

Universidade Federal de Juiz de Fora  
Pós-Graduação em Química  
Doutorado em Química

Weberton Reis do Carmo

**Estudo Estrutural e Determinação de Propriedades Físico-Químicas de calcinados a partir das Hidrotalcitas do tipo  $\text{MgZnAl-CO}_3$**

Juiz de Fora

2016

Weberton Reis do Carmo

**Estudo Estrutural e Determinação de Propriedades Físico-Químicas de calcinados a partir das Hidrotalcitas do tipo  $\text{MgZnAl-CO}_3$**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química: da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito necessário para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Renata Diniz  
Co-orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

Juiz de Fora  
2016

*Dedico esse trabalho a minha esposa Isa e a minha  
filha Anna Clara. Amo vocês.*

## AGRADECIMENTOS

Sou muito grato a Deus e a Nossa Senhora por todas as graças concedidas e por me iluminar sempre nos momentos que mais precisei.

Agradeço a minha esposa pela dedicação, companheirismo e por todo amor. Ainda agradeço a minha esposa e minha filha por iluminar todos os meus dias fazendo com que eles fossem mais agradáveis mesmo nos momentos mais difíceis. Sou muito grato por ter vocês na minha vida.

Aos meus pais (Helio e Maria das Graças) e aos meus irmãos (Paulo, Wellington e Wallace) por todo apoio e incentivo. Aos meus sobrinhos e cunhadas por todos os momentos divertidos.

Ao Marcio, Marilaila, Ibia e Ronaldo pela amizade e pelo apoio.

A todos meus amigos e familiares que sempre torceram por mim.

Agradeço aos meus orientares, Renata Diniz e Alexandre Leitão, que foram extremamente importantes para o desenvolvimento desse trabalho. Agradeço a eles pelos ensinamentos, profissionalismo, amizade e respeito.

Agradeço a todos os amigos do grupo de cristalografia de pequenas moléculas (GCPMOL), pelo café de cada dia, as boas conversas científicas e, principalmente pelas não científicas que sempre tornava os dias mais divertidos.

Agradeço aos amigos do grupo de sólidos e interfaces (GFQSI), por todos os momentos agradáveis, principalmente nos congressos e cursos que fizemos juntos.

Agradeço aos meus amigos e padrinhos Márcia e Léo por todo incentivo e amizade.

Ao meu amigo e “*compadre*” Chris por todo incentivo e amizade.

Agradeço aos amigos Luciano e Gustavo, pelas boas conversas, pelas boas idéias e por toda a ajuda. Ainda ao Luciano, agradeço por me receber na sua casa, durante o tempo que estive no INMETRO.

Agradeço as meninas Juliana e Thamyres por toda a ajuda.

Agradeço a todos os amigos do NEEM, e do NUPEC, por todas as boas conversas científicas e não científicas.

Agradeço ao Professor Arnaldo Faro (LABCATH-UFRJ) por abrir as portas do seu laboratório para que eu pudesse realizar os testes catalíticos. Em especial gostaria de agradecer ao Thiago que foi quem me treinou na unidade.

Agradeço a todos do LABCATH (UFRJ) pela ótima recepção tornando meus dias de trabalho no Rio de Janeiro mais agradáveis. Em especial gostaria de agradecer ao Jorge pelas boas conversas e por toda ajuda.

Agradeço ao professor Luiz Carlos de Oliveira (UFMG) pela parceria e suas alunas pelas medidas de área e de TPD. Obrigado!

Agradeço ao INMETRO pela parceria e pela possibilidade de realizar as medidas de microscopia.

Agradeço a todos os professores e funcionários do Departamento de Química da UFJF.

À Universidade Federal de Juiz de Fora por possibilitar a realização deste trabalho.

A todos os órgãos de fomento: CNPq, FAPEMIG e a CAPES pela concessão da bolsa.

Espero não ter me esquecido de ninguém. Sendo assim, a todos que de uma forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho. Muito obrigado.

*“O correr da vida embrulha tudo.  
A vida é assim: esquenta e esfria,  
aperta e daí afrouxa,  
sossega e depois desinquieta.  
O que ela quer da gente é coragem.”*

*João Guimarães Rosa*

## RESUMO

A catálise heterogênea desempenha um importante papel no desenvolvimento de tecnologias ambientais sustentáveis, abrangendo vários setores industriais. Normas cada vez mais rigorosas em relação às emissões de gases poluentes impõem melhorias nos processos empregados pela indústria. Baseado neste fato, a melhoria na preparação de catalisadores de hidrotreatamento tem ganhado atenção de vários grupos de pesquisa devido à necessidade de produzir combustíveis mais limpos contendo menos impurezas, como os compostos de enxofre. Dependendo da finalidade, o processo de desenvolvimento de um catalisador pode consistir na produção de um novo catalisador sem nenhum dado disponível a seu respeito, ou o processo pode ter como objetivo melhorar um catalisador já conhecido. Nesse trabalho, tentamos contribuir com a melhora na atividade de um catalisador já conhecido alterando os suportes no qual esse catalisador é disperso. Para isso foram sintetizados compostos de hidrotalcitas do tipo MgZnAl-carbonato que foram usados como precursores dos suportes. Após a calcinação a 500 °C os suportes foram obtidos, e impregnados com sais de cobalto e molibdênio. Esses materiais foram calcinados com o objetivo de se obter os óxidos de cobalto e molibdênio dispersos sobre a superfície dos suportes para posterior sulfetação e ativação. Essa etapa final aconteceu *in situ*, onde logo após procedeu-se à avaliação catalítica para HDS de tiofeno e HID de cicloexeno. Os precursores foram preparados a partir de diferentes rotas sintéticas tais como: coprecipitação, hidrólise de uréia e coprecipitação assistida por ultrassom. Para todas as sínteses a variação da razão molar de  $Mg^{2+}/Zn^{2+}$ ,  $y$ , ocorreu nas quantidades de 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75 e 100 mol%. Esses materiais foram caracterizados a partir de diferentes técnicas analíticas, onde foi possível constatar a formação da fase cristalina característica de compostos do tipo hidrotalcita com carbonato na região interlamelar. As análises de ICP-AES e CHN sugeriram um maior controle estequiométrico para as amostras obtidas por ultrassom e coprecipitação. A decomposição térmica das amostras de hidrotalcitas das diferentes séries, Znys, foi avaliada por difração de raios X *in situ* variando-se a temperatura no intervalo de 100 a 1000 °C, onde observou-se um comportamento térmico muito parecido para as amostras obtidas por diferentes rotas sintéticas contendo a mesma quantidade de zinco. Adicionalmente, o estudo da termod decomposição mostrou que as amostras formam uma fase amorfa próximo de 400 °C e que essa fase associada ao tamanho do cristalito é responsável pelo alargamento dos picos na região de médio ângulo no difratograma. A influencia da substituição dos cátions de  $Mg^{2+}$  por  $Zn^{2+}$  e da

metodologia de síntese nas propriedades texturais dos óxidos mistos derivados da termod decomposição das hidrotalcitas foi estudada pela adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, bem como por microscopia eletrônica de varredura, onde constatou-se que a forma de obtenção dos precursores influencia nas propriedades físico-químicas dos suportes. A avaliação catalítica dos materiais mostrou que todos aqueles testados são ativos para a hidrodessulfurização de tiofeno e hidrogenação de cicloexeno e ainda, quando comparado com o catalisador convencional suportado em alumina as amostras Zn<sub>5</sub>CoMoS, Zn<sub>15</sub>CoMoS se mostraram mais seletivas nas reações de hidrogenação e hidrodessulfurização. Em relação ao catalisador comercial todos os catalisadores da série Zn<sub>y</sub>CoMoS obtidos neste trabalho se mostraram mais seletivos, com destaque para o catalisador Zn<sub>5</sub>CoMoS que além de mais seletivo, apresentou-se mais eficiente para a hidrodessulfurização de tiofeno quando comparado ao catalisador comercial. Ainda, a partir dos resultados, o que se observa é que a atividade catalítica e a seletividade dos catalisadores são muito sensíveis a pequenas mudanças no procedimento de preparação empregado para a obtenção dos suportes, uma vez que catalisadores com composições químicas muito próximas apresentaram diferentes propriedades catalíticas.

**Palavras Chaves:** Hidrotalcitas, ZnMgAl, Óxidos mistos, Suportes, Catalisadores, Hidrodessulfurização.

## ABSTRACT

The heterogeneous catalysis plays an important role in the development of environmentally sustainable technologies, including multiple industries sectors. An increasingly stringent standard for pollutant emissions imposes an enhancement in these processes. Based on this fact, improvement in the preparation of hydrotreating catalysts is gaining attention from several research groups because of the need to produce cleaner fuels, as lower amounts of impurities such as sulfur compounds. Depending on the purpose, the development process of a catalyst may consist in an extreme situation, as the development of a new catalyst where no data is available about it, or the process may consist in improving a catalyst already known. In this work, we try to contribute to the improvement of a known catalyst already, altering the support in which it is dispersed. To these purposes hydrotalcites like  $\text{MgZnAl-CO}_3^{2-}$  compounds were synthesized. After calcination at 500 °C supports were obtained and impregnated as salts of cobalt and molybdenum. These materials were calcined to obtain oxides of cobalt and molybdenum dispersed on the surface of the supports for subsequent sulfidation and activation. This final stage was made *in situ*, where soon after occurred the catalytic evaluation for HDS of thiophene and HID of cyclohexene. The precursors were prepared from different synthetic routes such as coprecipitation, urea hydrolysis, and coprecipitation assisted by ultrasound. For all synthesis, the ratio between divalent metallic cations ( $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ ),  $y$ , was tested at 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75 and 100 mol%. These materials were studied with different analytical techniques, where the formation of the typical compounds of the phase hydrotalcite with carbonate in the interlayer region can be seen. The analysis of ICP-AES and CNH suggested greater control of stoichiometry in samples obtained by ultrasound and co-precipitation. Thermal decomposition of hydrotalcites samples from different series, Znys were investigated by X-ray diffraction *in situ*, where varying the temperature range of 100 to 1000 °C, we observed a very similar thermal response to the samples obtained by different synthetic routes but with the same zinc content. Furthermore, the study showed that thermodecomposition of the samples formed an amorphous phase around 400 °C and that the phase associated with the crystallite size is responsible by peak broadening in the region of the middle angle diffraction. The influence of the zinc content and synthesis methodology on the physicochemical properties of mixed oxide derivatives from the hydrotalcite precursor  $\text{MgZnAl-HT}$  was evaluated through the adsorption/desorption of  $\text{N}_2$

and scanning electron microscopy (SEM), where it was observed that precursors synthesis variables influence on the physicochemical properties of the supports. The catalytic evaluation of the materials showed that all of them were active for hydrodesulfurization of thiophene and hydrogenation of cyclohexene. Samples Zn5uCoMoS and Zn15cCoMoS were selectivity in the hydrogenation and hydrodesulfurization reactions than the conventional catalyst supported in alumina. Regarding the commercial catalyst, all catalysts of the Zn<sub>n</sub>sCoMoS series obtained in this study were more selective, highlighting the Zn5cCoMoS catalyst which in addition to more selective presented itself more efficient for hydrodesulfurization of thiophene as compared to the commercial catalyst. Thus, from the results it was observed that the catalytic activity and selectivity of the catalysts are sensitive to small changes in preparation procedures used to obtain the supports, since catalysts with very similar chemical compositions showed different catalytic properties.

**Keywords:** Hydrotalcites ZnMgAl, Mixed Oxide, Supports, Catalysts, Hydrodesulfurization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Limite máximo de teor de enxofre na gasolina C especificado pela ANP.....	19
Figura 2. Alguns compostos típicos encontrados em frações do petróleo.....	20
Figura 3. Possíveis caminhos de reação para HDS de tiofeno. ....	22
Figura 4. Representação simplificada do modelo da monocamada.....	26
Figura 5. Esquema representativo do modelo da intercalação. ....	27
Figura 6. Esquema ilustrativo do modelo de sinergia de contato.....	28
Figura 7. Visão esquemática das diferentes fases do modelo CoMoS.....	28
Figura 8. Representação esquemática dos hidróxidos na lamela.....	33
Figura 9. Representação esquemática da estrutura da Hidrotalcita. ....	34
Figura 10. Difratoograma típico de um composto do tipo hidrotalcita. ....	36
Figura 11. Representação esquemática da hidrólise de uréia .....	37
Figura 12. Rampa de aquecimento para obtenção do suporte. ....	41
Figura 13. Imagens do forno utilizado para caracterização por difração de raios X por policristais.....	45
Figura 14. Difração de raios X por um cristal. ....	46
Figura 15. Largura a meia altura do pico.....	47
Figura 16. Tipo de isotermas de fisissorção. ....	53
Figura 17. Tipos de histereses. ....	54
Figura 18. Patamares de aquecimento utilizados durante a sulfetação.....	58
Figura 19. Espectros Raman dos precursores.....	62
Figura 20. Espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras Znys.....	64
Figura 21. Espectros de RMN de <sup>27</sup> Al dos precursores. ....	66
Figura 22. Difratoogramas experimentais das diferentes séries de compostos do tipo hidrotalcitas. ....	70
Figura 23. Destaque da região das reflexões <i>0kl</i> . ....	73
Figura 24. Curva TGA da amostra Zn10h.....	74
Figura 25. Difratoogramas obtidos <i>in situ</i> em diferentes temperaturas da série Znyh.....	80
Figura 26. Difratoogramas obtidos <i>in situ</i> em diferentes temperaturas da série Znyc.....	83
Figura 27. Difratoogramas obtidos <i>in situ</i> em diferentes temperaturas da série Znyu.....	86
Figura 28. Difratoogramas experimentais dos suportes de catalisadores, obtidos por diferentes rotas sintéticas. ....	89
Figura 29. Tamanho dos cristalitos das series Znys-500.....	92
Figura 30. Difratoograma do suporte padrão de alumina.....	93
Figura 31. Acompanhamento do efeito memória dos óxidos mistos. ....	95
Figura 32. Espectros de RMN do estado sólido de <sup>27</sup> Al para os diferentes suportes. ....	97
Figura 33. Gráfico representativo da variação sítios octaédricos pela quantidade de zinco substituído nas amostras calcinadas. ....	100

Figura 34. Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> e distribuição radial dos poros dos suportes.....	101
Figura 35. Gráfico, amostra por área específica dos suportes obtidos por diferentes rotas sintéticas. ....	104
Figura 36. Micrografias MEV dos suportes de catalisadores.....	105
Figura 37. Perfis de dessorção à temperatura programada dos suportes Znyh-500. ....	107
Figura 38. Perfis de dessorção à temperatura programada dos suportes Znyc-500. ....	108
Figura 39. Perfis de dessorção à temperatura programada dos suportes Znyu-500. ....	109
Figura 40. Perfil de dessorção à temperatura programada do suporte Alu-500.....	110
Figura 41. Difrátogramas dos catalisadores CoMoZnys. ....	112
Figura 42. Difrátograma da amostra AluCoMo. ....	114
Figura 43. Espectros de RMN de <sup>27</sup> Al dos óxidos de cobalto e molibdênio, CoMo, suportados. ....	115
Figura 44. Espectro vibracional na região do infravermelho das séries CoMoZnys.....	118
Figura 45. Espectro vibracional na região do infravermelho para a amostra AluCoMo.....	119
Figura 46. Isotermas de adsorção e dessorção e distribuição radial do poro da amostra AluCoMo.....	120
Figura 47. Isotermas de adsorção e dessorção e distribuição radial dos poros das amostras CoMoZnys.....	121
Figura 48. Conversão de tiofeno (HDS) e hidrogenação de ciclohexeno (HID).....	126
Figura 49. Razão entre a conversão de tiofeno (HDS) e hidrogenação do ciclohexeno (HID). ....	127
Figura 50. Representação gráfica da resposta catalítica dos diferentes materiais em relação à variação da razão atômica Zn/(Zn+Co). ....	129
Figura 51. Representação gráfica da resposta catalítica dos diferentes materiais em relação à variação da razão atômica Zn/(Zn+Mo). ....	130
Figura A2.1. Difrátograma do porta amostra do forno MRI da Bruker.....	148
Figura A3.1. Gráfico de Rietved.....	150
Figura A4.1. Curvas DTA e DTA para as amostras da série Znyh.....	151
Figura A4.2. Curvas DTA e DTA para as amostras da série Znyc.....	152
Figura A4.3. Curvas DTA e DTA para as amostras da série Znyu.....	154
Figura A5.1. Difrátograma simulado a partir da estrutura cristalina do MoO <sub>3</sub> .....	156
Figura A6.1. Conversão de tiofeno (HDS) e hidrogenação de ciclohexeno (HID) em diferente vazão espacial.....	157
Figura A6.2. Comparação entre as seletividades dos catalisadores em diferentes vazões espaciais.....	158

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise química dos precursores. ....	59
Tabela 2. Dados de RMN de estado sólido de <sup>27</sup> Al dos precursosres. ....	68
Tabela 3. Dados cristalográficos dos precursores. ....	72
Tabela 4. Resultados das análises termogravimétricas para a série Znyh. ....	76
Tabela 5. Resultados das análises termogravimétricas para a série Znyc e Znyu. ....	77
Tabela 6. FWHM e tamanho de cristalito dos suportes.....	91
Tabela 7. Dados de RMN de sólidos de <sup>27</sup> Al dos diferentes suportes. ....	98
Tabela 8. Área específica (S <sub>BET</sub> ), volume e tamanho de poros dos suportes de catalisadores provenientes de diferentes rotas sintéticas.....	103
Tabela 9. Dados de RMN do núcleo de <sup>27</sup> Al das amostras dos catalisadores CoMoZn.....	116
Tabela 10. Análise elementar e textural das amostras CoMoZny. ....	122
Tabela 11. Tempo de retenção dos diferentes compostos encontrados durante os testes catalíticos.....	124
Tabela 12. Atividade catalítica dos sulfetos para HDS de tiofeno e HID de cicloexeno. ....	127
Tabela A1.1. Composição Química dos precursores.....	147
Tabela A6.1. Atividade catalítica para HDS de tiofeno e HID de cicloexeno após alteração da vazão espacial. ....	157

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

HDT – Hidrotratamento

HDS – Hidrodessulfurização

FCC - (*Fluid Catalytic Cracking*) - Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado

HID – Hidrogenação

DDS – (*Direct desulfurization*) - Dessulfurização direta

PROCONVE - Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicombustíveis.

HDL - Hidróxido Duplo Lamelar

HT – Hidrotalcitas

ICP –AES – (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*) – Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado

CHN – análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

TG – termogravimetria

DRX- Difração de raios X

FWHM- Largura total a meia altura

GSAS- *General Structure Analysis System*

RMN- Ressonância Magnética Nuclear

MHz- Megahertz

RF- Radiofrequência

FID- *Free Induction Decay*

BET- método de análise de isotermas de adsorção física (Brunauer, Emmett e Teller)

IUPAC- (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) – União Internacional de Química Pura e Aplicada

BJH – Barrett, Joyner e Halenda

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

UV - ultravioleta

SE – (*secondary electrons*) – elétrons secundários

BSE- (*backscattering electrons*) - elétrons retroespalhados

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

DIMAT - Divisão de Metrologia de Materiais

DTP- Dessorção a Temperatura Programada

UFRJ- Universidade Federal do Rio de Janeiro

UFMG- Universidade Federal de Minas Gerais

CENPES- Centro de pesquisa e desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez deMello

LABCATH- Laboratório de Catálise

SiC- carbeto de silício

CS<sub>2</sub>- dissulfeto de carbono

Al<sup>VI</sup> – alumínio octaédrico

Al<sup>IV</sup> – alumínio tetraédrico

S<sub>BET</sub>- Área específica obtida pelo método BET

D<sub>BJH</sub>- Diâmetro de poro obtido pelo método BJH

ICSD– *Inorganic Chemistry Structure Database*

COD- *Crystallography Open Database*

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	18
1.1 OBJETIVOS.....	23
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	24
2.1 CATALISADORES.....	24
2.1.1 <b>A fase ativa</b> .....	26
2.1.2 <b>Suportes</b> .....	30
2.2 <b>HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES</b> .....	33
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	39
3.1 <b>CONSIDERAÇÕES INICIAIS</b> .....	39
3.2 <b>SÍNTESES</b> .....	40
3.2.1 <b>Sínteses dos precursores</b> .....	40
3.2.1.1 <i>Síntese por Hidrólise de Uréia</i> .....	40
3.2.1.2 <i>Síntese por coprecipitação e ultrassom</i> .....	40
3.2.2 <b>Obtenção dos suportes</b> .....	41
3.2.3 <b>Preparação dos catalisadores</b> .....	41
3.3 <b>CARACTERIZAÇÕES</b> .....	42
3.3.1 <b>Análise Elementar</b> .....	42
3.3.2 <b>Espectros vibracionais</b> .....	43
3.3.3 <b>Análise térmica</b> .....	44
3.3.4 <b>Difração de raios X por policristais</b> .....	45
3.3.5 <b>RMN de sólido de alumínio , <sup>27</sup>Al</b> .....	49
3.3.6 <b>Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub></b> .....	51
3.3.7 <b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	55
3.3.8 <b>Dessorção a temperatura programada (DTP)</b> .....	56

3.4 SULFETAÇÃO E TESTES CATALÍTICOS.....	56
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>59</b>
4.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	59
4.1.1 Análise Elementar CHN e ICP.....	59
4.1.2 Espectroscopia vibracional.....	60
4.1.3 Espectroscopia de RMN de estado sólido de <sup>27</sup> Al.....	66
4.1.4 Difração de raios X por policristais.....	69
4.1.5 Análise Térmica dos precursores.....	74
4.2 SUPORTES.....	88
4.2.1 Difração de raios X por policristais.....	88
4.2.2 Efeito memória.....	94
4.2.3 Espectroscopia de RMN de estado sólido de <sup>27</sup> Al.....	96
4.2.4 Análise morfológica e textural.....	100
4.2.5 DTP de NH <sub>3</sub> .....	107
4.3 CATALISADORES SUPORTADOS.....	111
4.3.1 Difração de raios X por policristais.....	111
4.3.2 Espectroscopia de RMN de estado sólido de <sup>27</sup> Al.....	114
4.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho.....	117
4.3.4 Análise elementar e textural dos catalisadores suportados.....	120
4.3.5 Avaliação da atividade catalítica.....	123
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>131</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>134</b>
APÊNDICE A1.....	147
APÊNDICE A2.....	148
APÊNDICE A3.....	149
APÊNDICE A4.....	151
APÊNDICE A5.....	156
APÊNDICE A6.....	157

## 1. INTRODUÇÃO

A qualidade do ar é questionada há séculos, principalmente devido à expansão da população e da civilização industrial nos centros urbanos que foram responsáveis pela mudança da natureza da poluição do ar. As emissões excessivas de gases poluentes são cada vez mais evidentes e a necessidade de controle influencia o grau de desenvolvimento da tecnologia, principalmente nos setores de energia e transporte. Diversos gases podem contribuir para a poluição atmosférica, no entanto, gases como monóxido de carbono, dióxido de enxofre, óxido de nitrogênio e outros gases orgânicos tóxicos são alvos de controle por parte das legislações ambientais, pois podem afetar a saúde humana (ROCHA, 2004; SPIRO, 2009).

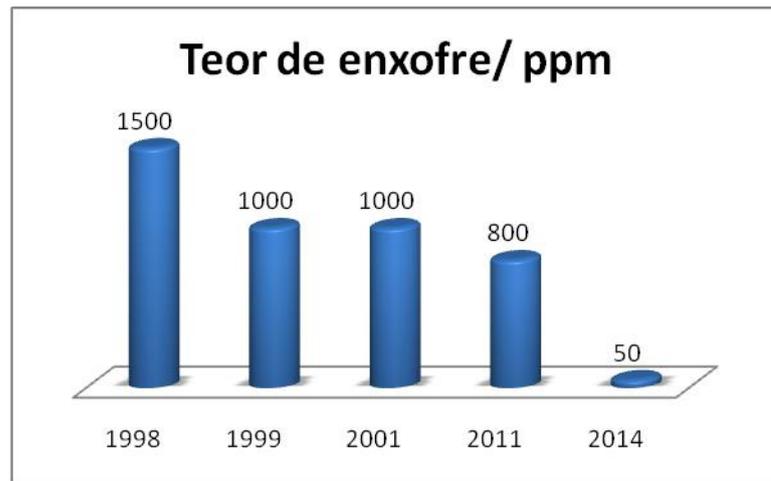
A queima de combustíveis fósseis é um dos principais causadores da poluição atmosférica. Parte dessa poluição é produzida tanto nas refinarias quanto pelo uso de combustíveis em veículos automotores e máquinas. Como consequência, as leis ambientais estão cada vez mais rigorosas no intuito de diminuir a quantidade de partículas e gases poluentes provenientes dessas fontes (ROCHA, 2004; SPIRO, 2009). Seguindo a tendência mundial em relação às questões ambientais, o Brasil vem adotando algumas medidas no intuito de diminuir as emissões de gases poluentes na atmosfera. Em particular, uma das mudanças observadas se deve a redução do teor de enxofre encontrado na gasolina e no óleo diesel.

Como parte do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos (PROCONVE), a ANP a partir da Resolução ANP n° 65 de 2011, estabeleceu novas quantidades de enxofre para óleo diesel comercializado no Brasil. A partir desta resolução, desde 2012 ficou proibido a comercialização do óleo diesel com teor de enxofre igual a 1800 ppm em alguns municípios do país, e recentemente no ano de 2014, o S1800 deixou de ser comercializado e foi substituído totalmente pelo óleo diesel com 500 ppm de enxofre (S500). Ainda no ano de 2014 ocorreu a substituição integral do óleo diesel S50 com 50 ppm de enxofre vendido em alguns municípios do país, para o S10 com 10 ppm de enxofre. Existem algumas especulações de que para o ano de 2020, a Petrobras projeta vender 60% do óleo diesel S10 e 40% do S500.

O teor de enxofre na gasolina do tipo C, que é o combustível obtido a partir da mistura da gasolina A e etanol anidro combustível, diminuiu em torno de 97% nos últimos 16 anos,

como pode ser observado pelo gráfico mostrado na figura 1. Nesse caso, a gasolina comum comercializada em todo território nacional passou a ter no máximo 50 ppm de enxofre desde o dia primeiro de janeiro de 2014 conforme estabelecido na Resolução ANP n° 40 de 2013, em substituição aos 800 ppm encontrados anteriormente na gasolina.

Figura 1. Limite máximo de teor de enxofre na gasolina C especificado pela ANP.



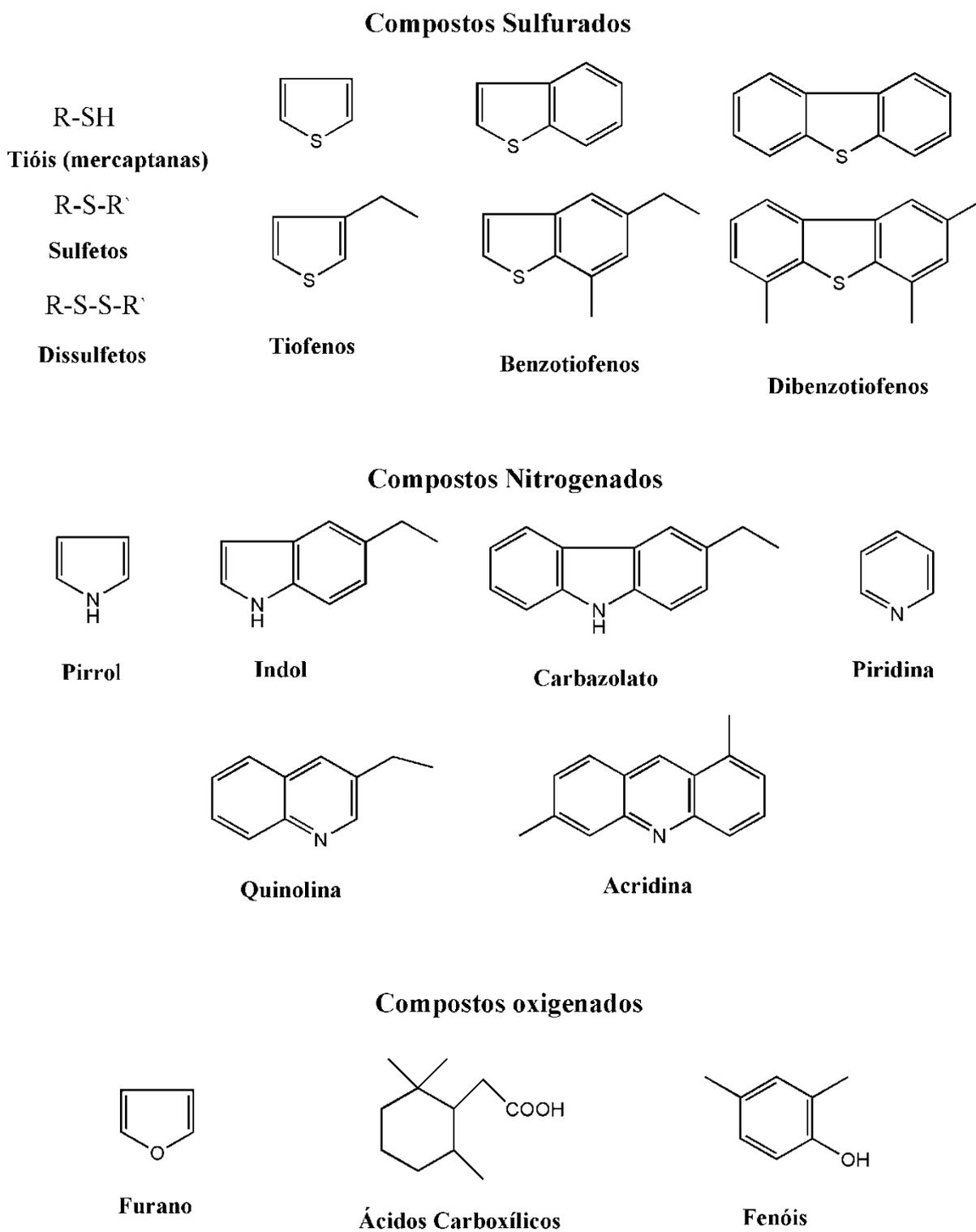
Fonte: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural, e Biocombustíveis (ANP).

Elaborado pelo próprio autor

O petróleo bruto consiste em uma complexa mistura líquida de compostos orgânicos e inorgânicos, onde predominam os hidrocarbonetos desde alcanos mais simples até os aromáticos mais complexos, apresentando também na sua composição derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organo-metálicos. Alguns compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados típicos encontrados nas frações do petróleo foram listados na literatura (TOPSØE, 1996) e estão apresentados na figura 2. Dentre os compostos citados tem-se:

- Sulfurados: tióis (mercaptanas), sulfetos, dissulfetos, tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos.
- Nitrogenados: Pirrol, indóis, carbazolatos, piridina, quinolina e acridinas.
- Oxigenados: furano, ácidos carboxílicos e fenóis.

Figura 2. Alguns compostos típicos encontrados em frações do petróleo.



Fonte: Modificado de (TOPSØE, 1996). A figura foi refeita e adaptada para o texto.

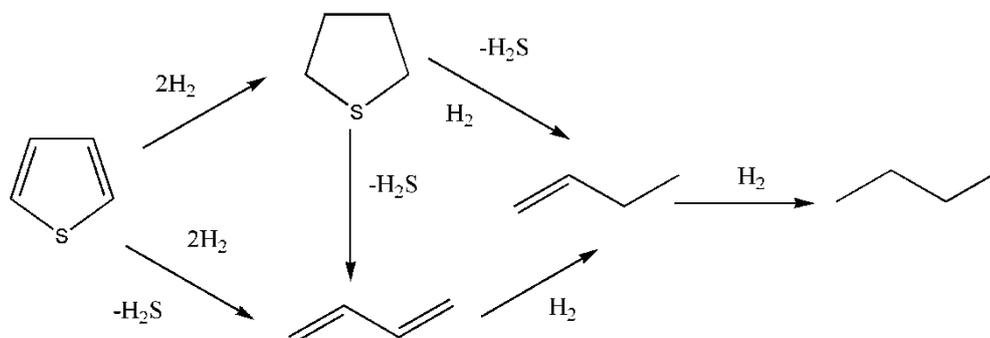
Na sua forma natural o petróleo possui poucas aplicações, servindo quase que somente como óleo combustível (BLAZATTI, 2011; MARIANO, 2001). Para agregar valor ao petróleo, transformando-o em produtos de utilidade comercial, o seu refino faz-se necessário. O refino do petróleo compreende uma série de operações físicas e químicas interligadas entre si. Nesse contexto, o processo de tratamento, de natureza química, é empregado com o objetivo de melhorar a qualidade dos produtos através da redução de impurezas, como compostos de enxofre e nitrogênio, sem causar profundas modificações nas frações. Para esse objetivo são utilizados os processos de Hidrotratamento (HDT). Esse processo consiste na reação de frações de petróleo com hidrogênio na presença de um catalisador heterogêneo, e ocorre a altas temperaturas e pressões promovendo uma acentuada melhoria na qualidade dos produtos (AGRIZZI, 2011; MARIANO, 2001).

Dentre as várias reações que ocorrem no processo de Hidrotratamento, a remoção de enxofre, referida sob o nome de Hidrodessulfurização (HDS), é uma reação que se torna cada dia mais importante a fim de garantir combustíveis menos poluentes que possam atender às legislações vigentes (ALVAREZ, 2010; JUNIOR, 2008). O dióxido de enxofre,  $\text{SO}_2$ , emitido na atmosfera é irritante ao pulmão e, dessa forma, prejudica principalmente as pessoas que sofrem de doenças respiratórias. Entretanto, os efeitos mais danosos à saúde da população em atmosfera urbana não são causados pelo dióxido de enxofre, e sim pelo aerossol do ácido sulfúrico formado pela sua oxidação. O ácido sulfúrico, além de debilitar a respiração, contribui para a chuva ácida que é responsável, por exemplo, pela danificação de monumentos encontrados ao ar livre ao redor do mundo (ROCHA, 2004; SPIRO, 2009).

As reações de hidrodessulfurização possuem uma forte dependência do tamanho e da estrutura molecular dos compostos que contêm o heteroátomo de enxofre. Nesse sentido, conforme citado por SONG (2003), a reatividade dos sulfurados possui a seguinte ordem: tiofeno > benzotiofeno > dibenzotiofeno. Especificamente, devido a sua reatividade, nesse trabalho utilizou-se o tiofeno na composição da carga modelo. O mecanismo das reações de HDS para tiofeno envolve reações de hidrogenólise e hidrogenação. A hidrogenólise ocorre a partir da quebra da ligação C-S, e hidrogenação (HID) pela saturação das duplas ligações. Uma proposta para possíveis caminhos de reação para HDS de tiofeno é ilustrado na figura 3. No primeiro caminho ocorre a dessulfurização direta do organossulfurado (DDS), enquanto no segundo caminho de reação ocorre inicialmente a hidrogenação e a formação do composto tetrahidrotiofeno seguida da hidrogenólise. É sugerida na literatura que o caminho de reação

através da formação do butadieno é a principal rota de reação para HDS de tiofeno (TOPSØE, 1996).

Figura 3. Possíveis caminhos de reação para HDS de tiofeno.



Fonte: Modificado de (TOPSØE, 1996). A figura foi refeita e adaptada para o texto.

A gasolina comercial é composta por diferentes frações provenientes de diferentes processos, sendo que o principal processo de produção da gasolina é o Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado, conhecido comumente por FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) (FECHETE, 2012). Historicamente a unidade de FCC surgiu objetivando corrigir a deficiência da produção de gasolina (ARMOR, 2011). De acordo com BRUNET (2005) a gasolina de FCC representa cerca de 30 a 40 % do conjunto total da gasolina, é a principal fonte de enxofre da mesma, entre 85-95 %. A gasolina de FCC possui também uma grande quantidade de olefinas (20-40 % p/p). Segundo ZHAO (2003) gasolinas que apresentam um elevado teor de compostos olefínicos possuem uma baixa tendência à detonação e, portanto altos valores de índice de octano ou alta octanagem (medida da capacidade antidetonante da gasolina).

A octanagem da gasolina está relacionada com a capacidade de resistência do combustível a ser comprimido sob altas pressões e temperaturas sem detonar. O índice de octano estabelece uma relação de equivalência em relação à quantidade percentual de uma mistura isoctano e n-heptano, onde atribui-se o valor zero ao n-heptano e o valor 100 ao isoctano. Dessa forma uma gasolina de octanagem 80, equivale a uma mistura de 80% de isoctano e 20% de n-heptano. Uma das formas de se representar a octanagem de um combustível é através da unidade IAD (índice antidetonante). Os valores de IAD variam entre

os diferentes combustíveis disponibilizados no mercado. Por exemplo, para as gasolinas disponibilizadas pela Petrobras os valores do IAD variam entre 87 a 95, onde IAD igual a 87 são relativos às gasolinas comuns e aditivadas, para Petrobras Premium o IAD é igual a 91 e Podium igual a 95 (PETROBRAS, 2016).

O processo de hidrodessulfurização, por utilizar o  $H_2$ , sofre competição com a hidrogenação de olefinas. Devido a esse fato, o desafio consiste em buscar por catalisadores mais seletivos que removam ao máximo os compostos de enxofre com um mínimo de saturação das olefinas (DE LA ROSA, 2004).

## 1.1 OBJETIVOS

O aperfeiçoamento na preparação de catalisadores de hidrodessulfurização tem ganhando atenção de vários grupos de pesquisa devido à necessidade de produzir combustíveis mais limpos. Sendo assim, esse trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar, a partir de diferentes técnicas, suportes derivados de hidrotalcitas para catalisadores utilizados no processo de hidrodessulfurização. Nesse sentido, os objetivos específicos foram:

- Sintetizar os precursores a partir de diferentes rotas sintéticas, bem como caracterizá-los.
- Obter e caracterizar os óxidos mistos derivados dos precursores a partir da calcinação.
- A partir do método de impregnação obter a fase precursora (óxido) dos catalisadores suportados.
- Realizar sulfetação *in situ* para ativar os catalisadores.
- Fazer os testes catalíticos a partir de uma carga modelo.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CATALISADORES

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de uma reação, sem ser consumido no processo, fornecendo um caminho de reação diferente com uma energia de ativação menor. A escolha do catalisador irá depender das condições das reações e do objetivo no qual se deseja alcançar, via de regra, algumas características são requeridas para a escolha de um catalisador, dentre elas: atividade, seletividade, tempo de vida, facilidade de regeneração, toxicidade e a partir do ponto de vista econômico, o preço. A alta atividade permite uma maior produtividade e o uso de condições moderadas durante as reações. Por outro lado, quanto maior for a seletividade de um catalisador menor são os custos de separação, purificação e tratamento de resíduos. Já em relação ao tempo de vida de um catalisador, ou seja, o tempo em que o catalisador se mantém ativo, é discutido que perdas de produção devido à necessidade de troca do catalisador podem ser reduzidas se o catalisador apresentar um grande tempo de vida útil (CAVANI, 1997).

A catálise heterogênea desempenha um papel importante na indústria e no desenvolvimento de tecnologias ambientais sustentáveis. Os catalisadores heterogêneos, na sua grande maioria são sólidos e possuem o atrativo de resistirem a altas temperaturas, suportando diferentes condições nas operações realizadas na indústria. Outro grande atrativo ocorre devido ao fato de não ser necessário adicionar uma etapa extra nos processos para separar os produtos do catalisador, resultando em processos mais eficientes e amigáveis ao meio ambiente.

Os catalisadores heterogêneos podem ser caracterizados, dentre outros, por sua forma, tamanho, distribuição do tamanho de poro e sua área de superfície. As espécies ativas constituem um ou mais compostos que podem contribuir cada um com propriedades funcionais diferentes, ou podem interagir entre si criando efeitos sinérgicos nas suas interfaces (CAVANI, 1997).

O processo de HDT utiliza catalisadores heterogêneos baseados em sulfetos metálicos de molibdênio (Mo) ou tungstênios (W) promovidos por cobalto ou níquel e opera a elevadas temperaturas e pressão de hidrogênio para remover o enxofre. Os promotores, tais como os

íons de cobalto e níquel citados anteriormente, são responsáveis por aumentar a atividade catalítica do material suportado. Os promotores podem ser classificados como físicos ou químicos, sendo que os promotores físicos são elementos ou compostos adicionados em pequenas quantidades que ajudam a estabilizar a área da superfície do material e que aumentam a sua resistência mecânica. Enquanto que promotores químicos são elementos ou compostos que modificam a atividade e a seletividade das espécies ativas (CAVANI, 1997).

Algumas combinações comuns entre os elementos ativos para o processo de hidrotratamento ocorrem entre os óxidos de cobalto ou níquel, molibdênio e tungstênio, comumente representados na literatura especializada por CoMo, NiMo e NiW, e a quantidade de metal por peso de amostra normalmente varia entre 1-4 % para o Co e Ni, 8-16 % para o Mo e 12-25 % for W. A escolha dessa relação vai depender da aplicação e da relação entre a atividade e a seletividade desejada (TOPSØE, 1996).

Especificamente, no processo de hidrodessulfurização é muito comum o estudo de sulfetos metálicos de molibdênio promovidos por cobalto. De acordo com LIU (2015) apesar da semelhança estrutural entre as fases  $WS_2$  e  $MoS_2$  é mais difícil converter o óxido de tungstênio à sua forma sulfeto correspondente, quando comparado a conversão do óxido de molibdênio.

No processo de hidrodessulfurização o catalisador de sulfeto misto de cobalto-molibdênio ( $CoMoS_x$ ) tem se mostrado com menor atividade hydrogenante em relação ao sulfeto de molibdênio promovido por níquel (BRUNET, 2005; SONG, 2003), e por isso, um esforço maior tem sido voltado à pesquisa de suportes que levem as nanopartículas CoMo a terem uma maior atividade e melhor relação dessulfurização/hidrogenação. Comumente esses catalisadores são suportados em  $\gamma$ -alumina e para melhorar a sua atividade catalítica pode ser utilizado um terceiro cátion, tais como os derivados dos metais Zn, Sn, Ti, Cr, V, Zr (KIBBY, 1976). Particularmente, o cátion divalente de zinco vem sendo usado como promotor estrutural em catalisadores do tipo cobalto-molibdênio ou níquel-molibdênio suportado em  $\gamma$ -alumina [Co-(ou Ni-)Mo/ $\gamma$ -alumina] e seu efeito sinérgico é reportado em reações de HDS (KIBBY, 1976; LINARES, 2005). A principal atividade promotora dos íons  $Zn^{2+}$  é geométrica, ou seja, os mesmos ocupam sítios tetraédricos da alumina, diminuindo a quantidade de cátions de  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  tetraédricos que são inativos em reações de HDT.

### 2.1.1 A fase ativa

Diversos modelos foram propostos para descrever a fase ativa dos catalisadores sulfetados usados no hidrotreatamento (GRANGE, 1997). O que se percebe é que as principais discussões foram realizadas baseando-se nos modelos da monocamada, da intercalação e no modelo de sinergia de contato. Sendo que, atualmente, o modelo CoMoS proposto por TOPSØE (1981) e o modelo de sinergia de contato (DELMON, 1979) são os mais aceitos para o entendimento das propriedades catalíticas dos catalisadores usados no processo de HDT.

No modelo da monocamada, figura 4, considera-se que após a calcinação os cátions de molibdênio se ligam no suporte da alumina formando uma monocamada. Nesse modelo acredita-se que a interação entre o molibdênio e o suporte de alumina ocorre por ligação de hidrogênio com a hidroxila da superfície. Conforme proposto é formado uma camada de íons  $O^{2-}$  e para compensar a carga negativa gerada são incorporados íons  $Mo^{6+}$  no topo da monocamada. Os íons  $Co^{2+}$  assumem posições tetraédricas na superfície da alumina, substituindo os íons  $Al^{3+}$ . Após a sulfetação os íons sulfetos substituem os íons  $O^{2-}$  e a presença de hidrogênio nas condições de catálise causa a remoção de alguns íons  $S^{2-}$  resultando na redução dos íons molibdênio adjacentes para  $Mo^{3+}$ , acreditando-se serem estes os sítios catalicamante ativos para HDS (TOPSØE, 1996).

Figura 4. Representação simplificada do modelo da monocamada.

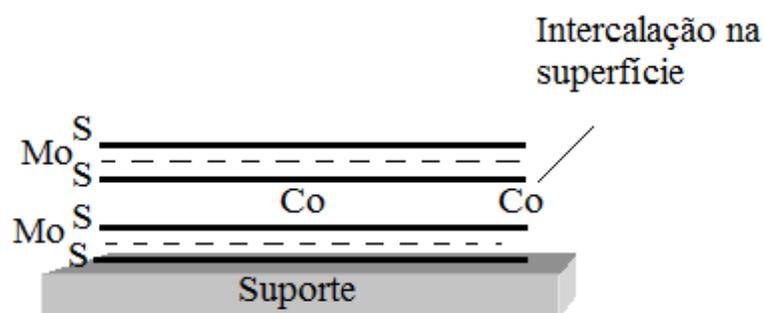


Fonte: Modificado de (TOPSØE, 1996). A figura foi refeita e adaptada para o texto.

O modelo da intercalação (VOORHOEVE, 1971) assume que o catalisador sulfetado contém a fase  $MoS_2$  na superfície do suporte da alumina, figura 5. Nesse caso, a estrutura do  $MoS_2$  consiste de placas que compreendem planos de átomos de Mo que são interpostas por planos de átomos de enxofre. Os íons  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ , segundo esse modelo, ocupariam posições

octaédricas na intercalação entre as placas, sendo estabilizados por forças de van der Waals. Mais tarde foi proposto que a intercalação dos cátions de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em cristais ideais não seriam energeticamente possíveis, e foi sugerido então um modelo modificado (FARRAGHER, 1972) assumindo que a intercalação dos cátions de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  estaria restrita na borda da superfície da rede  $\text{MoS}_2$ , onde a promoção ocorre por transferência de carga do cobalto para o molibdênio (CHIANELLI 1989; TOPSØE, 1996). A alta concentração do metal promotor leva a formação de uma segunda fase que nesse caso seria  $\text{Co}_9\text{S}_8$  para o promotor de cobalto e  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  para o promotor de níquel. A presença dessa segunda fase levou a outra explicação para a promoção, conhecida como sinergismo de contato (CHIANELLI, 1989). Vale ressaltar que o modelo da intercalação foi proposto para catalisadores  $\text{Ni}/\text{WS}_2$  e por analogia assumiu-se que esse modelo também serviria para explicar os catalisadores  $\text{CoMo}$ .

Figura 5. Esquema representativo do modelo da intercalação.

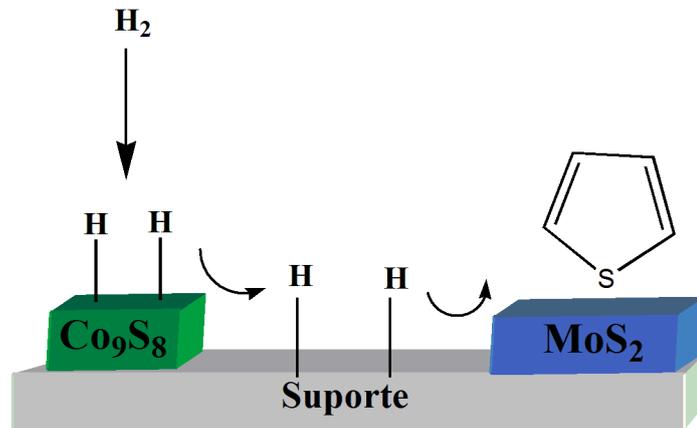


Fonte: Modificado de (TOPSØE, 1996). A figura foi refeita e adaptada para o texto.

O modelo da sinergia de contato, também conhecido como teoria do controle remoto é baseado na cooperação entre duas fases individuais de sulfetos. Para propor esse modelo os autores estudaram catalisadores  $\text{CoMo}$  não suportados e descobriram a presença das fases  $\text{Co}_9\text{S}_8$  e  $\text{MoS}_2$ , e propuseram que estas fases estariam presentes nos catalisadores suportados. O efeito promotor do cobalto foi atribuído ao contato entre as fases  $\text{Co}_9\text{S}_8$  e  $\text{MoS}_2$ . Este contato foi sugerido como resultado da migração do hidrogênio (*spillover*), durante a reação catalítica, da fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  para  $\text{MoS}_2$ , figura 6, aumentando a atividade do  $\text{MoS}_2$ . O principal papel do hidrogênio, nesse caso, é criar ou modificar o sítio catalítico ativo (GRANGE, 1997). De maneira geral, essa proposta sugere que a atividade e seletividade do sólido estão relacionados à presença de duas fases distintas de sulfetos, e que o sinergismo de contato entre essas duas fases separadas ocorre durante a reação catalítica. Normalmente o modelo de

sinergia de contato é aplicado para altas razões Co/Mo, onde após a sulfetação a altas temperaturas as partículas da fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  são formadas.

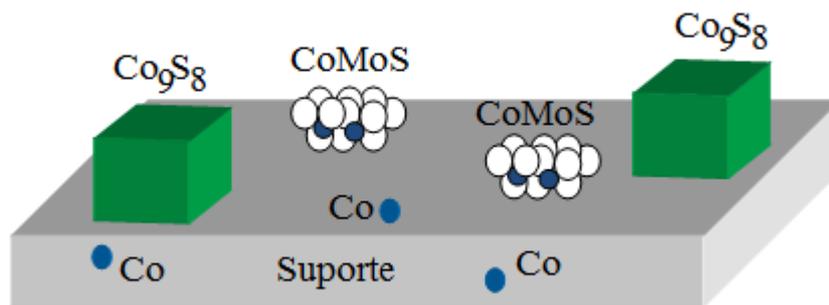
Figura 6. Esquema ilustrativo do modelo de sinergia de contato.



