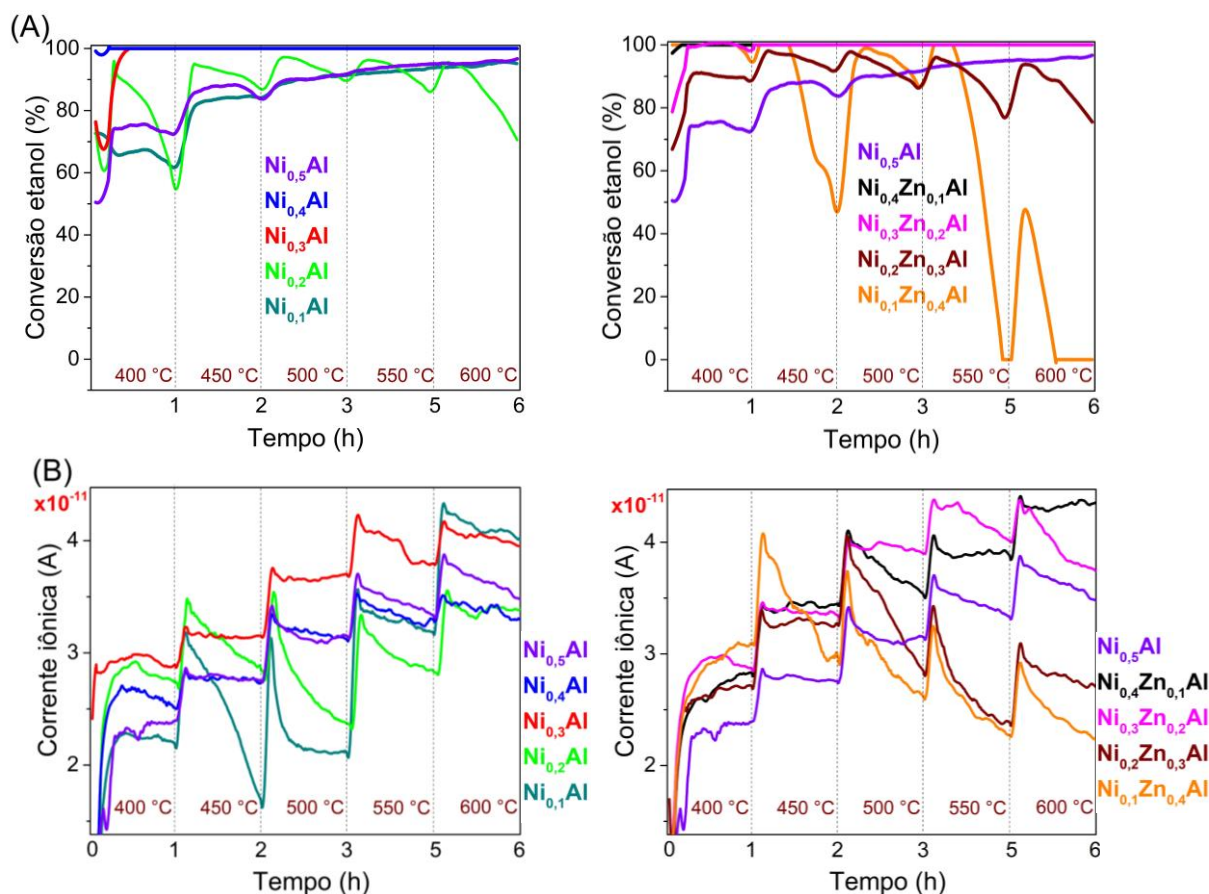


Figura 25: Resultados da reação de ESR referentes a (A) conversão do etanol e (B) produção de H₂ com os catalisadores Ni_xAl (esquerda) e Ni_xZn_yAl (direita). Fonte: o autor.

Para os catalisadores Ni_{0,1}Zn_{0,4}Al e Ni_{0,2}Zn_{0,3}Al observa-se na Figura 25, que ao decorrer da reação ocorre a diminuição da conversão do etanol e da produção de H₂, o que indica um processo de desativação a cada temperatura de reação. Enquanto os catalisadores Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al, Ni_{0,4}Zn_{0,1}Al e Ni_{0,3}Al se destacam como os mais eficientes na produção de H₂, os mais estáveis e ativos em temperaturas inferiores a 600 °C. Sendo, portanto, selecionados juntamente com o catalisador Ni_{0,4}Al, para realização de estudos posteriores com o objetivo de determinar a influência do Zn na atividade catalítica.

Na Figura 26 estão apresentados a evolução dos demais produtos formados na reação de ESR para os catalisadores Ni_xAl (esquerda) e Ni_xZn_yAl (direita).

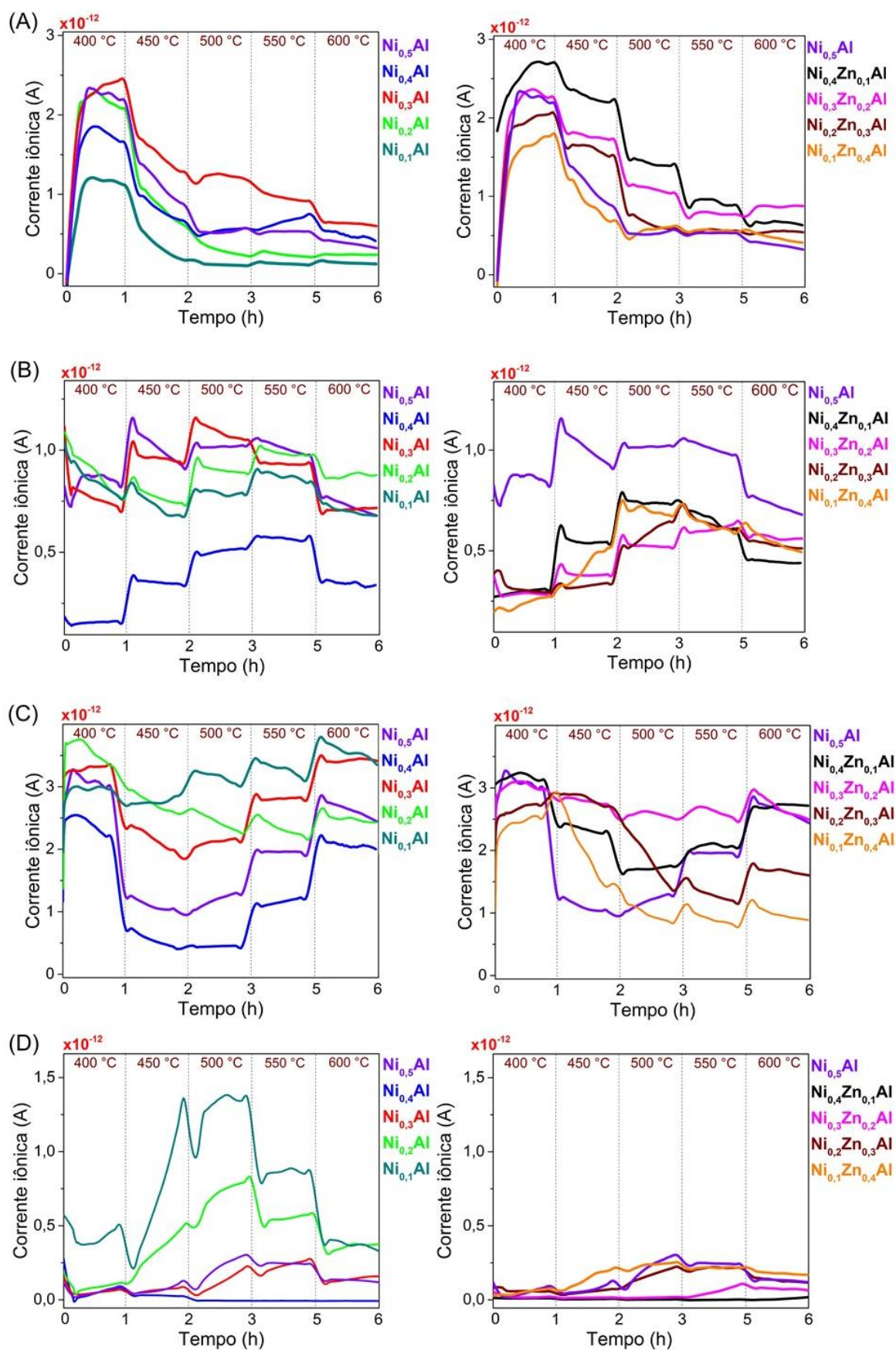


Figura 26: Evolução dos produtos da reação de ESR referentes a produção de (A) metano (B) CO₂, (C) CO e (D) eteno com os catalisadores Ni_xAl (esquerda) e Ni_xZn_yAl (direita). Fonte: o autor.

Pela variação da temperatura de reação de ESR apresentadas nas Figuras 25 e 26, nota-se que todos catalisadores produzem misturas gasosas contendo H_2 , CO , CH_4 , CO_2 e C_2H_4 . Esses resultados também mostram que os catalisadores possuem maior produção de H_2 e CO_2 em 500 e 550 °C. Outro perfil encontrado nos produtos formados em função da composição das amostras, é que a presença de Zn^{2+} em catalisadores com mesma quantidade de Ni^{2+} promovem a diminuição na formação de eteno, um dos produtos que mais contribui para formação de coque [1]. Este efeito ocorre provavelmente devido à menor quantidade de sítios ácidos na superfície do catalisador, visto que a adição de Zn^{2+} promove a formação da fase $ZnAl_2O_4$, que possui acidez superficial menor que a Al_2O_3 [95,142].

Outra observação importante, é a diminuição da quantidade de CH_4 com o aumento da temperatura (Figura 26 (A)). Esse resultado é explicado pelo favorecimento da reação de reforma do CH_4 que ocorre em temperaturas superiores a 600 °C e devido ao aumento da energia cinética das moléculas por Arrhenius [2,106]. Já a diminuição drástica da produção de CO_2 e aumento da quantidade de CO na temperatura de 600 °C, deve-se a redução da taxa de reação de deslocamento gás-água [3,138].

Para verificar a deposição de carbono sobre a superfície catalítica, após a reação de ESR, foram realizadas análises termogravimétricas. A Figura 27 (A), mostra que a amostra $Ni_{0,5}Al$ apresenta a maior variação de massa, indicando uma maior quantidade de carbono depositada, em relação aos outros catalisadores. Observa-se ainda, a ocorrência de uma relação proporcional entre a quantidade de níquel no HDL com a quantidade de carbono depositada na superfície do catalisador ao final da reação, e que as perdas de massa das amostras ocorrem em torno de 530 °C devido a eliminação do carbono do tipo filamentosos (Figura 27 (B)) [105,143,144]. Outro aspecto relevante é a constatação de que a presença de zinco tende a diminuir a quantidade de carbono depositado, provavelmente devido à diminuição de grupos ácidos superficiais.

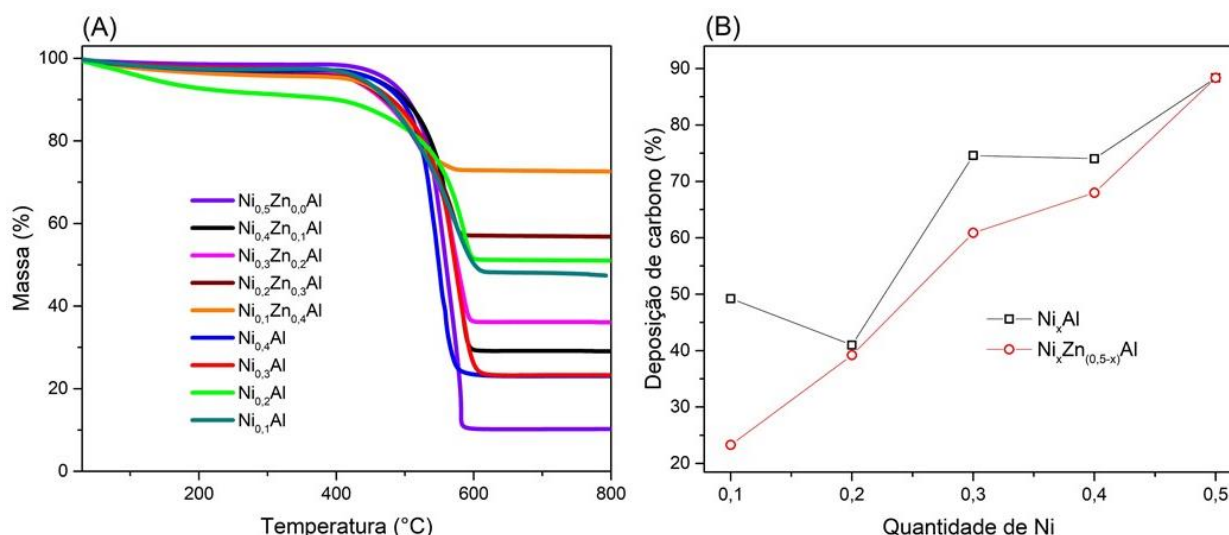


Figura 27: (A) Curvas termogravimétricas dos catalisadores com diferentes composições após a reação de ESR (B) Dependência entre a quantidade de Ni e de carbono depositado. Fonte: o autor.

Como discutido nas Figura 25 e 26, os catalisadores $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$ foram selecionados para realização da reação de ESR, durante 6 h de reação a 500 °C, com o objetivo de verificar a estabilidade da atividade catalítica. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 28, na qual nota-se que as amostras convertem todo o etanol inserido durante as 6 h de reação.

De acordo com os produtos gerados pela reação, observa-se que os todos os catalisadores apresentam um processo de desativação após o início da reação, devido ao aumento da quantidade de eteno. Entre os catalisadores aqui avaliados, a amostra $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$ foi a que apresentou uma maior diminuição na quantidade de H_2 , sendo, consequentemente, o catalisador que apresenta maior intensidade do sinal referente ao eteno (Figura 28 (C)). Além disso, se constata que os catalisadores com Zn^{2+} , são os que apresentam a maior produção de H_2 e maior estabilidade ao longo das 6 h de reação. De acordo com os resultados, a amostra $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ possui o melhor desempenho como catalisador, resultando em maior eficiência e maior estabilidade na formação de H_2 .

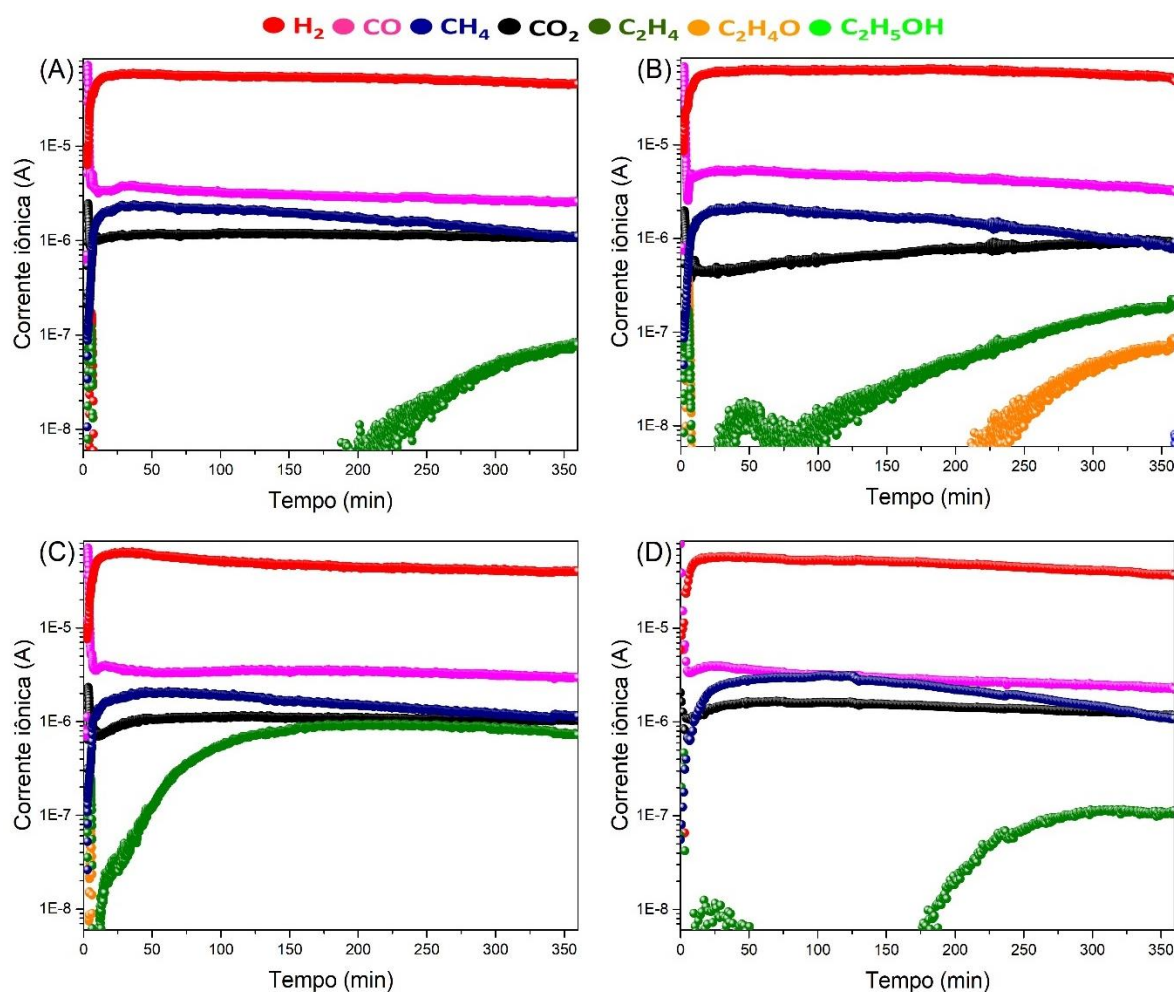


Figura 28: Evolução dos produtos da reação de ESR das amostras (A) $Ni_{0.4}Zn_{0.1}Al$, (B) $Ni_{0.3}Zn_{0.2}Al$, (C) $Ni_{0.4}Al$ e (D) $Ni_{0.3}Al$. Fonte: o autor.

A Figura 29, apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos catalisadores antes e após a reação de ESR a 500 °C. De forma geral, os catalisadores antes da reação apresentam superfície texturizada pela porosidade entre as plaquetas, como observado previamente por DRX, SAXS e área BET. Já as micrografias dos materiais após a reação, mostram que a deposição de carbono sobre os catalisadores ocorreu majoritariamente na forma de filamentos.

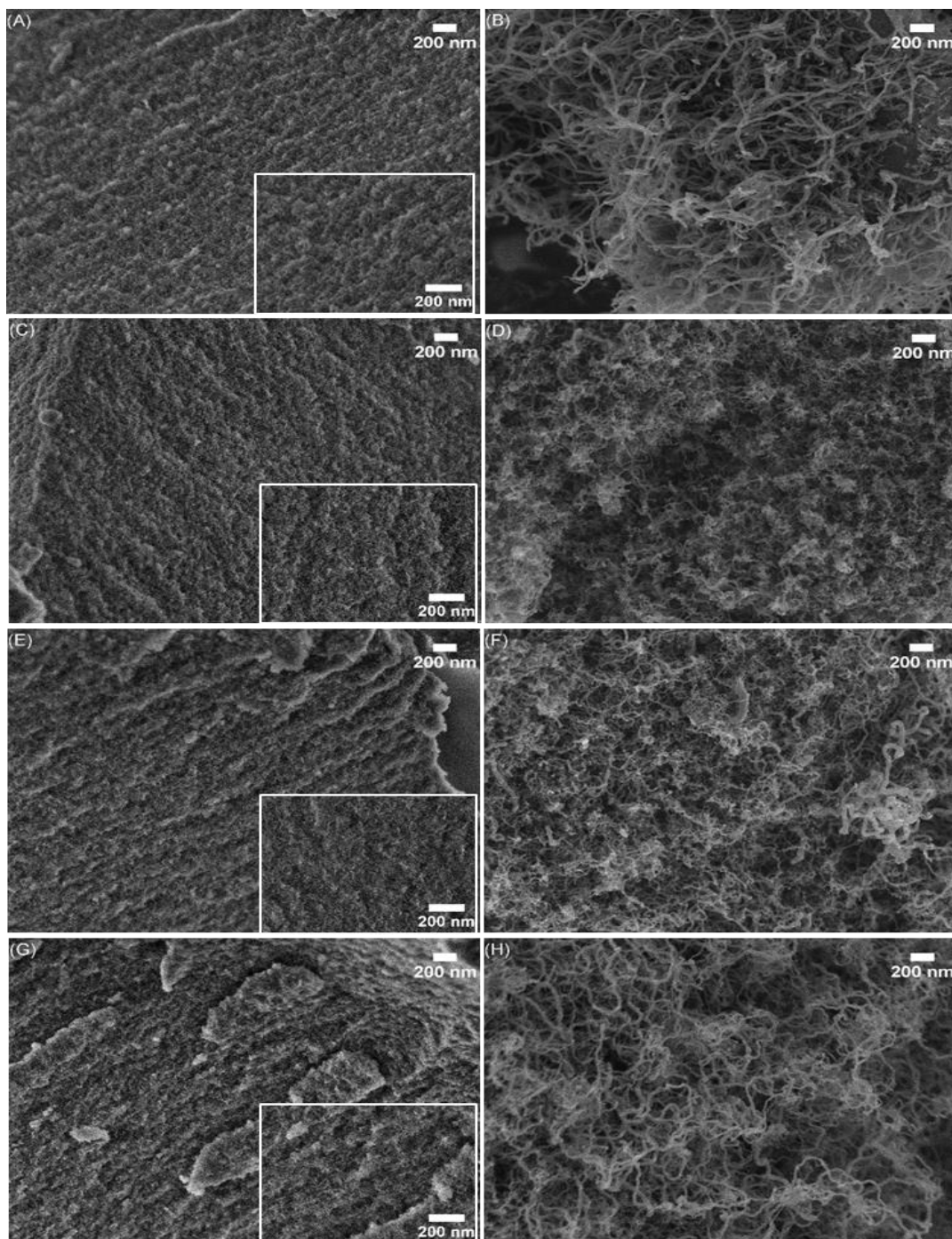


Figura 29: Micrografias dos catalisadores antes e após a reação de ESR (A)(B) $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$, (C)(D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$, (E)(F) $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$ e (G)(H) $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$. Fonte: o autor.

