

Rodrigo Moraes Menezes dos Santos

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

Rodrigo Moraes Menezes dos Santos

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

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

Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

**Araraquara
2020**

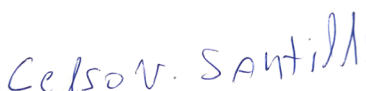
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

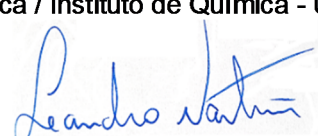
TÍTULO DA TESE: "Hidróxidos duplos lamelares (HDL) à base de cobre para produção de hidrogênio e outros produtos de valor agregado"

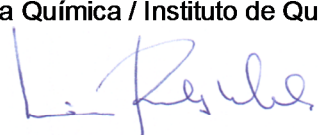
AUTOR: RODRIGO MORAIS MENEZES DOS SANTOS

ORIENTADOR: CELSO VALENTIM SANTILLI

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

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

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

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

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

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

Araraquara, 08 de abril de 2020

FICHA CATALOGRÁFICA

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

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

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

DADOS CURRICULARES

Identificação

Nome: Rodrigo Morais Menezes dos Santos

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

Formação Acadêmica

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

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

Formação Complementar

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

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

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

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

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

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

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

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

Prêmios

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

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

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

Artigos completos publicados em periódicos

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

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

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

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

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

RESUMO

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

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

ABSTRACT

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

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

LISTA DE FIGURAS

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

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

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

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

LISTA DE TABELAS

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

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATG: análise termogravimétrica

AcH: acetaldeído (etanal)

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

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

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

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

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

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

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

DRX: difração de raios X

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

dTG: análise térmica derivada

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

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

EtOH: etanol

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

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

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

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

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

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

HDL: hidróxidos duplos lamelares

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

LNLS: laboratório nacional de luz síncrotron

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

MEK: metil-etil-cetona

MEV: microscopia eletrônica de varredura

MO: óxidos mistos

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

quick-XAS: XAS com alta resolução temporal de espectros

quick-EXAFS: EXAFS com alta resolução temporal de espectros

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

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

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

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

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

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

TPR-XANES: TPR monitorada por XANES

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

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

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

SUMÁRIO

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

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

1. INTRODUÇÃO

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

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

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

1.1. Motivação econômica e ambiental

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

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

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

1.2. Motivação científica

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

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

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

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

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

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

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

2. OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho são:

- Desenvolvimento de catalisadores com alta dispersão de cobre, derivados de hidróxido duplo lamelares (HDL) ternários, contendo cobre, zinco e alumínio, com diferentes teores de cobre;
- Avaliação das propriedades catalíticas: conversão, seletividade e estabilidade dos materiais na reação de desidrogenação do etanol (EDR), em diferentes temperaturas;
- Investigação das transformações químicas dos materiais durante a decomposição térmica, ativação e EDR através do monitoramento por *quick-XAS* em condições *operando*;
- Avaliação do efeito das diferentes composições nas propriedades eletrônicas e estruturais das nanopartículas à base de cobre e sua correlação com as propriedades catalíticas;

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Etanol e alcoolquímica

O etanol é um biocombustível obtido principalmente pela fermentação da cana-de-açúcar ou culturas ricas em energia, como o milho e a beterraba-sacarina. No Brasil, sua inserção na matriz energética se deu em meados da década de 1970, motivada pela crise do petróleo, e ficou mantida sua utilização em grande escala. Atualmente, o Brasil figura na segunda colocação mundial em produção de etanol, atingindo 32,6 bilhões de litros, na safra 2019/2020.²² A figura 1 mostra a produção média de etanol pelos principais produtores mundiais nesta última safra.

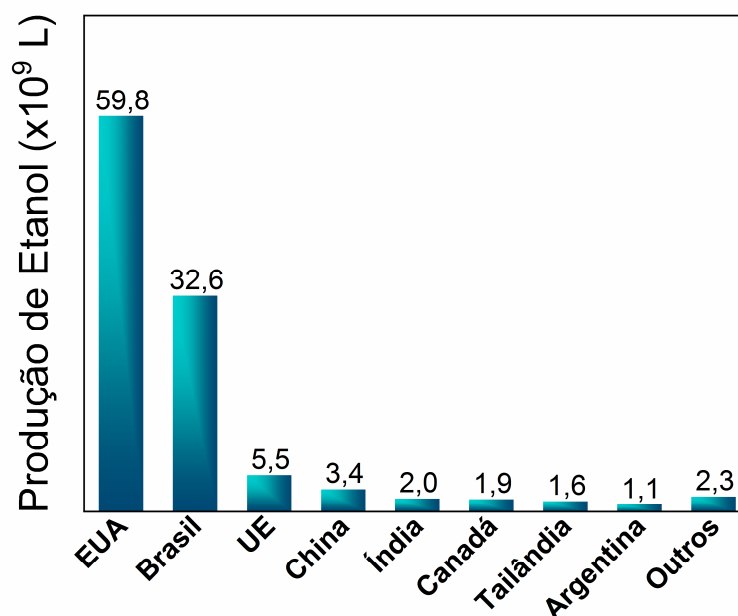


Figura 1: Produção mundial de etanol. Fonte: Renewable fuels association(RFA).²²

Da crescente produção e consolidação da utilização do etanol combustível, a atenção é voltada também para a alcoolquímica, como perspectiva de desenvolvimento e ampliação da indústria química no país. Dentre os produtos que podem ser obtidos a partir do etanol, estão o hidrogênio, acetaldeído, acetato de etila, etileno (eteno), éter dietílico (etoxietano), álcoois de cadeia carbônica mais longa, polietilenos, etc.²³

3.2. Produção de hidrogênio

O uso do hidrogênio como combustível limpo tem se tornado uma excelente opção diante da atual preocupação ambiental, uma vez que sua combustão resulta na formação exclusiva de água na forma de vapor. Além disso, quando obtido a partir de fontes renováveis, se torna ainda mais atraente, sendo ecologicamente correto em todo seu ciclo de geração. No entanto, a maior parte do hidrogênio produzido atualmente, é derivada de fontes fósseis, principalmente da reforma do gás natural, do petróleo e do carvão.^{24,25}

O hidrogênio pode ser utilizado na indústria química, diretamente em processos integrados de hidrogenação.⁸ Como recurso energético, se destaca na geração de energia limpa, em motores a combustão ou em células a combustível. Pela quantidade de energia fornecida (120 kJ g^{-1}), maior que qualquer outro combustível conhecido, o hidrogênio vem sendo considerado como o vetor energético do futuro.²⁶ As células a combustível transformam energia química em elétrica, abastecidas por combustíveis, sendo uma tecnologia silenciosa, limpa e altamente eficiente.²⁷

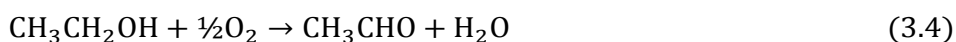
3.3. Produção de acetaldeído

O acetaldeído é um importante produto químico, com alta e crescente demanda como aditivo na indústria química. A sua utilização é feita principalmente como conservante e aromatizante em alimentos. Além disso, é usado como molécula plataforma na produção de uma série de produtos químicos relevantes, tais como acetato de etila,¹⁵ outros ésteres de acetato e pentaeritritol (2,2-bis(hidroximetil)1,3-propanodiol) para indústria de revestimentos, crotonaldeído (2-butenal), glioxal (etanodial), etc.¹³ A produção mundial de acetaldeído vem aumentando e tem projeção de exceder 1,4 milhões de toneladas em 2022.¹³ Atualmente, é produzido na petroquímica, principalmente pela oxidação do etileno (3.1) no processo Wacker-Hoechst, na presença de catalisadores homogêneos de cloreto de cobre e paládio.²⁸ Esse processo envolve alto custo e está associado a problemas ambientais.

Outros processos também possíveis para a produção de acetaldeído são a oxidação parcial do etano (3.2) e hidratação do acetileno (etino) (3.3). A oxidação parcial do etano possui altos custos pela utilização de catalisadores dispendiosos e altas temperaturas de processo.²⁹ A hidratação do acetileno utiliza complexo de mercúrio como catalisador, apresentando, portanto, toxicidade.²⁹ Tendo em vista as limitações de cada reação,

alternativas de produção a partir de matérias-primas renováveis vêm sendo exploradas.^{23,30-}

³¹ Dentre elas, a desidrogenação oxidativa do etanol (3.4) é uma alternativa, mas o uso de oxigênio e temperaturas mais elevadas para a reação, afeta os custos de produção.²⁹



Por outro lado, o acetaldeído pode ser obtido diretamente do etanol via reação de desidrogenação (EDR, 3.5):²¹



$$\Delta G^\circ = 33,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Em alguns casos, pode-se obter através da EDR, alguns produtos de dimerização do etanol, como, butanol,³² metil-etil-cetona e acetato de etila.^{21,23} O acetato de etila é formado pelo simples acoplamento desidrogenativo (reação de esterificação) entre etanol e acetaldeído (3.6), também com produção de H_2 . A figura A1 (apêndice) ilustra alguns dos principais produtos que podem ser obtidos a partir da EDR.



$$\Delta G^\circ = -27,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3.4. Reação de desidrogenação do etanol (EDR)

Dentre as reações possíveis para a formação de acetaldeído, a EDR é bastante atraente devido à sua tecnologia mais limpa e econômica, além dos inconvenientes relacionados com as demais reações. A EDR é uma reação de equilíbrio, ou seja, a máxima conversão de etanol é limitada pela constante de equilíbrio da reação.³³ Outras características das reações de desidrogenação de álcoois, são:³⁴ (i) a reação segue uma cinética de primeira-ordem; (ii) a energia de ativação é constante para um dado catalisador mas varia com o tipo de catalisador e método empregado de preparo; e (iii) as moléculas de álcool são primeiramente adsorvidas

na superfície do catalisador com o grupo hidroxila paralela à superfície e o resto da molécula perpendicular à mesma (figura 2a).

No caso da EDR em catalisadores de cobre, o mecanismo mais aceito é que a molécula de etanol se liga ao cobre formando um etóxido ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^*$, figura 2b) e em seguida, um hidrogênio do $\alpha\text{-C-H}$ é abstraído por um sítio vizinho (figura 2c), formando acetaldeído (CH_3CHO^* , figura 2d) na superfície do catalisador, que é desorvido, juntamente com a molécula de H_2 formada (figura 2e).³⁵⁻³⁶

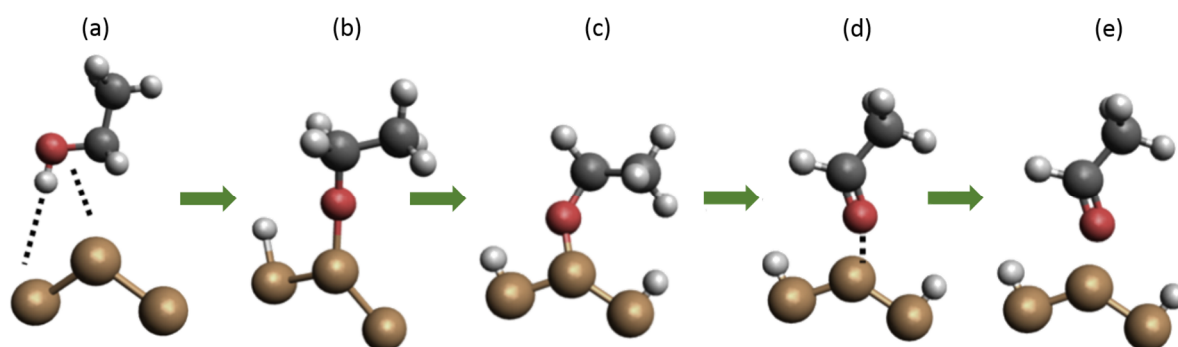


Figura 2: Mecanismo de desidrogenação do etanol. Fonte: Adaptado de Osmari.⁵

Em relação à produção de hidrogênio, apesar de não ser a reação mais estudada e possuir um baixo rendimento, a EDR é conduzida em temperaturas mais baixas (200-350 °C) e com utilização de catalisadores de menor custo,²³ comparado aos catalisadores comumente utilizados nas reações de reforma do etanol (reação mais estudada). Além disso, na reação de reforma do etanol ocorre a formação de monóxido de carbono (CO), que causa perda de eficiência e envenenamento da célula a combustível.^{8,37}

3.5. Catalisadores a base de cobre

O cobre é um catalisador bem conhecido para várias reações relevantes industrialmente, como a desidrogenação de álcoois, reação de deslocamento água-gás à baixa temperatura e síntese de metanol.³⁸⁻⁴⁰

Muitas pesquisas em catálise heterogênea envolvendo a conversão de álcoois, são voltadas para a utilização de metais nobres altamente reativos, como platina, paládio e ouro.⁴¹⁻⁴² No entanto, a atenção de trabalhos mais recentes tem sido direcionada para a busca por metais mais baratos e menos prejudiciais ao meio ambiente. Dentre os vários

catalisadores que atendem o requisito econômico, podemos citar manganês,⁴³ níquel,²⁷ cobalto¹¹ e cobre^{10,44}. Dentre eles, o cobre aparece como um dos mais apropriados na EDR, devido à sua especificidade e atividade. Entretanto, o cobre é particularmente propenso à desativação pela sinterização devido ao seu inerente baixo ponto de fusão (1083 °C).³⁹ Assim, em alguns casos, uma desvantagem no uso de catalisadores de cobre está relacionada à sua estabilidade, podendo perder sua atividade catalítica rapidamente.^{14,34}

Catalisadores contendo cobre vêm sendo estudados desde o século XX. O primeiro trabalho envolvendo o uso de cobre reduzido como catalisador foi realizado, em 1903, por Sabatier e Senderens,⁴⁵ que mostraram que o cobre reduzido em condições apropriadas, se destacava frente a outros catalisadores metálicos estudados. Nas reações com etanol, o cobre apresenta excelentes propriedades para sua desidrogenação. A sua alta densidade eletrônica, com orbitais d praticamente preenchidos, resulta em ligações mais fracas com espécies adsorvidas, permitindo que essas reações ocorram sem a quebra da ligação C-C do etanol, enquanto o hidrogênio da função álcool é abstraído para formação de acetaldeído.⁴⁶

Tradicionalmente, espécies de Cu⁰ têm sido descritas como a fase ativa na EDR,⁴⁷⁻⁴⁸ embora estudos recentes tenham mostrado que Cu⁺ ou uma razão ótima Cu⁺:Cu⁰ possam melhorar a atividade e a seletividade.^{21,23} Um estudo recente utilizando *quick*-EXAFS *in situ*, realizado na linha de luz SAMBA²³ (síncrotron SOLEIL, França), evidenciou que catalisadores de cobre impregnados em alumina (Cu/Al₂O₃), contendo uma mistura de Cu⁺:Cu⁰, são mais eficientes na conversão do etanol, em comparação aos formados somente por Cu⁰. A maior quantidade de espécies Cu⁺ foi alcançada com menores teores de Cu (5% em massa),²³ mas o próprio H₂ produzido durante a reação reduz rapidamente Cu⁺ para Cu⁰, dificultando a estabilização dessas espécies.

3.6. Catalisadores metálicos suportados

Os catalisadores metálicos suportados são constituídos de uma ou mais espécies metálicas (fase ativa principal) depositadas na superfície de um suporte, com propriedades morfológicas adequadas para a deposição.⁸ O principal objetivo do suporte é permitir a formação de partículas metálicas de tamanho reduzido, altamente dispersas, possibilitando uma maior atividade catalítica.⁴⁴ A dispersão depende também da distribuição do tamanho, porosidade e morfologia das partículas do suporte e da interação metal-suporte.⁴⁹ O teor de

metal é outro parâmetro importante, uma vez que geralmente, existe uma quantidade limite de deposição de metal que otimiza a atividade do catalisador.⁵⁰

A metodologia empregada na adição do metal ao suporte também é responsável pela dispersão e o tamanho de partícula. A técnica mais utilizada é a de impregnação por via úmida, até a umidade incipiente ou com excesso de solvente. Nesse caso, a solução do sal precursor é adicionada ao suporte com agitação, para evitar gradientes de concentração, e então é feita a evaporação do solvente. Após a secagem, o sólido impregnado com o sal metálico sofre um tratamento térmico para decomposição do contra-íon, geralmente nitrato.^{23,44}

3.7. Suportes e promotores

A escolha do suporte é de fundamental importância no desempenho catalítico, pois confere ao catalisador porosidade, resistência mecânica e térmica, influenciando diretamente na conversão e seletividade em diversas reações.⁸ O primeiro ponto a ser considerado é a composição, que define o tipo de interação metal-suporte.⁴⁹ Outro ponto importante é que em geral, nenhum suporte pode ser considerado inerte. Deve-se conhecer suas características e influência nas propriedades eletrônicas e estruturais da fase ativa,⁵¹ e evitar que alguma reação paralela conduza à queda de seletividade ou desativação do catalisador.⁵²

O óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3) é um dos materiais cerâmicos mais utilizados como suportes em catálise heterogênea.³⁹ A natureza ácida da alumina a torna ativa na produção de etileno a partir da desidratação do etanol e está associada à formação de coque e consequente desativação dos catalisadores.⁵² Dessa forma, alguns óxidos básicos como MgO , ZnO e CeO_2 são adicionados como promotores, inibindo a reação de desidratação do etanol.²⁷ Além disso, as propriedades redox apresentadas pelo ZnO e CeO_2 , melhoram os desempenhos catalíticos, atuando no armazenamento e fornecimento de espécies de oxigênio em reações processadas em sua superfície.²⁷

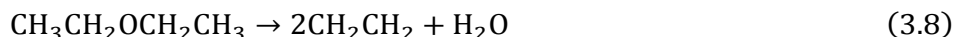
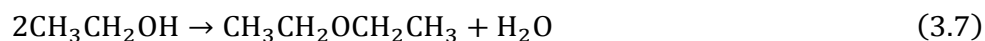
As características do suporte são cruciais para a seletividade e estabilidade dos catalisadores na EDR, uma vez que, o acoplamento de etanol com acetaldeído, originando subprodutos, é o resultado de reações na superfície do óxido, e não na superfície de nanopartículas de Cu .¹⁵ Diversos trabalhos apontam o ZnO como promotor da reação de desidrogenação do etanol,^{27,53} aumentando a conversão e estabilidade do catalisador. Alguns poucos trabalhos, no entanto, o relacionam à formação de etileno em detrimento da

formação de acetaldeído.⁵⁴ Suportes baseados em ZnO⁵⁵ ou uma mistura de ZnO/Al₂O₃¹⁴ são comumente relatados na literatura há décadas para catalisadores de cobre na EDR. Além disso, o ZnAl₂O₄ também foi recentemente relatado como suporte de cobre metálico, mostrando uma excelente seletividade em relação ao acetaldeído (> 95%) em baixas conversões de etanol (12% a 250 °C) e caindo para 90% na conversão total de etanol (400 °C).¹³ Neste estudo, sugere-se que a dispersão de cobre obtida no ZnAl₂O₄ é capaz de impedir a desidratação do etanol, reduzindo a zero sua atividade na produção de éter dietílico e etileno em baixas temperaturas. A partir desses estudos, conclui-se que não apenas os teores de cobre, o tamanho e a dispersão das espécies ativas são parâmetros-chave para otimizar a alta seletividade em relação a diferentes produtos, mas as características ácido-básicas do suporte, juntamente com sua capacidade de estabilizar a dispersão de nanopartículas de cobre também são fatores importantes a serem controladas.

A influência de um catalisador metálico, juntamente com o suporte e promotores, nas etapas de uma reação catalítica não são informações triviais ou bem estabelecidas. Vários fatores afetam o direcionamento da reação para a formação de determinados produtos, além da conversão, a dispersão, a natureza do suporte e as condições reacionais.⁵²

3.8. Aspectos sobre a desativação de catalisadores

Juntamente com o entendimento dos mecanismos fundamentais de reação, o melhoramento da estabilidade dos catalisadores é um dos maiores desafios em catálise.⁵⁶ Um dos principais processos responsáveis pela perda de atividade de um catalisador é a deposição de carbono na forma de coque.²⁰ Outras fontes de desativação comuns são as mudanças no estado de oxidação e a sinterização de superfícies ativas.⁵² As principais reações que conduzem à desativação pela formação de coque na conversão do etanol são: desidratação do etanol a etileno (3.7 e 3.8), condensação aldólica da acetona (propanona) (3.9) seguida da desidratação a óxido de mesitila (4-metil-3-penten-2-ona) (3.10) e a decomposição de hidrocarbonetos.⁵² O etileno e óxido de mesitila, podem sofrer reações de oligomerização e formação de coque.^{52,57}



A sinterização de nanopartículas de cobre é frequentemente relatada como o principal processo de desativação de catalisadores de cobre na EDR devido ao uso das condições de processo entre as temperaturas de Hüttig (174 °C) e Tamman (405 °C) para cobre metálico.⁵⁶ Normalmente, acima de 300 °C, em catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃, já se observa uma perda de área metálica e atividade catalítica.³⁹ Até mesmo a reação de formação de acetato de etila, pela sua natureza exotérmica, pode favorecer a formação de pontos quentes no reator e resultar na sinterização do cobre e perda de atividade.¹⁶ Para superar essa mobilidade intrínseca de átomos de cobre na superfície dos catalisadores que levam à sinterização de nanopartículas, óxidos de metal irredutíveis na condição de desidrogenação são adicionados durante a preparação do catalisador como suporte ou como promotores.^{14,40}

3.9. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)

O presente trabalho tem como principal estratégia de melhoramento de propriedades catalíticas, a utilização de precursores baseados em hidróxidos duplos lamelares (HDL). Vários termos são utilizados na literatura para se referir a estes materiais, destacando-se compostos do tipo da hidrotalcita, hidróxidos metálicos mistos, sais duplos lamelares, etc.¹⁸

A descoberta desses materiais foi marcada por um relato em 1842 na Suécia, onde um mineral facilmente macerável em um pó branco e fino, foi denominado hidrotalcita.¹⁷ Posteriormente, alguns outros hidroxicarbonatos iso-estruturais à hidrotalcita foram descobertos, como a piroaurita que diferenciava-se nas substituição do Al³⁺ por Fe³⁺.¹⁷ Com o avanço das pesquisas na área, Manasse determinou pela primeira vez, a fórmula exata da hidrotalcita como [Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O], além da estabilização das lamelas promovida pelos ânions carbonato.⁵⁸ A partir de 1944, após Feitknecht demonstrar a possibilidade de síntese de uma série de HDL com diferentes composições,⁵⁹ houve um crescente interesse da comunidade científica nas pesquisas e aplicações desses materiais.

3.9.1. Estrutura dos HDL

A estrutura dos HDL derivam basicamente da estrutura da brucita, um mineral de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, comum para uma série de hidróxidos simples de metais divalentes, como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, dentre outros. Em sua estrutura, os cátions divalentes estão situados no centro de octaedros, coordenados a 6 ânions hidroxila em seus vértices. Estes octaedros compartilham suas arestas formando camadas planas e neutras, mantidas empilhadas por ligações de hidrogênio entre as lamelas adjacentes e moléculas de água intercaladas (figura 3).⁶⁰

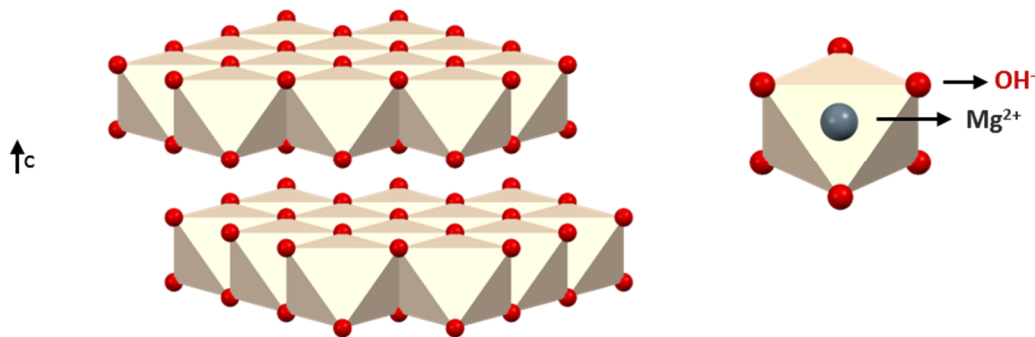


Figura 3: Estrutura representativa da Brucita. Fonte: o autor.

Pela substituição isomórfica parcial de cátions divalentes por cátions trivalentes, as lamelas acumulam carga residual positiva. Como consequência, ânions são intercalados entre as lamelas para que o sistema reestabeleça a eletroneutralidade. Neste caso, as lamelas do HDL são mantidas empilhadas não apenas por ligações de hidrogênio, mas também pela atração eletrostática entre as lamelas positivamente carregadas e os ânions no domínio interlamelar.⁶⁰

A figura 4 mostra a estrutura representativa de um HDL. A fórmula geral que pode representar este tipo de material é $[\text{M}^{2+}_{(1-x)}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]_{\text{lamelar}} [\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]_{\text{interlamelar}}$, onde M^{2+} e M^{3+} são cátions metálicos ocupando os interstícios octaédricos das lamelas, enquanto A^{n-} representa ânions, com carga n^- . Uma forma abreviada e comumente utilizada para descrever um HDL contendo os cátions M^{2+} e M^{3+} é $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}$ -HDL, e geralmente é informado em seguida o ânion intercalado.⁶⁰

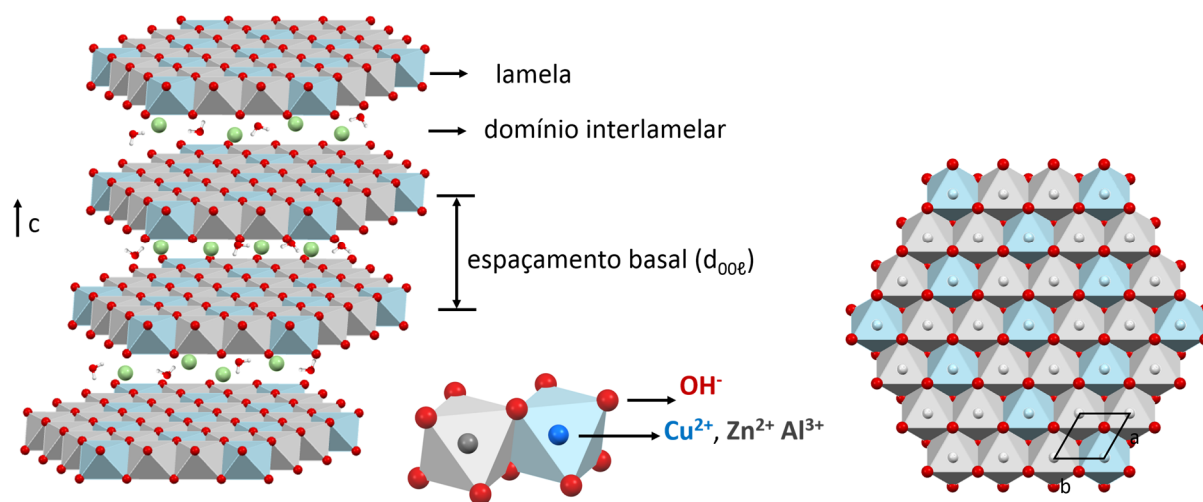


Figura 4: Estrutura representativa de um HDL. Fonte: o autor.

3.9.2. Composição dos HDL

A tabela 1 mostra algumas das combinações conhecidas, até o presente trabalho, para HDL bimetálicos.⁶¹

Tabela 1: Combinações conhecidas para a formação de HDL. Fonte: adaptado de de Roy *et al.*⁶¹

Cátions	M ³⁺												M ⁴⁺					M ⁶⁺
M ²⁺	Al	Fe	Cr	Ga	Co	In	Ni	Mn	La	V	Sb	Y	Sc	Ti	Ce	Zr	Sn	Mo
Mg	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•				•	
Ni	•	•	•	•	•	•	•	•	•					•				
Zn	•	•	•	•	•	•	•		•					•	•		•	
Cu	•	•	•	•	•									•				
Co	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•				•		•		•
Mn	•	•	•	•				•										
Fe	•	•																
Ca	•	•	•						•									
Cd	•																	
M ⁺																		
Li	•																	

Apesar de geralmente serem relatados sistemas $M^{2+}M^{3+}$ -HDL, alguns estudos mostram a formação de HDL envolvendo sistemas de cátions com diferentes valências, tais como $M^{1+}M^{3+}$ -HDL como no caso do LiAl-HDL,⁶² $M^{2+}M^{4+}$ -HDL, como nos HDL contendo Ti,⁶³ Ce,⁶⁴ Zr⁶⁵ e Sn.⁶⁶ e até $M^{2+}M^{6+}$ -HDL, em HDL do sistema CoMo-HDL.⁶⁷ Os materiais de ocorrência natural, geralmente são formados por cátions Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} , com a razão preferencial $M^{2+}:M^{3+} = 3$, mas quando se trata de HDL sintéticos podem ser obtidas composições bastante variadas, compreendendo quase todos os metais da tabela periódica.

O termo “duplo” em um hidróxido duplo lamelar não se refere à de apenas dois cátions metálicos, mas à presença de cátions com duas valências diferentes na mesma lamela, mais comumente divalentes e trivalentes. Assim, a possibilidade de combinações é ainda maior, como em alguns HDL de composição $Zn_{0,33}Cu_{0,33}Al_{0,33}(OH)_{2,00}Cl_{0,33} \cdot mH_2O$, $Zn_{0,66}Al_{0,25}Fe_{0,08}(OH)_{2,00}Cl_{0,33} \cdot mH_2O$ e $Zn_{0,33}Cu_{0,33}Al_{0,165}Fe_{0,165}(OH)_{2,00}Cl_{0,33} \cdot mH_2O$.¹⁹ Estes sistemas de HDL ternários e até quaternários, são bastante atraentes em algumas aplicações, principalmente em catálise, onde podem ser incorporados diferentes cátions que servirão como fase ativa, como promotores e suportes, com alta dispersão.

Os cátions metálicos devem apresentar coordenação octaédrica estável e, o que implica em um intervalo de raio iônico de 0,50 a 0,74 Å.⁶¹ Alguns cátions maiores podem fazer parte da estrutura, mas podem gerar distorções na rede e uma certa instabilidade ao ambiente octaédrico. Da mesma forma, cátions muito pequenos não podem fazer parte da estrutura, por apresentarem apenas coordenação tetraédrica.⁶⁰

A razão entre os cátions $M^{2+}:M^{3+}$ é um parâmetro que influencia bastante nas propriedades dos HDL, alterando a densidade de cargas, a quantidade de ânions que serão intercalados e, conseqüentemente, as propriedades do material. Considera-se para produção de HDL sem fases espúrias, o intervalo de razão $M^{2+}:M^{3+}$ de 1 a 6.⁶¹ A síntese de HDL com razão menor que 1, tende a segregar fases relacionadas com o hidróxido simples do metal trivalente e uma razão maior que 6 resulta na segregação do hidróxido simples do metal divalente.⁶¹

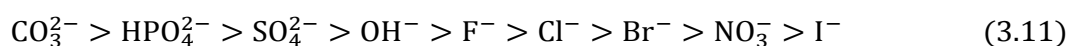
O domínio interlamelar dos HDL é composto por ânions hidratados, arranjados de forma desordenada e com liberdade de movimentação que permite a troca dos ânions. Esta mobilidade é importante em algumas aplicações, como trocadores de ânions, condutores iônicos e adsorventes e na intercalação de espécies de interesse em catálise.^{1,18,68}

O tamanho, carga, geometria e orientação dos ânions intercalados modificam propriedades estruturais dos HDL, por exemplo, o espaçamento basal (tabela 2).⁶⁹ A interação lamela/espécie intercalada, também causa perturbações no ambiente químico, espacial e eletrônico do material, de acordo com as características individuais dos componentes que interagem, alterando as propriedades físico-químicas do sistema.⁷⁰ Nas argilas naturais, o carbonato é o ânion mais comum, devido à abundância e principalmente pela forte interação destes com as lamelas, que resulta em alta capacidade de estabilização estrutural.¹⁷

Tabela 2: Valores de espaçamento basal em HDL do tipo $Mg_{0,7}Al_{0,3}$. Fonte: Miyata.⁶⁹

Ânion	OH^-	CO_3^{2-}	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	ClO_4^-
Espaçamento basal (nm)	0,755	0,765	0,766	0,786	0,795	0,816	0,879	0,858	0,920

Geralmente, quanto maior a densidade de carga do ânion e a sua capacidade para formar ligações de hidrogênio maior será sua tendência a ser intercalado, devido à interação eletrostática com as lamelas. Esta regra é facilmente empregada para ânions inorgânicos simples. A sequência de interação de ânions inorgânicos simples com as lamelas de HDL é mostrada a seguir (3.11), sendo relacionada, portanto, com a facilidade de intercalação:^{69,71}



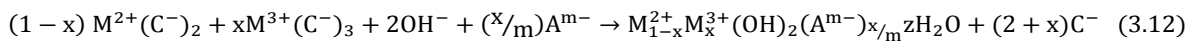
Esta sequência é particularmente importante nos procedimentos de síntese indireta por troca aniônica, como também na síntese direta, influenciando na escolha do sal metálico, onde seu contra-íon possua menor interação que a espécie a ser trocada.⁶⁰

3.9.3. Síntese dos HDL

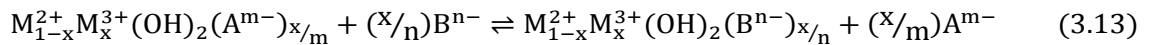
Desde os primeiros relatos de síntese, muitos métodos foram desenvolvidos e melhorados para preparação de HDL.⁶¹ Estes métodos podem ser divididos em duas categorias principais: métodos diretos, onde o HDL é obtido a partir de sais, óxidos e/ou alcóxidos, e métodos de síntese indireta, onde um HDL tem seu ânion interlamelar substituído.

O método mais utilizado na síntese de HDL é a síntese direta por coprecipitação (3.12), geralmente a pH constante, que fornece bons resultados de pureza de fase e cristalinidade

para compostos com lamelas idênticas e diferentes espécies interlamelares. Neste método, uma solução contendo sais dos cátions ($M^{2+}C_2$ e $M^{3+}C_3$) é adicionada sobre uma solução contendo o ânion a ser intercalado (A^{m-}). Para manter o pH constante uma solução básica é adicionada.⁶¹ Neste caso, é necessário selecionar valores ótimos para precipitação conjunta dos cátions, obtendo-se materiais bem ordenados e puros. Além do pH, outras variáveis devem ser levadas em consideração, como a temperatura, a concentração das soluções e a velocidade de adição, além das características dos cátions e ânions e as propriedades desejadas no material.