Fonte: Modificado de (FUJIMOTO, 1983). A figura foi refeita e adaptada para o texto

Para verificar as espécies de sulfeto de cobalto presentes nos catalisadores de hidrotratamento TOPSØE (1981) realizou caracterizações *in situ* a partir da técnica de Mössbauer apresentando informações detalhadas a respeito da fase do catalisador, e sugeriu uma nova explicação para a promoção do molibdênio a partir do modelo conhecido como CoMoS, figura 7.

Figura 7. Visão esquemática das diferentes fases do modelo CoMoS.



Fonte: Modificado de (TOPSØE, 2007; TOPSØE, 1996). A figura foi refeita e adaptada para o texto

A partir de seus estudos *in situ* TOPSØE (1981) sugere que um dos problemas do modelo de sinergia de contato se deve ao fato de não levar em consideração a presença da fase CoMoS observada em seu trabalho, além do fato de que a presença da fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  não ser uma característica geral de todos os catalisadores, visto que não observou a presença dessa fase nos catalisadores suportados em alumina. Ainda em relação ao modelo da monocamada os seus resultados indicaram que de fato, alguma quantidade de cobalto permanece no suporte após a sulfetação, no entanto, conforme sugerido a maior parte dos átomos de cobalto são encontrados na superfície da fase CoMoS, e essa quantidade de cobalto não foi levado em consideração no modelo da monocamada. TOPSØE (1981) ressalta que a maioria das observações feitas em seu trabalho está de acordo com o modelo da intercalação, no entanto, ainda existe algum desacordo, principalmente, no que se refere ao fato de que a fase CoMoS não se assemelha a fase  $\text{MoS}_2$  com átomos de cobalto pseudo-intercalados na superfície.

Pesquisadores da Haldor Topsoe (TOPSØE, 2007; TOPSØE, 1981) verificaram que a fase CoMoS possui uma estrutura do tipo  $\text{MoS}_2$  com os átomos promotores localizados nas bordas. Quando isso acontece as bordas dos cristais de  $\text{MoS}_2$  são as mais ativas cataliticamente enquanto que as faces basais dos cristais são praticamente inertes. Dependendo da interação com o suporte, a estrutura CoMoS pode estar presente em dois diferentes tipos, denominados tipo I e tipo II, apresentando diferentes propriedades catalíticas. A estrutura do tipo I possui baixa atividade catalítica, enquanto que a estrutura do tipo II é caracterizada pela alta atividade catalítica. A obtenção das fases do tipo I e II está relacionado com a temperatura utilizada durante a sulfetação, sendo que, a fase do tipo I é formada a baixa temperatura e possui uma forte interação com o suporte, enquanto que a do tipo II é formada a altas temperaturas de sulfetação e apresenta uma baixa interação com o suporte.

Outra importante contribuição em relação aos sítios ativos foi à observação dos sítios “*Brim*” que são sítios metálicos localizados nas regiões adjacentes das bordas da estrutura  $\text{MoS}_2$  e CoMoS (TOPSØE, 2007).

O dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) possui diferentes formas polimórficas descritas, dentre elas as fases 1T, 2H e 3H, sendo a fase 1T metaestável (WYPYCH, 2014). O molibdênio se coordena a 6 átomos de enxofre em uma geometria octaédrica distorcida na fase 1T, e nas fases 2H e 3R o molibdênio assume a geometria trigonal prismática. Normalmente a fase ativa 2H é obtida *in situ* pela sulfetação de misturas de óxidos suportados (WYPYCH, 2014).

### 2.1.2 Suportes

Normalmente substâncias cataliticamente ativas são dispersas em materiais denominados de suportes. O papel do suporte está relacionado à melhoria do desempenho catalítico a partir do aumento da área da superfície dos componentes cataliticamente ativos, visto que estes se espalham pela superfície do suporte, além de contribuir para as estabilidades térmica, química e mecânica. Os suportes também podem proporcionar ao catalisador novas funções catalíticas, quando participam de alguma maneira da reação catalítica.

A literatura (TOPSØE, 1981) sugere que o suporte não somente auxilia na dispersão da fase ativa como também pode influenciar na forma química no qual os elementos ativos estão presentes. A alta dispersão permite um aumento na superfície dos componentes ativos, enquanto que as diferentes interações entre o suporte e o catalisador podem permitir ao catalisador um alto desempenho. De acordo com CAVANI (1991) as espécies ativas são depositadas sobre a superfície do suporte e constituem uma fração mínima do catalisador, sendo assim os suportes são materiais presentes em grandes quantidades e, portanto, são responsáveis por reduzir o preço dos catalisadores, visto que normalmente as espécies ativas elevam o seu preço.

Durante as últimas décadas o efeito do suporte tem recebido especial atenção devido à sua importância em catalisadores como, por exemplo, aqueles usados no processo de hidrodessulfurização. Conforme citado anteriormente, os catalisadores de HDS comerciais são geralmente compostos de uma fase ativa de sulfeto suportado sobre alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

As aluminas utilizadas como suporte para os catalisadores de HDS possuem elevada área superficial, normalmente entre  $100\text{-}500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . As principais vantagens para a escolha da alumina foram listadas por SILVA (1998), dentre elas se destacam o baixo custo, boa resistência mecânica e térmica, além da presença de sítios ácidos que variam normalmente entre fraco e moderado, além da capacidade de ser regenerar após o uso intensivo nos processos de hidrotreatamento. No entanto, outros materiais usados como suportes podem contribuir para a formação de catalisadores com melhor atividade intrínseca em relação ao suportes convencionais. Essas melhorias ocorrem, principalmente, devido ao aumento da dispersão das fases ativas, melhor interação entre as fases ativas e o suporte, efeito de acidez e efeitos geométricos resultantes em maior exposição dos sítios ativos (BREYSSE, 2003; SILVA, 1998).

O trabalho de BREYSSE (2003) destaca a importância dos estudos de novos catalisadores com base nos suportes, e ressalta que muitas vezes esses estudos estão relacionados com novos métodos de preparação do suporte com diferentes propriedades texturais ou a um novo método de deposição da fase ativa. Ainda, perante o grande desafio de obter combustíveis com baixa quantidade de enxofre, pesquisas estão sendo realizadas no intuito de preparar catalisadores mais ativos. Sendo assim, tem-se variado o método de preparação dos catalisadores, mudando os componentes ativos, alterando os suportes ou a combinação de ambos.

Diferentes técnicas podem ser usadas para incorporar as espécies cataliticamente ativas sobre o suporte, onde se destaca o processo de impregnação. Nesse processo é utilizada uma solução do metal no qual se deseja impregnar com concentração suficiente para atingir o teor de metal sobre o suporte. Duas formas de impregnação são bastante comuns no preparo desses materiais conhecidas como impregnação seca ou “umidade incipiente” e impregnação por via úmida, e a principal diferença se deve ao volume de solução adicionado ao suporte (SCHMAL, 2011). Na impregnação seca o volume de solução não excede o volume de poro do suporte ao contrário da impregnação por via úmida que usa um excesso de solução em relação ao volume do poro (CAMPANATI, 2003).

A adição parcial de zinco em catalisadores tradicionais é uma maneira de se obter catalisadores mais baratos e de fácil obtenção utilizando processos sintéticos simples. O zinco pode ser incorporado de diferentes maneiras no suporte, por exemplo, pode ser impregnado no material sintetizado ou pode ser inserido durante a síntese do suporte. Nesse contexto, existe um grande interesse nos suportes derivados de compostos do tipo hidrotalcitas, cuja definição se encontra mais adiante do texto. O interesse nesses compostos ocorre, porque a síntese deles é um método efetivo de se incorporar cátions  $Zn^{2+}$  na obtenção de catalisadores ou suportes de catalisadores. A literatura (MONTANARI, 2010) reporta que os compostos do tipo ZnAl-HT têm um papel importante para indústria, mas destaca que estudos a respeito desse material usado como catalisadores ou suporte de catalisadores são escassos.

Os óxidos mistos possuem diferentes aplicações e pertencem a uma importante classe de materiais devido a suas propriedades físico-químicas. Dentre as várias possibilidades de uso desses materiais se destaca o campo da catálise (ABDOLLAHIFAR, 2014; CARVALHO, 2013; CHEN, 2014; RĂCIULETE, 2014; SHAHADAT HUSSAIN, 2014; YADAV, 2013), onde esses materiais podem ser usados tanto como catalisadores ou como suportes para catalisadores. Os óxidos mistos podem ser obtidos pela decomposição de compostos do tipo

hidrotalcita, onde os materiais lamelares são colapsados levando à formação de materiais caracterizados por uma elevada área superficial, propriedades básicas e formação de uma mistura homogênea de óxidos que são estáveis ao tratamento térmico (VALENTE, 2010).

Em seu trabalho de pesquisa ALVAREZ (2010) sintetizou uma série de catalisadores do tipo CoMo suportados em óxidos mistos de zinco e alumínio (CoMo/ZnAl). Os suportes foram obtidos a partir da calcinação de compostos do tipo hidrotalcitas cuja razão molar Al/(Al+Zn) utilizada durante a síntese variou entre 0 e 1, os catalisadores foram testados em reações de HDS de tiofeno. Os resultados mostraram uma atividade máxima na razão molar Al/(Al+Zn) de 0,25. Os autores sugeriram que esse resultado pode estar associado a uma melhor combinação de óxidos de alumínio e zinco, concluindo que esses catalisadores poderiam ser usados nas reações de HDS.

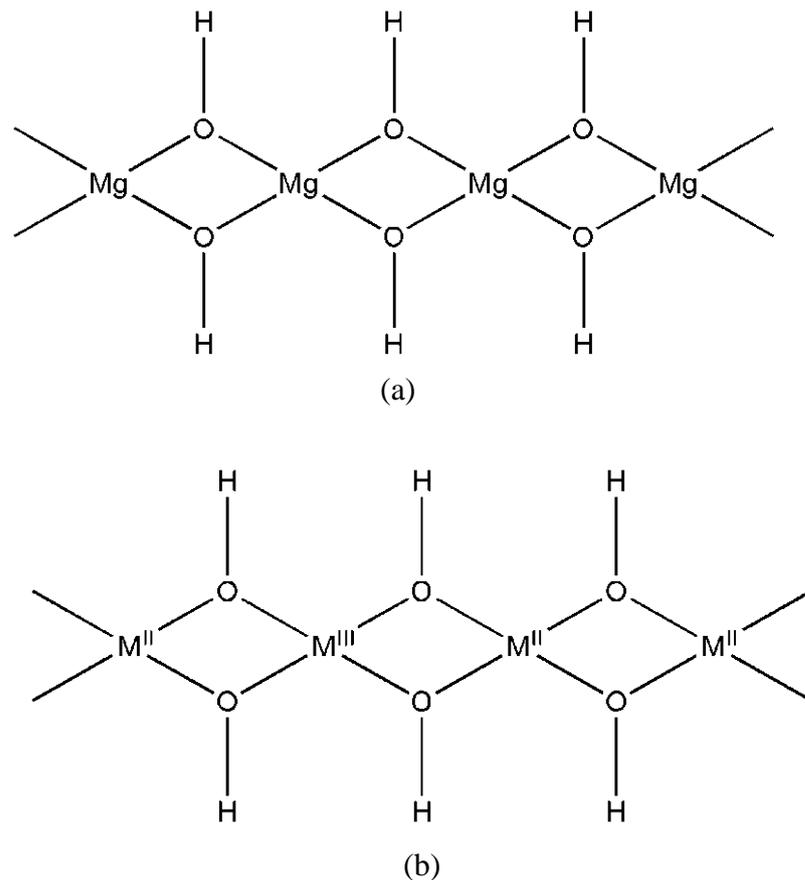
Em um trabalho de tese do grupo, estudou-se a atividade catalítica dos catalisadores CoMo suportados em óxidos mistos derivados de hidrotalcitas do tipo Mg-Co-Al e Ni-Co-Al e comparou-se os resultados com catalisadores convencionais suportados em alumina (CHAGAS, 2013). A partir dos estudos observou-se que todos os catalisadores suportados em óxidos mistos da série Mg-Co-Al apresentaram uma menor atividade para HDS de tiofeno e uma maior seletividade quando comparado com os catalisadores convencionais. Esse comportamento foi atribuído aos altos teores de cobalto presentes nos suportes. Em relação aos catalisadores suportados em óxidos mistos derivados da série Ni-Co-Al conclui-se que esses materiais apresentaram os piores resultados para a relação HDS/HID em comparação a aos catalisadores da série Mg-Co-Al e os suportados em alumina testados nesse trabalho.

Recentemente catalisadores CoMo aplicados no processo de HDS para gasolinas derivadas da unidade de FCC foram preparados utilizando suportes do tipo ZnAl-HDL. Os testes catalíticos foram realizados utilizando amostras de gasolina de FCC real, e o desempenho desses novos catalisadores foram comparadas com a dos catalisadores tradicionais CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (WANG, 2015). A partir desse trabalho os autores perceberam que os catalisadores preparados com o suporte de ZnAl-HDL apresentaram uma maior seletividade em relação aos catalisadores preparados com os suportes tradicionais e uma menor atividade catalítica.

## 2.2. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

As Hidrotalcitas (HT) ou Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), tanto naturais quanto sintéticos são conhecidos a várias décadas e pertencem à classe de materiais inorgânicos onde sua estrutura lamelar pode ser entendida pela substituição química de íons divalentes nas camadas do tipo brucita  $Mg(OH)_2$ , figura 8a, por cátions de metais trivalentes  $M^{3+}$ , figura 8b. Essa substituição cria uma camada com carga positiva  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}$  que é compensada por anions interlamelares,  $A^{m-}$ , figura 9 (VIEIRA, 2009a).

Figura 8. Representação esquemática dos hidróxidos na lamela.



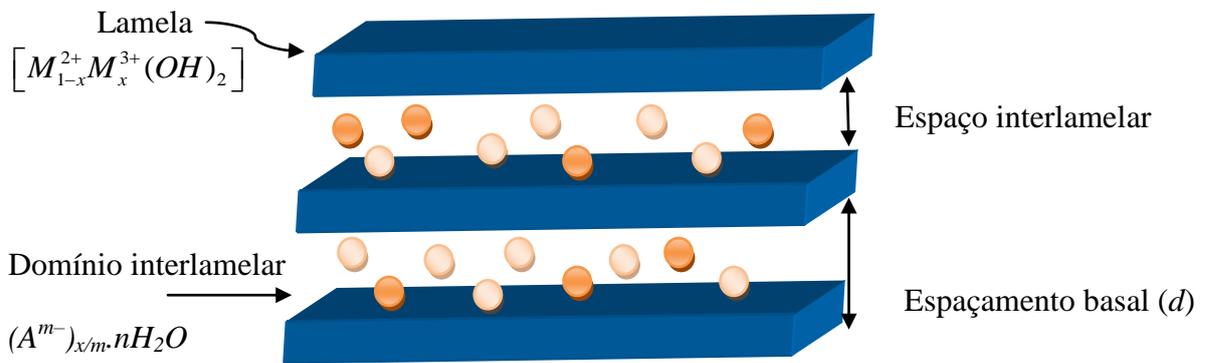
Legenda: (a) Lamela da Brucita; (b) Lamela da Hidrotalcita

Elaborado pelo próprio autor, 2016

Nos compostos lamelares o espaço interlamelar é entendido como o espaçamento existente entre as superfícies de duas lamelas adjacentes, enquanto que o espaçamento basal

(*d*) é dado pela espessura da lamela mais a distância interlamelar, figura 9. A região interlamelar é flexível e sua dimensão, vai depender das espécies intercaladas, bem como de suas orientações.

Figura 9. Representação esquemática da estrutura da Hidrotalcita.



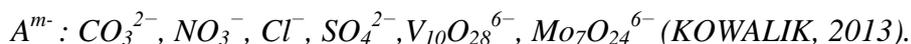
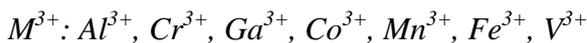
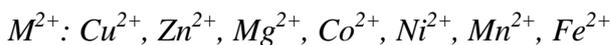
Legenda: As esferas representam os ânions ( $A^{m-}$ ) e moléculas de água intercaladas.

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

HDL são representadas pela fórmula geral representada na equação 1. Fases puras desses compostos podem ser obtidas, geralmente, em um intervalo de  $0,2 \leq x \leq 0,33$ . Valores fora desse intervalo podem produzir, por exemplo, boehmita ( $Al(OH)_3$ ) e hidromagnesita ( $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ).



sendo



A possibilidade de variar a identidade e a proporção dos cátions di- e trivalentes assim como a identidade dos íons interlamelares fornecem uma grande variedade de materiais com

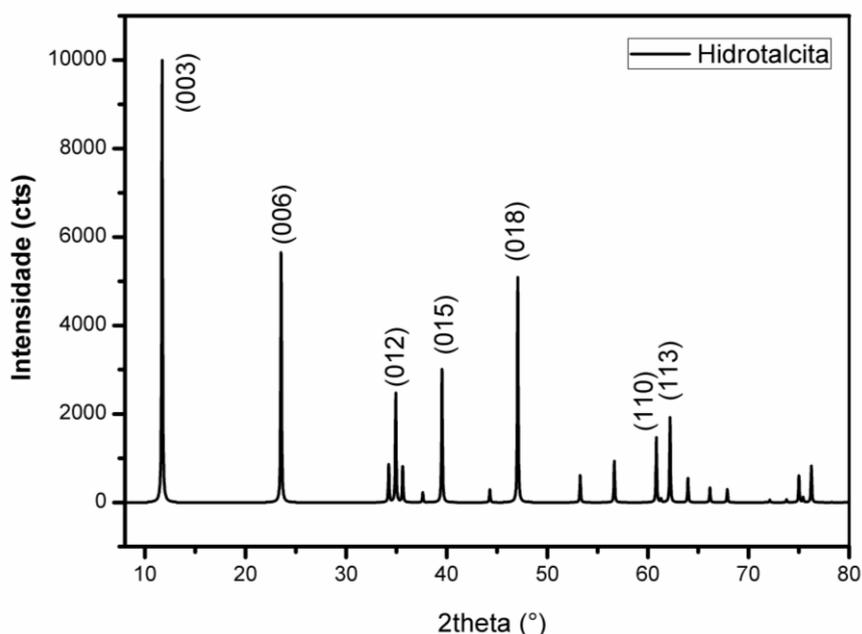
diferentes propriedades e aplicações (AHMED, 2012; ANGELESCU, 2008; HOLGADO, 2003; ISLAM,PATEL, 2010; KOVANDA, 2011; WANG, 2012; WANG, 2011).

A facilidade de formação dos hidróxidos duplos lamelares está relacionada com a capacidade do ânion de estabilizar a estrutura lamelar, sendo a ordem de estabilização em ordem decrescente igual a:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$  (MYIATA, 1983).

Para uma argila aniônica com fórmula  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , os ânions carbonatos são intercalados entre as lamelas de hidróxidos duplos de magnésio e alumínio. Os cátions  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  estão rodeados octaedricamente por íons hidroxila. Esses octaedros encontram-se ligados através das suas arestas formando camadas bidimensionais que são ligadas entre si por ligações de hidrogênio (CREPALDI, 1998). Dependendo da forma em que ocorre esse empilhamento, dois tipo de sistemas cristalinos podem ser formados. Um sistema romboédrico, cujo grupo espacial é R-3m, com o parâmetro  $c$  da cela unitária igual a três vezes o espaçamento basal. O outro um sistema hexagonal, grupo espacial  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ , com parâmetro  $c$  igual a duas vezes o espaçamento basal. Normalmente é usado a notação 3R e 2H, respectivamente, para essas duas classes de compostos, onde a letra informa o sistema cristalino a qual pertence o composto.

A espessura da camada bidimensional de uma lamela é dada pela relação  $c=3c'$ , onde  $c'$  representa a espessura da camada bidimensional. O parâmetro  $c$  depende do grau de hidratação desses compostos, ou seja, da quantidade de água entre as lamelas e do tamanho do ânion interlamelar. O parâmetro  $a$ , está relacionado com a natureza dos cátions que formam as lamelas, nesse caso, como o raio iônico do  $\text{Al}^{3+}$  (0,068 nm) é ligeiramente menor do que raio iônico do  $\text{Mg}^{2+}$  (0,0860 nm), o parâmetro  $a$  dependente de  $x$ , ou seja, da relação  $\text{Al}^{3+}/(\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+})$  (EVANS, 2005). Tem-se proposto na literatura (PAUSCH, 1986) que para hidrotalcitas do tipo MgAl-HT sintetizadas com ânion carbonato e com valor de  $x$  próximo de 0,33, o parâmetro  $a$  permanece essencialmente constante e próximo de 0,304 nm. Os compostos do tipo hidrotalcita se cristalizam, normalmente, com o politipo 3R e apresentam alguns picos característicos no difratograma relativos aos planos cristalográficos (003), (006), (012), (015), (018), (110), (113) e (116), figura 10.

Figura 10. Difratoograma típico de um composto do tipo hidrotalcita.



Nota: Difratoograma simulado a partir da estrutura cristalina da hidrotalcita do tipo  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  (RADHA, 2007).

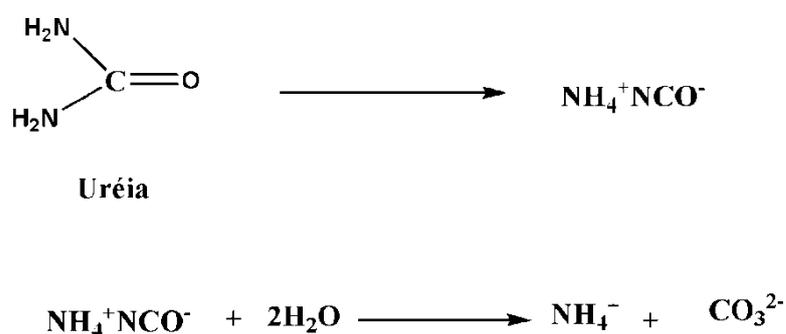
Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Existe uma variedade de metodologias para a produção de HDL, dentre elas destacam-se, coprecipitação ou método de sal-base, método da hidrólise da uréia, síntese hidrotérmica e ultrassom (ÁLVAREZ, 2013; CREPALDI, 1998; KOVANDA, 2005b; RAO, 2005). Dentre os métodos citados destacam-se o de coprecipitação e hidrólise de uréia. O método de coprecipitação é mais comum no preparo de materiais do tipo hidrotalcita (ARAB, 2014; CARVALHO, 2013; PANG, 2014) e é baseado na adição lenta de uma mistura contendo os sais dos metais di- e trivalentes a uma solução alcalina sob agitação. A formação do HDL é baseada na precipitação de complexos hexa-aqua em solução, que formam camadas do tipo brucita contendo os dois cátions usados na síntese. Os ânions interlamelares podem ser provenientes dos contra-íons dos sais metálicos ou podem ser derivados da solução alcalina.

A vantagem do método de hidrólise da uréia em relação aos demais se deve, principalmente, ao fato de que essa metodologia permite à obtenção de materiais mais cristalinos (RAO, 2005). A uréia é uma base fraca de Brønsted ( $pK_b=13,8$ ), altamente solúvel em água e sua taxa de hidrólise pode ser facilmente gerenciada pelo controle da temperatura da mistura. Essas propriedades tornam o seu uso como agente de precipitação de uma solução

homogênea muito atrativa. A hidrólise da uréia se processa em dois estágios (RAO, 2005), figura 11, onde no primeiro ocorre à formação do cianato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NCO}$ ), que é o estágio determinante da hidrólise, e posteriormente a hidrólise rápida do cianato para carbonato de amônio (SHAW, 1955). A reação de hidrólise resulta em um pH em torno de 9, dependendo da temperatura. Esse pH é adequado para a precipitação da maioria de hidróxidos metálicos. O método da uréia torna-se útil para a formação das hidrotalcitas, uma vez que os ânions são formados lentamente durante o tratamento hidrotérmico (SHAW, 1955).

Figura 11. Representação esquemática da hidrólise de uréia



Elaborado pelo próprio autor, 2016.

A tecnologia por ultrassom é aplicada para a síntese rápida de sólidos inorgânicos e orgânicos. Normalmente é usada para aumentar a dispersão dos metais e para permitir uma redução considerável do tempo no processo de síntese, sem deterioração das propriedades do material final. Além disso, a síntese por radiação ultrassônica permite a formação de poros e área de superfícies maiores (CHANG, 2011).

Compostos do tipo hidrotalcitas podem ser utilizados tanto na sua forma primária, bem como na sua forma calcinada. A composição e as propriedades dos óxidos formados irão depender dos metais utilizados na síntese de seus precursores. Dependendo da temperatura de calcinação a classe de materiais denominada de espinélio pode ser formada. Esses óxidos possuem fórmula geral  $\text{AB}_2\text{O}_4$  e cristalizam-se no sistema cúbico de face centrada (FCC), grupo espacial Fd-3m. Sua estrutura é caracterizada por apresentar dois tipos de sítios catiônicos, o primeiro são sítios tetraédricos ocupados por metais divalentes (A), enquanto que o segundo são sítios octaédricos, ocupados por metais trivalentes (B). No entanto, esse tipo de composto é conhecido por apresentar mudanças entre os metais nos sítios em questão. A

ocupação desses dois sítios depende de alguns fatores como tamanho dos íons, da carga catiônica, do estado eletrônico, dentre outros. Esses óxidos do tipo espinélio são classificados de acordo com a distribuição dos cátions A e B nos sítios tetraédricos e octaédricos. Assim um composto conhecido como espinélio normal os cátions A e B ocupam os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Já um espinélio do tipo invertido, cátions A são encontrados em sítios octaédricos e metade dos cátions B são encontrados em sítios tetraédricos, enquanto que os espinélio mistos, os cátions A e B são aleatoriamente distribuídos em ambos os sítios (SREEJA, 2008).

As condições no qual os compostos do tipo hidrotalcitas são obtidos podem modificar as propriedades dos óxidos mistos formados a partir da sua calcinação (KOVANDA, 2005a; ZHANG, 2006), sendo assim, nesse trabalho foram utilizadas três rotas sintéticas diferentes, coprecipitação, hidrólise de uréia e coprecipitação assistida por ultrassom, no intuito de avaliar se as diferentes formas de obtenção dos precursores mudariam as propriedades texturais dos suportes.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os catalisadores em estudo foram obtidos a partir de três etapas principais: síntese dos precursores dos suportes (compostos do tipo hidrotalcitas), obtenção do suporte e da fase dos óxidos metálicos decorrente da impregnação dos suportes com sais de cobalto e molibdênio. Logo após, os materiais suportados (precursores) foram sulfetados, *in situ*, para a ativação dos catalisadores.

Os materiais do tipo hidrotalcitas,  $MgZnAl-CO_3$  (precursores), fórmula  $(Zn_yMg_{1-y})_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(CO_3)_{0,165} \cdot nH_2O$ , foram sintetizados pelos métodos de coprecipitação (c), hidrólise de uréia (h) e coprecipitação assistida por ultrassom que neste trabalho foi denominada de método por ultrassom (u). Para as sínteses desses compostos manteve-se fixa a relação  $Al^{3+}/(Al^{3+} + Mg^{2+}) = x = 0,33$ , e variou-se a relação dos cátions metálicos divalentes,  $y = N_{Zn}/(N_{Mg} + N_{Zn})$  em 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75 e 100 mol%.

Para simplificar as discussões, as amostras foram denominadas de Znys, onde “y” equivale à quantidade de zinco (mol%) usado na substituição do magnésio e “s” corresponde ao método usado para síntese. Desse modo, temos, por exemplo, as amostras Zn5c, Zn5h, Zn5u, que corresponde ao material com 5 mol% de substituição de  $Mg^{2+}$  por  $Zn^{2+}$  e os métodos de síntese usados foram respectivamente, coprecipitação, hidrólise de uréia e ultrassom. Após a calcinação as amostras foram denominadas de Znys-500, onde 500 na nomenclatura corresponde a temperatura em °C usada no processo. Já os catalisadores suportados receberam a denominação CoMoZny, onde y corresponde a quantidade de zinco utilizado na síntese do precursor do suporte, conforme discutido acima.

Um suporte de  $\gamma$ -alumina foi utilizado como referência. Esse suporte foi cedido pela Petrobrás ao grupo para o desenvolvimento do trabalho de tese de CHAGAS (2013) na forma de Boehmita ( $AlOOH$ ). Após sua calcinação à 500 °C obteve-se a  $\gamma-Al_2O_3$ . As propriedades texturais foram descritas no trabalho citado, onde esse material após a calcinação apresentou uma área específica de  $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  com diâmetro de poro de 6 nm. O suporte foi impregnado utilizando a mesma metodologia e a mesma quantidade de óxidos de cobalto e molibdênio dos demais catalisadores da serie CoMoZnys. O catalisador não sulfetado foi denominado de

AluCoMo. Após a sulfetação os catalisadores receberam a denominação de ZnysCoMoS, e no caso do catalisador padrão, AluCoMoS.

## 3.2 SÍNTESES

### 3.2.1 Síntese dos precursores

#### 3.2.1.1- Síntese por Hidrólise de Uréia

Essa síntese foi adaptada de MONTANARI (2010) onde a ureia sólida foi dissolvida em uma solução de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $0,165 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $\text{X}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $0,335 \text{ mol L}^{-1}$ ), sendo  $X = \text{Mg}$  e  $\text{Zn}$ , para atingir uma razão molar de uréia/metálico = 3,3. Essa solução foi colocada em um recipiente de teflon de 400 mL e levada a uma estufa onde foi mantida a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 36 horas. O precipitado obtido foi filtrado e exaustivamente lavado com água destilada até atingir o pH 7. Esse material foi seco a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas.

#### 3.2.1.2- Síntese por coprecipitação e ultrassom

As sínteses por coprecipitação e ultrassom foram adaptadas da literatura (MIYATA, 1980). Uma mistura de  $\text{X}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $0,125 \text{ mol}$ ),  $X = \text{Mg}$  e  $\text{Zn}$ , e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $0,063 \text{ mol}$ ) foi dissolvida em 187 mL de água destilada e adicionada lentamente (vazão de aproximadamente  $0,05 \text{ mL s}^{-1}$ ) a 200 mL de solução aquosa contendo NaOH ( $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ). Filtrou-se e lavou-se o sólido branco até que a água de lavagem apresentasse pH igual a 7. Esse material foi seco a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas.

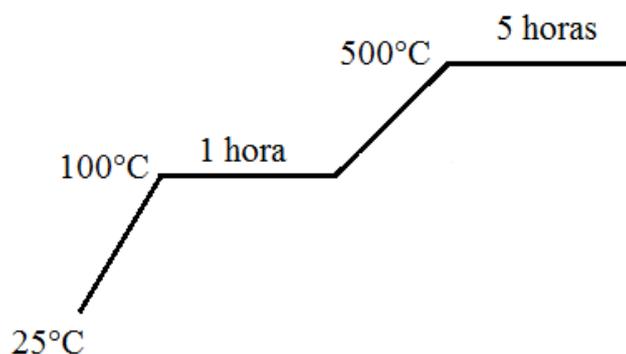
A principal diferença entre as duas sínteses se deve ao fato, da síntese por coprecipitação ter sido realizada a temperatura ambiente sob agitação, cujo tempo de

envelhecimento foi de 24 horas. Já a síntese por ultrassom foi preparada a 65 °C em um aparelho de ultrassom, com o tempo de envelhecimento de aproximadamente 4 horas.

### 3.2.2 – Obtenção dos suportes

Para obter os suportes dos catalisadores, os precursores foram calcinados a uma temperatura de 500 °C. A rampa utilizada consistiu de dois patamares, figura 12, onde partindo da temperatura ambiente 25 °C a amostra foi aquecida até 100 °C, permanecendo por uma hora nessa temperatura, seguido de outro aquecimento até 500 °C, onde permaneceu por 5 horas nessa temperatura. A taxa de aquecimento foi de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Figura 12. Rampa de aquecimento para obtenção do suporte.



Elaborado pelo próprio autor.

### 3.2.3 – Preparação dos catalisadores

A metodologia usada na preparação dos catalisadores foi a mesma descrita na tese de CHAGAS (2013). O método de impregnação consistiu em:

- (i) Determinar o volume do poro do suporte, que é dado pela equação  $V_p = V_g/m_s$ , onde  $V_g$  é o volume do líquido gasto para umedecer o suporte e  $m_s$  é a massa do suporte utilizada.

Esse primeiro passo é importante, pois o conhecimento do volume de poro permite saber o volume de solução que será utilizada para impregnar o suporte com os sais dos metais desejados.

(ii) Determinar o volume da solução ( $V_s$ ), dado pela fórmula  $V_s = V_p \cdot m$ , onde  $m$  é a quantidade de massa que se deseja impregnar.

Para determinar o volume do poro  $V_p$  e da solução  $V_s$ , os suportes foram secos a 120 °C por 1 hora. Sobre esses materiais foi adicionado água, gota a gota com auxílio de uma pipeta graduada para determinar o volume de líquido gasto para umedecer o suporte.

Para obter os catalisadores os suportes foram impregnados com os sais de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (MM = 1235,85 g mol<sup>-1</sup>) e  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (MM = 291,03 g mol<sup>-1</sup>). A razão atômica Co/Mo e Co/(Co+Mo) foi igual a, respectivamente, 0,33 e 0,25 para todas as amostras. Ácido nítrico foi adicionado à solução contendo os sais dos metais para manter o pH igual a 2 e o material impregnado foi seco a 150 °C por 5 horas e depois calcinado a 500 °C por 5 horas.

### 3.3 CARACTERIZAÇÕES

#### 3.3.1 Análise elementar

A técnica de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP -AES) é uma técnica analítica importante usada na quantificação dos metais presentes nos diferentes materiais. A técnica baseia-se na medida da intensidade da radiação eletromagnética emitida por um elemento nas regiões do espectro eletromagnético visível e ultravioleta. Em outras palavras, quando um átomo ou um íon é excitado pelo plasma ele retorna ao seu estado fundamental e emite a quantidade de energia absorvida que é característica de cada elemento.

A determinação dos teores de zinco (linha de emissão igual a 213,856 nm), magnésio (279,553 nm) e alumínio (396,152 nm) para os compostos do tipo hidrotalcita, bem como dos teores de cobalto (228,616 nm) e molibdênio (202,095 nm) dos catalisadores foram determinados a partir da técnica de Espectroscopia de emissão atômica com plasma

indutivamente acoplado (ICP-AES, Radial), utilizando um espectrômetro ótico da marca Spectro, modelo Arcos. As análises dos teores percentuais de C, H e N foram realizadas em um analisador Perkin Elmer modelo 2400. Todas as análises elementares foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo e os valores obtidos estão descritos no APÊNDICE A1.

### 3.3.2 Espectros vibracionais

A espectroscopia Raman e na região do Infravermelho são usadas na identificação das vibrações das moléculas, onde a interação da radiação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos origina o espectro vibracional no infravermelho ou no espalhamento Raman. A diferença física entre essas técnicas está na forma de interação da radiação com a matéria. Basicamente, na espectroscopia na região do infravermelho a radiação modifica o momento do dipolo elétrico da radiação das moléculas e a frequência da radiação absorvida é idêntica à variação do momento de dipolo. Já o espectro Raman é observado devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática incidente na amostra. Nesse caso, a frequência da radiação espalhada pode ser maior ou menor do que a incidente e está relacionada com o momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação. Através da variação das frequências no qual o momento de dipolo induzido oscila, são observados três fenômenos diferentes de espalhamento, Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.

No espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico), o fóton espalhado possui a mesma energia do incidente,  $\nu_o = \nu_s$ . Espalhamento Stokes, o fóton espalhado tem energia menor que o incidente,  $\nu_o > \nu_s$ . Por fim, espalhamento anti-Stokes, o fóton espalhado possui energia maior que o incidente,  $\nu_o < \nu_s$  (SALA, 2008).

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um aparelho Bruker RFS 100, com laser Nd<sup>3+</sup>/YAG operando com uma linha de excitação de 1064 nm na região do infravermelho próximo, com detector CCD refrigerado por N<sub>2</sub>. Os dados foram coletados com uma resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> e cerca de 512 acumulações.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram registrados em um espectrômetro Alpha Bruker FT-IR na região de 4000-400 cm<sup>-1</sup> com uma média de 64 varreduras e 4 cm<sup>-1</sup> de resolução espectral utilizando como suporte pastilhas de KBr. Para os

catalisadores as medidas foram realizadas no espectrômetro FTIR Vertex 70, Bruker, na faixa espectral de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , com um resolução espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 32 scans.

### 3.3.3 Análise térmica

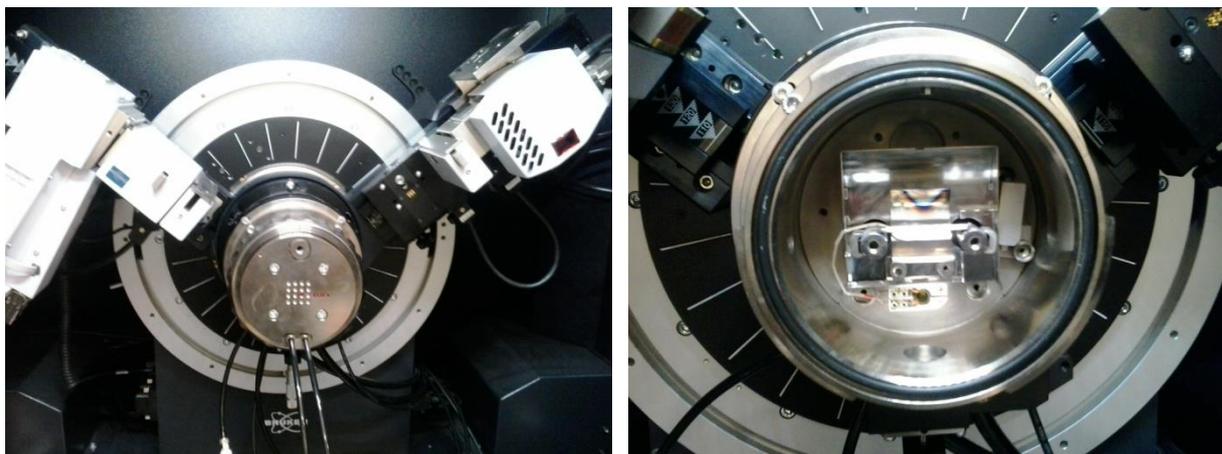
Análise térmica tem como objetivo medir as propriedades físico-químicas de uma substância em função da temperatura (GIOLITO, 1988). É definida como um grupo de técnicas através das quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função de temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (GIOLITO, 1988).

Na termogravimetria a variação de massa da amostra é determinada como uma função da temperatura. A fim de determinar com maior precisão o início e o fim da perda de massa, utiliza-se a derivada primeira (DTG) da curva TG.

Os dados termogravimétricos (TG) foram coletados em equipamento da marca Shimadzu TG-60. As amostras foram aquecidas a  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  a partir da temperatura ambiente até  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  em uma atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão =  $50 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Para avaliar o comportamento térmico dos diferentes precursores, além da termogravimetria, ainda foram realizadas medidas de difração de raios X dos precursores com um forno acoplado no difratômetro. Para essas medidas variou-se a temperatura em um intervalo de  $100$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , com a taxa de variação de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  e de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ \text{ min}^{-1}$ . Os experimentos foram realizados com a utilização do forno MRI da Bruker, figura 13. Como picos finos e intensos foram observados em todos os difratogramas, o padrão de raios X do forno foi realizado. O difratograma encontra-se no APÊNDICE A2, onde foram verificados picos em  $2\theta$ :  $39,8$ ;  $39,9$ ;  $46,4$ ;  $46,5$ ;  $67,9$ ;  $68$ ;  $81,9$ ;  $82,1$ ;  $86,4$ ;  $86,7^\circ$ . Os dados foram coletados no intervalo de  $8-80 \text{ }^\circ$  em  $2\theta$  ( $\text{CuK}\alpha$ ), com passo angular de  $0,02 \text{ }^\circ$  com o tempo de contagem de  $0,5 \text{ s}$ .

Figura 13. Imagens do forno utilizado para caracterização por difração de raios X por policristais.



Nota: Fotos retiradas pelo próprio autor, 2016.

### 3.3.4 Difração de raios X por policristais

A difração de raios X (DRX) é uma importante técnica de caracterização estrutural de materiais cristalinos onde pode ser aplicada na determinação de estruturas, na identificação de fases, análise quantitativa de fases, determinação do tamanho do cristalito e na cristalinidade dos materiais, dentre outros. Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda na ordem de grandeza das ligações entre os átomos, ou seja,  $10^{-10}$  m ou 1Å.

Na difração de raios X um feixe colimado de raios X é incidido sobre a amostra (monocristalina ou policristalina) e é difratado pela fase ou fases cristalinas presentes na amostra de acordo com a lei de Bragg. A lei de Bragg estabelece a condição necessária para que a difração de raios X ocorra, e é representada pela Equação 2.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta_{hkl}, \quad (2)$$

onde:  $d_{hkl}$  é a distância entre planos atômicos.

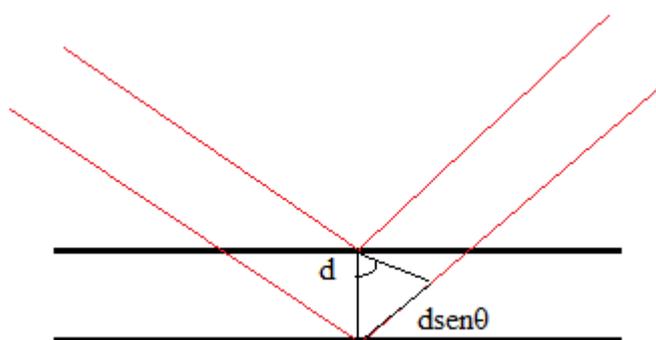
$n$  é um número inteiro.

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada no experimento.

$\text{sen}\theta_{hkl}$  é o seno do ângulo de Bragg ( $\theta_{hkl}$ ).

Essa lei leva em conta a periodicidade dos cristais e baseia-se na ideia de que os raios X são refletidos em um conjunto de planos atômicos paralelos e igualmente espaçados, figura 14. Como observado na figura 14, os raios refletidos em dois planos adjacentes possuem uma diferença de caminho e a condição necessária para que se tenha uma interferência construtiva das ondas é que essa diferença de caminho seja igual a um número inteiro de comprimento de onda ( $n\lambda$ ). Através da lei de Bragg é possível obter o espaçamento entre os planos cristalográficos ( $d_{hkl}$ ), sabendo-se o ângulo difratado e o comprimento de onda do feixe incidente (CULLITY, 1978).

Figura 14. Difração de raios X por um cristal.



Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Na difração de raios X por policristais a largura do pico de difração é resultado de vários fatores e depende da contribuição do alargamento instrumental e das propriedades físicas da amostra como tamanho dos cristalitos e microdeformação (PECHARSKY, 2005). A estimativa do diâmetro médio dos cristalitos pode ser realizada a partir da equação de Scherrer (SCHERRER, 1918), equação 3.

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

sendo,  $D$  é a dimensão média do cristalito.

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada no experimento.

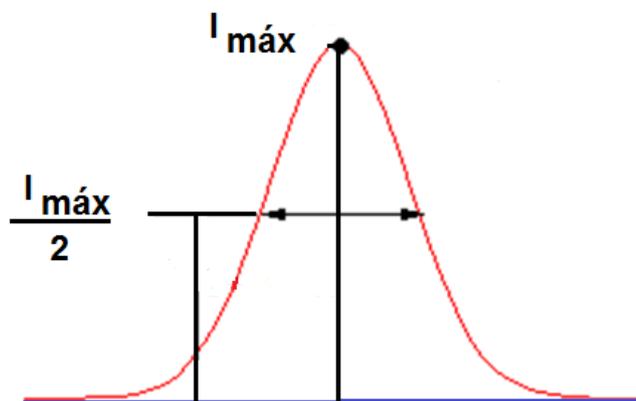
$k$  é uma constante conhecida como fator de forma.

$\theta$  é o ângulo difratado.

$\beta$  é a largura a meia altura (FWHM) do pico expressa em radianos, figura 15.

A largura a meia altura (FWHM) é a medida da largura de um pico de difração no ponto onde a intensidade é igual a metade do seu valor máximo conforme ilustrado na figura 15.

Figura 15. Largura a meia altura do pico.



Elaborada pelo próprio autor, 2016.

As medidas de difração de raios X por policristais foram realizadas no difratômetro *Bruker D8 DaVinci* equipado com tubo de cobre, detector linear LynxEye, filtro de níquel e geometria de Bragg-Brentano. Fendas Soller de  $2,5^\circ$  de divergência, bem com uma fenda primária de 0,6 mm foram usadas em todas as análises. Uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA foram aplicadas para geração da radiação incidente. Os dados foram coletados no intervalo de  $8-80^\circ$  em  $2\theta$  ( $\text{CuK}\alpha$ ), com passo angular de  $0,02^\circ$  com o tempo de contagem de 0,5 s, a temperatura ambiente.

A quantificação de fase foi realizada pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1969), que basicamente consiste no ajuste de um difratograma calculado com base na estrutura cristalina com o difratograma observado experimentalmente. Para o tratamento dos dados de difração da amostra teste foi utilizado o programa GSAS (*General Structure Analysis System*) de autoria de Allen C. Larson e Robert B. Von Dreele, do Laboratório Nacional de Los Alamos, Estados Unidos (LARSON, 1994). Os seguintes parâmetros foram refinados: fator de escala, cela unitária, radiação de fundo, deslocamento da amostra, rugosidade superficial, assimetria do perfil, parâmetros da largura total a meia altura (FWHM), deslocamentos atômicos isotrópicos U e orientação preferencial.

Os picos de difração de raios X são representados por funções complexas, onde normalmente são mais próximos de uma Gaussiana para pequenos ângulos de espalhamento e mais próximos de uma Lorentziana para altos ângulos. Para o refinamento foi utilizada a função de perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (TCHZ), equação 4, que é uma convolução de uma pseudo-Voigt e uma função que considera a assimetria dos picos (THOMPSON, 1987). Essa função permite um melhor ajuste dos perfis assimétricos em relação às outras funções, além de oferecer um excelente ajuste para os alargamentos que ocorrem devido às microdeformações dos cristalitos.

$$pV - TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G \quad (4)$$

$\eta$  é um termo misturador e está relacionado à contribuição de alargamento da curva de Gauss ( $G$ ) e Lorentz ( $L$ ). Esse valor varia de 0 a 1, sendo  $\eta = 0$  (contribuição puramente de Lorentz) e  $\eta = 1$  (contribuição puramente de Gauss).

No GSAS (LARSON, 1994) que adota o modelo de Stephens, a contribuição Gaussiana do pico,  $\sigma^2$ , varia com  $2\theta$  de acordo com a equação 5.

$$\sigma^2 = (GU + \sigma_s^2 d^4) \operatorname{tg}^2 \theta + GV \operatorname{tg} \theta + GW + \frac{GP}{\cos^2 \theta} \quad (5)$$

Para a perfil Lorentziano, o alargamento  $\gamma$  é dado pela equação 6.

$$\gamma = \frac{LX + X_e \cos \phi}{\cos \theta} + (LY + Y_e \cos \phi + \gamma_s d^2) \tan g \theta \quad (6)$$

sendo  $GU$ ,  $GV$ ,  $GW$ ,  $GP$ ,  $LX$ ,  $X_e$ ,  $LY$  e  $Y_e$  parâmetros ajustáveis durante o refinamento.

A largura a meia altura do pico (FWHM) é em geral uma função do ângulo de difração  $2\theta$ . Para a componente Gaussiana, a relação de dependência de FWHM com o ângulo  $2\theta$ , é dado pela equação 7.

$$(FWHM)^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (7)$$

Em relação à componente Lorentziana, FWHM é dada por:

$$(FWHM) = X \tan \theta + Y/\cos \theta \quad (8)$$

onde U,V,W,X e Y são parâmetros ajustáveis.

A radiação de fundo foi ajustada pelo polinômio de Chebyshev, equação 9 (LARSON, 1994).

$$I_b = \sum_{j=1}^N B_j T_{j-1} \quad (9)$$

sendo:  $B_j$  determinado pelos mínimos quadrados durante o refinamento e

$T_j$  são os coeficientes polinomiais de Chebyshev.

### 3.3.5 RMN de sólido de alumínio, $^{27}\text{Al}$ .

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma ferramenta poderosa no estudo de  $^{27}\text{Al}$  nos compostos do tipo hidrotalcita e seus derivados. O RMN no estado sólido explora a interação dos momentos magnéticos nucleares ( $\mu$ ) com as ondas eletromagnéticas na região de radiofrequência (MHz). Durante o experimento, uma amostra sólida (cristalino ou amorfo) é colocada sobre um campo magnético forte  $B_0$  (normalmente entre 1-14 Tesla) e irradiada com intensos pulsos de radiofrequência (RF), através de uma gama de frequências necessária para excitar um núcleo atômico específico do seu estado fundamental até um estado excitado.

À medida que o núcleo volta ao seu estado fundamental, ele emite um sinal de rádio com a frequência de excitação que é detectada por indução eletromagnética. Este retorno é conhecido como processo de relaxação, que faz com que os núcleos percam o excesso de energia e retornem às suas posições de equilíbrio, dando origem ao sinal FID (*Free Induction Decay*). Os sinais FID são detectados em função do tempo (NASCIMENTO, 2001).

Logo após a obtenção do FID a operação matemática conhecida como transformada de Fourier é utilizada para originar os espectros de RMN. O espectro de RMN consiste em uma série de ressonâncias em diferentes frequências conhecidos como deslocamentos químicos. A partir do espectro de RMN é possível identificar a presença do átomo e sua concentração relativa, sendo um indicador sensível as suas propriedades estruturais.