Da mesma forma, por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi observado a formação de filamentos de carbono sobre a superfície dos catalisadores. Por meio das imagens da Figura 30, nota-se que as partículas de Ni^0 estão presentes no interior e no final dos filamentos, o que confirma o papel do níquel metálico na formação e crescimento das estruturas de carbono. Essa deposição de carbono filamentoso sobre os catalisadores pode ocorrer através dos seguintes passos [145]: a) o hidrocarboneto é adsorvido e dissociado na superfície metálica,

resultando na formação de átomos de carbono adsorvidos; b) os átomos de carbono difundem através do metal, precipitando em regiões de crescimento preferencial, como as fronteiras de grãos ou as interfaces metal/suporte. Esse processo remove as partículas metálicas da superfície do catalisador. No entanto, é importante ressaltar que o catalisador normalmente continua ativo, uma vez que as partículas de Ni^0 ficam parcialmente expostas.

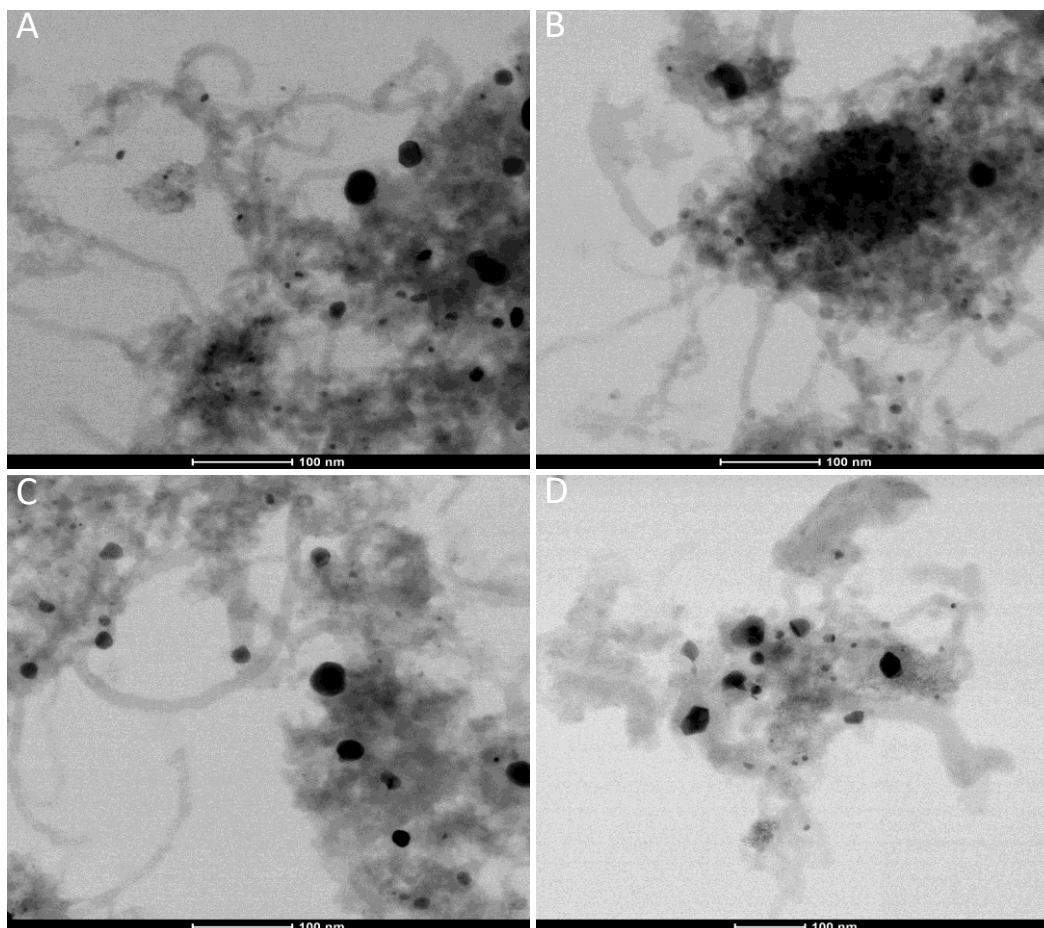


Figura 30: Micrografias dos catalisadores após a reação de ESR a 500 °C (A) $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$, (B) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$, (C) $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$ e (D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$. Fonte: o autor.

Após a avaliação da estabilidade durante 6 h de reação, determinou-se a quantidade de carbono depositado nos catalisadores por análises termogravimétricas (Figura 31). Os resultados obtidos, mostram uma maior perda de massa para a amostra $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$, cerca de 79%, referente a eliminação do carbono depositado durante a reação. Outras informações sobre o tipo de carbono depositado foram obtidas a partir das análises térmicas diferenciais (DTA). Na Figura 31 (B), os diferentes eventos exotérmicos evidenciam a formação de pelo menos dois tipos de coque: tipo C_β que é associado a filmes poliméricos amorfos e C_v associado ao coque do tipo filamentososo [146–148]. A menor intensidade dos picos de DTA para o coque do tipo

C_β , está de acordo com as imagens de MEV, que mostram a predominância de coque filamentososo na superfície dos catalisadores.

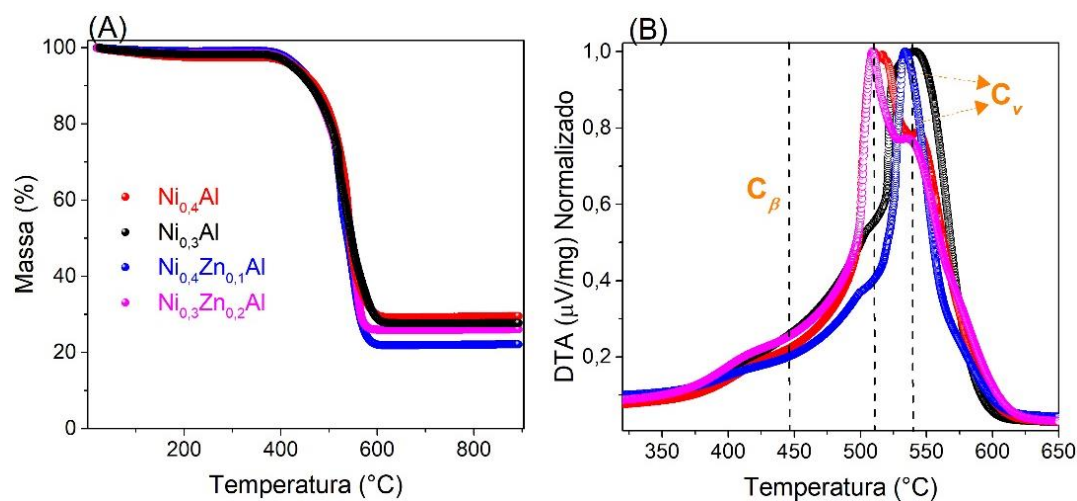


Figura 31: Análises térmicas por (A) TG e (B) DTA dos catalisadores após a reação de ESR. Fonte: o autor.

5.1.5. Avaliação dos processos de ativação e reação por técnicas *in situ*

Para aprofundar os estudos sobre os fatores que afetam o desempenho catalítico dos materiais contendo Zn^{2+} , foram realizadas medidas de DRX *in situ*, durante a etapa de redução das quatro amostras selecionadas. De acordo com a evolução dos difratogramas (Figura 32), nota-se que o aumento da temperatura sob atmosfera redutora não altera significativamente o padrão de difração para as amostras $Ni_{0,4}Al$ e $Ni_{0,3}Al$. A evolução temporal da estrutura cristalina dos HDL calcinados, foi realizada na região de $30 - 49^\circ 2\theta$, durante o aquecimento em atmosfera de H_2 (Figura 32). Nestas condições, inicialmente esperava-se observar a formação da fase cristalina Ni^0 na região de $44,5^\circ 2\theta$ [101], que não ocorreu para nenhuma das amostras avaliadas, provavelmente devido a elevada dispersão promovida pelo precursor HDL. Por esses resultados, foi possível observar somente a cristalização das fases, $\gamma-Al_2O_3$ (componente majoritário) e espinélio ($ZnAl_2O_4$). Estes resultados evidenciam mais uma vez as vantagens da utilização da estrutura HDL, como precursor para o preparo de catalisadores com pequeno tamanho de partícula e elevada dispersão.

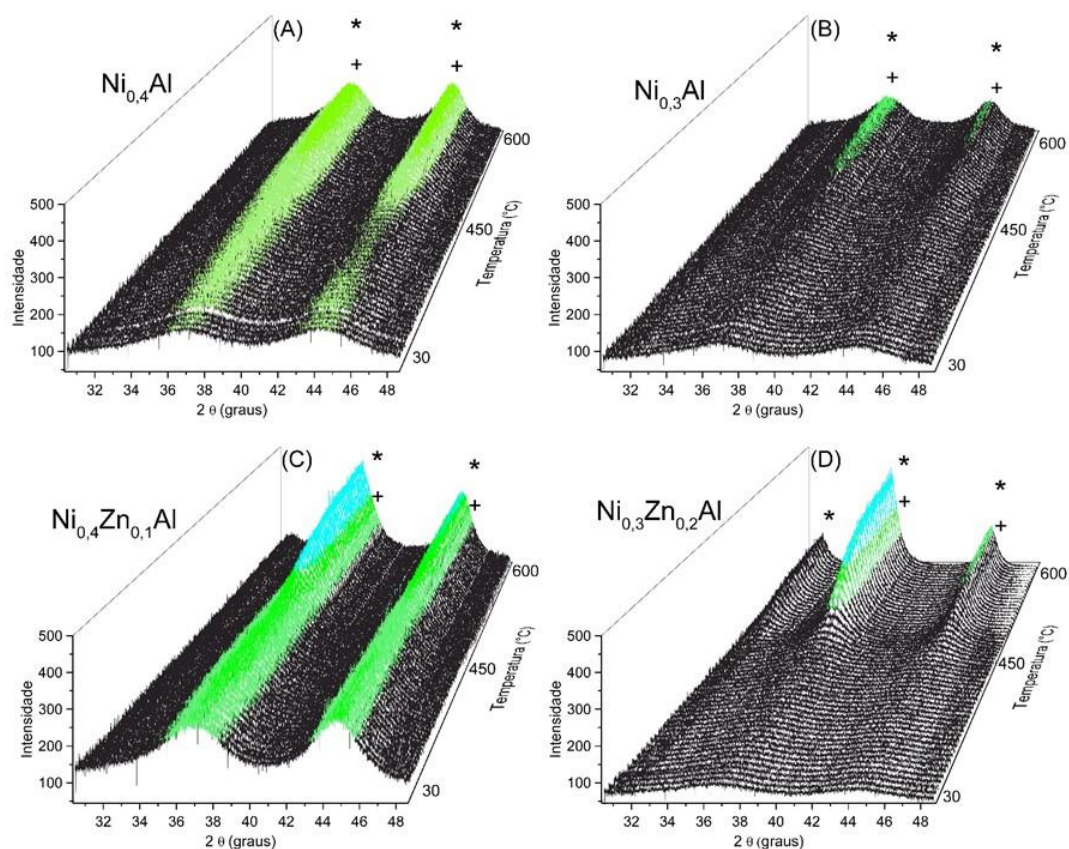


Figura 32: Padrões de XRD *in situ* durante a redução dos catalisadores (A) $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$, (B) $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$, (C) $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$ e (D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ (* = fase espinélio + = $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Fonte: o autor.

Para determinar as espécies de níquel formadas durante os processos de ativação e reação, medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) na borda K do níquel foram realizadas para as amostras $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$. A partir dos espectros obtidos, a minimização por MCR-ALS isolou 3 componentes, que são relacionados às espécies NiO , NiAl_2O_4 e Ni^0 (Figura 33 (A)).

Na Figura 33 (B), (C) e (D) é apresentada as transformadas de Fourier (FT) dos espectros XANES das espécies isoladas, com suas respectivas referências cristalinas. Por esses resultados é possível notar uma primeira contribuição em torno de $1,5 \text{ \AA}$, que é relacionada com a distância de ligação metal-oxigênio referente a primeira esfera de coordenação das espécies NiO e NiAl_2O_4 (Figura 33 (B) e (C)). Pela amplitude da segunda contribuição na FT, é possível notar uma grande diferença entre a referência cristalina e os espectros obtidos. Essas diferenças, estão relacionadas com o menor tamanho dos domínios metálicos para os catalisadores preparados, quando comparados a suas referências cristalinas, pois a intensidade do sinal da FT é correlacionado com o número de átomos presentes nas partículas [149].

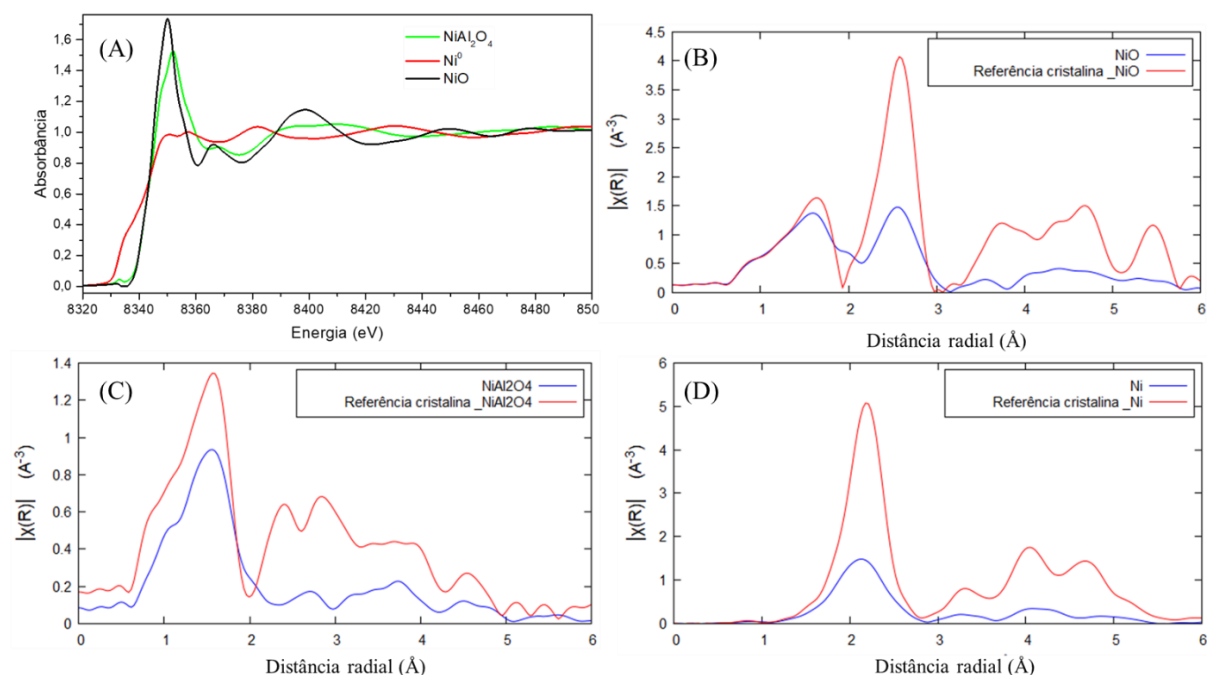


Figura 33: (A) Espectros XANES de todas as componentes de Ni e as FT correspondentes das amostras $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$ (B) NiO , (C) NiAl_2O_4 e (D) Ni^0 , comparadas com as referências cristalinas. Fonte: o autor.

Para esclarecer o melhor desempenho dos catalisadores com Zn^{2+} , realizou-se também medidas *in situ* de XAS na borda K do níquel dos catalisadores $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$. Neste processo, o monitoramento *in situ* das espécies químicas formadas, ocorreu durante o processo de ativação, que foi realizado por meio do aquecimento do catalisador entre 30 a 600 °C sob vazão de 20 mL min^{-1} de H_2 5%, permanecendo por 60 min a 600 °C. Com os espectros obtidos foi possível fazer a especiação do Ni (Figura 34), por meio da combinação linear dos espectros determinados por MCR-ALS, assumindo 3 componentes. Os resultados obtidos (Figura 34), mostram que a redução das espécies de Ni^{2+} ocorrem majoritariamente entre 300 e 600 °C, indo diretamente de NiO e NiAl_2O_4 para a espécie metálica Ni^0 , que atinge um patamar de conversão de mais de 0,9 para todas amostras.

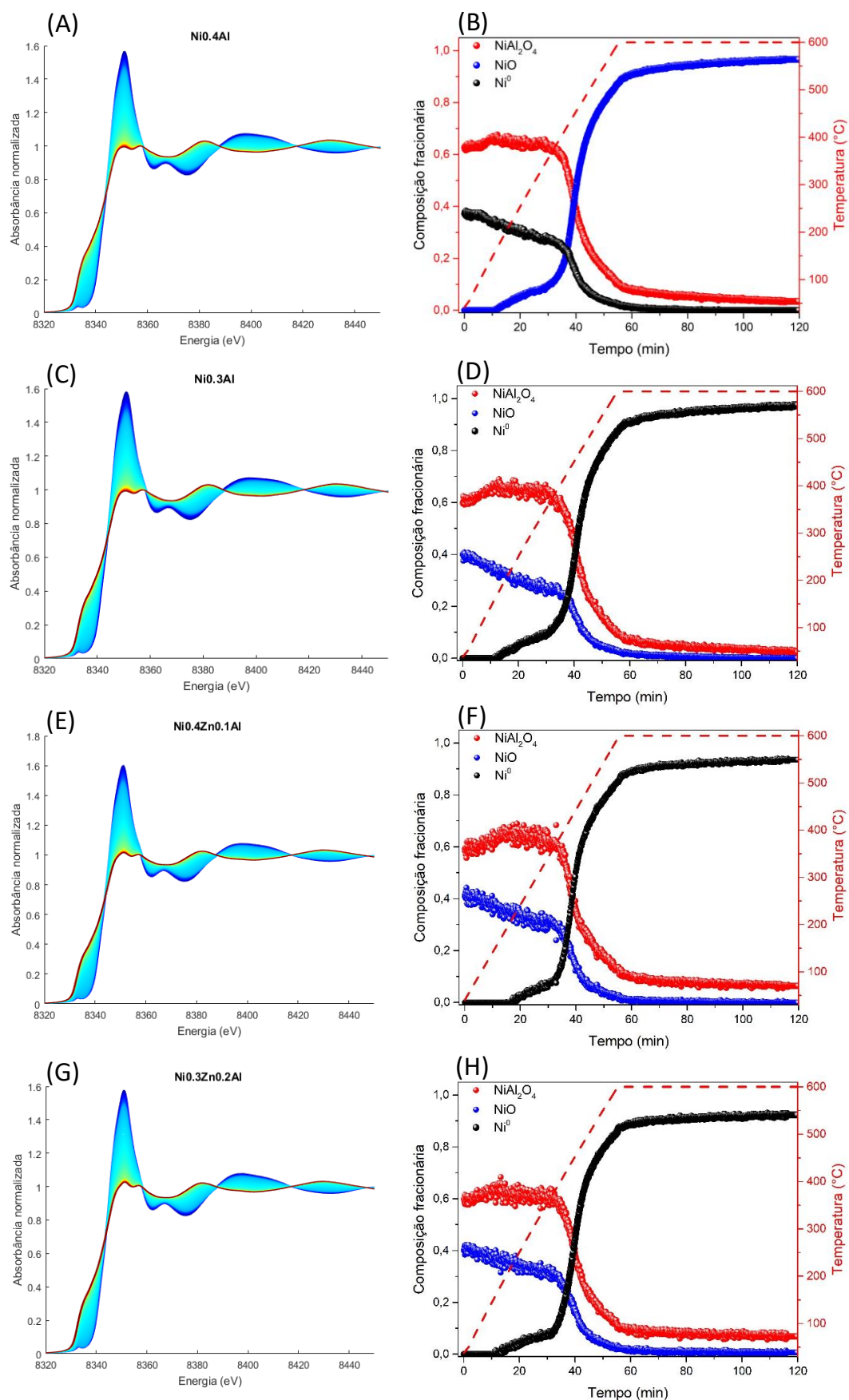


Figura 34: Evolução dos espectros Quick-XANES e os correspondentes perfis de concentração durante a etapa de ativação das amostras (A)(B) $\text{Ni}_{0.4}\text{Al}$, (C)(D) $\text{Ni}_{0.3}\text{Al}$, (E)(F) $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.1}\text{Al}$ e (G)(H) $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}$. Fonte: o autor.