Dada a liberdade de movimentação dos ânions hidratados no domínio interlamelar, torna-se possível a difusão e troca de ânions. Assim, um dos métodos indiretos mais utilizados de síntese de HDL é a troca aniônica (3.13), onde o material é colocado em contato com uma solução concentrada do ânion de interesse (B^{n-}), respeitando-se a tendência de intercalação de cada ânion nas lamelas, buscando-se um deslocamento no equilíbrio da reação, para atingir uma boa eficiência de troca.⁶⁰



Outro método importante de síntese indireta é a reconstrução do precursor calcinado, que utiliza o “efeito memória” dos HDL. Neste caso, a estrutura do HDL é regenerada a partir do contato do óxido misto com uma solução contendo o ânion de interesse. Os métodos de síntese indiretos são particularmente importantes quando o ânion de interesse possui alguma restrição com o meio de reação, por exemplo a formação de sais insolúveis com os cátions metálicos ou instabilidade destes na faixa de pH da síntese.⁷²

3.9.4. Propriedades importantes dos HDL

Devido às diferentes composições e aos diferentes métodos de síntese, os HDL apresentam importantes variações em suas propriedades. Dessa forma, é possível se ter um controle da composição e morfologia, direcionando ao melhoramento de propriedades para cada aplicação. Algumas dessas propriedades estão agrupadas nessa seção:

3.9.4.1. Propriedades Morfológicas

Em diversas aplicações, as propriedades texturais como forma, tamanho de partículas, área superficial e porosidade, são decisivas e, portanto, é muito importante a sua caracterização. Os HDL geralmente apresentam partículas em forma de plaquetas hexagonais que se aglomeram, formando uma estrutura conhecida como rosa-de-areia,⁷³ ou mesmo uma morfologia do tipo castelo de cartas.¹⁸

Uma característica interessante dos óxidos mistos (MO) formados após decomposição térmica dos HDL é a retenção da morfologia de plaquetas, formando-se óxidos metaestáveis em uma configuração densamente compactada.^{17,74} A literatura mostra que nesses casos é formada uma fase paracristalina, ou seja, um tipo de ordenamento entre um material cristalino e um amorfo (ordenação de curto e médio alcance em sua rede).⁷⁴

A área específica dos HDL pode variar de acordo com o método de síntese com a composição, encontrando-se geralmente, valores entre 50 e 200 m² g⁻¹. A calcinação dos HDL em temperaturas intermediárias (400-550 °C) tende a aumentar os valores de área superficial e volume de poros pela eliminação de água e decomposição do ânion intercalado.⁶⁰ Em temperaturas superiores ocorre a diminuição do valor de área devido à cristalização dos óxidos.⁷⁵

3.9.4.2. Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica é uma importante propriedade dos HDL, que possibilitam sua utilização como retardante de chamas em nanocompósitos poliméricos.⁷⁶ De forma geral, a decomposição térmica dos HDL ocorre em quatro etapas:¹⁹

(i) perda de água fisissorvida na superfície dos cristalitos: geralmente ocorre entre a temperatura ambiente e cerca de 100 °C;

(ii) perda de água intercalada entre as lamelas ocorre em uma faixa que vai de cerca de 100 a 200 °C;

(iii) decomposição total ou da maior parte dos grupos hidroxila por condensação, com formação de água é observada entre 300 e 500 °C; e

(iv) decomposição do ânion interlamelar ocorre em faixas de temperatura que dependem da sua própria natureza e das propriedades do HDL.

Em muitos casos as faixas de temperatura citadas acima se sobrepõem, dificultando a distinção clara entre as mesmas.

Pelo tratamento térmico de um HDL do sistema M^{2+} - M^{3+} , em atmosfera oxidante, formam-se óxidos do metal divalente, $M^{2+}O$, do metal trivalente, $M^{3+}_2O_3$ e do tipo espinélio $M^{2+}(M^{3+})_2O_4$. Muitos trabalhos, baseados na caracterização da ordem a longo alcance, sugerem que os óxidos espinélios seriam formados apenas em temperaturas elevadas.⁷⁷⁻⁷⁸ Entretanto, em um trabalho recente, monitorando a decomposição térmica de HDL *in situ* por WAXS e *quick*-XAS, foi observado que a formação de pré-núcleos de fase espinélio pode ocorrer em baixas temperaturas, antes mesmo do colapso da estrutura lamelar.¹⁹ O aumento da temperatura, na verdade, causa a cristalização dos óxidos, tornando evidente sua presença em caracterizações de ordem a longo alcance.

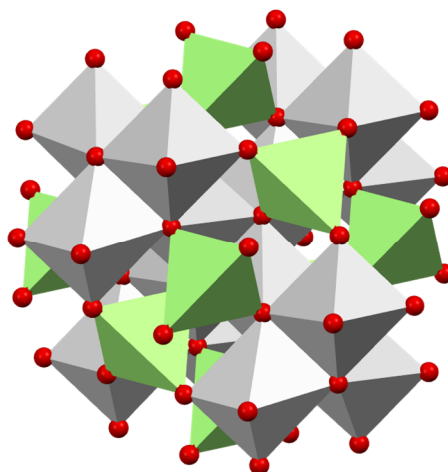


Figura 5: Representação da estrutura de um óxido espinélio formada por octaedros contendo cátions trivalentes (cinza) e tetraedros contendo cátions divalentes (verde) coordenados por oxigênios nos vértices (vermelho). Fonte: o autor.

Os óxidos com estrutura do tipo espinélio possuem cela unitária cúbica de face centrada, contendo 8 fórmulas unitárias $M^{2+}(M^{3+})_2O_4$ (figura 5). Os cátions trivalentes e divalentes ocupam o centro de octaedros (em cinza na figura 5) e tetraedros (em verde na figura 5), respectivamente, coordenados por átomos de oxigênio em seus vértices. A estrutura esquemática com a cela unitária de um óxido espinélio está representada na figura 5, onde os átomos de oxigênio da cela unitária estão representados por esferas em vermelho.⁷⁹

3.9.4.3. “Efeito Memória”

Uma interessante propriedade dos HDL é o “efeito memória”, importante para diversas aplicações catalíticas,⁸⁰ e ambientais⁸¹⁻⁸² e de síntese indireta de novos materiais.⁸³ Quando decompostos em temperaturas moderadas, entre 400 a 550 °C, os HDL passam pelas etapas de perda de água, desidroxilação das lamelas e decomposição do ânion interlamelar. Assim, formam-se MO dos metais componentes, com alta área específica, efeito sinérgico entre os elementos, devido à interdispersão próxima, e uma natureza metaestável.⁸⁴

Essa metaestabilidade é responsável pela sua regeneração em meio aquoso ou soluções contendo ânions, onde a estrutura lamelar HDL pode ser reestabelecida a partir da hidrólise do óxido.⁸⁵ Essa propriedade intrínseca é conhecida como “efeito memória” e tem fundamental importância na remoção de espécies aniônicas de soluções aquosas, não apenas por adsorção na superfície, mas também por intercalação de ânions contaminantes, durante o processo de regeneração.⁸¹ Em catálise, o “efeito memória” possibilita a obtenção de HDL com intercalação de diversas espécies de interesse.^{80,83,86} Quando a regeneração do precursor calcinado é feita com água pura ou vapor d’água, o processo ocorre pela admissão de grupos OH⁻ como ânions de compensação nas lamelas, como sítios básicos de Brönsted.⁸⁰

3.9.5. Aplicações dos HDL em catálise

Os HDL estão dentre os materiais mais promissores em aplicações catalíticas em grande escala.^{1,87} Inicialmente dois fatores são extremamente atrativos na utilização de HDL em catálise. O primeiro deles é a abundância de sítios básicos nas lamelas, tornando-os adequados como catalisadores heterogêneos básicos.¹ O segundo fator é a distribuição uniforme dos metais presentes nas lamelas, a nível atômico (figura 6). Isso possibilita a obtenção de uma alta dispersão de fase ativa e uma melhor atividade catalítica.¹

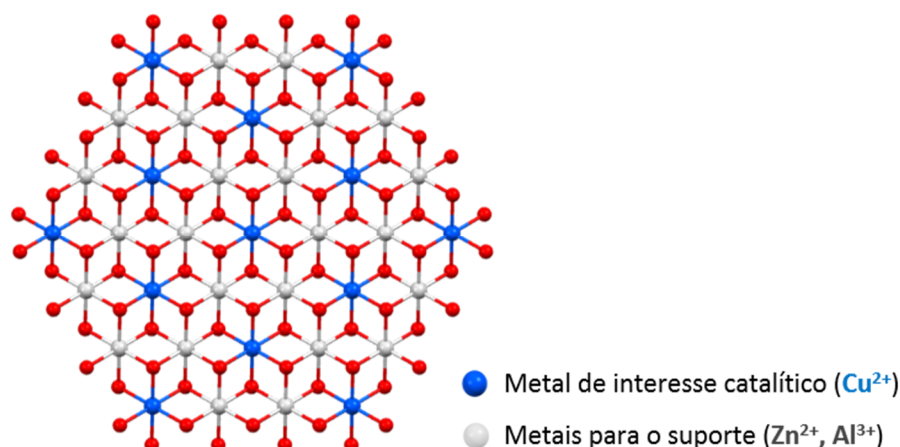


Figura 6: Vista superior da representação da lamela de um HDL. Fonte: o autor.

Além disso, o MO formado após a decomposição térmica dos HDL (figura 7) apresenta um melhoramento em propriedades importantes de interesse catalítico, como: área específica, porosidade e efeito sinérgico entre os elementos, devido à interdispersão próxima. Isso torna os MO suportes eficazes para a imobilização de espécies cataliticamente ativas em sua superfície.⁸⁸ Também, em alguns casos, o “efeito memória” permite a regeneração da estrutura com a intercalação de espécies catalíticas,⁶⁸ através do contato com uma solução contendo o ânion de interesse.^{1,89} A redução do MO em condições adequadas, leva à formação de nanopartículas dos metais com alta dispersão e forte interação metal-suporte⁹⁰ (figura 7). Isso é importante na atividade e estabilidade do catalisador, prevenindo a sinterização de superfícies durante a reação e apresenta ampla vantagem sobre o método tradicional de impregnação por via úmida.¹

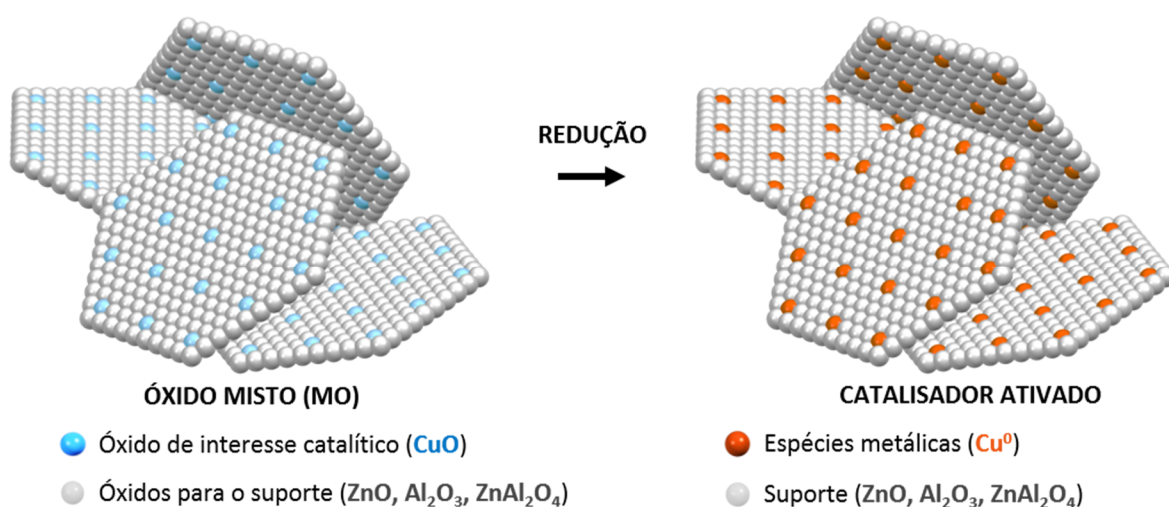


Figura 7: Representação da formação de nanopartículas metálicas suportadas a partir da calcinação e redução de um HDL. Fonte: o autor.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e Métodos

4.1.1. Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados a partir de hidróxidos duplos lamelares (HDL) contendo em sua estrutura os cátions de interesse na reação catalítica: Cu^{2+} para formação de nanopartículas metálicas e Zn^{2+} e Al^{3+} para composição do suporte. A formação do catalisador final passa pela decomposição térmica do HDL precursor, formando-se óxidos mistos (MO) seguida da redução do óxido de cobre em atmosfera redutora (ativação do catalisador).

4.1.1.1. Preparação dos precursores HDL

Os HDL de composição CuZnAl intercalados com ânions carbonato foram preparados utilizando-se o método de coprecipitação a pH constante, de forma similar à síntese relatada por Santos *et al.*¹⁸ A composição de cada HDL foi calculada mantendo-se a razão $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}$ constante em 2:1, e de maneira a se obter, nos catalisadores finais, ou seja, $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ou, de forma equivalente, $\text{Cu}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$) teores de 0, 5, 10 e 20% m/m de cobre. As amostras foram inicialmente nomeadas com um C, seguido do teor de cobre final do catalisador e o sufixo - HDL, sendo C0-HDL, C5-HDL, C10-HDL e C20-HDL, amostras com 0, 5, 10 e 20% de cobre, respectivamente. Exemplos dos cálculos empregados e as quantidades de reagentes utilizadas em cada síntese são detalhadas a seguir.

Na síntese descrita no trabalho de Santos *et al.*,¹⁸ é preparada uma solução contendo 72 mmol de cátions em 250 mL de água deionizada. Considerando-se uma razão molar $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}$ de 2:1, são necessários então 48 mmol de M^{2+} e 24 mmol de M^{3+} . Foram variadas as quantidades dos cátions cobre e zinco a fim de alcançar os diferentes teores de cobre, no catalisador. Chamando de x a quantidade (em mmol) de cobre a ser adicionada, são necessários $(48 - x)$ mmol de Zn (na forma de ZnO) e os 24 mmol de Al (12 mmol de Al_2O_3). Assim, a tabela 3 mostra a massa, em função de x, de cada componente no catalisador final:

Tabela 3: Quantidade de sais usados para as sínteses dos HDL. Fonte: o autor.

	Cu	ZnO	Al ₂ O ₃
Quantidade (mmol)	x	48 - x	12
Massa molar (mg/mmol)	63,546	81,408	101,96
Massa (mg)	63,546x	3907,6 - 81,408x	1223,5

Sendo assim, a massa total de catalisador em função de x é (5131,1 - 17,862x) mg. O teor de cobre de cada amostra, em porcentagem m/m, é dado pela seguinte relação (4.1):

$$\%Cu = \frac{63,546x}{5131,1 - 17,862x} \cdot 100 \quad (4.1)$$

A partir da relação acima, foram calculadas as quantidades de cátions para cada síntese (tabela 4), que resulta nos teores de cobre desejados:

Tabela 4: Resultados dos cálculos do planejamento das sínteses para os HDL. Fonte: o autor.

Amostra	Quantidade (mmol)			
	Cu	Zn	Al	Total
C0-HDL	-	48,00	24,00	72,00
C5-HDL	3,980	44,02	24,00	72,00
C10-HDL	7,850	40,15	24,00	72,00
C20-HDL	15,29	32,71	24,00	72,00

Para as sínteses, foram escolhidos como sais dos cátions, os nitratos hidratados Cu(NO₃)₂·2H₂O (Merck®), Zn(NO₃)₂·6H₂O (Merck®) e Al(NO₃)₃·9H₂O (Aldrich®). Volumes de 250 mL das soluções aquosas desses sais foram preparados a partir das quantidades de cátions descritas na tabela 4. Os sais de nitrato, apesar de poderem fazer parte do domínio interlamelar dos HDL, são facilmente trocáveis por outros ânions, como os cloretos, sulfatos e carbonatos, que conferem uma maior estabilização das lamelas. Além disso, os ânions nitrato, assim como cloreto e carbonato se decompõem a temperaturas intermediárias (entre 400 e 450 °C), não fazendo parte, portanto, do catalisador final.

Teoricamente, a utilização dos sais metálicos contendo qualquer um dos ânions da lista apresentada na sequência (3.10) seria possível, uma vez que todos seriam trocados pelo carbonato adicionado. Apesar disso, e levando em consideração um equilíbrio na troca entre os ânions, a permanência de cloretos ou sulfatos no HDL após a síntese e calcinação, poderia prejudicar o desempenho do catalisador. A natureza do ânion intercalado modifica diversas propriedades dos HDL e consequentemente, pode influenciar na composição e propriedades dos MO formados, bem como no catalisador final.

Com o objetivo de se obter HDL intercalados com ânions carbonatos (CX-HDL), foi preparado 250 mL de uma solução aquosa contendo 72 mmol de carbonato de sódio (Aldrich®), em excesso à estequiometria do HDL, para assegurar uma troca eficiente dos ânions nitrato. Essa solução foi adicionada lentamente a um recipiente contendo 1000 mL de água deionizada, de forma a manter o pH constante em $8,0 \pm 0,02$ com auxílio de um titulador automático (modelo L70, Mettler Toledo®). Ao mesmo tempo foi gotejada, a solução de cátions a uma vazão de $0,3 \text{ mL min}^{-1}$, controlada com o auxílio de uma bomba peristáltica (modelo PD5001, Heidolph®). Terminados os 250 mL da solução de ânions, o pH foi mantido constante pela adição de uma solução 2 mol L⁻¹ de NaOH (Merck®), até o final da síntese. O esquema ilustrativo da montagem usada na síntese é mostrado na figura 8.

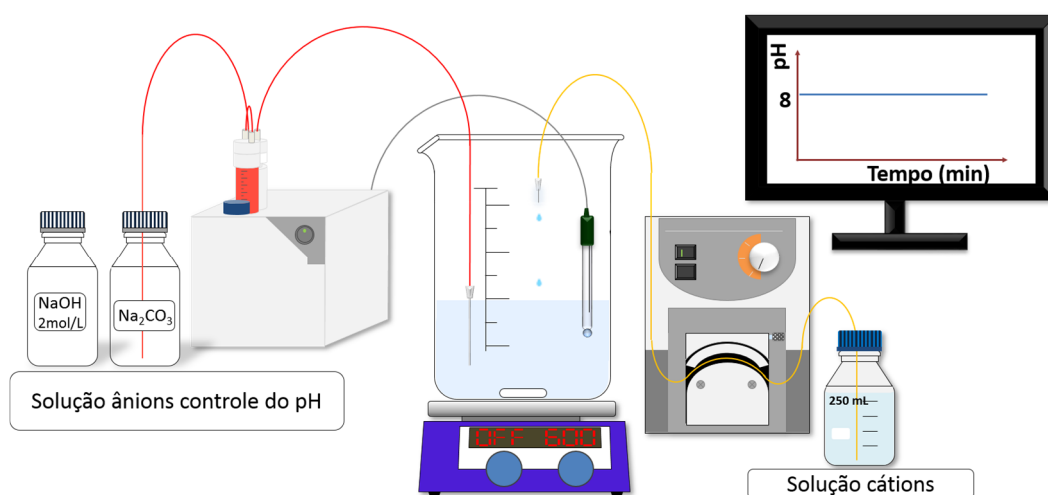


Figura 8: Esquema de montagem utilizado na síntese de HDL pelo método de coprecipitação a pH constante. Fonte: o autor.

Após a síntese, os sólidos em suspensão foram divididos em 4 tubos *falcon* de 50 mL lavados por 5 ciclos de centrifugação, a 6000 rpm por 5 min, e ressuspensão com 40 mL de água deionizada, em cada ciclo. O material resultante foi seco em dessecadores na presença

de drierita (sulfato de cálcio) ou sílica gel e pressão reduzida. Após secagem, os agregados foram macerados em almofariz e peneirados em peneira com 297 μm de abertura (malha 50 da série Taylor), buscando-se uma uniformidade dos grânulos. Assim, as amostras foram preparadas com as composições nominais, descritas na tabela 5.

Tabela 5: Composição nominal das amostras de HDL. Fonte: o autor.

Amostra	Composição nominal
C0-HDL	$\text{Cu}_{0,00}\text{Zn}_{0,66}\text{Al}_{0,34}(\text{OH})_{2,0}(\text{CO}_3)_{0,17} \cdot \text{zH}_2\text{O}$
C5-HDL	$\text{Cu}_{0,05}\text{Zn}_{0,61}\text{Al}_{0,34}(\text{OH})_{2,0}(\text{CO}_3)_{0,17} \cdot \text{zH}_2\text{O}$
C10-HDL	$\text{Cu}_{0,11}\text{Zn}_{0,56}\text{Al}_{0,34}(\text{OH})_{2,0}(\text{CO}_3)_{0,17} \cdot \text{zH}_2\text{O}$
C20-HDL	$\text{Cu}_{0,21}\text{Zn}_{0,45}\text{Al}_{0,34}(\text{OH})_{2,0}(\text{CO}_3)_{0,17} \cdot \text{zH}_2\text{O}$

4.1.1.2. Obtenção dos óxidos mistos (MO)

A partir da análise termogravimétrica, foi avaliada uma temperatura de calcinação adequada das amostras de HDL, para a eliminação de água, decomposição dos ânions interlamelares e desidroxilação das lamelas, obtendo-se um óxido misto (MO) de Cu, Zn e Al. Geralmente utilizam-se temperaturas na faixa de 400 a 550 °C para esse intuito, minimizando-se a cristalização de óxidos espinélios e dos óxidos divalentes.¹⁸ Para obtenção dos MO, as amostras de HDL foram decompostas termicamente por meio do aquecimento da temperatura ambiente até 450 °C, com uma taxa de 5 °C min⁻¹ e uma vazão de 30 mL min⁻¹ de ar sintético. Ao final da rampa de aquecimento, as amostras permaneceram em um patamar isotérmico em 450 °C por mais 30 min antes de serem resfriadas até a temperatura ambiente. Os MO, com composição nominal descrita na tabela 6, foram nomeados, seguindo o mesmo padrão dos precursores, adicionando-se o sufixo -MO, ou seja, C0-MO, C5-MO, C10-MO e C20-MO.

Tabela 6: Composição nominal das amostras de MO. Fonte: o autor.

Amostra	Composição nominal
C0-MO	$\text{Cu}_{0,00}\text{Zn}_{0,66}\text{Al}_{0,34}\text{O}_{1,17}$
C5-MO	$\text{Cu}_{0,05}\text{Zn}_{0,61}\text{Al}_{0,34}\text{O}_{1,17}$
C10-MO	$\text{Cu}_{0,11}\text{Zn}_{0,56}\text{Al}_{0,34}\text{O}_{1,17}$
C20-MO	$\text{Cu}_{0,21}\text{Zn}_{0,45}\text{Al}_{0,34}\text{O}_{1,17}$

4.1.2. Ativação dos catalisadores e avaliação das propriedades catalíticas

Os catalisadores finais (nomeados apenas como CX) foram obtidos *in situ* pela redução do óxido misto a 350 °C por 15 min em vazão de 30 mL min⁻¹ de uma mistura contendo 5% de Hidrogênio diluído em 95% de Nitrogênio (5% H₂/95% N₂, v/v). Para isso, uma massa de 100 mg das amostras foi colocada sob uma pequena quantidade de lã de quartzo em reatores de leito fixo (ativação clássica).

Para ativação e avaliação das amostras na reação de desidrogenação do etanol (EDR), foi utilizado um sistema de reação microactivity (PID Eng&Tech), operando em modo de fluxo contínuo à pressão atmosférica. Os catalisadores ativados, foram primeiramente submetidos a uma avaliação do desempenho catalítico em diferentes temperaturas: 250, 300 e 350 °C por 1 h. Após isso, foi selecionada a temperatura de 300 °C para avaliação da estabilidade catalítica durante 6 h. O exterior do reator, as linhas e válvulas dentro da caixa térmica (*hot box*) foram mantidas aquecidas a 180 °C para evitar condensação de reagentes e produtos. O reator foi alimentado com 0,1 mL min⁻¹ (4,73 g h⁻¹) de etanol absoluto (99,8% m/m), através de uma bomba HPLC (modelo 307, Gilson), carregados por uma vazão de 30 mL min⁻¹ de gás N₂. Essas condições resultaram em uma velocidade espacial horária mássica (WHSV) de 47,3 h⁻¹, calculado segundo a equação (4.2).

$$\text{WHSV (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{massa de etanol}}{\text{massa de catalisador} \cdot \text{tempo}} \quad (4.2)$$

Além disso, outro método de ativação dos catalisadores foi também considerado, onde o reator contendo a amostra de MO foi diretamente alimentado com 0,1 mL min⁻¹ de etanol absoluto carregados por uma vazão de 30 mL min⁻¹ de N₂ (auto-ativação). As amostras

auto-ativadas foram nomeadas da mesma forma que as ativadas classicamente, adicionadas do sufixo –AA. Nesse caso, as amostras foram reduzidas por 80 min a 250 °C, buscando avaliar o papel de diferentes espécies de cobre na reação. Em seguida, o reator foi aquecido a 300 e 350 °C, permanecendo 45 min em cada temperatura.

A análise dos produtos da reação foi feita com um cromatógrafo a gás modelo 2014 (Shimadzu) equipado com um detector de ionização por chama (FID) e uma coluna capilar Rtx-1 com dimensões de 30 m por 0,32 mm e espessura interna de 1 µm. A conversão de etanol (χ_{EtOH}), seletividade (S_i), atividade (A_i) e eficiência catalítica (E_{cat}) foram calculadas de acordo com as equações (4.3), (4.4) e (4.5), respectivamente:

$$\chi_{\text{EtOH}}(\%) = \frac{F_{\text{in}} - F_{\text{out}}}{F_{\text{in}}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

$$S_i(\%) = \frac{NC_i \cdot F_i}{\sum_i NC_i \cdot F_i} \cdot 100 \quad (4.4)$$

$$A_i(\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}) = \frac{S_i \cdot \text{vazão molar de etanol convertido}}{\text{massa de catalisador}} \quad (4.5)$$

$$E_{\text{cat}}(\text{h}^{-1}) = \frac{\text{vazão molar de etanol convertido}}{\text{mols de átomos de cobre na superfície} \cdot \text{tempo}} \quad (4.6)$$

onde F_{in} e F_{out} são as vazões molares de etanol na entrada e saída do reator (mol h^{-1}), respectivamente; NC_i é o número de carbonos do produto i e F_i (mol h^{-1}) a vazão molar de saída do produto i . O parâmetro E_{cat} quantifica a atividade específica dos sítios catalíticos por meio do número de ciclos catalíticos que ocorrem nesses sítios por unidade de tempo. A frequência de reação (TOF) pode ser considerada igual à E_{cat} para os catalisadores na temperatura de 250 °C, que apresenta conversões de etanol inferiores a 20%.

4.1.3. Caracterização das amostras

4.1.3.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES)

Uma massa de 100 mg de cada amostra de HDL foi dissolvida com 4 mL de ácido nítrico PA e diluída com água deionizada em quantidade suficiente para 100 mL. As análises foram feitas em um espectrômetro ICP Avio 200 (PerkinElmer) com limite de quantificação de 0,05 mg L⁻¹. Inicialmente foi determinada uma curva de calibração de cada elemento (Cu, Zn e Al) com soluções de referência multielementar (0,00; 0,05; 0,10; 0,50; 1,0 e 2,0 mg L⁻¹). Em

seguida, as soluções preparadas a partir das amostras foram injetadas e comparadas com a curva obtida.

4.1.3.2. Difração de raios X (DRX) convencional

O fenômeno de difração ocorre a partir da interação da radiação eletromagnética com um obstáculo de dimensões espaciais semelhantes, gerando variados elementos de interferência em determinadas posições do espaço. A partir da análise dos resultados de DRX, vários parâmetros da estrutura do material podem ser determinados, que ajudam não apenas na compreensão de seu arranjo geométrico, como também entender as consequências em suas propriedades físico-químicas.

Os padrões de difração de raios X (DRX) das amostras foram obtidos em um difratômetro Bruker D2 PHASER usando a radiação Cu-K α em $\lambda = 0,15406$ nm. As amostras em pó foram acomodadas sobre porta-amostras de PMMA com auxílio de uma lâmina de vidro, de forma a deixar a sua superfície regular. Foi utilizada a voltagem de 30 kV, corrente de 10 mA e uma rotação do porta-amostras de 15 rot min⁻¹, para evitar orientação preferencial. Os difratogramas foram coletados com passos de 0,02° e tempo de exposição de 1 s, entre os ângulos 2 θ entre 4 e 80°. Também foram coletados difratogramas em um difratômetro SIEMENS D5000 operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, com passo de 0,01°, tempo de exposição de 2 s e intervalo de 2 θ entre 38 e 55°.

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

A caracterização da ordem a longo alcance das amostras de HDL foi feita por difração de raios X *in situ* durante a decomposição térmica e ativação do catalisador. As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) na linha de luz XPD com um monocromador Si(111) em energia ajustada para 8 keV ($\lambda = 0,15498$ nm) e um detector Mythen 1K com detecção de passos de 0,003° 2 θ . Para os experimentos as amostras foram inseridas em um forno desenvolvido no próprio centro de pesquisas, que possibilita que as medidas sejam feitas com variação da temperatura e com diferentes gases. Difratogramas mais detalhados na faixa de ângulos 2 θ de 10 a 80° com tempo de exposição de 5 s foram adquiridos em temperatura ambiente, patamar de calcinação a 450 °C e catalisador ativado a 350 °C. Durante a rampa de aquecimento (5 °C min⁻¹) foram coletados difratogramas em uma

faixa mais limitada de ângulos 2θ , entre 22 e 50 °, com tempo de exposição de 2 s, buscando-se uma melhor resolução temporal de cerca de 2 min por difratograma.

4.1.3.4. Análise Termogravimétrica (ATG)

Os perfis de perda de massa foram obtidos pela análise termogravimétrica (ATG) usando uma termobalança SDT Q600 (TA Instruments) da temperatura ambiente até 450 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e uma etapa isotérmica de 30 min à 450 °C sob vazão de 30 mL min⁻¹ de ar sintético. A análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi feita em um analisador Labsys Evo STA (Setaram Instrumentation).

4.1.3.5. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂

A área específica e porosidade das amostras de MO, foram determinadas por isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio com um equipamento ASAP 2000 da Micromeritics. As amostras foram previamente degasadas a 200 °C por 12 h sob vácuo primário. Os dados de área específica foram calculados nas bases do modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e distribuição de tamanho de mesoporos pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), para a isoterma de adsorção e dessorção.⁹¹

4.1.3.6. 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.

4.1.3.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Para obter informações sobre as características morfológicas, como forma e tamanho nanopartículas metálicas nos suportes, os catalisadores ativados foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão em varredura com detector de campo escuro anular em alto ângulo (HAADF-STEM). As micrografias de TEM 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 fina foi colocada em uma grade de níquel revestida com filme de carbono. A medida do tamanho das nanopartículas foi realizada com o Software ImageJ.

4.1.3.8. Espectroscopia de Absorção de raios X

A técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XAS, do inglês “X-ray Absorption Spectroscopy”) é uma poderosa ferramenta que fornece informações detalhadas sobre a ordem local de um átomo absorvedor selecionado (cobre e zinco, no presente trabalho) como também sobre sua estrutura eletrônica. O uso da técnica de *quick*-XAS ou *quick*-EXAFS (onde o termo “*quick*” se refere à alta resolução temporal na coleta de espectros) permite a caracterização com alta resolução das transformações sofridas pelo átomo absorvedor sob um processo reacional. No presente trabalho, a caracterização por *quick*-XAS durante a decomposição térmica do HDL, ativação do catalisador e reação foi conduzida na linha de luz ROCK (*Rocking Optics for Chemical Kinetics*) no Síncrotron SOLEIL (Gif-sur-Yvette, França).

Quando os raios X atingem uma amostra, a radiação oscilante do campo eletromagnético interage com os átomos componentes da amostra, sendo espalhada ou absorvida, excitando elétrons do caroço, neste último caso. Assim, após ser incidido um feixe estreito e paralelo de raios X com intensidade I_0 em uma amostra, sua intensidade será reduzida a I_1 de acordo com a expressão (4.7) derivada da lei empírica de Beer-Lambert:

$$\ln(I_0/I_1) = \mu \cdot t \quad (4.7)$$

sendo a absorbância definida por $\ln(I_0/I_1)$, μ o coeficiente de absorção linear (cm^{-1}), dependente do tipo de átomo e densidade do material, e t a espessura da amostra (cm).

Quando é feita uma varredura em energia dos raios X incidentes em uma amostra, a absorbância aumenta drasticamente em alguns intervalos de energia, formando bordas de absorção. Para cada elemento, isso ocorre quando a energia dos fótons é suficiente para excitar um elétron de um nível interno para o estado contínuo, gerando um fotoelétron. Tais energias correspondem às energias de ligação dos elétrons nas camadas K, L, M, etc., classificando-se as bordas, em ordem decrescente de energia, em K, L_I , L_{II} , L_{III} , M_I , etc., correspondentes à ejeção de elétrons $1s$ ($^2S_{1/2}$), $2s$ ($^2S_{1/2}$), $2p$ ($^2P_{1/2}$), $2p$ ($^2P_{3/2}$), $3s$ ($^2S_{1/2}$), respectivamente. Dessa maneira, a XAS trata-se da medida da absorção de raios X nas proximidades de uma ou mais bordas de absorção.⁹²

Uma borda de absorção apesar de ser descrita como um valor de energia (E_0), não é analisada apenas como uma descontinuidade no coeficiente de absorção de raios X por um

elemento. Na verdade, são obtidas informações sobre a estrutura na proximidade da borda e bem além da mesma. A estrutura na proximidade da borda de absorção é referenciada geralmente como XANES (do inglês “X-ray Absorption Near-Edge Structure”) e as oscilações após a borda como EXAFS (do inglês “Extended X-ray Absorption Fine Structure”).⁹² A distinção das duas regiões é arbitrária, mas frequentemente considera-se como XANES a região entre 0 a 100 eV em torno da borda e a região seguinte, até o fim do espectro, como EXAFS. O espectro XANES é considerado uma impressão digital da estrutura local, trazendo informação sobre a simetria local em torno do átomo absorvedor e seu estado de oxidação, podendo ser, geralmente, comparado com espectros de referência. As oscilações EXAFS trazem informações da ordem local de um átomo absorvedor nas esferas de coordenação mais próximas. O sinal de EXAFS, $\chi(k)$, é a soma de todas as i contribuições de conjuntos de átomos vizinhos retroespalhadores localizados em distâncias aproximadamente iguais do átomo absorvedor (4.8):⁹²

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i N_i \frac{f_i(k)}{k R_i^2} e^{-2R_i/\lambda(k)} e^{-2\sigma_i^2 k^2} \sin[2k R_i + \delta_i(k)] \quad (4.8)$$

onde k é o número de onda do fotoelétron, $f_i(k)$ e $\delta_i(k)$ são a amplitude do caminho de dispersão e a fase do fotoelétron, N_i é a degenerescência do caminho do espalhamento, R_i é o comprimento do caminho médio efetivo (distância interatômica em interações individuais), σ_i^2 é o desvio médio quadrático de R_i , e $\lambda(k)$ é o livre caminho médio do fotoelétron.

Os espectros de *quick*-XAS foram coletados simultaneamente na região de energia da borda K do Cu (8979 eV) e Zn (9659 eV) com uma frequência de oscilação de 2 Hz do monocromador de Si(111) do tipo *channel cut* levando à obtenção de dois espectros a cada 0,5 s.⁹³ As amostras de HDL (15 mg) foram diluídas em nitreto de boro (BN, 30 mg) e colocadas em um forno porta-amostras⁹⁴ desenvolvido no próprio laboratório. Inicialmente as amostras foram tratadas termicamente até a temperatura de 450 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e vazão de 30 mL min⁻¹ de ar sintético. Um atenuador de 250 µm de Al foi utilizado para proteger as amostras contra a redução pelo feixe de raios X. Ao final da rampa de aquecimento, o atenuador foi retirado e as amostras foram mantidas por mais 30 min em etapa isotérmica a 450 °C. Em seguida, as amostras calcinadas foram resfriadas até 350 °C em uma vazão de 30 mL min⁻¹ de N₂ e ativadas em uma vazão de 30 mL min⁻¹ de hidrogênio

diluído em hélio (5% H₂/95% He). Os testes catalíticos foram realizados a 250, 300 e 350 °C durante 45 min, alimentando o reator com etanol eluído com 40 mL min⁻¹ de He através de um saturador a 43 °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 em linha.