O sinal de RMN é expresso por um operador Hamiltoniano. O Hamiltoniano que descreve as interações que definem a posição e a forma da linha espectral pode ser decomposta em uma soma de varias interações e assume a seguinte forma (LEVITT, 2008):

$$\hat{H}_{RMN} = \hat{H}_{externo} + \hat{H}_{interno}, \quad \text{onde} \quad (10)$$

$$\hat{H}_{externo} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{RF} \quad \text{e} \quad \hat{H}_{interno} = \hat{H}_{CS} + \hat{H}_J + \hat{H}_D + \hat{H}_Q$$

Logo,

$$\hat{H}_{RMN} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{RF} + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_J + \hat{H}_D + \hat{H}_Q \quad (11)$$

Sendo:  $\hat{H}_Z$  = interação de Zeeman

$\hat{H}_{RF}$  = interação de radiofrequência

$\hat{H}_{CS}$  = interação de deslocamento químico

$\hat{H}_D$  = interação dipolo – dipolo

$\hat{H}_J$  = interação spin-spin

$\hat{H}_Q$  = é o resultado do acoplamento dipolar com um núcleo que apresenta o número quântico de spin maior que 1/2.

Os espectros de RMN de alumínio,  $^{27}\text{Al}$ , dos materiais foram coletados em um equipamento Bruker Avance HD 300, com campo de 7,05 Tesla, na frequência de Larmor de 78,9 MHz. Foram utilizados rotores de 4 mm em uma frequência de rotação de 12 kHz. Utilizou como referência uma amostra sólida de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $^{27}\text{Al}$ ,  $\delta = 0,0$  ppm).

### 3.3.6 Adsorção e dessorção de $\text{N}_2$ .

Os métodos de adsorção são importantes na determinação de áreas superficiais, volume e distribuição de poros de materiais sólidos aplicados na catálise heterogênea. A partir desses métodos é possível determinar a textura do catalisador e a área dos metais suportados (SCHMAL, 2011). Especificamente, nesse trabalho, foi possível obter informações sobre a área específica dos suportes sintetizados, obtendo-se desse modo o valor de área acessível à impregnação dos sais precursores dos óxidos de cobalto e molibdênio.

A capacidade de adsorção de um material pode ser avaliada quantitativamente por meio de isotermas. A isoterma de adsorção pode ser representada pela quantidade de gás adsorvido no equilíbrio em função da pressão parcial  $P/P_0$  para uma temperatura constante. A teoria mais utilizada para a interpretação das isotermas de adsorção é aquela proposta por Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER, 1938), conhecida como teoria BET.

A metodologia proposta baseia-se na determinação de volume de um gás inerte, nesse caso  $\text{N}_2$ , adsorvido em diferentes pressões. A partir de uma equação derivada da equação de Langmuir chegou-se a uma equação que permite determinar o volume de  $\text{N}_2$  necessário para formar uma monocamada adsorvida sobre a superfície de um sólido. Essa equação, conhecida como “*equação de BET*”, usada na determinação da área específica de um sólido a partir da isoterma de adsorção é dada por:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{c \cdot V_m} + \frac{(c-1)}{c \cdot V_m} \times \frac{P}{P_0} \quad (8)$$

onde,

P = pressão parcial do gás na temperatura do experimento.

$P_0$  = pressão de saturação do  $N_2$  líquido.

$V$  = volume de  $N_2$  adsorvido à pressão  $P$  relativa  $P/P_0$ .

$V_m$  = volume do gás correspondente a monocamada.

$c$  = constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada e com o calor de condensação do adsorbato.

Desse modo variando-se a pressão  $P$  obtêm valores de  $V$ . Assim é possível construir um gráfico  $P/V(P - P_0)$  em função de  $P/P_0$ , obtendo-se uma reta do tipo  $y = ax + b$ . A partir dessa equação linear é possível determinar os valores de  $V_m$  e  $c$ . Conhecendo o valor de  $V_m$  que representa o volume de gás adsorvido por grama de sólido, é possível calcular a área específica do sólido a partir da equação 9:

$$S_{BET} = N_A \sigma \frac{V_m}{V_M} \quad (9)$$

Onde:

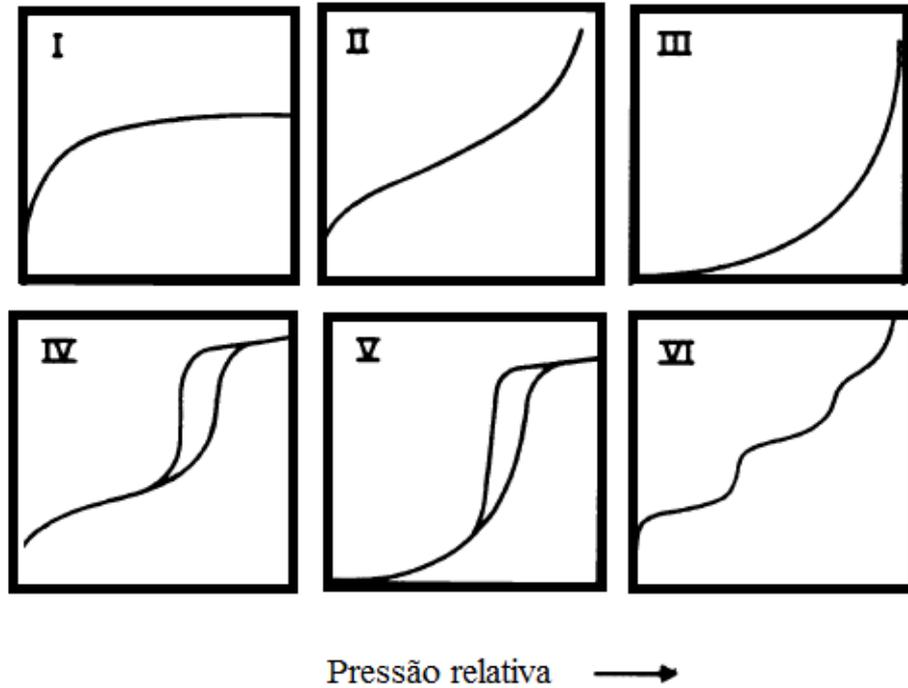
$N_A$  = número de Avogadro

$V_M$  = volume molar do gás nas CNTP

$\sigma$  = área de cobertura de uma molécula de  $N_2$  adsorvido =  $16,2 \text{ \AA}^2$ .

O formato da maioria das isotermas de adsorção pode ser agrupada em 6 tipos característicos, onde de acordo com a IUPAC são denominados de isotermas I, II, III, IV, V e VI, figura 16 (SING, 1985). A isoterma do tipo I é característica de materiais microporosos. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos macroporosos, mesoporos e não porosos, sendo que a isoterma II representa a fisissorção em múltiplas camadas sobre superfícies planas e a isoterma IV é mais comum e representa a adsorção em multicamada e condensação capilar em materiais mesoporosos. As isotermas III e V são características de sistema onde as interações gás-sólido são fracas. A isoterma VI é característica de matérias não porosos de superfície quase uniforme (SCHMAL, 2011; SING, 1985).

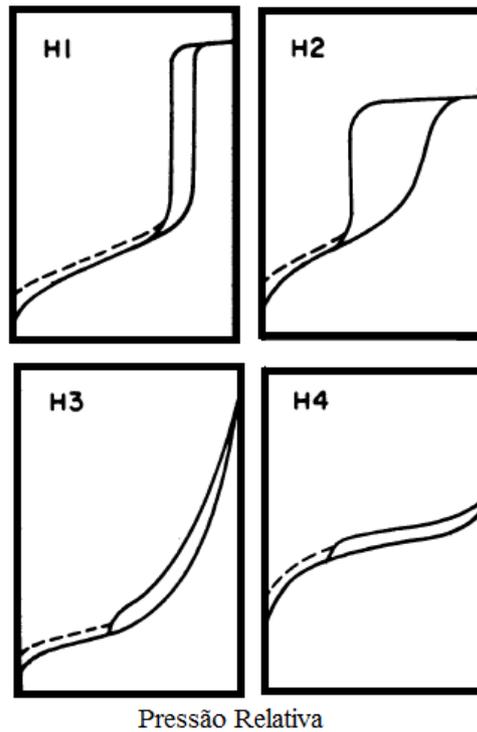
Figura 16. Tipo de isotermas de fisissorção.



Fonte: Modificado de (SING, 1985). A figura foi refeita e adaptada para o texto

O fenômeno da histerese pode ser identificado em quatro tipos, segundo a IUPAC denominadas de H1, H2, H3 e H4 (SING, 1985), figura 17. A Histerese é definida como a diferença que existe entre as isotermas de adsorção e dessorção quando essas curvas não são sobrepostas. A histerese do tipo H1 geralmente é associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme e é caracterizada por dois ramos da isoterma, quase paralelos. A histerese H2 associa-se a poros com gargalo estreito e corpo largo, ocorre quando somente o ramo de dessorção é praticamente vertical. A histerese do tipo H3 associa-se a agregados não rígidos de partículas em forma de placas, originando poros em fenda, caracterizada por dois ramos quase verticais e por fim, a histerese do tipo 4 é representada por dois ramos praticamente paralelos.

Figura 17. Tipos de histereses.



Fonte: Modificado de (SING, 1985). A figura foi refeita e adaptada para o texto

O tipo de isoterma está relacionado ao tamanho do poro sobre o efeito de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas, foi estabelecida uma classificação dos poros em função do seu diâmetro ( $\phi$ ), onde: Microporo:  $\phi < 20 \text{ \AA}$ , Mesoporo:  $20 \text{ \AA} < \phi < 50 \text{ \AA}$  e Macroporo:  $\phi > 50 \text{ \AA}$ .

Para análise textural as isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  foram obtidas utilizando um equipamento Autosorb IQ Station2, em colaboração com o professor Luiz Carlos Alves de Oliveira, UFMG. Antes de começar as análises, 100 mg de amostra foram degaseificadas a uma temperatura de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 horas. O método de BET (BRUNAUER, 1938) foi utilizado para calcular as áreas específicas das amostras e o método BJH (BARRETT, 1951) para determinar o tamanho dos poros.

### 3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica bastante útil na observação e análise das características microestruturais dos materiais sólidos. O microscópio tem como principal função tornar visível o que não é perceptível ao olho humano. Nesse sentido, existe o microscópio óptico que ilumina o objeto a partir de uma luz visível ou ultravioleta (UV) e permite a visualização do objeto, no entanto, a resolução dos microscópios ópticos fica limitada a duas mil vezes devido ao comprimento de onda da radiação incidente. Para aumentar a resolução das imagens, o microscópio eletrônico de varredura (MEV) passou a ser utilizado, onde o feixe de elétrons usado durante as análises, nesse caso, permite aumentar a resolução em até novecentas mil vezes, dependendo do material utilizado (DEDAVID, 2007).

O que é observado durante a análise por MEV é resultado da interação entre os elétrons do feixe primário e a superfície da amostra, onde ao ser incidido na amostra, o feixe primário interage com os átomos do material e provoca emissão de diferentes tipos de radiação, que incluem três tipos principais: elétrons secundários (*secondary electrons*, SE), elétrons retroespalhados (*backscattering electrons*, BSE) e raios X característicos. Os sinais obtidos pelos SE e BSE são os mais utilizados na obtenção de imagem dos materiais (SCHMAL, 2011), onde à medida que o feixe primário vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície.

As imagens geradas por esses elétrons fornecem diferentes informações em relação ao contraste que apresentam. Os elétrons secundários são de baixa energia, menor que 50 eV, e fornecem imagem da topografia (contraste de relevo) da superfície da amostra e formam imagens com alta resolução (3-5 nm). Já os elétrons retroespalhados possuem energia de cerca de 50 eV e provém de camadas mais superficiais da amostra e fornece uma imagem característica da variação da composição da amostra (contraste em relação ao número atômicos dos elementos encontrados na amostra (DEDAVID, 2007; SCHMAL, 2011).

As imagens de Microscopia MEV foram obtidas em parceria com Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), na Divisão de Metrologia de Materiais (DIMAT). As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas utilizando o equipamento Helios Nanolab 650. Para as análises as amostras foram dispersas em acetona e depositadas sobre pequenas placas de alumínio (*stub*).

### 3.3.8 Dessorção a Temperatura Programa (DTP).

A acidez de catalisadores sólidos heterogêneos pode ser mensurada a partir da técnica de dessorção a temperatura programa (DTP) usando a amônia  $\text{NH}_3$  como molécula sonda. Dentre as características da amônia destacam-se a sua basicidade e sua pequena dimensão que permite o acesso a sítios localizados em pequenos poros. Essas características permitem com que a amônia seja capaz de detectar a sítios ácidos presentes nas superfícies de diferentes materiais (AUROUX, 1990).

Basicamente, durante o experimento ocorre uma saturação da amostra com o gás da molécula sonda, nesse caso  $\text{NH}_3$ , e à medida que a temperatura aumenta de maneira programada provoca a dessorção dessas moléculas da superfície do material. A determinação da quantidade dessorvida pode ser feita analisando o gás que evoluiu da amostra por cromatografia a gás ou espectrometria de massas. A temperatura na qual a dessorção se inicia está relacionada a energia de ligação na superfície do sólido, sendo assim, quanto maior a força do sítio maior será a temperatura de dessorção (MORENO, 2009).

É discutido na literatura (MORENO, 2009) que essa técnica permite determinar a força e a quantidade dos sítios, não sendo possível diferenciar entre os sítios ácidos de Brønsted e Lewis, isso porque devido ao forte caráter básico da amônia ela pode quimissorver em sítios ácidos muito fracos, tornando mais difícil a sua interpretação.

As análises de DTP foram realizadas na UFMG em colaboração como o professor Luiz Carlos Alves de Oliveira. Os dados foram coletados em um equipamento Quantachrome ChemBET-3000 detector TCD com corrente 150 mA. Para as análises 200 mg foram previamente tratadas a 100 °C por 2h em fluxo de hélio contínuo de 80 mL min<sup>-1</sup> para posterior adsorção de  $\text{NH}_3$  a 50 °C.

## 3.4 SULFETAÇÃO E TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos bem como a sulfetação dos catalisadores foram realizados na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) no Laboratório de Catálise Heterogênea

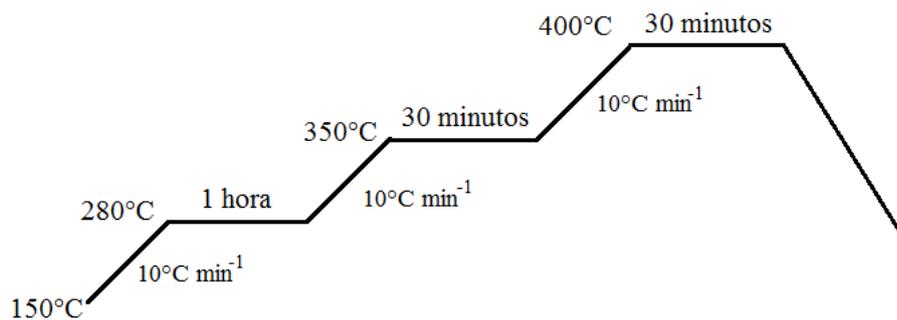
(LABCATH) sob a supervisão do professor Arnaldo da Costa Faro Júnior. A unidade de alta pressão utilizada está muito bem descrita na dissertação desenvolvida no grupo do professor Arnaldo (COELHO, 2013) e na tese desenvolvida no grupo (CHAGAS, 2013). Basicamente, a unidade possui reator tubular de aço ligado a um fluxo contínuo de gás. Acoplado a esta unidade tem-se um cromatógrafo a gás da marca Agilent CG6890, equipado com uma coluna capilar de metil-siloxano (100m x 250 $\mu$ m x 0.5 $\mu$ m) e detector de ionização de chama. Uma bomba de líquido da marca ELdex, modelo A-60-S é responsável por alimentar o sistema com a carga líquida. A carga fica armazenada em vidro âmbar e sua vazão é controlada com auxílio de uma bureta. Um controlador da marca Matheson, modelo 8270 é utilizado para ajustar a vazão de gás.

Os testes catalíticos foram realizados de acordo com COELHO (2015) onde 500 mg do catalisador foram diluídos em 700 mg de carvão de silício (SiC) . As amostras foram peneiradas de modo a obter uma granulometria entre 80 a 100 mesh, e depois dispostas entre camadas de lã de quartzo no interior do reator. Vale ressaltar que testes foram realizados com SiC para verificar a sua inércia frente aos testes catalíticos (COELHO, 2013).

A sulfetação dos materiais foi realizada *in situ* antes de iniciar os testes catalíticos. Para este fim, as seguintes etapas foram realizadas:

- (i) Secagem. As amostras foram secas a 150 °C à pressão atmosférica, sob fluxo de nitrogênio durante 30 minutos.
- (ii) Sulfetação. Para a sulfetação uma solução com 4 mL de CS<sub>2</sub> e 116 mL de n-heptano foi preparada. Essa carga de sulfetação foi bombeada na unidade a um fluxo de 20 mL h<sup>-1</sup> sob uma vazão de H<sub>2</sub> a 180 cm<sup>3</sup> m<sup>-1</sup>. O reator foi aquecido em diferentes temperaturas, dispostas na figura 18. Em um primeiro momento o reator foi aquecido a 280 °C onde permaneceu por 1 hora, depois permaneceu por 30 minutos a 350 °C e por fim foi aquecido a 400 °C por 30 minutos. A taxa de aquecimento foi de 10 °C min<sup>-1</sup>. No final da sulfetação o sistema foi resfriado sob fluxo de H<sub>2</sub> e o reator pressurizado a 20 bar.

Figura 18. Patamares de aquecimento utilizados durante a sulfetação.



Elaborado pelo próprio autor

Os testes catalíticos foram realizados a uma pressão de 20 bar e temperatura de 300 °C. A carga foi preparada contendo 0,8 % (v/v) de tiofeno, 15% (v/v) de cicloexeno e 84,2% (v/v) de n-heptano. O procedimento consistiu em aquecer o reator a 150 °C e bombear a carga com uma vazão de 17 mL h<sup>-1</sup> sob fluxo de H<sub>2</sub> de 450 mL min<sup>-1</sup>. Esse processo inicial foi acompanhado por cromatografia a gás para verificar a composição da carga. Uma vez verificado que a carga estava estabilizada e dentro dos valores esperados, aumentou-se a temperatura do reator para 300 °C, direcionando o fluxo de H<sub>2</sub> para o mesmo. Foram realizadas 8 injeções cromatográficas no intervalo de 20 min. Posteriormente testes catalíticos complementares foram realizados alterando a vazão da carga e mais 8 injeções cromatográficas no intervalo de 20 minutos também foram realizadas. A análise da carga após passar pelo reator foi realizada por cromatografia a gás.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

#### 4.1.1 Análise Elementar CHN e ICP

As análises químicas, tabela 1, para os precursores indicam que a razão molar  $M^{2+}/M^{3+}$  ( $x = 1/3$ ) encontradas no sólido para a síntese por coprecipitação e ultrassom estão em boa concordância com que foi proposta na síntese, sugerindo uma efetiva substituição dos íons  $Mg^{2+}$  por  $Zn^{2+}$ . No entanto, para as amostras obtidas pelo método de hidrólise de uréia a razão molar desvia do valor esperado. Resultados similares já foram reportados na literatura (ADACHI-PAGANO, 2003; CHAGAS, 2015; CHENG, 2009; GARCÍA-SANCHO, 2011) para os compostos do tipo hidrotalcita sintetizados por esse método, e descrevem uma precipitação preferencial de um dos cátions no processo de síntese.

Tabela 1. Análise química dos precursores.

Amostras	solução	Hidrólise de uréia		Coprecipitação		Ultrassom	
		y	x	y	x	y	x
		mol%	sólido	mol%	sólido	mol%	sólido
		(h)		(c)		(u)	
Zn5	0,33	3,86	0,32	5,07	0,32	5,32	0,32
Zn10	0,33	7,35	0,36	10,29	0,34	10,06	0,32
Zn15	0,33	11,15	0,37	15,29	0,33	15,61	0,32
Zn20	0,33	36,53	0,46	19,73	0,32	21,45	0,33
Zn25	0,33	35,50	0,41	24,93	0,33	25,66	0,33

$$\text{Legenda: } x = Al^{3+}/(Al^{3+} + Mg^{2+})$$

$$y = N_{Zn}/(N_{Mg} + N_{Zn})$$

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Para as amostras obtidas por hidrólise de uréia onde o valor de zinco foi menor do que esperado (Zn5h, Zn10h e Zn15h), tabela 1, um pequeno desvio na quantidade de magnésio (menor do que 4 mol%) foi observado. No entanto, com o aumento da quantidade de zinco na solução a precipitação do magnésio foi dificultada e um alto desvio (maior do que 30 mol%) em relação ao valor esperado é verificado para as amostras Zn20h e Zn25h. Portanto, como as condições de síntese foram mantidas fixas para todas as amostras o aumento na quantidade de zinco em solução favoreceu a mudança no valor de pH da solução final, dificultando a precipitação do magnésio. Adicionalmente, todas as amostras apresentaram um aumento na quantidade de alumínio, sendo que esse aumento foi mais significativo para as amostras onde a quantidade de zinco foi superior a 15 mol%.

A baixa quantidade de magnésio bem como a alta porcentagem de alumínio na estrutura dos compostos obtidos pelo método de hidrólise de uréia foi justificada no trabalho de ADACHI-PAGANO (2003). Neste trabalho, os autores discutiram que as condições iniciais da reação favorecem a precipitação de uma fase amorfa de hidróxido de alumínio e após todo o consumo de  $Al^{3+}$  o consumo de uréia na reação aumenta o pH da solução e favorece a precipitação de  $MgAl-CO_3$ . Para as amostras Zn20h e Zn25h a presença de grande quantidade de zinco em solução pode ter sido responsável por diminuir o pH da solução após o consumo de uréia, o que desfavoreceu a precipitação de magnésio. Além disso, GARCÍA-SANCHO (2011) em seu trabalho atribuiu a baixa quantidade de magnésio na estrutura de seus compostos ao baixo valor de pH sugerindo que o uso de uréia na síntese possibilita a formação de sólidos com alta porcentagem de alumínio. Os valores de  $x$  e  $y$  listados para as amostras Zn20h e Zn25h indicam que as condições experimentais usadas na síntese dessas amostras não favoreceram a completa precipitação do magnésio.

#### 4.1.2 Espectroscopia Vibracional

A espectroscopia Raman foi utilizada para confirmar a presença de íons carbonato verificada pelas análises químicas, além de sugerir as formas de interações desses íons presentes entre as lamelas. Quando os íons carbonato se encontram na forma livre, ou seja, não envolvido em nenhum tipo de interação, possui o grupo espacial do tipo  $D_{3h}$  e alguns modos vibracionais podem ser observadas no espectro Raman, tais como estiramento

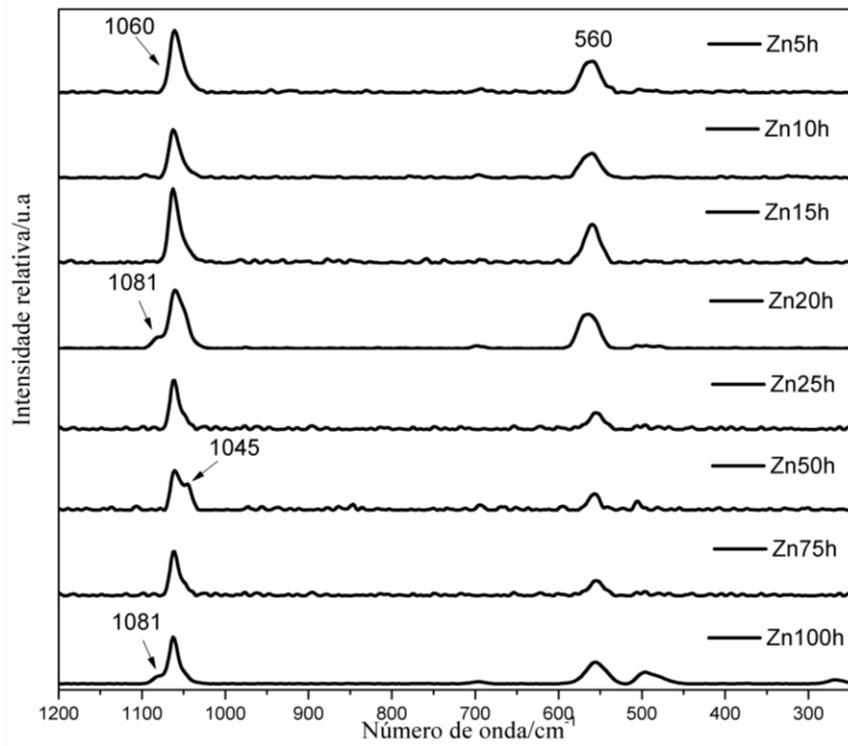
simétrico  $\nu_1(A_1')$ , estiramento antissimétrico  $\nu_3(E')$ , e deformação angular no plano  $\delta$ , normalmente denominada na literatura de  $\nu_4(E')$  (FROST, 2004; JOHNSON, 2002). Os íons carbonato quando intercalados entre as lamelas do tipo brucita podem sofrer interações com as moléculas de água na região interlamelar bem como os grupos hidroxila ligados à lamela. Essas interações fazem com que haja um deslocamento dos modos vibracionais para menores números de ondas em comparação aos do íon carbonato livre, indicando uma perda de simetria do ânion em questão (FROST, 2004; JOHNSON, 2002).

Para as amostras obtidas por hidrólise de uréia, observa-se uma banda em  $1061\text{ cm}^{-1}$  para a maioria das amostras, relativa ao  $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$  com fortes interações do tipo ligações de hidrogênio, figura 19a. A amostra Zn50h apresentou uma banda em  $1045\text{ cm}^{-1}$  relativo ao estiramento simétrico do ânion carbonato  $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ . As amostras Zn20h e Zn100h mostraram um perfil de espectro diferente das demais amostras, visto que além da banda em  $1061\text{ cm}^{-1}$  ainda foi observado um ombro em  $1081\text{ cm}^{-1}$  relativo ao estiramento  $\nu_1$  dos íons carbonato, figura 19a.

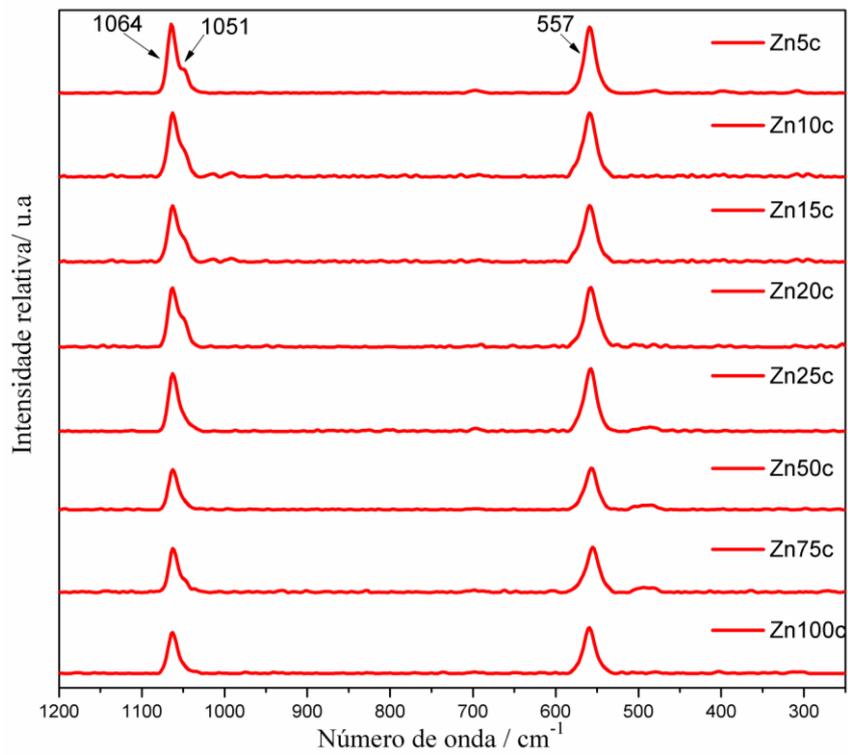
Os espectros Raman apresentados nas figuras 19b e 19c para as séries de precursores obtidas por coprecipitação e ultrassom mostram duas bandas em, aproximadamente,  $1064$  e  $1051\text{ cm}^{-1}$  para as amostras analisadas, sendo que essas bandas foram atribuídas aos modos de estiramento simétrico do ânion carbonato  $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ . Conforme discutido na literatura (FROST, 2004; FROST, 2006; KLOPROGGE, 2004b) essas duas bandas indicam a presença de dois tipos de íons carbonato, em  $1064\text{ cm}^{-1}$  tem-se íons carbonato interagindo fortemente por ligações de hidrogênio e em  $1051\text{ cm}^{-1}$  tem-se os modos dos íons livres entre as lamelas ou interagindo fracamente por ligações de hidrogênio. Observa-se a partir dos dados obtidos, figura 19b, uma diminuição da intensidade da banda em  $1051\text{ cm}^{-1}$  para as amostras da série Znyc com valores de substituição de zinco acima de 25 mol%, sugerindo uma menor quantidade de ânions carbonato livres ou em ambiente de fracas ligações de hidrogênio.

A banda observada em  $560\text{ cm}^{-1}$  para todas as amostras são atribuídas ao modo translacional da ligação Al-OH (DIAS, 2011; KLOPROGGE, 2004b). Ainda, à medida que o grau de substituição de magnésio por zinco aumenta, observa-se na região entre  $520\text{ cm}^{-1}$  e  $450\text{ cm}^{-1}$  o aumento na intensidade da banda em  $497\text{ cm}^{-1}$  relativo ao estiramento simétrico metal-oxigênio  $\nu(\text{MO})$ .

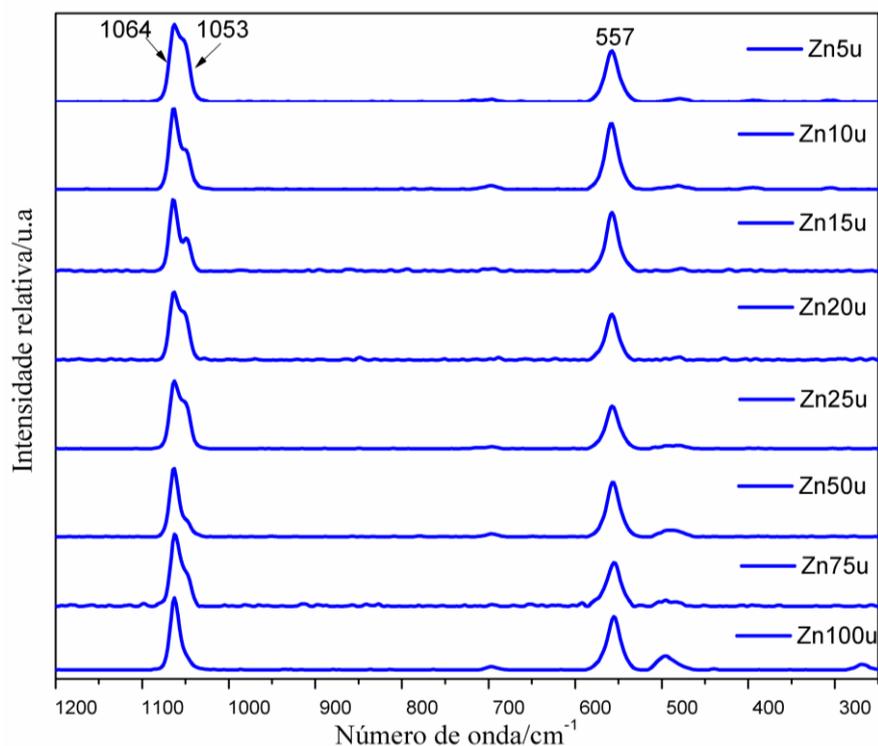
Figura 19. Espectros Raman dos precursores.



(a)



(b)



(c)

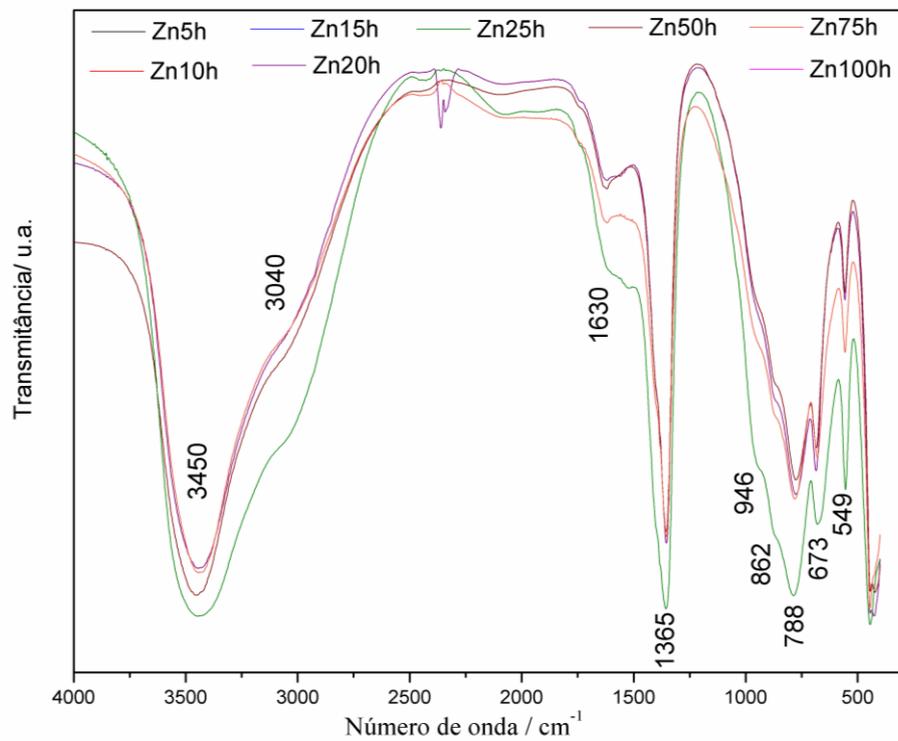
Legenda: (a) Znyh, (b) Znyc e (c) Znyu.

Elaborado pelo próprio autor

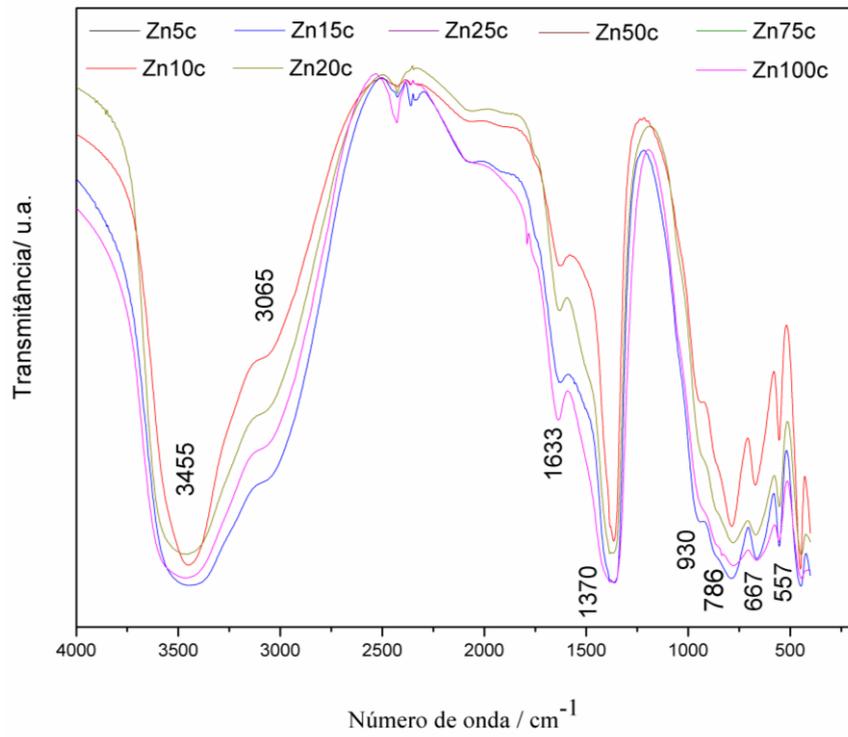
Adicionalmente aos espectros vibracionais Raman, espectros na região do infravermelho foram obtidos a fim de verificar as bandas características dos compostos do tipo hidrotalcita, figuras 20a, 20b e 20c. Os espectros de absorção na região do infravermelho apresentam um perfil muito semelhante para as diferentes amostras e são típicos de materiais do tipo hidrotalcita contendo carbonato na região interlamelar. A banda intensa e larga observada na região de 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento OH,  $\nu(\text{OH})$ , de moléculas de água e hidroxilas das lamelas. A banda em, aproximadamente, 3450  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída principalmente à água de hidratação e hidroxilas. Em geral, a banda em torno de 3000-3050  $\text{cm}^{-1}$  é interpretada como  $\nu(\text{OH})$  de moléculas interlamelares envolvidas em ligações de hidrogênio como ânions  $\text{CO}_3^{-2}$  (BENITO, 2007; KLOPROGGE, 1999). Uma banda de baixa intensidade próxima de 1635  $\text{cm}^{-1}$  é observada e refere-se à deformação angular  $\delta$  de moléculas de água interlamelares. A banda intensa em 1370  $\text{cm}^{-1}$  observada em todas as amostras é atribuída ao modo de estiramento antissimétrico do  $\text{CO}_3^{-2}$  presente na região

interlamelar. O ombro que aparece próximo a  $860\text{ cm}^{-1}$  (séries Znyh e Znyu) e a banda em  $667\text{ cm}^{-1}$  são relativos, respectivamente aos estiramentos  $\nu_2$  e  $\nu_4$  do ânion carbonato (KLOPROGGE, 1999). Ainda na região de 400 a  $1000\text{ cm}^{-1}$  é possível observar quatro bandas não muito bem definidas próximo de 930, 788, 554 e  $444\text{ cm}^{-1}$  essas bandas são atribuídas aos modos vibracionais M-OH, onde nesse caso M pode ser igual a Zn, Al ou Mg (FROST, 2009; VIEIRA, 2009b).

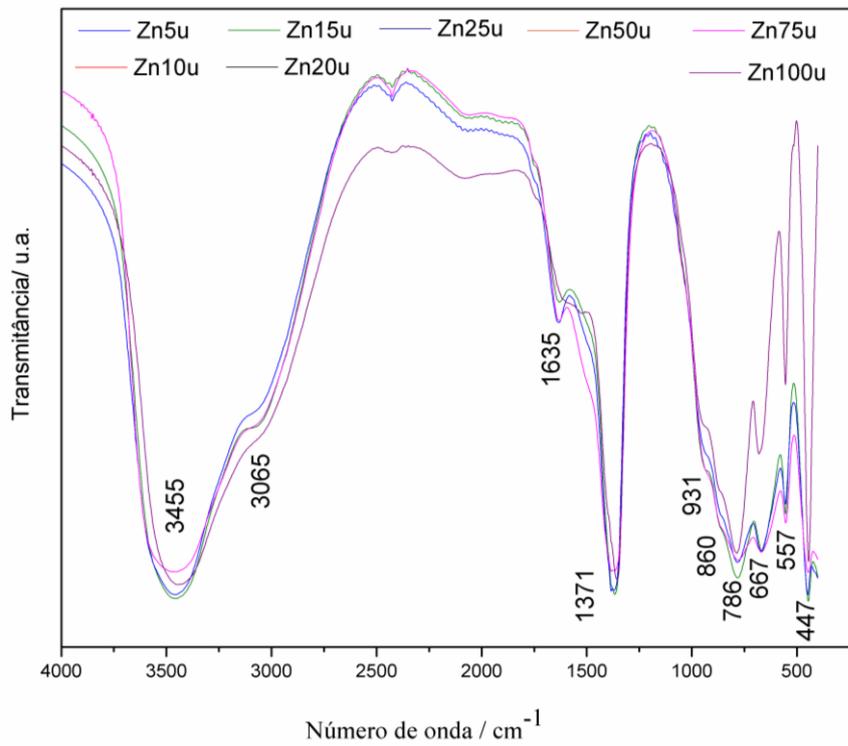
Figura 20. Espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras Znys.



(a)



(b)



(c)

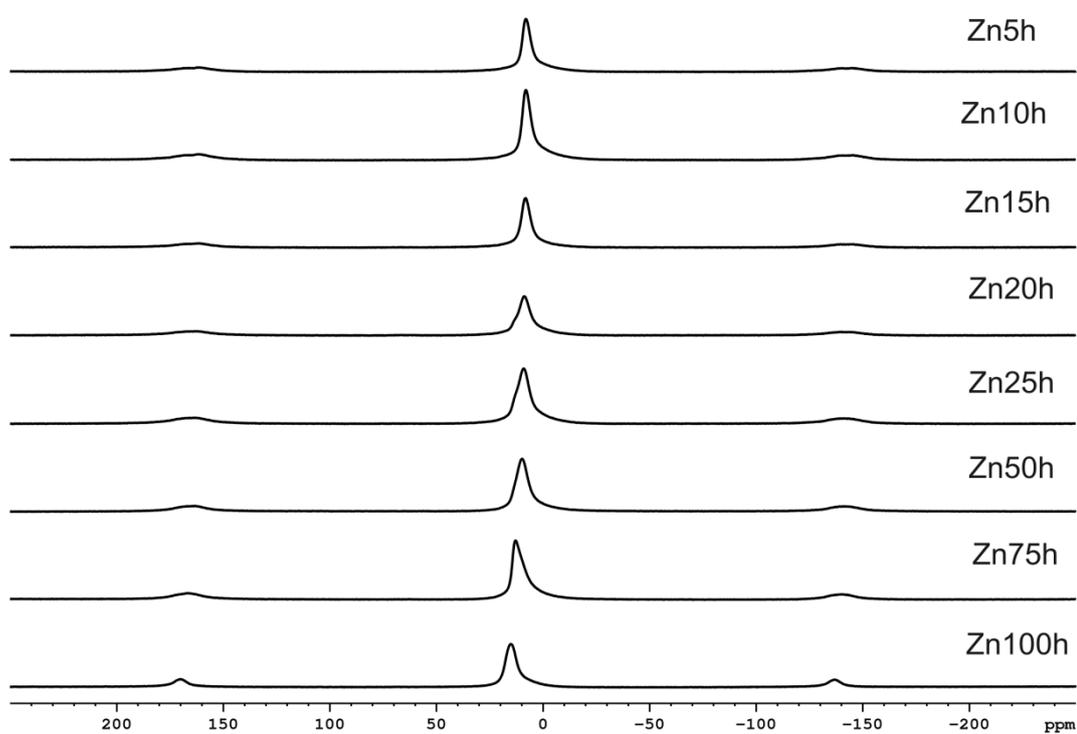
Legenda: (a) Znyh, (b) Znyc e (c) Znyu.

Elaborado pelo próprio autor

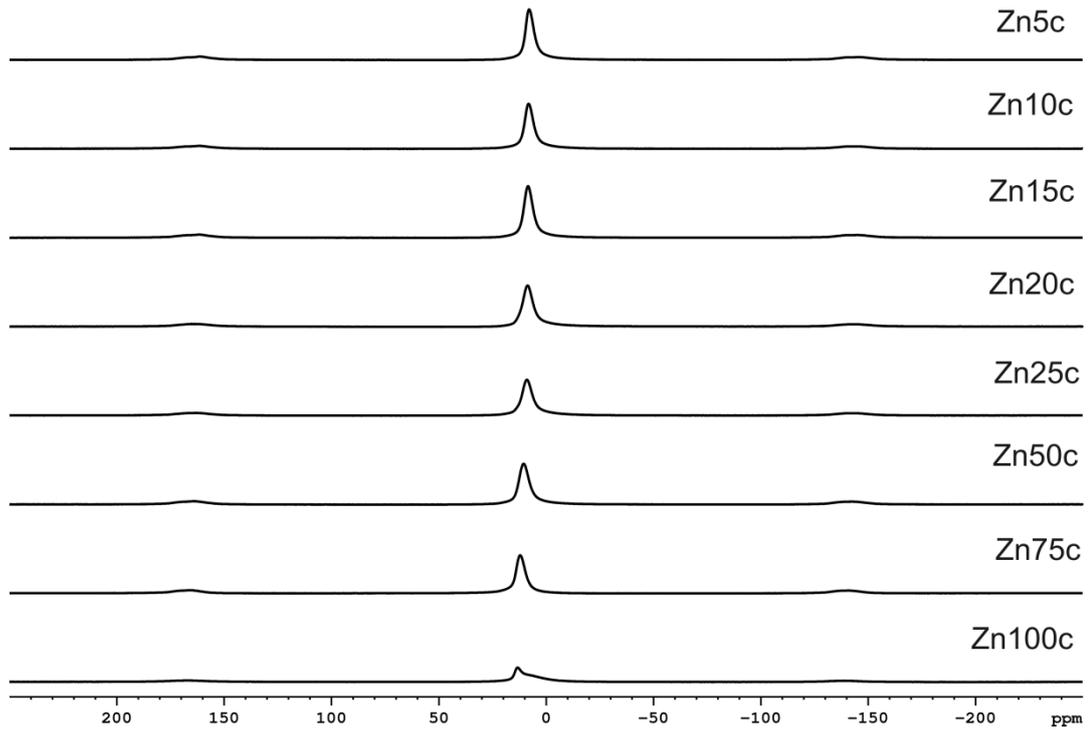
### 4.1.3 Espectroscopia de RMN de estado sólido de $^{27}\text{Al}$

Os espectros de RMN para os precursores estão apresentados nas figuras 21a, 21b e 21c e os dados de deslocamento químico e largura a meia altura (FWHM) estão apresentados na Tabela 2.

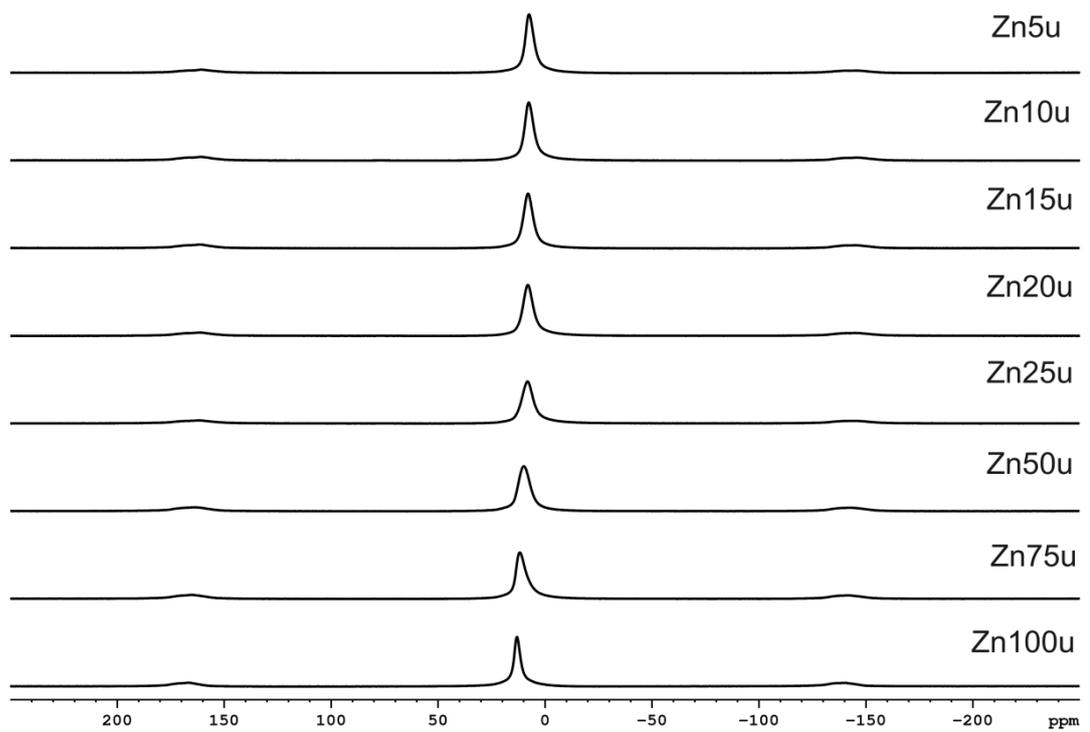
Figura 21. Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  dos precursores.



(a)



(b)



(c)

Legenda: (a) Znyh, (b) Znyc e (c) Znyu.

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Tabela 2. Dados de RMN de estado sólido de  $^{27}\text{Al}$  dos precursores.

Amostra	$\delta$ / ppm	FWHM / Hz	Amostra	$\delta$ / ppm	FWHM / Hz	Amostra	$\delta$ / ppm	FWHM / Hz
<b>Zn5h</b>	7,94	370,13	<b>Zn5c</b>	7,89	352,80	<b>Zn5u</b>	7,33	370,61
<b>Zn10h</b>	8,02	387,56	<b>Zn10c</b>	8,14	370,70	<b>Zn10u</b>	7,59	377,88
<b>Zn15h</b>	8,10	397,10	<b>Zn15c</b>	8,42	379,22	<b>Zn15u</b>	7,93	405,97
<b>Zn20h</b>	8,84	521,76	<b>Zn20c</b>	8,59	430,85	<b>Zn20u</b>	8,07	428,36
<b>Zn25h</b>	8,93	575,24	<b>Zn25c</b>	8,94	429,42	<b>Zn25u</b>	8,19	477,63
<b>Zn50h</b>	9,77	535,48	<b>Zn50c</b>	10,44	426,47	<b>Zn50u</b>	9,82	500,77
<b>Zn75h</b>	12,79	491,33	<b>Zn75c</b>	12,11	383,59	<b>Zn75u</b>	11,75	421,66
<b>Zn100h</b>	15,13	478,48	<b>Zn100c</b>	13,26	477,22	<b>Zn100u</b>	13,12	269,97

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

O estudo de RMN de  $^{27}\text{Al}$  foi utilizado para determinar a geometria do alumínio nas camadas dos hidróxidos duplos lamelares HDL. De acordo com a literatura (VELU, 1997) compostos do tipo hidrotalcita, MgAl-HT possuem um deslocamento químico em torno de 8 a 10 ppm, indicando que o alumínio ocupa sítios octaédricos ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ). Com base nos dados apresentados, tabela 2, observa-se que as amostras com substituição de 5 a 100% de  $\text{Zn}^{2+}$ , possuem essa característica. O alargamento do sinal foi observado em relação ao aumento da quantidade de  $\text{Zn}^{2+}$  para todas as amostras, sugerindo uma possível distorção da geometria octaédrica.