Um aspecto relevante mostrado na Figura 34, é a proporção das espécies de níquel presentes em todos os catalisadores antes e após o processo de ativação do catalisador, que não foram possíveis de determinar pela técnica de DRX. Os resultados obtidos por meio da análise MCR-ALS dos espectros Quick-XANES, demonstram que todos os HDL após calcinação, são compostos majoritariamente por NiAl_2O_4 , e que após o processo de redução, são convertidos em Ni^0 . A composição dos catalisadores quanto ao tipo e quantidade das espécies de níquel antes e após o processo de ativação estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Composição das espécies de Ni antes e após o processo de ativação, obtidas por meio da análise MCR-ALS dos espectros Quick-XANES na borda K do Ni.

Amostra	Espécies de Ni antes da ativação			Espécies de Ni depois da ativação		
	NiO	NiAl_2O_4	Ni^0	NiO	NiAl_2O_4	Ni^0
$\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$	0,37	0,63	0	0	0,03	0,97
$\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$	0,40	0,60	0	0	0,03	0,97
$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$	0,41	0,59	0	0	0,06	0,94
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$	0,40	0,60	0	0	0,07	0,93

Após o processo de ativação, os sinais das FT dos espectros de EXAFS dos catalisadores foram comparados (Figura 35). Nas amostras contendo Zn^{2+} , nota-se uma diminuição da intensidade do sinal em torno de 2 Å, que é relacionada a ligação Ni-Ni [148]. Essa evolução sugere uma diminuição do tamanho das partículas de Ni^0 à medida que a quantidade de Zn^{2+} aumenta, pois a intensidade do sinal da FT é correlacionado com o número de átomos presentes nas partículas [149]. Portanto, a presença de Zn^{2+} na estrutura do catalisador promove uma diminuição das partículas de Ni^0 e conseqüentemente uma maior dispersão da fase ativa, o que justifica o melhor desempenho na produção de H_2 .

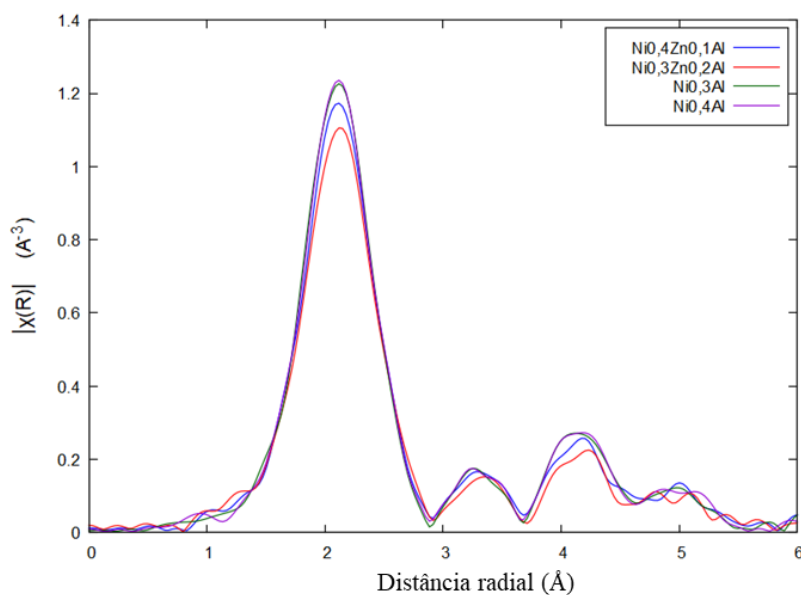


Figura 35: FT dos espectros de EXAFS na borda K do níquel dos catalisadores ativados. Fonte: o autor.

Após a etapa de ativação, a temperatura do forno foi reduzida a 500 °C, para realização das medidas *in situ* de XAS na borda K do Ni durante a reação de ESR por um período de 6 h. Com os resultados obtidos por meio da especiação do níquel por MCR-ALS (Figura 36), nota-se que nenhuma reoxidação da fase ativa Ni^0 ocorreu durante o período de 6 h, bem como, o não surgimento de outras espécies intermediárias.

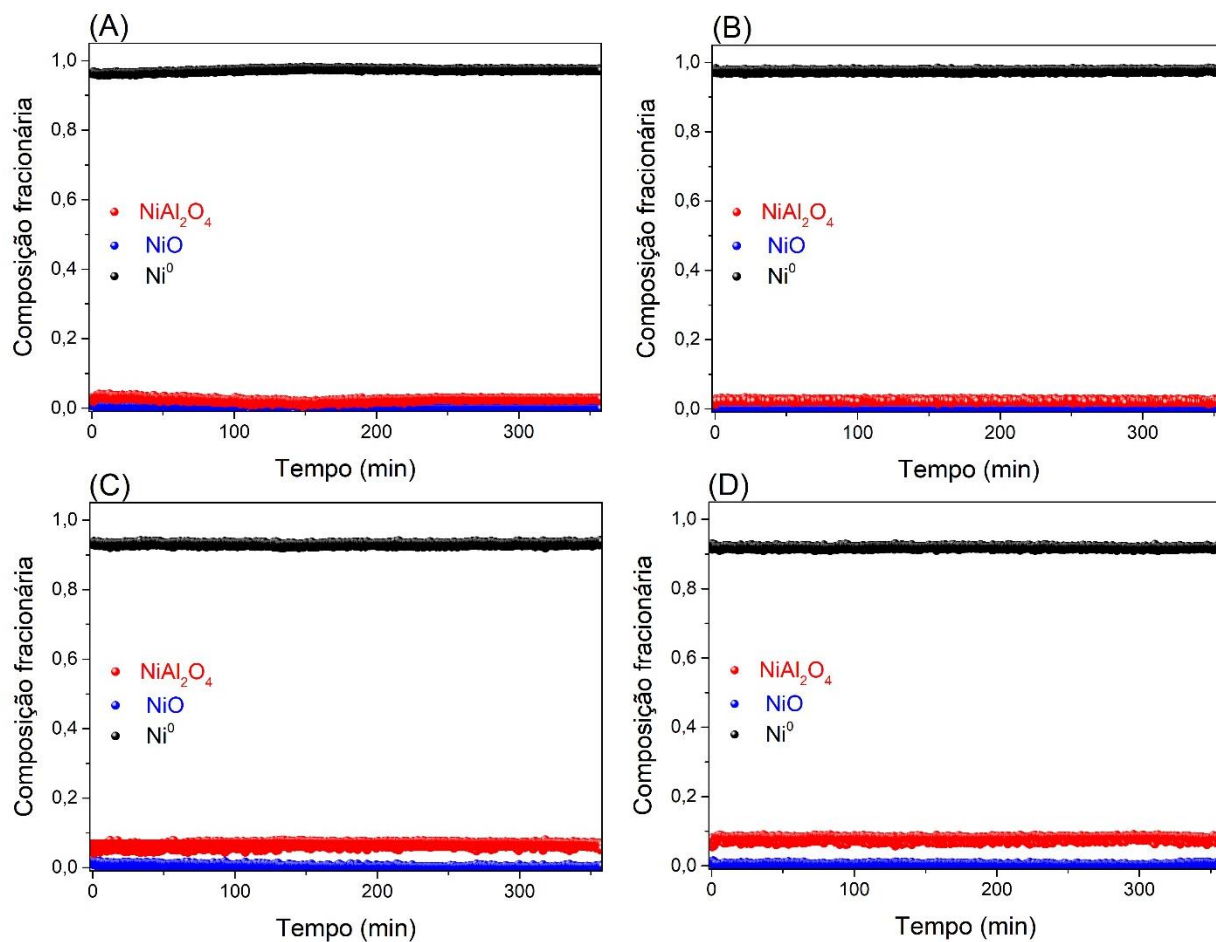


Figura 36: Evolução das espécies níquel durante a reação de ESR a 500 °C: (A) $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$, (B) $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$, (C) $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$ e (D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$. Fonte: o autor.

Os produtos formados pela reação de ESR para cada amostra, durante a análise *in situ* de XAS é apresentada na Figura 37. Por esses resultados, é observado que os catalisadores $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$ apresenta um processo de desativação, promovendo uma diminuição da quantidade de H_2 e o aumento do sinal do etanol. Esse processo de desativação, se deve ao recobrimento da fase ativa por coque do tipo filamentososo como mostrado pelas imagens de MEV e TEM (Figuras 29 e 30), uma vez que, por MCR não foi constatado nenhuma variação em termos do estado de oxidação da fase ativa, Ni^0 . Já os catalisadores $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ mostram uma maior estabilidade na produção de H_2 e maior consumo do etanol inserido, quando comparado com as amostras $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$. Esses resultados podem ser explicados pelo menor tamanho das partículas de Ni^0 nas amostras com Zn^{2+} , conforme discutido na Figura 35.

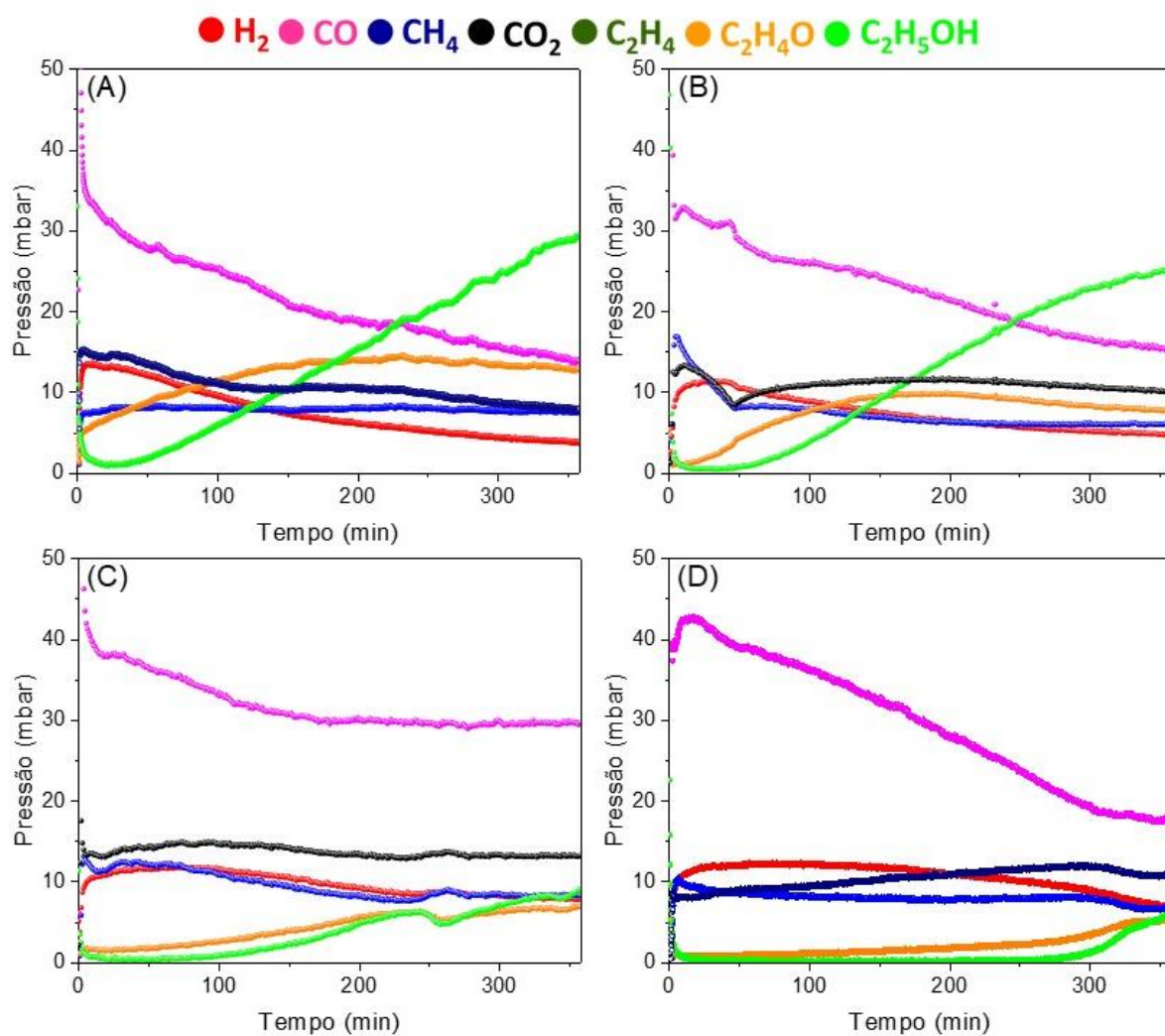


Figura 37: Evolução dos produtos da reação de ESR das amostras (A) $Ni_{0.4}Al$ e (B) $Ni_{0.3}Al$, (C) $Ni_{0.4}Zn_{0.1}Al$ e (D) $Ni_{0.3}Zn_{0.2}Al$. Fonte: o autor.

5.2. Síntese e aplicação do HDL $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ modificado com PEO e Y^{3+} como catalisador na reação de reforma a vapor do etanol.

5.2.1. Introdução

Nesta seção, é apresentado um estudo sobre a inserção de PEO e Y^{3+} no HDL $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$, como estratégias para aumentar a exposição dos sítios catalíticos e para diminuir a formação de coque. Além disso, são apresentados os resultados dos estudos *in situ* dos catalisadores durante a ativação e reação de ESR. Nesta etapa, buscou-se avaliar quais alterações mais influenciam na atividade, estabilidade e regeneração dos catalisadores durante a reação de ESR. Parte dos resultados aqui apresentados, foram coletados na linha de luz ROCK (Rocking Optics for Chemical Kinetics) do Síncrotron SOLEIL, Saint-Aubin-França.

5.2.2. Características dos HDL

Conforme já visto na seção anterior, determinou-se como melhor catalisador o HDL $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$, devido a sua maior estabilidade frente às demais amostras avaliadas. Assim buscou-se nesta etapa, avaliar o efeito da basicidade, bem como da influência da inserção de macroporos na estrutura do catalisador. Desta forma, foi realizado a substituição parcial do Al^{3+} por Y^{3+} e adição de polietileno (PEO) na solução dos cátions, obtendo-se assim os HDL $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al PEO}$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY PEO}$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$.

Após a secagem e trituração dos HDL, foram analisadas as fases cristalinas presentes por DRX. A Figura 38 apresenta os difratogramas dos HDL $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al PEO}$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY PEO}$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$. Mostrando a presença de picos basais (003) e (006) relacionados com o plano de empilhamento das lamelas, característicos da estrutura HDL. Os difratogramas obtidos (Figura 38) também revelam que tanto a inserção de Y^{3+} como de PEO não influenciam na formação de fases secundárias.

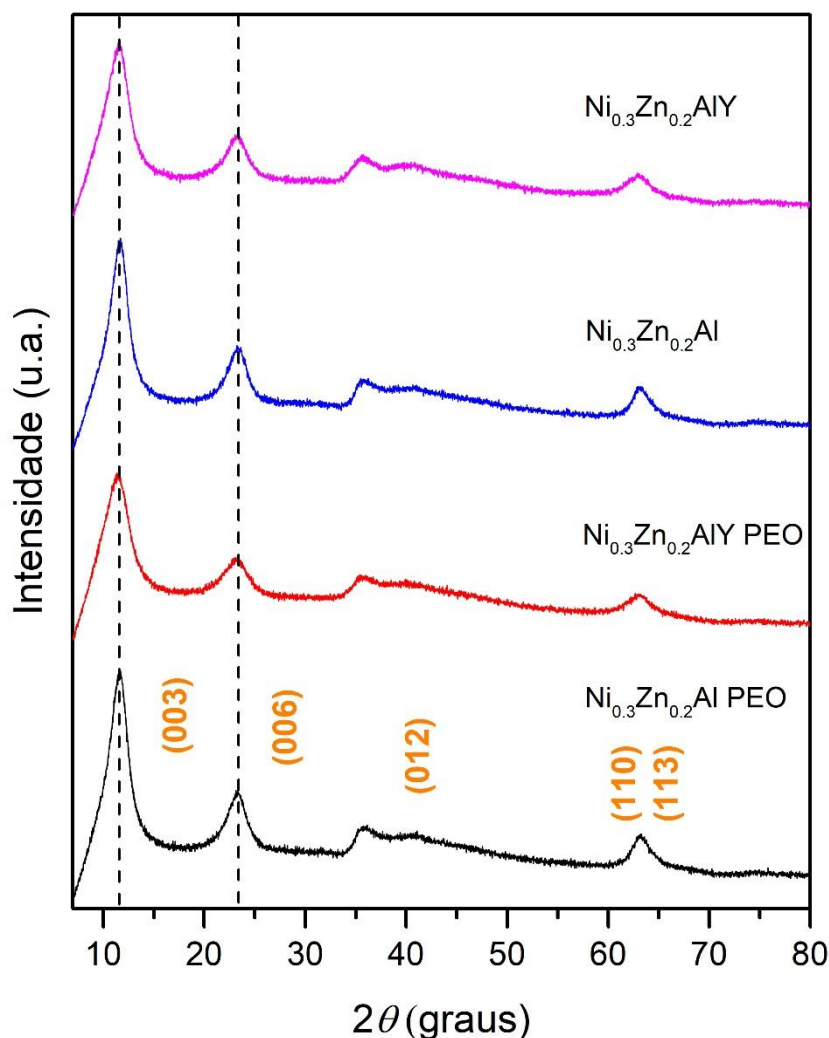


Figura 38: Padrões de DRX para as amostras de HDL preparadas com adição de ítrio e PEO. Fonte: o autor.

A partir dos difratogramas, alguns parâmetros como espaçamento basal e tamanho de cristalito puderam ser calculados (Tabela 5). Para determinação do espaçamento basal dos HDL, utilizou-se a equação de Bragg e os valores de θ dos picos (003) e (006) de cada amostra. Os resultados obtidos foram de aproximadamente 0,77 nm para todos os HDL, indicando a intercalação de ânions Cl^- no espaço interlamelar do hidróxido duplo [116].

Outra observação importante sobre os difratogramas, foi a redução da área do pico (003) para os materiais com Y^{3+} (Tabela 5), indicando uma diminuição na quantidade da fase cristalina HDL. O tamanho médio de cristalitos (D) e a microdeformação (ϵ) ao longo da direção c (equação ((23))), também foram calculados e apresentados na Tabela 5. Por esses cálculos, foi observado que o tamanho de cristalito na direção c também diminuiu com a adição de Y^{3+} , provavelmente devido a introdução de distorções nas lamelas, como resultado da substituição

do Al^{3+} (raio iônico 0,053 nm) por Y^{3+} que possui raio iônico maior (0,090 nm) [150,151]. A microdeformação não mostrou variação significativa entre os materiais.

Tabela 5: Parâmetros estruturais calculados a partir dos padrões de DRX dos HDL.