A análise, calibração em energia e normalização dos espectros brutos obtidos por *quick*-XAS foram feitas primeiramente usando uma interface gráfica para usuários (GUI) em Python, desenvolvida no próprio laboratório, a fim de tratar simultaneamente uma grande quantidade de dados.⁹⁵ Inicialmente, determinou-se o valor de E₀, pelo máximo da derivada de um espectro de cobre e zinco metálicos, alinhando-se os demais espectros pelas referências. A normalização foi feita subtraindo-se a pré-borda e a absorção atômica, permitindo que os espectros não dependam do fluxo de fótons antes e depois da amostra. Após isso, foi analisada a estrutura na proximidade da borda de absorção dos raios X (*quick*-XANES), por meio de três etapas: (i) caracterização do ambiente químico do HDL; (ii) identificação das espécies formadas (utilizando todo o conjunto de dados disponível) e caracterização de seu ambiente químico; e (iii) quantificação das espécies formadas em função da temperatura e/ou em função do tempo de reação.

Os conjuntos de dados normalizados foram analisados por Resolução Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternantes (MCR-ALS)⁹⁶ e Análise de Componentes Principais (PCA) usando o código MCR-ALS GUI 2.0 desenvolvido por Tauler e colaboradores, na plataforma Matlab®.⁹⁷ 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 com mínimos quadrados alternantes.⁹⁸⁻⁹⁹ 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 geralmente não são totalmente apropriados.¹⁰⁰ A saber, um conjunto de dados normalizados de XAS é definido como uma matriz *D*, resultante da combinação de três matrizes: *C* (concentração das componentes puras); *S* (espectros XAS normalizados das componentes puras); e *E* (incertezas experimentais), seguindo a equação matricial (4.9):

$$D = C \cdot S^T + E \quad (4.9)$$

onde S^T é a matriz transposta de S . Para esse escopo, restrições de natureza física e química apropriadas nas matrizes C e S são impostas para ajudar na convergência da resolução multivariada de curvas. Por exemplo, foram aplicadas restrições às matrizes C e S para que: (i) contenham apenas valores positivos (não-negatividade da concentração e absorbância), (ii) cada espécie seja descrita com um único máximo no seu perfil de concentração (unimodalidade), e (iii) a soma das concentrações seja igual a 1 (100%) em qualquer tempo da reação (relação de fechamento).

Para iniciar a minimização pelo MCR-ALS é necessário determinar o número de componentes necessário para descrever a matriz D e, também para se obter uma estimativa inicial, tanto para a matriz de concentração quanto para a matriz de espectros. Para esse propósito, o método de análise de componentes principais (PCA) e decomposição de valor singular (SVD) que descrevem D como vetores ortogonais foi previamente utilizado para análise de classificação das matrizes C e S^T . Para estimar o número de componentes envolvidas nas transformações de fase, foram analisados os gráficos de evolução das PCA e dos autovalores obtidos por SVD dispostos em ordem decrescente em função do número de espectros em D (figura 9). O número de componentes a ser retido usando esse gráfico é aquele presente na inclinação antes do ponto que inicia a curva com tendência assintótica. Nestes casos, a análise SVD indica que as variâncias das matrizes D , obtidas durante a decomposição térmica do HDL precursor, pode ser descrita considerando apenas 2 componentes na borda K do cobre e, de forma similar, apenas 3 componentes são necessárias para explicar a variância do conjunto de dados na borda K do zinco.

Para determinar os parâmetros estruturais relacionados com as espécies metálicas de cobre nas amostras ativadas, foi feito um ajuste não-linear dos mínimos quadrados das transformadas de Fourier (FT) $k^3\chi(k)$ dos espectros EXAFS usando o programa de interface gráfica Artemis.⁹⁵ A partir do espectro de EXAFS de uma referência de cobre (folha de cobre metálico) coletado nas mesmas condições experimentais e suas características estruturais e eletrônicas conhecidas, são obtidos os valores de E_0 para a escala de k e S_0^2 (fator de redução da amplitude). Com esses dados fixados, é feito o ajuste dos espectros de EXAFS das amostras ativadas, obtendo-se o número de coordenação da primeira esfera de vizinhos Cu (N_{Cu-Cu}) e sua distância de ligação (R_{Cu-Cu}).

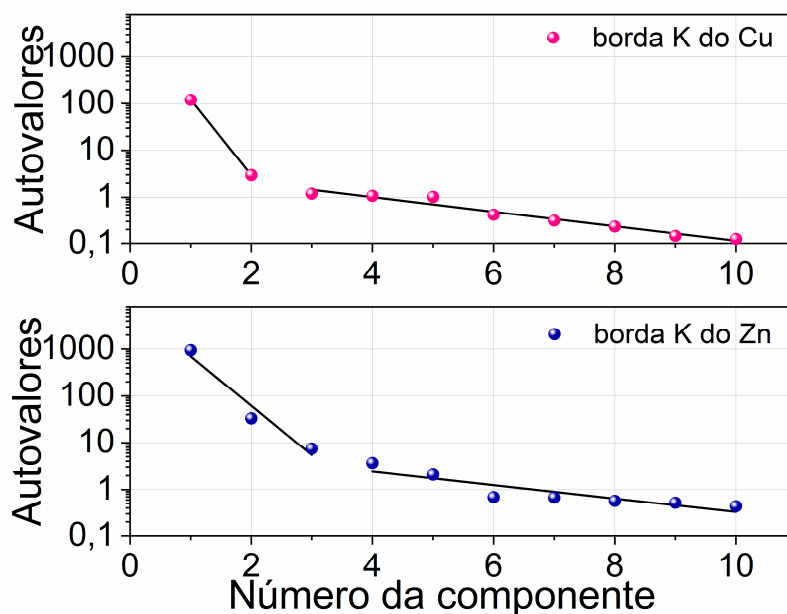


Figura 9: Gráfico para determinação do número de componentes presentes durante a decomposição térmica do HDL nas bordas K de absorção do cobre e zinco. Fonte: o autor.

Diversas nanopartículas monometálicas (como Cu, Ni, Pt, Rh, Ir, Au, entre outros), cristalizam em uma estrutura de rede cúbica de face centrada (CFC). Um átomo interno de uma referência cristalina CFC possui 12 vizinhos ($N_{\text{Cu-Cu}} = 12$). Os átomos de superfície possuem menor valor de $N_{\text{Cu-Cu}}$ pela ausência de alguns vizinhos fazendo com que essa diferença seja mais pronunciada, quanto menor o tamanho das nanopartículas. Duas estruturas utilizadas como modelo para nanopartículas CFC são cuboctaedros e icosaedros.¹⁰¹ Essas estruturas formadas de camadas concêntricas completas são boas aproximações para clusters de pequenos tamanhos (entre 10 e 1000 átomos), enquanto partículas grandes em que detalhes da morfologia da superfície não são relevantes podem ser perfeitamente tratadas como esferas.¹⁰¹ Em clusters cuboctaédricos regulares, a evolução do número de átomos (N_{at}) com o aumento da ordem do cluster (L), ilustrados na figura 10, se dá por chamados números mágicos (1, 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057...) definidos pela expressão (4.10).¹⁰²

$$N_{\text{at}} = \frac{1}{3}(10L^3 + 15L^2 + 11L + 3) \quad (4.10)$$

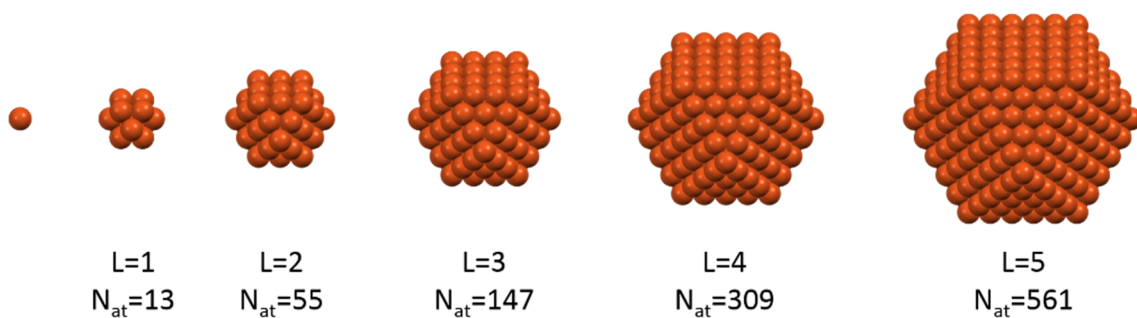


Figura 10: *Clusters* cuboctaédricos segundo a ordem (L) e número de átomos (N_{at}). Fonte: o autor.

No presente trabalho, foi considerado que todos os átomos de cobre metálico estavam distribuídos na forma de nanopartículas metálicas em um arranjo cuboctaédrico para obtenção de L e de diversos parâmetros estruturais das nanopartículas, como a dispersão aparente de Cu^0 (D_{Cu}), a área de cobre metálico (S_{Cu}) e o tamanho de nanopartículas (d_{Cu}), por meio das seguintes relações:¹⁰¹

$$N_{Cu-Cu} = \frac{24L(5L^2 + 3L + 1)}{10L^3 + 15L^2 + 11L + 3} \quad (4.11)$$

$$D_{Cu}(\%) = \frac{30L^2 + 6}{10L^3 + 15L^2 + 11L + 3} \cdot 100 \quad (4.12)$$

$$S_{Cu}(m^2 \text{ g}^{-1}) = 6.4955 \cdot 10^{-2} \cdot C_{Cu} \cdot D_{Cu} \quad (4.13)$$

$$d_{Cu}(nm) = \frac{600M_{Cu}}{D_{Cu}\rho\sigma N_0} \quad (4.14)$$

onde C_{Cu} é a porcentagem de cobre na amostra, M_{Cu} é a massa molar do Cu ($63,55 \text{ g mol}^{-1}$), ρ é a densidade do cobre ($8,94 \text{ g cm}^{-3}$), σ é a área específica por átomo de cobre ($6,85 \text{ Å}^2 \text{ atomo}^{-1}$), e N_0 é a constante de Avogadro. Na figura 11 é mostrado como cada um desses parâmetros varia com a ordem do *cluster*.

Essas considerações mostram a importância do controle do tamanho das partículas da fase ativa em que a área metálica e a dispersão de cobre diminuem exponencialmente com o aumento da ordem do *cluster*. Vale ressaltar que EXAFS é um método poderoso de caracterização de nanopartículas metálicas em comparação a outros métodos convencionais devido a algumas características únicas na determinação de distâncias interatômicas, tamanhos médios de nanopartículas (até menores que 2 nm), alguns detalhes da forma das nanopartículas, além da possibilidade de uso sob condições *in situ* e *operando*.¹⁰³

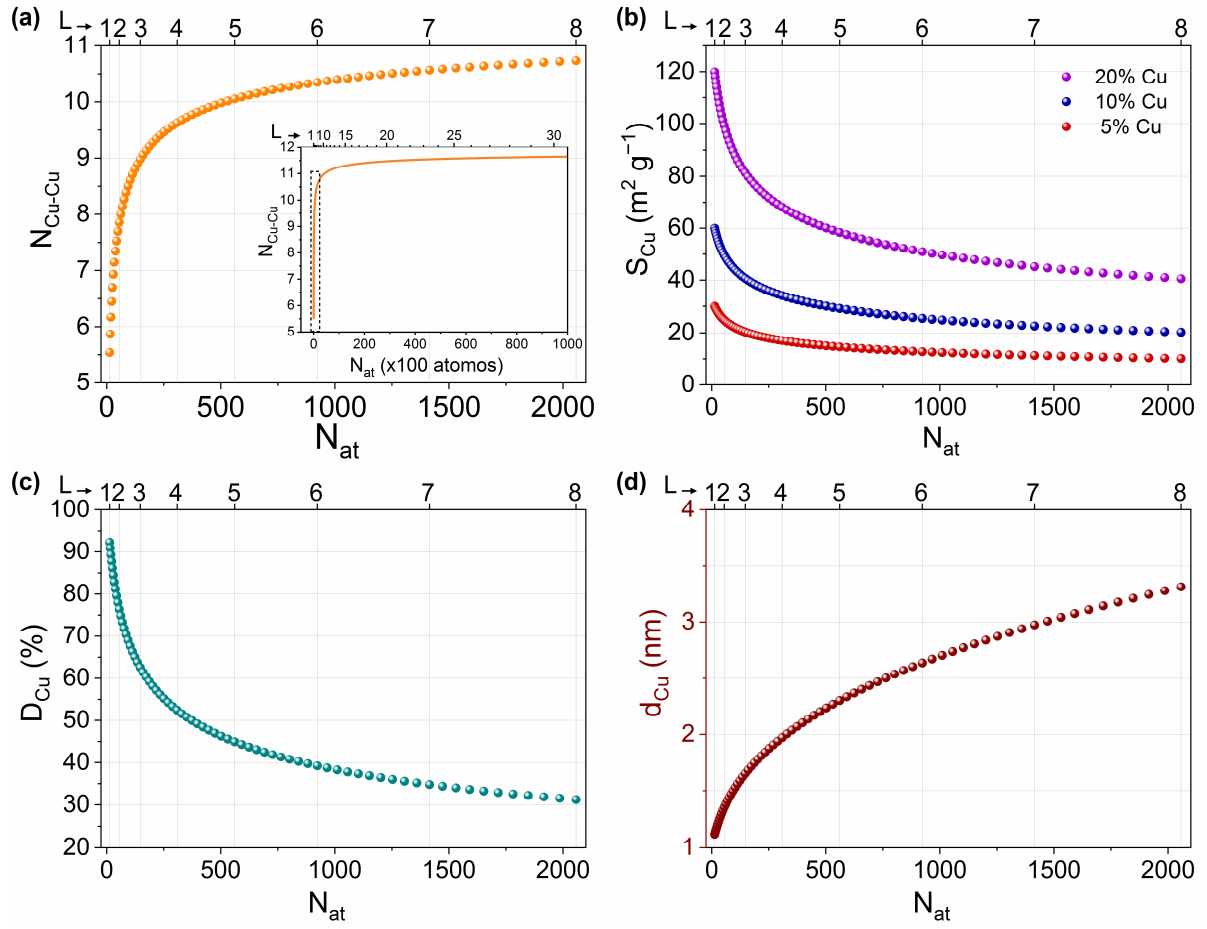


Figura 11: Influência do número de átomos e ordem dos *clusters* de cobre em alguns parâmetros estruturais: (a) número de coordenação (N_{Cu-Cu}), (b) área metálica de cobre (S_{Cu}), (c) dispersão (D_{Cu}) e (d) diâmetro de nanopartículas (d_{Cu}). Fonte: o autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das amostras

A tabela 7 mostra a composição determinada experimentalmente para as amostras de hidróxido duplo lamelar (HDL). As concentrações de Cu, Zn e Al nas amostras de HDL foram determinadas por ICP-OES, mostrando uma grande proximidade com a composição nominal (tabela 5). A quantidade de água foi determinada pela ATG, considerando o primeiro evento relacionado à perda de água. As quantidades de hidroxilas e ânions carbonato, foram calculados pela estequiometria do HDL e pela razão $M^{2+}:M^{3+}$ experimental, assumindo que as amostras são formadas de uma única fase. As razões $M^{2+}:M^{3+}$ também estão muito próximas do valor nominal de 2:1. As pequenas flutuações encontradas podem ser originadas da hidratação dos sais precursores, soma de erros instrumentais nas pesagens, lixiviação parcial durante a lavagem, aproximações nos cálculos e da própria técnica de quantificação dos metais.

Tabela 7: Composição experimental e razão $M^{2+}:M^{3+}$ das amostras de HDL. Fonte: o autor.

Amostra	Composição real	Razão $M^{2+}:M^{3+}$
C0-HDL	$Cu_{0,000}Zn_{0,696}Al_{0,304}(OH)_{2,0}(CO_3)_{0,15} \cdot 0,63H_2O$	2,3
C5-HDL	$Cu_{0,056}Zn_{0,634}Al_{0,310}(OH)_{2,0}(CO_3)_{0,15} \cdot 0,65H_2O$	2,2
C10-HDL	$Cu_{0,102}Zn_{0,619}Al_{0,279}(OH)_{2,0}(CO_3)_{0,14} \cdot 0,58H_2O$	2,5
C20-HDL	$Cu_{0,220}Zn_{0,477}Al_{0,303}(OH)_{2,0}(CO_3)_{0,15} \cdot 0,57H_2O$	2,3

5.1.1. Estrutura cristalina dos HDL

Os padrões de difração de raios X das amostras de HDL são apresentados na figura 12, mostrando um conjunto de picos característicos da estrutura cristalina desses materiais. Os picos de difração (00 ℓ) indexados como (003), (006) e (009) estão relacionados com o plano de empilhamento das lamelas. Todos os picos observados são do HDL, confirmando a formação de uma única fase cristalina a partir do método de síntese empregado.

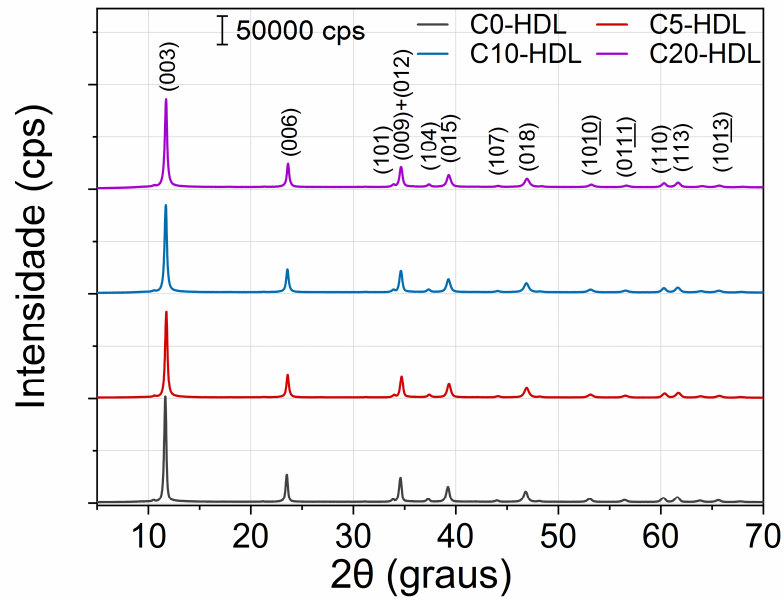


Figura 12: Padrões de DRX das amostras de HDL. Fonte: o autor.

A partir dos difratogramas, alguns parâmetros puderam ser calculados para os HDL (tabela 8). Os espaçamentos basais ($d_{00\ell}$) e parâmetros da cela unitária ($a = 2d_{110}$ e $c = 3d_{003}$) foram calculados pela equação de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta$), utilizando os picos (003), (006) e (110). O parâmetro de rede a fornece a distância média entre os cátions presentes nas lamelas, enquanto o parâmetro c , no caso do grupo espacial R-3m (sistema cristalino romboédrico), representa a distância entre 3 camadas sucessivas de lamelas, ou seja, a posição dos átomos se repete a cada 3 lamelas.

O tamanho médio de cristalitos (D) e a microdeformação (ϵ) ao longo da direção c , foram calculados a partir da equação (5.1):¹⁹

$$\frac{\beta^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} = \left(\frac{1}{D}\right)^2 + 16\epsilon^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (5.1)$$

onde 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 (figura A2, no apêndice), tem-se a microdeformação determinada pela inclinação ($\text{inclinação} = 16\epsilon^2$) e o tamanho médio de cristalito determinado

pela interseção ($interseção = \left(\frac{1}{D}\right)^2$). Independentemente do teor de cobre nas amostras, foram obtidas fases únicas de HDL bem cristalizadas (microdeformação menor que 0,001), com parâmetros estruturais semelhantes. A distância basal para todas as amostras ficou em torno de 0,75 nm, valor coincidente com o valor observado na literatura para intercalação de ânions carbonato.¹⁸ De forma similar, para todas as amostras o tamanho de cristalito na direção *c* foi quase invariante, em torno de 31 nm.

Tabela 8: Parâmetros estruturais dos HDL calculados a partir dos padrões de DRX das amostras.
Fonte: o autor.

Amostra	$d_{(003)}$ (nm)	a (nm)	c (nm)	D_{003} (nm)	$\varepsilon (\cdot 10^{-2})$
C0-HDL	0,75	0,306	2,26	30,8	0,04
C5-HDL	0,75	0,307	2,28	32,7	0,1
C10-HDL	0,75	0,307	2,27	31,3	0,1
C20-HDL	0,75	0,307	2,27	29,7	0,1

5.1.2. Decomposição térmica dos HDL a MO

A decomposição térmica dos HDL e formação de MO é uma etapa importante na formação do catalisador, pois influencia diretamente na dispersão e tamanho das partículas de óxido, que terão funções de suporte, promotores e irão dar origem à fase metálica ativa do catalisador.

5.1.2.1. Análise termogravimétrica (ATG)

A figura 13 mostra os perfis de perda de massa (TG) e de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das amostras de HDL, juntamente com o monitoramento dos sinais de espectrometria de massas da água e gás carbônico ($m/z=18$ e 44 , respectivamente) medidos em experimentos distintos, mas em mesmas condições experimentais. Para todas as amostras é possível observar um perfil similar, com 2 principais eventos endotérmicos, alcançando uma perda de massa total de aproximadamente 29%, a 450 °C e permanecendo invariante durante os 30 min de isoterma nessa mesma temperatura.

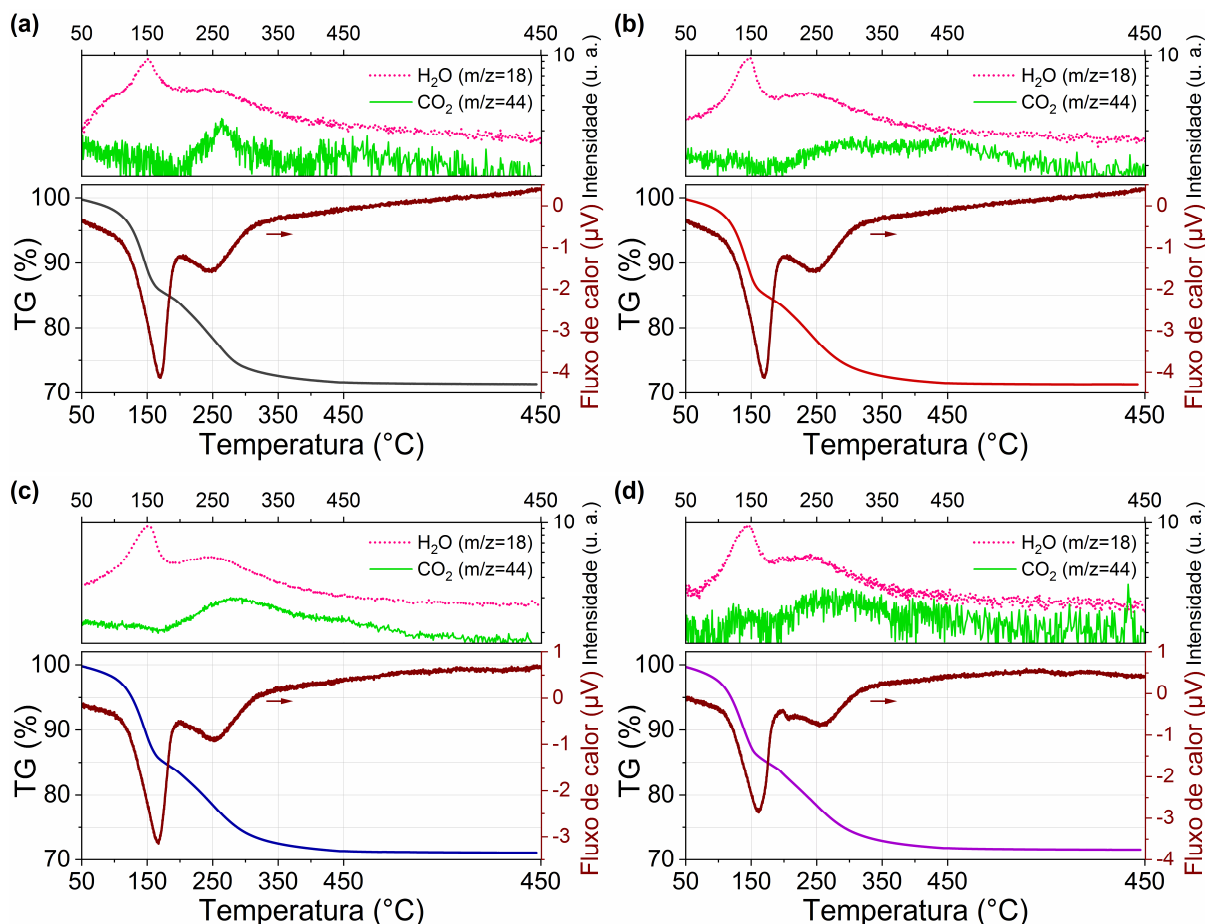


Figura 13: ATG, DSC e monitoramento das massas de água e gás carbônico: (a) C0-HDL, (b) C5-HDL, (c) C10-HDL e (d) C20-HDL. Fonte: o autor.

Inicialmente, em temperaturas entre ambiente e 120 °C ocorre uma perda de massa relacionada com a saída de uma pequena quantidade de água fracamente adsorvida na superfície externa dos cristalitos de HDL. O segundo evento, observado entre 120 e 200 °C, é relacionado com a saída de água intercalada, juntamente com a desidroxilação parcial das lamelas do hidróxido, correspondendo ao sinal mais intenso de saída de água no espectro de massas. O terceiro evento está relacionado com a decomposição dos ânions carbonato presentes no domínio interlamelar, entre 200 °C e aproximadamente 450 °C, concomitante com a desidroxilação do restante das lamelas. Isso leva ao colapso da estrutura lamelar e formação de MO dos metais componentes.

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

A decomposição térmica das amostras de HDL foi também monitorada por difração de raios X *in situ* (figura 14). É possível observar a progressiva diminuição em intensidade e área (figura 14e) dos picos relacionados ao HDL, até o colapso da estrutura lamelar, evidenciado

pelo desaparecimento dos picos basais (006) e (009), em aproximadamente 200 °C. Além disso, ocorre a contração do espaçamento basal, devido à saída de água do interior das lamelas (figura 14f).

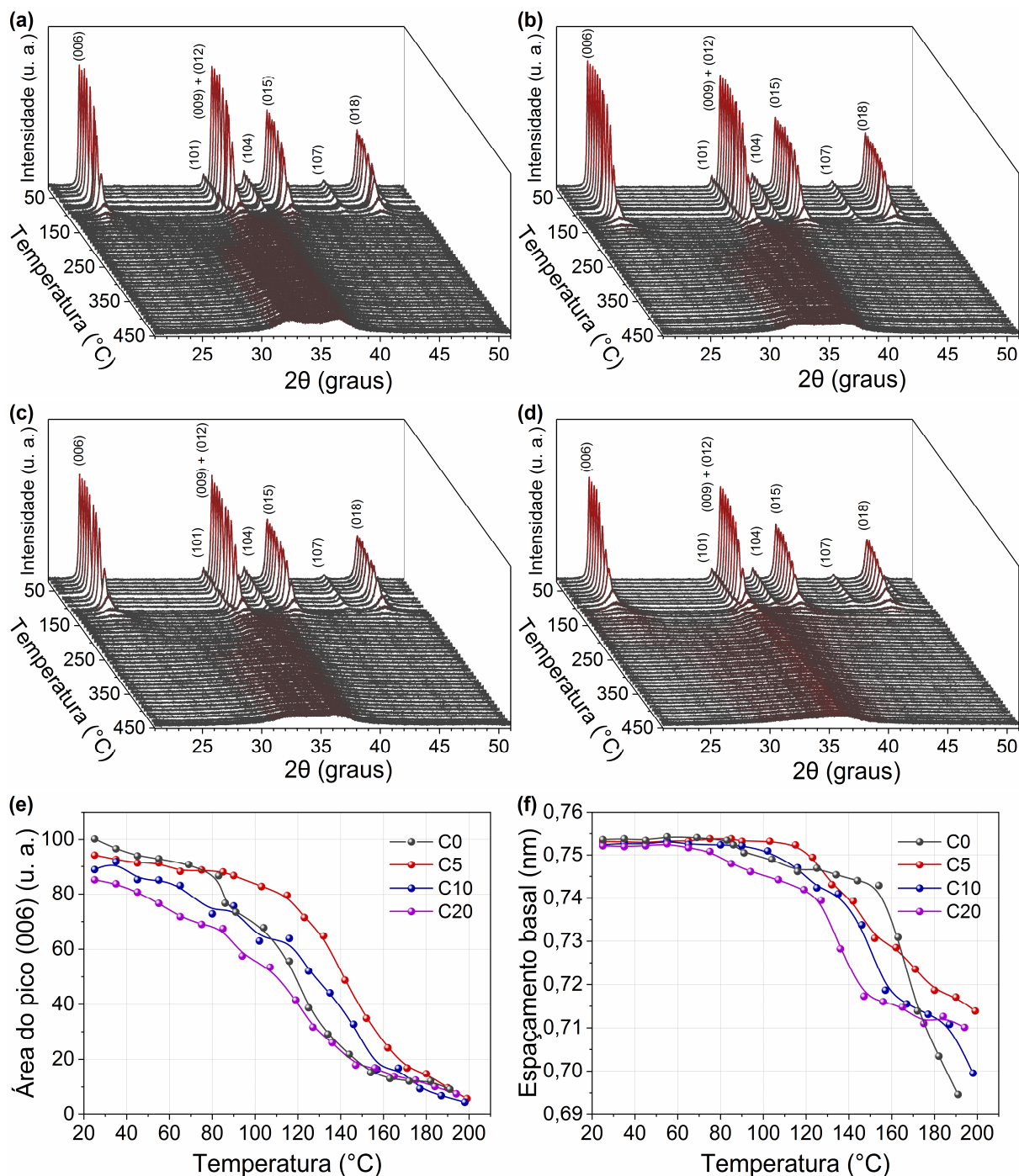


Figura 14: Monitoramento *in situ* por DRX das amostras durante a decomposição térmica: (a) C0-HDL, (b) C5-HDL, (c) C10-HDL e (d) C20-HDL, juntamente com a evolução (e) da área do pico de difração (006) e (f) do espaçamento basal, em função da temperatura. Fonte: o autor.

Na sequência, observam-se picos alargados e de baixa intensidade, relacionados com a formação de MO, compostos pela sobreposição de picos de óxidos nanocrystalinos. Os

difratogramas de raios X das amostras após calcinação são apresentados na figura 15. As fases relacionadas com o CuO, não são facilmente detectadas, devido à contribuição de diversos fatores, como os baixos teores, efeito da dispersão homogênea, baixa cristalinidade e sobreposição com os sinais da fase ZnO. No entanto, foi possível observar que à medida que o teor de cobre aumenta, a assimetria entre os picos (100) e (101) do ZnO também aumenta, devido ao aumento de intensidade dos picos (002) e (111) do CuO na mesma região de 2θ .

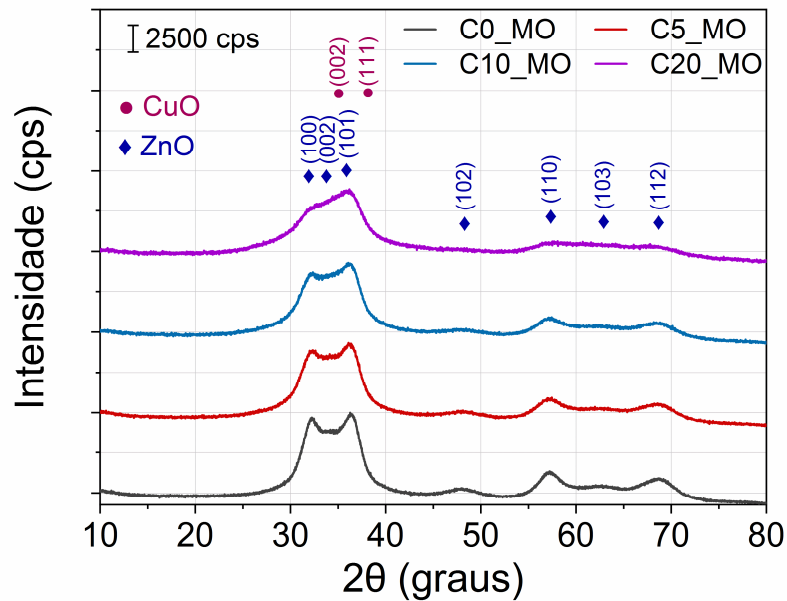


Figura 15: Padrões de DRX das amostras de MO. Fonte: o autor.

Tabela 9: Tamanho de cristalitos a partir dos sinais de difração de ZnO e perdas de massa nos principais eventos da ATG. Fonte: o autor.

Amostra	D_{ZnO} (nm)	Perda de massa (%)		Resíduo TG (%)
		1° evento	2° evento	
C0-MO	3,8	13,1	12,4	71,5
C5-MO	3,2	13,7	12,1	71,3
C10-MO	2,9	13,9	12,1	71,1
C20-MO	2,2	13,3	11,8	71,6

O tamanho médio de cristalitos da fase ZnO (D_{ZnO}) foi determinado a partir da equação de Scherrer (tabela 9), usando o pico de difração (100). Devido à diminuição concomitante dos teores de zinco com o aumento do teor de cobre, é observada a formação de cristalitos de ZnO de menor tamanho ($C20\text{-MO} < C10\text{-MO} < C5\text{-MO} < C0\text{-MO}$). Entretanto, o comportamento dos tamanhos de cristalitos, podem estar relacionados à sobreposição de picos de difração de outras fases nanocristalinas, como nano- ZnAl_2O_4 e CuO, causando um alargamento e subestimação dos valores encontrados.

5.1.2.3. Espectroscopia de absorção de raios X (*quick-XAS*)

Devido à seletividade atômica, o monitoramento da decomposição térmica pela técnica de *quick-EXAFS* fornece uma compreensão das transformações de fase ocorridas em cada cátion 3d sem interferência devido a sobreposições de sinais, como observado por DRX. Além disso, a técnica revela a composição completa da amostra independentemente da existência ou não de uma ordem a longo alcance. A decomposição térmica dos HDL e a formação de novas fases foram investigadas *in situ* por XAS, monitorando as regiões das bordas K de absorção dos átomos de cobre e zinco.

Observando a especiação de fases de zinco por XAS, um estudo prévio com HDL de composição ZnAl intercalado com ânions cloreto,¹⁹ revela que é formada uma mistura de espécies nano-ZnO e nano- ZnAl_2O_4 durante a calcinação, com sutis diferenças na composição e uma evolução altamente correlacionada. Nestes casos, quando duas ou mais componentes apresentam uma evolução correlacionada em concentração, a análise por MCR-ALS encontra dificuldade para separá-las com eficiência, podendo considerá-las erroneamente como apenas uma componente. Em uma primeira análise dos espectros da decomposição térmica do HDL, a minimização por MCR-ALS, considerando apenas 3 componentes (como fornecido pela análise SVD, figura 9), forneceu ajustes aceitáveis com respeito às combinações lineares dos espectros, mas com concentrações de ZnAl_2O_4 acima do permitido, dada a estequiometria do HDL. Estes resultados não-completamente consistentes, obtidos com as 3 componentes, sugerem que a classificação da matriz usada para a minimização MCR-ALS foi subestimada, um problema que pode ocorrer quando existe uma grande similaridade entre espectros ou perfis de concentração em co-evolução.¹⁰⁴ Para superar esse problema de deficiência de classificação e isolar os espectros das componentes puras, todos os espectros de Zn medidos à temperatura ambiente, após a decomposição térmica e com diferentes composições de

HDL,¹⁰⁵ foram analisados juntos, aplicando-se uma restrição de concentração para a formação de nano-ZnAl₂O₄. Também foram incluídos na matriz D, alguns espectros obtidos após decomposição térmica de um HDL de ZnAl com razão Zn:Al de 0,5:1 (estequiometria que favorece a formação de ZnAl₂O₄) e alguns espectros de um nanocompósito contendo um HDL de CuZnAl em uma matriz de PMMA, calcinado à atmosfera estática. Assim, foi construído um conjunto de dados, conhecido como conjunto de dados expandido com colunas racionais (CWA), com amplas e importantes variações em parâmetros de composição e processos, que permitiram a extração das componentes esperadas, ZnO e ZnAl₂O₄, juntamente com uma quarta componente inesperada. Os espectros de XANES e as transformadas de Fourier (FT) das componentes são apresentados na figura 16.