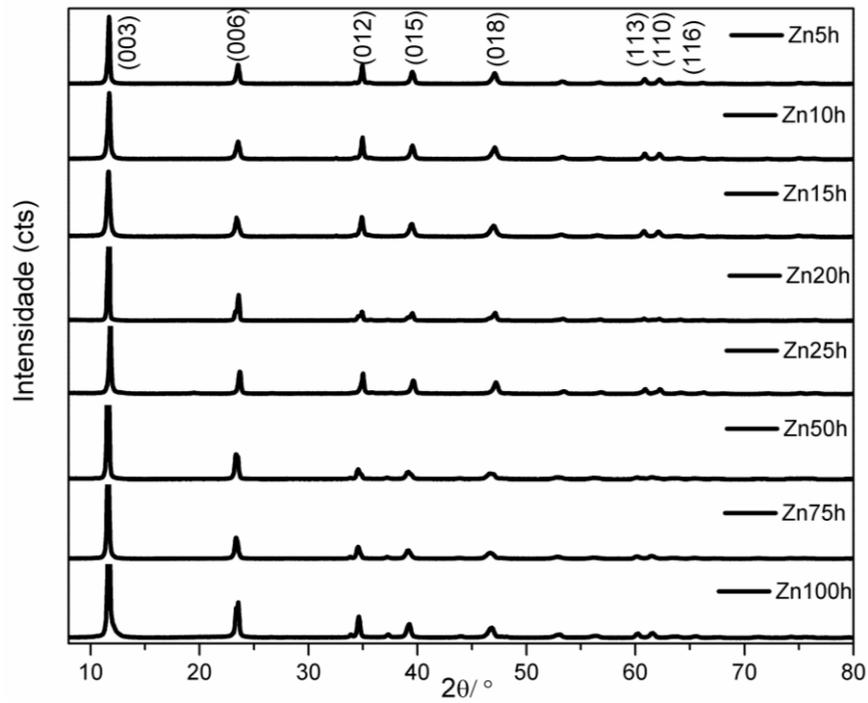
A princípio seria de se esperar que todas as absorções devidas a um mesmo tipo de núcleo deveriam ocorrer com a mesma frequência, no entanto os espectros, figura 21, demonstram que os deslocamentos químicos  $\delta$  do núcleo de alumínio  $^{27}\text{Al}$  aumentaram a medida que se aumentou a quantidade de zinco nas amostras, tabela 2. Esse fato pode ser compreendido levando-se em conta a alteração da vizinhança do núcleo de alumínio devido à substituição de magnésio por zinco, onde quanto maior é essa substituição menor é o efeito de blindagem sentido pelo núcleo. O grau de blindagem ou desblindagem depende da densidade eletrônica próxima ao núcleo analisado, sendo assim o zinco que é um pouco mais eletronegativo que o magnésio tende a diminuir a densidade eletrônica em volta do núcleo de

alumínio, tornando-o mais desblindado. Núcleos mais blindados apresentam valores de deslocamentos químicos, ( $\delta$ ) menores, enquanto que ao contrário, ou seja, núcleos mais desblindados apresentam valores de deslocamentos químicos maiores.

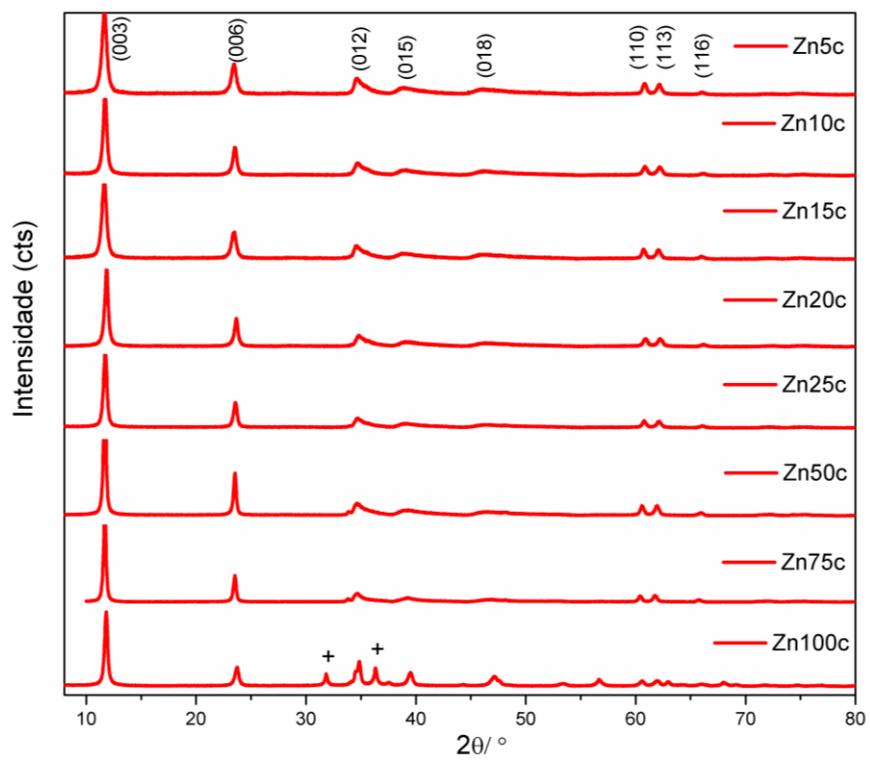
#### 4.1.4 Difração de raios X por policristais

A fase cristalina na qual os precursores foram cristalizados foi avaliada por difração de raios X por policristais. Os padrões de raios X de policristais das séries Znyh, Znyc e Znyu estão dispostos nas figuras 22a, 22b e 22c, nesta ordem. Todas as séries apresentaram a fase típica de um composto do tipo hidrotalcita, com picos característicos em  $2\theta$ :  $11^\circ$ ,  $24^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $39^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $62^\circ$  e  $66^\circ$ , correspondentes aos planos (003), (006), (012), (015), (018), (113), (110) e (116), respectivamente. Para as amostras Zn100c e Zn100u, além da fase mencionada acima, ainda foi verificada a presença de picos de Bragg em, aproximadamente,  $2\theta$  ( $\text{CuK}\alpha$ ), em  $31,9^\circ$  (100) e  $36,3^\circ$  (101) relativos a fase da zincita, ZnO. Apesar de ser discutido na literatura que o óxido de zinco é facilmente segregado em hidrotalcitas contendo zinco quando esses compostos são submetidos ao tratamento hidrotérmico (KLOPROGGE, 2004a), essa fase não foi observada para a amostra Zn100h. Durante as tentativas de sínteses utilizando o tratamento hidrotérmico para as amostras da série obtida por hidrólise de uréia, observou-se que era muito comum a segregação da fase de um composto conhecido como hidromagnesita, que é um carbonato hidratado e hidroxilado de magnésio,  $(\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (COD 9007620). No APÊNDICE A3 encontra-se o refinamento Rietveld de uma das amostras onde essa fase foi segregada. A partir desse refinamento foi possível observar uma precipitação preferencial para o composto hidromagnesita. Sendo assim, apesar de parecer simples, a síntese de compostos do tipo hidrotalcita contendo dois cátions divalentes não é trivial, principalmente quando se utiliza o tratamento hidrotérmico, e o controle rigoroso nas condições de síntese bem como a escolha adequada das mesmas é importante para evitar a segregação de outras fases.

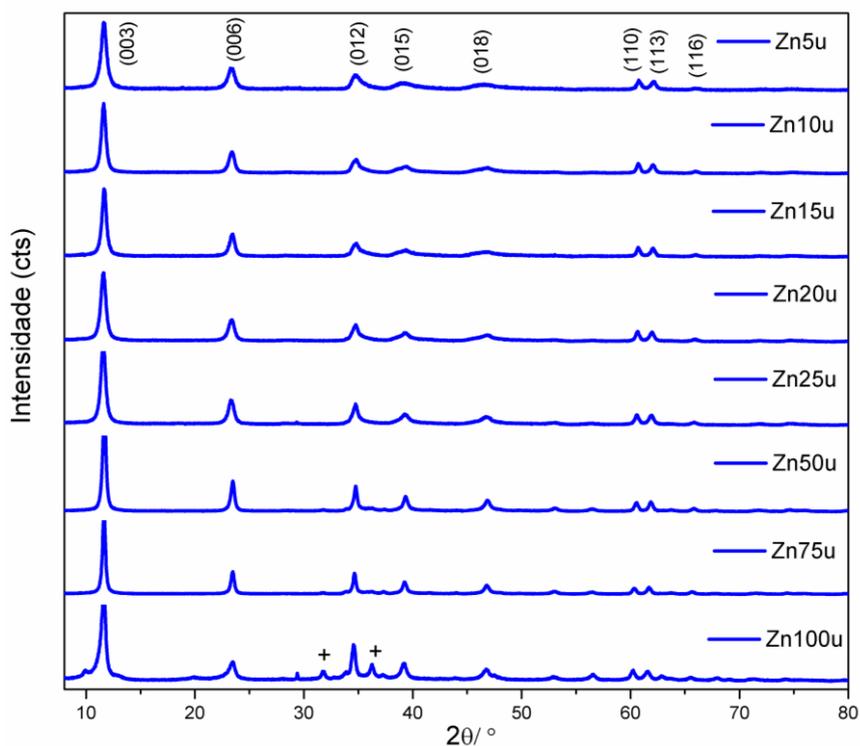
Figura 22. Difratogramas experimentais das diferentes séries de compostos do tipo hidrotalcitas.



(a)



(b)



(c)]

Legenda: (a) Znyh, (b) Znyc e (c) Znyu.

Nota: (+) picos relacionados à fase ZnO.

Elaborado pelo próprio autor, 2016

Os parâmetros de cela unitária,  $a$  e  $c$ , foram calculados, respectivamente, a partir das reflexões (110) e (003) e estão descritos na tabela 3. Os parâmetros de rede foram calculados a partir da relação com a distância interplanar ( $d_{hkl}$ ), onde  $a=2d_{110}$  e  $c=3d_{003}$ . Através da equação de Bragg foi possível obter o espaçamento entre os planos cristalográficos ( $d_{hkl}$ ), a partir do conhecimento do ângulo difratado e do comprimento de onda do feixe incidente ( $\text{CuK}\alpha$ ). A partir desses dados percebe-se que o parâmetro  $a$ , praticamente, manteve-se inalterado, sugerindo que os íons  $\text{Mg}^{2+}$  foram isomorficamente substituídos por íons  $\text{Zn}^{2+}$  nas lamelas das hidrotalcitas em todas as sínteses, corroborando dessa forma com os dados das análises químicas. Para o parâmetro  $c$ , não foi observado nenhum comportamento linear para as diferentes amostras. Esse comportamento é observado a partir da mudança do tamanho do ânion interlamelar. Neste caso, quanto maior for o ânion, maior é o tamanho das galerias e, conseqüentemente, maior é o parâmetro  $c$  (EVANS, 2005). A partir dos resultados observa-se que os valores de  $c$  para as amostras obtidas pela síntese de hidrólise de uréia com substituição de  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Zn}^{2+}$  até 25 mol% são menores quando comparados com as amostras

sintetizadas por coprecipitação e ultrassom. Para as amostras com mais de 25 mol% de substituição os valores do parâmetro  $c$  foram maiores para a série Znyh quando comparado com as amostras das séries Znyc e Znyu. Para avaliar esse comportamento é preciso levar em consideração, que além do tamanho, o número, a orientação e a força de ligação entre os ânions e a lamela são fatores que afetam o espaçamento interlamelar.

Para as amostras das séries Znyc e Znyu foi observado o fenômeno conhecido como “*desordem turbostrática*” (do inglês “*turbostraticity disorder*”), caracterizado por falhas de empilhamento das lamelas e, portanto, um alargamento não uniforme nas famílias de reflexões  $0kl$  (RADHA, 2007), figura 23. No método de hidrólise de uréia o empilhamento das lamelas foi mais efetivo, caracterizando um alargamento uniforme das reflexões  $0kl$ .

Tabela 3. Dados cristalográficos dos precursores.

Amostras	$2\theta / ^\circ$	$d_{110} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{003} / \text{Å}$	Parâmetros de rede	
					$c / \text{Å}$	$a / \text{Å}$
<b>Hidrólise de uréia</b>						
<b>Zn5h</b>	60,85	1,52	11,71	7,55	22,65	3,04
<b>Zn10h</b>	60,83	1,52	11,74	7,53	22,59	3,04
<b>Zn15h</b>	60,78	1,52	11,66	7,58	22,75	3,05
<b>Zn20h</b>	60,80	1,52	11,74	7,53	22,59	3,04
<b>Zn25h</b>	60,93	1,52	11,81	7,49	22,46	3,04
<b>Zn50h</b>	60,14	1,54	11,62	7,61	22,83	3,07
<b>Zn75h</b>	60,13	1,54	11,63	7,60	22,80	3,07
<b>Zn100h</b>	60,21	1,54	11,70	7,56	22,67	3,07
<b>Coprecipitação</b>						
<b>Zn5c</b>	60,82	1,52	11,68	7,57	22,71	3,04
<b>Zn10c</b>	60,82	1,52	11,71	7,55	22,65	3,04
<b>Zn15c</b>	60,72	1,52	11,62	7,61	22,83	3,04
<b>Zn20c</b>	60,92	1,52	11,78	7,51	22,52	3,04
<b>Zn25c</b>	60,82	1,52	11,72	7,54	22,63	3,04
<b>Zn50c</b>	60,58	1,53	11,72	7,54	22,63	3,05

Nota:  $a = 2d_{110}$ ;  $c = 3d_{003}$

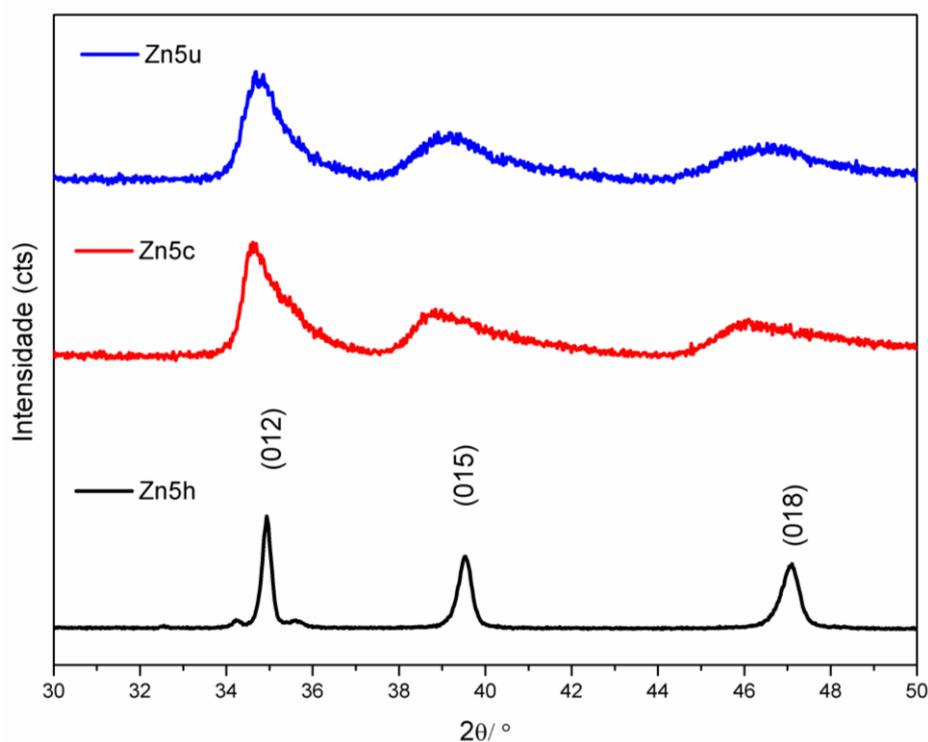
Tabela 3. Continuação.

Amostras	$2\theta / ^\circ$	$d_{110} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{003} / \text{Å}$	Parâmetros de rede	
					$c / \text{Å}$	$a / \text{Å}$
<b>Zn75c</b>	60,41	1,53	11,69	7,56	22,69	3,06
<b>Zn100c</b>	60,58	1,53	11,82	7,48	22,44	3,05
<b>Ultrassom</b>						
<b>Zn5u</b>	60,75	1,52	11,62	7,61	22,83	3,04
<b>Zn10u</b>	60,66	1,53	11,58	7,64	22,91	3,05
<b>Zn15u</b>	60,72	1,52	11,62	7,61	22,83	3,05
<b>Zn20u</b>	60,69	1,52	11,58	7,64	22,91	3,05
<b>Zn25u</b>	60,60	1,52	11,58	7,64	22,91	3,05
<b>Zn50u</b>	60,55	1,53	11,68	7,57	22,71	3,06
<b>Zn75u</b>	60,66	1,53	11,65	7,59	22,76	3,07
<b>Zn100u</b>	60,22	1,54	11,66	7,58	22,75	3,07

Nota:  $a = 2d_{110}$ ;  $c = 3d_{003}$

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 23. Destaque da região das reflexões  $0kl$ .

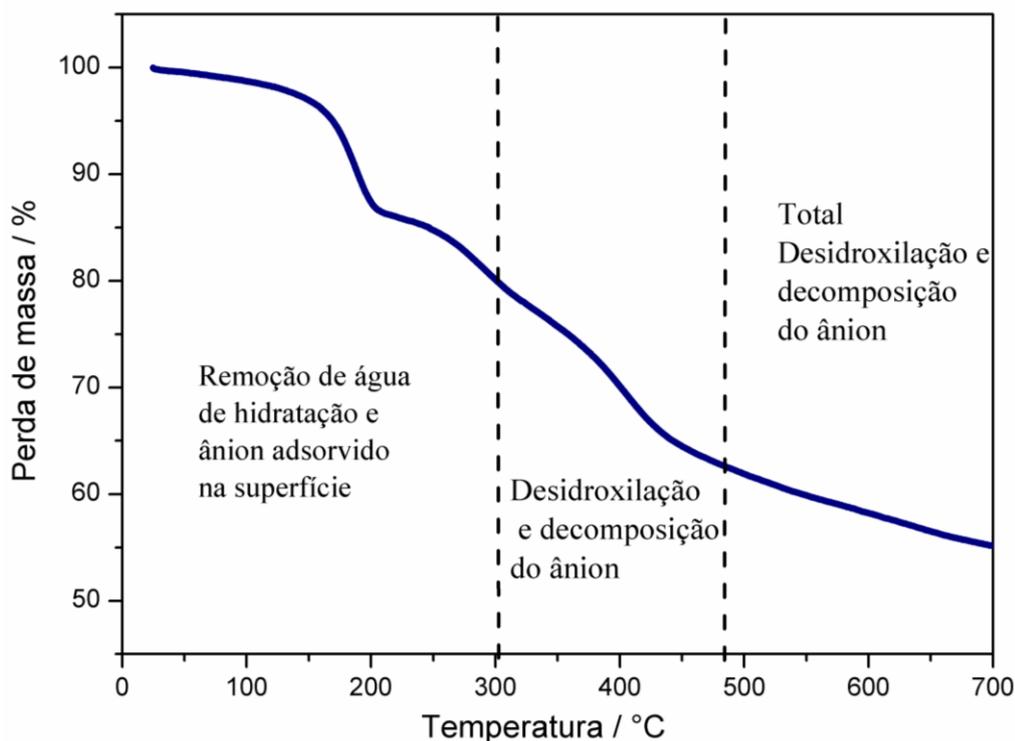


Elaborado pelo próprio autor, 2016.

#### 4.1.5 Análise Térmica dos precursores

Estudos realizados por análise termogravimétrica (KOILRAJ, 2010; MILLANGE, 2000; RIVES, 2002) mostram que a decomposição térmica dos compostos do tipo hidrotalcita acontece basicamente em duas principais etapas. A primeira ocorre até um valor de temperatura próximo de 300 °C, onde ocorre perda de moléculas de água no espaço interlamelar bem como ânions adsorvidos na superfície do material. Já a segunda etapa ocorre na faixa de 300 a 500 °C, aproximadamente, onde se tem perdas simultâneas dos grupos hidróxido e carbonato localizados na região interlamelar. Na região entre 500 a 700 °C se tem a desidroxilação total e termodecomposição completa dos ânions, figura 24. Apesar do processo ser basicamente o mesmo para os compostos do tipo hidrotalcita, a faixa de temperatura em que ocorrem pode variar dependendo da natureza dos ânions e cátions utilizados.

Figura 24. Curva TGA da amostra Zn10h.



Elaborado pelo próprio autor, 2016.

As curvas de TG/DTA para as diferentes amostras de hidrotalcitas MgZnAl-carbonato estão apresentadas no APÊNDICE A4. A partir desses dados fica evidenciado que as curvas de TGA são similares a de um composto do tipo hidrotalcita, onde os eventos térmicos estão de acordo com aqueles propostos na literatura. Na curva DTA das diferentes amostras, pelo menos, dois eventos endotérmicos são observados, o primeiro próximo de 200 °C relativo à primeira perda de massa e o segundo pico endotérmico próximo de 400 °C que é associado a 2ª e 3ª perdas de massas. O 2º e 3º eventos estão relacionados com perdas de massa de moléculas de água e ânions carbonato na região interlamelar bem com a desidroxilação da camada da hidrotalcita. Essas perdas ocorrem de maneira simultânea e como consequência pode haver um alargamento do pico DTA, bem como perda da resolução dos patamares na curva TGA na região entre 200 a 500 °C, verificado para as amostras da série Znyc e Znyu.

O intervalo das transições térmicas e o percentual de perda de massa durante as respectivas transições são descritos nas tabelas 4 e 5, bem como os valores de temperatura dos picos endotérmicos observados nas curvas DTA para as diferentes séries. O que se observa a partir desses dados é que a porcentagem total de perda de massa oscila em intervalos muito próximos para as amostras obtidas a partir das diferentes rotas sintéticas. Para as amostras da série Znyh a variação ocorreu no intervalo entre 30 a 46 %. Já para as amostras da série Znyc esse valor ficou entre 28 a 45 %, enquanto que para amostras da série Znyu a perda de massa total variou no intervalo entre 29 a 46 %. Os menores valores de perda de massa total foram observados para as amostras Zn100h, Zn100c e Zn75u. Embora exista uma similaridade entre as curvas TGA das diferentes amostras, é possível observar a influência da incorporação de diferentes quantidades de zinco nas diferentes amostras. Para os materiais obtidos pela síntese de hidrólise de uréia verifica-se uma tendência de o segundo evento diminuir a temperatura de transição térmica para as amostras contendo 50, 75 e 100 mol% de zinco. Já as amostras Zn100u e Zn100c obtidas por ultrassom e coprecipitação apresentaram as menores temperaturas de transição relativas à segunda perda de massa, enquanto as demais amostras apresentaram intervalos de eventos térmicos muito próximos. Apesar de ser sugerido na literatura que, quando a síntese das hidrotalcitas é realizada a partir de sais de nitrato dos metais, a quantidade do ânion carbonato tende a diminuir para amostras com grandes quantidades de zinco e uma predominância de nitrato permanece na amostra. No entanto, os resultados apresentados sugerem a permanência de carbonato na região interlamelar, visto que é que a eliminação térmica do ânion carbonato ocorre em temperaturas menores quando comparado com a do nitrato.

Tabela 4. Resultados das análises termogravimétricas para a série Znyh.

Amostra	Intervalos das transições térmicas (°C)						Massa total (%)	
	1 <sup>a</sup>	DTA (°C)	2 <sup>a</sup>	DTA (°C)	3 <sup>a</sup>	DTA (°C)		4 <sup>a</sup>
Zn5h	25-224 (17,8%)	201	215-346 (10,2%)	-	346-495 (17,0%)	-	495-700 (1,6%)	46,6
Zn10h	25-217 (14,0%)	194	206-345 (9,9%)	295	316-466 (12,6%)	409	466-700 (8,3%)	44,8
Zn15h	25-221 (15,6%)	199	221-349 (10,4%)	315	349-467 (11,0%)	417	467-700 (6,6%)	43,6
Zn20h	25-203 (10,6%)	184	203-359 (11,0%)	-	359-466 (9,4%)	417	466-700 (7,0%)	38,0
Zn25h	25-217 (13,5%)	196	206-331 (8,8%)	-	331-462 (10,2%)	426	462-700 (6,0%)	38,5
Zn50h	25-205 (11,1%)	186	205-305 (9,4%)	282	305-484 (10,7%)	406	484-700 (6,9%)	38,1
Zn75h	25-193 (13,3%)	-	193-296 (9,9%)	-			296-700 (9,8%)	33,0
Zn100h	25-183 (10,3%)	167	183-291 (11,2%)	273			291-700 (8,9%)	30,4

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Tabela 5. Resultados das análises termogravimétricas para a série Znyc e Znyu.

Amostra	Intervalos das transições térmicas (°C)				Massa total (%)	
	1 <sup>a</sup>	DTA (°C)	2 <sup>a</sup> e 3 <sup>a</sup>	DTA (°C)		4 <sup>a</sup>
<b>Coprecipitação</b>						
Zn5c	25-244 (16,6%)	221	244-441 (21,9%)	400	441-700 (6,8%)	45,4
Zn10c	25-218 (16,6%)	199	218-450 (22,3%)	382	450-700 (7,7%)	46,6
Zn15c	25-229 (16,4%)	208	229-442 (22,7%)	389	442-700 (6,1%)	45,2
Zn20c	25-220 (14,3%)	198	220-454 (20,3%)	380	454-700 (8,2%)	42,8
Zn25c	25-224 (14,6%)	201	224-456 (19,1%)	393	456-700 (6,7%)	40,4
Zn50c	25-217 (14,7%)	195	217-446 (15,3%)	382	446-700 (6,0%)	36,0
Zn75c	25-209 (12,5%)	188	209-431 (11,4%)	-	431-700 (6,4%)	30,3
Zn100c	25-194 (14,5%)	165	194-343 (8,3%)	-	343-700 (5,7%)	28,5
<b>Ultrassom</b>						
Zn5u	25-230 (16,5%)	213	230-415 (22,9%)	370	415-700 (6,4%)	45,8

Tabela 5. Continuação.

Amostra	Intervalos das transições térmicas (°C)				Massa total (%)	
	1 <sup>a</sup>	DTA (°C)	2 <sup>a</sup> e 3 <sup>a</sup>	DTA (°C)		4 <sup>a</sup>
Zn10u	25-220 (9,6%)	199	220-444 (20,8%)	388	444-700 (8,8%)	39,2
Zn15u	25-208 (10,3%)	190	208-450 (19,7%)	388	450-700 (9,0%)	39,0
Zn20u	25-210 (10,3%)	188	210-436 (20,4%)	370	436-700 (7,9%)	38,6
Zn25u	25-216 (14,2%)	194	216-436 (21,2%)	380	436-700 (8,2%)	43,6
Zn50u	25-208 (8,8%)	190	208-444 (14,5%)	390	444-700 (7,6%)	30,9
Zn75u	25-198 (12,2%)	177	198-448 (12,6%)	377	448-700 (4,2%)	29,3
Zn100u	25-200 (13,7%)	179	200-331 (8,5%)	-	331-700 (8,8%)	31,0

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

O estudo da decomposição térmica dos precursores também foi realizado a partir de medidas de difração de raios X por policristais com o objetivo de acompanhar as mudanças de fases dos precursores nas diferentes temperaturas. Essas medidas foram realizadas *in situ* com um forno acoplado ao difratômetro com variação da temperatura no intervalo de 100 a 1100

°C e taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Para todas as amostras, figuras 25-27, os picos marcados com \* são relativos ao porta amostra.

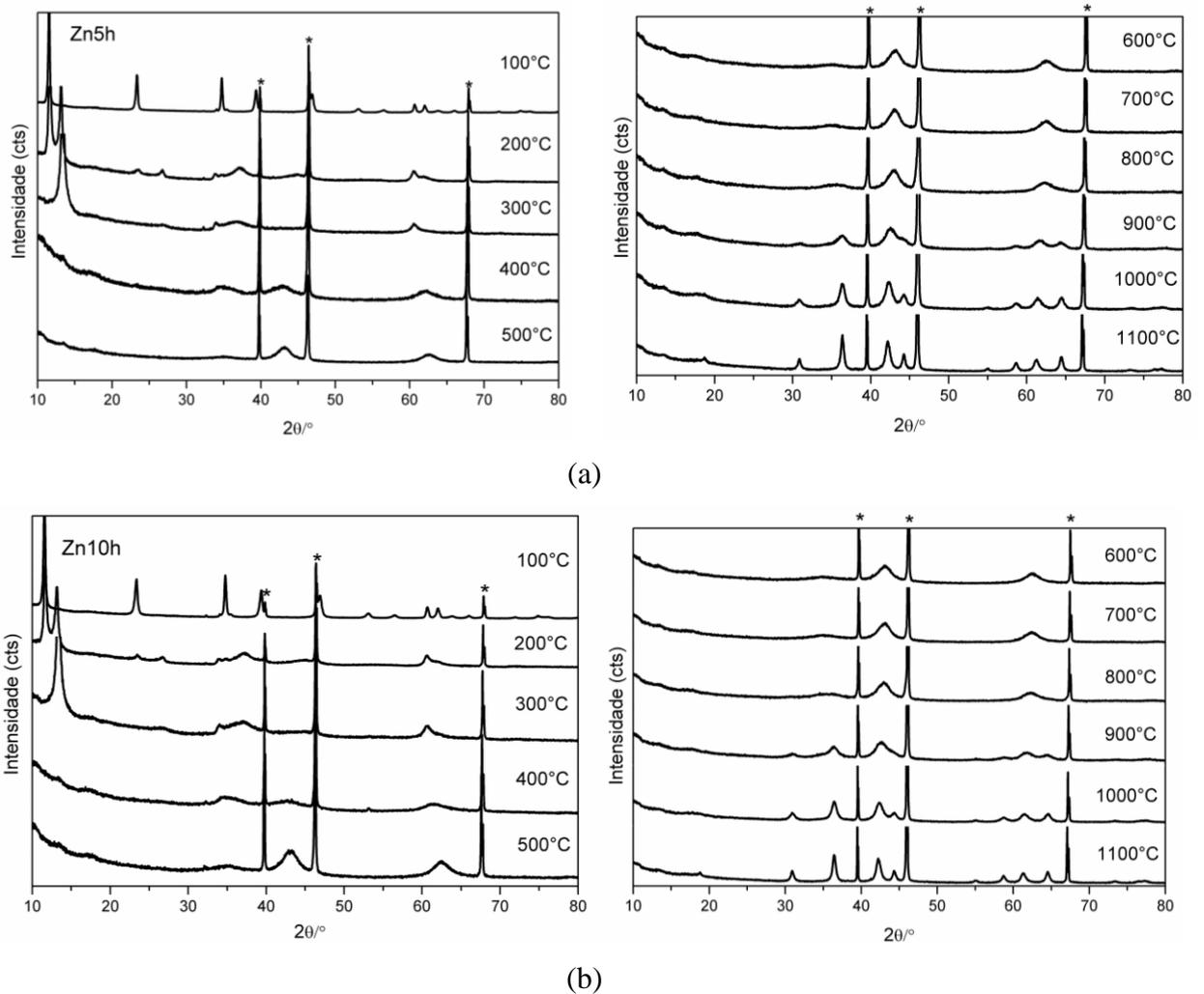
Diante dos dados apresentados nas figuras 25, 26 e 27, verificou-se que após a remoção de moléculas de água na região interlamelar que ocorre a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a intensidade das reflexões (003) e (006) diminuíram significativamente para todas as amostras. Além disso, a essa temperatura foi observado à presença de um pico bem definido próximo de  $13,2^{\circ}$  em  $2\theta$  para as amostras Zn5h a Zn50h, Zn10c a Zn50c e Zn15u, Zn 25u e Zn50u. O aparecimento desse pico ocorre como consequência da diminuição da distância interlamelar ( $d_{003}$ ) devido à perdas de moléculas de água ou ânions nessa região. Para o restante das amostras o pico é observado sem muita definição. O pico em  $13,2^{\circ}$  fica pronunciado para a maioria das amostras a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  sugerindo uma perda efetiva das moléculas de água nas galerias desses compostos. Para as amostras onde houve uma total substituição de magnésio por zinco, observa-se que as interações eletrostáticas entre as moléculas de água, o ânion carbonato e lamela são mais fracas visto que a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  já não se observa os picos abaixo de  $30^{\circ}$  em  $2\theta$  que é característicos das hidrotalcitas e um perfil de difração tipicamente de óxido é verificado, esses dados corroboram com os dados da análise termogravimétrica.

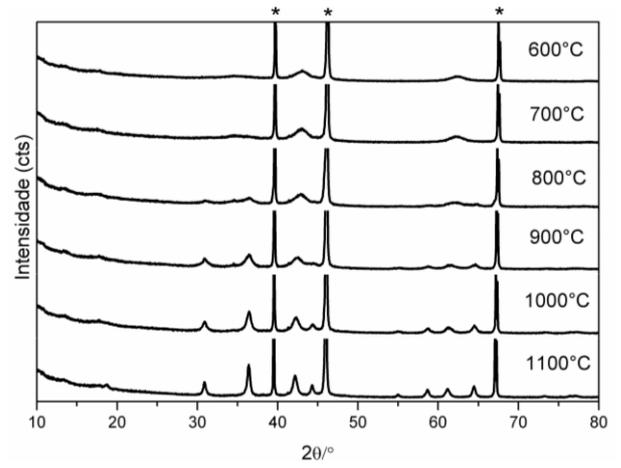
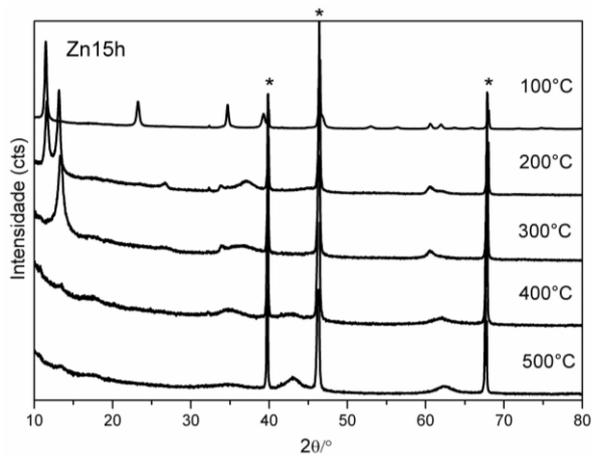
A partir de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  é observado à presença de picos largos a médio ângulo no padrão de difração das amostras que é característico de material amorfo. Esse alargamento dificulta a caracterização do material formado e gera uma gama de discussão na literatura a respeito dos compostos formados. Alguns trabalhos disponíveis na literatura (HIBINO, 1995; KOVANDA, 2009; MILLANGE, 2000; RIVES, 2000; VALENTE, 2010) sugerem que a partir dessa temperatura se tem a formação de óxidos mistos do tipo periclásio (MgO) dos metais utilizados, visto que os picos característicos desse composto se encontram nessa região e podem ter sido sobrepostos devido ao alargamento dos picos. Entretanto, alguns acreditam que devido à presença de sítios de alumínio tetraédricos é possível que se tenha a formação de materiais do tipo espinélio (DUAN, 2012; SREEJA, 2008).

Elevando-se a temperatura a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  os picos relativos a um composto do tipo espinélio ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) começam a ficar mais evidentes e após essa temperatura esses compostos se tornam mais cristalinos com picos definidos. Esses compostos possuem picos em aproximadamente,  $31,4^{\circ}$ ;  $36,9^{\circ}$ ;  $44,8^{\circ}$ ,  $49,1^{\circ}$ ;  $55,7^{\circ}$ ;  $59,4^{\circ}$  e  $65,3^{\circ}$  em  $2\theta$  ( $\text{CuK}\alpha$ ), cujos planos cristalográficos correspondentes são (220), (311), (400), (331), (422), (511) e (440), respectivamente. Adicionalmente, a altas temperaturas são observados picos relativos à fase da zincita (ZnO) para os compostos obtidos por coprecipitação e ultrassom com teores iguais

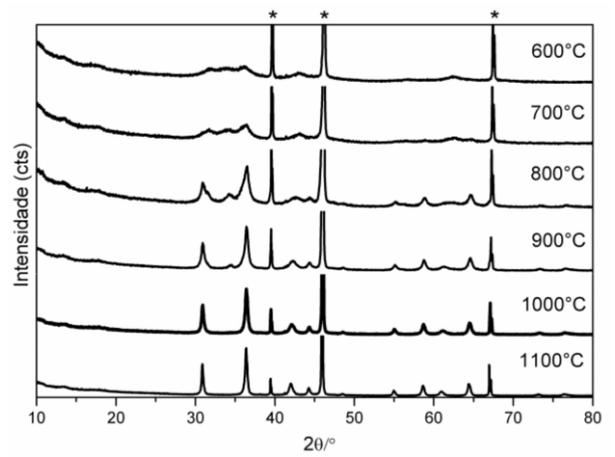
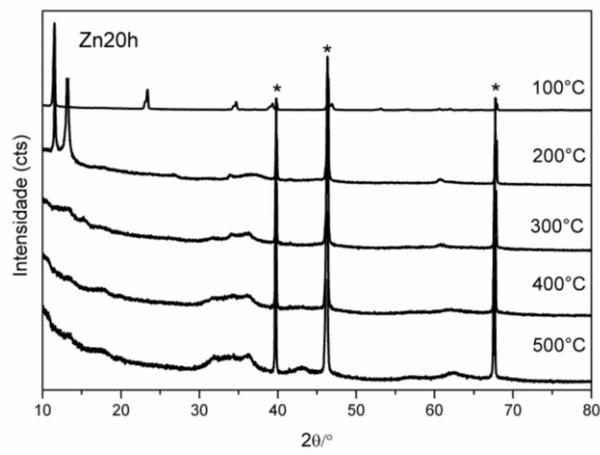
e maiores que 50 mol% de zinco. Já para os compostos sintetizados por hidrólise de uréia esses picos somente são pronunciados para as amostras com teor de zinco iguais a 75 e 100 mol%. Esses resultados sugerem que amostras com quantidades elevadas de zinco possivelmente são formadas por uma mistura homogênea de óxidos quando calcinadas a temperaturas superiores a 900 °C. De modo geral, a partir dos dados apresentados é possível concluir que dependendo da quantidade de zinco na estrutura, bem como a rota sintética utilizada na obtenção desses compostos, diferentes forças de interações ocorrem entre a lamela da hidrotalcita e as espécies existentes na região interlamelar.

Figura 25. Difratomogramas obtidos *in situ* em diferentes temperaturas da série Znyh.

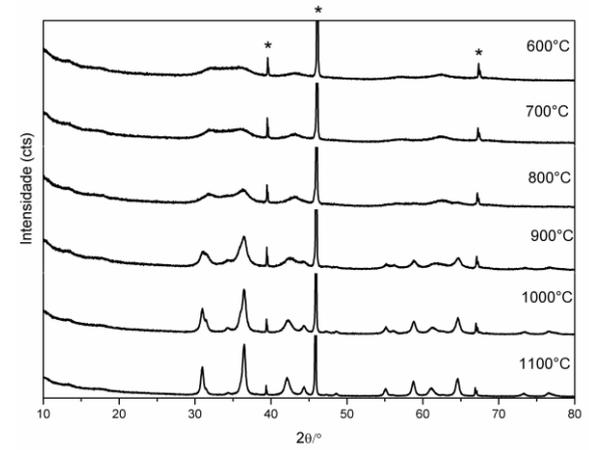
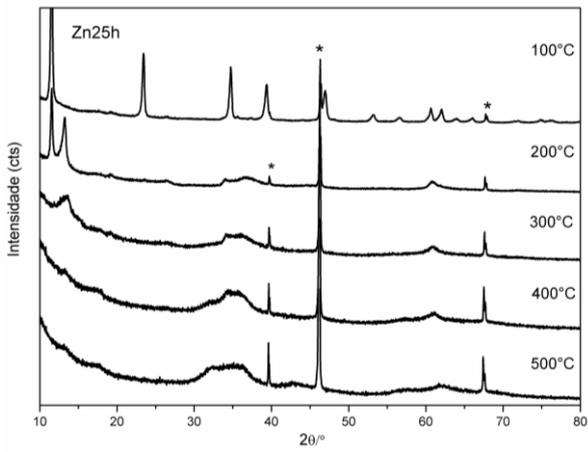




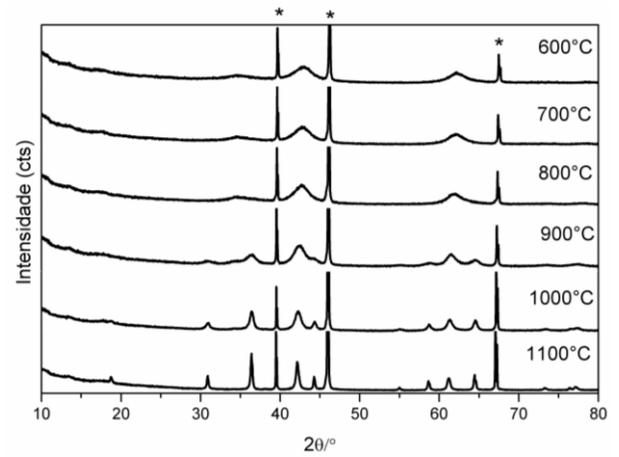
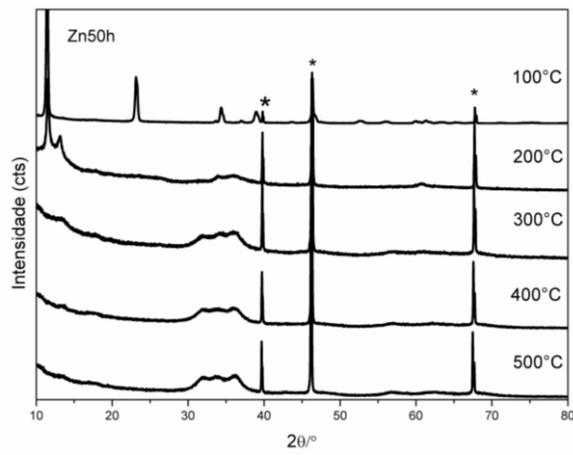
(c)



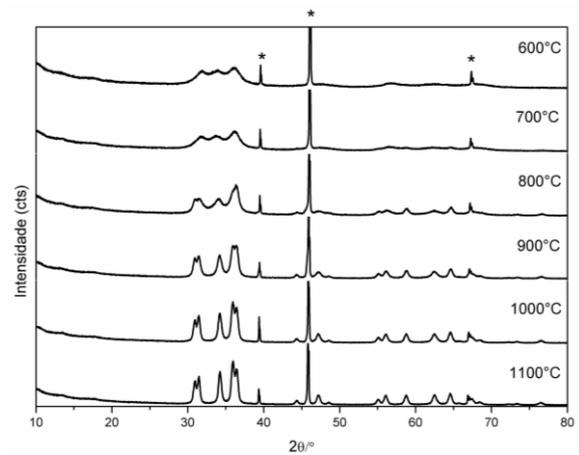
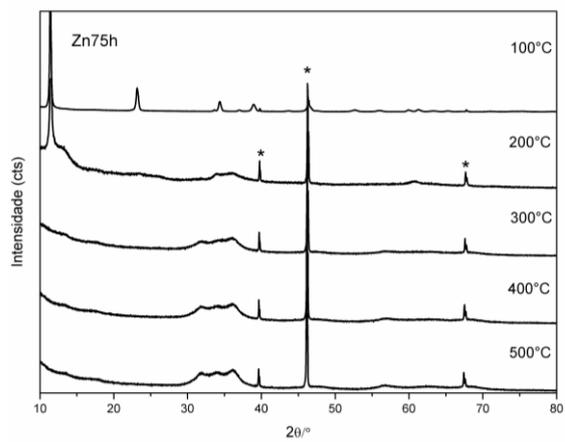
(d)



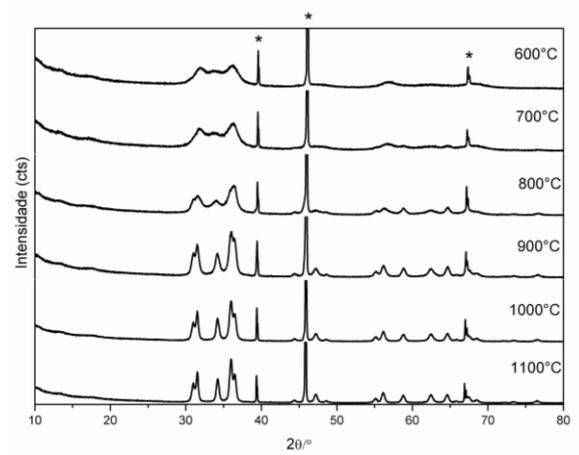
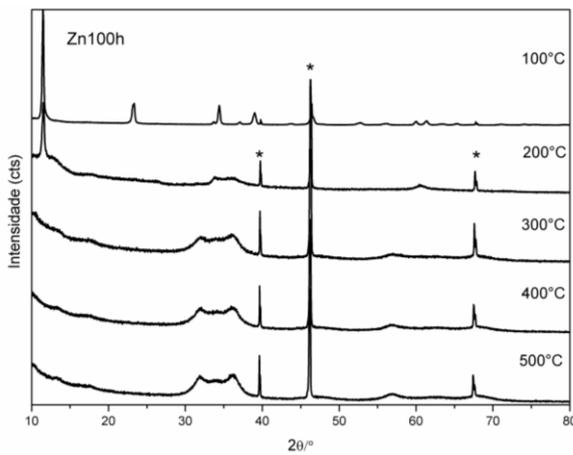
(e)



(f)



(g)

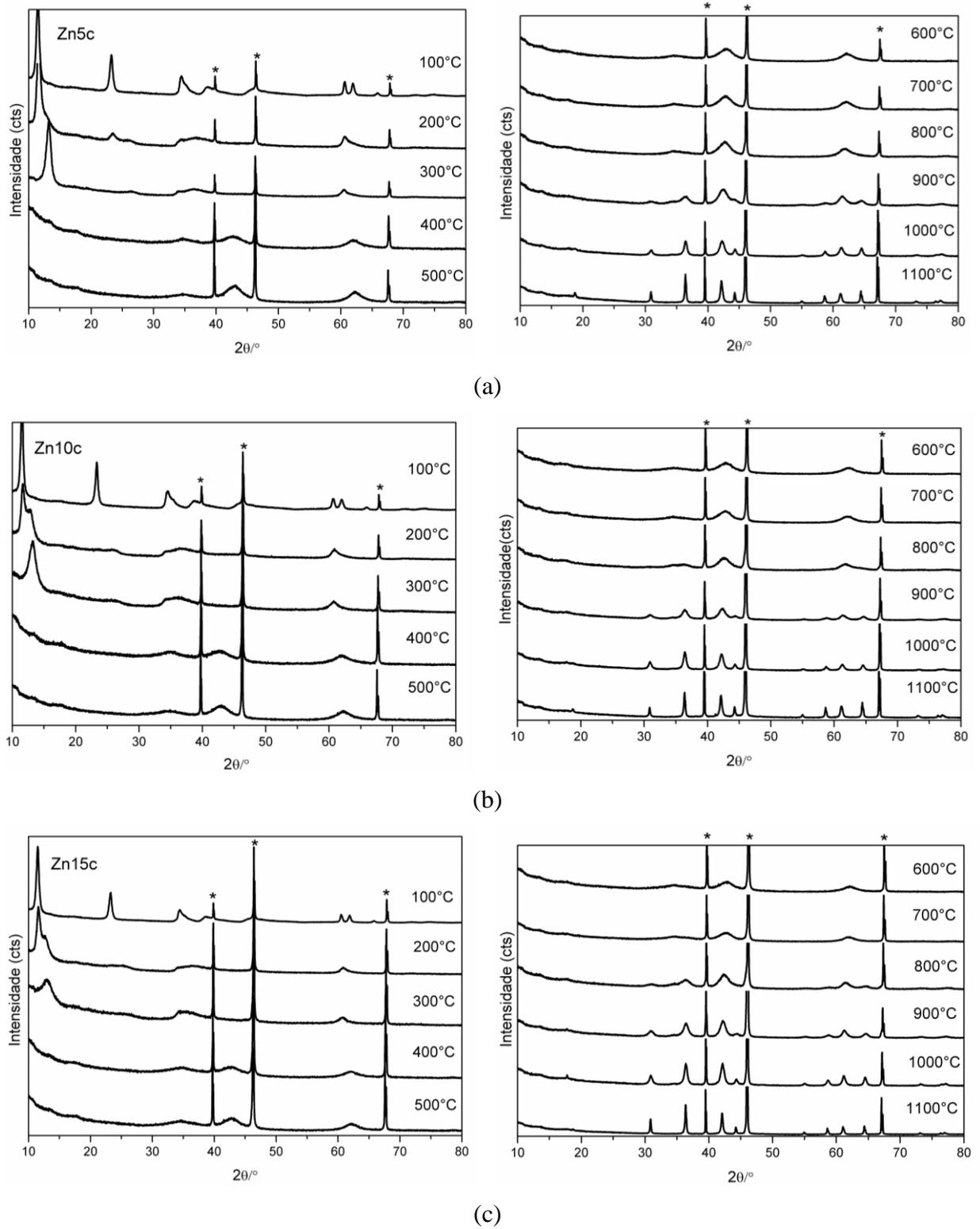


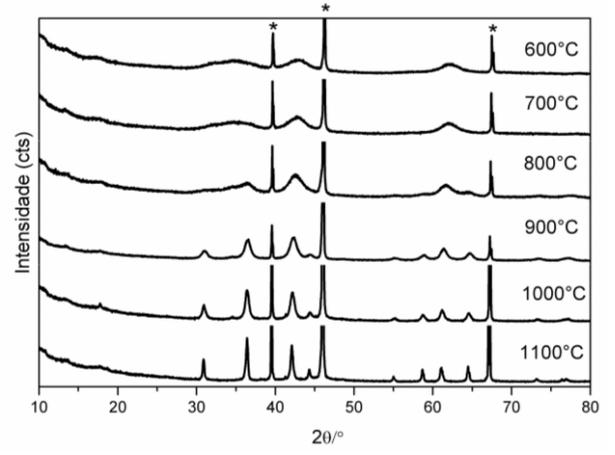
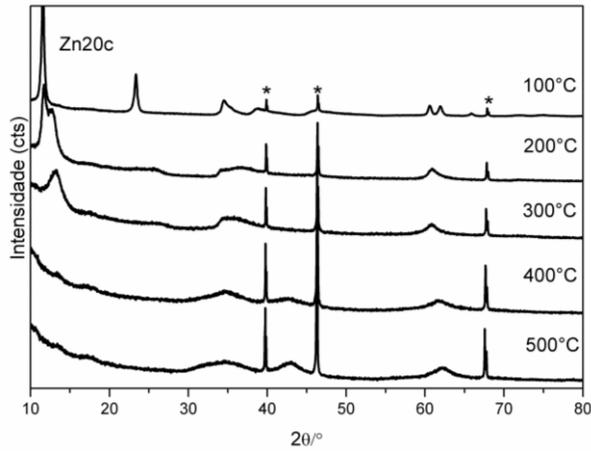
(h)

Legenda: (a) Zn5h (b) Zn10h (c) Zn15h (d) Zn20h (e) Zn25h (f) Zn50h (g) Zn75h (h) Zn100h.