Amostra	$d_{(003)}$ (nm)	$D_{(003)}$ (nm)	$\varepsilon \cdot 10^{-2}$	Área do pico ₍₀₀₃₎ (cts)
$\text{Ni}_{0,3} \text{Zn}_{0,2} \text{Al PEO}$	0,77	4,7	1,6	14645
$\text{Ni}_{0,3} \text{Zn}_{0,2} \text{AlY PEO}$	0,77	4,0	2,1	10687
$\text{Ni}_{0,3} \text{Zn}_{0,2} \text{Al}$	0,77	5,2	2,7	13418
$\text{Ni}_{0,3} \text{Zn}_{0,2} \text{AlY}$	0,77	4,2	1,3	11993

Para determinação dos grupos funcionais, foram realizadas análises de FTIR. Na Figura 39, os espectros das amostras $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al PEO}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al PEO}$ não apresentam bandas relacionadas ao polímero PEO [152], indicando que o polímero foi removido durante o processo de troca de solvente. Todos os espectros apresentam bandas em 534, 690 e 930 cm^{-1} referentes aos modos de vibração da ligação metal oxigênio (Ni-O, Zn-O e Al-O). As demais bandas encontradas nos espectros são decorrentes da deformação angular simétrica e assimétrica da ligação Al-O-H (1165 cm^{-1}) [118], do estiramento de ligações O-H de grupos hidroxilas e moléculas de água (3400 cm^{-1}) e do modo de deformação das moléculas de H_2O (1636 cm^{-1}). Também é possível observar a presença de bandas a 2962 cm^{-1} , que podem estar relacionadas com a presença de resíduos da reação do óxido de propileno durante a síntese [119].

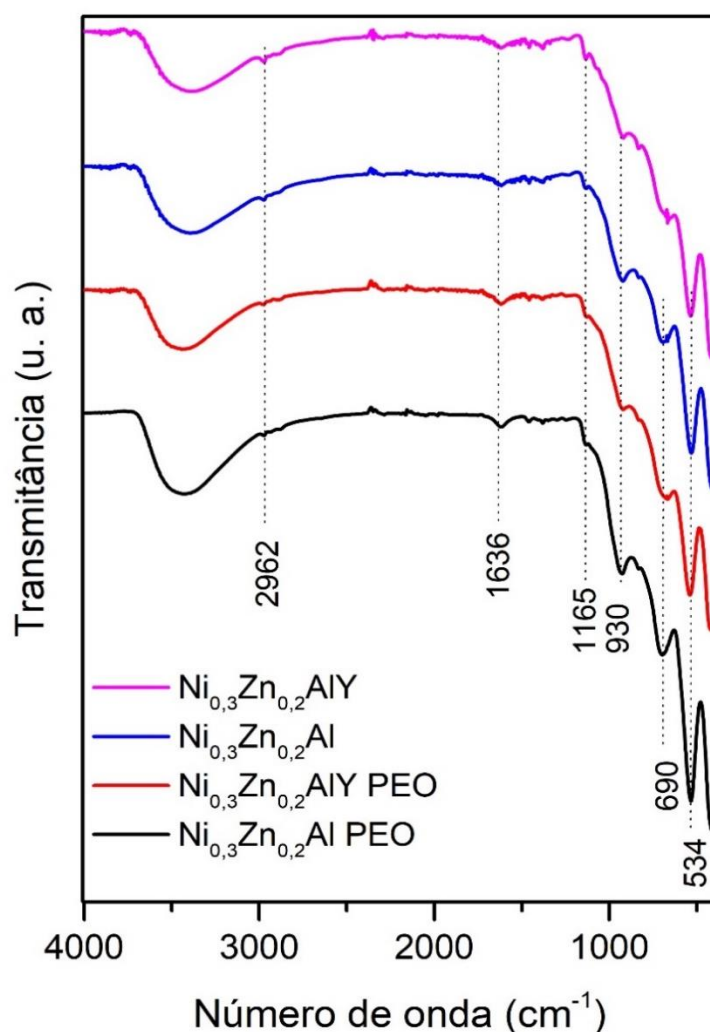


Figura 39: Espectros FTIR dos HDL preparados com adição de ítrio e PEO. Fonte: o autor.

As análises termogravimétricas dos HDL estão apresentadas na Figura 40. Por esses resultados, é observado uma grande similaridade no comportamento de decomposição térmica, ocorrendo perdas de massa de aproximadamente 56% para todos os HDL. Outra observação importante é a ausência de perda de massa adicional para os HDL preparados com PEO. Esse resultado corrobora com os de FTIR (Figura 39), que sugerem a saída do PEO durante a etapa de troca de solvente.

As perdas de massa para os HDL $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}\text{Al PEO}$, $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}\text{AlY PEO}$, $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}\text{AlY}$ (Figura 40), podem ser subdivididas em 5 eventos de decomposição. A primeira e a segunda etapa de perda de massa (30 - 100 °C e 100 - 200 °C) são decorrentes da evaporação do solvente residual e da perda de água adsorvida e intercalada [45,117]. Na terceira região (200 - 400 °C) ocorre a desidroxilação das lamelas e liberação de espécies de Cl^- intercaladas. Na quarta região (450 °C), ocorre a saída de espécies de Cl^- remanescentes [119] e na quinta

etapa, por volta de 600 °C, ocorre à eliminação de ânions Cl^- provindos do sal ZnCl_2 não incorporado a estrutura do HDL [132].

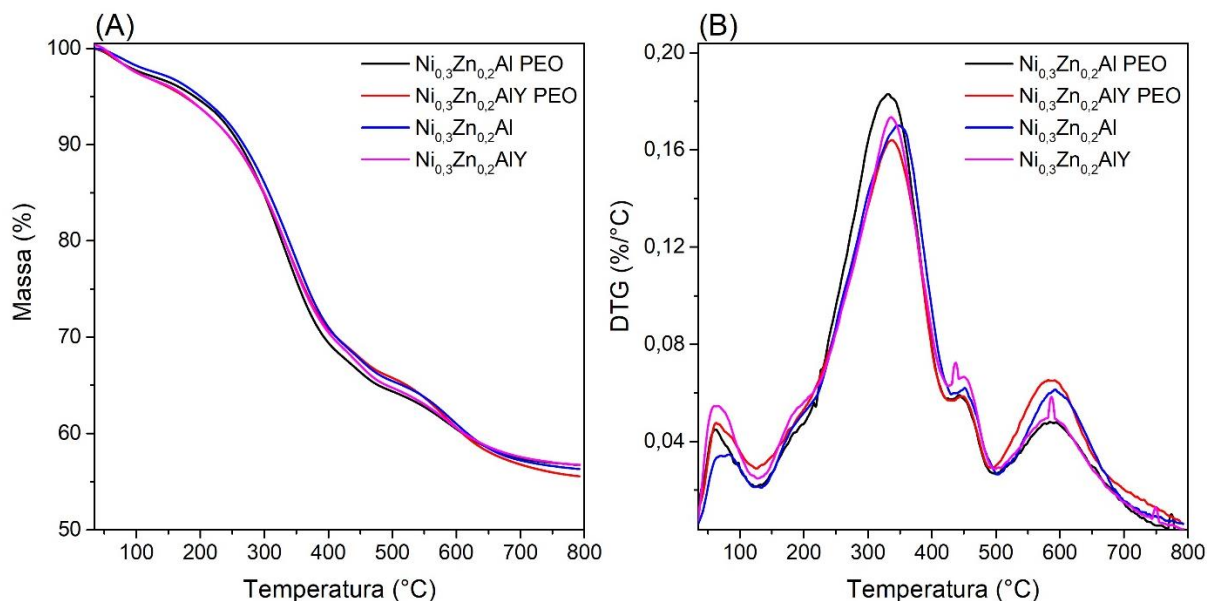


Figura 40: Curva termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTG) dos HDL $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ PEO, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ PEO, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$. Fonte: o autor.

5.2.3. Características dos HDL calcinados

Os difratogramas apresentados na Figura 41, mostram que após a calcinação dos HDL a 450 °C, ocorre o colapso da estrutura lamelar inicial, devido ao desaparecimento dos picos basais ($00l$). Além disso, é observado uma grande diferença entre as fases cristalinas formadas após a calcinação dos HDL com e sem Y^{3+} .

Para os HDL sem Y^{3+} , é observado a presença de picos de difração alargados e de baixa intensidade, devido a dispersão das fases NiO e NiAl_2O_4 promovida pelo precursor HDL [3]. Além disso, é importante ressaltar, que os picos das fases NiO ($2\theta = 37,1^\circ, 43,3^\circ$ e 63° (JCPDS 47-1049)) e NiAl_2O_4 ($2\theta = 19,3^\circ, 31,5^\circ, 37,2^\circ, 45,2^\circ, 59,9^\circ$ e $65,7^\circ$ (JCPDS 79-1558)) possuem valores muito próximos aos da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 37,5^\circ, 45,9^\circ$ e $67,0^\circ$ (JCPDS 04-0880)), o que dificulta a identificação [138,139]. No entanto, para os HDL com Y^{3+} , observa-se a presença de picos de difração referentes a formação da fase cristalina NiO , que teve seu tamanho médio de cristalito estimado em 41 nm para o $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ e 48 nm para o $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ PEO. Estes valores foram determinados a partir do pico de NiO observado em $2\theta = 43,2^\circ$ referente ao plano cristalográfico (200) utilizando a equação de Scherrer [27].

Baseado nos resultados de DRX de todos HDL calcinados, nota-se que a adição de Y^{3+} no HDL $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$, promove a diminuição na dispersão da fase ativa Ni^{2+} no suporte, devido a cristalização da fase NiO . Esse resultado pode ser explicado pelos difratogramas dos materiais

precursores (Figura 38), nos quais verificou-se que a inserção de Y^{3+} promoveu a diminuição no tamanho de cristalito e na quantidade da fase HDL formada. Como consequência, o nível organizacional dos cátions na estrutura do catalisador diminuiu, culminando em uma menor dispersão dos cátions e crescimento de fases secundárias [3].

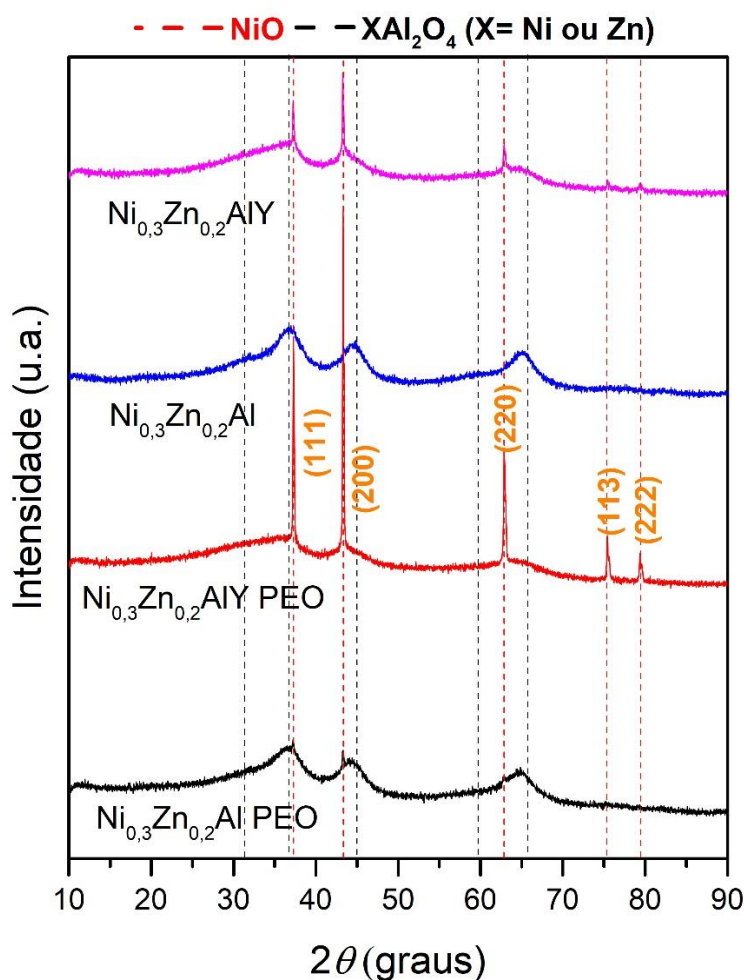


Figura 41: Padrões de DRX dos HDL calcinados. Fonte: o autor.

O maior tamanho de cristalitos da fase NiO para os catalisadores com Y^{3+} , também foi verificada por medidas de XAS na borda K do Ni. A Figura 42 mostra o espectro de XANES e as transformada de Fourier (FT) na região de EXAFS de cada amostra. Nota-se pelas FT uma significativa diferença na amplitude da segunda contribuição entre os HDL calcinados com e sem Y^{3+} . Essa maior amplitude da contribuição da segunda esfera de coordenação indica um maior tamanho do domínio do óxido metálico.

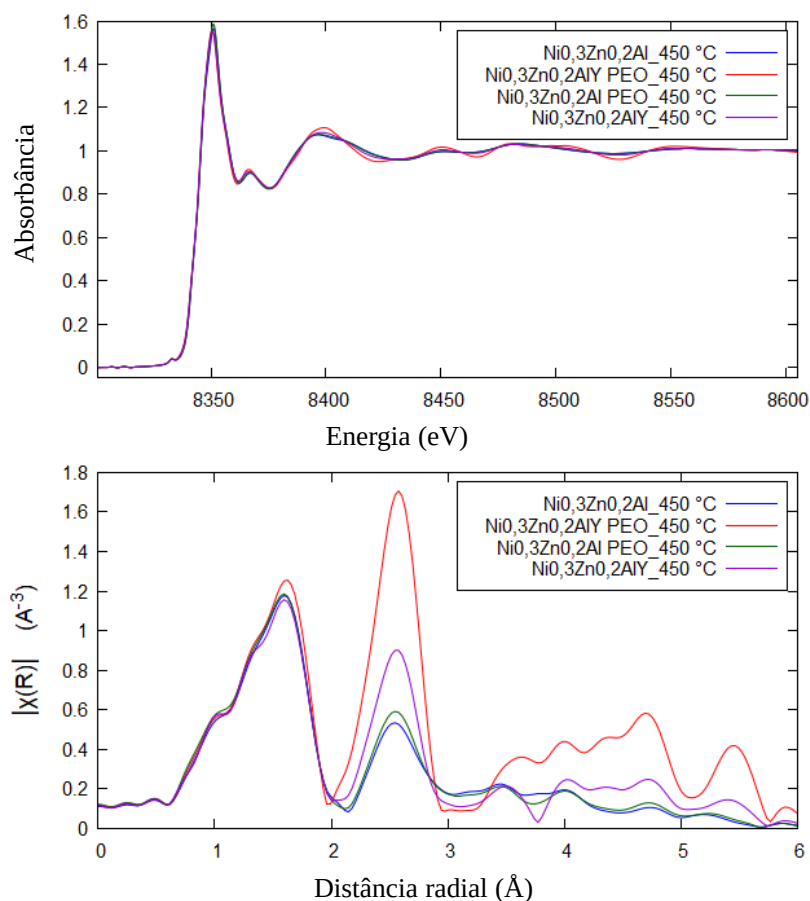


Figura 42: (A) Espectros XANES e (B) FT dos HDL calcinados a 450 °C. Fonte: o autor.

A Figura 43 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos HDL calcinados. Nas amostras preparadas sem PEO observa-se agregados compactos e sem presença poros micrométricos, enquanto os HDL preparados com adição de PEO, são formados por partículas menores agregadas, que dão origem a poros micrométricos. Quando comparado à literatura, as imagens aqui apresentadas para os HDL com PEO não favorecem uma visualização clara da rede de macroporos, devido à maceração e padronização do pó com uma peneira de mesh 150 [45].

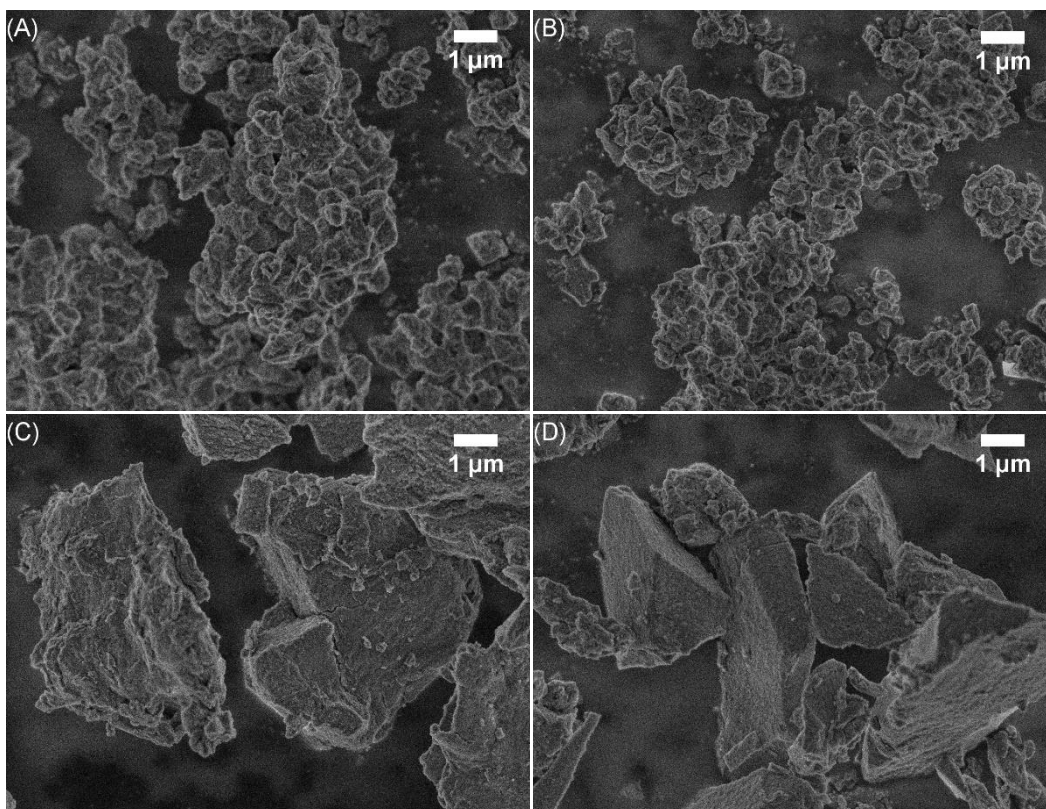


Figura 43: Micrografias obtidas por MEV dos HDL calcinados (A) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ PEO, (B) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ PEO, (C) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ e (D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$. Fonte: o autor.

A textura dos HDL calcinados, foram avaliadas por isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (Figura 44). As isotermas de todas as amostras apresentam um patamar em elevados valores de pressão relativa, sendo classificados como isotermas do Tipo IV segundo a IUPAC, características de materiais mesoporosos [140]. Enquanto o formato do laço de histerese entre as curvas de adsorção/dessorção de todas as amostras, foram classificados como tipo H2, que é característico de poros do tipo “tinteiro” [140,141].

As curvas de distribuição de tamanho de poros calculadas a partir das isotermas de dessorção de nitrogênio (Figura 44 (B)), mostram que o tamanho médio de poros para as amostras com Y^{3+} são menores que as preparadas sem Y^{3+} .

Outra observação importante feita a partir das isotermas, foi que as amostras com Y^{3+} possuem menor intensidade de adsorção de N_2 em comparação com as amostras sem Y^{3+} . Na Tabela 6, estão apresentados os valores das propriedades texturais das amostras, sendo evidenciado que adição de Y^{3+} promove a diminuição na área específica e que a adição de PEO aumenta a área específica dos catalisadores.

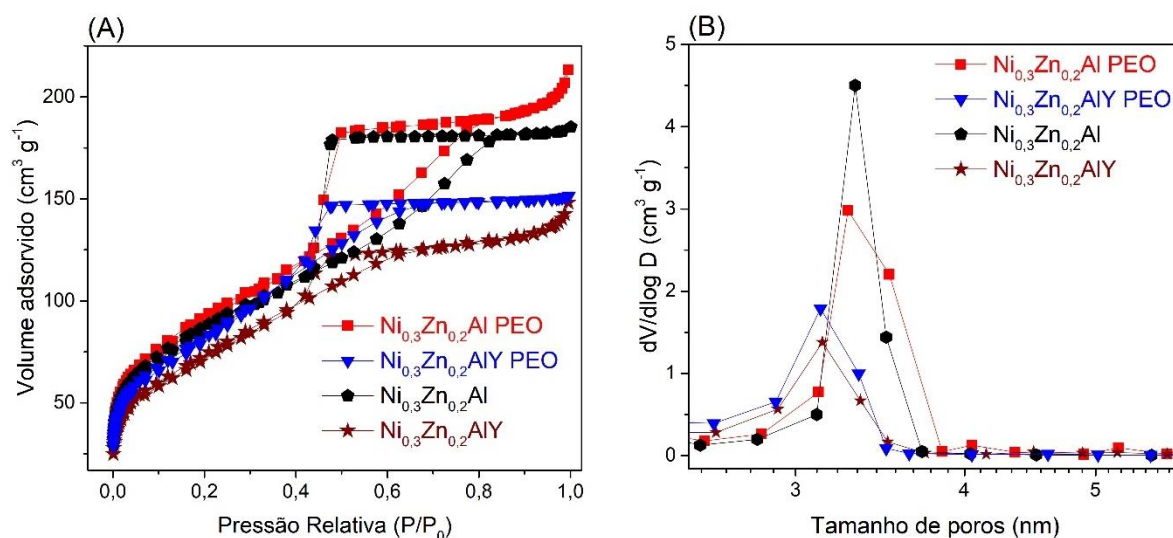


Figura 44: (A) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂, (B) distribuição do tamanho dos poros calculada a partir da isoterma de dessorção dos HDL calcinados. Fonte: o autor.