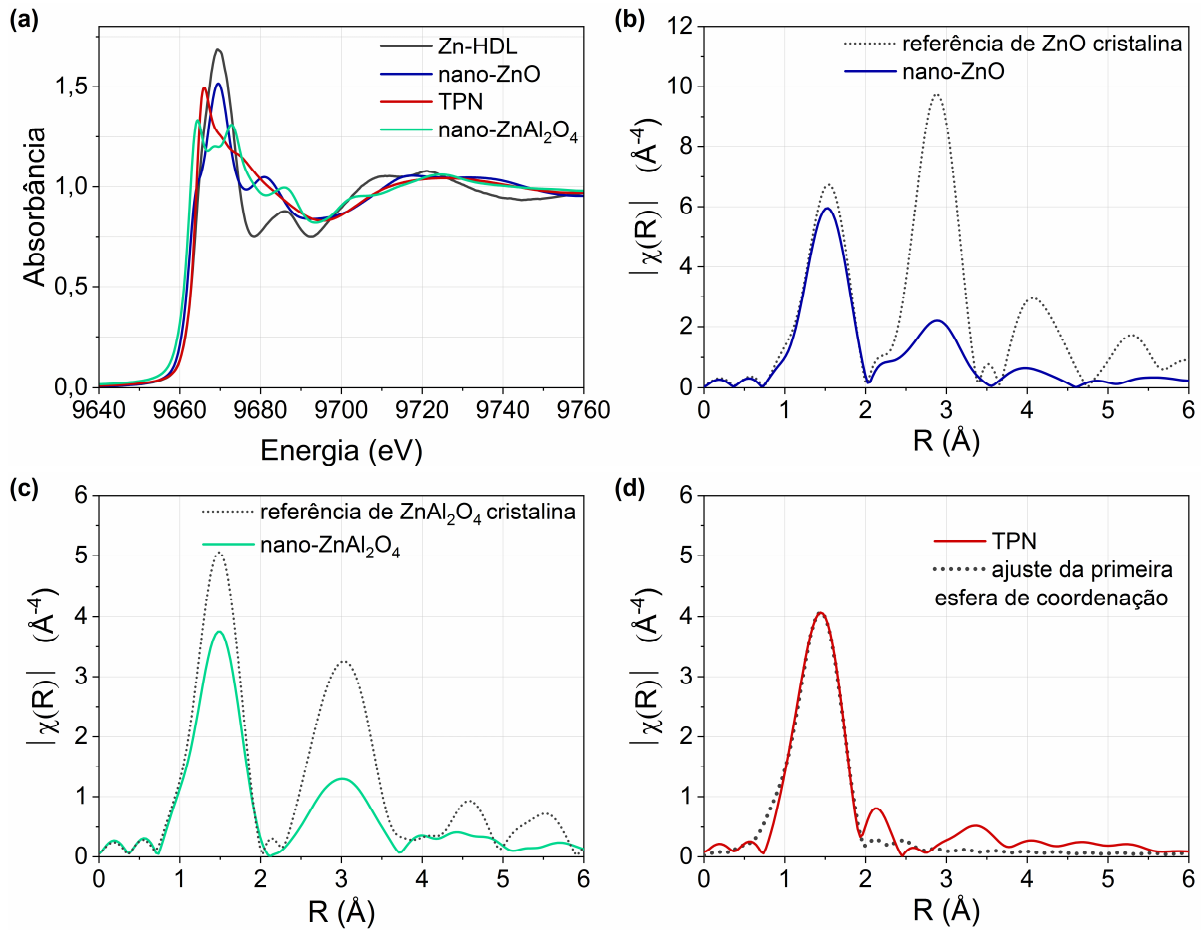


Figura 16: (a) Espectros XANES de todas as componentes de zinco obtidas por MCR-ALS e as correspondentes FT dos espectros EXAFS: (b) nano-ZnO, (c) nano-ZnAl₂O₄ comparadas com as referências dos óxidos cristalinos, e (d) TPN com o ajuste da primeira esfera de coordenação.

Fonte: o autor.

A análise da FT do espectro de *quick*-EXAFS da quarta componente (figura 16d) revelou uma estrutura de Zn tetraédrica com uma primeira esfera de coordenação contendo $3,9 \pm 0,2$

oxigênios localizados à $1,92 \pm 0,01$ Å de distância. Essa componente foi então nomeada como pré-núcleo tetraédrico de Zn (TPN).⁷⁶ A presença dessa componente foi essencial para obter uma menor variância na reconstrução dos dados experimentais, respeitando as restrições de concentração de todas as espécies, incluindo nano-ZnAl₂O₄. Para todas as espécies, a segunda esfera de vizinhos Zn-Zn ou Zn-Al (segunda contribuição da FT em torno de 3,0 Å), apresenta grandes diferenças em intensidade, comparando-se os espectros isolados com as referências cristalinas (figura 16b e 16c). Essa característica está relacionada com o tamanho nanométrico das fases presentes, isoladas por MCR-ALS, o que corrobora com os resultados de DRX, mostrando a presença de uma fase ZnO de baixa cristalinidade e ausência de sinais de difração relacionados com as fases TPN e nano-ZnAl₂O₄. Com essas informações, os conjuntos de dados dos espectros de Zn de cada amostra (figura 17), obtidos durante a decomposição térmica das amostras, foram minimizados por MCR-ALS usando os quatro espectros isolados inicialmente.

Como já discutido anteriormente, as espécies de zinco, inicialmente em um ambiente HDL, são transformadas em nano-ZnO, TPN e nano-ZnAl₂O₄. As figuras 17a, 17c e 17e mostram os conjuntos de dados XANES de cada amostra, durante as decomposições térmicas. As figuras 17b, 17d e 17f mostram os perfis de composição das espécies de zinco, obtidas por MCR-ALS dos respectivos conjuntos de dados. Para todas as amostras a formação dessas espécies de óxidos inicia entre aproximadamente 100 e 150 °C, evoluindo de forma correlacionada até atingir diferentes composições ao fim do processo, em 450 °C, de acordo com a estequiometria de cada amostra. A amostra C0-HDL também apresentou o mesmo perfil de decomposição térmica das outras amostras (figura 18).

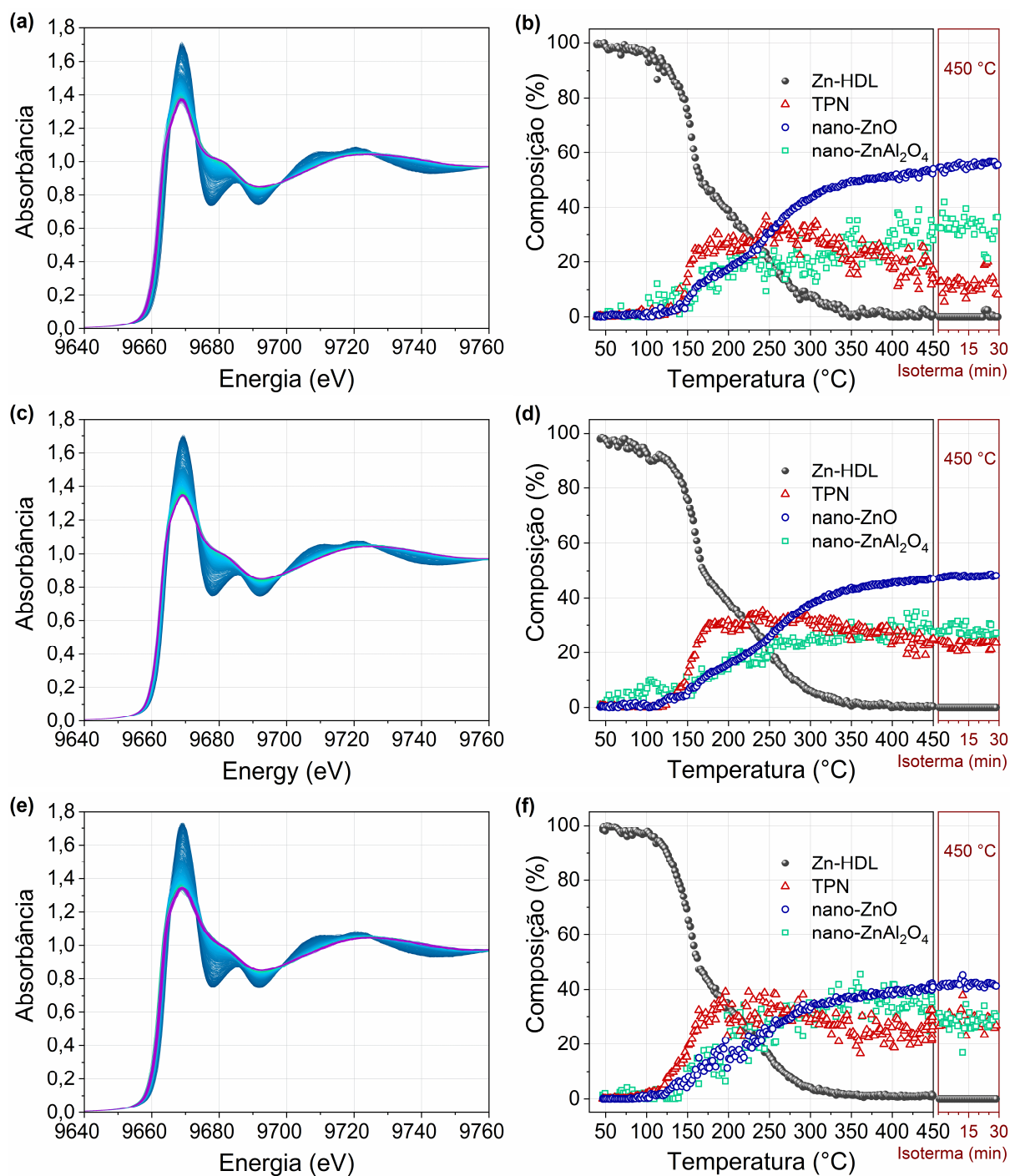


Figura 17: Evolução dos espectros *quick*-XANES na borda K de absorção do zinco durante a decomposição térmica das amostras: (a) C5-HDL, (c) C10-HDL e (e) C20-HDL, e os correspondentes perfis de concentração em função da temperatura: (b) C5-HDL, (d) C10-HDL e (f) C20-HDL.

Fonte: o autor.

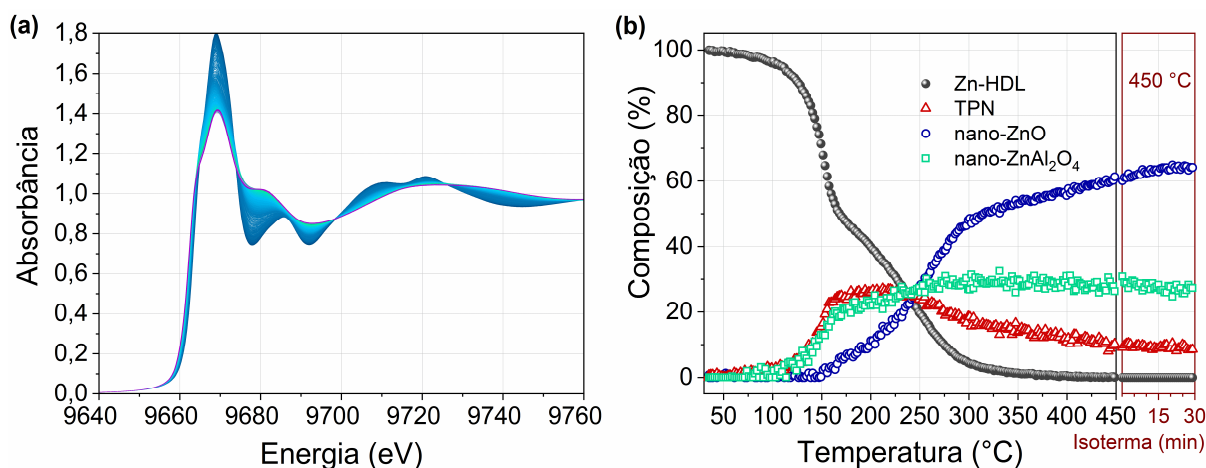


Figura 18: (a) Evolução dos espectros *quick*-XANES na borda K de absorção do zinco durante a decomposição térmica da amostra CO-HDL e (b) correspondente perfil de concentração em função da temperatura. Fonte: o autor.

Por outro lado, a decomposição térmica das espécies de Cu é perfeitamente descrita com apenas duas componentes (figura 19a), facilmente isoladas da minimização por MCR-ALS dos diferentes conjuntos de dados. É possível notar um pequeno aumento na amplitude da segunda contribuição das FT dos espectros de EXAFS (figura 19b) o que pode ser causado pelo tamanho dos cristalitos de CuO com o aumento do teor de cobre no HDL. Ainda assim, as amplitudes de difusão das segundas esferas de vizinhos (Cu-Cu) das FT indicam que as três amostras calcinadas apresentaram partículas muito pequenas, quando comparadas com a referência de CuO cristalina.

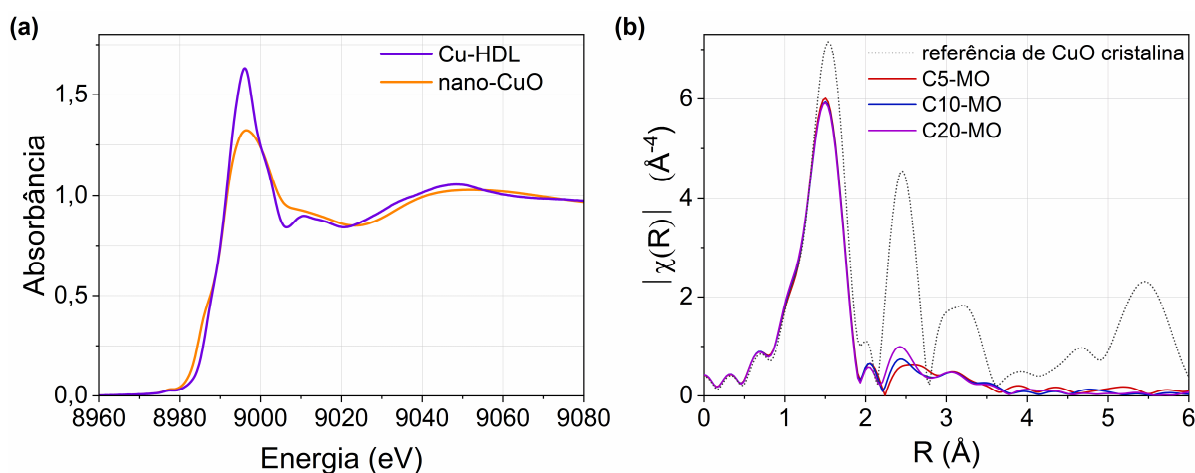


Figura 19: (a) Espectros XANES das componentes de cobre envolvidas na decomposição térmica das amostras e (b) FT dos espectros EXAFS das espécies nano-CuO comparadas com a referência cristalina. Fonte: o autor.

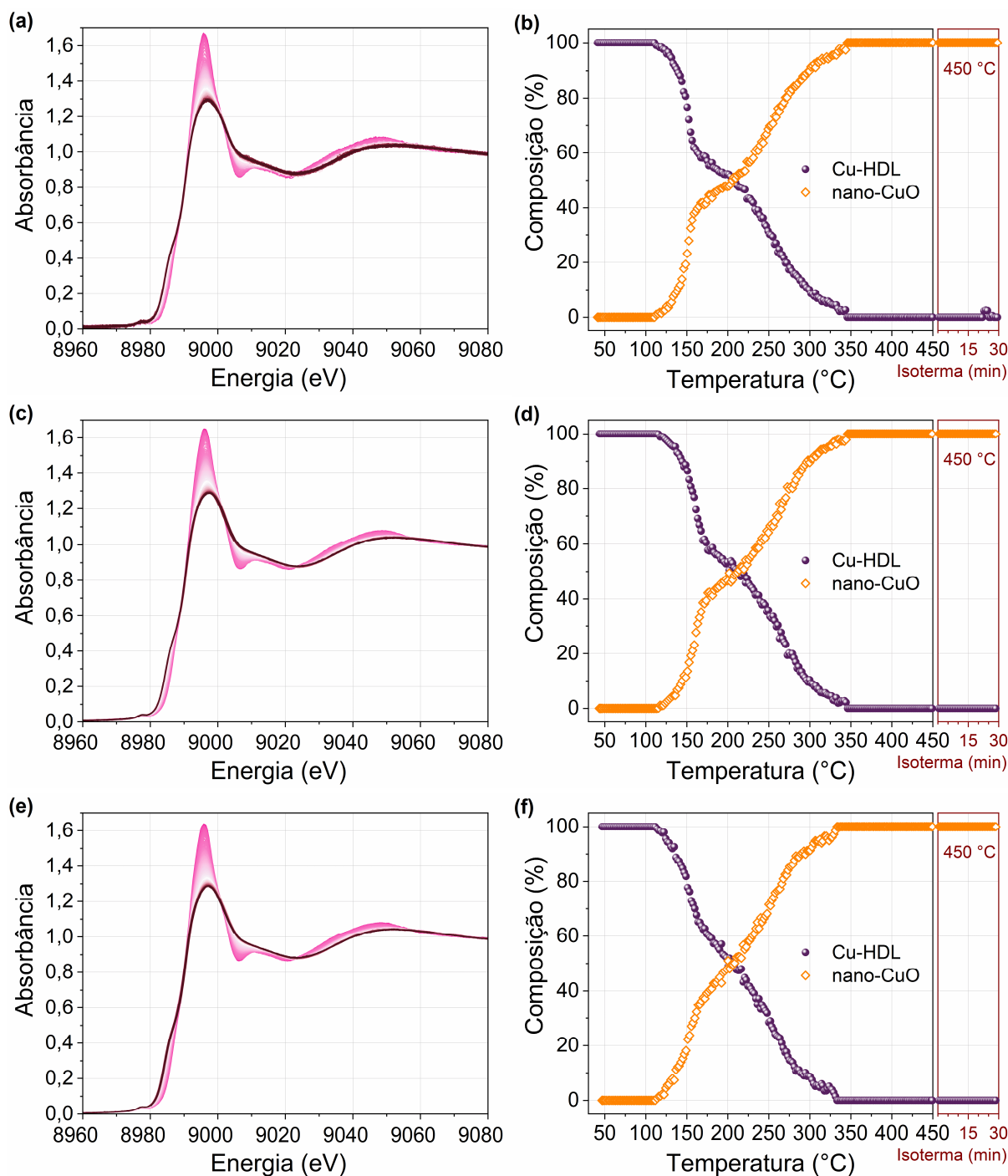


Figura 20: Evolução dos espectros *quick*-XANES na borda K de absorção do cobre durante a decomposição térmica das amostras: (a) C5-HDL, (c) C10-HDL e (e) C20-HDL, e os correspondentes perfis de composição em função da temperatura: (b) C5-HDL, (d) C10-HDL e (f) C20-HDL.

Fonte: o autor.

Os perfis de concentração, obtidos por MCR-ALS, das espécies de Cu envolvidas na decomposição térmica dos HDL, são mostrados na figura 20. Durante a decomposição térmica, as espécies de Cu, inicialmente em um ambiente característico de um HDL (Cu-HDL), são diretamente transformadas em nano-CuO. A transformação se inicia entre 120 e 150 °C e

alcançando 100% em aproximadamente 350 °C, independentemente do teor de cobre no HDL. Esses resultados corroboram com os resultados de ATG (figura 13), que mostram a perda de massa relacionada à saída de água pela desidroxilação das lamelas inorgânicas nessa mesma faixa de temperatura de formação dos óxidos. É importante destacar a evolução correlacionada na formação das espécies TPN e nano-CuO. A substituição isomórfica de Zn por Cu, deve causar importantes distorções estruturais na rede lamelar do HDL, associadas ao efeito Jahn-Teller em espécies de cobre octaédricas. Esse efeito é responsável pela saída precoce do cobre da estrutura lamelar, comparado com outros cátions divalentes.⁷⁶

As composições das amostras de MO estão resumidas na figura 21. Com o aumento do teor de cobre, na sequência C0, C5, C10 e C20-MO, é evidenciado um aumento na quantidade de espécies TPN (8,8%; 13,3%; 17,7% e 21,5%) e nano-ZnAl₂O₄ (27,0%; 27,0%; 33,7% e 37,5%) e uma diminuição em quantidade das espécies nano-ZnO (64,2%; 59,7%; 48,6% e 41,0%). Portanto, a presença de maiores quantidades das fases nanocristalinas CuO, TPN e ZnAl₂O₄, à medida em que o teor de cobre aumenta, explica o alargamento dos picos de difração (figura 14), relacionados, em uma primeira análise, a picos exclusivamente de fase nano-ZnO.

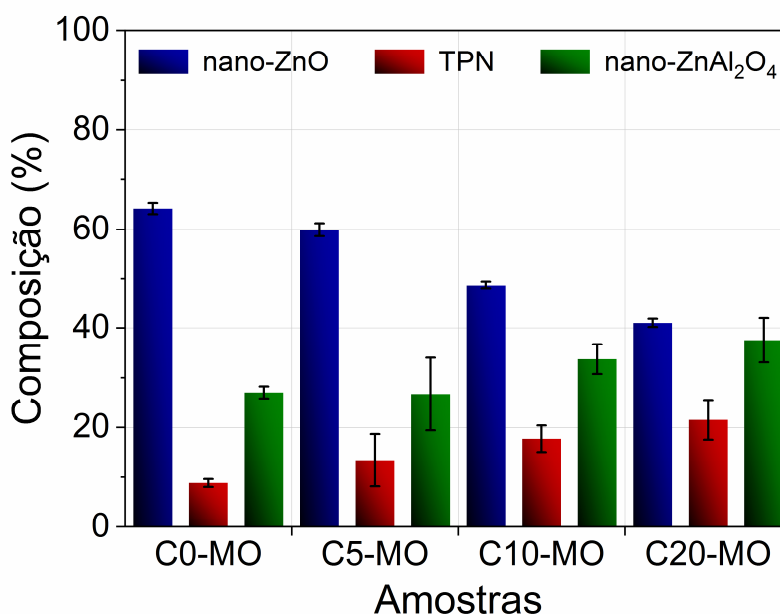


Figura 21: Composições das amostras de MO. Fonte: o autor.

Nas figuras 22a 22b e 22c são mostrados os espectros XANES na borda de absorção do zinco, das amostras de MO. Notam-se pequenas variações da forma do perfil, relacionadas com as variações nas composições de nano-ZnO, TPN e nano-ZnAl₂O₄. Além disso, foram feitas

as reconstruções dos espectros, pela combinação linear das concentrações médias e espectros isolados por MCR-ALS. Nas FT dos espectros de EXAFS das amostras calcinadas (figura 22d) nota-se uma diminuição em intensidade da segunda e terceira esfera de coordenação à medida que o teor de cobre aumenta, sugerindo uma diminuição da cristalinidade do MO formado. Isso era esperado pelo aumento de concentração de TPN na amostra, que possui menor tamanho, comparada com os demais componentes, refletindo na ordem local dos MO.

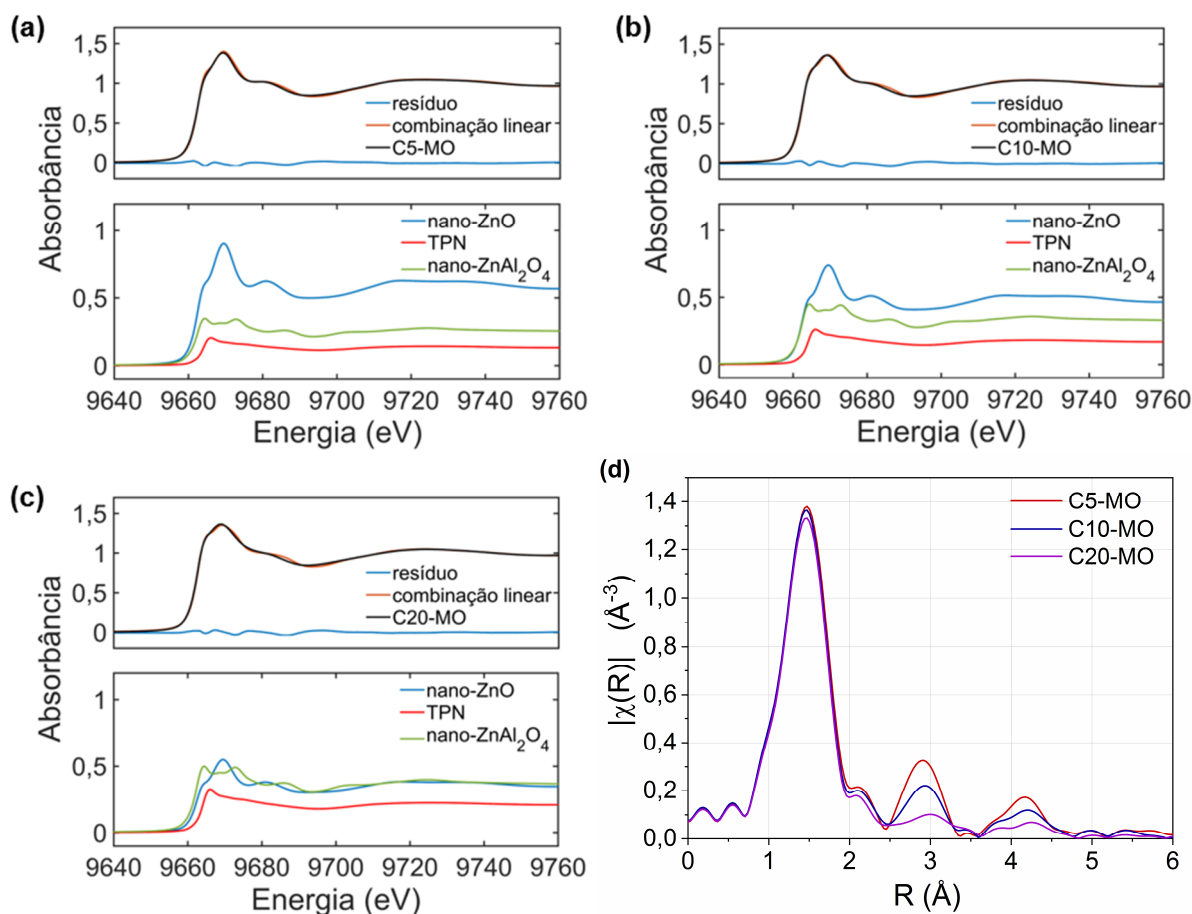


Figura 22: Reconstruções dos espectros de quick-XAS na borda K de absorção do zinco pela combinação linear das espécies e concentrações obtidas por MCR-ALS das amostras de MO: (a) C5-MO, (b) C10-MO, (c) C20-MO e (d) FT dos respectivos espectros de EXAFS. Fonte: o autor.

5.1.3. Textura e morfologia dos MO

5.1.3.1. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 23 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de HDL e de MO. Nas imagens, é possível notar a presença de plaquetas (geralmente com formato hexagonal) formando agregados do tipo castelo de cartas, muito comum para esse tipo de material.¹⁸ Embora os resultados de DRX não indiquem diferenças significativas

no tamanho médio de cristalito na direção c dos HDL (figura 12 e tabela 8), o aumento dos teores de cobre altera a morfologia do material (figuras 23a, 23c e 23e), diminuindo o tamanho das plaquetas ($C5 > C10 > C20$).

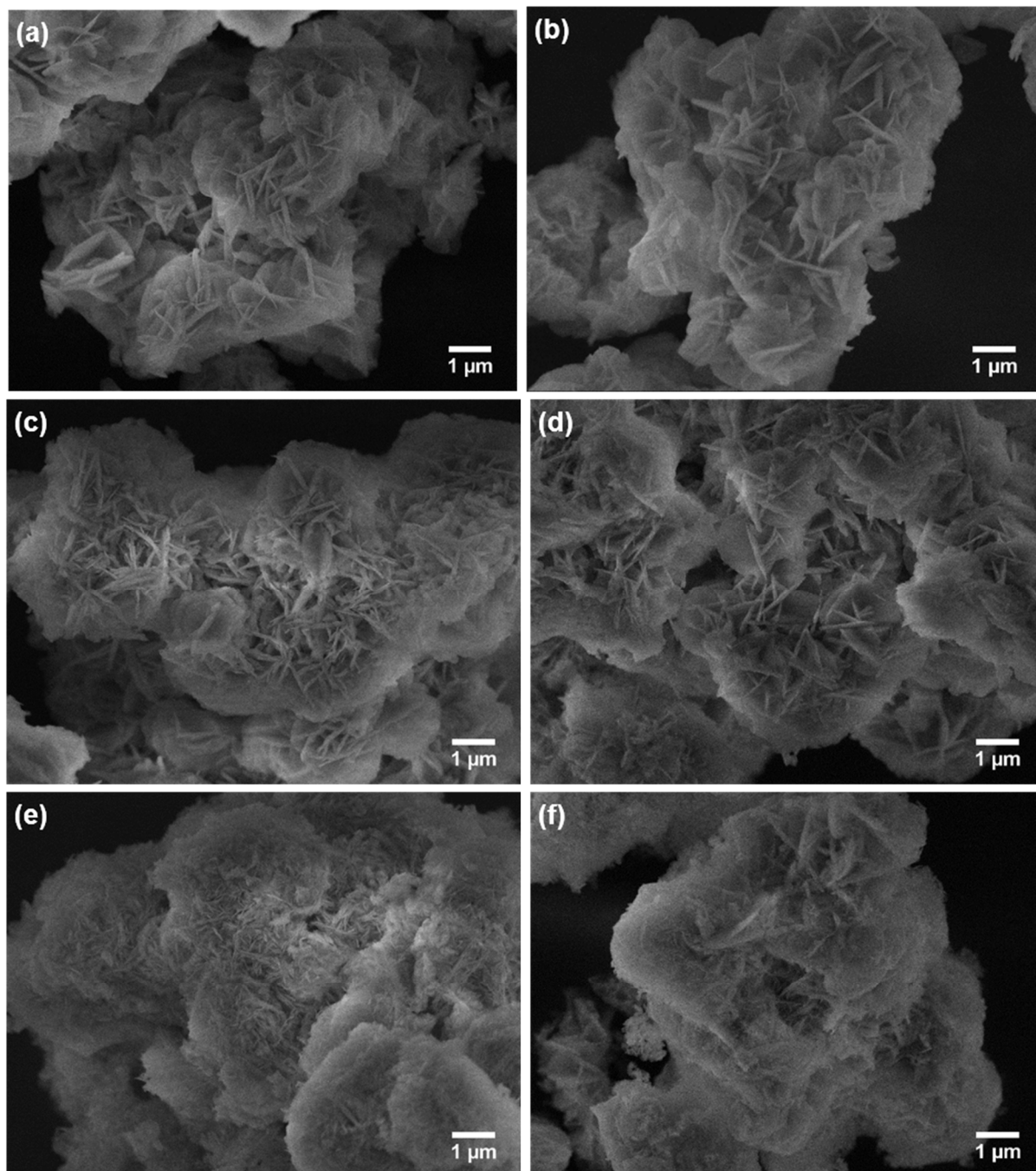


Figura 23: Imagens de MEV das amostras: (a) C5-HDL, (b) C5-MO, (c) C10-HDL, (d) C10-MO, (e) C20-HDL e (f) C20-MO. Fonte: o autor.

Também é possível observar que os agregados de plaquetas se tornam mais compactos com o aumento dos teores de cobre. Após a decomposição térmica (figuras 23b, 23d e 23f), as amostras de MO retêm a mesma forma de plaquetas e como já discutido à luz dos

resultados de TG, DRX e XAS, são formados óxidos metaestáveis contendo ambos os cátions divalentes e trivalentes em uma configuração densamente compactada.^{17,74} As mesmas observações já foram feitas na literatura, mostrando que os MO derivados de HDL formam uma fase paracristalina, ou seja, um tipo de ordenamento entre um material cristalino e um amorfo (ordenação de curto e médio alcance em sua rede).⁷⁴

5.1.3.2. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂

A textura das amostras de MO foram avaliadas por meio das isotermas de adsorção/dessorção de N₂, mostradas na figura 24.

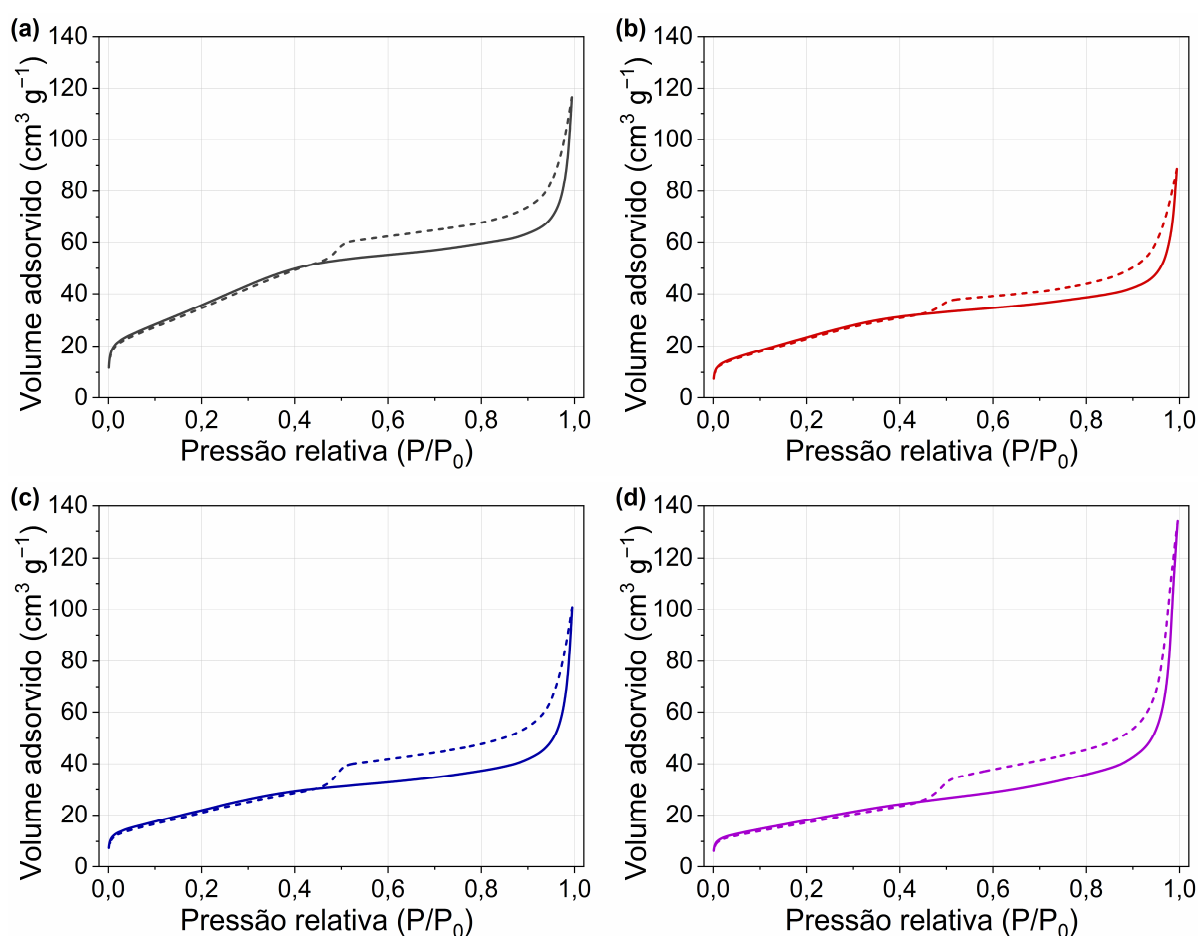


Figura 24: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para as amostras: (a) C0-MO, (b) C5-MO, (c) C10-MO, e (d) C20-MO. Fonte: o autor.