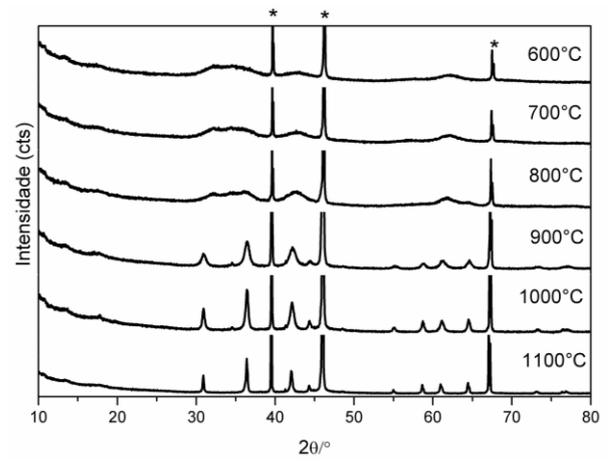
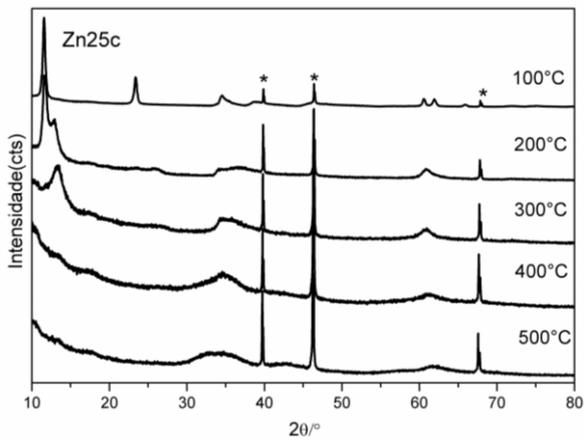
Nota: (\*) Picos relativos ao porta amostra do forno.

Elaborado pelo próprio autor, 2016

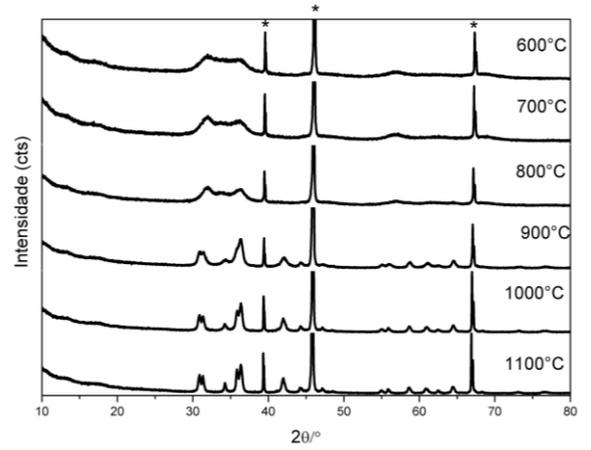
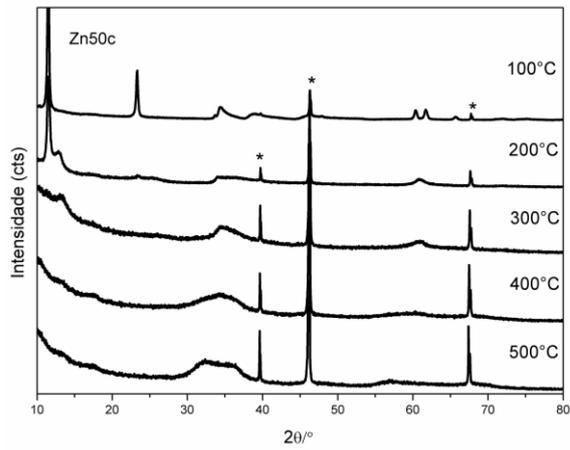
Figura 26. Difratogramas obtidos *in situ* em diferentes temperaturas da série Z<sub>n</sub>c.



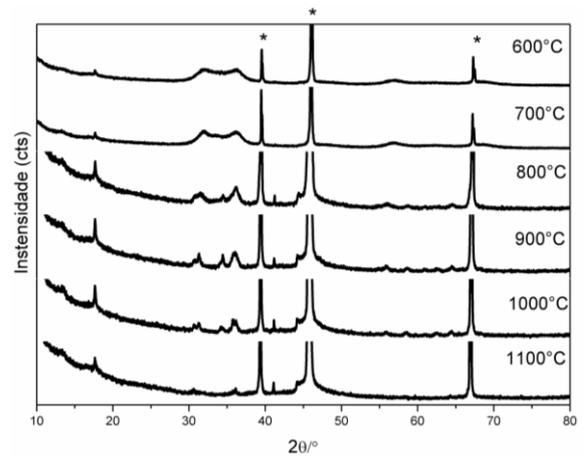
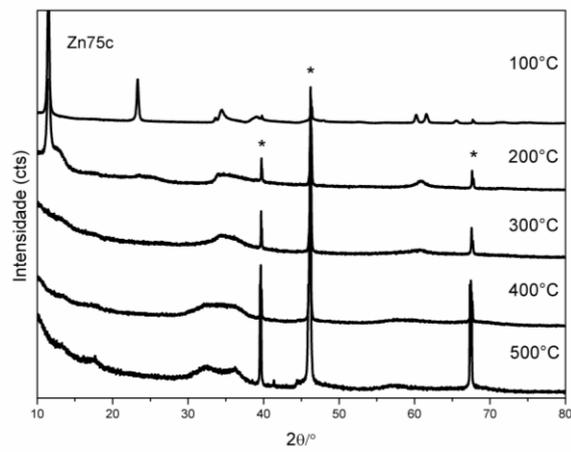
(d)



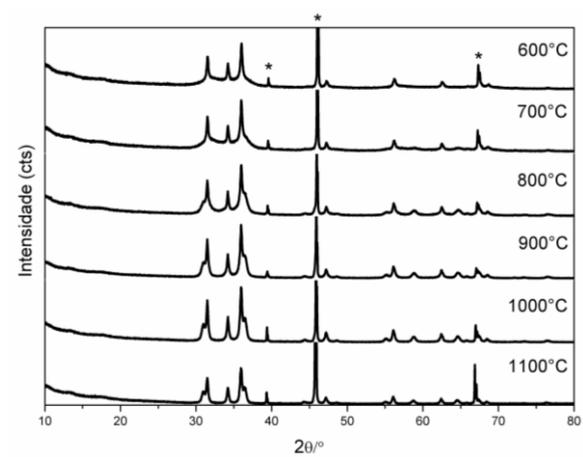
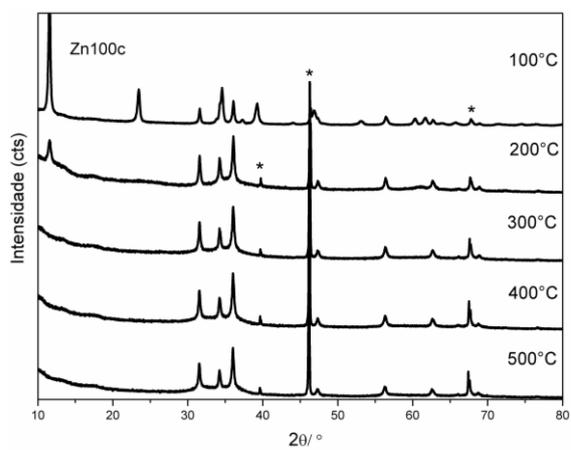
(e)



(f)



(g)

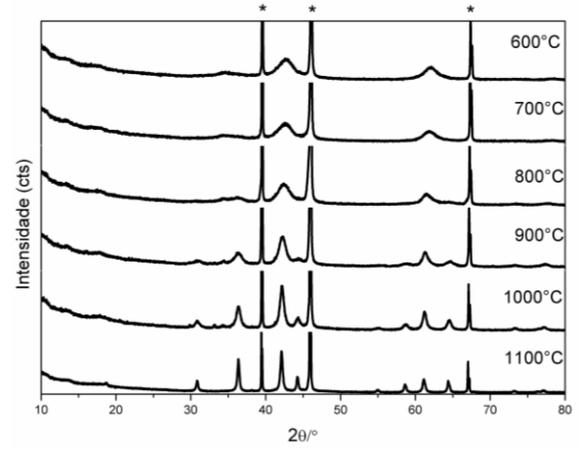
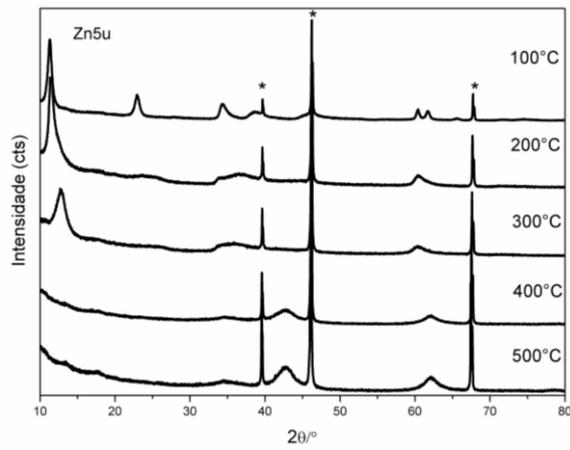


(h)

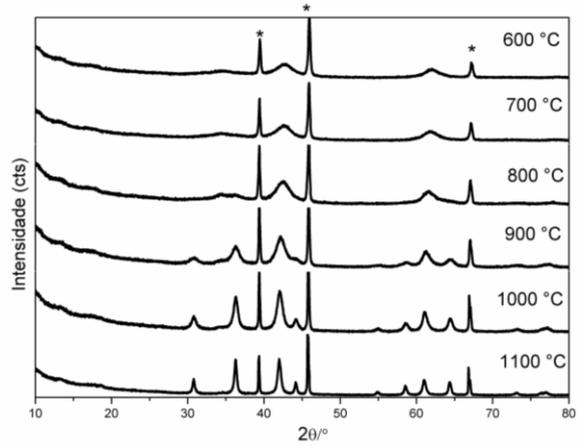
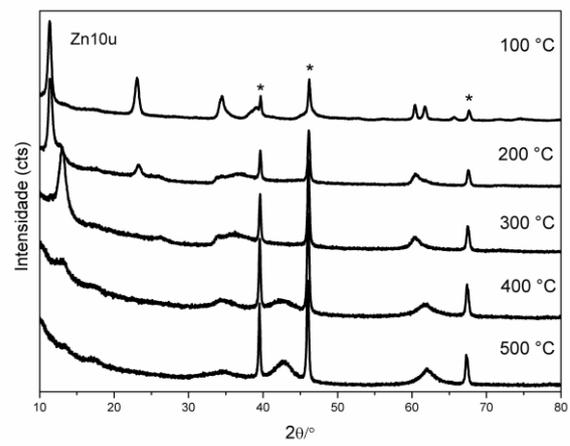
Legenda: (a) Zn5c (b) Zn10c (c) Zn15c (d) Zn20c (e) Zn25c (f) Zn50c (g) Zn75c (h) Zn100c.

Nota: (\*) Picos relativos ao porta amostra do forno.

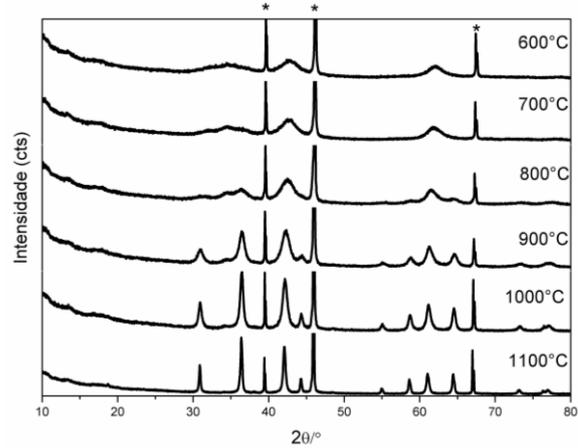
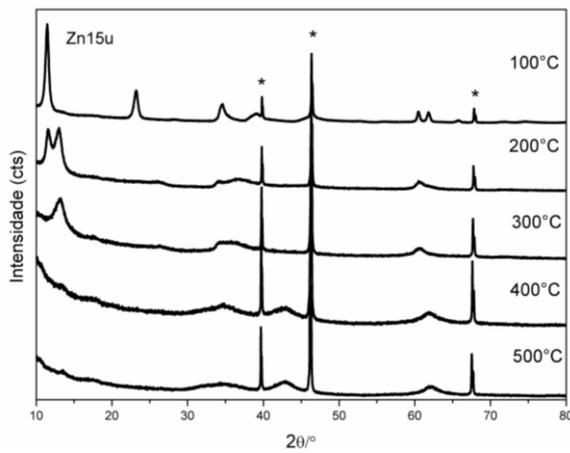
Elaborado pelo próprio autor, 2016

Figura 27. Difratoformas obtidos *in situ* em diferentes temperaturas da série Znyu.

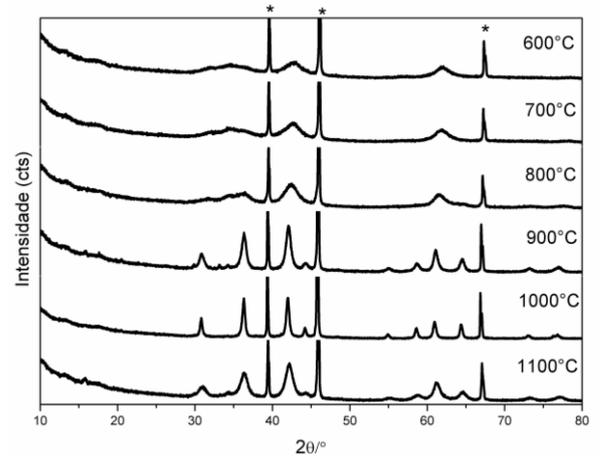
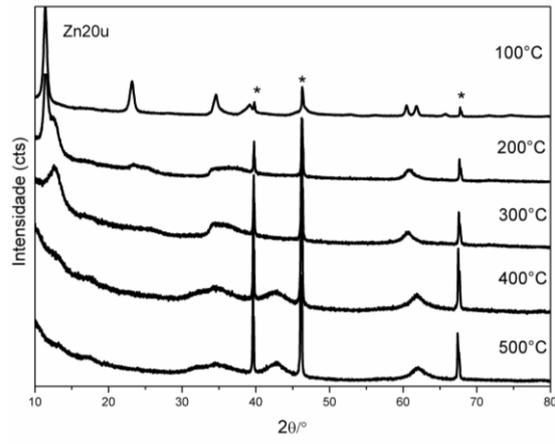
(a)



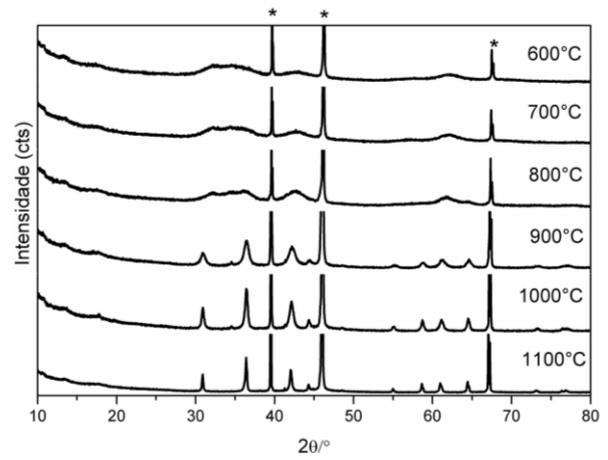
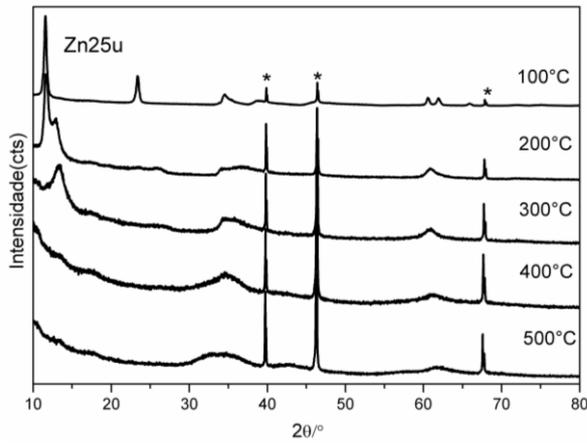
(b)



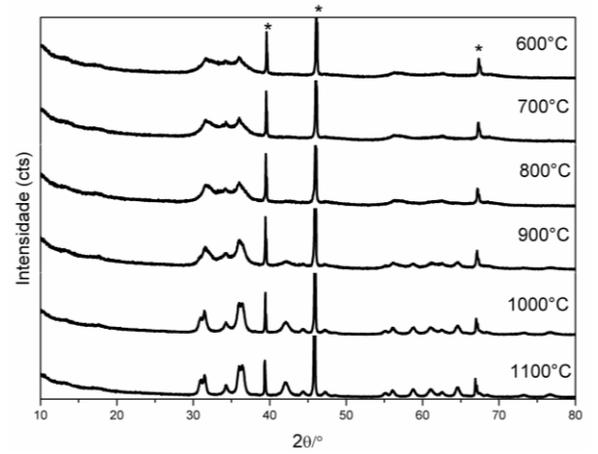
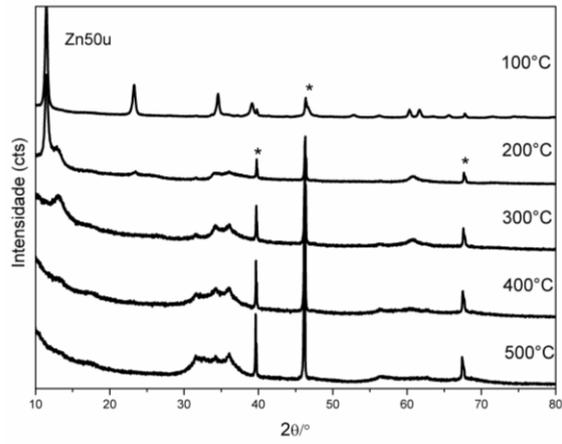
(c)



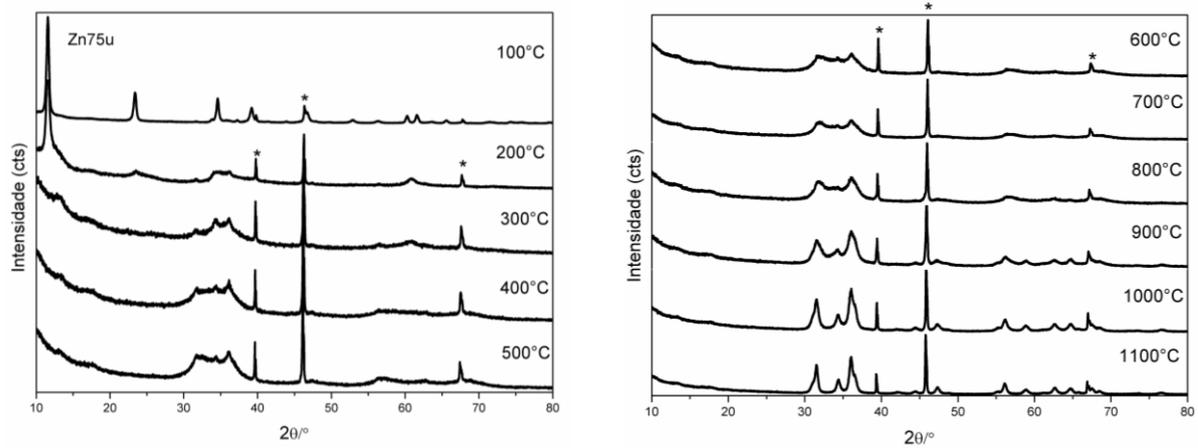
(d)



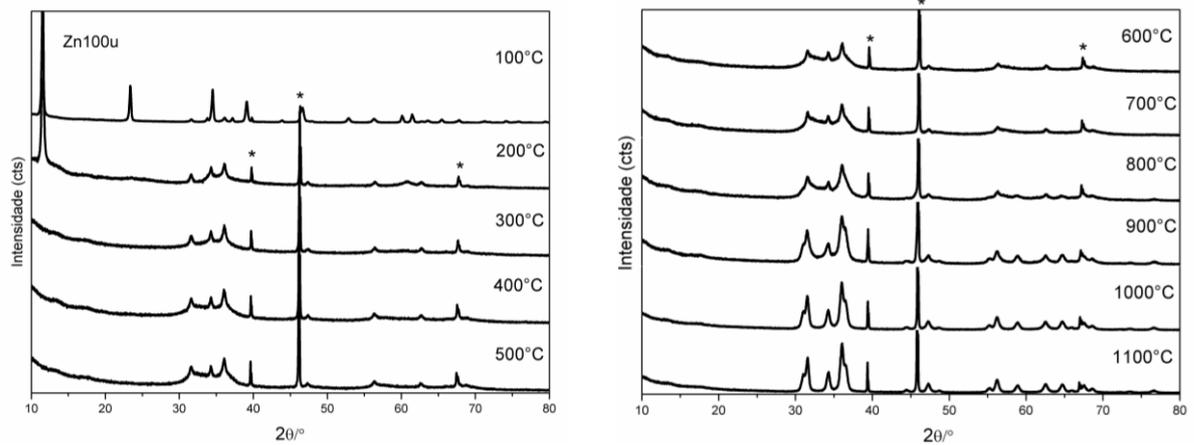
(e)



(f)



(g)



(h)

Legenda: (a) Zn5u (b) Zn10u (c) Zn15u (d) Zn20u (e) Zn25u (f) Zn50u (g) Zn75u (h) Zn100u.

Nota: (\*) Picos relativos ao porta amostra do forno.

Elaborado pelo próprio autor, 2016

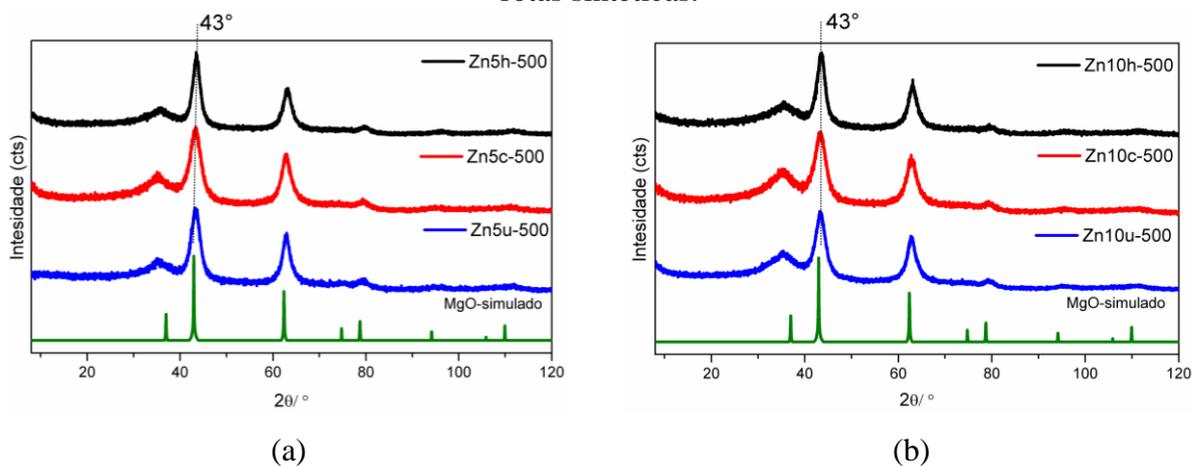
## 4.2 SUPORTES

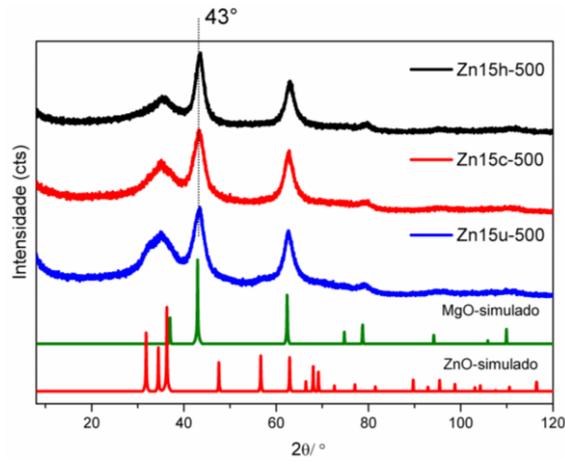
### 4.2.1 Difração de raios X por policristais

Nas figuras 28 a-h estão demonstrados os padrões de difração de raios X das amostras calcinadas a 500 °C. As amostras contendo uma pequena quantidade de zinco na sua

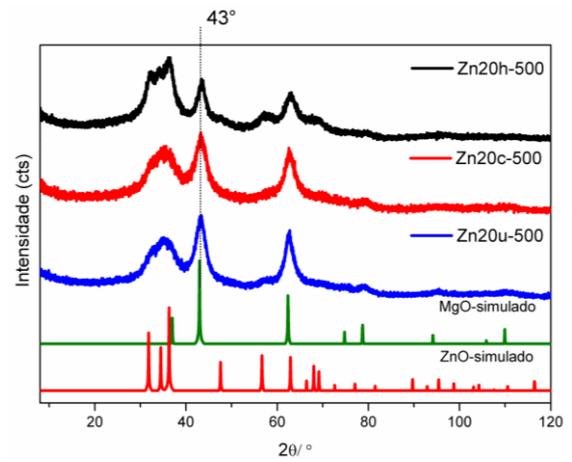
composição 5, 10 e 15 mol% apresentaram uma predominância da fase do tipo periclásio, MgO cif (COD 9008671), que possui picos principais  $2\theta$  (CuK $\alpha$ ), aproximadamente em 37°, 43° e 63°, cujos planos correspondentes são (111), (200) e (220), nesta ordem. No entanto, para as amostras com valor igual e acima de 20 mol% de zinco, a fase do tipo zinicita, ZnO (COD 1011258) com picos característicos  $2\theta$  (CuK $\alpha$ ) em 31,9° (100), 34,5° (002), 36,3° (101), 47,6° (102), 56,8° (110), 62,9° (103) e 68,2° (112) foi verificada, sendo que essa fase passa a ser predominante nas amostras onde a quantidade de zinco é igual e superior a 50 mol%. Comparando os perfis dos difratogramas simulados a partir da estrutura cristalina e o observado, figuras 28f, 28g e 28h, fica evidente que ocorre uma perda de intensidade do principal pico da fase MgO em  $2\theta$  igual a 43° (200). Como já discutido, o alargamento do pico e *overlapping* das fases dificultam a identificação e a quantificação das fases presentes nas amostras. A presença de sítios de Al<sup>3+</sup> tetraédricos verificado pelo RMN de <sup>27</sup>Al leva alguns autores a concluir que a fase formada após a calcinação a 500 °C é uma fase do tipo espinélio (SREEJA, 2008). No entanto, não se sabe ao certo o comportamento do alumínio nas amostras bem como a fase formada após a calcinação.

Figura 28. Difratogramas experimentais dos suportes de catalisadores, obtidos por diferentes rotas sintéticas.

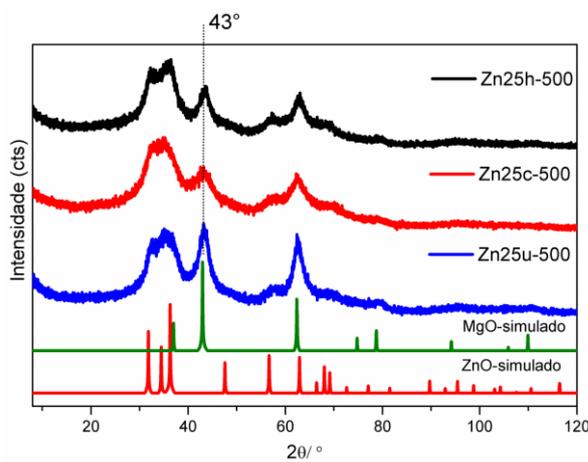




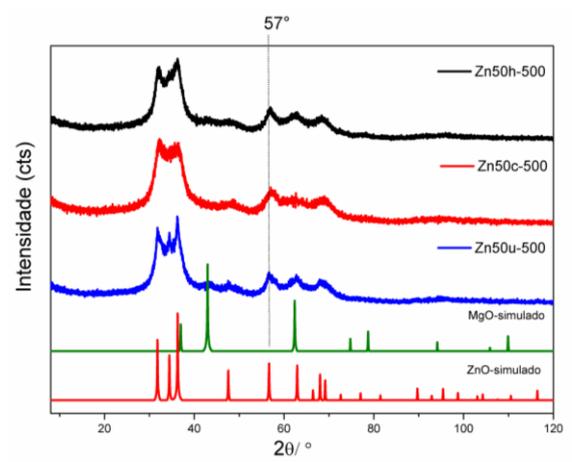
(c)



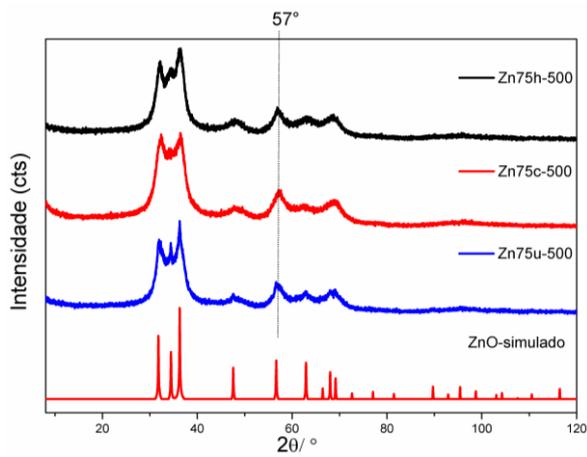
(d)



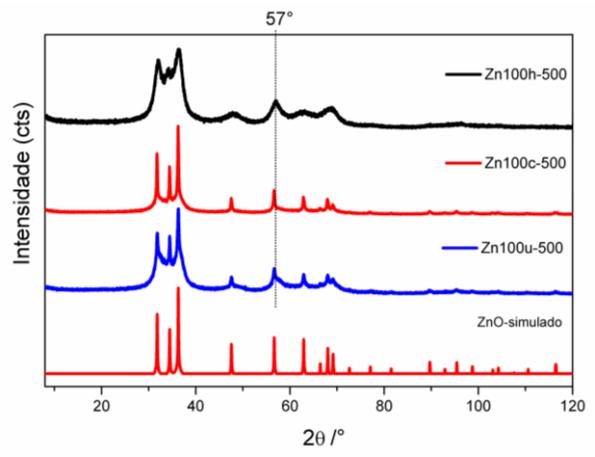
(e)



(f)



(g)



(h)

Legenda: (a) Zn5s-500, (b) Zn10s-500, (c) Zn15s-500, (d) Zn20s-500, (e) Zn25s-500, (f) Zn50s-500, (g) Zn75s-500 e (h) Zn100s-500.

Nota: Código de cores para amostras onde os precursores dos produtos calcinados foram sintetizados por: (Preto) Hidrolise de uréia; (Vermelho) Coprecipitação; (Azul) Ultrassom.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

O tamanho do cristalito (D) das amostras calcinadas foi determinado a partir da equação de Scherrer utilizando o pacote de programas DIFFRAC.EVA (BRUKER, 2011) e está listado na tabela 6. Para determinar o tamanho das partículas bem como a largura a meia altura (FWHM), o pico relacionado à fase MgO em  $2\theta$  igual a  $43^\circ$  foi escolhido para as amostras Zn5s-500, Zn10s-500, Zn15s-500, Zn20s-500, Zn25s-500. Para as amostras com valores de zinco igual e maior do que 50 mol% de zinco o pico de Bragg em  $57^\circ$  em  $2\theta$  relativo a fase da zinicita ZnO foi usado, já que o pico relativo a fase MgO não foi observado no difratograma dessas amostras. Os resultados revelaram que o tamanho das partículas, praticamente, se manteve o mesmo para as amostras da serie Znyu-500 e Znyc-500. Portanto, a irradiação por ultrassom não, necessariamente, afetou o tamanho do cristal do óxido misto. Esse fato pode estar relacionado ao tempo de sonificação usado para preparar o precursor. Em seu trabalho CHANG (2011) sugere que o tempo de sonificação é responsável por alterar o tamanho das partículas, onde concluiu que quanto maior o tempo de sonificação maior é o tamanho das partículas.

Tabela 6. FWHM e tamanho de cristalito dos suportes.

Samples	FWHM / °	D / Å*	FWHM / °	D / Å*	FWHM / °	D / Å*
	s = (h)		s = (c)		s = (u)	
Zn5s-500	1,76	54,0	2,32	40,9	2,18	43,6
Zn10s-500	2,04	46,7	2,49	38,1	2,25	42,3
Zn15s-500	1,96	48,6	2,60	36,6	2,31	41,1
Zn20s-500	1,58	60,1	2,58	36,8	2,28	41,6
Zn25s-500	1,68	56,6	2,36	40,2	2,05	46,4
Zn50s-500	1,56	64,5	1,77	56,7	1,63	61,7
Zn75s-500	1,63	61,7	2,16	46,5	1,59	63,1
Zn100s-500	1,90	53,0	0,35	289,6	0,70	142,8

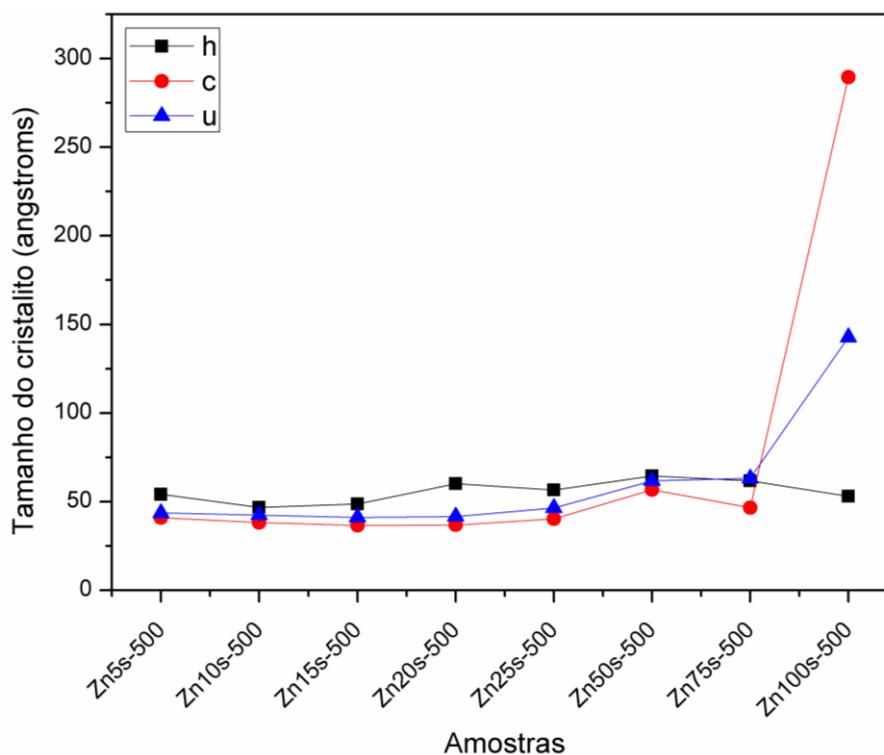
Nota: \* D –Tamanho do cristalito determinado pela equação de Scherrer. O tamanho dos cristalitos para as amostras até 25 mol% de substituição foi calculado a partir do pico em  $43^\circ$  em  $2\theta$ , relativo a fase MgO. Para as demais amostras utilizou-se o pico em  $57^\circ$  em  $2\theta$  relativo a fase ZnO.

s –síntese do precursor; h – hidrolise de uréia, c – coprecipitação e u – ultrassom.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

A análise do tamanho dos cristalitos está representada na figura 29. A partir desses dados é possível observar que as amostras praticamente possuem o mesmo tamanho, exceto para as amostras da série Zn100s. A discrepância aparece para as amostras Zn100c e Zn100u, cujos valores do tamanho dos cristalitos são da ordem de 289,6 e 142,8 Å, respectivamente. Esse efeito pode ser atribuído a total substituição de magnésio por zinco, onde nesse caso as amostras derivadas dos precursores sintetizados por coprecipitação e ultrassom apresentaram-se mais cristalinas, com melhor definição do pico em relação ao composto Zn100h-500 derivado do precursor sintetizado por hidrólise de uréia. Adicionalmente, SÁNCHEZ-CANTÚ (2014) sugere que quanto maior a substituição de zinco, maiores são os tamanhos dos cristalitos.

Figura 29. Tamanho dos cristalitos das series Zn<sub>s</sub>-500.



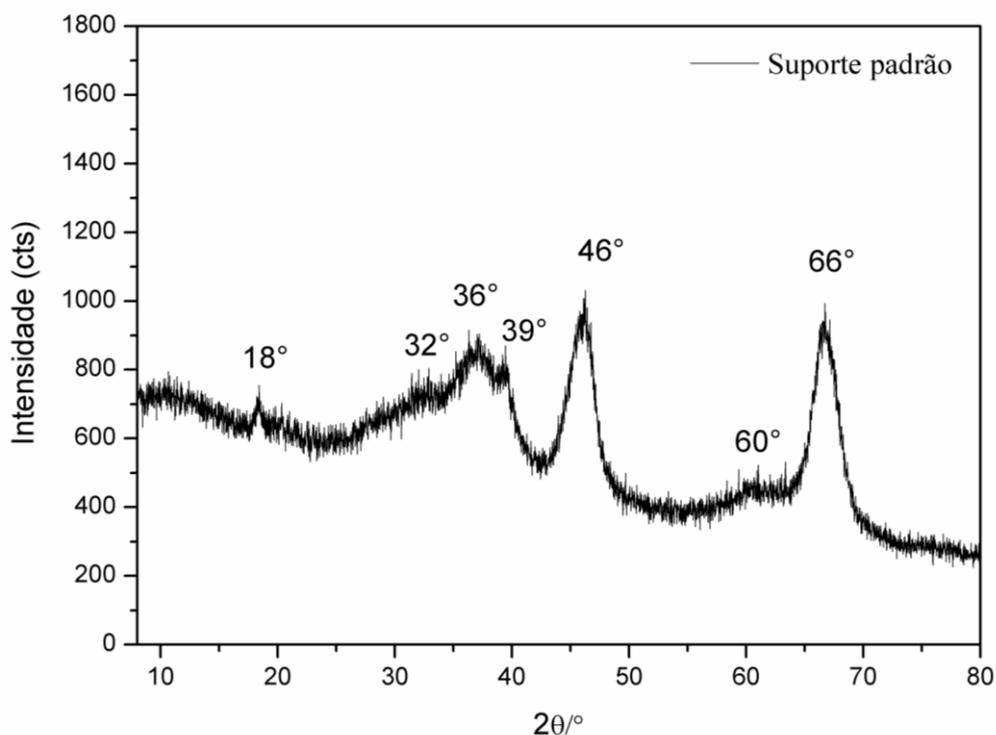
Nota: s - síntese do precursor; h (■) - hidrólise de uréia, c (●) - coprecipitação e u (▲) - ultrassom

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

A alumina possui diversas formas polimórficas descritas na literatura, dentre elas as formas ( $\beta$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$ ,  $\chi$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$ ,  $\theta$  e  $\alpha$ ), que são obtidas em diferentes temperaturas a partir de seus precursores. Usando a boehmita como precursor, as fases de transição da alumina nas temperaturas de 300 °C, 900 °C, 1000 °C e 1200 °C são, respectivamente,  $\gamma$  -,  $\delta$  -,  $\theta$ - ( $\alpha$ -) e  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (MORTERRA, 1994). O precursor usado para obtenção do suporte padrão foi a boehmita ( $\text{AlOOH}$ ) (CHAGAS, 2013; CHAGAS, 2014) onde à temperatura de 500 °C tem-se, essencialmente, a  $\gamma$ -alumina que é a fase normalmente usada como suportes de catalisador.

A alumina usada como suporte padrão foi caracterizada por difração de raios X por policristas e o difratograma apresentou picos em aproximadamente, 18°, 32°, 36°, 39°, 46°, 60° e 66° em  $2\theta$  ( $\text{CuK}\alpha$ ), figura 30. Um perfil semelhante do difratograma para  $\gamma$ -alumina obtida pela calcinação da boehmita foi apresentado no trabalho de SAMAIN (2014), onde os picos característicos são relativos aos planos (111), (220), (311), (222), (400), (511) e (440), respectivamente.

Figura 30. Difratograma do suporte padrão de alumina.



Elaborado pelo próprio autor, 2016.

### 4.2.3 Efeito Memória

Óxidos mistos derivados da calcinação de compostos do tipo hidrotalcitas devem ser cuidadosamente observados, pois esses precursores são capazes de se regenerar a sua forma original dependendo da temperatura utilizada na calcinação, e esse fenômeno é conhecido como efeito memória. O processo de desidratação, desidroxilação e descarbonatação são processos reversíveis a temperatura ambiente pelo contato dessas amostras com umidade ou solução aquosa, no entanto, a velocidade destes processos decresce com a temperatura de calcinação. A calcinação desses materiais, a altas temperaturas, resulta na formação de óxidos cristalinos e estáveis do tipo espinélio, onde o efeito memória não é mais observado (KOWALIK, 2013; MOKHTAR, 2010; NISHIDA, 2008; TAKEHIRA, 2007).

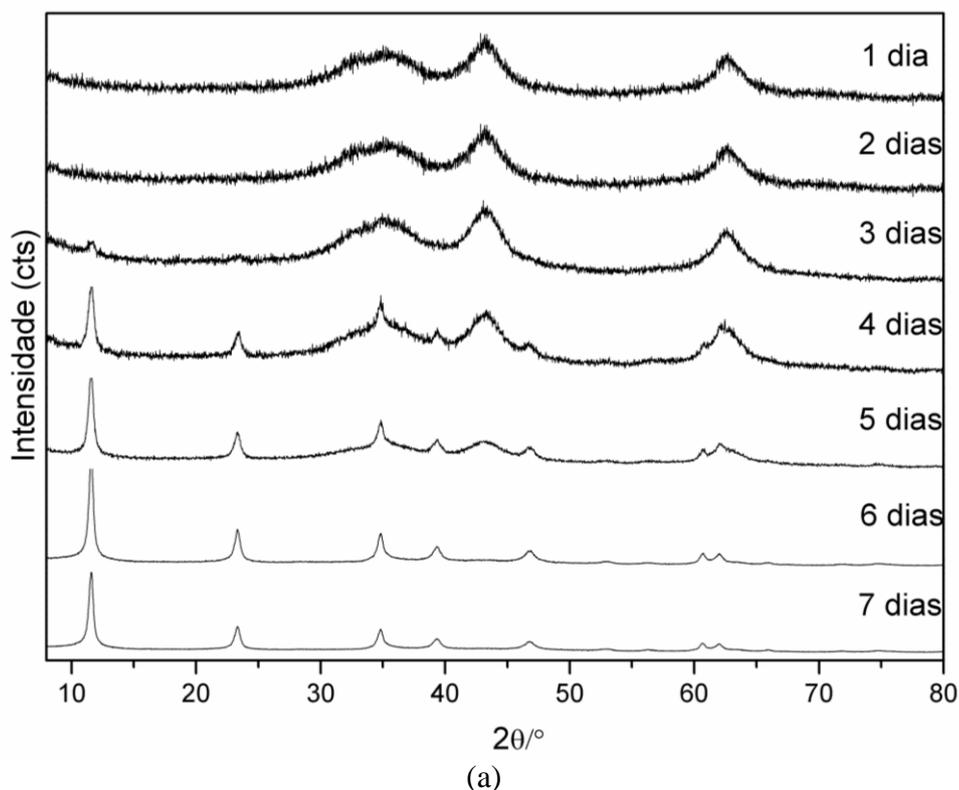
Diante desse fato, testes foram realizados para saber as condições na qual as amostras deveriam ser armazenadas para manter a forma de óxido. O monitoramento do efeito memória foi realizado por difração de raios X por policristais, onde nas figuras 31a e 31b têm-se os difratogramas de amostras armazenadas em dessecador e fora dele após calcinação a 500 °C. Os difratogramas mostram que as amostras mantidas em dessecador por quatro meses, a estrutura da forma de óxido foi mantida, porém para a amostra que foi mantida fora do dessecador uma pequena mudança no difratograma é observada a partir do terceiro dia, onde nesse caso, o efeito memória é evidenciado pela presença do pico característico da estrutura da hidrotalcita em aproximadamente 11,6° em 2 $\theta$  relativo ao plano basal (003). No quarto dia os picos característicos da estrutura da hidrotalcita ficaram mais evidentes, havendo uma intensificação do pico relativo ao plano (003) e ainda o aparecimento de outros picos referentes aos planos (006), (012) e (015). O difratograma padrão do precursor foi observado no sexto dia para amostra mantida fora do dessecador, evidenciando que toda a amostra avaliada retornou para a sua forma original. Vale ressaltar que o dessecante anidro, sulfato de cálcio (Drierite) foi utilizado para o controle da umidade relativa.

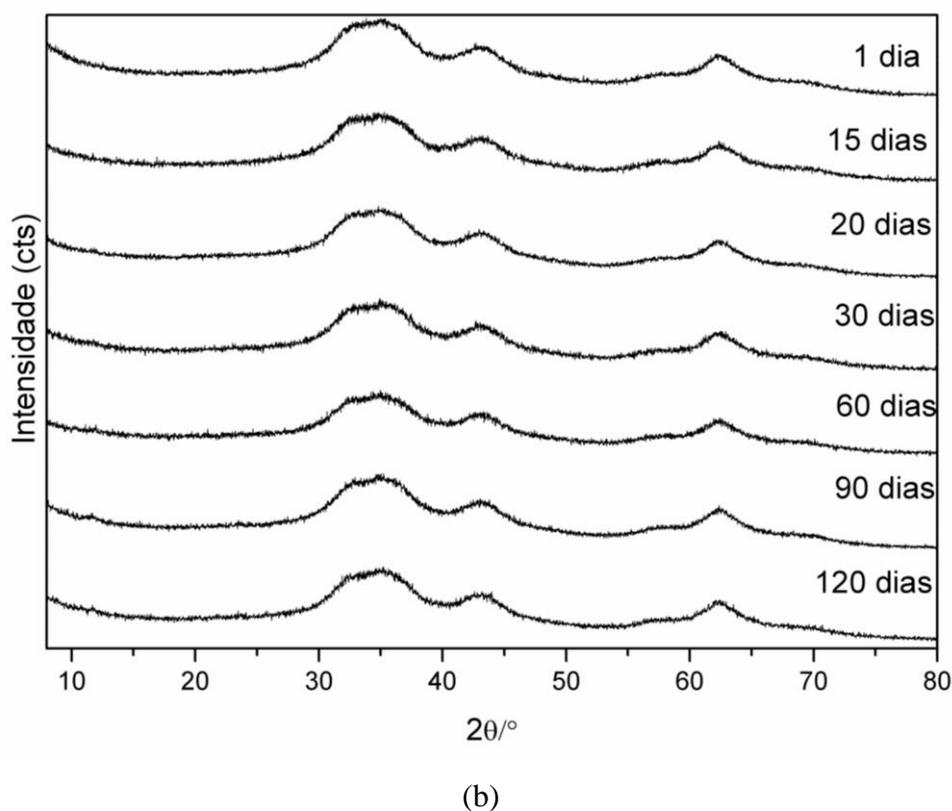
Considerando as reflexões, basal (003) em 2 $\theta$  igual a 11,6° e não basal (110) 2 $\theta$  igual 60,6° no difratograma de reconstrução da estrutura da hidrotalcita a partir do sétimo dia, calculou-se os parâmetros de rede a e c. Os valores de c = 22,8 Å e a = 3,05 Å encontrados, são típicos de compostos do tipo hidrotalcitas com ânion carbonato intercalado entre as lamelas. No entanto, uma investigação realizada por MILLANGE (2000) sobre a reconstrução de uma hidrotalcita do tipo Mg-Al calcinada mostrou que, após a reconstrução esses materiais

são desprovidos de carbonato e dióxido de carbono, onde os autores sugerem que a região interlamelar é composta praticamente de grupos hidroxila, dando origem a um material de composição  $Mg_6Al_2(OH)_{18}.4H_2O$ , denominado de meixnerita.