Tabela 6: Propriedades texturais dos HDL calcinados.

Amostra	Área específica (m ² g ⁻¹)	Tamanho médio de poros (nm)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)
Ni _{0,3} Zn _{0,2} Al PEO	339	3,3	0,255
Ni _{0,3} Zn _{0,2} AlY PEO	302	3,1	0,181
Ni _{0,3} Zn _{0,2} Al	320	3,3	0,232
Ni _{0,3} Zn _{0,2} AlY	275	3,0	0,161

Para verificação do efeito da adição de Y³⁺ na basicidade dos catalisadores realizou-se a análise de TPD-CO₂. Os resultados do TPD após a adsorção de CO₂ (Figura 45 (A)), apresentam o perfil de dessorção de CO₂ de cada catalisador. Os valores correspondentes a quantidade total de CO₂ dessorvido estão apresentados na Figura 45 (B).

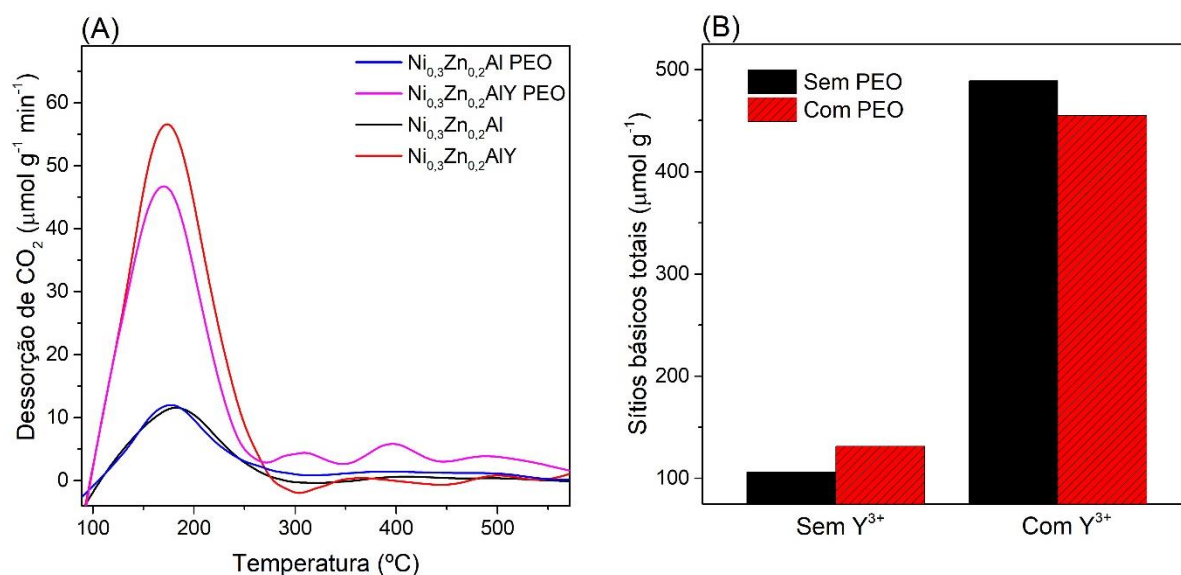


Figura 45: (A) Perfil TPD-CO₂ e (B) quantidade total de CO₂ desorvido para os catalisadores Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al PEO, Ni_{0,3}Zn_{0,2}AlY PEO, Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al e Ni_{0,3}Zn_{0,2}AlY. Fonte: o autor.

Na Figura 45 (A), a área sob a curva de dessorção de CO₂ se mostra significativamente maior para os catalisadores com Y³⁺, o que indica um aumento significativo na quantidade de sítios básicos, comprovando que a adição de Y³⁺ aumentou a basicidade dos catalisadores em até 4 vezes (Figura 45 (B)). Além disso, a temperatura de dessorção do CO₂ (Figura 45 (A)), indica que os catalisadores apresentam predominantemente sítios básicos do tipo fraco (<150 °C) e moderado (150 - 450 °C) [153].

5.2.4. Avaliação da atividade catalítica

Após o preparo dos HDL com PEO e Y³⁺, buscou-se nesta etapa, determinar as alterações na composição das espécies químicas formadas durante os processos de ativação e reação. Para isso realizou-se medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) na borda K do níquel dos catalisadores Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al PEO, Ni_{0,3}Zn_{0,2}AlY PEO, Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al e Ni_{0,3}Zn_{0,2}AlY (Figura 46).

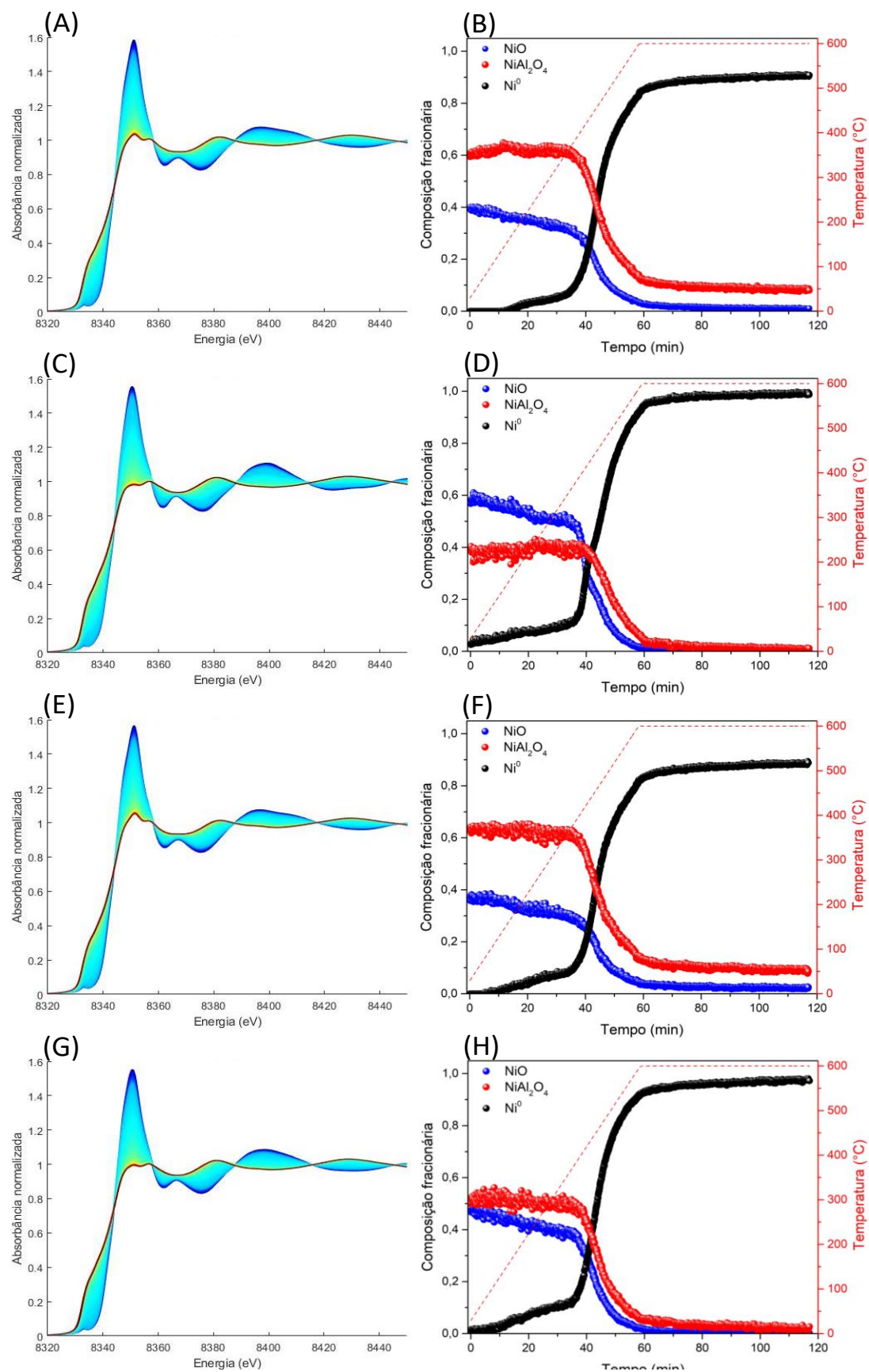


Figura 46: Evolução dos espectros Quick-XANES e os correspondentes perfis de concentração durante a etapa de ativação das amostras (A)(B) $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}\text{Al PEO}$, (C)(D) $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}\text{AlY PEO}$, (E)(F) $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}$ e (G)(H) $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}\text{AlY}$. Fonte: o autor.

Para o monitoramento das espécies químicas formadas pelo processo de ativação, realizou-se o aquecimento das amostras a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ com patamar de 60 min, sob vazão de 20 mL min^{-1} de H_2 5%/95% He. Com os espectros obtidos foi possível fazer a especiação do Ni (Figura 46) por meio da combinação linear dos espectros determinados por MCR-ALS, assumindo 3 componentes. Os resultados apresentados na Figura 46, evidenciam que a redução das espécies de Ni^{2+} ocorre majoritariamente entre 300 e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, indo diretamente de NiO e NiAl_2O_4 para a espécie metálica Ni^0 , atingindo um patamar de conversão de mais de 0,9 para todas amostras.

Quanto a composição e proporção das espécies de níquel existentes antes e após a ativação, nota-se uma disparidade entre as amostras com e sem Y^{3+} , pois as amostras $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY PEO}$ possuem maior quantidade de NiO quando comparado com as amostras $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al PEO}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ que possuem em maior proporção a espécie NiAl_2O_4 . Esse comportamento é atribuído ao menor nível organizacional dos cátions na estrutura do catalisador, devido a menor quantidade da fase cristalina HDL (Tabela 5) para as amostras com Y^{3+} em relação as que possuem somente Al^{3+} como cátion trivalente.

A maior quantidade de NiO para as amostras $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY PEO}$, também permite esclarecer a maior quantidade de redução da fase ativa, uma vez que, o NiO possui menor temperatura de redução quando comparado ao NiAl_2O_4 [154,155]. As composições iniciais e finais de cada amostra estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Composição das espécies de Ni antes e após o processo de ativação, obtidas por meio da análise MCR-ALS dos espectros Quick-XANES na borda K do Ni.

Amostra	Espécies de Ni antes da ativação			Espécies de Ni depois da ativação		
	NiO	NiAl_2O_4	Ni^0	NiO	NiAl_2O_4	Ni^0
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al PEO}$	0,39	0,61	0	0,01	0,08	0,91
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY PEO}$	0,57	0,43	0	0	0,02	0,98
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$	0,37	0,63	0	0	0,06	0,94
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$	0,48	0,52	0	0	0,03	0,97

Após o processo de ativação, os sinais das FT dos espectros de EXAFS na borda K do Ni das amostras foram comparados (Figura 47). Por esses resultados, é mostrado que a amostra $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ possui a menor amplitude do sinal em torno de $2\text{ }\text{\AA}$, sugerindo um menor do tamanho das partículas de Ni^0 em relação aos demais catalisadores, pois a intensidade em torno de $2\text{ }\text{\AA}$ é relacionada a ligação Ni-Ni e sua intensidade é correlacionada com o número de

átomos presentes nas partículas [149]. Portanto, as alterações estruturais realizadas no catalisador $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$, como a adição de PEO e Y^{3+} não promoveram a diminuição das partículas de Ni^0 .

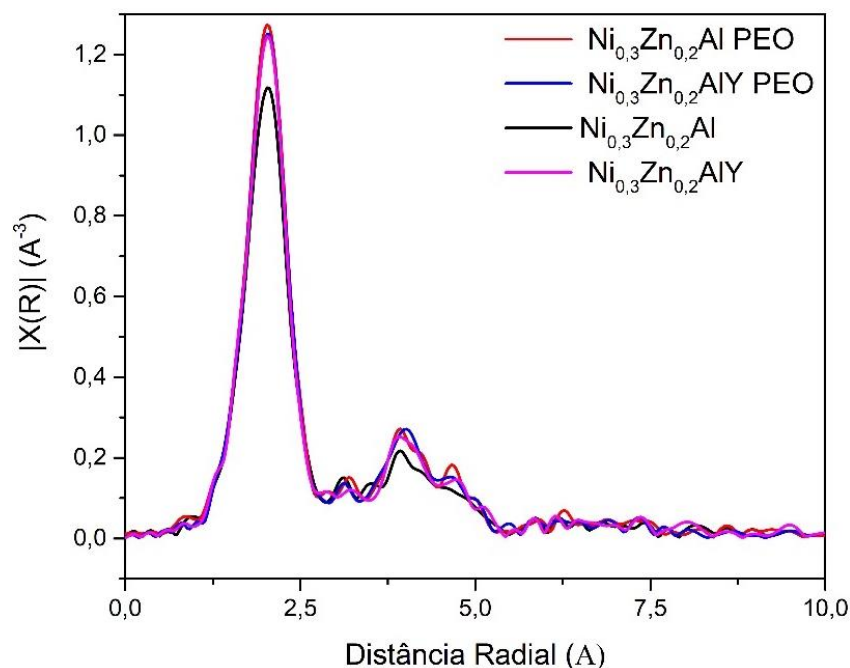


Figura 47: FT dos espectros de Quick-EXAFS na borda K do Ni dos catalisadores ativados. Fonte: o autor.

Após a etapa de ativação, a temperatura do forno foi reduzida a 500 °C para realização da reação de ESR. A comparação da conversão do etanol para os diferentes catalisadores estão apresentadas na Figura 48 (A), na qual, observa-se que as amostras $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ PEO e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ apresentam um processo de desativação que promove a diminuição da conversão do etanol, enquanto que os catalisadores $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ PEO e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ não apresentam nenhuma alteração significativa. Essa maior estabilidade para os catalisadores, pode ser explicada pela Figura 48 (B), que mostra que os catalisadores com Y^{3+} possuem cerca de 40% a menos de coque depositado na superfície [145]. Observa-se ainda, que as perdas de massa (Figura 48 (B)) ocorrem em torno de 530 °C devido a eliminação do carbono do tipo filamentoso [105,143,144].

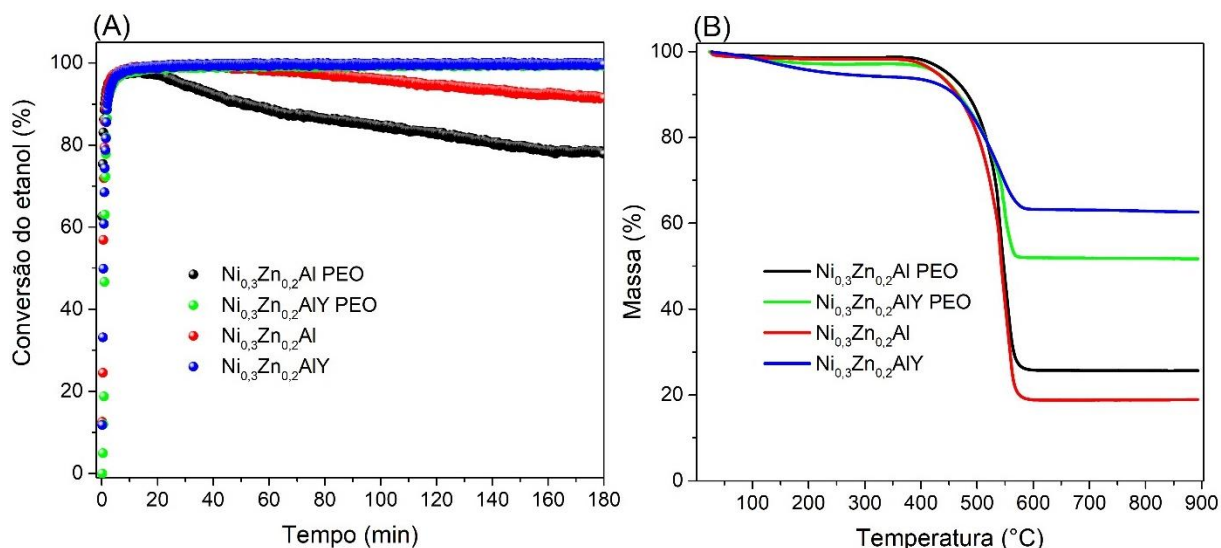


Figura 48: (A) Conversão de etanol durante a reação de ESR e (B) análise térmica por TG dos catalisadores após reação de ESR. Fonte: o autor.

Com a finalidade de observar a morfologia, os catalisadores após reação de ESR foram analisados por MEV. Nas imagens apresentadas na Figura 49, é observado que a deposição de carbono sobre a superfície dos catalisadores ocorre majoritariamente na forma de filamentos.

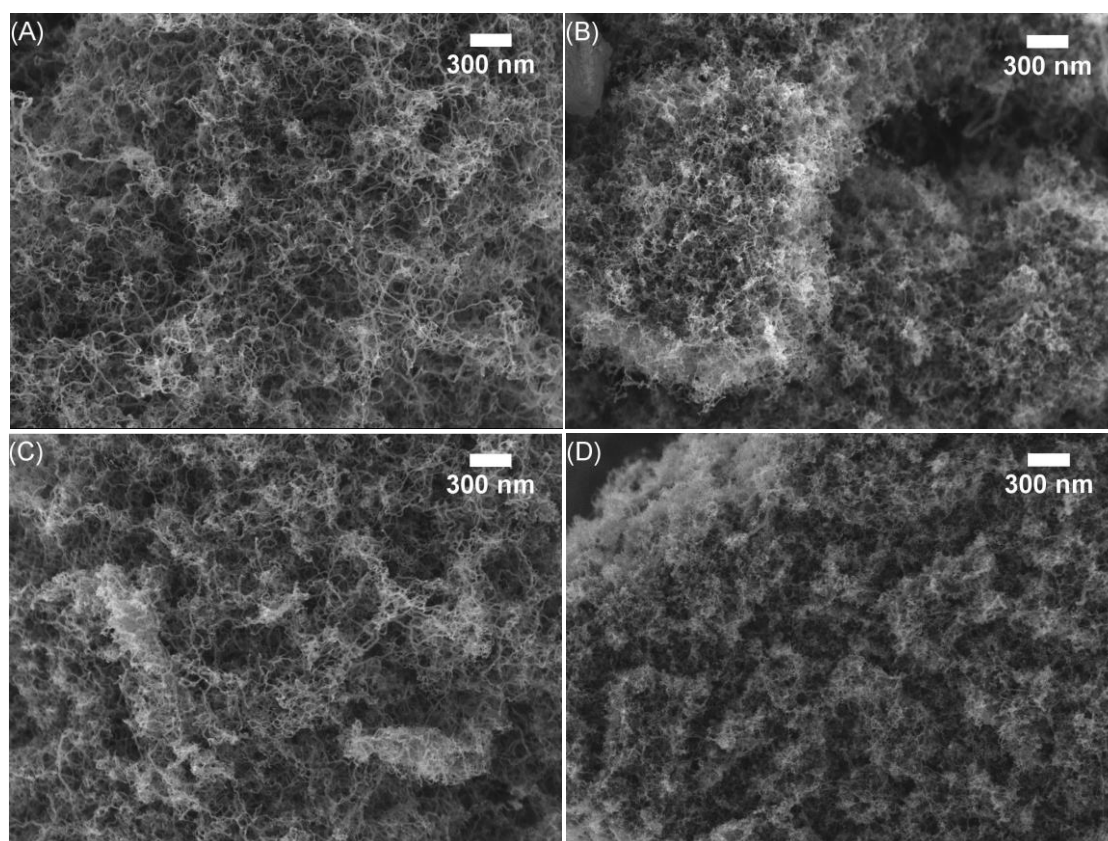


Figura 49: Micrografias dos catalisadores após a reação de ESR (A) $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}\text{Al PEO}$ (B) $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}\text{AlY PEO}$ (C) $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}$ (D) $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}\text{AlY}$. Fonte: o autor.

Por meio das imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, também foi observado a formação de filamentos de carbono sobre a superfície dos catalisadores (Figura 50), e que as partículas Ni^0 estão presentes no interior e no final dos filamentos, o que confirma a migração das partículas de Ni^0 do suporte pela formação e crescimento das estruturas de carbono.