De acordo com a classificação da IUPAC, a ausência de um patamar em pressões relativas próximas a 1 é típica das isotermas do tipo II e característica de materiais macroporosos. Além disso, a existência de uma histerese entre as isotermas de adsorção e dessorção evidencia a coexistência de mesoporos.¹⁰⁶ A forma da histerese pode ser classificada como uma mistura do tipo H1 e H3. A histerese do tipo H3 está associada à

presença de poros em forma de fendas formados pela agregação das plaquetas. A histerese do tipo H1 está associada à presença de poros tubulares, abertos nas duas extremidades, e pode ser explicada, nesse caso, pela presença de poros maiores entre as regiões mais compactas, observadas nas micrografias da figura 23.

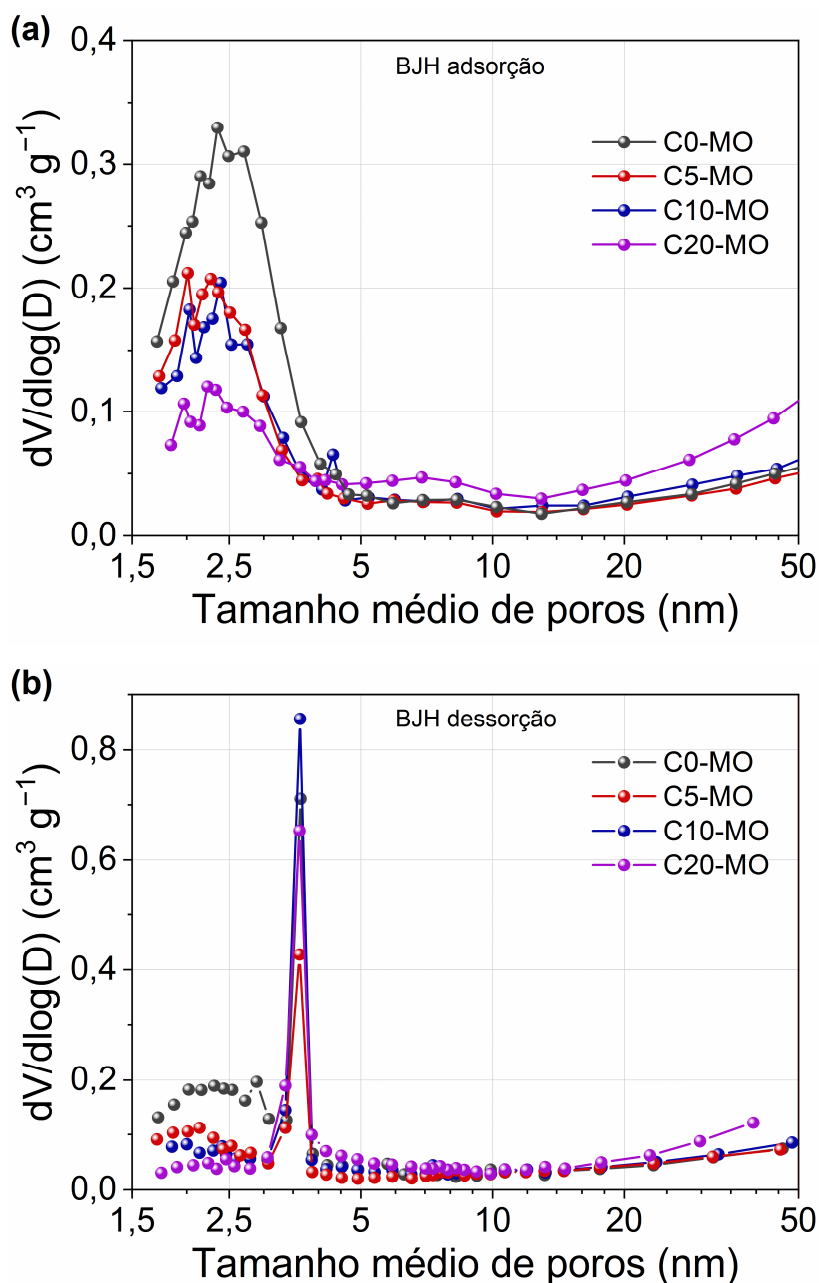


Figura 25: Distribuição de tamanho de poros calculados a partir das isotermas de: (a) adsorção e (b) dessorção de N_2 pelo método BJH. Fonte: o autor.

A partir das isotermas de adsorção e dessorção, foi calculada a distribuição dos tamanhos de mesoporos por meio do método BJH (figura 25). As curvas calculadas a partir das isotermas de dessorção (figura 25b) apresentaram uma estreita distribuição do tamanho

centrada em 2,4 nm. As curvas calculadas por meio das isotermas de adsorção (figura 25a) são mais sensíveis ao interior do poro e a distribuição é muito mais larga, com frequência máxima em 3,6 nm. Esse comportamento pode ser relacionado a poros no formato de fenda, com uma extremidade com tamanho muito diferente da outra. De fato, as micrografias da figura 23 mostram a presença de plaquetas empilhadas na forma de castelo de cartas, explicando a presença de diferentes tamanhos de mesoporos entre a região próxima ao contato de plaquetas e a extremidade oposta. Conforme observado na tabela 10, a quantidade de mesoporos diminui com o aumento do teor de cobre nas amostras, e existe uma tendência de aumento na quantidade de poros maiores que 20 nm. Esses resultados também estão de acordo com as imagens de MEV, onde o aumento do teor de cobre evidencia o aumento de regiões mais compactas em detrimento dos agregados de plaquetas, formando poros maiores entre essas estruturas.

É possível notar uma diminuição na área específica de 91 para 68 m² g⁻¹ com o aumento dos teores de cobre de 5 para 20%, juntamente com um aumento do volume de poros de 0,09 para 0,13 cm³ g⁻¹ (tabela 10) corroborando com as observações anteriores. Além disso, pode-se observar uma maior quantidade de mesoporos com tamanhos menores que 5 nm, com a redução do teor de cobre nas amostras. Isso é consistente com as composições de fase obtidas por XAS, uma vez que o ZnO age como um promotor estrutural, aumentando a dispersão das espécies de CuO no MO pelo aumento da razão Zn/Cu (C5 = 11,1; C10 = 5,1; e C20 = 2,1).⁵³

Tabela 10: Propriedades texturais das amostras de MO. Fonte: o autor.

Amostra	Área específica ^a (m ² g ⁻¹)	Volume de poros ^b (cm ³ g ⁻¹)
C0-MO	137	0,13
C5-MO	91	0,09
C10-MO	84	0,10
C20-MO	68	0,13

^a método BET; ^b estimado à pressão relativa de 0,98.

5.1.4. Ativação dos catalisadores: gênese das nanopartículas metálicas

Após formação dos MO, foi feita a ativação dos catalisadores em atmosfera redutora, formando-se nanopartículas metálicas na superfície do suporte. A temperatura e as condições utilizadas nessa etapa são fundamentais para se obter um melhor desempenho do catalisador. Altas temperaturas, por exemplo, podem favorecer a sinterização da fase ativa e até do suporte, diminuindo a dispersão e comprometendo a textura do catalisador.

5.1.4.1. Redutibilidade dos catalisadores: TPR-XANES

Inicialmente foram analisados os conjuntos de dados durante a ativação dos catalisadores em diferentes condições. Pela minimização por MCR-ALS foram isoladas 3 componentes, na região da borda K do cobre, presentes durante a redução de cada amostra de MO, relacionadas com as espécies nano-CuO, nano-Cu⁺ e nano-Cu⁰ (figura 26).

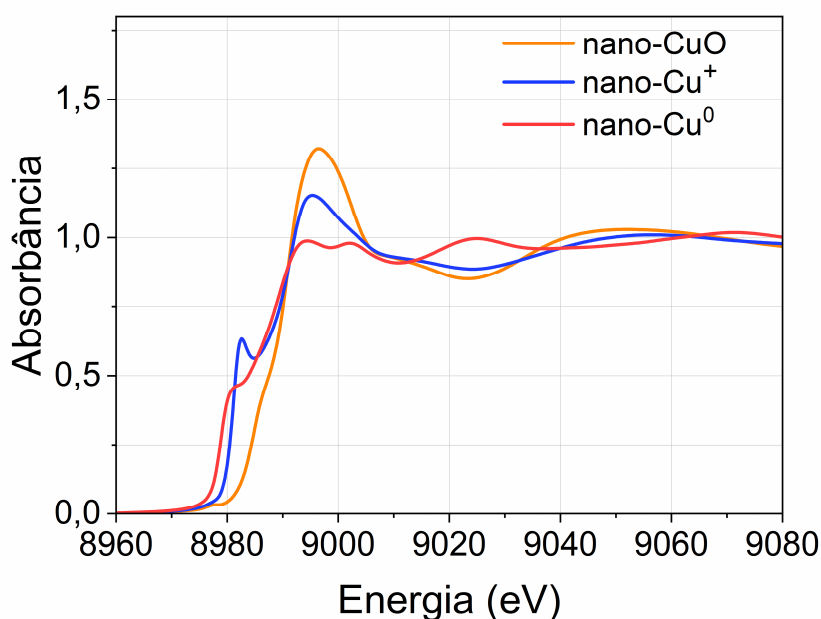


Figura 26: Componentes isoladas por MCR-ALS das espécies de cobre presentes na ativação dos catalisadores. Fonte: o autor.

Com o objetivo de avaliar as mudanças de fases durante a ativação dos catalisadores foram realizadas reduções à temperatura programada (figura 27), a partir da coleta de espectros de *quick*-XANES (TPR-XANES) na borda K de absorção do cobre, durante o aquecimento da temperatura ambiente até 500 °C, com rampa de 5 °C min⁻¹ e vazão de 30 mL min⁻¹ de hidrogênio diluído em hélio (5% H₂/ 95% He).

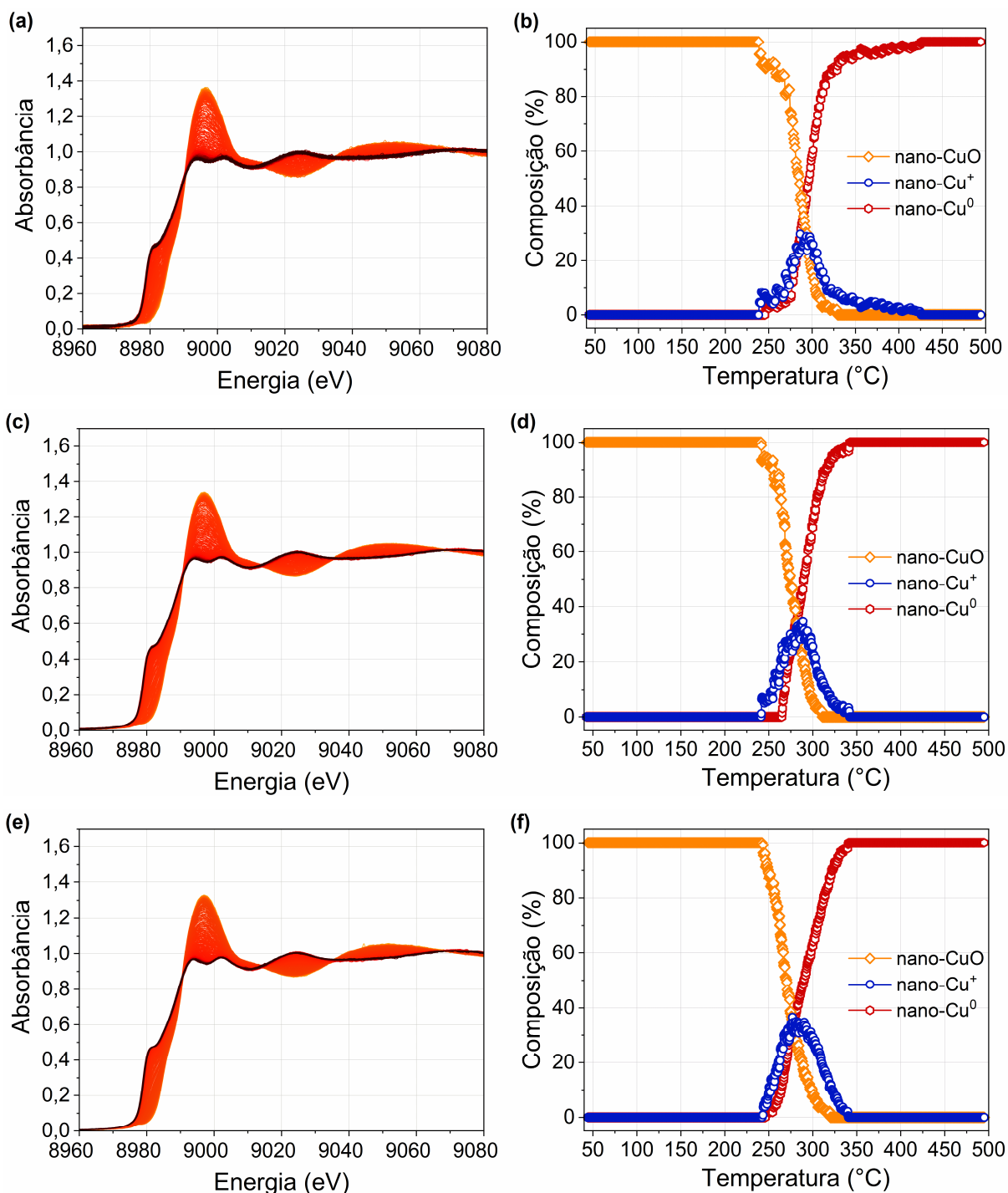


Figura 27: Evolução dos espectros de *quick*-XANES na borda K de absorção do cobre durante o tratamento de ativação feito entre a temperatura ambiente e 500 °C (TPR-XANES) das amostras (a) C5, (c) C10 e (e) C20, e correspondentes perfis de concentração (b) C5, (d) C10 e (f) C20.

Fonte: o autor.

A análise da evolução dos espectros de XANES permitiu evidenciar (figuras 27a, 27c e 27e) que as espécies de Cu^{2+} foram reduzidas em duas etapas (Cu^{2+} para Cu^+ , e então Cu^+ para Cu^0). Dessa forma, os conjuntos de espectros de cada amostra foram minimizados separadamente por MCR-ALS usando as 3 componentes mencionadas (figura 27b, 27d e 27f).

Para todas as amostras, a redução do cobre ocorre entre 250 e 350 °C, passando pela formação de espécies de nano-Cu⁺ até finalmente formarem espécies metálicas de Cu⁰. É possível observar uma mudança no perfil do pico relacionado ao Cu⁺, se tornando mais alargado e deslocando-se para menores temperaturas, quanto maior o teor de cobre da amostra. As evoluções em temperatura das espécies de Cu mostram que, quanto menor o teor de cobre no HDL inicial, maior a estabilidade da espécie de Cu⁺ (até 425 °C para C5 e 340 °C para as amostras C10 e C20).

5.1.4.2. Ativação convencional dos catalisadores

O procedimento de ativação convencional dos catalisadores foi monitorado *in situ* à 350 °C sob uma vazão de 30 mL min⁻¹ de hidrogênio diluído em hélio (5% H₂/ 95% He), durante 15 min (figura 28). De forma similar ao observado na TPR-XANES, a ativação convencional do catalisador passa por uma espécie intermediária de nano-Cu⁺ e atinge 100% de nano-Cu⁰ em diferentes tempos de redução: 9, 8 e 6 min para as amostras C5-MO, C10-MO e C20-MO, respectivamente. Isso foi atribuído à maior estabilidade cinética dos íons de cobre mais dispersos, como consequência das maiores distâncias de difusão entre as espécies de Cu⁺ distribuídas na superfície de suporte.²³ Além disso, como observado anteriormente, o aumento da razão Zn/Cu aumenta a dispersão de cobre, e gera uma interação mais forte do promotor nano-ZnO com a fase nano-CuO, afetando a redutibilidade do sistema.¹⁰⁷ Observa-se também que, em todos os casos, a formação das espécies de Cu⁺ precede a formação das espécies Cu⁰, sendo um indicativo que não existe transformação direta de espécies Cu²⁺ para Cu⁰.

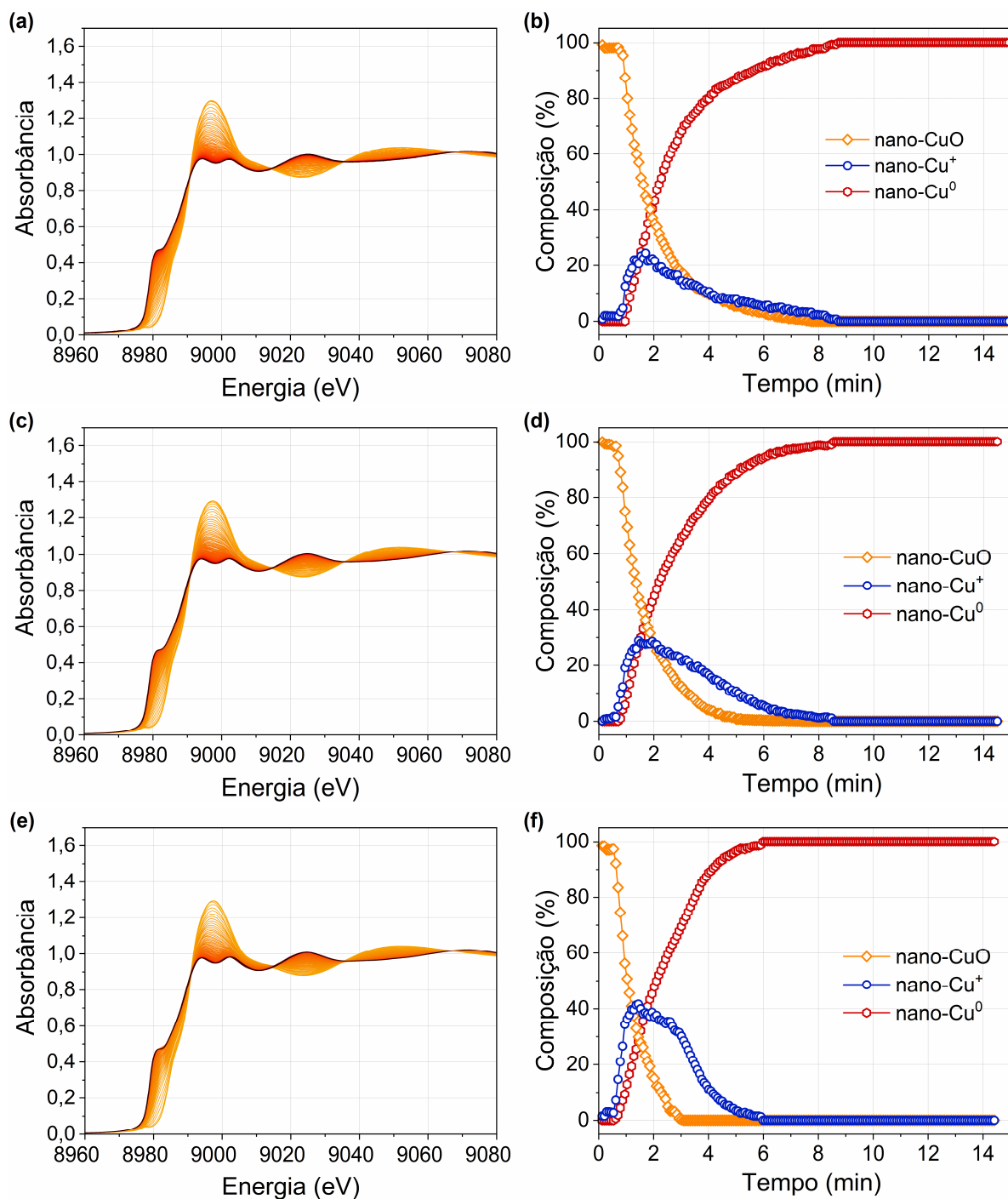


Figura 28: Evolução dos espectros de *quick*-XANES na borda K de absorção do cobre durante a ativação convencional a 350 °C das amostras (a) C5, (c) C10 e (e) C20, e os correspondentes perfis de concentração das espécies de cobre nas amostras (b) C5, (d) C10 e (f) C20. Fonte: o autor.

Também foram coletados difratogramas *in situ*, durante a ativação convencional dos catalisadores (figura 29). Nota-se que os picos de difração relacionados com a estrutura do cobre metálico se tornam mais intensos e mais finos com o aumento do teor de cobre no material, indicando tamanhos de cristalitos maiores. Além disso, os tempos de aparecimento dos picos de difração é consistente com o observado por *quick*-XAS, mas com resolução

temporal limitada. No caso da amostra C5, é esperada a maior dispersão de cobre entre as amostras, pela ausência (ou quase, no limite de detecção da técnica) de ordem a longo alcance dessas espécies de cobre reduzidas.

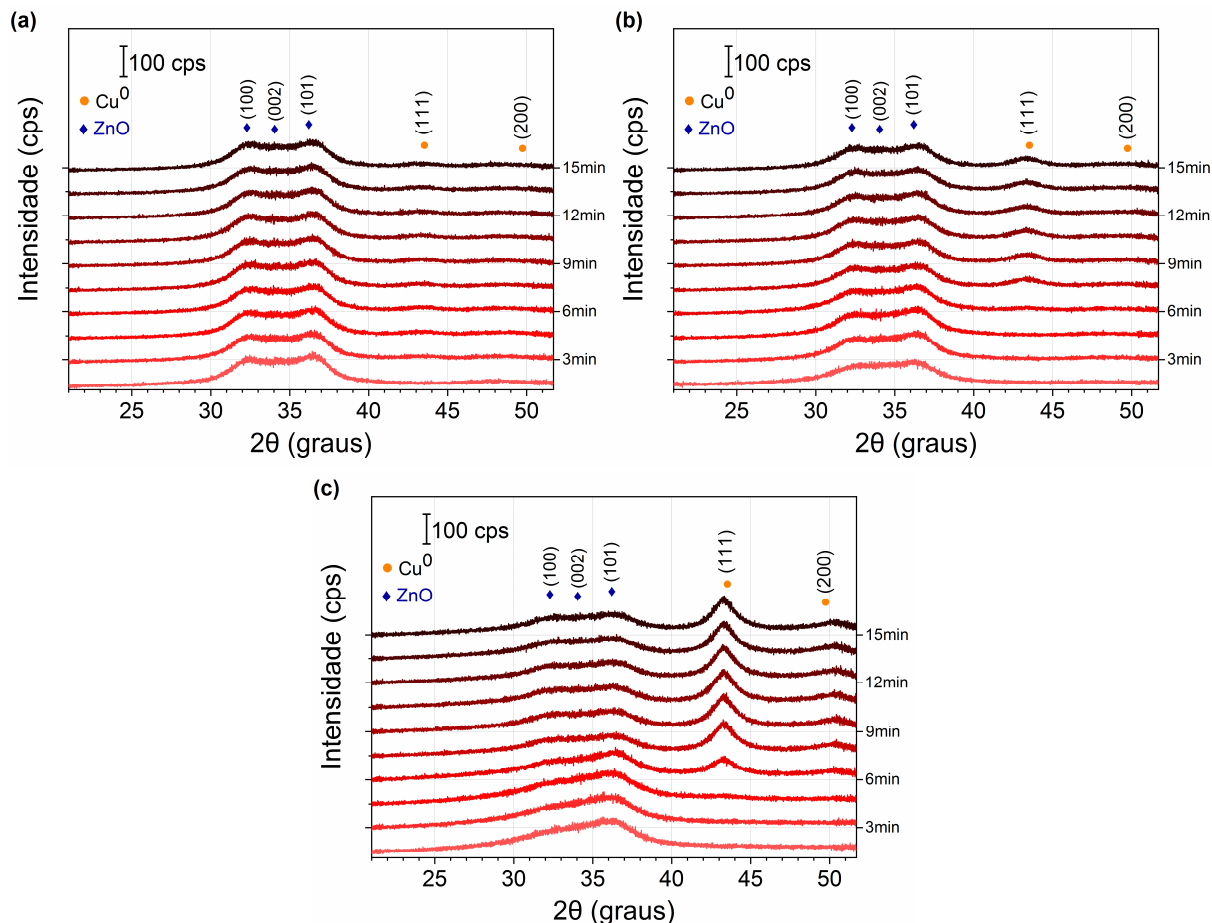


Figura 29: Difratogramas de raios X coletados *in situ* durante a ativação convencional das amostras: (a) C5, (b) C10 e (c) C20. Fonte: o autor.

Após ativação, as amostras foram analisadas por meio de DRX com maior tempo de aquisição e maior extensão de 2θ (figura 30). Observa-se, de forma mais clara, a presença de picos de difração de raios X relacionados com a formação de partículas de cobre metálico. Esses sinais são mais intensos e menos alargados à medida que se aumenta a quantidade de cobre na amostra. A partir do cálculo do tamanho de cristalitos aplicando-se a equação de Scherrer nos picos (111) e (200), foram encontrados os valores médios de 2,4; 3,0 e 4,1 nm para as amostras C5, C10 e C20, respectivamente.

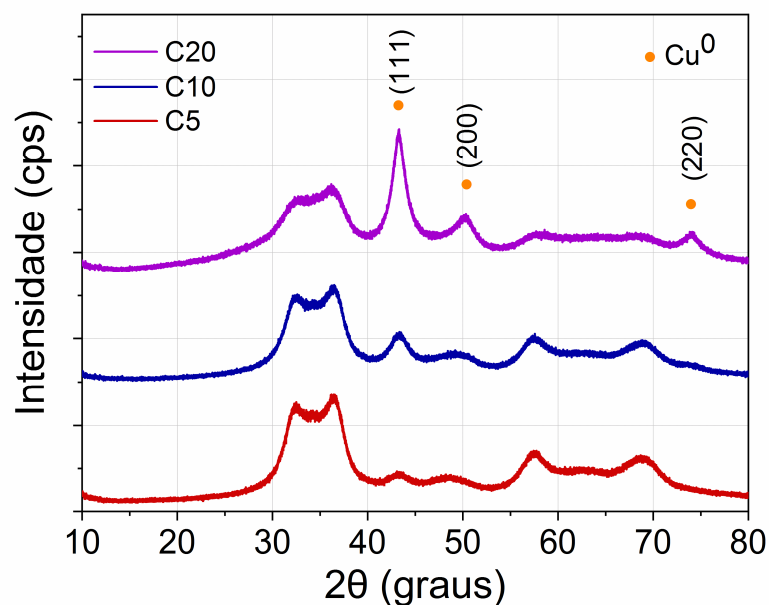


Figura 30: Padrões de DRX após ativação convencional das amostras com diferentes teores de cobre.
Fonte: o autor.

Os sinais EXAFS das amostras ativadas foram analisados (figura 31) e ajustados para obter o número de coordenação ($N_{\text{Cu-Cu}}$) da primeira esfera de vizinhos, que está relacionado com o número de átomos presentes no *cluster* de cobre (N_{at}) e, consequentemente, com o tamanho (d_{Cu}), área metálica (S_{Cu}) e dispersão (D_{Cu}) das nanopartículas de cobre nos catalisadores.¹⁰⁸

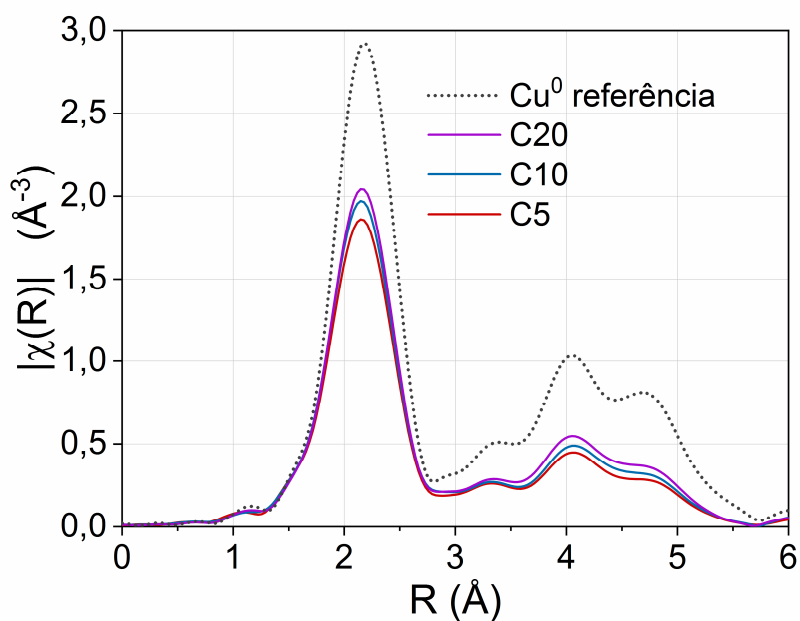


Figura 31: FT dos espectros de *quick*-EXAFS na borda K do cobre correspondentes à referência cristalina de Cu e os catalisadores ativados. Fonte: o autor.

Os sinais de FT dos espectros de *quick*-EXAFS foram ajustados considerando-se fixos os valores dos parâmetros eletrônicos, como S_0^2 (fator de redução de amplitude) e σ^2 (fator de desordem), determinados previamente pela referência de cobre metálico. Os espectros experimentais e os ajustes são mostrados na figura A3 (apêndice).

A tabela 11 resume os resultados dos parâmetros calculados. O tamanho das partículas metálicas (d_{Cu}) aumenta com o teor de cobre obtendo-se valores de 2,3; 3,0 e 3,4 nm para as amostras C5, C10 e C20, respectivamente. Consequentemente, isso causa uma redução na dispersão aparente de Cu^0 (D_{Cu}). Por outro lado, a área metálica por grama de catalisador (S_{Cu}) aumenta, como consequência do aumento do número de partículas com o aumento do teor de cobre. No entanto, a área metálica dos catalisadores por grama de cobre diminui de 296 ± 20 para $202 \pm 23 \text{ m}^2 \text{ g}_{Cu}^{-1}$, quando o teor de cobre aumenta de 5 para 20%.

Tabela 11: Parâmetros calculados a partir dos ajustes dos espectros de EXAFS.^(a) Fonte: o autor.

Amostra	$N_{Cu-Cu}^{(a)}$	$R_{Cu-Cu}^{(a,c)}$ (nm)	$d_{Cu}^{(b)}$ (nm)	$S_{Cu}^{(b)}$ ($\text{m}^2 \text{ g}_{cat}^{-1}$)	$D_{Cu}^{(b)}$ (%)
Referência	12,0	0,2555	-	-	-
C5	$10,0 \pm 0,17$	0,2535	$2,3 \pm 0,15$	$15 \pm 1,0$	$46 \pm 3,1$
C10	$10,6 \pm 0,14$	0,2536	$3,0 \pm 0,27$	$22 \pm 1,9$	$34 \pm 3,0$
C20	$10,7 \pm 0,17$	0,2536	$3,4 \pm 0,38$	$40 \pm 4,6$	$31 \pm 3,5$

^(a) $S_0^2 = 0,915$ determinado pela referência cristalina e $\sigma^2 = 0,011 \text{ \AA}^2$ fixado para todas as amostras;

^(b)assumindo um modelo cuboctaédrico. ^(c)Os erros nas distâncias radiais foram de 0,004; 0,004 e 0,003 nm para C5, C10 e C20 respectivamente.

Com a finalidade de observar a morfologia dos catalisadores, as amostras ativadas foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de elétrons secundários e retroespalhados. Nas imagens apresentadas na figura 32 é observado que a forma de plaquetas, observadas nos HDL e MO, não é alterada nos catalisadores ativados. Pode-se observar também, a presença de algumas nanopartículas na superfície dessas plaquetas, com um contraste relacionado às diferentes composições das fases (números atômicos).

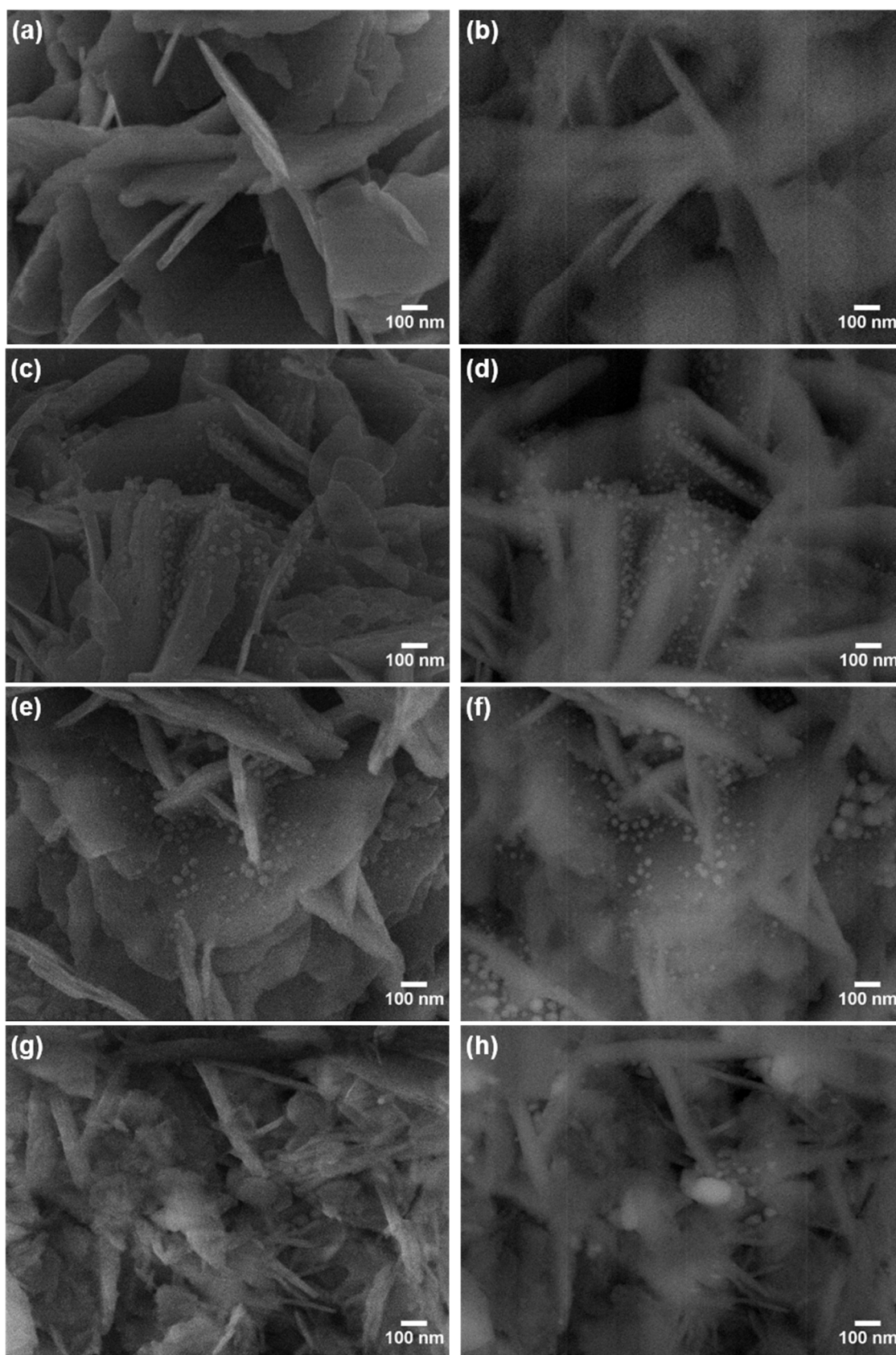


Figura 32: Micrografias dos catalisadores com diferentes teores de cobre obtidas por MEV de elétrons secundários: (a) C0, (c) C5, (e) C10 e (g) C20; e elétrons retroespalhados: (b) C0, (d) C5, (f) C10 e (h) C20. Fonte: o autor.