A capacidade de regeneração dos compostos do tipo hidrotalcita é uma importante propriedade e é explorada de diferentes maneiras na literatura, como por exemplo, essa propriedade permite a intercalação de ânions específicos no espaço interlamelar, conduzindo a aplicações como desintoxicação de água (CHANG, 2011; PATRICIO CARDOSO, VALIM, 2004), inserção de novas funcionalidades e sítios catalíticos, como a introdução de polioxometalatos para a síntese de argilas utilizadas como catalisadores (RIVES, 1999). Ainda o efeito memória permite o estudo da liberação controlada de drogas a partir da sua imobilização por intercalação entre as lamelas durante a sua reconstrução (CHOY, 2007; DEL ARCO, 2007).

Figura 31. Acompanhamento do efeito memória dos óxidos mistos.





Legenda: (a) Difratoogramas da amostra mantida fora do dessecador. (b) Difratoogramas da amostra mantida no dessecador.

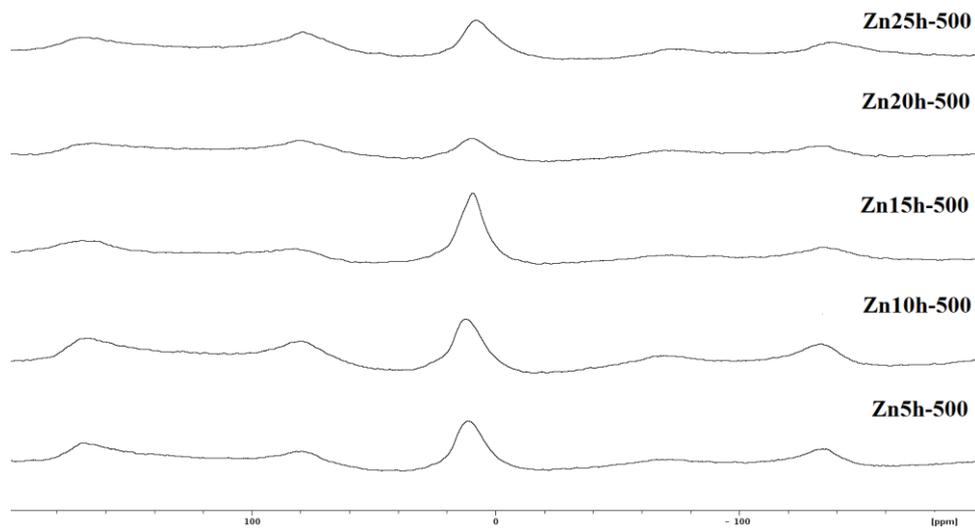
Fonte: Elaborado pelo autor, 2016.

#### 4.2.3 Espectroscopia de RMN de estado sólido de $^{27}\text{Al}$

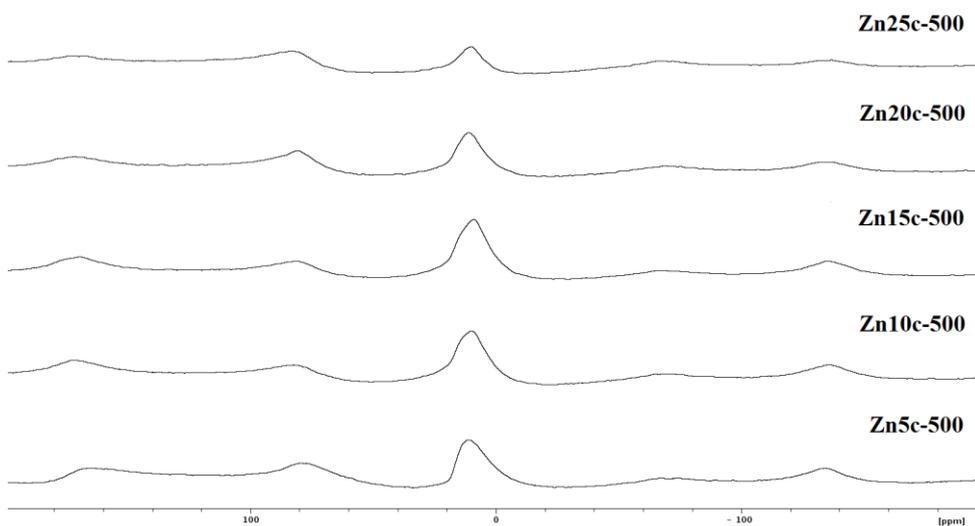
As figuras 32a, 32b e 32c, e a tabela 7 apresentam os dados de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para as amostras calcinadas a 500 °C. Observa-se, diferentemente do que foi visto nos dados de RMN dos precursores que essas amostras apresentam um pico em 80 ppm. De acordo com ROELOFS (2002) na região de 50-80 ppm é possível verificar uma banda larga e não simétrica cujo sinal de deslocamento químico  $\delta$  é atribuído ao alumínio em coordenação tetraédrica ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ). Para as amostra da série ZnMgAl-HT nenhum sítio de alumínio tetraédrico foi observado conforme discutido anteriormente, no entanto, após a calcinação a 500 °C, a geometria do alumínio foi afetada, e diferentes quantidades de  $\text{Al}^{\text{IV}}$  foram verificados para os materiais calcinados, tabela 7 e figura 32. É constatado na maioria dos casos, uma maior contribuição de alumínio octaédrico ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) em relação ao tetraédrico ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ), a exceção ocorre

nas amostras Zn20h e Zn25c. Essa variação das quantidades de sítios tetraédricos e octaédricos podem modificar as propriedades texturais das amostras. Esses estudos foram realizados e são mostrados na secção 4.2.4.

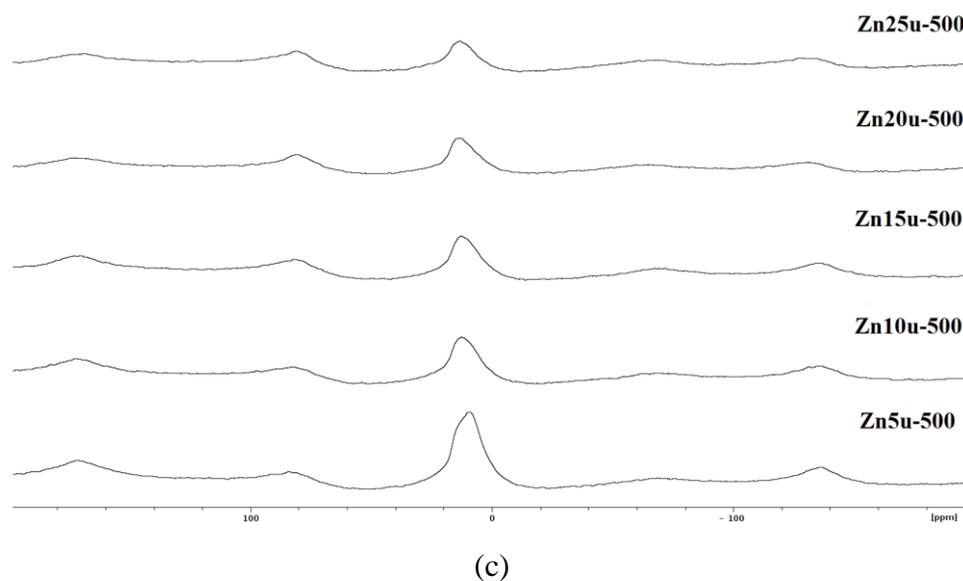
Figura 32. Espectros de RMN do estado sólido de  $^{27}\text{Al}$  para os diferentes suportes.



(a)



(b)



Legenda: (a) Znyh-500, (b) Znyc-500 e (c) Znyu-500.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2016.

Tabela 7. Dados de RMN de sólidos de  $^{27}\text{Al}$  dos diferentes suportes.

Amostras	$\delta$ / ppm e integração / %	
	$\text{Al}^{\text{VI}}$	$\text{Al}^{\text{IV}}$
<b>Hidrólise de uréia</b>		
Zn5h-500	11,35(84)	80,38(16)
Zn10h-500	12,26(64)	80,12(36)
Zn15h-500	9,29(91)	82,20(9)
Zn20h-500	9,85(47)	79,24(53)
Zn25h-500	7,95(56)	79,18(44)
<b>Coprecipitação</b>		
Zn5c-500	11,27(64)	78,57(36)
Zn10c-500	9,88(83)	82,58(17)
Zn15c-500	8,94(84)	81,31(16)
Zn20c-500	10,89(63)	80,79(37)
Zn25c-500	9,89(43)	82,25(57)

Tabela 7. Continuação.

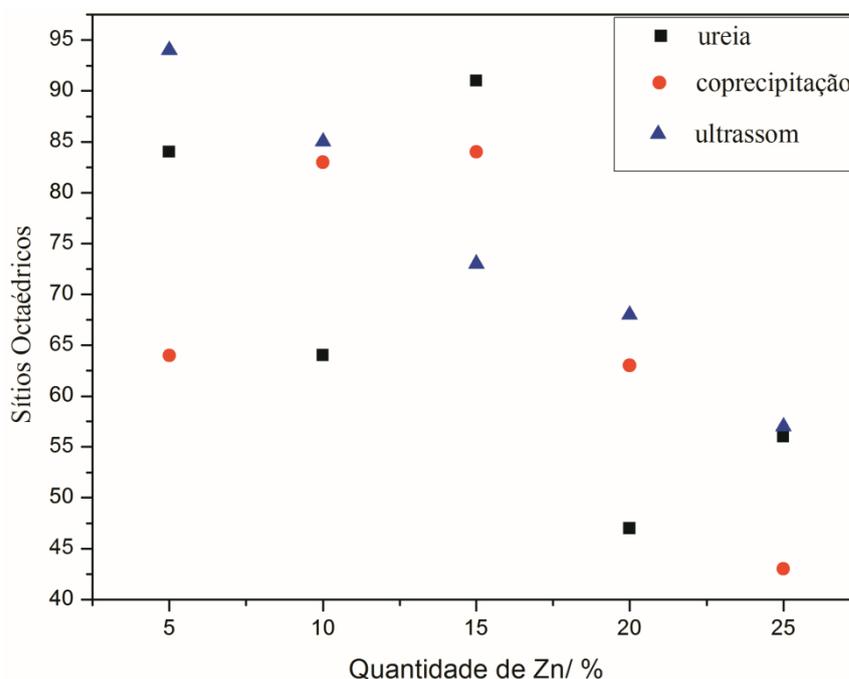
Amostras	$\delta$ / ppm e integração / %	
	Al <sup>VI</sup>	Al <sup>IV</sup>
	<b>Ultrassom</b>	
Zn5u-500	9,12(94)	83,23(6)
Zn10u-500	12,51(85)	82,19(15)
Zn15u-500	12,62(73)	81,15(27)
Zn20u-500	13,51(68)	80,99(32)
Zn25u-500	13,27(57)	81,06(43)

Nota: Os valores das áreas dos picos (integração) estão mostrados entre parênteses.  
 Fonte: Elaborado pelo autor, 2016.

A figura 33 apresenta um gráfico mostrando a quantidade de sítios octaédricos pela variação de zinco. Observa-se a partir desse gráfico que as amostras obtidas pela síntese por ultrassom, a quantidade de sítios octaédricos diminuiu à medida que aumentou a quantidade de zinco. Esse mesmo comportamento não foi observado para amostras onde os precursores foram obtidos pelos métodos de hidrólise de uréia e coprecipitação. Para as amostras obtidas por hidrólise de uréia houve uma queda seguida de um aumento na quantidade de sítios octaédricos para as amostras de 10 e 20 mol% de zinco. Já para as amostras de coprecipitação houve um aumento de sítios octaédricos até 15 mol% de substituição, seguido de uma queda para quantidades maiores de zinco. Ainda, avaliando a figura 33 observa-se que as amostras derivadas dos precursores Znyu apresentaram uma maior quantidade de sítios octaédricos do que as demais, com exceção da amostra Zn15u-500, onde para essa mesma quantidade de zinco a amostra Zn15h-500 apresentou 91 % de alumínio em sítios octaédricos.

Considerando as diferentes séries, as amostras Zn5c-500, Zn10h-500, Zn15u-500, Zn20h-500 e Zn25c-500 apresentaram menos alumínio em sítios octaédricos. Nesse caso, a quantidade de sítios octaédricos de alumínio não está, necessariamente, associada à quantidade de zinco nas amostras.

Figura 33. Gráfico representativo da variação sítios octaédricos pela quantidade de zinco substituído nas amostras calcinadas.



Nota: (■) - hidrólise de uréia, (●) - coprecipitação e (▲) - ultrassom  
Elaborado pelo próprio autor, 2016.

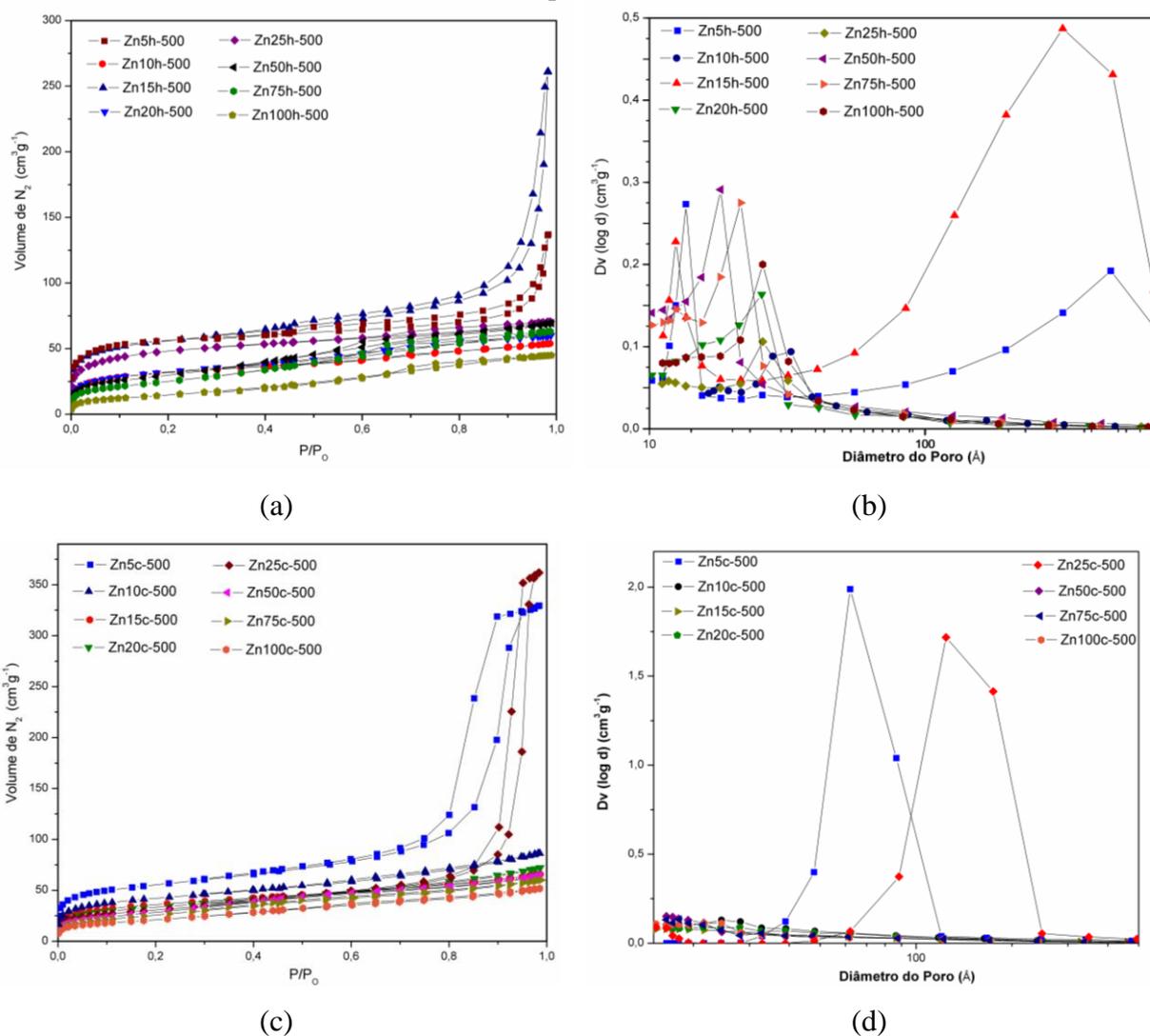
#### 4.2.4 Análise morfológica e textural

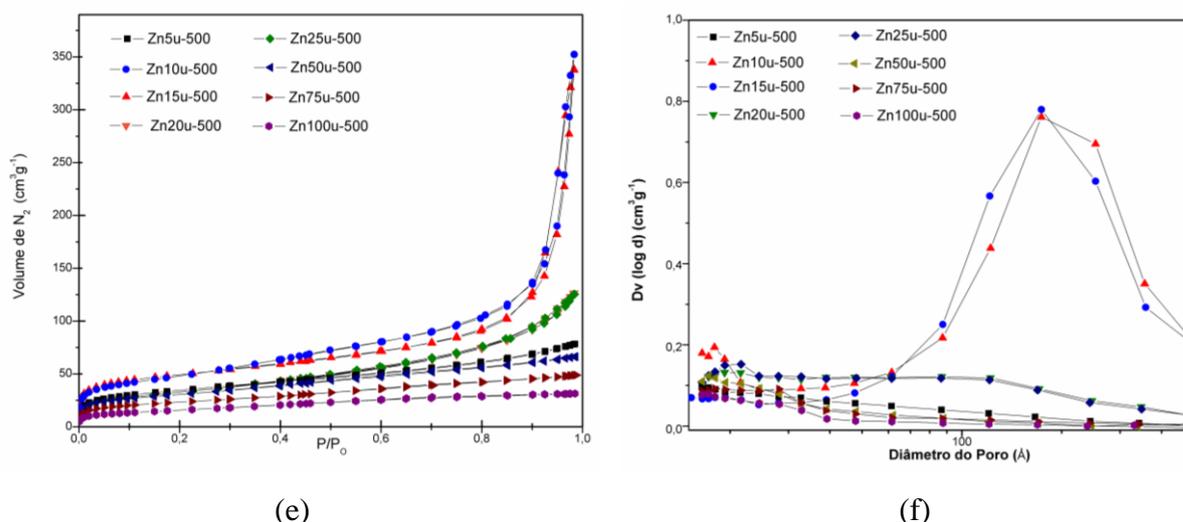
As propriedades texturais dos suportes foram estudadas por adsorção e dessorção de nitrogênio, os resultados estão representados nas figuras 34a, 34c e 34e. Os perfis das isotermas para os materiais analisados sugerem materiais não porosos com isoterma do tipo II (SING, 1985). Nesse sentido, a área específica observada é provavelmente devido à adsorção de  $N_2$  sobre os poros formados pela aglomeração das partículas (SING, 1985).

Os gráficos de distribuições dos tamanhos de poros dos diferentes suportes estão apresentados na figura 34b, 34d e 34f. As amostras Zn10h-500, Zn20h-500 e Zn25h-500 sintetizadas por hidrólise de uréia apresentaram uma distribuição de poros monomodal. Já as amostras Zn5h-500 e Zn15h-500 apresentaram uma distribuição de poro bimodal. Uma

distribuição monomodal de poros também foi observado para as amostras Zn5c-500, Zn25c-500, Zn10u-500 e Zn15u-500. Para as demais amostras não foram observados picos relativos à distribuição de poros dentro da faixa de diâmetro estudada, confirmando os dados encontrados pelas isotermas de adsorção e dessorção

Figura 34. Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  e distribuição radial dos poros dos suportes.





Legenda: (a)  $S_{BET}$  Zn<sub>yh</sub>-500, (b) BJH Zn<sub>yh</sub>-500, (c)  $S_{BET}$  Zn<sub>yc</sub>-500, (d) BJH Zn<sub>yc</sub>-500, (e)  $S_{BET}$  Zn<sub>yu</sub>-500, (f) BJH Zn<sub>yu</sub>-500.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2016.

A partir dos dados apresentados na tabela 8 e na figura 35, observou-se que nas proporções de substituição de zinco por magnésio de 5, 15 e 25 mol%, as amostras obtidas pela síntese de hidrólise de uréia obtiveram as maiores áreas específicas, 205, 202 e 176  $m^2 g^{-1}$ , respectivamente, em comparação as outras sínteses. Por outro lado, na substituição de 10 mol% de zinco a maior área específica (178  $m^2 g^{-1}$ ) foi encontrada para a amostra obtida pela síntese de ultrassom. Já na substituição de 20 mol%, as amostras apresentaram valores de área específica muito próximos, onde a amostra obtida pela síntese por coprecipitação o valor encontrado foi de 121  $m^2 g^{-1}$ , enquanto as demais obtiveram o mesmo valor de área, 117  $m^2 g^{-1}$ . Para a síntese por coprecipitação a área superficial diminuiu à medida que se aumentou a quantidade de zinco, esse comportamento não foi observado para as amostras obtidas por hidrólise de uréia e ultrassom, figura 35. Analisando as amostras como um todo observamos que as maiores áreas foram obtidos para os compostos com 5 e 15 mol% de substituição, Zn5h, Zn5c, Zn15h, Zn15u, onde os valores são respectivamente, 205, 199, 202 e 178  $m^2 g^{-1}$ , tabela 8.

Considerando as propriedades texturais conclui-se que as diferentes rotas sintéticas usadas para síntese dos precursores interferem nas propriedades texturais dos suportes. Para as amostras com teores de zinco igual ou superior a 50 mol%, observou-se que o aumento de zinco diminui a área específica dos materiais calcinados independente da rota de síntese do precursor, figura 35. No entanto, a área específica não depende da quantidade de zinco até a

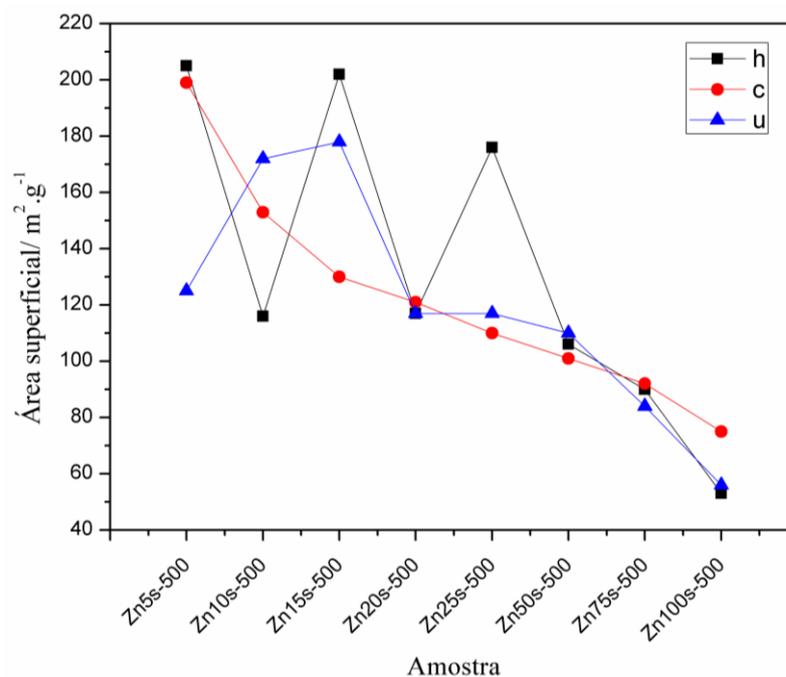
proporção de substituição de 25 mol% quando diferentes condições de síntese, tais como temperatura e radiação por ultrassom são usados na obtenção dos precursores. Observou-se que a área diminui com a adição de zinco nas lamelas das hidrotalcitas somente para as amostras obtidas por coprecipitação, onde a síntese ocorreu a temperatura ambiente. A menor área encontrada nas amostras da série Znyc-500 pode estar relacionada à formação da fase da zincita, verificada pelas análises de difração de raios X por policristais, que é favorecida pela adição de zinco. Para as amostras das séries Znyh-500 e Znyu-500, nenhuma tendência relacionada a adição de zinco foi observada (tabela 8). Esse fato pode ser explicado pela formação de algum material amorfo que possa ser responsável pelo bloqueio dos poros do material calcinado. Por outro lado, as diferentes condições de síntese podem ter favorecido diferentes interações e agregações entre as partículas do mesmo material, levando a uma diminuição da área específica dos diferentes materiais. De acordo com a literatura (BENITO, 2010; BENITO, 2006a; BENITO, 2006b), quando as interações entre partículas são muito fortes e diferentes tipos de agregações ocorrem entre os cristalitos, essas condições levam a materiais com uma pequena área externa.

Tabela 8. Área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume e tamanho de poros dos suportes de catalisadores provenientes de diferentes rotas sintéticas.

Amostra	$S_{\text{BET}} /$	$V_p /$	$D_{\text{BJH}} /$	$S_{\text{BET}} /$	$V_p /$	$D_{\text{BJH}} /$	$S_{\text{BET}} /$	$V_p /$	$D_{\text{BJH}} /$
	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	nm	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	nm	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	nm
500 °C	<i>Hidrolise de uréia (h)</i>			<i>Coprecipitação (c)</i>			<i>Ultrassom(u)</i>		
<b>Zn5</b>	205	0,21	1,93	199	0,51	6,21	125	0,12	1,64
<b>Zn10</b>	116	0,08	2,80	153	0,13	1,64	172	0,54	1,65
<b>Zn15</b>	202	0,40	1,80	130	0,50	1,53	178	0,52	1,53
<b>Zn20</b>	117	0,09	3,25	121	0,11	1,64	117	0,20	1,72
<b>Zn25</b>	176	0,14	1,71	110	0,56	1,24	117	0,19	1,93
<b>Zn50</b>	106	0,11	2,45	101	0,10	1,65	110	0,10	1,72
<b>Zn75</b>	90	0,10	2,82	92	0,09	1,65	84	0,08	1,65
<b>Zn100</b>	53	0,07	3,27	75	0,08	1,53	56	0,05	1,65

Fonte: Elaborado pelo autor, 2016

Figura 35. Gráfico, amostra por área específica dos suportes obtidos por diferentes rotas sintéticas.

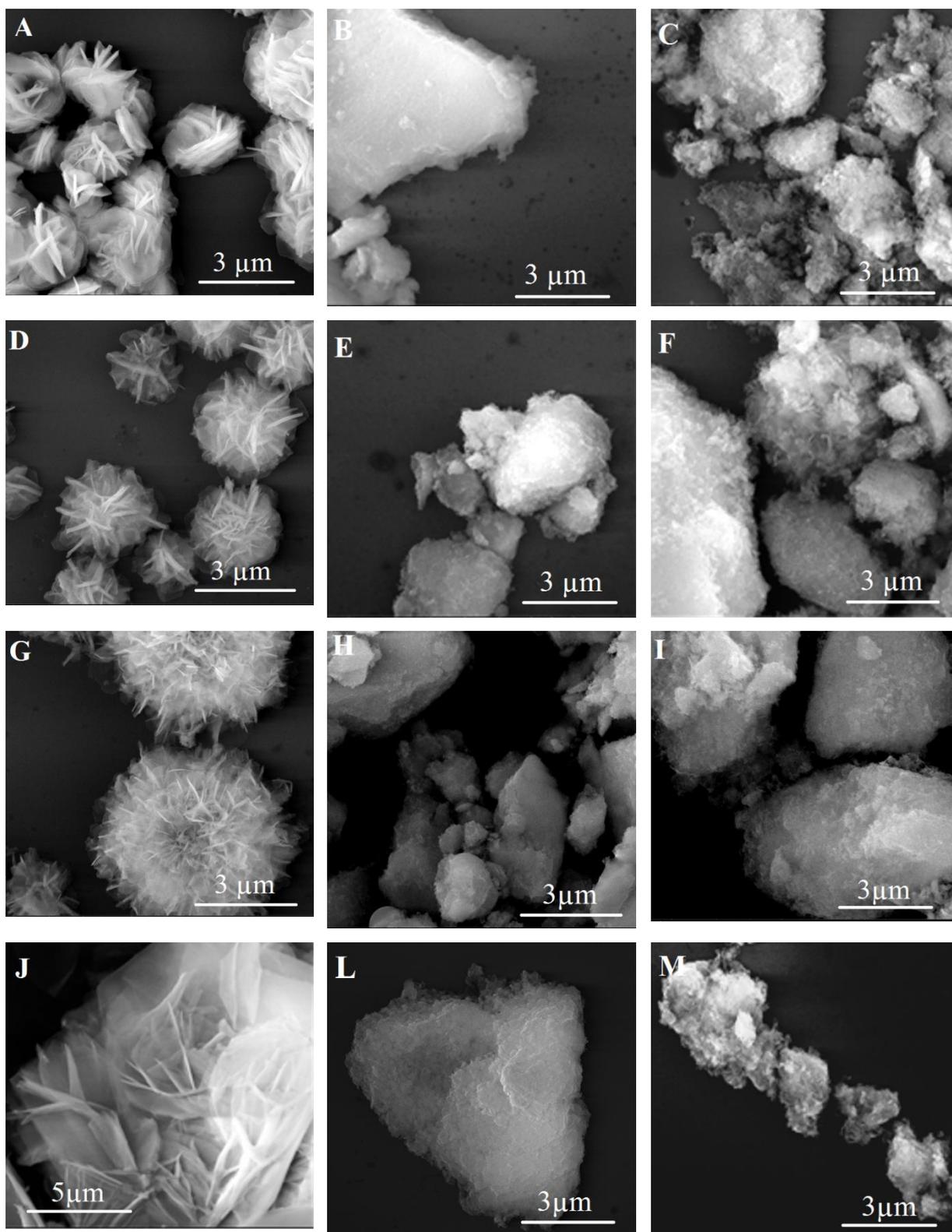


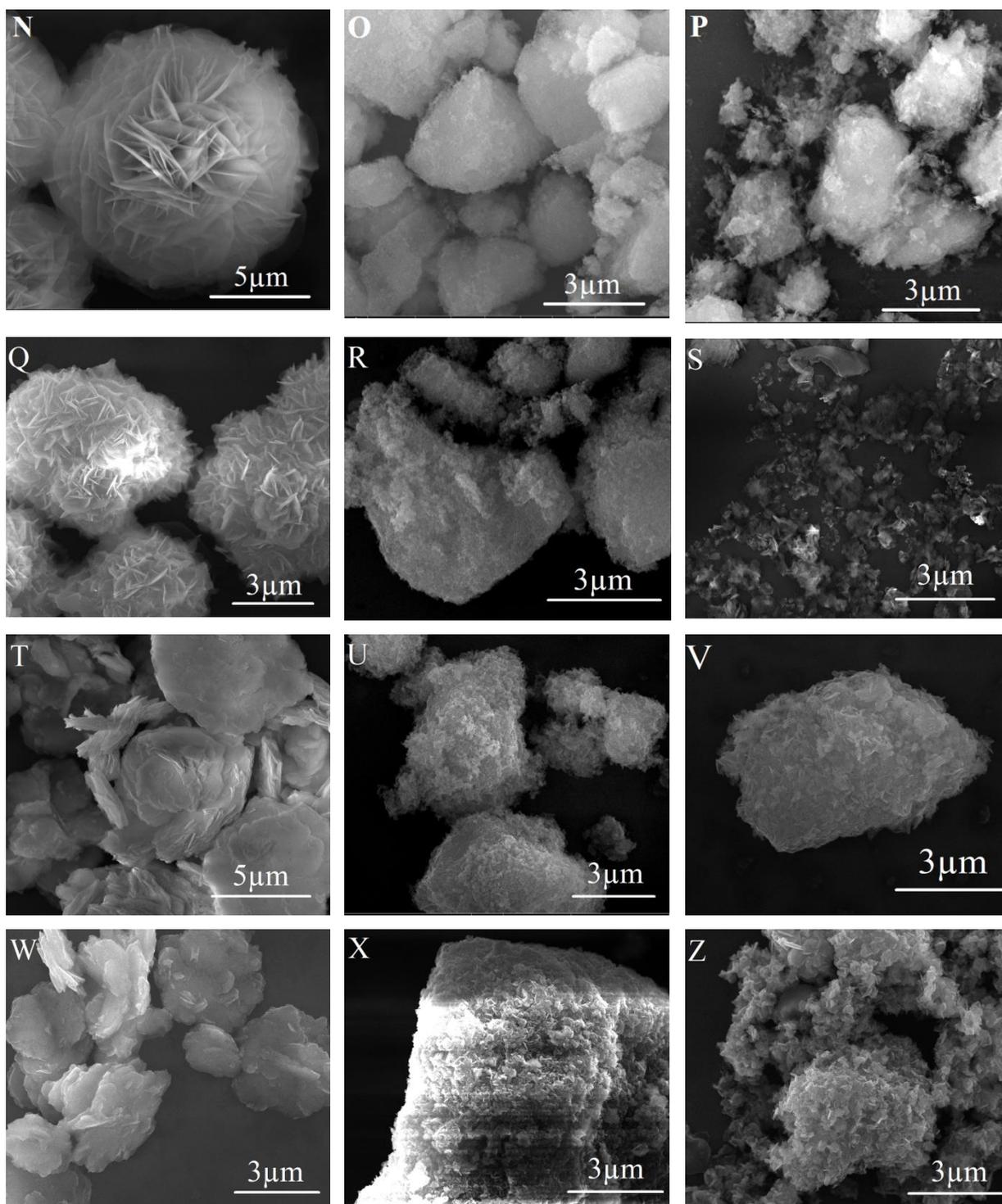
Nota: s - síntese do precursor; h (■) - hidrólise de uréia, c (●) - coprecipitação e u (▲) - ultrassom

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

As imagens de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) dos compostos calcinados (figura 36) revelaram diferentes morfologias para os compostos derivados de precursores obtidos por diferentes metodologias de sínteses. Para os óxidos mistos derivados de precursores sintetizados por hidrólise de uréia, as aglomerações de pequenas plaquetas formaram esferas semelhantes a “flores”, exceto para a amostra Zn20h-500, que apresentou uma morfologia tipo “flor aberta”. Por outro lado, os compostos derivados de precursores sintetizados por coprecipitação e ultrassom exibiram uma morfologia formada por aglomerados sólidos sem formas bem definidas.

Figura 36. Micrografias MEV dos suportes de catalisadores





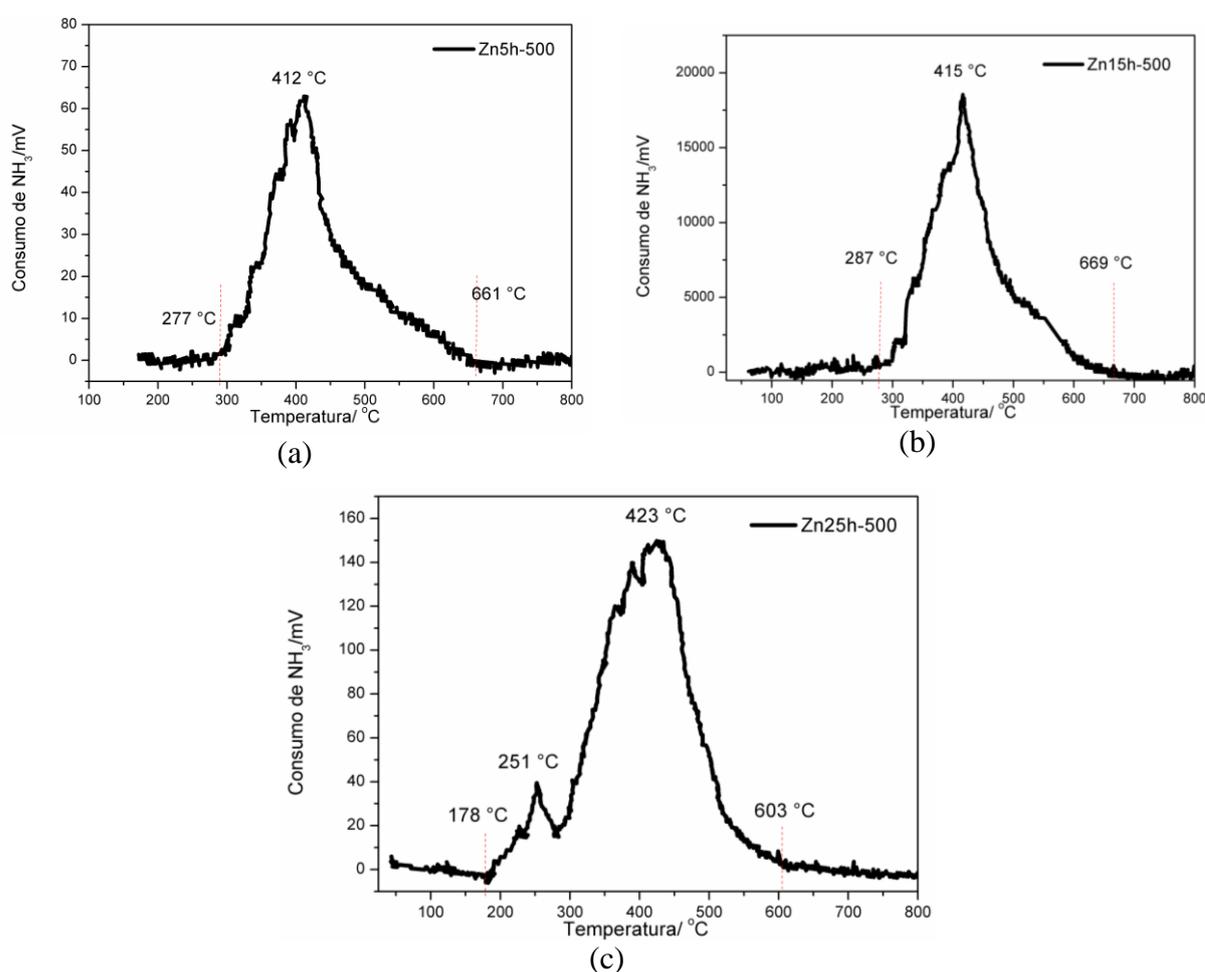
Legenda: (a) Zn5h-500, (b) Zn5c-500, (c) Zn5u-500, (d) Zn10h-500, (e) Zn10c-500, (f) Zn10u-500, (g) Zn15h-500, (h) Zn15c-500, (i) Zn15u-500, (j) Zn20h-500, (l) Zn20c-500, (m) Zn20u-500, (n) Zn25h-500, (o) Zn25c-500, (p) Zn25u-500, (q) Zn50h-500, (r) Zn50c-500, (s) Zn50u-500, (t) Zn75h-500, (u) Zn75c-500, (v) Zn75u-500, (w) Zn100h-500, (x) Zn100c-500 e (z) Zn100u-500.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2016.

#### 4.2.5 Dessorção a Temperatura Programada de amônia

A acidez dos suportes das séries Znyh-500, Znyc-500 e Znyu-500 escolhidos para a preparação dos catalisadores, foi avaliada de maneira qualitativa a partir da dessorção a temperatura programada de  $\text{NH}_3$  e os perfis das curvas estão apresentados nas figuras 37, 38 e 39.

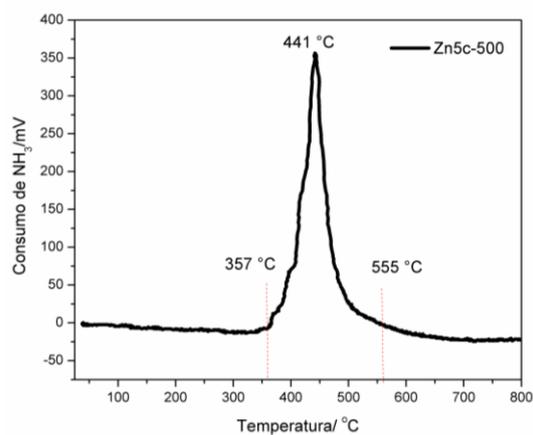
Figura 37. Perfis de dessorção à temperatura programada dos suportes Znyh-500.



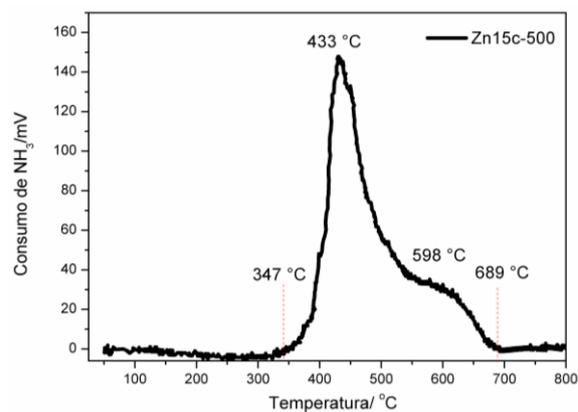
Legenda: Amostras (a) Zn5h-500, (b) Zn15h-500 e (c) Zn25h-500.

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

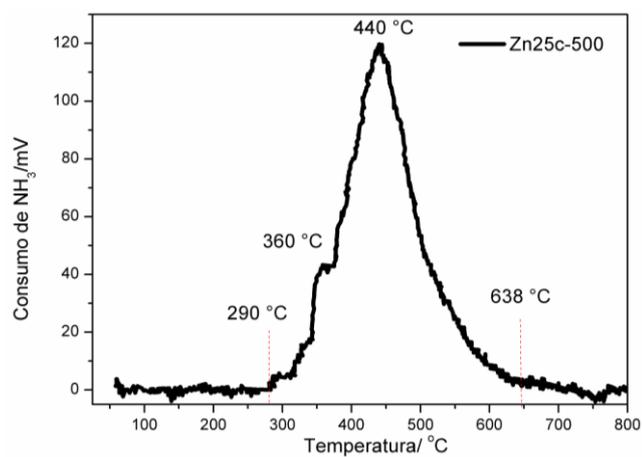
Figura 38. Perfis de dessorção à temperatura programada dos suportes Znyc-500.



(a)



(b)

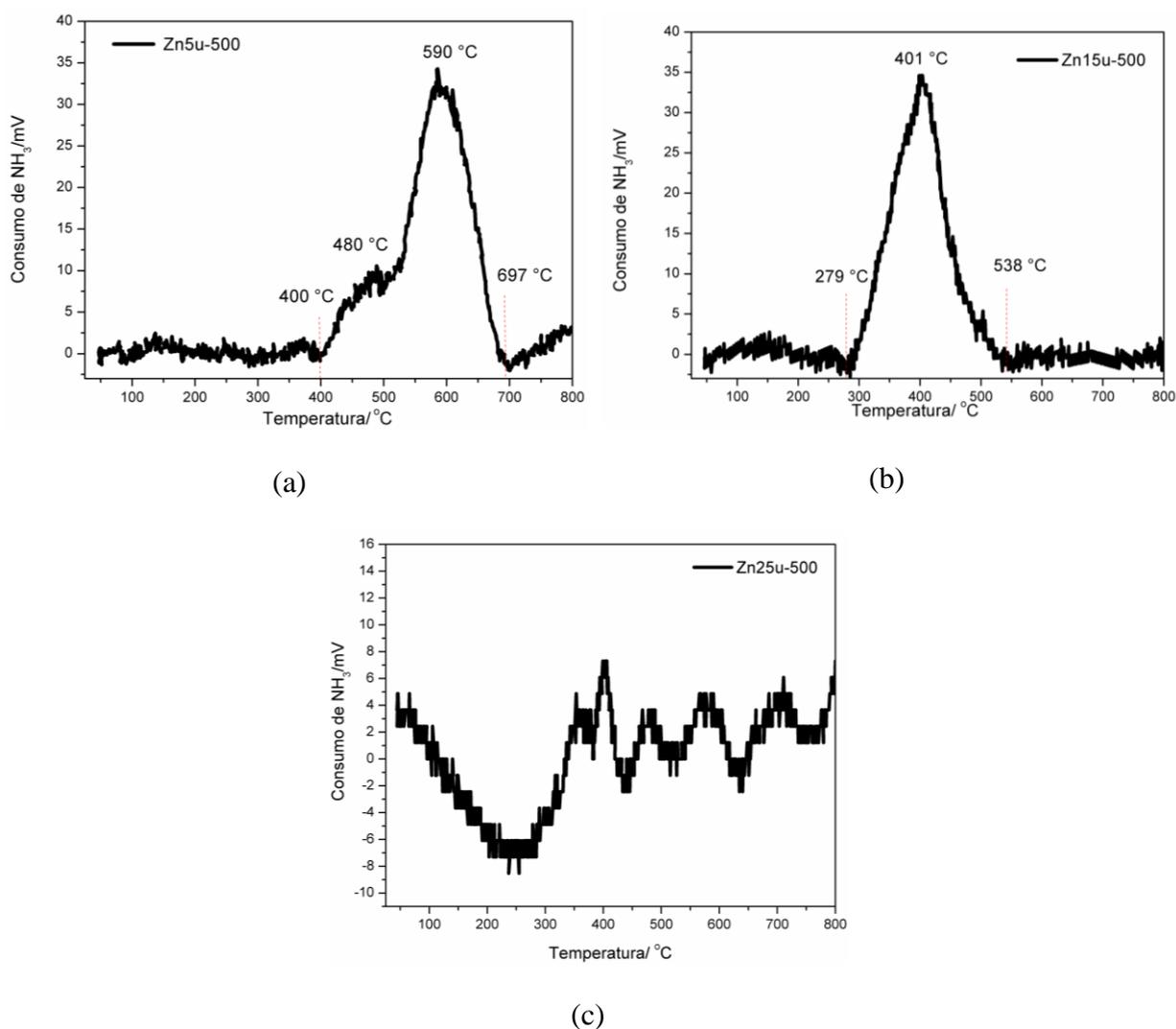


(c)

Legenda: Amostras (a) Zn5c-500, (b) Zn15c-500 e (c) Zn25c-500.

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 39. Perfis de dessorção à temperatura programada dos suportes Znyu-500.



Legenda: Amostras (a) Zn5u-500, (b) Zn15u-500 e (c) Zn25u-500.

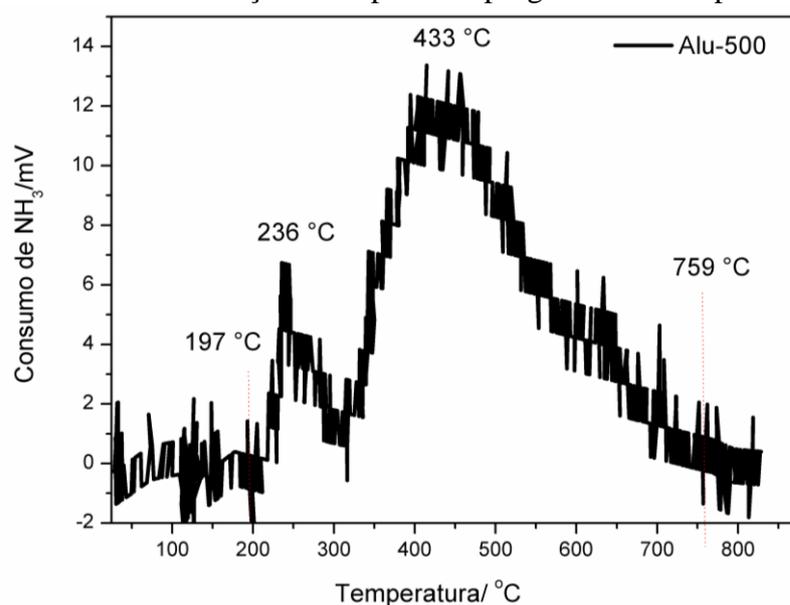
Elaborado pelo próprio autor, 2016.

A dessorção da amônia se inicia a 400  $^{\circ}\text{C}$  e termina próximo de 700  $^{\circ}\text{C}$  para o suporte Zn5u-500, com dois máximos em 478  $^{\circ}\text{C}$  e 592  $^{\circ}\text{C}$ , figura 39a. Por outro lado, para a amostra Zn15u-500, figura 39b, somente um máximo foi observado em 403  $^{\circ}\text{C}$ , e a dessorção teve seu início em 279  $^{\circ}\text{C}$  com término em 538  $^{\circ}\text{C}$ . O perfil de dessorção apresentado para a amostra Zn25u-500, figura 39c, dificulta qualquer interpretação em relação aos sítios ácidos dessa amostra. É discutido na literatura que a região de baixa temperatura (< 230  $^{\circ}\text{C}$ ) é caracterizada por sítios ácidos fracos, normalmente sítios de Lewis. Entre os valores de 230 – 440  $^{\circ}\text{C}$  são observados os sítios ácidos de força média e acima de 440  $^{\circ}\text{C}$  encontram-se os sítios ácidos

caracterizados como fortes que possivelmente são sítios ácidos de Brønsted (RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, 2007; MARTINS, 2011). Os picos largos relativos à dessorção da amônia revelam que as amostras Zn5h-500, Zn15h-500, Zn25h-500, Zn15c-500, Zn25c-500, Zn5u-500 e Zn15u-500, figuras 37 e 38, possuem uma distribuição heterogênea de sítios ácidos, ao contrário da amostra Zn5c-500 que apresentou uma distribuição homogênea de sítios ácidos. As amostras Zn5u-500 apresentou sítios ácidos caracterizados como fortes, enquanto que as demais amostras, Zn5h-500, Zn15h-500, Zn25h-500, Zn5c-500, Zn15c-500, Zn25c-500 e Zn15u-500 apresentaram sítios ácidos de força média à forte na sua superfície.