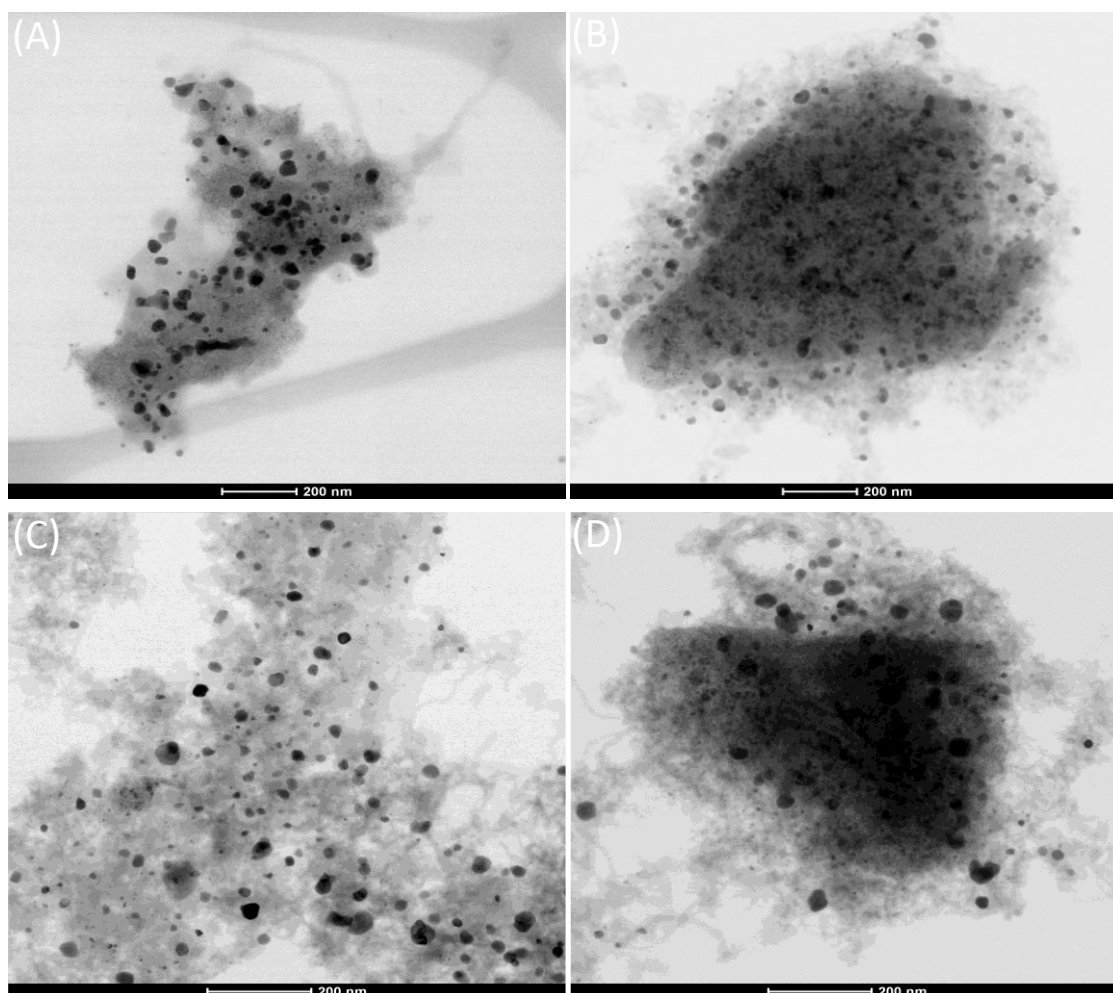


Figura 50: Micrografias dos catalisadores após a reação de ESR (A) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ PEO (B) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ PEO (C) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ (D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$. Fonte: o autor.

Como demonstrado, a formação de coque foi a principal causa de desativação dos catalisadores na reação de ESR. Portanto, buscou-se nas reações subsequentes avaliar a capacidade regenerativa dos catalisadores após a reação, utilizando um pulso da mistura 5% O_2/He (5 mL min^{-1}) no reator, para oxidação do carbono depositado. Para essa avaliação, realizou-se medidas de XAS para determinação das espécies de níquel existentes antes, durante e após a regeneração dos catalisadores.

Na Figura 51, é apresentada a especiação das fases de níquel em todas as etapas utilizadas na reação. Como observado, tanto as amostras que apresentam o processo de

desativação como as que não apresentam, não tiveram alteração no estado de oxidação durante a reação de ESR, levando à conclusão de que a deposição de carbono foi a principal responsável pela desativação dos catalisadores sem Y^{3+} .

Completados os 180 min de reação, a vazão de etanol/água foi interrompida para inserção da mistura 5% O_2/He . Nesta etapa, os resultados de XAS (Figura 51), mostram que as espécies de Ni^0 são oxidadas majoritariamente para a espécie NiO, durante a oxidação do coque. Outra importante observação, é que as amostras com Y^{3+} tem a espécie Ni^0 mais facilmente oxidada, quando comparada as amostras $Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al$ e $Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al$ PEO. Este resultado pode ser explicado pela menor quantidade de carbono depositado na superfície dos catalisadores com Y^{3+} (Figura 48), sendo, portanto, necessário um tempo menor de exposição ao O_2 , para oxidação do coque e das partículas Ni^0 .

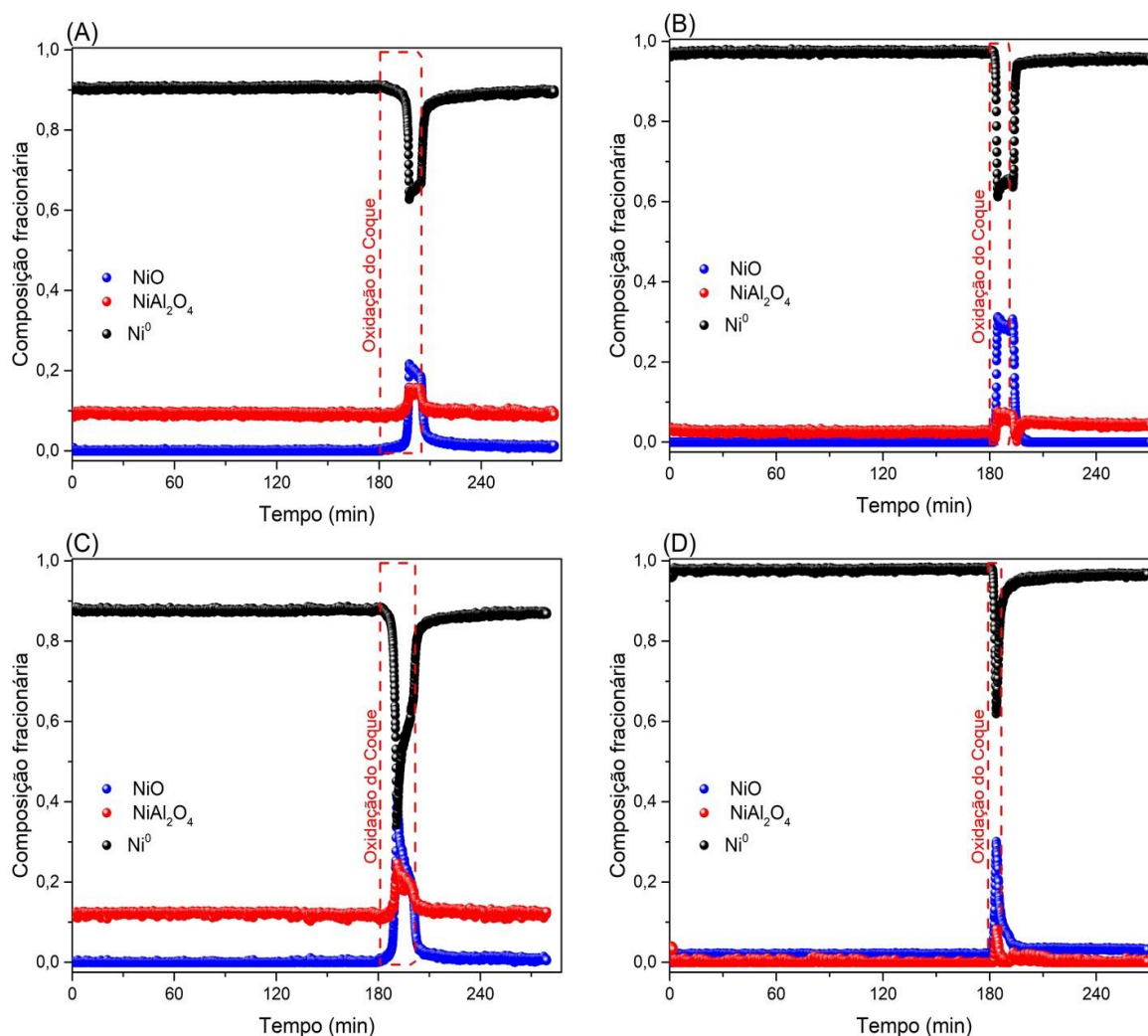


Figura 51: Evolução das espécies níquel durante a reação de ESR a 500 °C antes, durante e após o processo de regeneração do catalisador: (A) $Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al$ PEO (B) $Ni_{0,3}Zn_{0,2}AlY$ PEO (C) $Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al$ (D) $Ni_{0,3}Zn_{0,2}AlY$. Fonte: o autor.

Após a regeneração, o O_2 foi desligado e substituído por uma vazão de 20 mL min^{-1} de etanol/água para realização da segunda reação de ESR. Nesta etapa, os resultados mostraram que as espécies NiO e $NiAl_2O_4$ são reduzidas a Ni^0 novamente (Figura 51), provavelmente devido a oxidação do coque pelas espécies de Ni^{2+} e/ou pelo consumo do H_2 produzido pela reação do etanol com a fase Ni^0 remanescente no catalisador [143,148]. No entanto, nesse processo de autoativação, nota-se que a quantidade final de Ni^0 formada após oxidação com O_2 é ligeiramente menor do que no início da primeira reação de ESR. Esse fenômeno foi observado para todos os catalisadores

Na Figura 52 é mostrado a conversão do etanol durante a primeira e segunda reação de ESR para os catalisadores $Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al$ PEO, $Ni_{0,3}Zn_{0,2}AlY$ PEO, $Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al$ e $Ni_{0,3}Zn_{0,2}AlY$. Por esses resultados, é observado que as amostras $Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al$ PEO e $Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al$ apresentam um processo de desativação, diminuindo a conversão do etanol em 10 e 20%, enquanto as amostras $Ni_{0,3}Zn_{0,2}AlY$ PEO e $Ni_{0,3}Zn_{0,2}AlY$ mostram maior estabilidade, mantendo aproximadamente 100% de conversão até o fim da primeira reação. Este comportamento deve-se provavelmente a maior resistência a deposição de carbono dos catalisadores com Y^{3+} , devido a sua maior basicidade em relação aos catalisadores $Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al$ PEO e $Ni_{0,3}Zn_{0,2}Al$ [1].

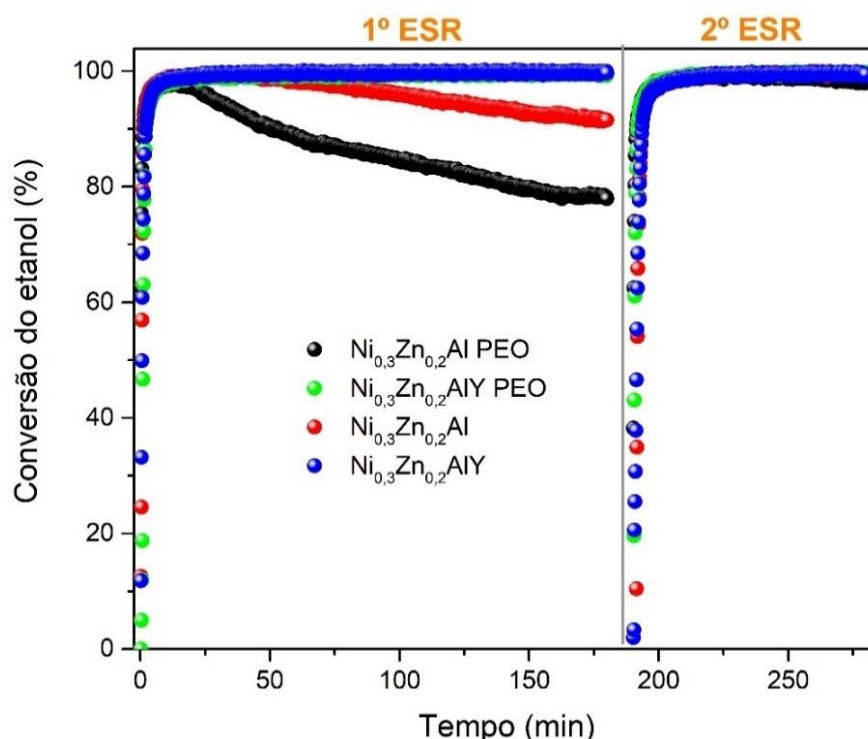


Figura 52: Conversão de etanol monitorada por espectrometria de massas durante a primeira e segunda reação de ESR. Fonte: o autor.

Os resultados da segunda reação de ESR de todos os catalisadores (Figura 52), mostram que aproximadamente 100% da conversão do etanol é alcançada após 6 min de reação, período

no qual também ocorre o aumento da quantidade de Ni^0 devido ao processo de autoativação (Figura 51). Após o processo de regeneração do catalisador, a quantidade de etanol convertido para as amostras $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ PEO e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ aumenta quando comparado ao mesmo intervalo de tempo da primeira reação de ESR. Esse aumento da atividade catalítica, mesmo após a diminuição da quantidade de Ni^0 disponível para realização da segunda reação de ESR, é atribuída à diminuição do tamanho de partícula pelo efeito Kirkendall, que pode ocorrer devido a diferença nas taxas de difusão entre átomos de oxigênio e cátions metálicos durante a propagação da oxidação [143,156]. Essa difusão atômica da matéria é equilibrada por um fluxo oposto de vacâncias que são capazes de se agrupar formando poros no interior das partículas metálicas resultando em sua fragmentação. Assim, as partículas Ni^0 confinadas dentro de uma casca de coque não conseguem relaxar as deformações associadas à expansão de volume causada pela formação do NiO , o que promove a ruptura das partículas pristinas em fragmentos menores (Figura 53) [143,148,156–158].

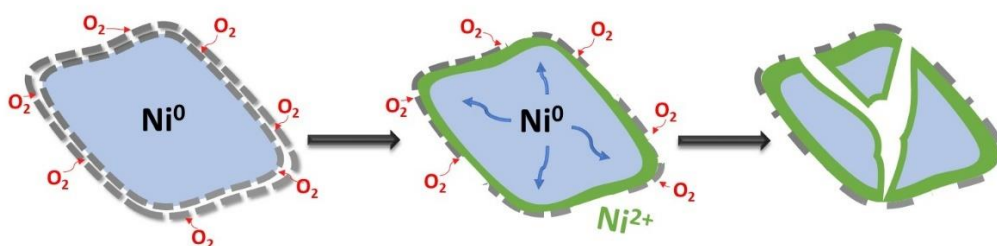


Figura 53: Esquema para a regeneração oxidativa de uma partícula de Ni^0 revestida por coque. Fonte: o autor.

Outra explicação para esse fenômeno pode ser feita por partículas de Ni^0 (maiores que 15 nm) darem origem a partículas menores durante a reação de ESR [159], devido a remoção de menores porções das partículas iniciais de Ni^0 pelos filamentos de carbono. Assim, após o processo de regeneração do catalisador ocorre a formação de partículas de Ni^0 menores e buracos na superfície que promovem uma maior exposição dos átomos inicialmente presentes no seio do catalisador, promovendo um aumento da atividade catalítica.

A Figura 54 apresenta a evolução dos produtos da reação de ESR dos catalisadores $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ PEO, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ PEO, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ durante as análises *in situ* de XAS. Durante a primeira reação de ESR a amostra $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ (Figura 54 (C)) se destaca em relação aos demais catalisadores, por promover a maior produção de H_2 , sendo, portanto, a mais efetiva das amostras na reação de ESR, mesmo possuindo menor quantidade da fase ativa quando comparada as amostras com Y^{3+} . Esse comportamento pode ser explicado pelos

resultados da Figura 47, que mostraram que o catalisador $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ possui o menor tamanho das partículas de Ni^0 .

Em relação aos produtos gerados na segunda reação de ESR (Figura 54), constata-se novamente que a amostra $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ foi a que mais produziu H_2 . No entanto, vale destacar que as 3 amostras que apresentaram maior deposição de carbono, Figura 48 (B), foram justamente as que mais produziram H_2 na segunda reação de ESR, promovendo maior consumo de etanol, menor produção de eteno e menor produção de CH_4 , o que permitiu o melhor desempenho catalítico. Portanto, esses resultados de regeneração do catalisador por meio da oxidação do coque depositado, se mostram uma alternativa promissora para melhorar o desempenho dos catalisadores desativados pela formação de coque na reação de reforma de etanol.

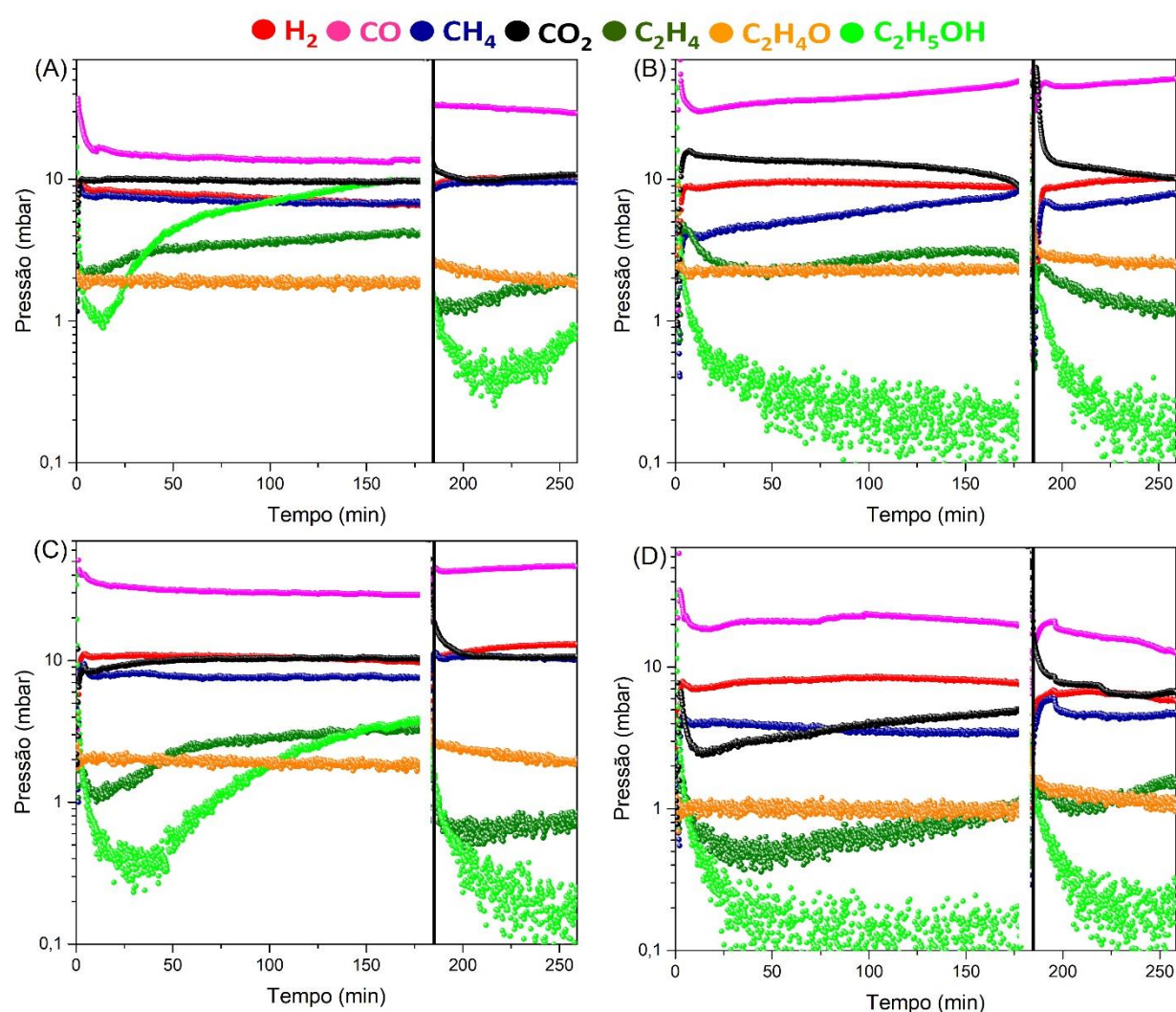


Figura 54: Evolução dos produtos da reação de ESR das amostras (A) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ PEO, (B) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$ PEO, (C) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ e (D) $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$. Fonte: o autor.