Devido à limitação em resolução da MEV, não são observadas nanopartículas com as dimensões médias encontradas por *quick*-EXAFS e DRX. As partículas observadas apresentam uma ampla distribuição de tamanhos, mas a variação de tamanhos médios, está de acordo com todos os resultados relatados anteriormente ($C20 > C10 > C5$). Para confirmar se a fase em contraste mais claro está relacionada às nanopartículas metálicas de cobre, foi também feita a microscopia da amostra C0 (sem cobre) após ativação clássica (figura 32a e 32b). Na imagem de elétrons retroespalhados (figura 32b) não é observado o contraste de fase, confirmando que as partículas observadas nas figuras estão realmente relacionadas com a formação das partículas de cobre nos catalisadores.

Para buscar uma maior resolução com uma maior magnitude e confirmar os tamanhos médios de partículas observados pelas outras técnicas, as amostras obtidas após ativação convencional foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão em varredura com campo escuro de alto ângulo (HAADF-STEM). Essa técnica se destaca na caracterização de nanopartículas pela alta resolução e alta sensibilidade de contraste de números atômicos (Z). Nas micrografias apresentadas na figura 33 são mostradas uma micrografia da amostra C20 juntamente com o mapeamento por EDX dos elementos cobre (vermelho), zinco (verde) e alumínio (azul). São observadas nanopartículas menores que 5 nm, aleatoriamente distribuídas na superfície das plaquetas do suporte MO (figura 33a).¹⁰⁹ Nota-se que o cobre está homogeneamente distribuído em partículas com alta dispersão (figura 33b), e não é detectada a presença de grandes aglomerados.

Na figura 34 são mostradas as micrografias obtidas por HAADF-STEM de todas as amostras ativadas. A partir das imagens obtidas foram feitas as medidas dos tamanhos de nanopartículas (figura A5, no apêndice) com uma amostragem de pelo menos 150 partículas por amostra. Os catalisadores C5 e C10 apresentaram uma distribuição mais estreita de tamanhos, centrada em 2,8 e 3,1 nm, respectivamente. Já o catalisador C20 apresentou uma distribuição relativamente mais larga de tamanhos, centrada em 3,5 nm. Os resultados confirmam os valores obtidos por EXAFS e DRX, com um maior desvio relacionado à amostra C5. Isso pode estar relacionado ao menor tamanho de partícula dessa amostra, onde a resolução da borda da partícula, começa dificultar a medida dos tamanhos.

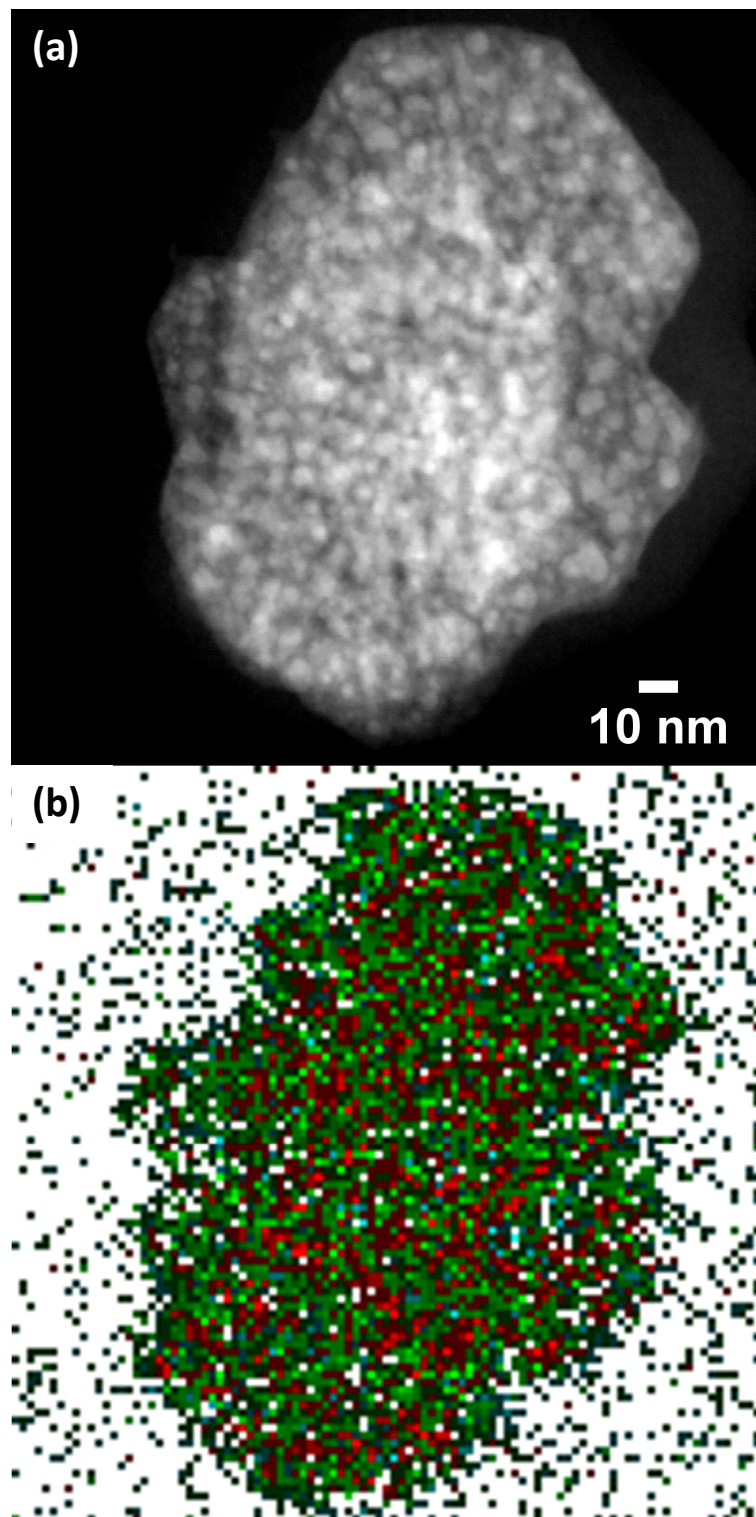


Figura 33: Micrografia de HAADF-STEM da amostra C20 juntamente com o mapeamento químico por EDX na mesma região. Foram monitorados cobre (vermelho), zinco (verde) e alumínio (azul).
Fonte: o autor.

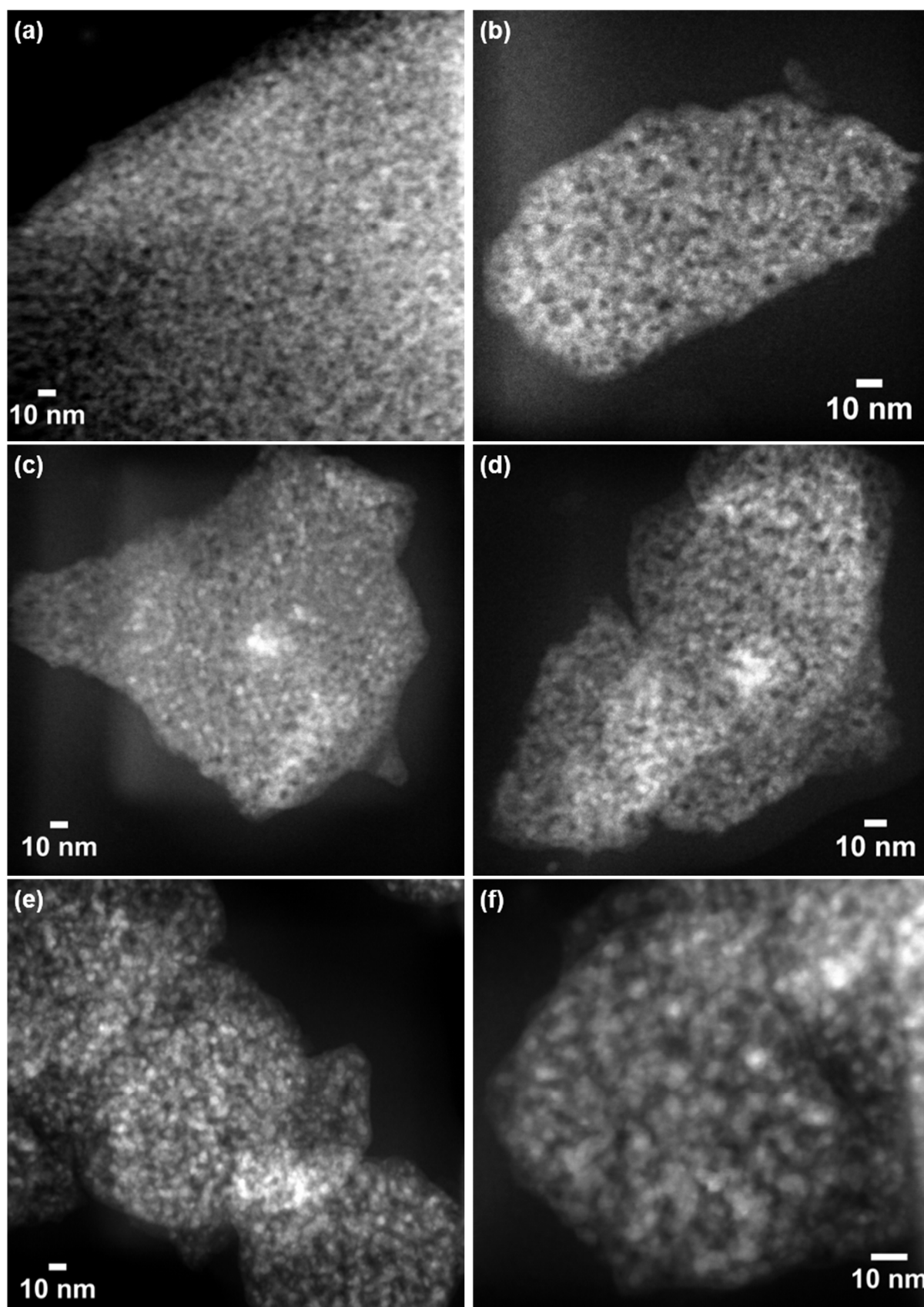


Figura 34: Micrografias obtidas por HAADF-TEM dos catalisadores com diferentes teores de cobre: (a-b) C5, (c-d) C10, e (e-f) C20. Fonte: o autor.

5.2. Propriedades catalíticas

5.2.1. Catalisadores ativados pela rota convencional

As possíveis transformações de fase envolvendo as espécies de cobre e zinco nos catalisadores foram monitoradas por *quick*-XAS durante a EDR a 250, 300 e 350 °C em condições *operando*. Assim que as espécies de Cu^0 atingem 100% na ativação, não ocorrem mudanças durante toda a reação. Para avaliar se a composição do suporte varia no decorrer da reação, foram analisados os perfis de concentração das espécies de Zn durante a reação (figura 35). Nota-se que a composição do suporte se mantém praticamente constante durante toda a reação, nas diferentes temperaturas.

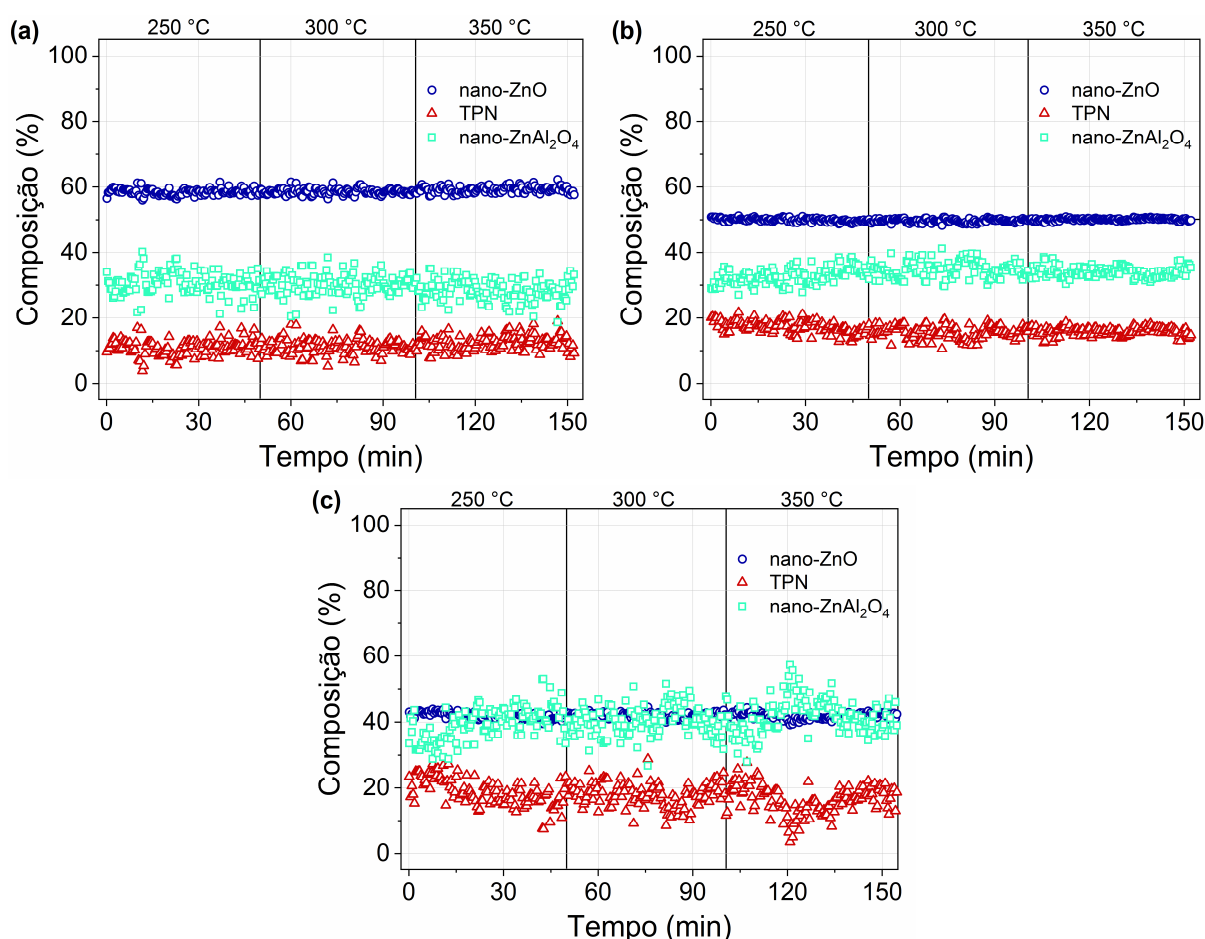


Figura 35: Composição das espécies de Zn durante a EDR em diferentes temperaturas, para os catalisadores com diferentes teores de cobre: (a) C5, (b) C10 e (c) C20. Fonte: o autor.

A figura 36 mostra o efeito dos teores de Cu na conversão de etanol (χ_{EtOH}) em função da temperatura (250, 300 e 350 °C), e a tabela 12 traz um resumo dos resultados catalíticos. Para todas as temperaturas, observa-se um aumento não linear na conversão de etanol, com

o aumento do teor de Cu. Por outro lado, com o aumento da temperatura, pode-se observar um aumento quase linear na conversão de etanol para todos os catalisadores de cobre. Esses resultados foram obtidos, a partir do sistema de reação descrito na seção 4.1.2, com monitoramento dos produtos por cromatografia gasosa.

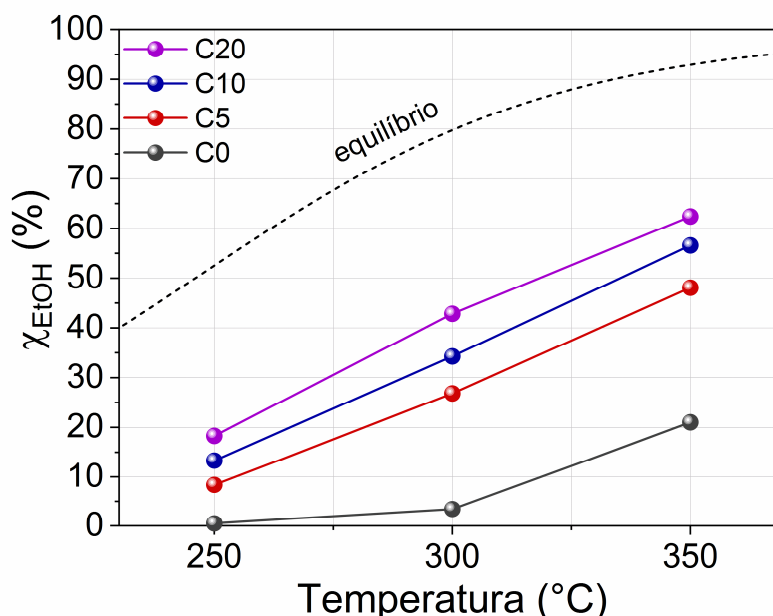


Figura 36: Conversão de etanol em função da temperatura pelos catalisadores com diferentes teores de cobre. Fonte: o autor.

O principal produto da reação foi acetaldeído com seletividade (S_{ACH}) acima de 96,4% para todos os catalisadores de cobre e atividade (A_{ACH}) de até $618 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, para a amostra C20 a $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Os subprodutos das reações de etanol também foram formados em baixas concentrações (S_{outros}), isto é, acetato de etila, acetona e éter dietílico, principalmente. A amostra C0 foi também submetida ao teste catalítico, em que não foi observada conversão substancial em comparação com as amostras contendo cobre. Isso demonstra que de fato, a ativação do catalisador ocorre nos sítios de cobre.

Como esperado, os valores de eficiência catalítica (E_{cat}) diminuem com o aumento do teor de cobre e aumentam com o aumento da temperatura. No entanto, quanto maior o teor de cobre, mais acetaldeído (e hidrogênio) foi produzido devido à maior quantidade de sítios, aumentando-se a conversão de etanol, e mantendo-se praticamente constante a seletividade para acetaldeído.

Tabela 12: Desempenho dos catalisadores com diferentes teores de cobre ativados pela rota convencional, na EDR em diferentes temperaturas. Fonte: o autor.

Amostra	Temperatura (°C)	χ_{EtOH} (%)	S_{AcH} (%)	A_{AcH} (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)	$E_{\text{cat}} \cdot 10^{-1}$ (h ⁻¹)
C0	250	0,51	81	4,2	-
	300	3,3	94	32	-
	350	20	96	197	-
C5	250	8,2	97	82	0,65
	300	27	98	272	2,1
	350	48	96	474	3,8
C10	250	13	99	132	0,69
	300	34	98	343	1,8
	350	57	97	568	3,0
C20	250	18	99	183	0,53
	300	43	99	438	1,2
	350	62	97	618	1,8

Independentemente do teor de cobre, os catalisadores apresentaram excelente estabilidade durante 6 h de reação nas temperaturas de 300 °C (figura 37a) e 350 °C (figura 37b), mantendo a conversão de etanol e a seletividade para acetaldeído praticamente inalterada. Geralmente, em temperaturas mais elevadas (a partir de 350 °C), uma progressiva desativação pela sinterização das partículas de cobre, é reportada na literatura.^{1,44,110}

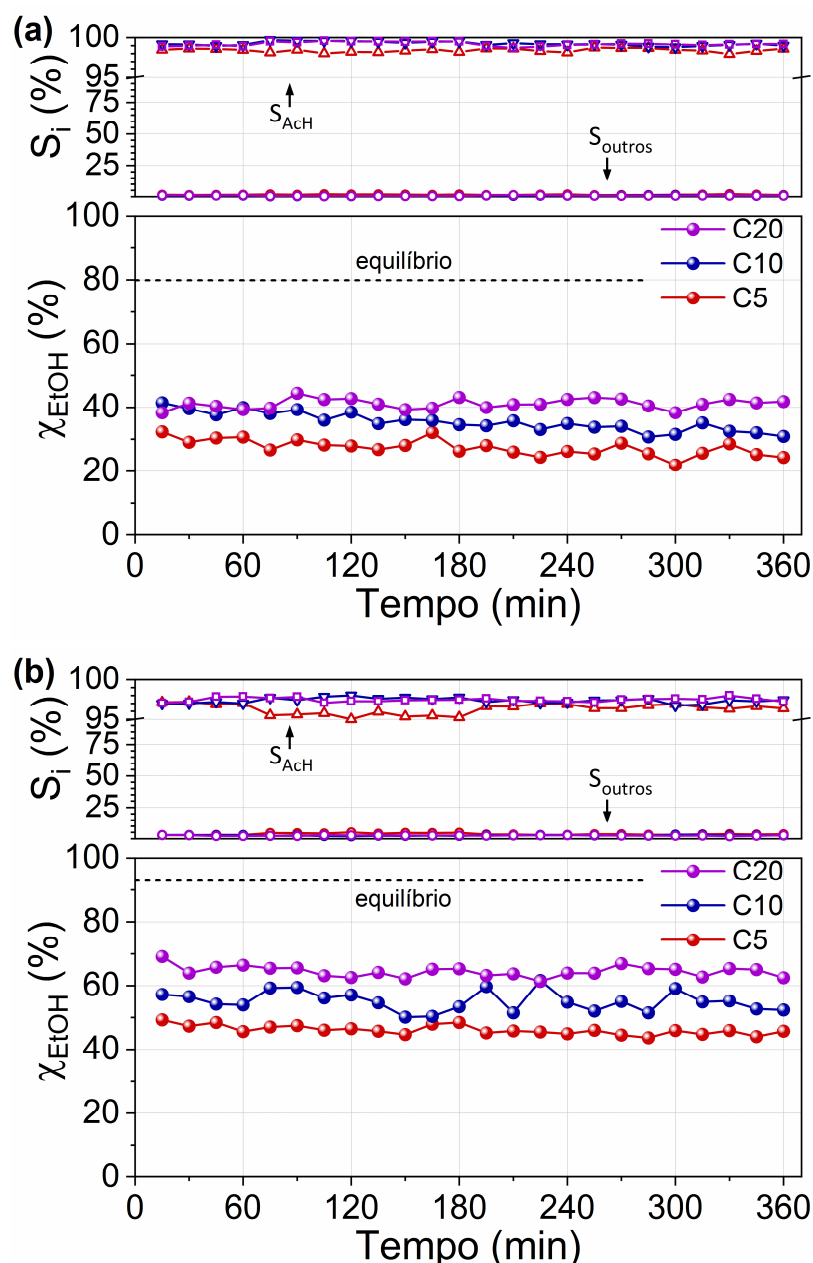


Figura 37: Estabilidade dos catalisadores com diferentes teores de cobre durante 6 h de reação nas temperaturas de (a) 300 °C e (b) 350 °C, de acordo com a conversão de etanol e seletividade.
Fonte: o autor.

No presente trabalho, os catalisadores derivados de uma estrutura HDL, são formados por óxidos metálicos que promovem uma alta dispersão de nanopartículas metálicas de cobre e forte interação metal suporte. Essa característica reduz a mobilidade do cobre na superfície sendo responsável pela prevenção da sinterização e inibição da desativação do catalisador.¹⁰⁷ A estabilidade dos catalisadores a 300 °C pode estar associada à diminuição do efeito da temperatura na mobilidade do cobre na superfície do catalisador. Outro ponto importante está relacionado à relativa baixa conversão e, consequentemente, maior seletividade para

acetaldeído em detrimento de reações paralelas, como as de desidratação do etanol, associadas à desativação.⁵⁶

Observando a seletividade aos produtos minoritários à 300 °C (figura 38), é verificada a formação quase exclusiva de acetato de etila (em torno de 1% para todas as amostras), não sendo observados produtos da desidratação do etanol em quantidades significativas.

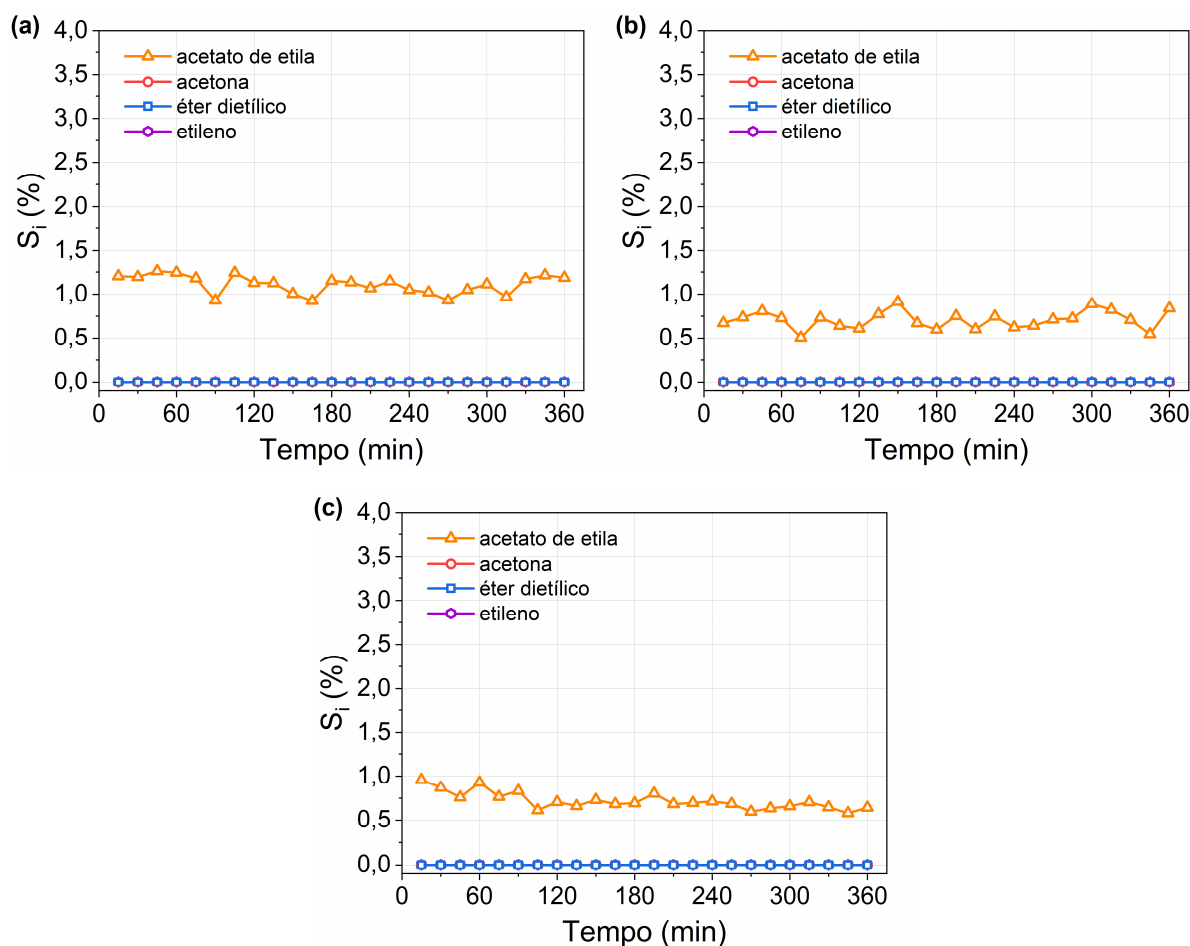


Figura 38: Seletividades a produtos minoritários dos catalisadores com diferentes teores de cobre durante 6 h de reação a 300 °C: (a) C5, (b) C10 e (c) C20. Fonte: o autor.

Da mesma forma, a 350 °C a seletividade para a formação de acetaldeído continua alta (> 97%) e tem-se um pequeno aumento na seletividade para acetato de etila, principalmente na amostra C5 (figura 39). Isso pode estar relacionado com a maior área específica e porosidade dessa amostra, aumentando o tempo de contato dos produtos, necessário para a reação de acoplamento entre o etanol e acetaldeído.

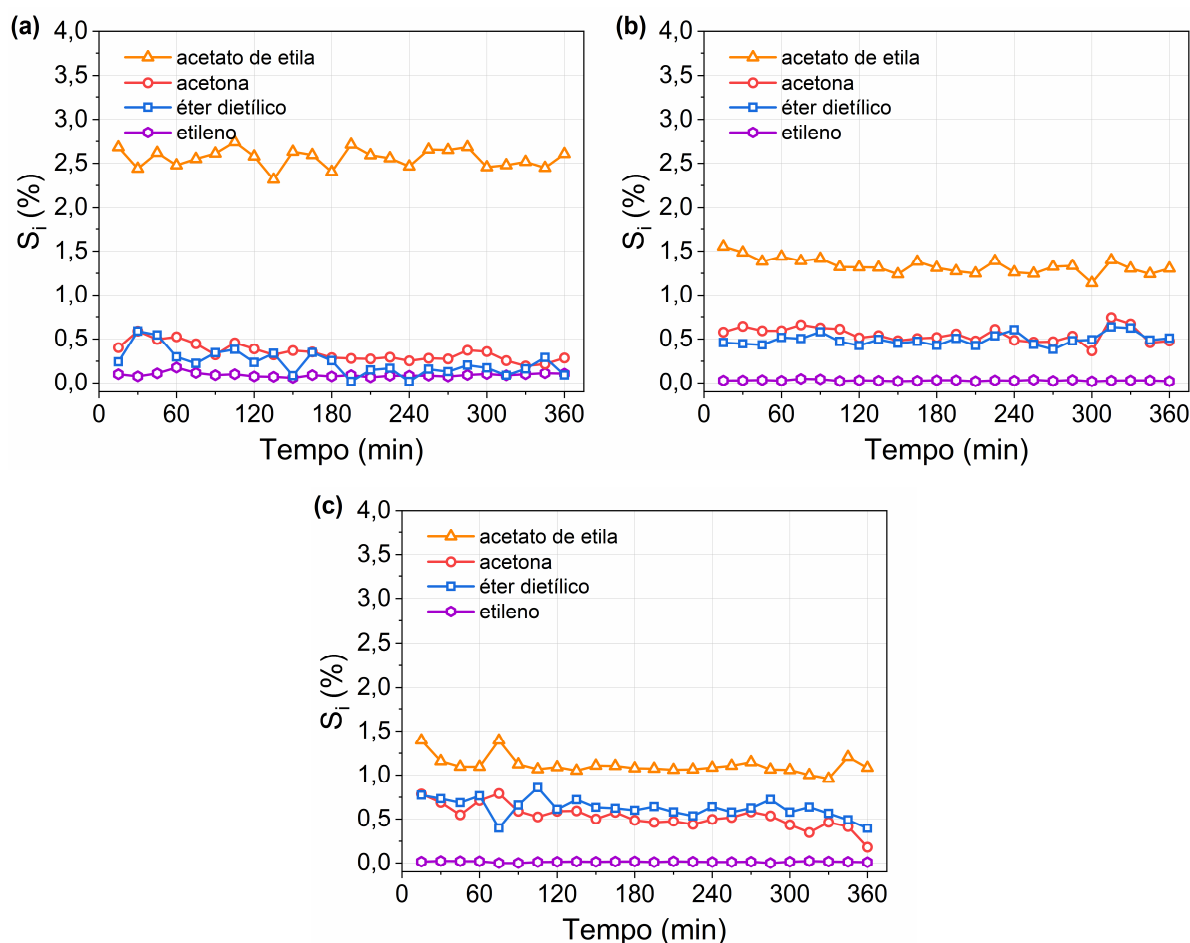


Figura 39: Seletividades a produtos minoritários dos catalisadores com diferentes teores de cobre durante 6 h de reação a 350 °C: (a) C5, (b) C10 e (c) C20. Fonte: o autor.

Quando é observada a sinterização do cobre na superfície do catalisador, evidentemente ocorre um aumento de tamanho das partículas metálicas, causando a diminuição da dispersão e área metálica, expondo a superfície do suporte para reações paralelas. Com o objetivo de verificar a desativação dos catalisadores e o possível deslocamento na seletividade, devido a reações no suporte, foi avaliada a estabilidade dos catalisadores à 400 °C, temperatura considerada extrema na EDR para catalisadores de cobre.⁸ A figura 40 mostra que as amostras apresentaram uma alta conversão de etanol nos primeiros minutos de reação, entre 75 e 81%, mas com uma progressiva desativação até cerca de 3 h, onde a conversão caiu para 28, 42 e 56% para as amostras C5, C10 e C20, respectivamente. A partir de 3 h de reação, a média da conversão atingiu valores de 23, 39 e 48%, com uma relativa estabilidade até 6 h de reação.

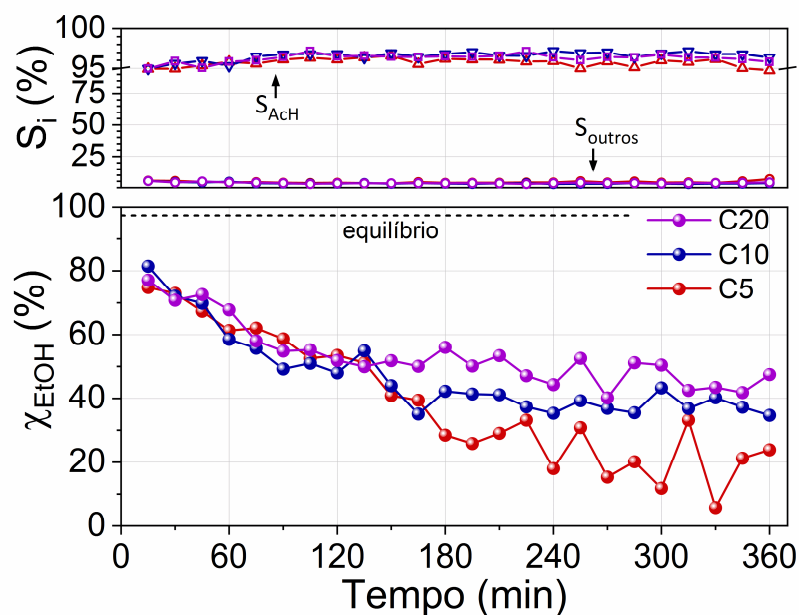


Figura 40: Estabilidade dos catalisadores com diferentes teores de cobre durante 6 h de reação a 400 °C, de acordo com a conversão de etanol e seletividade. Fonte: o autor.

No entanto, observa-se que a seletividade para acetaldeído é mais baixa no início da reação (em torno de 94%), aumentando nas primeiras 2 h, onde atinge uma média de 97% e se mantém quase constante até o final. Isso pode estar relacionado com um processo adicional de desativação, além da sinterização das partículas, que deveria causar uma diminuição na seletividade a acetaldeído, pela possibilidade de ocorrência de reações paralelas na superfície do suporte.