A propriedade ácida do suporte padrão também foi avaliada e a curva de dessorção está representada na figura 40. É possível observar a partir da curva a presença de dois picos em 236 °C e 433 °C para essa amostra, sugerindo uma distribuição de sítios ácidos de médio a forte. É discutido na literatura (MARTINS, 2011) que a molécula de amônia pode ser retida na superfície da alumina de duas diferentes maneiras, através da transferência de próton do grupo hidroxila da superfície para o adsorvato, nesse caso a superfície age como um ácido de Brønsted correspondendo ao modo de interação mais forte, ou pela coordenação de um átomo de alumínio “deficiente” de elétrons devido a desidroxilação da superfície, fazendo com que o sólido atue como ácido de Lewis. O perfil largo da curva para esse material pode ser decorrente da adsorção de  $\text{NH}_3$  no sítio ácido de Brønsted, onde a interação  $\text{NH}_3\text{-OH}$  pode envolver grupos hidroxilas vizinhos com diferentes forças (MARTINS, 2011).

Figura 40. Perfil de dessorção à temperatura programada do suporte Alu-500.



Elaborado pelo próprio autor, 2016.

### 4.3 CATALISADORES SUPORTADOS

Como a catálise é um fenômeno que ocorre na superfície dos sólidos, o suporte tem como principal função fornecer uma área de superfície elevada para que as fases ativas possam ser depositadas em estado de alta dispersão. Nesse sentido, avaliando-se as propriedades texturais e pensando nas diferentes proporções de zinco, os suportes que atendem a essa característica são, Zn5h, Zn10u, Zn15h, Zn20c, Zn25h.

Os suportes utilizados para a dispersão dos íons de cobalto e molibdênio escolhidos foram Zn5h-500, Zn15h-500 e Zn25h-500, onde os precursores foram sintetizados pelo método de hidrólise de uréia. Para realizar a comparação, os suportes com mesma quantidade de zinco e sintetizados por outras rotas de síntese foram utilizados.

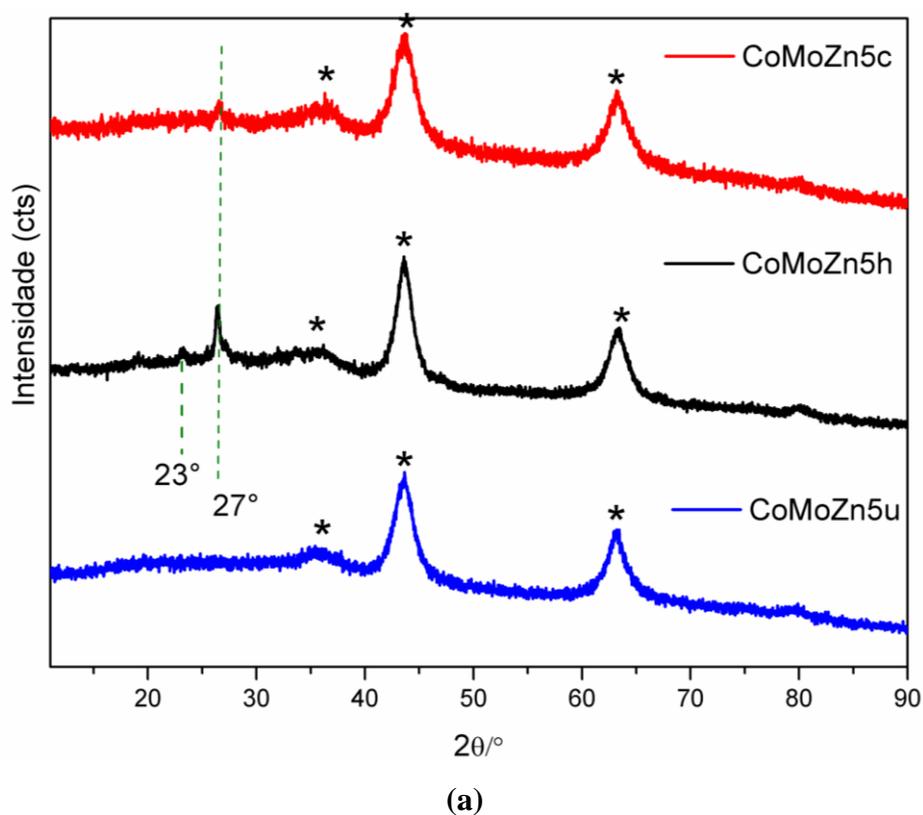
#### 4.3.1 Difração de raios X por policristais

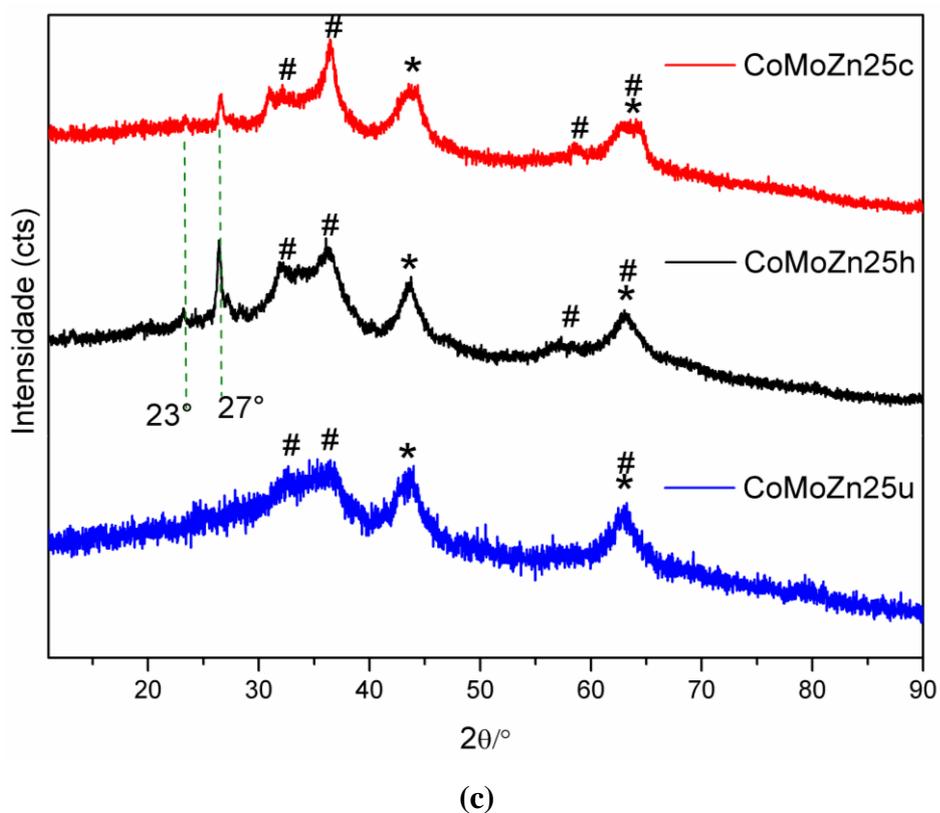
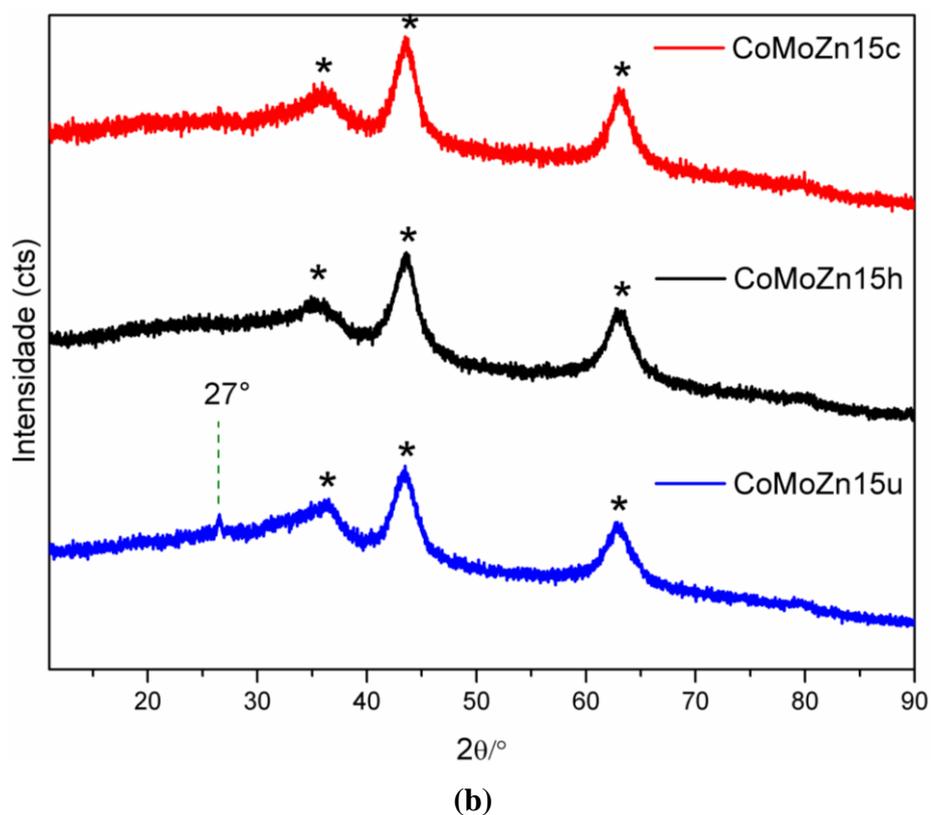
Medidas de difração de raios X por policristais foram realizadas para os materiais suportados com os óxidos de cobalto e molibdênio e os padrões de difração estão apresentados nas figuras 41a, 41b e 41c. Para as amostras CoMoZn5u, CoMoZn15c, CoMoZn15h o perfil do difratograma não apresentou grandes diferenças em relação ao suporte sugerindo uma boa dispersão desses óxidos sobre o suporte. Para as demais amostras foi verificado picos de Bragg nas posições de 23° e 27° em 2 $\theta$ , e esses picos estão associados a fase MoO<sub>3</sub>.

O óxido de molibdênio possui diferentes fases polimórficas conhecidas na literatura (MAI, 2011; RAMANA, 2009) como  $\beta$ - MoO<sub>3</sub> ( $P2_1/c$ ),  $\epsilon$ - MoO<sub>3</sub> ( $P2_1/m$ ) e  $h$ - MoO<sub>3</sub> ( $P6_3/m$ ), sendo que a fase mais estável termodinamicamente é a  $\alpha$ - MoO<sub>3</sub> verificado nos difratogramas das amostras CoMoZn5c, CoMoZn5h, CoMoZn15u, CoMoZn25c e CoMoZn25h. A fase  $\alpha$ - MoO<sub>3</sub> cristaliza-se no sistema ortorrômbico e grupo espacial  $Pbnm$  (ICSD- 151751). O difratograma simulado a partir da estrutura cristalina encontra-se no APÊNDICE A5, onde é possível observar que os picos em 23° e 27° são os mais intensos nesse material e correspondem aos planos cristalográficos (110) e (021), respectivamente. A presença desses picos pode estar relacionada a uma forte interação do suporte com esses catalisadores ou

ainda, pode ser uma evidência de que a quantidade de metal utilizado é superior a área oferecida para a dispersão (KALUŽA, 2002). A segunda hipótese é menos provável, visto que as quantidades de metal suportado foram iguais para todos os compostos, e ainda o catalisador onde o suporte (Zn5h-500) possui maior área superficial,  $205 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , apresentou picos característicos dessa fase. De acordo com CHAGAS (2013) isso pode ser uma consequência da quantidade e da distribuição de átomos de alumínio na superfície do catalisador.

Figura 41. Difratomogramas dos catalisadores CoMoZnys.





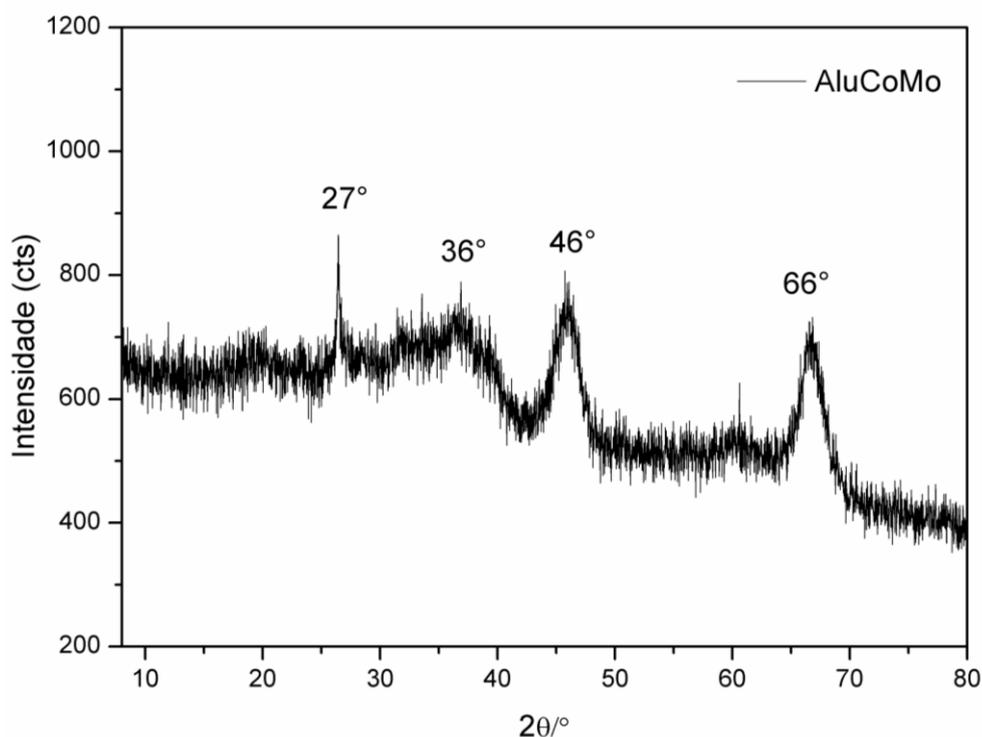
Legenda: (a) CoMoZn5s, (b) CoMoZn15s e (c) CoMoZn25s

Nota: (#) picos relacionados à fase ZnO. (\*) picos relacionados à fase MgO.

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Para o catalisador padrão AluCoMo, o difratograma, figura 42, mostra o pico de Bragg fino em  $27^\circ$  em  $2\theta$  relativa a fase  $\alpha$ -  $\text{MoO}_3$ , além disso os picos em  $36^\circ$ ,  $46^\circ$  e  $66^\circ$  relativos a fase da  $\gamma$ -alumina também foram observados.

Figura 42. Difratograma da amostra AluCoMo.



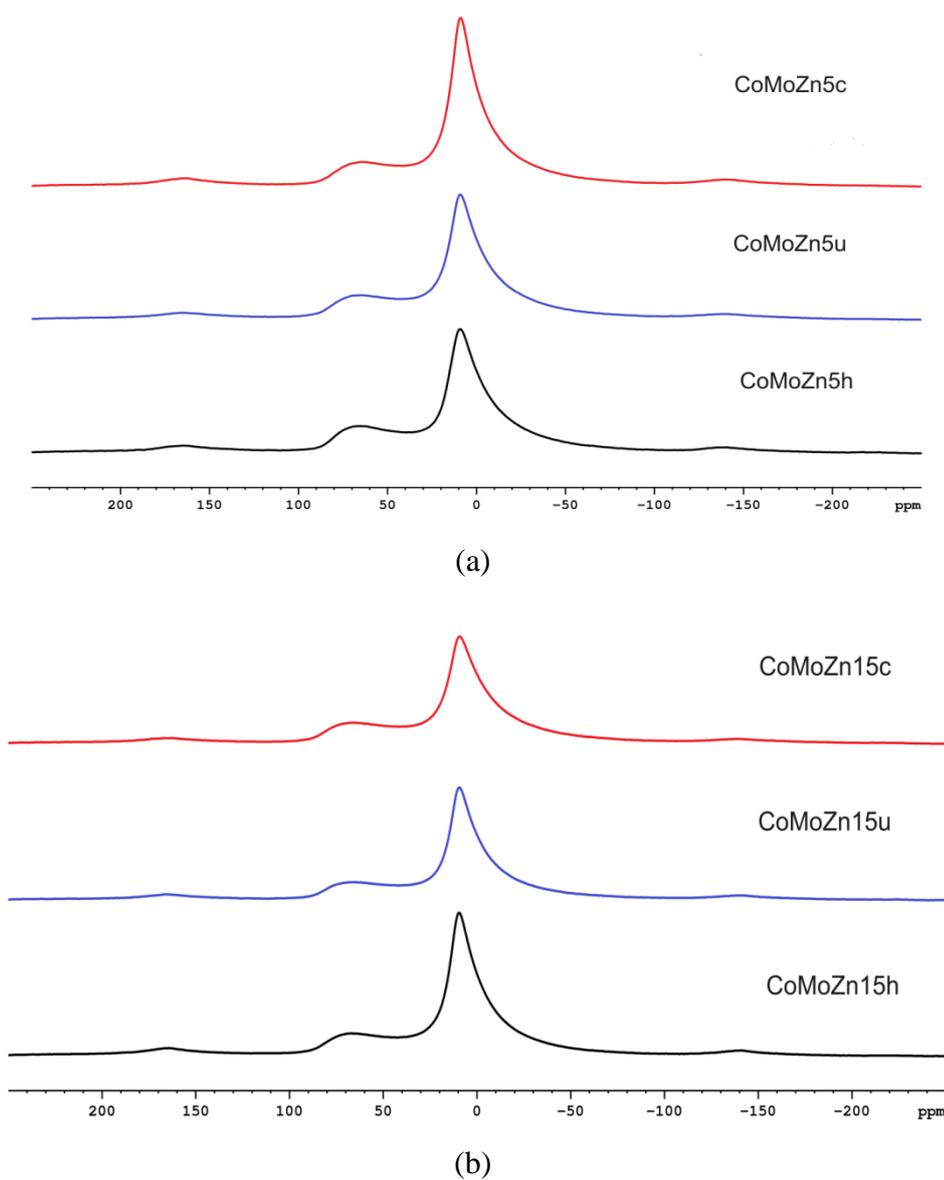
Elaborado pelo próprio autor, 2016

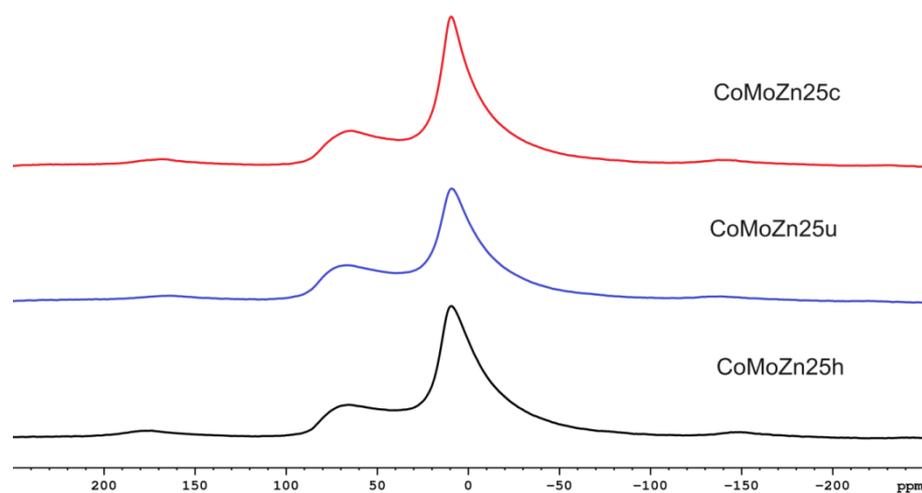
#### 4.3.2 Espectroscopia de RMN de estado sólido de $^{27}\text{Al}$

A caracterização por RMN foi realizada no material suportado para verificar se houve alteração nos sítios tetraédricos e octaédricos do alumínio do suporte após a impregnação. Os espectros de RMN estão apresentados nas figuras 43a, 43b e 43c. Observa-se uma banda intensa na região de deslocamento químico de alumínio octaédrico, 8 a 10 ppm, sugerindo uma predominância dessa espécie na estrutura do suporte. A partir da integração das bandas verificou-se que as amostras CoMoZn5c, CoMoZn15h, CoMoZn15c e CoMoZn5u

apresentaram a maior quantidade de  $\text{Al}^{\text{VI}}$ , neste caso, 81, 80, 79 e 79%, Tabela 9. Esses valores quando comparados com as quantidade de  $\text{Al}^{\text{VI}}$  encontrados no suporte mostram uma diminuição de espécies de alumínio octaédricos nos materiais suportados, com exceção da amostra  $\text{CoMoZn5c}$ , onde a quantidade de  $\text{Al}^{\text{VI}}$  é superior à do suporte.

Figura 43. Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  dos óxidos de cobalto e molibdênio,  $\text{CoMo}$ , suportados.





(c)

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Tabela 9. Dados de RMN do núcleo de  $^{27}\text{Al}$  das amostras dos catalisadores CoMoZn.

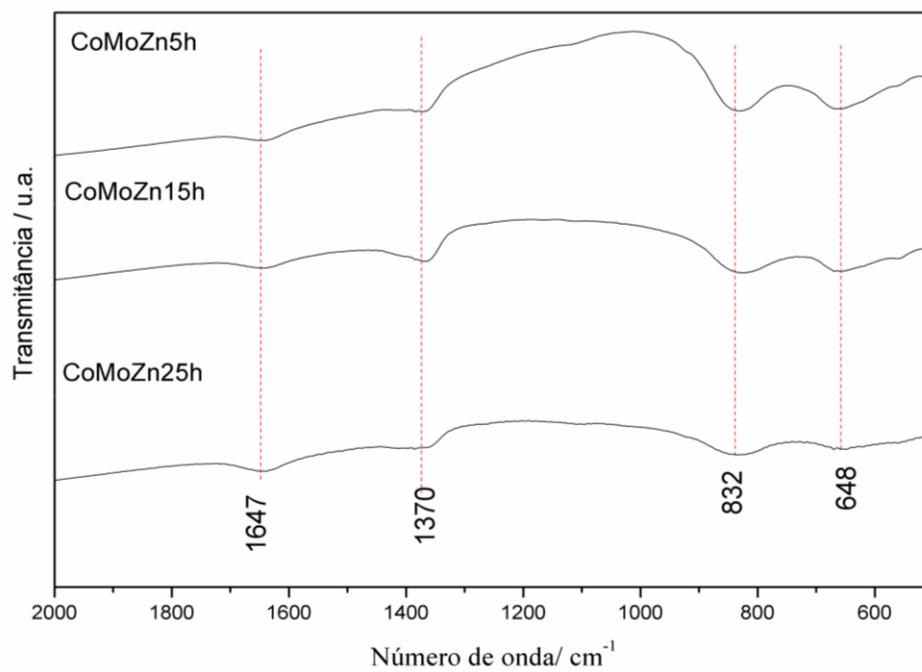
Amostras	$\delta$ / ppm e integração / %	
	$\text{Al}^{\text{VI}}$	$\text{Al}^{\text{IV}}$
CoMoZn5h	9,23(78)	65,69(22)
CoMoZn15h	9,56(80)	67,22(20)
CoMoZn25h	9,33(66)	65,64(34)
CoMoZn5c	9,01(81)	64,86 (19)
CoMoZn15c	9,27(79)	65,72(21)
CoMoZn25c	9,39(76)	64,42(24)
CoMoZn5u	9,17(79)	64,66(21)
CoMoZn15u	9,43(78)	68,11(22)
CoMoZn25u	9,12(70)	66,91(30)

Legenda:  $\text{Al}^{\text{VI}}$  – Alumínio octaédrico e  $\text{Al}^{\text{IV}}$  – Alumínio tetraédrico  
 Elaborado pelo próprio autor, 2016.

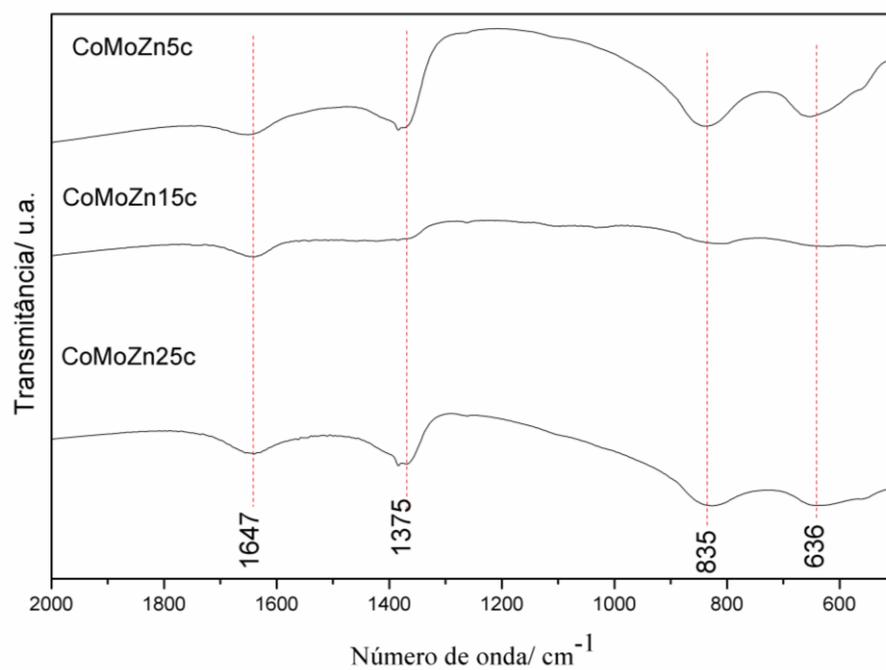
### 4.3.3 Espectroscopia na região do Infravermelho

A caracterização dos materiais suportados a partir da espectroscopia na região do infravermelho foi realizada, figuras 44 e 45, no entanto, não foi possível obter informações sobre os modos vibracionais dos óxidos suportados, visto que a região de menor número de onda, onde é possível observar os modos vibracionais M-O apresentou bandas largas, próximo de  $830\text{ cm}^{-1}$  e  $650\text{ cm}^{-1}$  para a série CoMoZnys, figura 44, possivelmente, devido às várias formas de óxidos que compõem esses materiais, sejam nos suportes ou depositados nas superfícies dos suportes. Ainda para as amostras da série CoMoZnys foram observadas bandas em aproximadamente  $1647\text{ cm}^{-1}$  e  $1375\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1647\text{ cm}^{-1}$  é associada à deformação angular (H-O-H) de moléculas de água adsorvida na superfície dos catalisadores. É sugerido na literatura que a banda em  $1375\text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionada ao modo vibracional dos íons carbonato dessorvidos na superfície dos óxidos metálicos (KAGUNYA, 1998; RAO, 2005). Para a amostra AluCoMo, figura 45, somente a banda em  $1643\text{ cm}^{-1}$  relativa à deformação angular (H-O-H) de moléculas de água adsorvida foi observada (PERI, 1960). O espectro da amostra AluCoMo, além da banda em  $1643\text{ cm}^{-1}$  apresentou duas bandas largas próximas de  $580\text{ cm}^{-1}$  e  $880\text{ cm}^{-1}$ . É discutido na literatura (BOUMAZA, 2009; WEI, 2006) que nessa região existe uma sobreposição de bandas relativas aos modos vibracionais Al-O da alumina, correspondentes, respectivamente a alumínio em sítios octaédricos e tetraédricos.

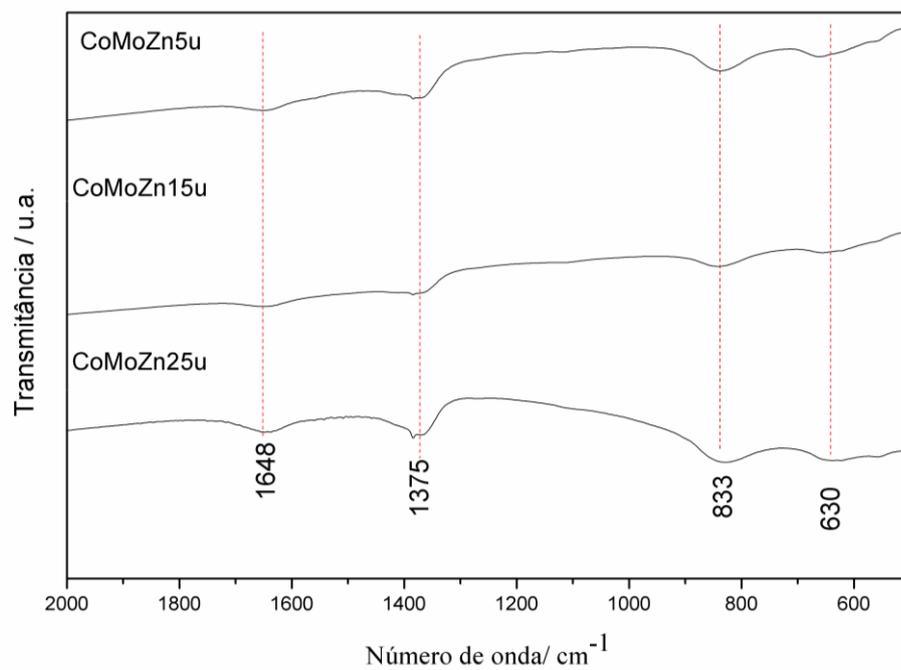
Figura 44. Espectro vibracional na região do infravermelho das séries CoMoZnys.



(a)



(b)

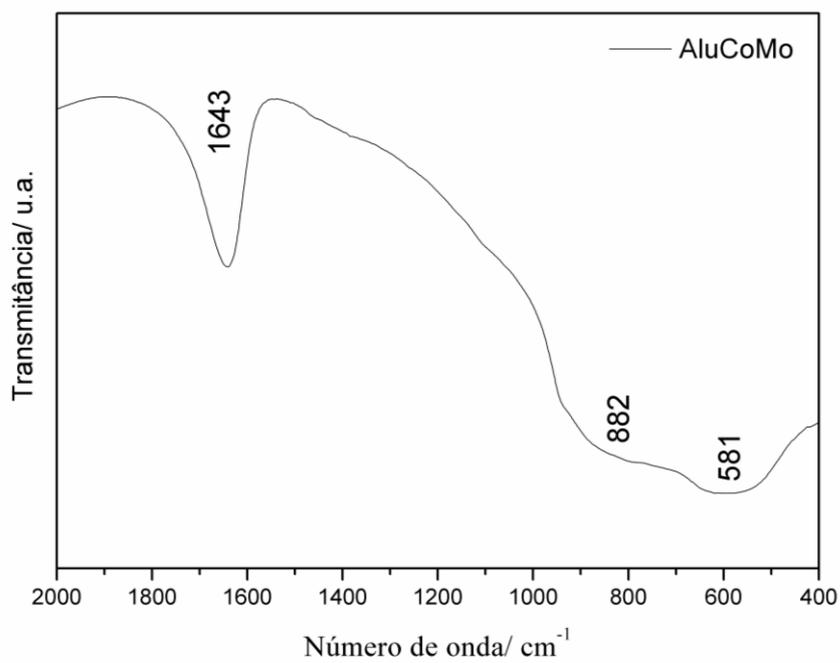


(c)

Legenda: (a) série CoMoZnyh, (b) série CoMoZnyc e (c) CoMoZnyu.

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 45. Espectro vibracional na região do infravermelho para a amostra AluCoMo.

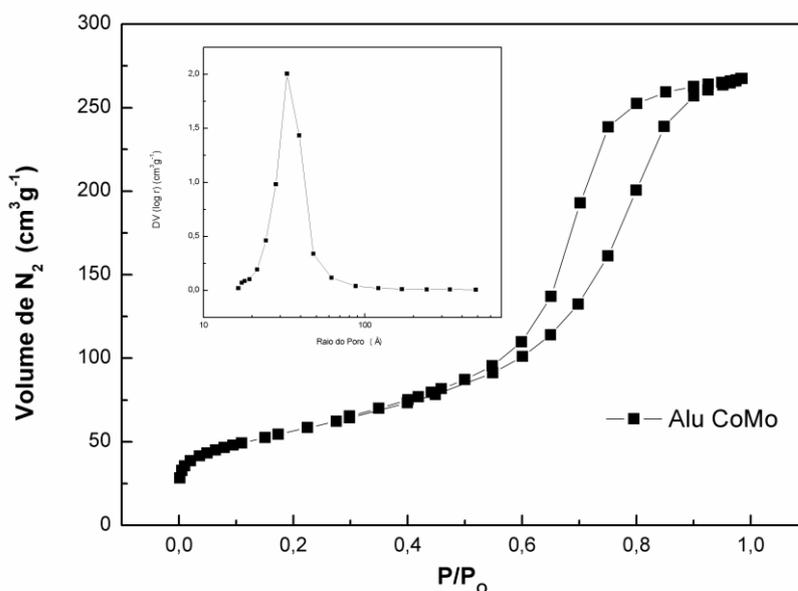


Elaborado pelo próprio autor, 2016

#### 4.3.4 Análise elementar e textural dos catalisadores suportados

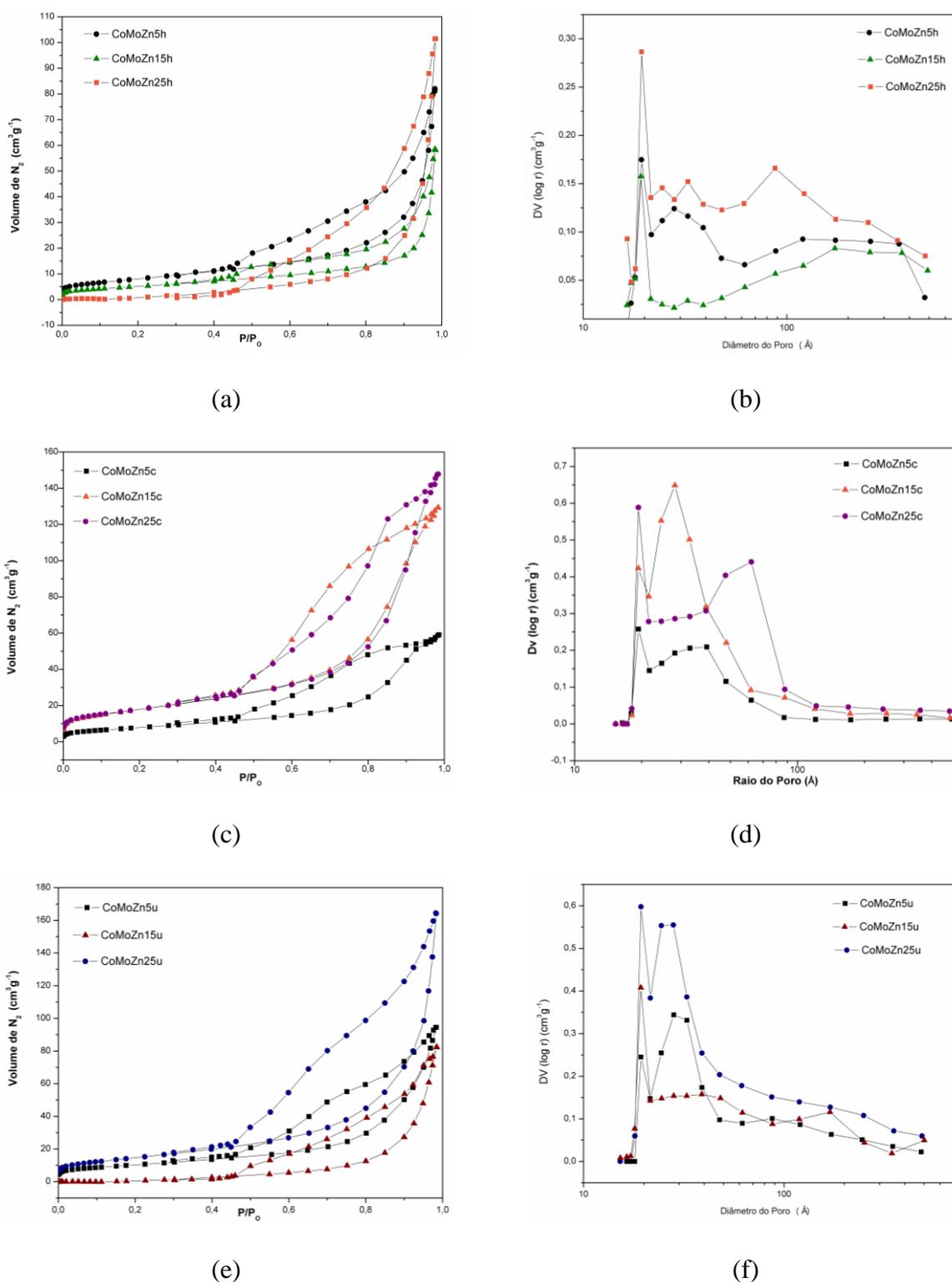
As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras AluCoMo e da série CoMoZnys estão apresentados nas figuras 46 e 47. A amostra AluCoMo apresentou uma isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> do tipo IV e histerese do tipo H1, figura 46, como uma distribuição de poro monomodal. A isoterma do tipo IV está associada à condensação capilar em mesoporos, enquanto que a histerese do tipo H1 está associada a um adsorvente com uma estreita distribuição de poros relativamente uniformes. Já as amostras das séries CoMoZnyh, CoMoZnyc e CoMoZnyu apresentaram um perfil de isotermas do tipo II, relativos a materiais não porosos, figura 47, e ainda esses materiais apresentaram um perfil de histerese do tipo H2, associado a uma estrutura complexa, na qual a distribuição do tamanho do poro e a forma não estão bem definidos. A distribuição de poros apresentou uma curva com perfil diferente quando comparado aos suportes, onde após a impregnação dos óxidos de cobalto e molibdênio é possível observar uma distribuição não homogênea de poros.

Figura 46. Isotermas de adsorção e dessorção e distribuição radial do poro da amostra AluCoMo.



Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 47. Isotermas de adsorção e dessorção e distribuição radial dos poros das amostras CoMoZnys.



Legenda: (a) S<sub>BET</sub> CoMoZn5h, (b) BJH CoMoZn5h, (c) S<sub>BET</sub> CoMoZn5c, (d) BJH CoMoZn5c, (e) S<sub>BET</sub> CoMoZn5u, (f) BJH CoMoZn5u.

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Os catalisadores foram preparados para conter uma razão Co/Mo próximo de 0,33 e Co/(Co+Mo) igual a 0,25, no entanto um desvio entre 4 a 9% em relação ao valor ideal foi verificado para as amostras, conforme pode ser observado na tabela 10. Ainda estão listados na tabela 10 os parâmetros texturais calculados a partir dos métodos BET e BJH. A partir dos valores de  $S_{BET}$  foi possível verificar que houve uma diminuição significativa da área dos catalisadores quando comparado com os suportes. A perda de área foi superior a 80% para as amostras das séries CoMoZnyh e CoMoZnyu. Para as amostras da série CoMoZnyc a perda de área em relação ao suporte ficou em aproximadamente 50% a 68 %. Já para a amostra AluCoMo a perda de área foi de 16 %. Considerando que a área observada para os suportes das séries Znys-500 são proveniente da aglomeração das partículas, é possível que a impregnação dos óxidos tenha bloqueado os poros formados por essa aglomeração, levando a uma redução drástica da área dos catalisadores. Ainda é possível que a perda de área possa estar relacionada à calcinação consecutiva dos suportes (KALUŽA, 2002).

Tabela 10. Análise elementar e textural das amostras CoMoZny.

<b>Amostras</b>	<b>Co/Mo</b>	<b>Co/(Co+Mo)</b>	<b><math>S_{BET} / m^2 g^{-1}</math></b>	<b><math>V_p / cm^3 g^{-1}</math></b>	<b><math>D_{BJH} / nm</math></b>
<b>CoMoZn5h</b>	0,31	0,23	28	0,13	1,94
<b>CoMoZn15h</b>	0,31	0,24	18	0,09	1,92
<b>CoMoZn25h</b>	0,31	0,24	-	-	-
<b>CoMoZn5c</b>	0,30	0,23	28	-	-
<b>CoMoZn15c</b>	0,30	0,23	64	-	-
<b>CoMoZn25c</b>	0,31	0,24	64	-	-
<b>CoMoZn5u</b>	0,30	0,23	36	0,15	1,94
<b>CoMoZn15u</b>	0,30	0,23	-	-	-
<b>CoMoZn25u</b>	0,31	0,24	51	0,25	1,94
<b>AluCoMo</b>	0,31	0,23	201	0,41	3,29

Legenda:  $S_{BET}$  = área específica,  $V_p$  = volume do poro,  $D_{BJH}$  = tamanho do poro.

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

### 4.3.5 Avaliação da atividade catalítica

A atividade catalítica e a seletividade dos catalisadores de hidrotratamento podem ser muito sensíveis às pequenas mudanças no procedimento de preparação empregado e como resultado os catalisadores com composições químicas muito próximas podem exibir diferentes propriedades catalíticas. Nesse sentido, os catalisadores foram preparados através de diferentes rotinas e variações de quantidades de zinco e magnésio no suporte. O procedimento de preparação dos catalisadores pode levar a diferentes quantidades de CoMoS do tipo I e II, fazendo com esses catalisadores possuam diferentes atividades.

Para os testes catalíticos foram usadas cargas modelos composta de tiofeno, cicloexeno e n-heptano. As conversões de hidrodessulfurização e hidrogenação foram calculadas de acordo com o procedimento descrito por COELHO (2015), onde a fração de conversão é dada pela expressão 10:

$$X_R = \frac{f_R \left( \frac{A_R}{M_R} \right)}{f_R \left( \frac{A_R}{M_R} \right) + \sum_i \left( \frac{A_i}{M_i} \right)} \quad (10)$$

onde,  $X_R$  é a fração de conversão do reagente  $R$ .  $A_R$  é a área registrada no cromatograma.  $M_R$  é a massa molar do reagente  $R$ .  $f_R$  é o fator de correção, obtido experimentalmente. O subscrito  $i$  está relacionado ao produto do reagente  $R$ .

Durante os testes catalíticos, a formação do buteno foi verificada como produto principal das reações de hidrodessulfurização (HDS). A hidrogenação do cicloexeno teve como produto principal o cicloexano, no entanto, em menor quantidade também foi observado metil-ciclopentano, que é o produto da isomerização do cicloexeno. A presença desse produto ocorre devido a sítios ácidos presentes na superfície do catalisador. O tempo de retenção dos compostos encontrados durante a reação catalítica está listado na Tabela 11.

Tabela 11. Tempo de retenção dos diferentes compostos encontrados durante os testes catalíticos.

<b>Composto</b>	<b>Tempo de retenção / min</b>
	6,652
<b>Buteno</b>	6,912
	6,974
<b>Metil-ciclopenteno</b>	9,305
<b>Cicloexano</b>	9,631
<b>Cicloexeno</b>	9,991
<b>Tiofeno</b>	9,507
<b>n-heptano</b>	10,521

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

A figura 48 mostra a atividade dos catalisadores sulfetados para HDS de tiofeno e para HID de cicloexeno. Dentre esses resultados encontram-se os dados obtidos pelo grupo do professor Arnaldo da C. Faro Jr. (UFRJ) de um catalisador comercial cedido pelo CENPES. Esses dados foram cedidos gentilmente pelo doutorando Thiago Coelho, com a devida autorização do professor Arnaldo, que foi quem realizou os testes catalíticos nas mesmas condições que foram feitas as demais amostras.

Analisando as séries de catalisadores sulfetados ZnyhCoMoS, ZnycCoMoS e ZnyuCoMoS individualmente, podemos observar que para a série ZnycCoMoS a medida que aumentou-se a quantidade de zinco no suporte houve uma diminuição da conversão de tiofeno, essa mesma tendência não foi observada para as outras duas séries. Já em relação à hidrogenação do cicloexeno não houve nenhuma tendência em relação à quantidade de zinco no suporte para as séries ZnycCoMoS e ZnyuCoMoS, enquanto que uma pequena diminuição foi observada para as amostras da série ZnyhCoMoS à medida que aumentou a quantidade de zinco nos suportes.

Comparando-se os catalisadores das diferentes séries denominados de ZnysCoMoS, o catalisador sulfetado Zn5cCoMoS apresentou a maior taxa de conversão de HDS em relação aos demais 43,3%, seguida do catalisador Zn15cCoMoS e Zn15uCoMoS com, respectivamente, 30,7% e 29, 2% de conversão, tabela 12. A taxa de conversão de HDS apresentada pelo catalisador Zn5cCoMo é maior que a taxa de conversão do catalisador comercial (40,3%), no entanto, é bem menor que do que a taxa de conversão do catalisador AluCoMoS que foi o catalisador preparado com um suporte padrão. Para esse catalisador a taxa de conversão foi de 64,2%, tabela 12. Apesar do catalisador AluCoMoS ter apresentado uma alta taxa de conversão para HDS de tiofeno, ele foi também responsável pela maior quantidade de hidrogenação do cicloexeno, 29,9%. Essa taxa de hidrogenação está muito próxima do catalisador comercial que é de 30,6%, tabela 12.

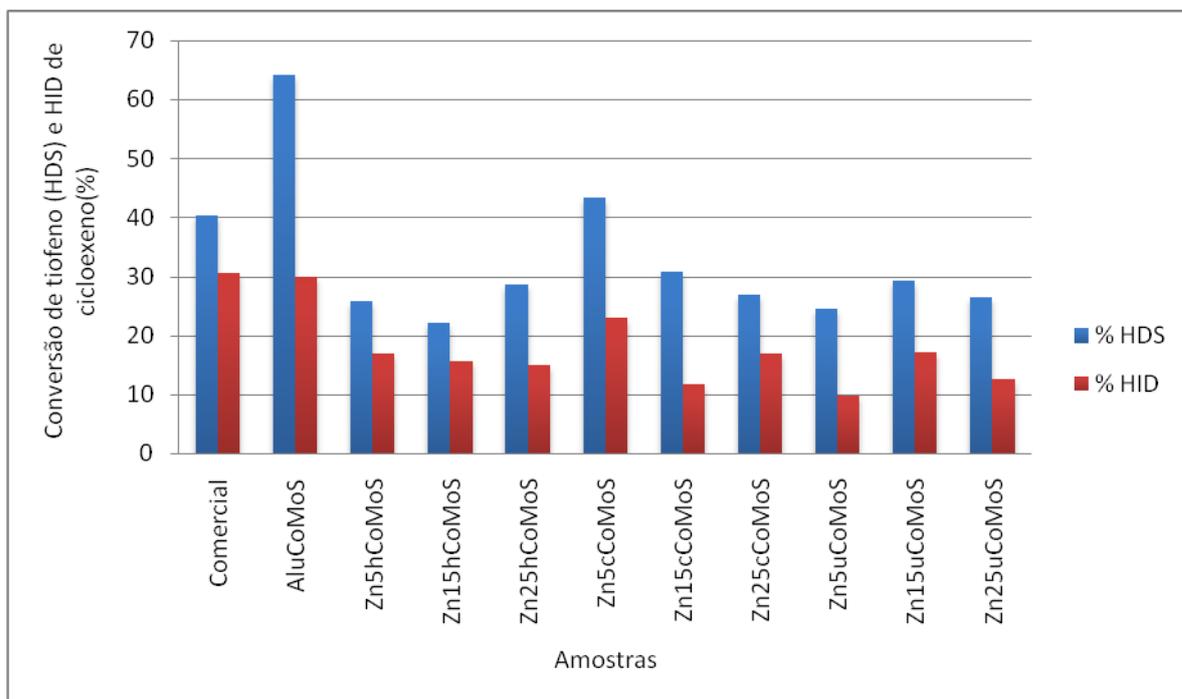
Em relação a razão de conversão de tiofeno e a hidrogenação de cicloexeno todos os catalisadores da série ZnysCoMoS testados apresentaram uma maior relação HDS/HID, ou seja uma maior seletividade, do que o catalisador comercial, figura 49. Por outro lado, em relação ao catalisador AluCoMoS, somente os catalisadores Zn25uCoMoS, Zn5uCoMoS, Zn15cCoMoS apresentaram uma seletividade igual ou superior. Com uma seletividade igual a 2,6 o catalisador Zn15cCoMoS se destaca frente aos demais. Ainda, o catalisador Zn5cCoMoS dessa mesma série é também um catalisador promissor, visto que apesar de ter apresentado uma seletividade inferior ( $HDS/HID = 1,9$ ) quando comparado ao catalisador AluCoMoS ( $HDS/HID = 2,1$ ), esse foi o catalisador que apresentou a maior taxa de conversão para HDS.

A caracterização da fase sulfetada dos catalisadores não foi realizada. No entanto, como já mencionado o suporte desempenha um papel importante no processo catalítico, pois permite uma maior dispersão e estabilização dos metais impregnados. Nesse sentido procuramos relacionar as diferentes atividades e seletividades desses catalisadores como base nos dados dos suportes e dos catalisadores suportados na sua forma óxido. Analisando os dados dos catalisadores com maior atividade para HDS, Zn5cCoMoS, Zn15cCoMoS, Zn15uCoMoS e Zn25hCoMoS e comparando com a sua forma precursora observamos que a atividade desses catalisadores diminui à medida que quantidade de sítios de alumínio octaédricos diminui na sua fase precursora, nenhuma relação com o suporte foi encontrada. Já para HID de cicloexeno os catalisadores que apresentaram o menor valor de hidrogenação foram Zn5uCoMoS, Zn15cCoMoS, Zn25uCoMoS, Zn25hCoMoS, sendo que o aumento da hidrogenação é inversamente proporcional a quantidade de  $Al^{VI}$  nos suportes e nos

catalisadores suportados, ou seja, o catalisador com menor hidrogenação apresentou a maior quantidade de sítios de alumínio octaédricos nos materiais precursores, em comparação aos compostos citados. Talvez a presença de alumínios octaédricos possa ter influenciado na dispersão do cobalto nas superfícies do catalisador, favorecendo dessa maneira a formação da fase  $\text{CoMoO}_4$  que é precursora da fase ativa  $\text{CoMoS}$ . Em relação à seletividade não encontramos nenhuma correlação com os suportes e os materiais suportados. Essa dificuldade de correlacionar as atividades desses materiais com as propriedades dos suportes e dos catalisadores suportados pode ser devido, em parte, à mudança das propriedades físico-químicas do material sulfetado.