6. CONCLUSÃO

Nesta tese, foi conduzido um estudo sistemático do preparo de catalisadores mesoporosos, a partir da decomposição térmica dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) contendo Ni, Zn e Al. Os resultados mostraram que a quantidade de Ni utilizada promove o controle da cristalinidade da fase HDL e de sua porosidade.

O monitoramento *in situ* pela técnica de SAXS durante a formação dos HDL pela rota sol-gel, revelou que o Ni^{2+} exerce papel fundamental na cinética de formação das nanoestruturas em forma de plaquetas. À medida que a concentração de Ni^{2+} aumenta os valores de raio de giro e de intensidade ($R_g(t)$ e $I_0(t)$) também aumentam. Outro aspecto importante observado sobre esses resultados foi a presença de um ponto isobéstico, o que caracteriza uma transformação em única etapa, indicando que o crescimento dos espalhadores ocorre pela adição das partículas primárias nos agregados.

O monitoramento *in situ* pela técnica de quick-EXAFS na borda K do Ni das amostras $\text{Ni}_{0,4}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$, juntamente com a análise multivariada MCR-ALS, mostraram que as espécies químicas de NiO e NiAl_2O_4 foram convertidas em Ni^0 durante a etapa de ativação do catalisador. Além disso, evidenciou-se pelos sinais das FT dos espectros de EXAFS, que a presença de Zn promove uma diminuição do tamanho das partículas de Ni^0 .

A principal causa de desativação dos catalisadores estudados foi a deposição de coque. A modificação do HDL $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ com Y^{3+} ($\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY PEO}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$) promoveu um aumento significativo na quantidade de sítios básicos no catalisador, resultando em uma maior estabilidade catalítica e menor quantidade de carbono depositado, quando comparado aos catalisadores sem Y^{3+} .

O monitoramento *in situ* pela técnica de quick-EXAFS na borda K do Ni das amostras $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al PEO}$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY PEO}$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{AlY}$, revelou, pelos sinais das FT dos espectros após o processo de ativação, que a amostra $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ possui o menor tamanho das partículas de Ni^0 . Evidenciando que as alterações estruturais realizadas no catalisador $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$, como a adição de PEO e Y^{3+} não promoveram a diminuição do tamanho das partículas de Ni^0 .

Por fim, os estudos, evidenciaram que o catalisador $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ produz maior quantidade de H_2 e que os catalisadores desativados durante a reação de ESR pela deposição de coque, podem ser regenerados pela introdução de pulsos de O_2 . Após a regeneração, o catalisador foi auto-reativado. Além disso, constatou-se que os catalisadores regenerados após a oxidação do coque, apresentaram melhor desempenho catalítico na produção de H_2 ,

provavelmente devido a diminuição do tamanho de partículas pelo efeito Kirkendall e maior exposição dos átomos inicialmente presentes no seio do catalisador.

7. REFERÊNCIAS

- [1] SHARMA, Y.C., KUMAR, A., PRASAD, R., UPADHYAY, S.N. Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p. 89–103, 2017.
- [2] HARYANTO, A., FERNANDO, S., MURALI, N., ADHIKARI, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. **Energy and Fuels**, v. 19, n. 5, p. 2098–2106, 2005.
- [3] LI, S., GONG, J. Strategies for improving the performance and stability of Ni-based catalysts for reforming reactions. **Chemical Society reviews**, v. 43, n. 21, p. 7245–56, 2014.
- [4] ZHAO, W., WANG, R., WANG, Y., FENG, J., LI, C., CHEN, G. Effect of LDH composition on the catalytic activity of Ru/LDH for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 29, p. 14820–14830, 2019.
- [5] VAERENBERGH, B.V., DE VLIETGER, K., CLAEYS, K., VANHOUTTE, G., DE CLERCQ, J., VERMEIR, P., VERBERCKMOES, A. The effect of the hydrotalcite structure and nanoparticle size on the catalytic performance of supported palladium nanoparticle catalysts in Suzuki cross-coupling. **Applied Catalysis A: General**, v. 550, p. 236–244, 2018.
- [6] SUN, Y., LI, N., XING, X., ZHANG, X., ZHANG, Z., WANG, G., CHENG, J., HAO, Z. Catalytic oxidation performances of typical oxygenated volatile organic compounds (acetone and acetaldehyde) over MAIO (M = Mn, Co, Ni, Fe) hydrotalcite-derived oxides. **Catalysis Today**, v. 327, p. 389–397, 2019.
- [7] ZHAO, Y., JIA, X., WATERHOUSE, G.I.N., WU, L.Z., TUNG, C.H., O'HARE, D., ZHANG, T. Layered Double Hydroxide Nanostructured Photocatalysts for Renewable Energy Production. **Advanced Energy Materials**, v. 6, n. 6, p. 1–20, 2016.
- [8] MISHRA, G., DASH, B., PANDEY, S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 172–186, 2018.

- [9] WANG, Q., O'HARE, D., Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 7, p. 4124–4155, 2012.
- [10] FAN, G., LI, F., EVANS, D.G., DUAN, X. Catalytic applications of layered double hydroxides: Recent advances and perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 7040–7066, 2014.
- [11] GUO, X., ZHANG, F., EVANS, D.G., DUAN, X. Layered double hydroxide films: Synthesis, properties and applications. **Chemical Communications**, v. 46, p. 5197–5210, 2010.
- [12] ZUBAIR, M., DAUD, M., MCKAY, G., SHEHZAD, F., AL-HARTHI, M.A. Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 279–292, 2017.
- [13] CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p. 173–301, 1991.
- [14] CREPALDI, E.L., VALIM, J.B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998.
- [15] HOCHSTETTER, C. Untersuchung über die Zusammensetzung einiger Mineralien. **Journal für Praktische Chemie**, v. 27, n. 1, p. 375, 1842.
- [16] HERMANN, R. Untersuchungen russischer Mineralien. **Journal für Praktische Chemie**, v. 40, n. 1, p. 7, 1847.
- [17] CLIFFORD F. Constitution and polymorphism of the pyroaurite and sjogrenite groups. **American Mineralogist**, v. 26, n. 5, p. 295–315, 1941.
- [18] http://webmineral.com/data/Brucite.shtml#.Xl-qF0pv_IU.
- [19] FOSHAG, W.F. The chemical composition of hydrotalcite and the hydrotalcite group of minerals. **Proceedings of the United States National Museum**, v. 58, n. 2329, p. 147–153, 1920.
- [20] MANASSE, E. Idrotalcite e piroaurite. **Società Toscana di Scienze Naturali**, v. 24, p. 92, 1915.

- [21] FEITKNECHT, W., GERBER, M. Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze II. Über Mischfällungen aus Calcium-Aluminiumsalzlösungen. **Helvetica Chimica Acta**, v. 25, n. 1, p. 106, 1942.
- [22] FEITKNECHT, W., GERBER, M. Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd. **Helvetica Chimica Acta**, v. 25, n. 1, p. 131, 1942.
- [23] ALLMANN, R. The crystal structure of pyroaurite. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 24, n. 7, p. 972, 1968.
- [24] NISHIMURA, S., TAKAGAKI, A., EBITANI, K. Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations. **Green Chemistry**, v. 15, p. 2026–2042, 2013.
- [25] MUSTAFA, I.F., HUSSEIN, M.Z., SAIFULLAH, B., IDRIS, A.S., HILMI, N.H.Z., FAKURAZI, S. Synthesis of (Hexaconazole-Zinc/Aluminum-Layered Double Hydroxide Nanocomposite) Fungicide Nanodelivery System for Controlling Ganoderma Disease in Oil Palm. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 4, p. 806–813, 2018.
- [26] EVANS, D.G., SLADE, R.C.T. Structural aspects of layered double hydroxides. In: **Layered Double Hydroxides**. [s.l: s.n.]. p. 1–87.
- [27] HOLZWARTH, U., GIBSON, N. The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation.” **Nature Nanotechnology**, v. 6, p. 534–534, 2011.
- [28] ROUSSEL, H., BRIOIS, V., ELKAIM, E., DE ROY, A., BESSE, J.P. Cationic order and structure of [Zn-Cr-Cl] and [Cu-Cr-Cl] layered double hydroxides: A XRD and EXAFS study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 5915–5923, 2000.
- [29] VUCELIC, M., JONES, W., MOGGRIDGE, G. D. Cation ordering in synthetic layered double hydroxides. **Clays and Clay Minerals**, v. 45, n. 6, p. 803–813, 1997.
- [30] LEROUX, F., TAVIOT-GUÉHO, C. Fine tuning between organic and inorganic host structure: New trends in layered double hydroxide hybrid assemblies. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 3628–3642, 2005.

- [31] TIAN, G.L., ZHAO, M.Q., ZHANG, B., ZHANG, Q., ZHANG, W., HUANG, J.Q., CHEN, T.C., QIAN, W.Z. Monodisperse embedded nanoparticles derived from an atomic metal-dispersed precursor of layered double hydroxide for architected carbon nanotube formation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 1686–1696, 2014.
- [32] NASEEM, S., GEVERS, B., BOLDT, R., LABUSCHAGNÉ, F.J.W.J., LEUTERITZ, A. Comparison of transition metal (Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) containing tri-metal layered double hydroxides (LDHs) prepared by urea hydrolysis. **RSC Advances**, v. 9, n. 6, p. 3030–3040, 2019.
- [33] WANG, X., HUI, L., HAN, L., LIN, S., BAI, J., DAI, J., LIANG, C., ZHU, X., SUN, Y., DOU, S. Heterostructures of Ni-Co-Al layered double hydroxide assembled on V₄C₃ MXene for high-energy hybrid supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 5, p. 2291–2300, 2019.
- [34] VIEILLE, L., ROUSSELOT, I., LEROUX, F., BESSE, J.P., TAVIOT-GUÉHO, C. Hydrocalumite and Its Polymer Derivatives. 1. Reversible Thermal Behavior of Friedel's Salt: A Direct Observation by Means of High-Temperature in Situ Powder X-ray Diffraction. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 4361–4368, 2003.
- [35] ZHANG, T., LI, Q., XIAO, H., LU, H., ZHOU, Y. Synthesis of Li-Al layered double hydroxides (LDHs) for efficient fluoride removal. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 35, p. 11490–11498, 2012.
- [36] SHAO, M., HAN, J., WEI, M., EVANS, D.G., DUAN, X. 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.
- [37] MOSTAFA, M.S., BAKR, A.-S.A., EL NAGGAR, A.M.A., SULTAN, E.-S.A. 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.
- [38] TONG, D.S., ZHOU, C.H.C., LI, M.Y., YU, W.H., BELTRAMINI, J., LIN, C.X., XU, Z.P.G. Structure and catalytic properties of Sn-containing layered double hydroxides synthesized in the presence of dodecylsulfate and dodecylamine. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 4, p. 569–574, 2010.

- [39] CHAPARADZA, A., HOSENLOPP, J. M. Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by calcined Zn–Al–Zr layered double hydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, n. 1, p. 92–97, 2011.
- [40] MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays & Clay Minerals**, v. 31, p. 305–311, 1983.
- [41] BONTCHEV, R.P., LIU, S., KRUMHANS, J.L., VOIGT, J., NENOFF, T.M. Synthesis, Characterization, and Ion Exchange Properties of Hydrotalcite $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{A})_x(\text{A}')_{2-x} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}, \text{A}' = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{and } \text{NO}_3^-$, $2 \geq x \geq 0$) Derivatives. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 19, p. 3669–3675, 2003.
- [42] OMWOMA, S., CHEN, W., TSUNASHIMA, R., SONG, Y.-F. Recent advances on polyoxometalates intercalated layered double hydroxides: From synthetic approaches to functional material applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 258, p. 58–71, 2014.
- [43] REICHLER, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid State Ionics**, v. 22, n. 1, p. 135–141, 1986.
- [44] PRINETTO, F., GHIOTTI, G., GRAFFIN, P., TICHIT, D. Synthesis and characterization of sol–gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 39, n. 1–2, p. 229–247, 2000.
- [45] TOKUDOME, Y., TARUTANI, N., NAKANISHI, K., TAKAHASHI, M. Layered double hydroxide (LDH)-based monolith with interconnected hierarchical channels: Enhanced sorption affinity for anionic species. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 7702–7708, 2013.
- [46] PREVOT, V., TOKUDOME, Y. 3D hierarchical and porous layered double hydroxide structures: an overview of synthesis methods and applications. **Journal of Materials Science**, v. 52, p. 11229–11250, 2017.
- [48] WANG, H., JING, M., WU, Y., CHEN, W., RAN, Y. Effective degradation of phenol via Fenton reaction over CuNiFe layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 353, p. 53–61, 2018.

- [49] GONÇALVES, R.G.L., LOPES, P.A., RESENDE, J.A., PINTO, F.G., TRONTO, J., GUERREIRO, M.C., DE OLIVEIRA, L.C.A., DE CASTRO NUNES, W., NETO, J.L. Performance of magnetite/layered double hydroxide composite for dye removal via adsorption, Fenton and photo-Fenton processes. **Applied Clay Science**, v. 179, p. 105152, 2019.
- [49] PENG, F., WANG, D., CAO, H., LIU, X. Loading 5-Fluorouracil into calcined Mg/Al layered double hydroxide on AZ31 via memory effect. **Materials Letters**, v. 213, p. 383–386, 2018.
- [50] LOPEZ, T., BOSCH, P., RAMOS, E., GOMEZ, R., NOVARO, O., ACOSTA, D., FIGUERAS, F. Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites. Structure and texture. **Langmuir**, v. 12, n. 1, p. 189–192, 1996.
- [51] KLEIN, L., APARICIO, M., JITIANU, A. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. [s.l.: s.n.].
- [52] GASH, A.E., TILLOTSON, T.M., SATCHER, J.H., POCO, J.F., HRUBESH, L.W., SIMPSON, R.L. Use of epoxides in the sol-gel synthesis of porous iron(III) oxide monoliths from Fe(III) salts. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 3, p. 999–1007, 2001.
- [53] KIDO, Y., NAKANISHI, K., MIYASAKA, A., KANAMORI, K. Synthesis of monolithic hierarchically porous iron-based xerogels from iron(III) salts via an epoxide-mediated sol-gel process. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 11, p. 2071–2077, 2012.
- [54] TOKUDOME, Y., NAKANISHI, K., KANAMORI, K., HANADA, T. In situ SAXS observation on metal-salt-derived alumina sol-gel system accompanied by phase separation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 352, n. 2, p. 303–308, 2010.
- [55] NAKANISHI, K., TANAKA, N. Sol-gel with phase separation. Hierarchically porous materials optimized for high-performance liquid chromatography separations. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 9, p. 863–873, 2007.
- [56] SHOJAIE-BAHAABAD, M., TAHERI-NASSAJ, E. Economical synthesis of nano alumina powder using an aqueous sol–gel method. **Materials Letters**, v. 62, n. 19, p. 3364–3366, 2008.
- [57] BRINKER, C.J., SCHERER, G.W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. 1st Ed. New York: Academic Press, 1990.

- [58] NEWMAN, S.P., JONES, W. Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 148, n. 1, p. 26–40, 1999.
- [59] COSTANTINO, U., COSTANTINO, F., ELISEI, F., LATTERINI, L., NOCCHETTI, M. Coupling physical chemical techniques with hydrotalcite-like compounds to exploit their structural features and new multifunctional hybrids with luminescent properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 32, p. 13254–13269, 2013.
- [60] NEWMAN, S.P., JONES, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. **New Journal of Chemistry**, v. 22, p. 105–115, 1998.
- [61] MARCHI, A.J., APESTEGUÍA, C.R. Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 13, n. 1, p. 35–48, 1998.
- [62] ROCHA, J., DEL ARCO, M., RIVES, V., ULIBARRI, M.A. Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: A powder XRD and ²⁷Al MAS NMR study. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, p. 2499–2503, 1999.
- [63] STANIMIROVA, T.S., KIROV, G., DINOLOVA, E. Mechanism of hydrotalcite regeneration. **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, p. 453–455, 2001.
- [64] ERICKSON, K.L., BOSTROM, T.E., FROST, R L. A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM. **Materials Letters**, v. 59, n. 2–3, p. 226–229, 2005.
- [65] 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 into the aggregative nucleation and growth mechanism of the LDH memory effect. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, p. 9998–10009, 2017.
- [66] HE, S., AN, Z., WEI, M., EVANS, D.G., DUAN, X. Layered double hydroxide-based catalysts: Nanostructure design and catalytic performance. **Chemical Communications**, v. 49, p. 5912–5920, 2013.
- [67] LI, L., GU, W., CHEN, J., CHEN, W., XU, Z.P. Co-delivery of siRNAs and anti-cancer drugs using layered double hydroxide nanoparticles. **Biomaterials**, v. 35, n. 10, p. 3331–3339, 2014.

- [68] LI, C., WEI, M., EVANS, D.G., DUAN, X. Layered double hydroxide-based nanomaterials as highly efficient catalysts and adsorbents. **Small**, v. 10, n. 22, p. 4469–4486, 2014.
- [69] ZUO, H., CHEN, W., LI, B., XU, K., COOPER, H., GU, Z., XU, Z.P. MnAl Layered Double Hydroxide Nanoparticles as a Dual-Functional Platform for Magnetic Resonance Imaging and siRNA Delivery. **Chemistry - A European Journal**, v. 23, p. 14299–14306, 2017.
- [70] OH, J.M., CHOI, S.J., LEE, G.E., HAN, S.H., CHOY, J.H. Inorganic drug-delivery nanovehicle conjugated with cancer-cell-specific ligand. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 10, p. 1617–1624, 2009.
- [71] STARUKH, H., LEVYTSKA, S. The simultaneous anionic and cationic dyes removal with ZnAl layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 180, p. 105183, 2019.
- [72] DINARI, M., HAGHIGHI, A., ASADI, P. Facile synthesis of ZnAl-EDTA layered double hydroxide/poly(vinyl alcohol) nanocomposites as an efficient adsorbent of Cd(II) ions from the aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 170, p. 21–28, 2019.
- [73] SANTOS, R.M.M. DOS, 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**, v. 140, p. 132–139, 2017.
- [74] ZHAO, X., WANG, L., XU, X., LEI, X., XU, S., ZHANG, F. Fabrication and photocatalytic properties of novel ZnO/ZnAl₂O₄ nanocomposite with ZnAl₂O₄ dispersed inside ZnO network. **AIChE Journal**, v. 58, n. 2, p. 573–582, 2012.
- [75] PRINCE, J., TZOMPANTZI, F., MENDOZA-DAMIÁN, G., HERNÁNDEZ-BELTRÁN, F., VALENTE, J.S. Photocatalytic degradation of phenol by semiconducting mixed oxides derived from Zn(Ga)Al layered double hydroxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 352–360, 1 Feb. 2015.
- [76] HUANG, X., XUE, G., WANG, C., ZHAO, N., SUN, N., WEI, W., SUN, Y. Highly stable mesoporous NiO-Y₂O₃-Al₂O₃ catalysts for CO₂ reforming of methane: Effect of Ni embedding and Y₂O₃ promotion. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, n. 2, p. 449–459, 2016.

- [77] JIANG, H., KATSUMATA, K., HONG, J., YAMAGUCHI, A., NAKATA, K., TERASHIMA, C., MATSUSHITA, N. Photocatalytic reduction of CO₂ on Cu₂O-loaded Zn-Cr layered double hydroxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 783–790, 1 May 2018.
- [78] YUAN, Z., BAK, S.M., LI, P., JIA, Y., ZHENG, L., ZHOU, Y., BAI, L., HU, E., YANG, X.Q., CAI, Z., SUN, Y., SUN, X. Activating Layered Double Hydroxide with Multivacancies by Memory Effect for Energy-Efficient Hydrogen Production at Neutral pH. **ACS Energy Letters**, v. 4, p. 1412–1418, 2019.
- [79] WU, G., ZHANG, C., LI, S., HUANG, Z., YAN, S., WANG, S., MA, X., GONG, J. Sorption enhanced steam reforming of ethanol on Ni-CaO-Al₂O₃ multifunctional catalysts derived from hydrotalcite-like compounds. **Energy and Environmental Science**, v. 5, n. 10, p. 8942–8949, 2012.
- [80] LI, M.M.J., CHEN, C., AYVALL, T., SUO, H., ZHENG, J., TEIXEIRA, I.F., YE, L., ZOU, H., O'HARE, D., TSANG, S.C.E. CO₂ Hydrogenation to Methanol over Catalysts Derived from Single Cationic Layer CuZnGa LDH Precursors. **ACS Catalysis**, v. 8, p. 4390–4401, 2018.
- [81] KIM, J.S., KIM, B., KIM, H., KANG, K. Recent Progress on Multimetal Oxide Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 11, p. 1–26, 2018.
- [82] WANG, Q., O'HARE, D. Large-scale synthesis of highly dispersed layered double hydroxide powders containing delaminated single layer nanosheets. **Chemical Communications**, v. 49, p. 6301–6303, 2013.
- [83] JIANG, S.D., SONG, L., ZENG, W.R., HUANG, Z.Q., ZHAN, J., STEC, A.A., HULL, T.R., HU, Y., HU, W.Z. Self-assembly fabrication of hollow mesoporous Silica@Co-Al Layered Double Hydroxide@Graphene and application in toxic effluents elimination. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 6, p. 8506–8514, 2015.
- [84] LEE, S.Y., CHOI, J.-W., SONG, K.G., CHOI, K., LEE, Y.J., JUNG, K.-W. Adsorption and mechanistic study for phosphate removal by rice husk-derived biochar functionalized with Mg/Al-calcined layered double hydroxides via co-pyrolysis. **Composites Part B: Engineering**, v. 176, p. 107209, 2019.

