

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo desta tese
será disponibilizado somente a partir
de 27/08/2022.



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:



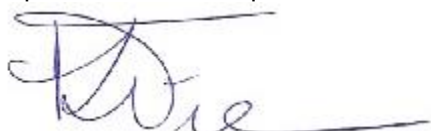
Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI

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



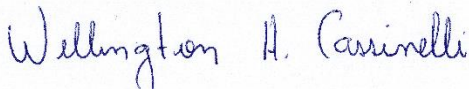
Prof. Dr. LEANDRO MARTINS

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



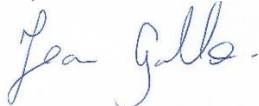
Prof.^a. Dr.^a. REGINA CÉLIA GALVÃO FREM

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 dessorvido 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.

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., KRUMHANSL, 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**. 1^a 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 QUÉRE, 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 QUÉRE, 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 Al₂O₃ Nanosheets Wrapped LiMn₂O₄ 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 Al_2O_3 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., BOSHIJZEN, 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.