Analisando a seletividade da reação para os demais produtos (figura 41) nota-se que nos primeiros minutos de reação ocorre uma formação considerável de acetona e éter dietílico, que diminuem ao longo da reação, de forma semelhante com o perfil da desativação (queda na conversão). Em contrapartida, ocorre um aumento constante na seletividade da reação para formação de etileno (em baixa quantidade) e acetato de etila. O etileno pode ser formado da desidratação do etanol em sítios ácidos do suporte,¹¹¹ e favorecido em altas temperaturas de reação.¹¹² Essa reação ocorre em duas etapas: formação de éter dietílico da desidratação do etanol seguida de desidratação do éter dietílico a etileno. O etileno é conhecido por sofrer outras reações, como oligomerização, aromatização ou craqueamento, levando à produção de benzeno, metilbenzeno ou dimetilbenzenos.¹¹² A acetona também pode desencadear reações de condensação aldólica seguida de desidratação em óxido de

mesitila, que por sua vez pode levar à formação de coque por oligomerização.⁵² Essas reações são também associadas à formação de coque e desativação do catalisador.⁵²

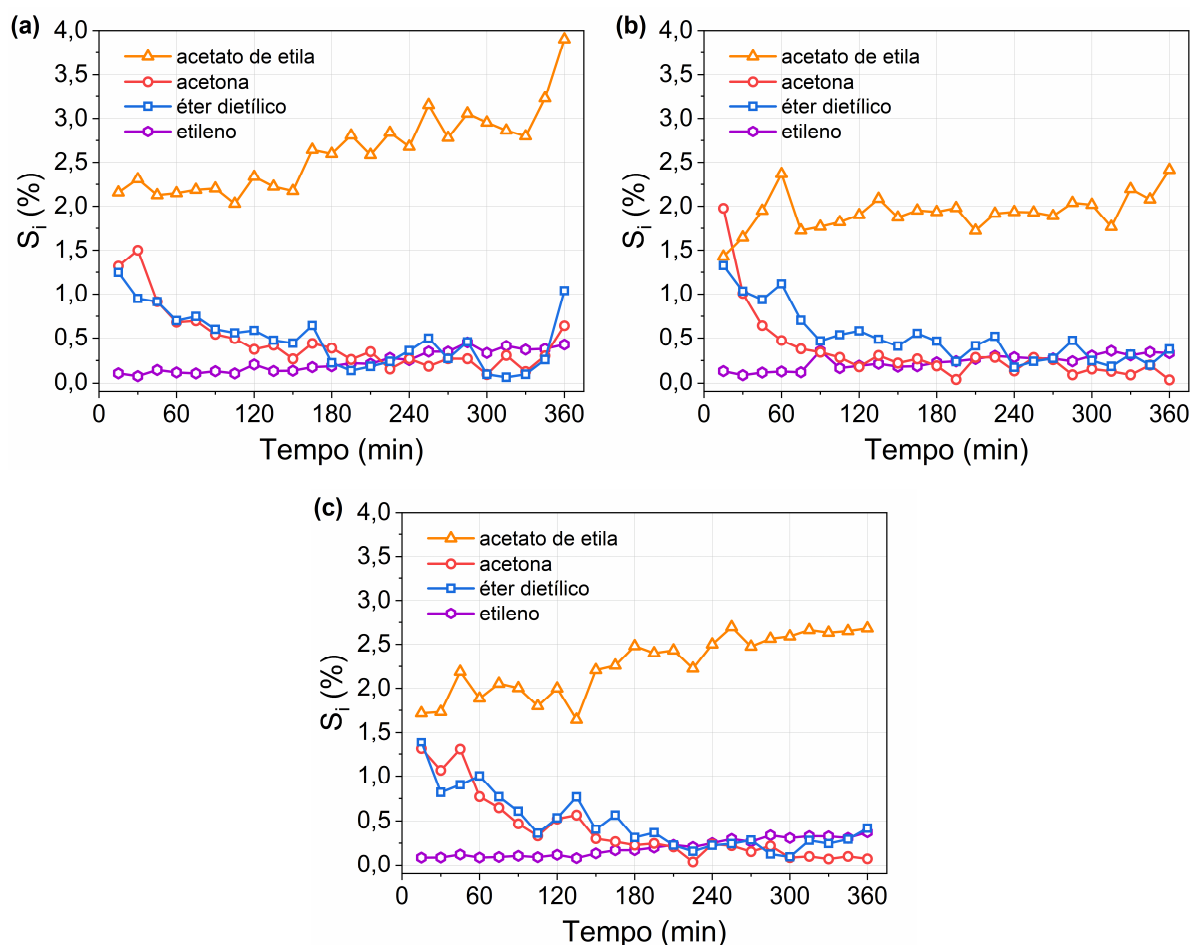


Figura 41: Seletividades a produtos minoritários dos catalisadores com diferentes teores de cobre durante 6 h de reação a 400 °C: (a) C5, (b) C10 e (c) C20. Fonte: o autor.

Para avaliar o papel da sinterização na desativação, as amostras de catalisador, após cada experimento de estabilidade nas diferentes temperaturas, foram analisadas por difração de raios X (figura 42). Observa-se para a amostra C5, na resolução do equipamento, a impossibilidade de identificação dos picos de difração relacionados com a fase de cobre metálico, mas sem alterações detectáveis após as reações em diferentes temperaturas. Para as amostras C10 e C20 nota-se uma evolução na forma dos picos, aumentando a intensidade e diminuindo a largura, sendo esse efeito mais pronunciado após reação a 400 °C. Para a amostra C20, foi possível calcular os tamanhos de cristalitos, pela equação de Scherrer, fornecendo os valores de 4,1 nm para a amostra ativada antes da reação, 4,5; 4,7 e 5,2 nm para as amostras após 6 h de reação a 300, 350 e 400 °C, respectivamente. Esse aumento progressivo no tamanho de cristalitos com o aumento da temperatura mostra que a

sinterização das partículas de cobre, é responsável pela desativação dos mesmos, na reação à 400 °C.

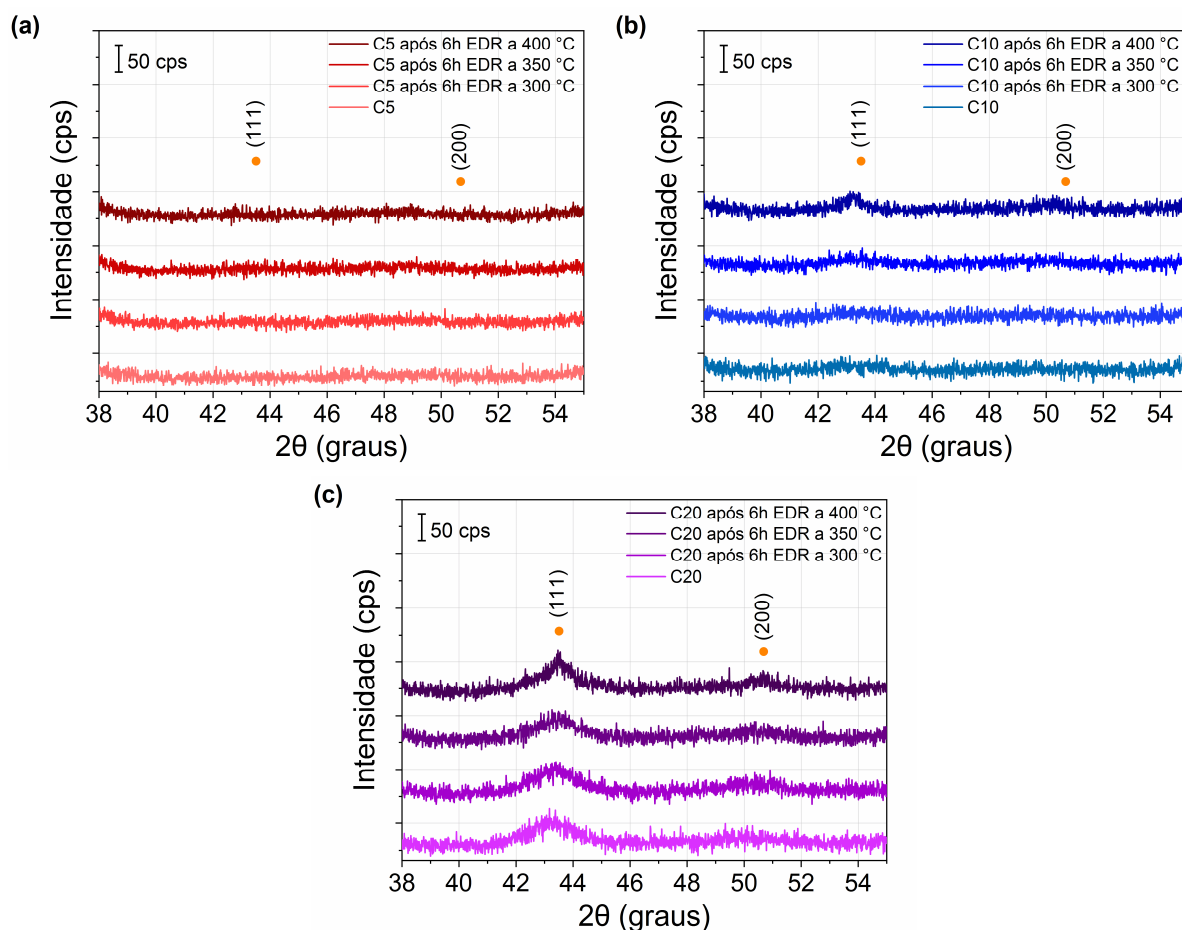


Figura 42: Padrões de DRX dos catalisadores (a) C5, (b) C10 e (c) C20, antes e após 6 h de reação a 300, 350 e 400 °C. Fonte: o autor.

5.2.2. Catalisadores auto-ativados

Com a finalidade de avaliar as propriedades catalíticas das amostras por uma rota diferente de ativação, as amostras de MO foram submetidas diretamente à reação com etanol, a 250, 300 e 350 °C. Nesse caso, a redução do cobre deve ocorrer por meio do hidrogênio produzido na EDR, eliminando a etapa de ativação e reduzindo custos de produção. Isso também possibilita avaliar o desempenho de outras espécies de cobre, ou seja, nano-CuO e nano-Cu⁺ na conversão e seletividade catalítica.

A figura 43 mostra a evolução dos perfis de concentração calculados por meio de MCR-ALS para as espécies de Cu durante o procedimento de auto-ativação na EDR com os catalisadores contendo diferentes teores de cobre. Diferentemente da ativação convencional, o catalisador é primeiramente colocado em contato com etanol quando ainda se encontra

como nano-CuO. No início da reação, o catalisador passa por um período de redução, usando o próprio hidrogênio produzido na EDR.

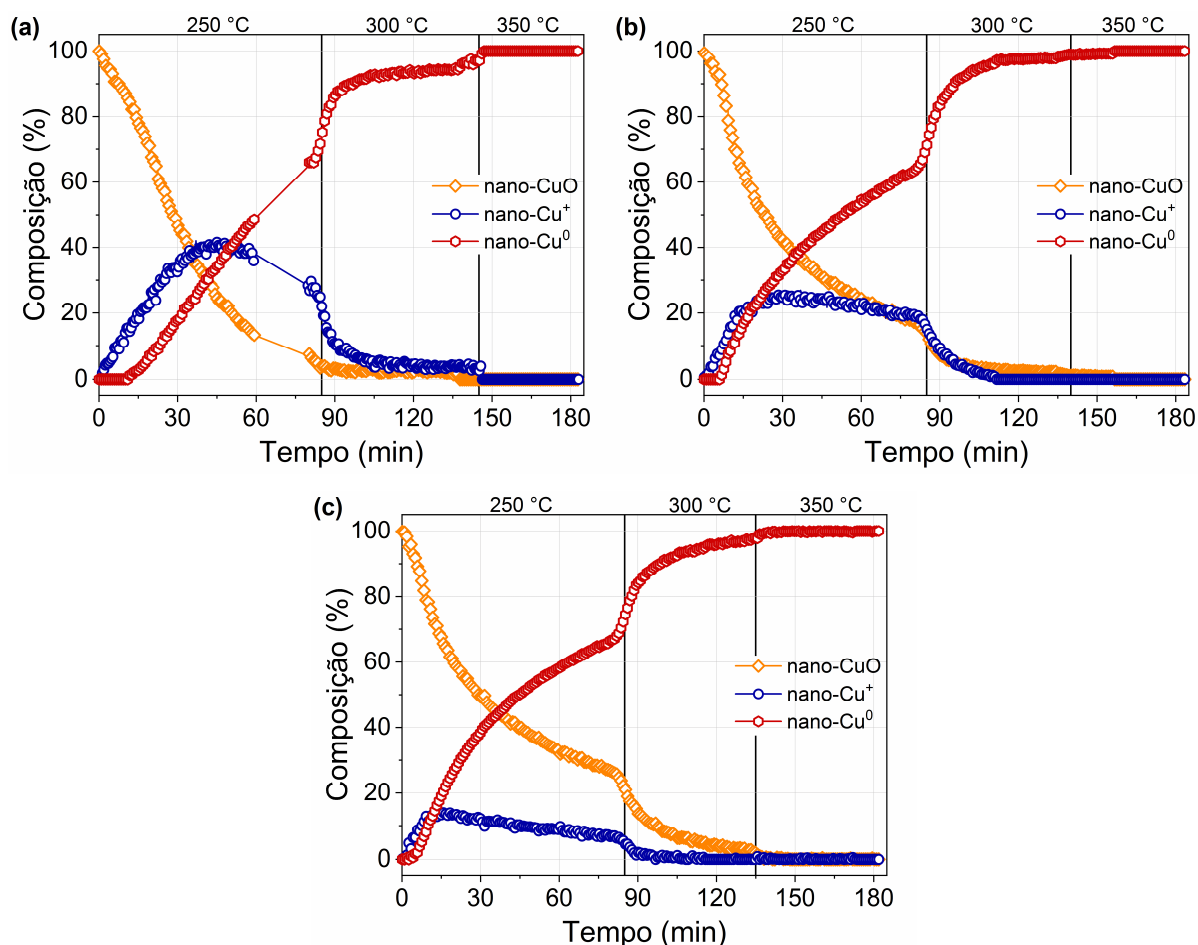


Figura 43: Evolução das espécies de cobre determinadas por MCR-ALS durante a auto-ativação por meio da EDR nas temperaturas de 250, 300 e 350 °C com os diferentes catalisadores (a) C5, (c) C10 e (d) C20. Fonte: o autor.

A auto-redução ocorre lentamente na isoterma de 250 °C, formando uma espécie de Cu⁺ intermediária que é, em seguida, transformada em cobre metálico. A razão Cu⁺:Cu⁰ diminui com os teores de Cu (figura A6, no apêndice), o que está de acordo com os resultados de redutibilidade das amostras, onde a espécie de nano-Cu⁺ é menos estável quanto maior o teor de cobre da amostra. Quando a temperatura aumenta de 250 °C para 300 °C e, em seguida, para 350 °C, a porcentagem de espécies de Cu⁰ aumenta, já que a produção de H₂ e a temperatura se aproxima da faixa de temperatura de redução encontrada nos resultados de TPR-XANES.

As propriedades catalíticas das amostras auto-ativadas foram avaliadas, em experimento independente (figura 44 e tabela 13), buscando-se aproximar as mesmas condições da reação monitorada por XAS em condições *operando*.

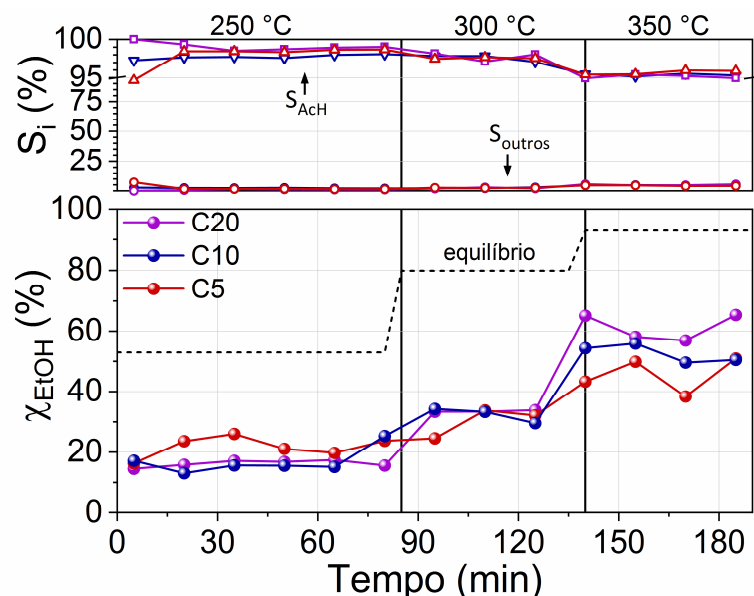


Figura 44: Efeito da temperatura no desempenho catalítico durante a auto-ativação dos catalisadores com diferentes teores de cobre. Fonte: o autor.

No início da reação a 250 °C, nota-se uma conversão muito mais alta para a amostra auto-ativada C5-AA, em comparação com a reação com o catalisador ativado classicamente (figura 36 e tabela 12). Esse aumento em conversão é coincidente com a maior proporção de espécies $Cu^+ : Cu^0$ observada durante a auto-ativação dos catalisadores (figura A6, no apêndice). Para a amostra C5-AA, o efeito é mais evidente, uma vez que nessa amostra é atingido a maior proporção de espécies Cu^+ / Cu^0 dentre as amostras, com relativa estabilidade. Em relação às amostras C10-AA e C20-AA, não são observadas diferenças significativas em conversão comparadas às amostras ativadas classicamente, devido à menor proporção entre $Cu^+ : Cu^0$ e a instabilidade das espécies de Cu^+ , transformando-se rapidamente em Cu^0 . A 300 e 350 °C, esse efeito de aumento na conversão desaparece em todas as amostras pela transformação da maior parte das espécies de cobre em Cu^0 . A partir desse ponto, em que todo cobre se encontra como partículas metálicas, o desempenho dos catalisadores segue a mesma tendência observada na ativação convencional, mas com menor seletividade para formação de acetaldeído.

Tabela 13: Desempenho dos diferentes catalisadores auto-ativados na EDR em várias temperaturas. Fonte: o autor.

Amostra	Temperatura (°C)	χ_{EtOH} (%)	S_{AcH} (%)	A_{AcH} (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)	$E_{\text{cat}} \cdot 10^{-1}$ (h ⁻¹)
C5-AA	250	21	97	214	1,6
	300	31	98	302	2,3
	350	46	96	449	3,4
C10-AA	250	15	98	153	0,8
	300	32	98	325	1,7
	350	53	95	515	2,7
C20-AA	250	16	99	166	0,6
	300	34	98	337	1,3
	350	61	95	599	2,4

Em relação à seletividade aos diferentes produtos (figuras 44 e 45), as três amostras com diferentes teores de cobre mostraram boa seletividade para produção de acetaldeído a 250 e 300 °C. A 350 °C a seletividade a acetaldeído tem uma pequena queda, pelo aumento na produção de acetato de etila, acetona e éter dietílico. Os resultados mostram que, apesar da reatividade relacionada a uma mistura de espécies $\text{Cu}^+:\text{Cu}^0$ existe uma grande dificuldade em sua estabilização, principalmente com o aumento dos teores de cobre e temperaturas de reação.

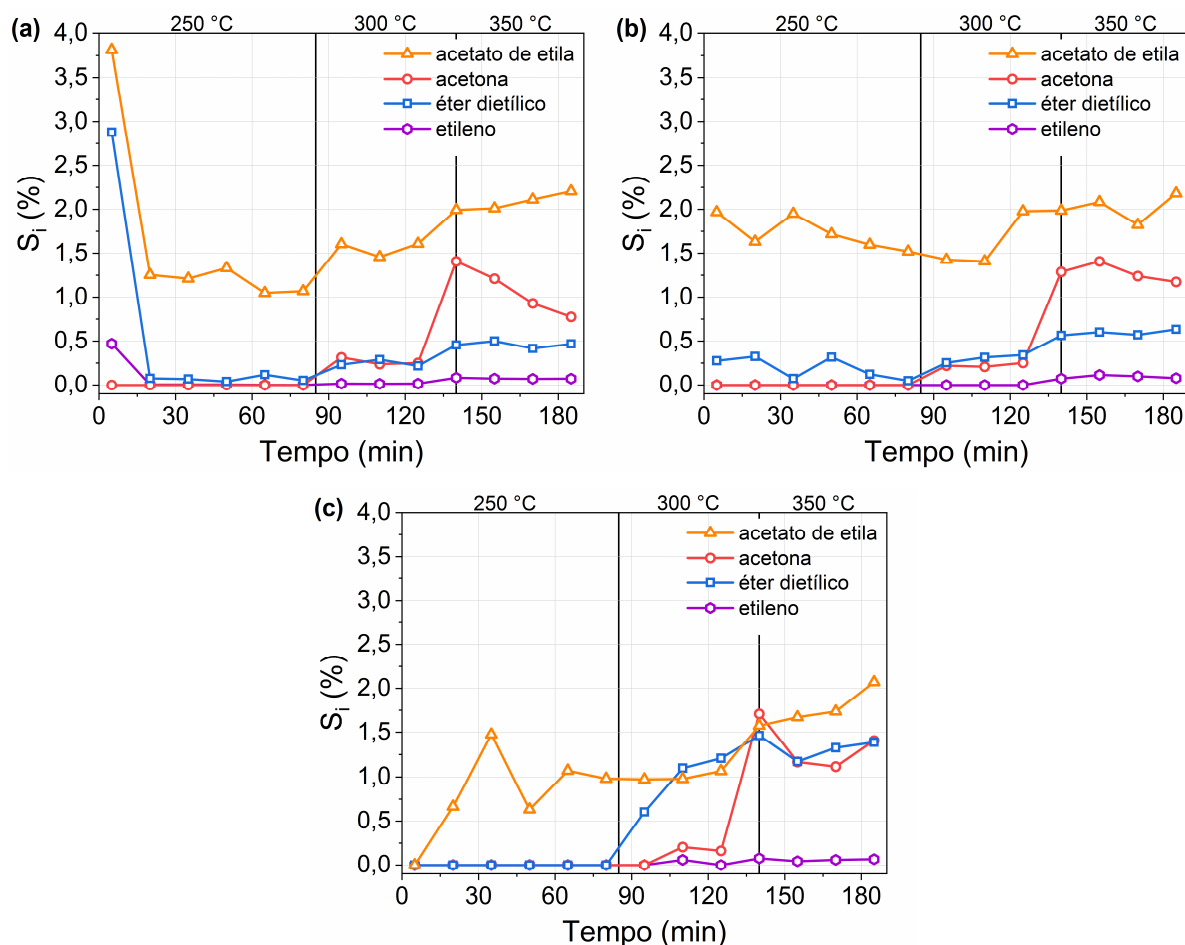


Figura 45: Efeito da temperatura na seletividade para produtos minoritários durante a auto-ativação dos catalisadores com diferentes teores de cobre: (a) C5-AA, (b) C10-AA e (c) C20-AA. Fonte: o autor.

Os sinais EXAFS relacionados com as amostras auto-ativadas foram analisados (figura 46) para cálculo dos parâmetros estruturais e eletrônicos das nanopartículas de cobre e comparar com as produzidas no método convencional de ativação. De forma semelhante ao verificado na ativação convencional (figura 31), observa-se uma diminuição na amplitude do pico referente à primeira esfera de coordenação à medida que o teor de cobre no catalisador diminui. Os espectros experimentais e os ajustes são mostrados na figura A4 do apêndice. Independentemente da rota de ativação, o tamanho das nanopartículas de Cu^0 sempre aumenta com o teor inicial de cobre no HDL.

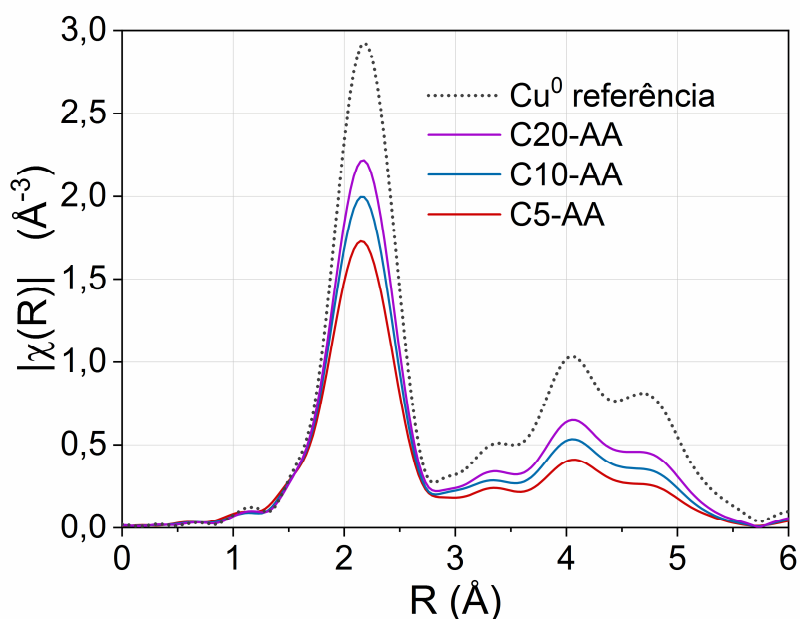


Figura 46: FT dos espectros de *quick*-EXAFS na borda K do cobre correspondentes à referência cristalina de Cu⁰ e os catalisadores com diferentes teores de cobre auto-ativados. Fonte: o autor.

Os parâmetros relacionados à estrutura das nanopartículas de cobre das amostras auto-ativadas, são mostrados na tabela 14.

Tabela 14: Parâmetros calculados a partir dos ajustes dos espectros de EXAFS das amostras com diferentes teores de cobre auto-ativadas.^(a) Fonte: o autor.

Amostra	N _{Cu-Cu} ^(a)	R _{Cu-Cu} ^(a,c) (nm)	d _{Cu} ^(b) (nm)	S _{Cu} ^(b) (m ² g _{cat} ⁻¹)	D _{Cu} ^(b) (%)
Referência	12,0	0,2555	-	-	-
C5-AA	9,79 ± 0,34	0,2536	2,1 ± 0,3	16 ± 2	50 ± 6
C10-AA	10,5 ± 0,23	0,2539	2,9 ± 0,4	23 ± 3	36 ± 5
C20-AA	11,1 ± 0,23	0,2543	4,5 ± 1,0	30 ± 7	23 ± 6

^(a)S₀² = 0,897 determinado pela referência cristalina e σ² = 0,012 Å² fixado para todas as amostras; ^(b)assumindo um modelo cuboctaédrico. ^(c)Os erros nas distâncias radiais foram de 0,002; 0,002 e 0,001 nm para C5-AA, C10-AA e C20-AA, respectivamente.

A amostra com menor teor de cobre, C5-AA, apresentou o menor tamanho de nanopartículas e maior dispersão aparente entre todos os catalisadores. Apesar disso, os parâmetros obtidos após a ativação dos catalisadores com 5 e 10% de cobre não mostraram

diferenças significativas. Em contrapartida, a amostra C20-AA apresentou considerável aumento no tamanho de partícula em relação ao mesmo catalisador ativado por meio da rota convencional (tabela 11). Vale ressaltar que nessa dimensão de partículas, uma pequena diferença de tamanho gera grande diferença em área e dispersão. A dispersão diminuiu de $31 \pm 3,5\%$ para $23 \pm 6\%$ e a área metálica dos catalisadores por grama de cobre diminuiu de 202 ± 23 para $150 \pm 36 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1}$ entre a ativação convencional (tabela 11) e auto-ativação (tabela 14) das amostras com 20% de cobre.

Em relação à composição das espécies de zinco durante a auto-ativação (figura 47), nota-se uma maior concentração de nano-ZnO e menor concentração da componente TPN. Provavelmente, a componente TPN é consumida para a formação de nano-ZnO e, para a amostra C20-AA ocorre também a transformação de uma pequena fração de TPN em nano-ZnAl₂O₄ durante a reação.

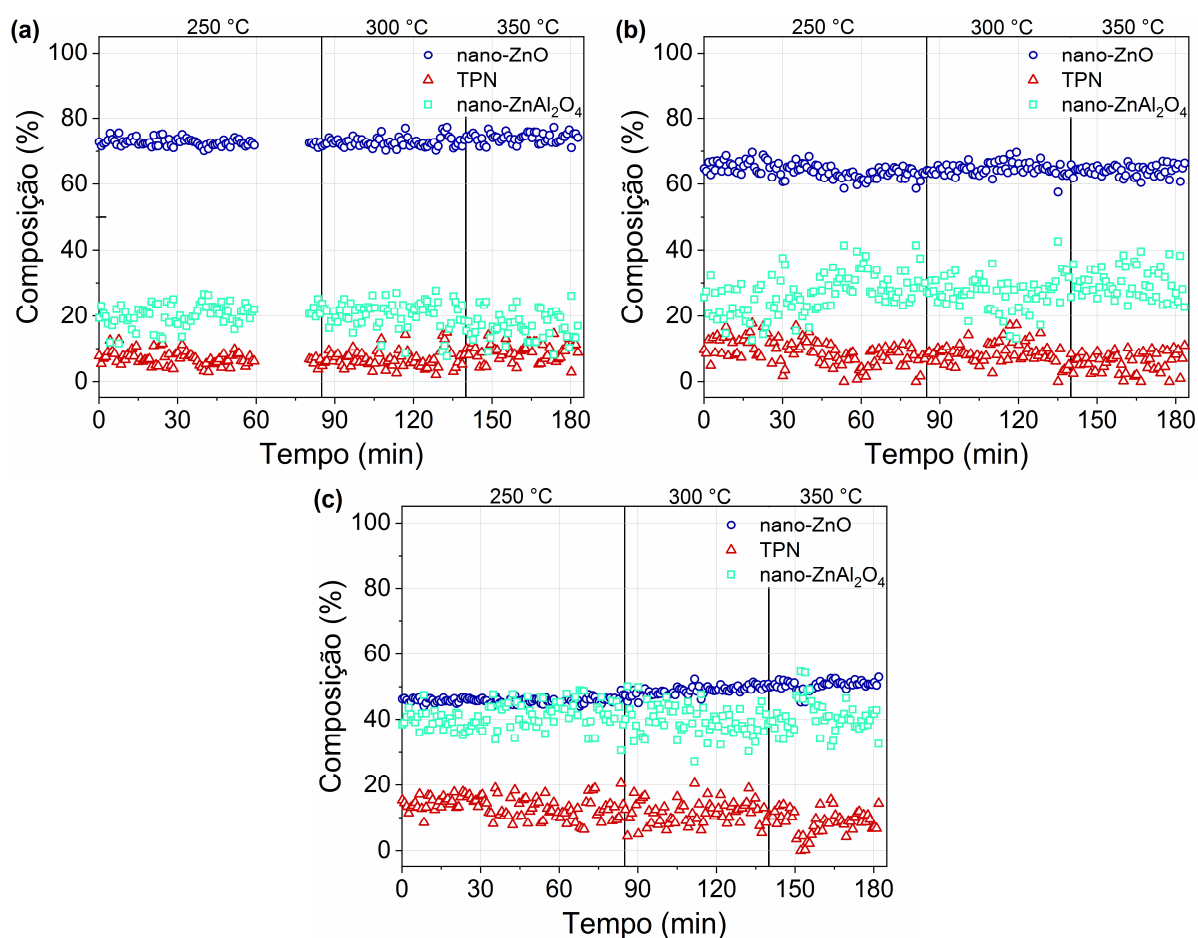


Figura 47: Perfis de concentração das espécies de zinco durante a auto-ativação na EDR em diferentes temperaturas das amostras com diferentes teores de cobre: (a) C5-AA, (c) C10-AA e (e) C20-AA. Fonte: o autor.

A distribuição das espécies nano-ZnO, TPN e nano-ZnAl₂O₄, é diferente em cada amostra dependendo da rota de ativação e do teor de cobre (figura 48). Em particular, as amostras ativadas pela rota convencional (figura 48a) sempre apresentam uma proporção maior de TPN e uma quantidade menor de nano-ZnO em comparação às amostras auto-ativadas (figura 48b). Isso influencia, não apenas na morfologia e textura das amostras, como visto anteriormente, mas pode também influenciar nas propriedades ácido-básicas do suporte e na força de interação entre o metal e o suporte.

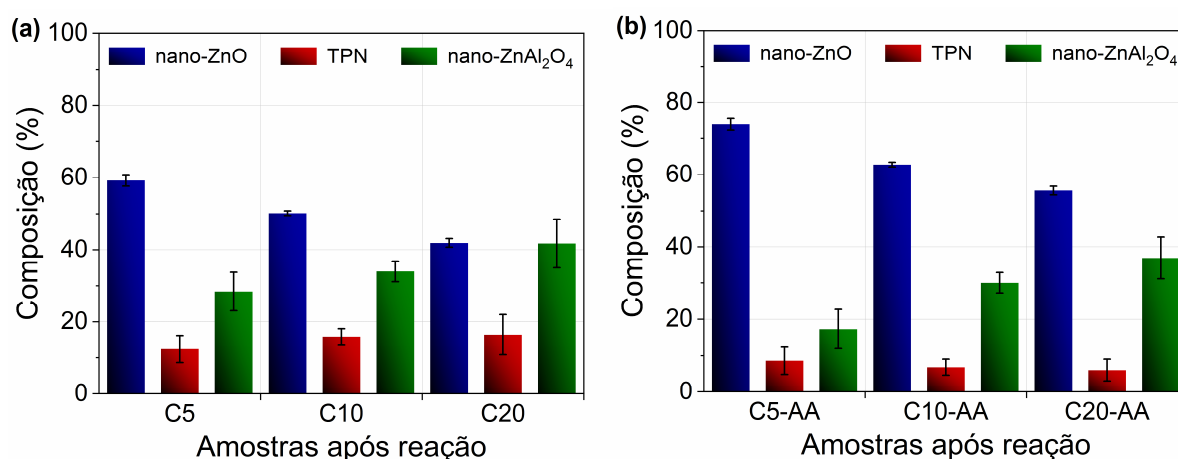


Figura 48: Composição de nano-ZnO, TPN e nano-ZnAl₂O₄ das amostras ao final das reações catalíticas: (a) ativação convencional e (b) auto-ativação. Fonte: o autor.

5.2.3. Comparação com amostra referência impregnada

Para efeito de comparação, foi preparada uma amostra como referência impregnada, contendo 20% de cobre. Como suporte foi utilizada uma mistura de 0,121 g (1,487 mmol) de ZnO (99%, Synth) e 0,167 g (1,637 mmol) de Al₂O₃ (APC-3017, Alcoa) e a adição de cobre foi feita com 50 mL de uma solução aquosa contendo 0,264 g (1,133 mmol) de nitrato de cobre hemipentahidratado (Merck®). A mistura foi submetida à evaporação rotativa à 50 °C e pressão reduzida e, em seguida, calcinada e ativada classicamente, da mesma forma que as outras amostras.

No caso da reação com a amostra de referência impregnada com 20% de cobre (IMP), é observada uma boa estabilidade à 300 °C e alta seletividade (> 99%) para formação de acetaldeído, porém com uma relativa baixa conversão, em torno de 21% (figura 49). Nas temperaturas de 350 e 400 °C é observada a rápida desativação nas primeiras 2 h de reação,

pela sinterização das partículas de cobre. Isso ocorre, devido à fraca interação das partículas de cobre com o suporte, permitindo a sua migração na superfície do catalisador.