- [85] GHOLAMI, P., DINPAZHOH, L., KHATAEE, A., HASSANI, A., BHATNAGAR, A. Facile hydrothermal synthesis of novel Fe-Cu layered double hydroxide/biochar nanocomposite with enhanced sonocatalytic activity for degradation of cefazolin sodium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 381, p. 120742, 2020.
- [86] GUNAWAN, P., XU, R. Synthesis of unusual coral-like layered double hydroxide microspheres in a nonaqueous polar solvent/surfactant system. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 18, p. 2112–2120, 2008.
- [87] GÉRAUD, E., RAFQAH, S., SARAKHA, M., FORANO, C., PREVOT, V., LEROUX, F. Three dimensionally ordered macroporous layered double hydroxides: Preparation by templated impregnation/coprecipitation and pattern stability upon calcination. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 3, p. 1116–1125, 2008.
- [88] XIANG, X., HIMA, H.I., WANG, H., LI, F. Facile synthesis and catalytic properties of nickel-based mixed-metal oxides with mesopore networks from a novel hybrid composite precursor. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 1173–1182, 2008.
- [89] SHAO, M., NING, F., ZHAO, Y., ZHAO, J., WEI, M., EVANS, D.G., DUAN, X. Core-shell layered double hydroxide microspheres with tunable interior architecture for supercapacitors. **Chemistry of Materials**, v. 24, p. 1192–1197, 2012.
- [90] DIGLIO, G., BARESCINO, P., MANCUSI, E., PEPE, F., MONTAGNARO, F., HANAK, D.P., MANOVIC, V. Feasibility of CaO/CuO/NiO sorption-enhanced steam methane reforming integrated with solid-oxide fuel cell for near-zero-CO₂ emissions cogeneration system. **Applied Energy**, v. 230, p. 241–256, 15 Nov. 2018.
- [91] LE QUÉRÉ, C., KORSBAKKEN, J.I., WILSON, C., TOSUN, J., ANDREW, R., ANDRES, R.J., CANADELL, J.G., JORDAN, A., PETERS, G.P., VAN VUUREN, D.P. Drivers of declining CO₂ emissions in 18 developed economies. **Nature Climate Change**, v. 9, p. 213–217, 2019.
- [92] LE QUÉRÉ, C., ANDREW, R.M., FRIEDLINGSTEIN, P., SITCH, S., PONGRATZ, J., MANNING, A.C., IVAR KORSBAKKEN, J., PETERS, G.P., CANADELL, J.G., JACKSON, R.B., BODEN, T.A., TANS, P.P., ANDREWS, O.D., ARORA, V.K., BAKKER, D.C.E., BARBERO, L., BECKER, M., BETTS, R.A., BOPP, L., CHEVALLIER, F., CHINI, L.P., CIAIS, P., COSCA, C.E., CROSS, J., CURRIE, K., GASSER, T., HARRIS, I., HAUCK, J., HAVERD, V., HOUGHTON, R.A., HUNT,

- C.W., HURTT, G., ILYINA, T., JAIN, A.K., KATO, E., KAUTZ, M., KEELING, R.F., KLEIN GOLDEWIJK, K., KÖRTZINGER, A., LANDSCHÜTZER, P., LEFÈVRE, N., LENTON, A., LIENERT, S., LIMA, I., LOMBARDOZZI, D., METZL, N., MILLERO, F., MONTEIRO, P.M.S., MUNRO, D.R., NABEL, J.E.M.S., NAKAOKA, S.I., NOJIRI, Y., ANTONIO PADIN, X., PEREGON, A., PFEIL, B., PIERROT, D., POULTER, B., REHDER, G., REIMER, J., RÖDENBECK, C., SCHWINGER, J., SÉFÉRIAN, R., SKJELVAN, I., STOCKER, B.D., TIAN, H., TILBROOK, B., TUBIELLO, F.N., LAAN-LUIJKX, I.T.V., WERF, G.R.V., VAN HEUVEN, S., VIOVY, N., VUICHARD, N., WALKER, A.P., WATSON, A.J., WILTSHIRE, A.J., ZAEHLE, S., ZHU, D. Global Carbon Budget 2017. **Earth System Science Data**, v. 10, p. 405–448, 2018.
- [93] MARBÁN, G., VALDÉS-SOLÍS, T. Towards the hydrogen economy? **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 12, p. 1625–1637, 2007.
- [94] DINCER, I., ACAR, C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, p. 11094–11111, 2015.
- [95] ROMERO, A., JOBBÁGY, M., LABORDE, M., BARONETTI, G., AMADEO, N. Ni(II)–Mg(II)–Al(III) catalysts for hydrogen production from ethanol steam reforming: Influence of the Mg content. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 398–404, 2014.
- [96] PASSOS, A. R. **Aluminas macro-mesoporosas produzidas pelo método sol-gel para aplicação em catálise heterogênea**. 2015. 179 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara 2015.
- [97] MATTOS, L. V., JACOBS, G., DAVIS, B.H., NORONHA, F.B. Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 7, p. 4094–4123, 2012.
- [98] LIU, Z., SENANAYAKE, S. D., RODRIGUEZ, J. A. Elucidating the interaction between Ni and CeOx in ethanol steam reforming catalysts: A perspective of recent studies over model and powder systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 197, p. 184–197, 2016.
- [99] GUERRERO, L., CASTILLA, S., COBO, M. Advances in ethanol reforming for the production of hydrogen. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 850–856, 2014.

- [100] GRELUK, M., SŁOWIK, G., ROTKO, M., MACHOCKI, A. Steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol over PtKCo/CeO₂ catalyst. **Fuel**, v. 183, p. 518–530, 2016.
- [101] ANJANEYULU, C., COSTA, L.O.O.D., RIBEIRO, M.C., RABELO-NETO, R.C., MATTOS, L. V., VENUGOPAL, A., NORONHA, F.B. Effect of Zn addition on the performance of Ni/Al₂O₃ catalyst for steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 519, p. 85–98, 2016.
- [102] LLORCA, J., HOMES, N., RAMIREZ DE LA PISCINA, P. In situ DRIFT-mass spectrometry study of the ethanol steam-reforming reaction over carbonyl-derived Co/ZnO catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 227, n. 2, p. 556–560, 2004.
- [103] LLORCA, J., HOMES, N., SALES, J., RAMÍREZ DE LA PISCINA, P. Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming. **Journal of Catalysis**, v. 209, n. 2, p. 641–642, 2002.
- [104] LLORCA, J., RAMÍREZ DE LA PISCINA, P., SALES, J., HOMES, N. Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts. **Chemical Communications**, n. 7, p. 641–642, 2001.
- [105] CRUZ, I.O., RIBEIRO, N.F.P., ARANDA, D.A.G., SOUZA, M.M.V.M. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of ethanol over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 15, p. 2606–2611, 20 Sep. 2008.
- [106] GARCÍA-SANCHO, C., GUIL-LÓPEZ, R., SEBASTIÁN-LÓPEZ, A., NAVARRO, R.M., FIERRO, J.L.G. Hydrogen production by methane decomposition: A comparative study of supported and bulk ex-hydrotalcite mixed oxide catalysts with Ni, Mg and Al. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 20, p. 9607–9621, 17 May 2018.
- [107] WANG, T., MA, H., ZENG, L., LI, D., TIAN, H., XIAO, S., GONG, J. Highly loaded Ni-based catalysts for low temperature ethanol steam reforming. **Nanoscale**, v. 8, p. 10177–10187, 2016.
- [108] BARRETT, E. P., JOYNER, L. G., HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

- [109] BRIOIS, V., LA FONTAINE, C., BELIN, S., BARTHE, L., MORENO, T., PINTY, V., CARCY, A., GIRARDOT, R., FONDA, E. ROCK: The new Quick-EXAFS beamline at SOLEIL. **Journal of Physics**, Conference Series, 2016.
- [110] LA FONTAINE, C., BARTHE, L., ROCHET, A., BRIOIS, V. X-ray absorption spectroscopy and heterogeneous catalysis: Performances at the SOLEIL's SAMBA beamline. **Catalysis Today**, v. 205, p. 148–158, 2013.
- [111] JAUMOT, J., GARGALLO, R., DE JUAN, A., TAULER, R. 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.
- [112] 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.
- [113] CASSINELLI, W.H., MARTINS, L., PASSOS, A.R., PULCINELLI, S.H., SANTILLI, C. V., ROCHET, A., BRIOIS, V. 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.
- [114] 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.
- [115] LAI, F., ZHANG, X., WANG, H., HU, S., WU, X., WU, Q., HUANG, Y., HE, Z., LI, Q. Three-Dimension Hierarchical Al_2O_3 Nanosheets Wrapped LiMn_2O_4 with Enhanced Cycling Stability as Cathode Material for Lithium Ion Batteries. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 33, p. 21656–21665, 2016.
- [116] LIU, Z., MA, R., OSADA, M., IYI, N., EBINA, Y., TAKADA, K., SASAKI, T. Synthesis, anion exchange, and delamination of Co-Al layered double hydroxide: Assembly of the exfoliated nanosheet/polyanion composite films and magneto-optical studies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 14, p. 4872–4880, 2006.
- [117] CARVALHO, H.W.P., PULCINELLI, S.H., SANTILLI, C. V., LEROUX, F., MENEAU, F., BRIOIS, V. 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.

- [118] HOU, H., XIE, Y., YANG, Q., GUO, Q., TAN, C. Preparation and characterization of γ -AlOOH nanotubes and nanorods. **Nanotechnology**, v. 16, n. 6, p. 741–745, 2005.
- [119] TOKUDOME, Y., FUJITA, K., NAKANISHI, K., MIURA, K., HIRAO, K. Synthesis of monolithic Al₂O₃ with well-defined macropores and mesostructured skeletons via the sol-gel process accompanied by phase separation. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 14, p. 3393–3398, 2007.
- [120] AWANO, C.M., DE VICENTE, F.S., DONATTI, D.A., VOLLET, D.R. Structure and Growth Kinetics of 3-Glycidoxypyltrimethoxysilane-Derived Organic/Silica Hybrids at Different Temperatures. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 45, p. 24274–24280, 2012.
- [121] CRAIEVICH, A. F. Synchrotron SAXS Studies of Nanostructured Materials and Colloidal Solutions: A Review. **Materials Research**, v. 5, n. 1, p. 1–11, 2002.
- [122] CAETANO, B.L., SANTILLI, C. V., MENEAU, F., BRIOIS, V., PULCINELLI, S.H. In situ and simultaneous UV-vis/SAXS and UV-vis/XAFS time-resolved monitoring of ZnO quantum dots formation and growth. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 11, p. 4404–4412, 2011.
- [123] ROE, R.-J. **Methods of X-ray and neutron scattering in polymer science**. New York: Oxford University Press, 2000.
- [124] GOESTEN, M., STAVITSKI, E., PIDKO, E.A., GÜCÜYENER, C., BOSCHUIZEN, B., EHRLICH, S.N., HENSEN, E.J.M., KAPTEIJN, F., GASCON, J. The molecular pathway to ZIF-7 microrods revealed by in situ time-resolved small- and wide-angle x-ray scattering, quick-scanning extended X-ray absorption spectroscopy, and DFT calculations. **Chemistry - A European Journal**, v. 19, n. 24, p. 7809–7816, 2013.
- [125] KLER, S., ASOR, R., LI, C., GINSBURG, A., HARRIES, D., OPPENHEIM, A., ZLOTNICK, A., RAVIV, U. RNA encapsidation by SV40-derived nanoparticles follows a rapid two-state mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 21, p. 8823–8830, 2012.
- [126] PENN, R. L., BANFIELD, J. F. Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals. **Science**, v. 281, n. 5379, p. 969–97, 1998.
- [127] RIBEIRO, C., LEE, E.J.H., LONGO, E., LEITE, E.R. A Kinetic model to describe

- nanocrystal growth by the oriented attachment mechanism. **ChemPhysChem**, v. 6, n. 4, p. 690–696, 2005.
- [128] WAGNER, C. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). **Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 65, p. 581–591, 1961.
- [129] LIFSHITZ, I. M., SLYOZOV, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 19, n. 1, p. 35–50, 1961.
- [130] CRAIEVICH, A. F. Small-Angle X-ray Scattering by Nanostructured Materials. In: **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. 1ed. ed. [s.l.] Kluwer Publishers, 2005. p. 161–189.
- [131] CRAIEVICH, A. F. Small-Angle X-ray Scattering by Nanostructured Materials. In: KLEIN, L.; APARICIO, M.; JITIANU, A. (Eds.). **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. Cham: Springer International Publishing, 2016. p. 1–46.
- [132] PILATAU, A., CZAJKA, K.M., PETRACONI FILHO, G., MEDEIROS, H.S., KISIELA, A.M. Evaluation Criteria for the Assessment of the Influence of Additives (AlCl_3 and ZnCl_2) on Pyrolysis of Sunflower Oil Cake. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, p. 2595–2607, 2017.
- [133] NGUEFACK, M., POPA, A.F., ROSSIGNOL, S., KAPPENSTEIN, C. Preparation of alumina through a sol-gel process. Synthesis, characterization, thermal evolution and model of intermediate boehmite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, p. 279–4289, 2003.
- [134] KROKIDIS, X., RAYBAUD, P., GOBICHON, A.E., REBOURS, B., EUZEN, P., TOULHOAT, H. Theoretical study of the dehydration process of boehmite to γ -alumina. **Journal of Physical Chemistry B**, n. 105, p. 5121–5130, 2001.
- [135] KUANG, D., FANG, Y., LIU, H., FROMMEN, C., FENSKE, D. Fabrication of boehmite AlOOH and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanotubes via a soft solution route. **Journal of Materials Chemistry**, n. 13, p. 660–662, 2003.

- [136] SANTAMARIA, L., LOPEZ, G., ARREGI, A., AMUTIO, M., ARTETXE, M., BILBAO, J., OLAZAR, M. Effect of calcination conditions on the performance of Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts in the steam reforming of biomass fast pyrolysis volatiles. **Catalysis Science and Technology**, v. 9, p. 3947–3963, 2019.
- [137] ZHANG, C., HU, X., ZHANG, Z., ZHANG, L., DONG, D., GAO, G., WESTERHOF, R., SYED-HASSAN, S.S.A. Steam reforming of acetic acid over Ni/Al₂O₃ catalyst: Correlation of calcination temperature with the interaction of nickel and alumina. **Fuel**, v. 227, p. 307–324, 2018.
- [138] LI, D., LI, Y., LIU, X., GUO, Y., PAO, C.W., CHEN, J.L., HU, Y., WANG, Y. NiAl₂O₄ Spinel Supported Pt Catalyst: High Performance and Origin in Aqueous-Phase Reforming of Methanol. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 10, p. 9671–9682, 2019.
- [139] JUNG, Y.S., YOON, W.L., RHEE, Y.W., SEO, Y.S. The surfactant-assisted Ni–Al₂O₃ catalyst prepared by a homogeneous precipitation method for CH₄ steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 11, p. 9340–9350, 2012.
- [140] IUPAC. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, p. 1739–1758, 1994.
- [141] WASHBURN, E. W. Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 7, n. 4, p. 115–116, 1921.
- [142] THIRUNAVUKKARASU, K., SANKARANARAYANAN, T.M., PANDURANGAN, A., VIJAYA SHANTHI, R., SIVASANKER, S. The role of surface Zn²⁺ ions in the transesterification of vegetable oils over ZnO supported on Al₂O₃ and Fe₂O₃. **Catalysis Science and Technology**, v. 4, n. 3, p. 851–860, 2014.
- [143] PASSOS, A.R., LA FONTAINE, C., MARTINS, L., PULCINELLI, S.H., SANTILLI, C.V., BRIOIS, V. Operando XAS/Raman/MS monitoring of ethanol steam reforming reaction-regeneration cycles. **Catalysis Science and Technology**, v. 8, p. 6297–6301, 2018.
- [144] SUN, J., QIU, X.P., WU, F., ZHU, W.T. H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃ and Ni/La₂O₃ catalysts for fuel-cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 4, p. 437–445, 2005.

- [145] MONTERO, C., REMIRO, A., VALLE, B., OAR-ARTETA, L., BILBAO, J., GAYUBO, A.G. Origin and Nature of Coke in Ethanol Steam Reforming and Its Role in Deactivation of Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ Catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 32, p. 14736–14751, 2019.
- [146] VICENTE, J., EREÑA, J., MONTERO, C., AZKOITI, M.J., BILBAO, J., GAYUBO, A.G. Reaction pathway for ethanol steam reforming on a Ni/SiO₂ catalyst including coke formation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 33, p. 18820–18834, 2014.
- [147] MAHAMULKAR, S., YIN, K., AGRAWAL, P.K., DAVIS, R.J., JONES, C.W., MALEK, A., SHIBATA, H. Formation and Oxidation/Gasification of Carbonaceous Deposits: A Review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 37, p. 9760–9818, 2016.
- [148] PASSOS, A.R., PULCINELLI, S.H., SANTILLI, C.V., BRIOIS, V. 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.
- [149] BENFIELD, R. E. Mean coordination numbers and the non-metal-metal transition in clusters. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 88, n. 8, p. 1107–1110, 1992.
- [150] GAO, P., ZHONG, L., ZHANG, L., WANG, H., ZHAO, N., WEI, W., SUN, Y. Yttrium oxide modified Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol. **Catalysis Science and Technology**, v. 5, p. 4365–4377, 2015.
- [151] GAO, P., LI, F., ZHAO, N., XIAO, F., WEI, W., ZHONG, L., SUN, Y. Influence of modifier (Mn, La, Ce, Zr and Y) on the performance of Cu/Zn/Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 468, n. 5, p. 442–452, 2013.
- [152] MOHAN, V.M., BHARGAV, P.B., RAJA, V., SHARMA, A.K., RAO, V.V.R.N. Optical and electrical properties of pure and doped PEO polymer electrolyte films. **Soft Materials**, v. 5, n. 1, p. 33–46, 2007.

- [153] ITALIANO, C., LLORCA, J., PINO, L., FERRARO, M., ANTONUCCI, V., VITA, A. CO and CO₂ methanation over Ni catalysts supported on CeO₂, Al₂O₃ and Y₂O₃ oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 264, p. 118494, 2020.
- [154] YAN, X., LIU, Y., ZHAO, B., WANG, Z., WANG, Y., LIU, C.J. Methanation over Ni/SiO₂: Effect of the catalyst preparation methodologies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 5, p. 2283–2291, 2013.
- [155] MILE, B., STIRLING, D., ZAMMITT, M.A., LOVELL, A., WEBB, M. The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: Two forms of “NiO” and the assignment of temperature-programmed reduction profiles. **Journal of Catalysis**, v. 114, n. 2, p. 217–229, 1988.
- [156] YIN, Y., RIOUX, R.M., ERDONMEZ, C.K., HUGHES, S., SOMORJAL, G.A., ALIVISATOS, A.P. Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect. **Science**, v. 304, p. 711–714, 2004.
- [157] WANG, H., CHEN, C., ZHANG, Y., PENG, L., MA, S., YANG, T., GUO, H., ZHANG, Z., SU, D.S., ZHANG, J. In situ oxidation of carbon-encapsulated cobalt nanocapsules creates highly active cobalt oxide catalysts for hydrocarbon combustion. **Nature Communications**, v. 6, p. 1–6, 2015.
- [158] SMIGELSKAS, A.; KIRKENDALL, E. Zinc Diffusion in Alpha Brass. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v. 171, p. 130–142, 1947.
- [159] JEONG, N., LEE, J. Growth of filamentous carbon by decomposition of ethanol on nickel foam: Influence of synthesis conditions and catalytic nanoparticles on growth yield and mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 260, n. 2, p. 217–226, 2008.