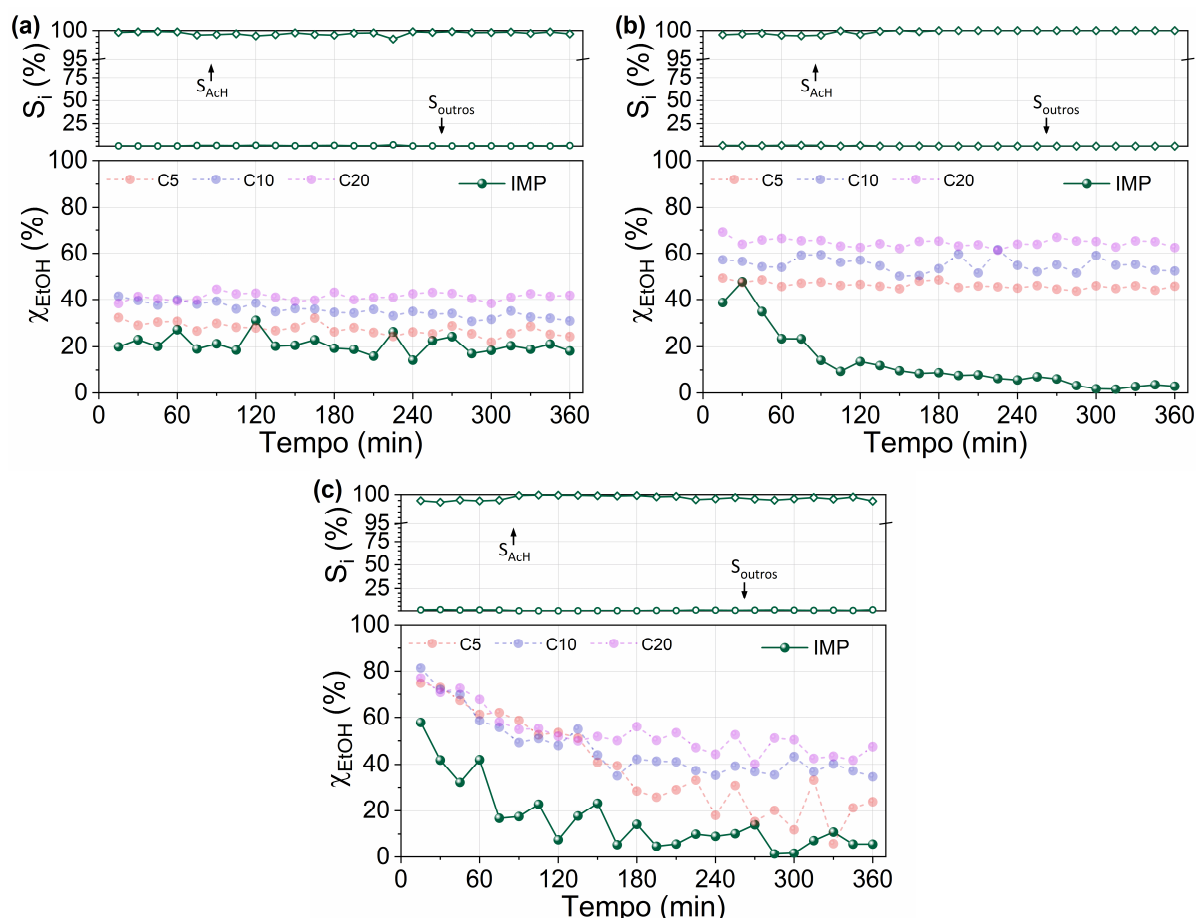


Figura 49: Conversão de etanol e seletividade a acetaldeído da amostra impregnada (IMP) comparada com as demais amostras, durante 6 h de reação em diferentes temperaturas: (a) 300 °C, (b) 350 °C e (c) 400 °C. Fonte: o autor.

Na reação a 300 °C, a sinterização das partículas não é significativa e, juntamente com a baixa conversão e a alta seletividade para acetaldeído (figuras 49a, 50 e 51a), o catalisador possui uma maior estabilidade. Com o aumento da temperatura, a conversão aumenta, por um curto período, e ocorre a desativação pela sinterização de cobre. A 350 °C ocorre a rápida desativação do catalisador por sinterização, mas a seletividade para acetaldeído se mantém elevada (figuras 49b, 50 e 51b). Na reação a 400 °C, também ocorre a rápida desativação do catalisador impregnado (figura 49c). Além do efeito mais pronunciado da sinterização (figura 50), são favorecidas as reações paralelas na superfície do suporte, como a desidratação do etanol a etileno (figura 51c), que também são relacionadas à desativação do catalisador.

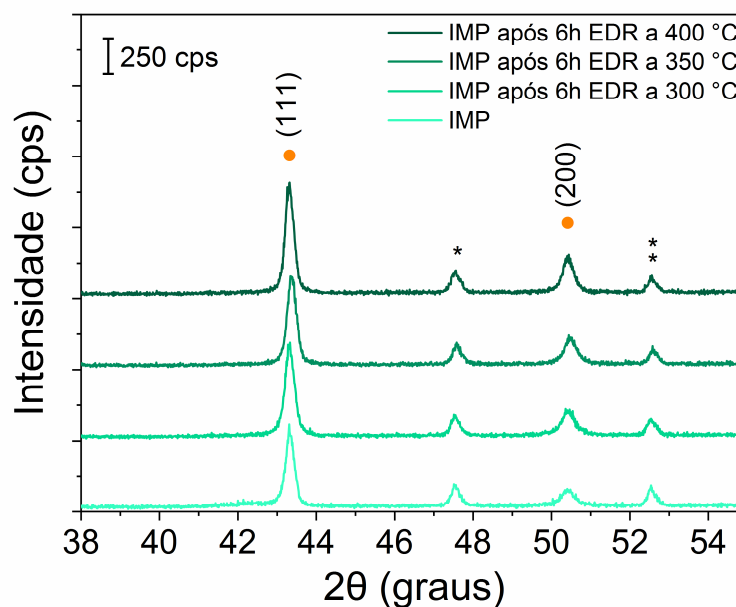


Figura 50: Padrões de DRX do catalisador IMP, antes e após 6 h de reação a 300, 350 e 400 °C. Os picos assinalados como * e ** estão relacionados com as fases ZnO e Al₂O₃ respectivamente.
Fonte: o autor.

Os DRX do catalisador ativado antes e após reação nas diferentes temperaturas (figura 51) mostram que a fase cristalina de cobre metálico já possuía cristalitos (picos (111) e (200)) relativamente grandes, de 18,7 nm, nos catalisadores recém ativados. Isso se deve à sinterização das partículas já nas etapas de calcinação (partículas de CuO) e ativação (partículas de Cu⁰). Quanto maior a temperatura utilizada na reação, maiores foram os tamanhos de cristalitos de cobre encontrados. Após 6 h de reação a 300, 350 e 400 °C, o tamanho de cristalitos evoluiu para 19,1; 20,9 e 24,3 nm, respectivamente.

Isso evidencia, novamente, a importância do suporte e promotores estruturais na dispersão e estabilidade das partículas metálicas. Neste sentido, o uso de HDL como precursores na síntese de catalisadores metálicos suportados, se mostra como alternativa eficiente, melhorando o desempenho catalítico dos materiais.

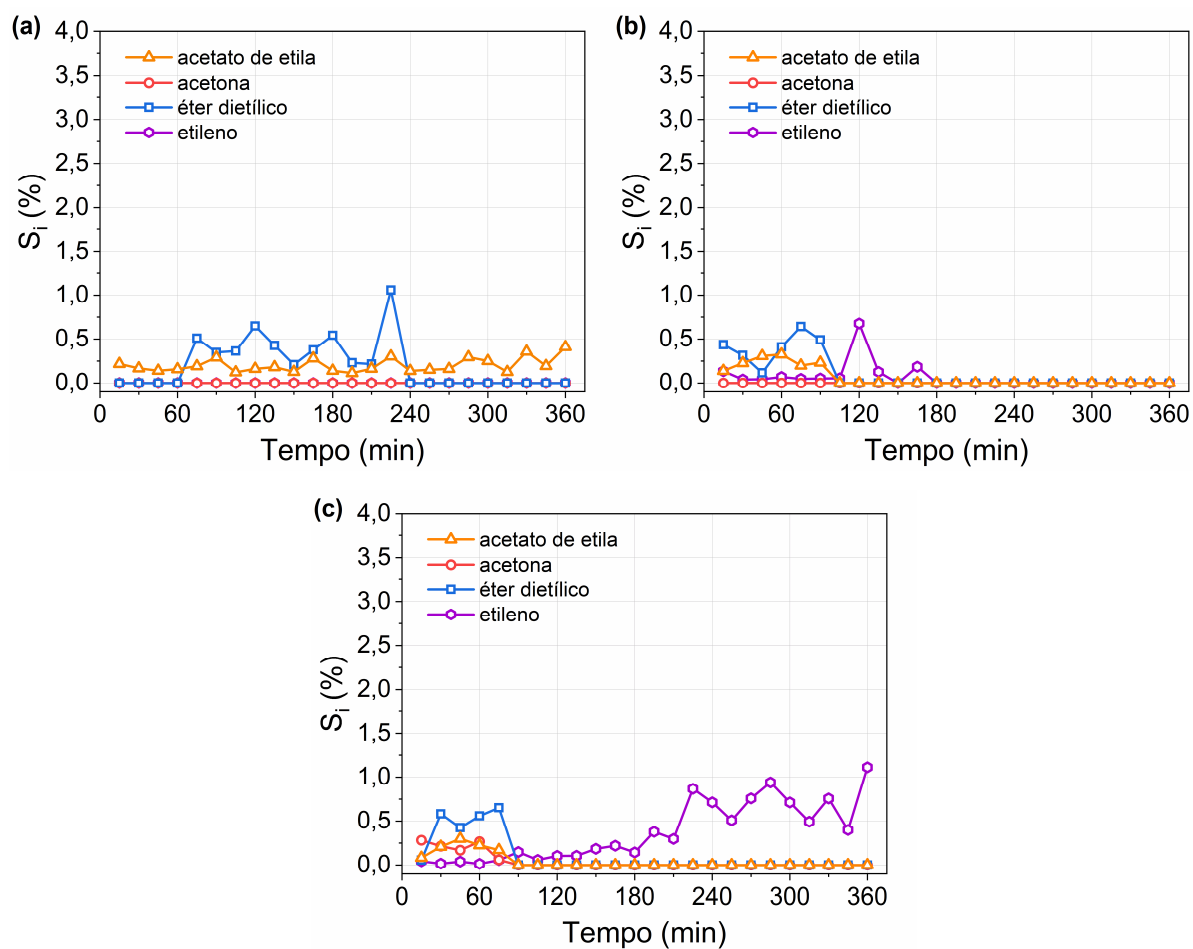


Figura 51: Seletividades para produtos minoritários durante 6 h de reação com o catalisador impregnado (IMP) em diferentes temperaturas: (a) 300 °C, (b) 350 °C e (c) 400 °C. Fonte: o autor.

6. CONCLUSÕES

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

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

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

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

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

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

REFERÊNCIAS

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

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

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

- 36 DEWILDE, J. F.; CZOPINSKI, C. J.; BHAN, A. Ethanol dehydration and dehydrogenation on γ - Al_2O_3 : mechanism of acetaldehyde formation. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 12, p. 4425-4433, 2014.
- 37 MORGENSTERN, D. A.; FORNANGO, J. P. Low-temperature reforming of ethanol over copper-plated raney nickel: a new route to sustainable hydrogen for transportation. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 4, p. 1708-1716, 2005.
- 38 WANG, Q.-N.; SHI, L.; LU, A.-H. Highly selective copper catalyst supported on mesoporous carbon for the dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde. **ChemCatChem**, v. 7, n. 18, p. 2846-2852, 2015.
- 39 LI, D. *et al.* Characterization and catalytic performance of Cu/ZnO/ Al_2O_3 water-gas shift catalysts derived from Cu-Zn-Al layered double hydroxides. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 12, p. 3175-3183, 2017.
- 40 DE WAELE, J. *et al.* Ethanol dehydrogenation over Cu catalysts promoted with Ni: stability control. **Applied Catalysis A: General**, v. 591, p. 117401, 2020.
- 41 LIGURAS, D. K.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, n. 4, p. 345-354, 2003.
- 42 WANG, C. *et al.* Low-temperature dehydrogenation of ethanol on atomically dispersed gold supported on ZnZrO_x . **ACS Catalysis**, v. 6, n. 1, p. 210-218, 2016.
- 43 ALMUKHLIFI, H. A.; BURNS, R. C. Oxidative dehydrogenation of isobutane to isobutene by pyrovanadates, $\text{M}_2\text{V}_2\text{O}_7$, where $\text{M(II)}=\text{Mn, Co, Ni, Cu and Zn}$, and Co_2VO_4 and ZnV_2O_4 : the effect of gold nanoparticles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 408, p. 26-40, 2015.
- 44 PETROLINI, D. D. *et al.* Ethanol dehydrogenative reactions catalyzed by copper supported on porous Al-Mg mixed oxides. **RSC Advances**, v. 9, p. 3294-3302, 2019.
- 45 SABATIER, P.; SENDERENS, J.-B. Decomposition catalytique de l'alcool ethylique par les metaux divisés; formation regulière d'aldehyde **Comptes Rendus**, v. 136, p. 738-741, 1903.
- 46 CONESA, J. M. *et al.* Comparative study of Cu, Ag and Ag-Cu catalysts over graphite in the ethanol dehydrogenation reaction: catalytic activity, deactivation and regeneration. **Applied Catalysis A: General**, v. 576, p. 54-64, 2019.

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

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

- 71 DUAN, X.; EVANS, D. G. **Layered double hydroxides**. Berlin: Springer, 2006.
- 72 MA, J. *et al.* Facile assembly for fast construction of intercalation hybrids of layered double hydroxides with anionic metalloporphyrin. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 26, p. 9909-9915, 2014.
- 73 WANG, Q. *et al.* Synthesis of nano-sized spherical $\text{Mg}_3\text{Al-CO}_3$ layered double hydroxide as a high-temperature CO_2 adsorbent. **RSC Advances**, v. 3, n. 10, p. 3414-3420, 2013.
- 74 STARUKH, G.; ROZOVIK, O.; ORANSKA, O. Organo/Zn-Al LDH nanocomposites for cationic dye removal from aqueous media. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 1, p. 228, 2016.
- 75 ZHAO, X. *et al.* From layered double hydroxides to ZnO-based mixed metal oxides by thermal decomposition: transformation mechanism and UV-blocking properties of the product. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 13, p. 3933-3942, 2010.
- 76 CARVALHO, H. W. P. *et al.* Thermal stability of PMMA-LDH nanocomposites: decoupling the physical barrier, radical trapping, and charring contributions using XAS/WAXS/Raman time-resolved experiments. **RSC Advances**, v. 8, p. 34670-34681, 2018.
- 77 MILLANGE, F.; WALTON, R. I.; O'HARE, D. Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg-Al-carbonate hydrotalcite-like compounds. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 7, p. 1713-1720, 2000.
- 78 LIU, X. *et al.* Experimental and theoretical investigation into the elimination of organic pollutants from solution by layered double hydroxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140-141, p. 241-248, 2013.
- 79 ZERARGA, F. *et al.* Structural, electronic and optical properties of spinel oxides ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 . **Solid State Sciences**, v. 13, n. 8, p. 1638-1648, 2011.
- 80 PAVEL, O. D. *et al.* Exploring an alternative route for meixnerite synthesis: the impact of the gaseous environment on the reconstruction of the lamellar structure and the catalytic performances. **Applied Clay Science**, v. 104, p. 59-65, 2015.
- 81 GUO, Y. *et al.* Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 69-77, 2013.
- 82 BASCIALLA, G.; REGAZZONI, A. E. Immobilization of anionic dyes by intercalation into hydrotalcite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 328, n. 1-3, p. 34-39, 2008.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- 107 GAO, P. *et al.* Preparation and activity of Cu/Zn/Al/Zr catalysts via hydrotalcite-containing precursors for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 7, p. 1447-1454, 2012.
- 108 BENFIELD, R. E. Mean coordination numbers and the non-metal-metal transition in clusters. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 88, p. 1107-1110, 1992.
- 109 HOBBS, C. *et al.* Structural transformation of layered double hydroxides: an in situ TEM analysis. **npj 2D Materials and Applications**, v. 2, p. 4, 2018.
- 110 FENG, J.-T. *et al.* Enhanced metal dispersion and hydrodechlorination properties of a Ni/Al₂O₃ catalyst derived from layered double hydroxides. **Journal of Catalysis**, v. 266, n. 2, p. 351-358, 2009.
- 111 TAKAHARA, I. *et al.* Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts. **Catalysis Letters**, v. 105, n. 3, p. 249-252, 2005.
- 112 INABA, M. *et al.* Ethanol conversion to aromatic hydrocarbons over several zeolite catalysts. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 88, n. 1, p. 135-141, 2006

APÊNDICE

Principais reações a partir da EDR

No esquema da figura A1 são mostrados, de forma simplificada, alguns dos principais produtos que podem ser obtidos a partir da reação de desidrogenação do etanol. A partir do acoplamento desidrogenativo entre acetaldeído e etanol, passando por hemiacetal, é formado acetato de etila, que pode ser usado na produção, por exemplo de ácido acético. Por outro lado, pela reação de dimerização do acetaldeído, podem ser formados diversos outros produtos.

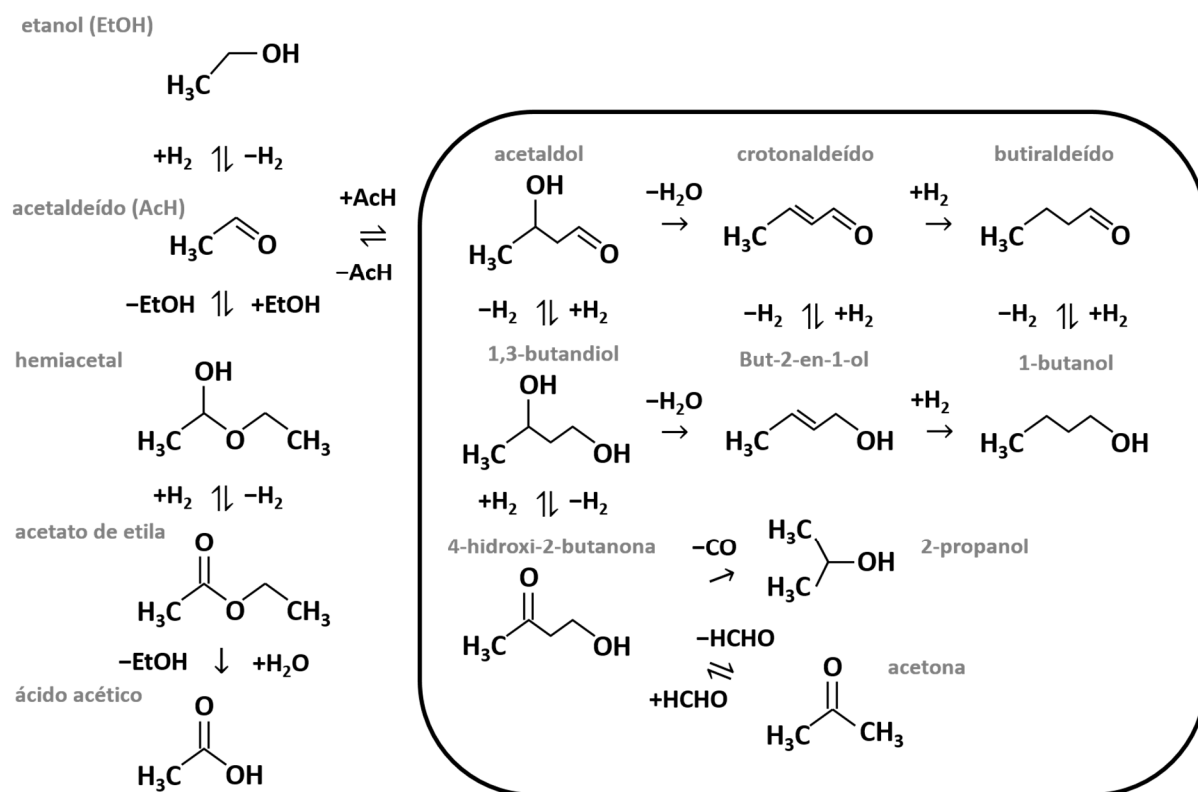


Figura A1: Algumas das possíveis reações resultantes da desidrogenação do etanol por acoplamento desidrogenativo e dimerização do acetaldeído (quadro à direita).

Fonte: adaptado das referências 15 e 33.

Curvas experimentais para determinação do tamanho de cristalito e microdeformação por DRX

Para cálculo dos tamanhos de cristalitos e microdeformação ao longo do eixo c , a posição (θ) e largura à meia altura (β) dos picos de difração (003) e (006) de cada amostra foram utilizadas na construção do gráfico a seguir (figura A2):

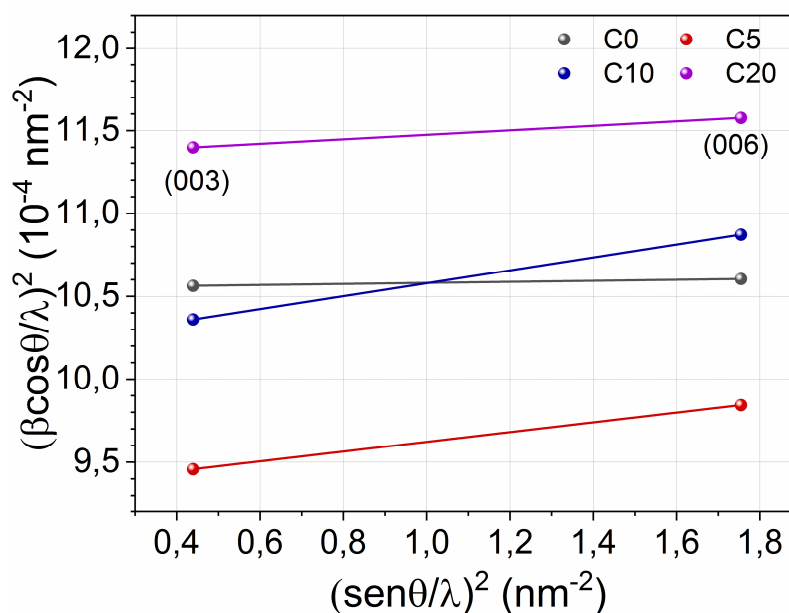


Figura A2: Curvas experimentais para determinação do tamanho de cristalito e microdeformação obtidos pelos padrões de DRX das amostras. Fonte: o autor.

Ajustes dos espectros de EXAFS relacionados com as espécies de cobre metálico

Nas figuras A3 e A4 são mostrados os espectros de EXAFS do cobre metálico nos espaços R e k de todas as amostras ativadas classicamente e auto-ativadas, juntamente com os ajustes realizados na primeira esfera de coordenação (Cu-Cu), para cálculo dos números de coordenação e parâmetros estruturais das nanopartículas.

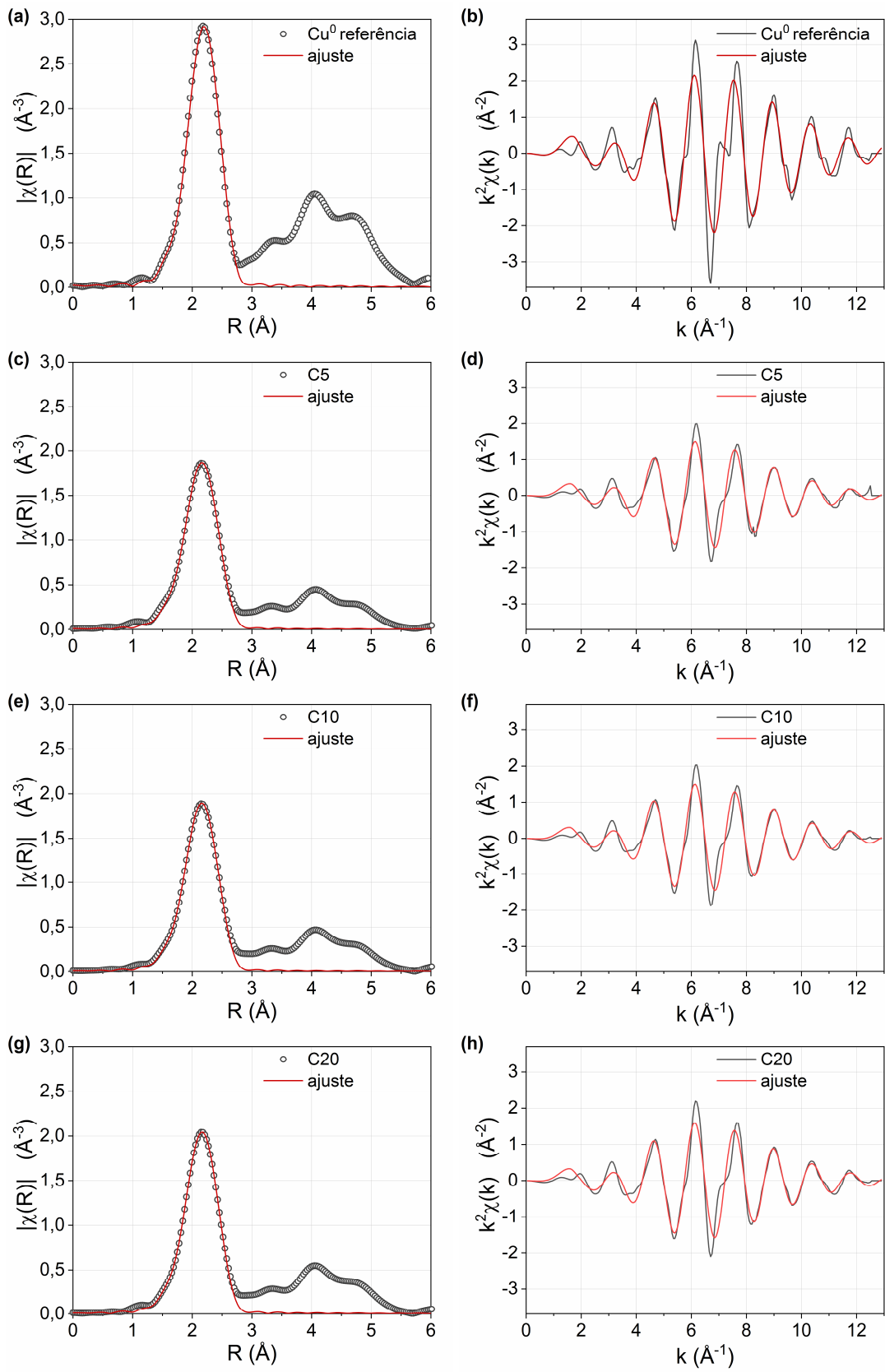


Figura A3: Curvas experimentais e ajustadas dos espectros de EXAFS das amostras ativadas classicamente, no espaço R: (a) folha de cobre referência C5, (c) C5, (e) C10 e (g) C20, e no espaço k: (b) folha de cobre referência, (d) C5, (f) C10 e (h) C20. Fonte: o autor.

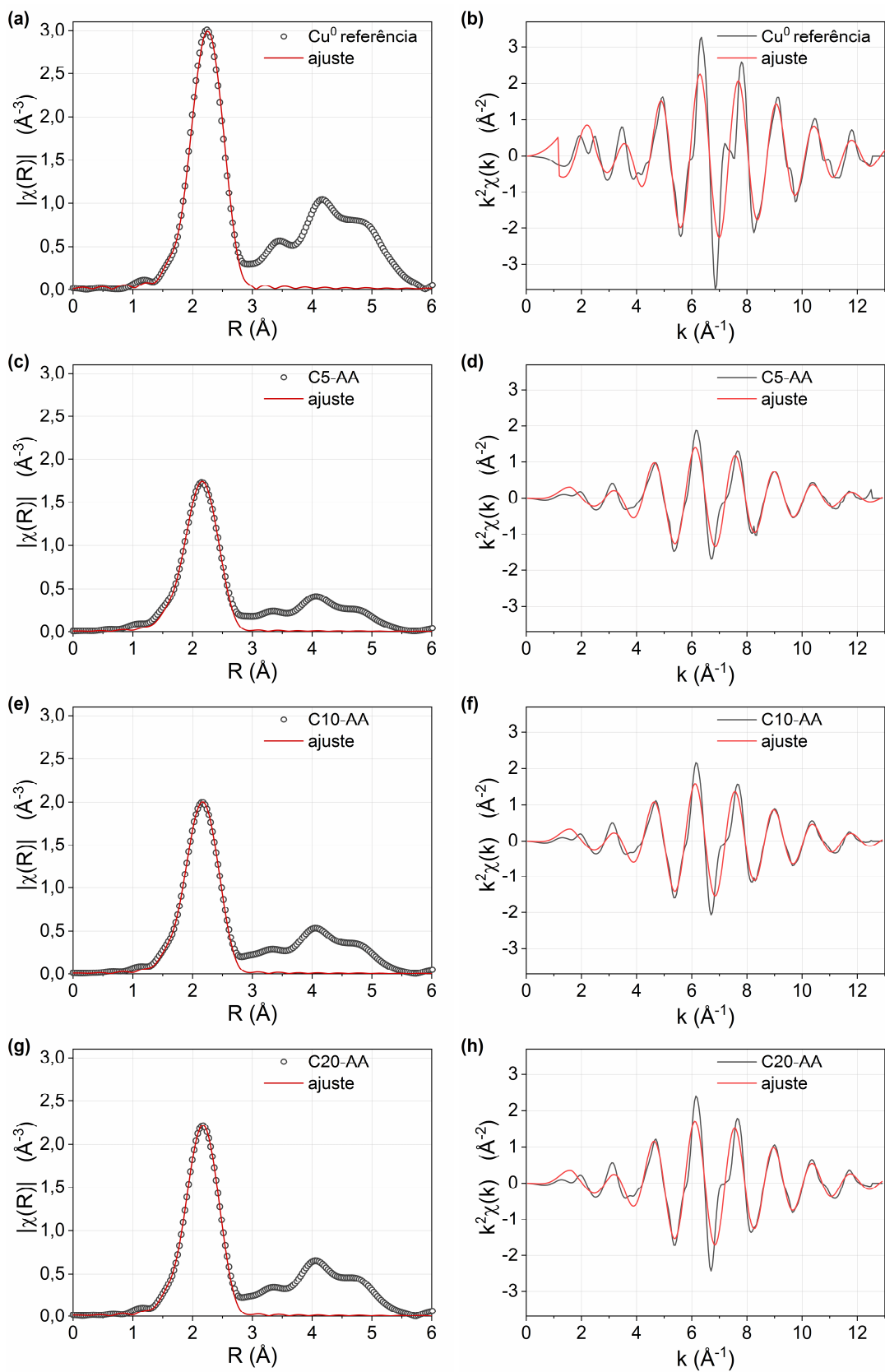


Figura A4: Curvas experimentais e ajustadas dos espectros de EXAFS das amostras auto-ativadas, no espaço R: (a) folha de cobre referência, (c) C5-AA, (e) C10-AA e (g) C20-AA, e no espaço k: (b) folha de cobre referência (d) C5-AA, (f) C10-AA e (h) C20-AA. Fonte: o autor.

Medida do tamanho de partículas por HAADF-STEM

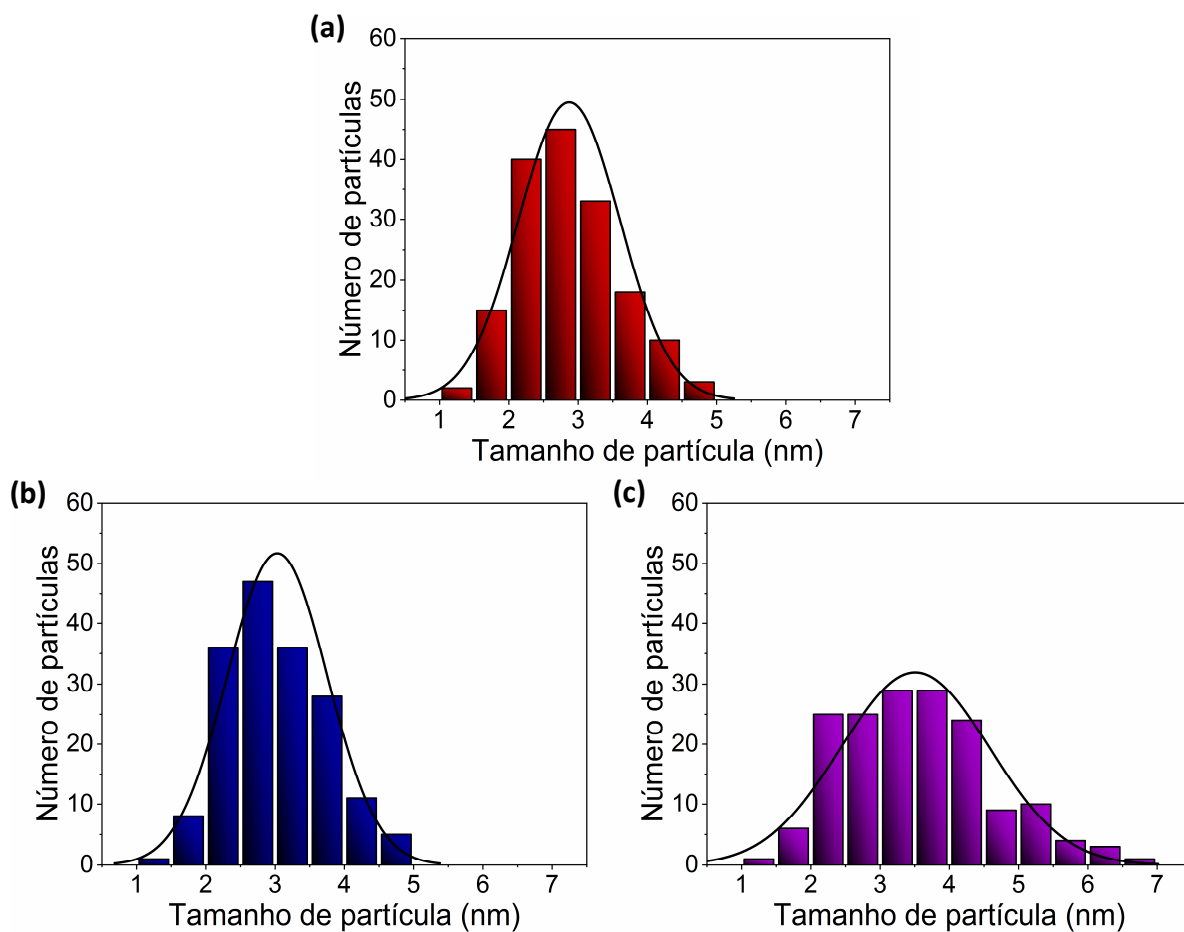


Figura A5: Histogramas obtidos pela medida do tamanho das nanopartículas de cobre metálico das amostras pelas micrografias de HAADF-STEM: (a) C5, (b) C10 e (c) C20. Fonte: o autor.

Proporção $\text{Cu}^+:\text{Cu}^0$ durante a auto-ativação das amostras

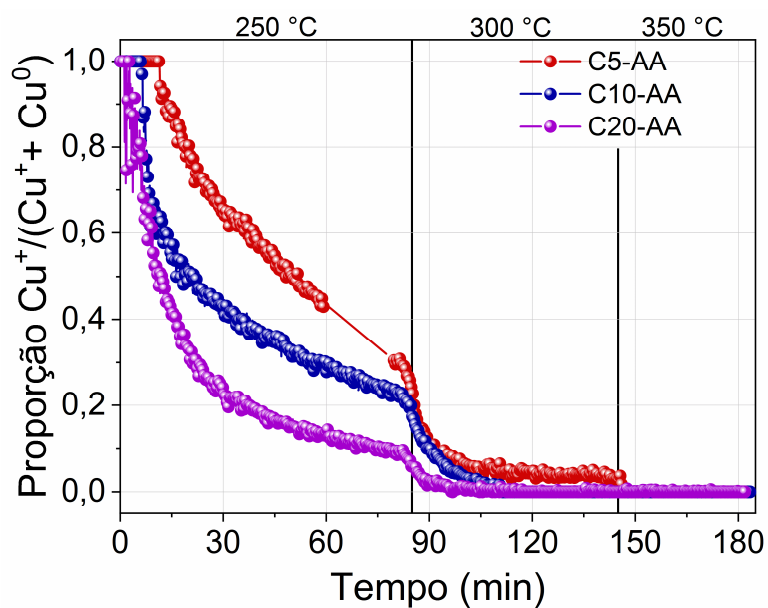


Figura A6: Proporção de $\text{Cu}^+:\text{Cu}^0$ durante a auto-ativação. Fonte: o autor.