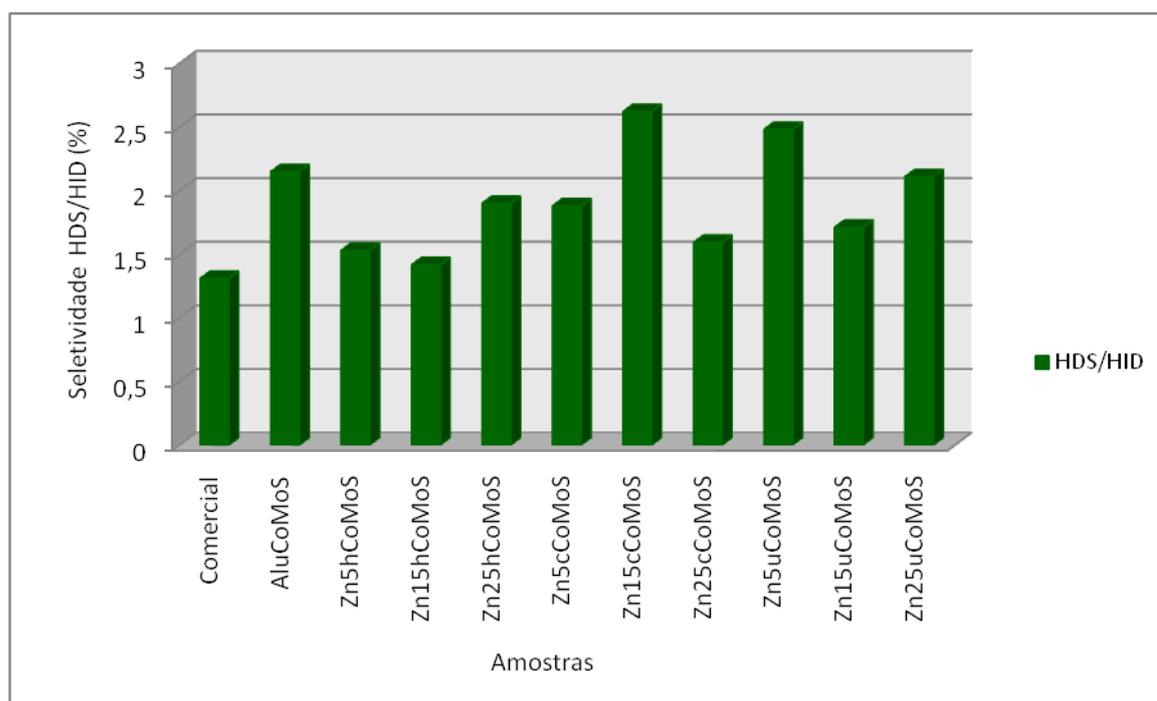
Durante os testes catalíticos alterou-se a vazão espacial, em torno de 30% do valor inicial utilizado; os dados dos testes se encontram no APÊNDICE A6. A partir desses dados verifica-se que as atividades desses catalisadores aumentaram ao passo que a vazão espacial diminuiu, no entanto, esses dados ainda não são conclusivos, mas podemos verificar a partir da seletividade encontrada nas diferentes vazões, Figura A6.2, que elas são muito próximas, sendo um indicativo que esses catalisadores, provavelmente, possuem um comportamento linear quando diferentes vazões da carga modelo e hidrogênio são utilizadas.

Figura 48. Conversão de tiofeno (HDS) e hidrogenação de ciclohexeno (HID).



Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 49. Razão entre a conversão de tiofeno (HDS) e hidrogenação do cicloexeno (HID).



Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Tabela 12. Atividade catalítica dos sulfetos para HDS de tiofeno e HID de cicloexeno.

<b>Amostras</b>	<b>HDS / %</b>	<b>HID / %</b>	<b>HDS/HID</b>
<b>Comercial</b>	40,3	30,6	1,3
<b>AluCoMoS</b>	64,2	29,9	2,1
<b>Zn5hCoMoS</b>	25,9	16,9	1,5
<b>Zn15hCoMoS</b>	22,2	15,7	1,4
<b>Zn25hCoMoS</b>	28,6	15,0	1,9
<b>Zn5cCoMoS</b>	43,3	23,0	1,9
<b>Zn15cCoMoS</b>	30,7	11,7	2,6
<b>Zn25cCoMoS</b>	26,9	16,9	1,6
<b>Zn5uCoMoS</b>	24,6	9,9	2,5
<b>Zn15uCoMoS</b>	29,2	17,0	1,7
<b>Zn25uCoMoS</b>	26,5	12,6	2,1

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

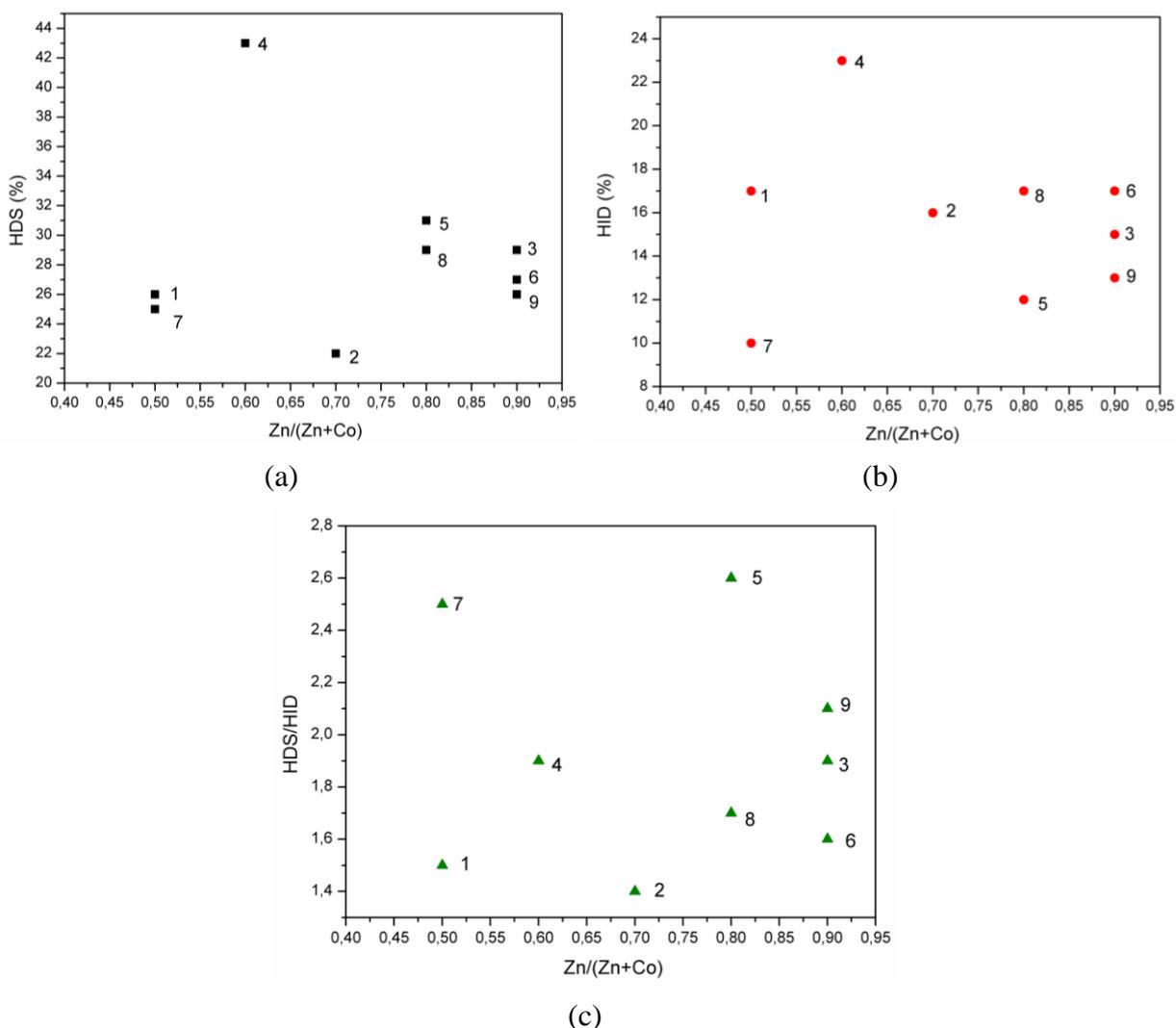
Considerando que houve variações nas quantidades de zinco durante as sínteses dos precursores dos suportes (principalmente para aqueles obtidos por hidrólise de uréia) bem como houve uma pequena variação de cobalto e molibdênio durante a impregnação, dois grupos de gráficos foram construídos no intuito de tentar relacionar as atividades catalíticas, bem como a seletividade em função das razões atômicas  $Zn/(Zn+Co)$  e  $Zn/(Zn+Mo)$ , Figuras 50 e 51. A partir desses gráficos verifica-se que as atividades dos catalisadores são fortemente dependentes da metodologia de obtenção dos precursores dos suportes, isto porque podemos observar que compostos com as mesmas razões atômicas  $Zn/(Zn+Co)$  e  $Zn/(Zn+Mo)$  possuem diferentes atividades para HDS de tiofeno, HID de cicloexeno e seletividade. Por exemplo, as amostras 3, 6, 9, referentes aos compostos  $Zn_{25h}CoMoS$ ,  $Zn_{25c}CoMoS$ ,  $Zn_{25u}CoMoS$  apresentaram diferentes respostas para HDS de tiofeno, HID de cicloexeno e seletividade, onde nesse caso, a amostra que apresentou maior atividade para HDS foi  $Zn_{25h}CoMoS$ , ao mesmo tempo em que o catalisador que menos favoreceu a hidrogenação de cicloexeno foi o  $Zn_{25u}CoMoS$  que foi também o catalisador que apresentou a maior seletividade em comparação às outras amostras de mesma razão atômica.

Avaliando os diferentes catalisadores onde os precursores dos suportes foram obtidos a partir da mesma metodologia de síntese podemos chegar a algumas conclusões. Considerando a razão atômica  $Zn/(Zn+Co)$ , a série  $ZnyhCoMoS$  apresentou atividade máxima quando esse valor é igual a 0,9. Já a série  $ZnycCoMo$  o catalisador que possui uma razão igual a 0,6 apresentou a maior atividade para HDS de tiofeno, ao passo que o catalisador com valor de razão atômica igual a 0,8 apresentou menor hidrogenação de cicloexeno e maior seletividade. Enfim, para a série  $ZnyuCoMo$  a atividade para HDS de tiofeno foi máxima na razão 0,8, sendo que o catalisador com razão atômica 0,5 apresentou maior seletividade e menor hidrogenação.

Seguindo o mesmo raciocínio para a razão atômica  $Zn/(Zn+Mo)$  observa-se que para a série  $ZnyhCoMoS$  a atividade foi ótima na razão de 0,7. No entanto, a série  $ZnycCoMoS$  apresentou máxima atividade para HDS na razão atômica de 0,3, enquanto que a menor hidrogenação de cicloexeno e maior seletividade foi observado para o valor de 0,5 para essa série. Os compostos da série  $ZnyuCoMoS$  apresentaram uma resposta contrária aos compostos da série  $ZnycCoMo$ , onde a maior atividade para HDS foi verificada na razão atômica igual a 0,5, enquanto que a menor hidrogenação de cicloexeno e maior seletividade foi observado para o valor de 0,3.

As diferentes atividades e seletividades apresentadas sugerem que a metodologia de síntese dos precursores para obtenção dos suportes altera as suas propriedades físico-químicas e dessa maneira influencia na resposta catalítica desses materiais. Além disso, os resultados apresentados demonstram que todos os catalisadores obtidos são ativos para as reações de HDS de tiofeno e HID de cicloexeno.

Figura 50. Representação gráfica da resposta catalítica dos diferentes materiais em relação à variação da razão atômica Zn/(Zn+Co).

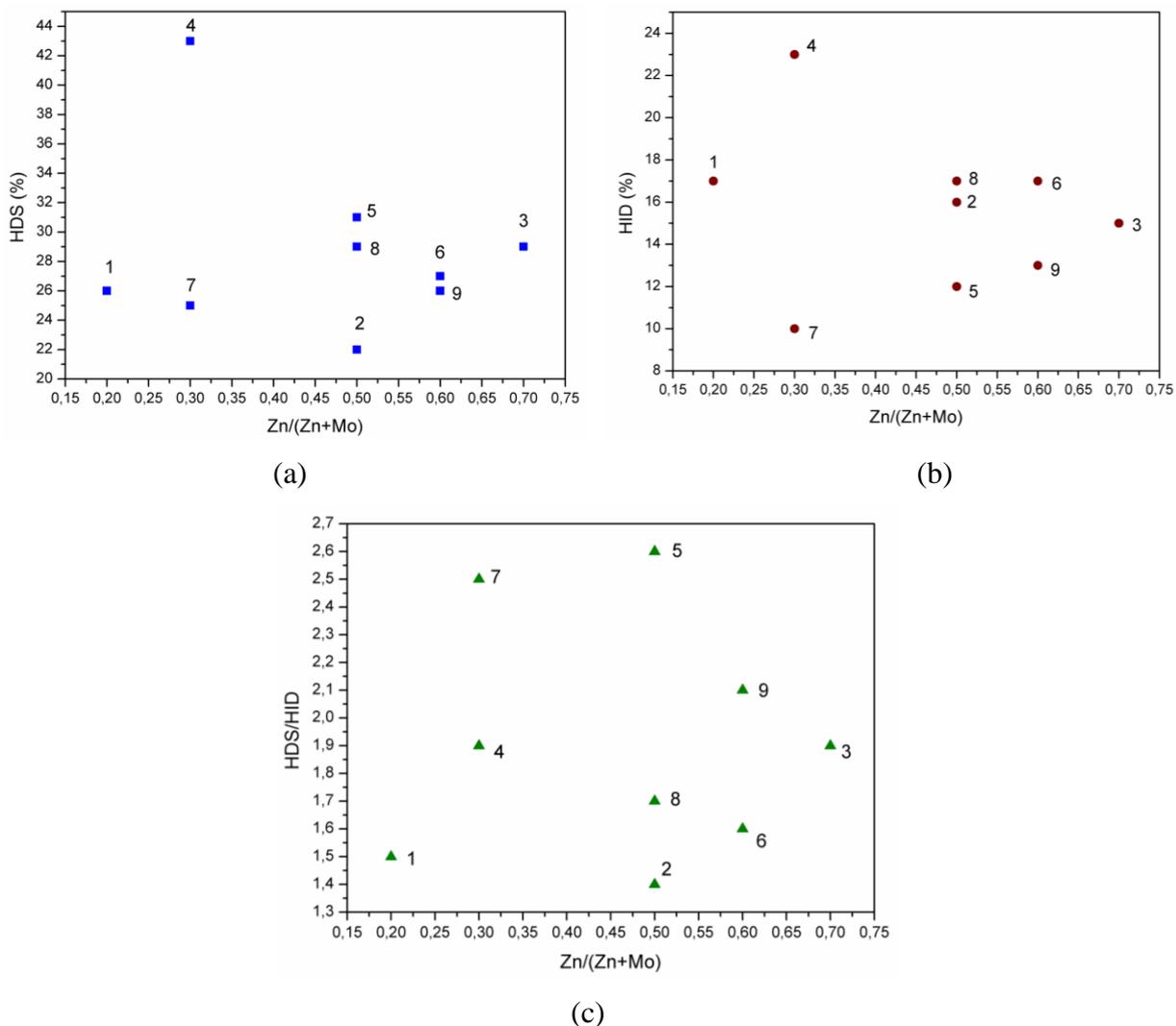


Legenda: (a) Gráfico HDS x Zn/(Zn+Co), (b) Gráfico HID x Zn/(Zn+Co), (c) Gráfico HDS/HID x Zn/(Zn+Co)

Nota: Os números em cada ponto indicam as diferentes amostras, onde: (1) Zn5hCoMoS, (2) Zn15hCoMoS, (3) Zn25hCoMoS, (4) Zn5cCoMoS, (5) Zn15cCoMoS, (6) Zn25cCoMoS, (7) Zn5uCoMoS, (8) Zn15uCoMoS, (9) Zn25uCoMoS.

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 51. Representação gráfica da resposta catalítica dos diferentes materiais em relação à variação da razão atômica Zn/(Zn+Mo).



Legenda: (a) Gráfico HDS x Zn/(Zn+Mo), (b) Gráfico HID x Zn/(Zn+Mo), (c) Gráfico HDS/HID x Zn/(Zn+Mo)

Nota: Os números em cada ponto indicam as diferentes amostras, onde: (1) Zn5hCoMoS, (2) Zn15hCoMoS, (3) Zn25hCoMoS, (4) Zn5cCoMoS, (5) Zn15cCoMoS, (6) Zn25cCoMoS, (7) Zn5uCoMoS, (8) Zn15uCoMoS, (9) Zn25uCoMoS.

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos 24 suportes de catalisadores CoMo para HDS a partir da calcinação de precursores de compostos do tipo hidrotalcitas que foram sintetizados em diferentes rotas sintéticas e percentuais de substituição de Mg por Zn. Os precursores foram caracterizados através de diferentes técnicas analíticas. A difração de raios X por policristais sugere que houve a formação da fase cristalina característica de compostos do tipo hidrotalcita, no entanto para as amostras Zn100c e Zn100u, além da fase mencionada, ainda foi verificada a presença de picos de Bragg relativos à fase da zincita, ZnO. Os valores do parâmetro de rede  $a$  encontrados para as diferentes amostras sugerem que houve uma substituição isomórfica dos cátions na lamela do tipo brucita. A razão molar  $M^{2+}/M^{3+}$  ( $x = 1/3$ ) encontradas no sólido a partir das análises químicas, para os compostos sintetizados por coprecipitação e ultrassom estão em boa concordância com que foi proposta na síntese, sugerindo uma efetiva substituição dos íons  $Mg^{2+}$  por  $Zn^{2+}$ . No entanto, para as amostras obtidas pelo método de hidrólise de uréia a razão molar desviou da idealidade, sugerindo que para as amostras Zn20h e Zn25h as condições experimentais usadas durante a síntese não favoreceram a completa precipitação do magnésio.

A espectroscopia Raman comprovou a presença de íons carbonato entre as lamelas e sugeriu que esses ânions possuem diferentes interações intermoleculares, de maneira complementar a espectroscopia na região do infravermelho apresentou perfis de espectros muito semelhantes com bandas características de compostos do tipo hidrotalcita com o ânion carbonato intercalado entre as lamelas. Para as hidrotalcitas a espectroscopia de RMN no estado sólido mostrou deslocamentos típicos de alumínio octaédricos, característicos dos compostos do tipo hidrotalcita, e o efeito de desblindagem apresentado sugere mudanças na vizinhança do alumínio devido à substituição de  $Mg^{2+}$  por  $Zn^{2+}$ .

O estudo da termodecomposição realizado a partir de medidas de difração de raios X *in situ* mostrou que as amostras formam uma fase amorfa próximo de 400 °C e que essa fase associada ao tamanho do cristalito é responsável pelo alargamento dos picos na região de médio ângulo no difratograma, e esse fato dificulta a identificação das fases obtidas a 500 °C, no entanto, acredita-se que se trata de óxidos mistos contendo a fase do tipo periclásio. Em temperaturas acima de 800 °C, já são observados picos mais definidos e característicos de

óxidos do tipo espinélio, que se tornam mais cristalinos com a elevação da temperatura. Esses óxidos do tipo espinélio não são interessantes para serem usados como suporte de catalisadores para HDS, pois quando suportados com catalisadores do tipo cobalto-molibdênio (CoMo) favorecem a formação de espécies com baixa atividade catalítica, em comparação com os suportes onde os óxidos mistos são formados pela fase do tipo periclásio. Diferentes comportamentos térmicos foram observados a temperaturas elevadas para as amostras com teores de zinco igual ou maior do que 50 mol%, visto que as amostras obtidas por coprecipitação e ultrassom foi observada a fase relativa ao ZnO a partir das amostras com 50 mol% de zinco, no entanto as amostras sintetizadas por hidrólise de uréia esses picos somente são pronunciados quando os teores de zinco são iguais a 75 e 100 mol%.

A análise do efeito memória para amostras calcinadas mostraram que em contato com a umidade os materiais voltam a sua forma primária a partir do terceiro dia de exposição ao ambiente, demonstrando que as fases obtidas pela calcinação são instáveis.

Medidas de RMN de  $^{27}\text{Al}$  dos suportes sugerem íons de alumínio em sítios octaédricos e tetraédricos quando as amostras são calcinadas a 500 °C. A análise de área por adsorção de  $\text{N}_2$  mostra que a rota sintética influencia nas propriedades texturais dos óxidos formados, sendo que as maiores áreas específicas em geral foram obtidas para as amostras onde os precursores foram sintetizados por hidrólise de uréia. As imagens de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) dos compostos calcinados revelaram diferentes morfologias para os compostos derivados de precursores obtidos por diferentes metodologias de sínteses.

Medidas de difração de raios X por policristais dos materiais suportados com os óxidos de cobalto e molibdênio foram realizadas, e os padrões obtidos não apresentaram grandes diferenças em relação ao suporte para as amostras CoMoZn5u, CoMoZn15c, CoMoZn15h, sugerindo uma boa dispersão desses óxidos sobre o suporte. Para as demais amostras picos relativos à fase  $\text{MoO}_3$  foram verificados.

A avaliação catalítica dos materiais mostrou que todos são ativos para a hidrodessulfurização de tiofeno e hidrogenação de cicloexeno, e ainda quando comparado com o catalisador convencional suportado em alumina as amostras Zn5uCoMoS, Zn15cCoMoS se mostram mais seletivas nas reações de hidrogenação e hidrodessulfurização. Em relação ao catalisador comercial todos os catalisadores da serie ZnysCoMoS obtidos neste trabalho se mostraram mais seletivos, com destaque para o catalisador Zn5cCoMoS que além de mais seletivo, apresentou-se mais eficiente para a hidrodessulfurização de tiofeno quando comparado ao catalisador comercial. Ainda, a partir dos resultados, o que se observa é que a

atividade catalítica e a seletividade dos catalisadores são muitas sensíveis a pequenas mudanças no procedimento de preparação empregado para a obtenção dos suportes, uma vez que catalisadores com composições químicas muito próximas apresentaram diferentes propriedades catalíticas.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABDOLLAHIFAR, M.; HAGHIGHI, M.; BABALUO, A. A. Syngas production via dry reforming of methane over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO nanocatalyst synthesized using ultrasound energy. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.20, n.4, p.1845-1851, 2014.

ADACHI-PAGANO, M.; FORANO, C.; BESSE, J.-P. Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction-control of size and morphology. **Journal of Materials Chemistry**, v.13, n.8, p.1988-1993, 2003.

AGRIZZI, A. D. Análise dos impactos ambientais decorrentes da exploração e produção de petróleo no Brasil. **Universo do Petróleo e Gás**, v.2, n.4, p.5-20, 2011.

AHMED, A. A. A.; TALIB, Z. A.; HUSSEIN, M. Z. B. Thermal, optical and dielectric properties of Zn-Al layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v.56, n.0, p.68-76, 2012.

ÁLVAREZ, M. G.; CHIMENTÃO, R. J.; BARRABÉS, N.; FÖTTINGER, K.; GISPERT-GUIRADO, F.; KLEYMENOV, E.; TICHIT, D.; MEDINA, F. Structure evolution of layered double hydroxides activated by ultrasound induced reconstruction. **Applied Clay Science**, v.83-84, n.0, p.1-11, 2013.

ALVAREZ, R.; TOFFOLO, A.; PEREZ, V.; LINARES, C. F. Synthesis and Characterization of CoMo/Zn-Al Mixed Oxide Catalysts for Hydrodesulphuration of Thiophene. **Catalysis Letters**, v.137, n.3-4, p.150-155, 2010.

ANGELESCU, E.; PAVEL, O. D.; BIRJEGA, R.; FLOREA, M.; ZAVOIANU, R. The impact of the "memory effect" on the catalytic activity of Mg/Al; Mg,Zn/Al; Mg/Al,Ga hydrotalcite-like compounds used as catalysts for cyclohexene epoxidation. **Applied Catalysis a-General**, v.341, n.1-2, p.50-57, 2008.

ARAB, L.; BOUTAHALA, M.; DJELLOULI, B.; DINTZER, T.; PITCHON, V. Characteristics of gold supported on nickel-containing hydrotalcite catalysts in CO oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v.475, n.0, p.446-460, 2014.

ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today**, v.163, n.1, p.3-9, 2011.

AUROUX, A.; GERVASINI, A. Microcalorimetric study of the acidity and basicity of metal oxide surfaces. **The Journal of Physical Chemistry**, v.94, n.16, p.6371-6379, 1990.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v.73, n.1, p.373-380, 1951.

BENITO, P.; GUINEA, I.; HERRERO, M.; LABAJOS, F. M.; RIVES, V. Incidence of Microwave Hydrothermal Treatments on the Crystallinity Properties of Hydrotalcite-like Compounds. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v.633, n.11-12, p.1815-1819, 2007.

BENITO, P.; HERRERO, M.; LABAJOS, F. M.; RIVES, V. Effect of post-synthesis microwave-hydrothermal treatment on the properties of layered double hydroxides and related materials. **Applied Clay Science**, v.48, n.1-2, p.218-227, 2010.

BENITO, P.; LABAJOS, F. M.; RIVES, V. Microwave-treated layered double hydroxides containing Ni<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup>: The effect of added Zn<sup>2+</sup>. **Journal of Solid State Chemistry**, v.179, n.12, p.3784-3797, 2006a.

BENITO, P.; LABAJOS, F. M.; ROCHA, J.; RIVES, V. Influence of microwave radiation on the textural properties of layered double hydroxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.94, n.1-3, p.148-158, 2006b.

BIAZATTI, B.; BERGAMIN, B. S.; CORDEIRO, D. D.-C.; GRAUG, J. N.; COSTA, J. A. D.; FERNANDES, M. D. G. S. Impactos Ambientais do refino de Petróleo: com ênfase nas emissões atmosféricas. **Universo do Petróleo e Gás**, v.2, n.4, p.34, 2011.

BOUMAZA, A.; FAVARO, L.; LÉDION, J.; SATTONNAY, G.; BRUBACH, J. B.; BERTHET, P.; HUNTZ, A. M.; ROY, P.; TÉTOT, R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. **Journal of Solid State Chemistry**, v.182, n.5, p.1171-1176, 2009.

BREYSSE, M.; AFANASIEV, P.; GEANTET, C.; VRINAT, M. Overview of support effects in hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**, v.86, n.1-4, p.5-16, 2003.

BRUKER (2011). DIFFRAC.EVA Karlsruhe, Germany, Bruker.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v.60, n.2, p.309-319, 1938.

BRUNET, S.; MEY, D.; PÉROT, G.; BOUCHY, C.; DIEHL, F. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. **Applied Catalysis A: General**, v.278, n.2, p.143-172, 2005.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v.77, n.4, p.299-314, 2003.

CARVALHO, D. L.; BORGES, L. E. P.; APPEL, L. G.; RAMÍREZ DE LA PISCINA, P.; HOMS, N. In situ infrared spectroscopic study of the reaction pathway of the direct synthesis of n-butanol from ethanol over MgAl mixed-oxide catalysts. **Catalysis Today**, v.213, n.0, p.115-121, 2013.

CAVANI, F.; TRIFIRÓ, F. Classification of industrial catalysts and catalysis for the petrochemical industry. **Catalysis Today**, v.34, n.3-4, p.269-279, 1997.

CHAGAS, L. H. (2013). Produção, caracterização e determinação de propriedades físico-químicas de catalisadores e suportes utilizados em processos de hidrotratamento. Departamento de Química. Juiz de Fora, Universidade Federal de Juiz de Fora. **Doutorado**.

CHAGAS, L. H.; DE CARVALHO, G. S. G.; DO CARMO, W. R.; SAN GIL, R. A. S.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.; DINIZ, R.; DE SENA, L. A.; ACHETE, C. A. MgCoAl and NiCoAl LDHs synthesized by the hydrothermal urea hydrolysis method: Structural characterization and thermal decomposition. **Materials Research Bulletin**, v.64, n.0, p.207-215, 2015.

CHAGAS, L. H.; DE CARVALHO, G. S. G.; SAN GIL, R. A. S.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.; DINIZ, R. Obtaining aluminas from the thermal decomposition of their different precursors: An  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR and X-ray powder diffraction studies. **Materials Research Bulletin**, v.49, p.216-222, 2014.

CHANG, Q.; ZHU, L.; LUO, Z.; LEI, M.; ZHANG, S.; TANG, H. Sono-assisted preparation of magnetic magnesium–aluminum layered double hydroxides and their application for removing fluoride. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.18, n.2, p.553-561, 2011.

CHEN, F. F.; YANG, F.; WANG, G. H.; LI, W. Calcined Zn/Al Hydrotalcites as Solid Base Catalysts for Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v.131, n.22, 2014.

CHENG, X.; HUANG, X.; WANG, X.; ZHAO, B.; CHEN, A.; SUN, D. Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc-aluminum layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, v.169, n.1-3, p.958-964, 2009.

CHIANELLI, R. R.; DAAGE, M. (1989). Structure/Function Relations in Transition Metal Sulfide Catalysts. Studies in Surface Science and Catalysis. M. L. Occelli; R. G. Anthony, Elsevier. v. **50**: 1-19.

CHOY, J.-H.; CHOI, S.-J.; OH, J.-M.; PARK, T. Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. **Applied Clay Science**, v.36, n.1–3, p.122-132, 2007.

COELHO, T. L. (2013). Mestrado. Instituto de Química. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro. **Dissertação de mestrado**.

COELHO, T. L.; LICEA, Y. E.; PALACIO, L. A.; FARO JR, A. C. Heptamolybdate-intercalated CoMgAl hydrotalcites as precursors for HDS-selective hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**, v.250, p.38-46, 2015.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. **Química Nova**, v.21, n.3, p.300-310, 1998.

CULLITY, B. D. (1978). Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, INC.

DE LA ROSA, M. P.; TEXIER, S.; BERHAULT, G.; CAMACHO, A.; YÁCAMAN, M. J.; MEHTA, A.; FUENTES, S.; MONTOYA, J. A.; MURRIETA, F.; CHIANELLI, R. R. Structural studies of catalytically stabilized model and industrial-supported hydrodesulfurization catalysts. **Journal of Catalysis**, v.225, n.2, p.288-299, 2004.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. (2007). Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre, EDIPUCRS.

DEL ARCO, M.; FERNÁNDEZ, A.; MARTÍN, C.; RIVES, V. Intercalation of mefenamic and meclofenamic acid anions in hydrotalcite-like matrixes. **Applied Clay Science**, v.36, n.1–3, p.133-140, 2007.

DELMON, B., A new hypothesis explaining synergy between two phases in heterogeneous catalysis: the case of hydrodesulfurization catalysts. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, v. 88, p. 979–987, 1979.

DIAS, A.; CUNHA, L.; VIEIRA, A. C. Synthesis and properties of A(6)B(2)(OH)(16)Cl(2)center dot 4H(2)O (A = Mg, Ni, Zn, Co, Mn and B = Al, Fe) materials for environmental applications. **Materials Research Bulletin**, v.46, n.9, p.1346-1351, 2011.

DUAN, X.; WANG, X.; YU, F.; LIU, X. Effects of Co content and annealing temperature on the structure and optical properties of  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v.137, n.2, p.652-659, 2012.

EVANS, D. G.; SLADE, R. C. T. (2005). Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. Layered double hydroxides. X.Duan; D. G. Evans. Germany, Springer. **119**: 1-87.

FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v.189, n.1, p.2-27, 2012.

FARRAGHER, A. L., COSSEE, P., *Proceedings, 5th International Congress on Catalysis*, Palm Beach, 1972. (J. W. Hightower, Ed.), P 1301, North--Holland, Amsterdam, (1973).

FROST, R. L.; ERICKSON, K. L. Vibrational spectroscopy of stichtite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.60, n.13, p.3001-3005, 2004.

FROST, R. L.; REDDY, B. J. Thermo-Raman spectroscopic study of the natural layered double hydroxide manasseite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.65, n.3-4, p.553-559, 2006.

FROST, R. L.; SPRATT, H. J.; PALMER, S. J. Infrared and near-infrared spectroscopic study of synthetic hydrotalcites with variable divalent/trivalent cationic ratios. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.72, n.5, p.984-988, 2009.

FUJIMOTO, K., OHNO, A., KUNUGI, T. Liquid phase hydrogenolysis of thiophene by decaline as hydrogen donor with metal supported active carbon catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 17, p. 241-249, 1983.

GARCÍA-SANCHO, C.; MORENO-TOST, R.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; TORRES, P. M. Etherification of glycerol to polyglycerols over MgAl mixed oxides. **Catalysis Today**, v.167, n.1, p.84-90, 2011.

GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A Nomenclatura em Análise Térmica. **Cerâmica**, v.34, p.163-164, 1988.

GRANGE, P.; VANHAEREN, X. Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges. **Catalysis Today**, v.36, n.4, p.375-391, 1997.

HIBINO, T.; YAMASHITA, Y.; KOSUGE, K.; TSUNASHIMA, A. Decarbonation behavior of Mg-Al- $\text{CO}_3$  hydrotalcite-like compounds during heat treatment. **Clays and Clay Minerals**, v.43, n.4, p.427-432, 1995.

HOLGADO, M. J.; LABAJOS, F. M.; MONTERO, M. J. S.; RIVES, V. Thermal decomposition of Mg/V hydrotalcites and catalytic performance of the products in oxidative dehydrogenation reactions. **Materials Research Bulletin**, v.38, n.14, p.1879-1891, 2003.

ISLAM, M.; PATEL, R. Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency. **Desalination**, v.256, n.1-3, p.120-128, 2010.

JOHNSON, T. E.; MARTENS, W.; FROST, R. L.; DING, Z.; THEO KLOPROGGE, J. Structured water in hydrotalcites of formula  $Mg_xZn_{6-x}Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ : a Raman microscopic study. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.33, n.8, p.604-609, 2002.

JUNIOR, I. M. V.; PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C. Rota hidrometalúrgica de recuperação de molibdênio, cobalto, níquel e alumínio de catalisadores gastos de hidrotratamento em meio ácido. **Química Nova**, v.31, n.3, p.680-687, 2008.

KAGUNYA, W.; BADDOUR-HADJEAN, R.; KOOLI, F.; JONES, W. Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives. **Chemical Physics**, v.236, n.1-3, p.225-234, 1998.

KALUŽA, L.; ZDRAŽIL, M.; ŽILKOVÁ, N.; ČEJKA, J. High activity of highly loaded MoS<sub>2</sub> hydrodesulfurization catalysts supported on organised mesoporous alumina. **Catalysis Communications**, v.3, n.4, p.151-157, 2002.

KIBBY, C. L.; SWIFT, H. E. Study of catalysts for cyclohexane-thiophene hydrogen transfer reactions. **Journal of Catalysis**, v.45, n.2, p.231-241, 1976.

KLOPROGGE, J. T.; FROST, R. L. Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Local Structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydrotalcites. **Journal of Solid State Chemistry**, v.146, n.2, p.506-515, 1999.

KLOPROGGE, J. T.; HICKEY, L.; FROST, R. L. The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydrotalcites. **Journal of Solid State Chemistry**, v.177, n.11, p.4047-4057, 2004.

KLOPROGGE, J. T.; HICKEY, L.; FROST, R. L. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.35, n.11, p.967-974, 2004.

KOILRAJ, P.; KANNAN, S. Phosphate uptake behavior of ZnAlZr ternary layered double hydroxides through surface precipitation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.341, n.2, p.289-297, 2010.

KOVANDA, F.; GRYGAR, T.; DORNICAK, V.; ROJKA, T.; BEZDICKA, P.; JIRATOVA, K. Thermal behaviour of Cu-Mg-Mn and Ni-Mg-Mn layered double hydroxides and characterization of formed oxides. **Applied Clay Science**, v.28, n.1-4, p.121-136, 2005a.

KOVANDA, F.; JIRÁTOVÁ, K. Supported layered double hydroxide-related mixed oxides and their application in the total oxidation of volatile organic compounds. **Applied Clay Science**, v.53, n.2, p.305-316, 2011.

KOVANDA, F.; KOLOUSEK, D.; CILOVA, Z.; HULINSKY, V. Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions. **Applied Clay Science**, v.28, n.1-4, p.101-109, 2005b.

KOVANDA, F.; ROJKA, T.; BEZDICKA, P.; JIRATOVA, K.; OBALOVA, L.; PACULTOVA, K.; BASTL, Z.; GRYGAR, T. Effect of hydrothermal treatment on properties of Ni-Al layered double hydroxides and related mixed oxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v.182, n.1, p.27-36, 2009.

KOWALIK, P.; KONKOL, M.; KONDRACKA, M.; PROCHNIAK, W.; BICKI, R.; WIERCIOCH, P. Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor-In situ XRD studies. **Applied Catalysis a-General**, v.464, p.339-347, 2013.

LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. (1994). GSAS-General Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory, USA,

LEVITT, M. H. (2008). Spin dynamics : basics of nuclear magnetic resonance. Second edition. England, John Wiley & Sons Ltd.

LINARES, C. F.; LÓPEZ, J.; SCAFFIDI, A.; SCOTT, C. E. Preparation of ZnNiMo/ $\gamma$ -alumina catalysts from recycled Ni for hydrotreating reactions. **Applied Catalysis A: General**, v.292, n.0, p.113-117, 2005.

LIU, C.; LIU, H.; YIN, C.; ZHAO, X.; LIU, B.; LI, X.; LI, Y.; LIU, Y. Preparation, characterization, and hydrodesulfurization properties of binary transition-metal sulfide catalysts. **Fuel**, v.154, p.88-94, 2015.

MAI, X.; SUN, L.; SONG, C. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications. **Catalysis Today**, v.77, n.1–2, p.107-116, 2002.

MAI, L.; YANG, F.; ZHAO, Y.; XU, X.; XU, L.; HU, B.; LUO, Y.; LIU, H. Molybdenum oxide nanowires: synthesis & properties. **Materials Today**, v.14, n.7–8, p.346-353, 2011.

MARIANO, J. B. (2001). Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. Engenharia. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro. **Mestre**.

MARTINS, L.; CARDOSO, D.; HAMMER, P.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Efficiency of ethanol conversion induced by controlled modification of pore structure and acidic properties of alumina catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.398, n.1–2, p.59-65, 2011.

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.

MIYATA, S. PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SYNTHETIC HYDROTALCITES IN RELATION TO COMPOSITION. **Clays and Clay Minerals**, v.28, n.1, p.50-56, 1980.

MOKHTAR, M.; INAYAT, A.; OFILI, J.; SCHWIEGER, W. Thermal decomposition, gas phase hydration and liquid phase reconstruction in the system Mg/Al hydrotalcite/mixed oxide: A comparative study. **Applied Clay Science**, v.50, n.2, p.176-181, 2010.

MONTANARI, T.; SISANI, M.; NOCCHETTI, M.; VIVANI, R.; DELGADO, M. C. H.; RAMIS, G.; BUSCA, G.; COSTANTINO, U. Zinc-aluminum hydrotalcites as precursors of basic catalysts: Preparation, characterization and study of the activation of methanol. **Catalysis Today**, v.152, n.1-4, p.104-109, 2010.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v.32, p.538-542, 2009.

MORTERRA, C.; BOLIS, V.; MAGNACCA, G. IR Spectroscopic and Microcalorimetric Characterization of Lewis Acid Sites on (Transition Phase) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using Adsorbed CO. **Langmuir**, v.10, n.6, p.1812-1824, 1994.

NASCIMENTO, C. J. D.; JUNIOR, C. B. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR: Gradus Primus. **Biociência & Desenvolvimento**, v.21, 2001.

NISHIDA, K.; ATAKE, I.; LI, D.; SHISHIDO, T.; OUMI, Y.; SANO, T.; TAKEHIRA, K. Effects of noble metal-doping on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for water-gas shift reaction - Catalyst preparation by adopting "memory effect" of hydrotalcite. **Applied Catalysis a-General**, v.337, n.1, p.48-57, 2008.

PANG, X.; SUN, M.; MA, X.; HOU, W. Synthesis of layered double hydroxide nanosheets by coprecipitation using a T-type microchannel reactor. **Journal of Solid State Chemistry**, v.210, n.1, p.111-115, 2014.

PATRICIO CARDOSO, L.; VALIM, J. B. Competition between three organic anions during regeneration process of calcined LDH. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.65, n.2-3, p.481-485, 2004.

PAUSCH, I.; LOHSE, H.-H.; SCHÜRMAN, K.; ALLMANN, R. Syntheses of Disordered and Al-rich Hydrotalcite-Like Compounds. **Clays and Clay Minerals**, v.34, n.5, p.507-510, 1986.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. (2005). Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. New York, Springer Science+Business Media.

PERI, J. B.; HANNAN, R. B. SURFACE HYDROXYL GROUPS ON  $\gamma$ -ALUMINA1. **The Journal of Physical Chemistry**, v.64, n.10, p.1526-1530, 1960.

PETROBRAS (2016). from <http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/automotivos/gasolina/>. Acessado em: 05/01/2016.

RĂCIULETE, M.; LAYRAC, G.; TICHIT, D.; MARCU, I.-C. Comparison of Cu<sub>x</sub>ZnAlO mixed oxide catalysts derived from multicationic and hybrid LDH precursors for methane total oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v.477, n.0, p.195-204, 2014.

RADHA, A. V.; KAMATH, P. V.; SHIVAKUMARA, C. Order and disorder among the layered double hydroxides: combined Rietveld and DIFFaX approach. **Acta Crystallographica Section B**, v.63, n.2, p.243-250, 2007.

RAMANA, C. V.; ATUCHIN, V. V.; TROITSKAIA, I. B.; GROMILOV, S. A.; KOSTROVSKY, V. G.; SAUPE, G. B. Low-temperature synthesis of morphology controlled metastable hexagonal molybdenum trioxide (MoO<sub>3</sub>). **Solid State Communications**, v.149, n.1-2, p.6-9, 2009.

RAO, M. M.; REDDY, B. R.; JAYALAKSHMI, M.; JAYA, V. S.; SRIDHAR, B. Hydrothermal synthesis of Mg–Al hydrotalcites by urea hydrolysis. **Materials Research Bulletin**, v.40, n.2, p.347-359, 2005.

RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v.2, n.2, p.65-71, 1969.

RIVES, V. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. **Materials Chemistry and Physics**, v.75, n.1-3, p.19-25, 2002.

RIVES, V.; ANGELES ULIBARRI, M. A. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. **Coordination Chemistry Reviews**, v.181, n.1, p.61-120, 1999.

RIVES, V.; KANNAN, S. Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup>. **Journal of Materials Chemistry**, v.10, n.2, p.489-495, 2000.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. (2004). Introdução à química Ambiental. Porto Alegre, Bookman.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, L.; HERMES, F.; BERTMER, M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; SIMON, U. The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH<sub>3</sub>-TPD and <sup>27</sup>Al-MAS-NMR spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, v.328, n.2, p.174-182, 2007.

ROELOFS, J. C. A. A.; VAN BOKHOVEN, J. A.; VAN DILLEN, A. J.; GEUS, J. W.; DE JONG, K. P. The Thermal Decomposition of Mg–Al Hydrotalcites: Effects of Interlayer Anions and Characteristics of the Final Structure. **Chemistry – A European Journal**, v.8, n.24, p.5571-5579, 2002.

SALA, O. (2008). Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, UNESP.

SAMAIN, L.; JAWORSKI, A.; EDÉN, M.; LADD, D. M.; SEO, D.-K.; JAVIER GARCIA-GARCIA, F.; HÄUSSERMANN, U. Structural analysis of highly porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Solid State Chemistry**, v.217, p.1-8, 2014.

SÁNCHEZ-CANTÚ, M.; PÉREZ-DÍAZ, L.; RUBIO-ROSAS, E.; ABRIL-SANDOVAL, V.; MERINO-AGUIRRE, J.; REYES-CRUZ, F.; OREA, L. MgZnAl hydrotalcite-like compounds preparation by a green method: effect of zinc content. **Chemical Papers**, v.68, n.5, p.638-649, 2014.

SCHERRER, P. Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays. **Nachr. Ges. Wiss. Goettingen Math. Phys.** v.26, p.98–100, 1918.

SCHMAL, M. (2011). Catálise Heterogênea. Rio de Janeiro, Synergia.

SHAHADAT HUSSAIN, A. H. M.; TATARCHUK, B. J. Mechanism of hydrocarbon fuel desulfurization using Ag/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbent. **Fuel Processing Technology**, v.126, n.0, p.233-242, 2014.

SHAW, W. H. R.; BORDEAUX, J. J. The Decomposition of Urea in Aqueous Media. **Journal of the American Chemical Society**, v.77, n.18, p.4729-4733, 1955.

SILVA, C. L. T. D.; ZOTIN, J. L.; CAMORIM, V. L. L.; FARO JR., A. C.; ROCCO, M. L. M. Preparo de óxido de nióbio suportado em alumina por deposição química em fase vapor: caracterização por espectroscopia vibracional e termogravimetria. **Química Nova**, v.21, p.157-163, 1998.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v.57, n.4, p.603–619, 1985.

SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. **Catalysis Today**, v.86, n.1–4, p.211-263, 2003.

SREEJA, V.; SMITHA, T. S.; NAND, D.; AJITHKUMAR, T. G.; JOY, P. A. Size Dependent Coordination Behavior and Cation Distribution in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles from <sup>27</sup>Al Solid State NMR Studies. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.112, n.38, p.14737-14744, 2008.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. (2009). Química ambiental. São Paulo, Pearson Prentice Hall.

TAKEHIRA, K.; SHISHIDO, T. Preparation of supported metal catalysts starting from hydrotalcites as the precursors and their improvements by adopting "memory effect". **Catalysis Surveys from Asia**, v.11, n.1-2, p.1-30, 2007.

THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Applied Crystallography**, v.20, n.2, p.79-83, 1987.

TOPSØE, H. The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.322, p.3-8, 2007.

TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; CANDIA, R.; WIVEL, C.; MØRUP, S. In situ Mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided CoMo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a CoMoS phase. **Journal of Catalysis**, v.68, n.2, p.433-452, 1981.

TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; MASSOTH, F. E. (1996). Hydrotreating Catalysis Science and Technology. New York Springer-Verlag.

VALENTE, J. S.; HERNANDEZ-CORTEZ, J.; CANTU, M. S.; FERRAT, G.; LOPEZ-SALINAS, E. Calcined layered double hydroxides Mg-Me-Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts. **Catalysis Today**, v.150, n.3-4, p.340-345, 2010.

VELU, S.; RAMKUMAR, V.; NARAYANAN, A.; SWAMY, C. S. Effect of interlayer anions on the physicochemical properties of zinc–aluminium hydrotalcite-like compounds. **Journal of Materials Science**, v.32, n.4, p.957-964, 1997.

VIEIRA, A. C.; MOREIRA, R. L.; DIAS, A. Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy of  $\text{Me}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Me = Mg, Ni, Zn, Co, and Mn) and  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Hydrotalcites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.113, n.30, p.13358-13368, 2009.

VIEIRA, A. C.; MOREIRA, R. L.; DIAS, A. Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy of  $\text{Me}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Me = Mg, Ni, Zn, Co, and Mn) and  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Hydrotalcites. **Journal of Physical Chemistry C**, v.113, n.30, p.13358-13368, 2009.

VOORHOEVE, R. J. H.; STUIVER, J. C. M. Kinetics of hydrogenation on supported and bulk nickel-tungsten sulfide catalysts. **Journal of Catalysis**, v.23, n.2, p.228-235, 1971

WANG, D.; ZHANG, X.; WEI, W.; SUN, Y. Mg/Al mixed oxides: Heterogeneous basic catalysts for the synthesis of salicylamide from urea and phenol. **Catalysis Communications**, v.28, n.0, p.159-162, 2012.

WANG, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; LIU, P.; HAN, H.; YANG, M.; JIANG, Z.; LI, C. Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on a multi-metallic sulfide catalyst with layered structure. **Applied Catalysis A: General**, v.394, n.1–2, p.18-24, 2011.

WANG, T.; LI, J.; SU, Y.; WANG, C.; GAO, Y.; CHOU, L.; YAO, W. The tuning of pore structures and acidity for Zn/Al layered double hydroxides: The application on selective hydrodesulfurization for FCC gasoline. **Journal of Energy Chemistry**, v.24, n.4, p.432-440, 2015.

WEI, X.; CHEN, D. Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel by sol-gel technique. **Materials Letters**, v.60, n.6, p.823-827, 2006.

WYPYCH, F. Dissulfeto de Molibdênio, um material multifuncional e surpreendente: doze anos depois. **Química Nova**, v.37, n.7, p.1220-1226, 2014.

YADAV, G. D.; FERNANDES, G. P. Selective synthesis of natural benzaldehyde by hydrolysis of cinnamaldehyde using novel hydrotalcite catalyst. **Catalysis Today**, v.207, n.0, p.162-169, 2013.

ZHANG, L.; ZHU, J.; JIANG, X.; EVANS, D. G.; LI, F. Influence of nature of precursors on the formation and structure of Cu-Ni-Cr mixed oxides from layered double hydroxides. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.67, n.8, p.1678-1686, 2006.

ZHAO, R.; YIN, C.; ZHAO, H.; LIU, C. Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline. **Fuel Processing Technology**, v.81, n.3, p.201-209, 2003.

## APÊNDICE A1 – Análise elementar

Tabela A1.1. Composição Química dos precursores.

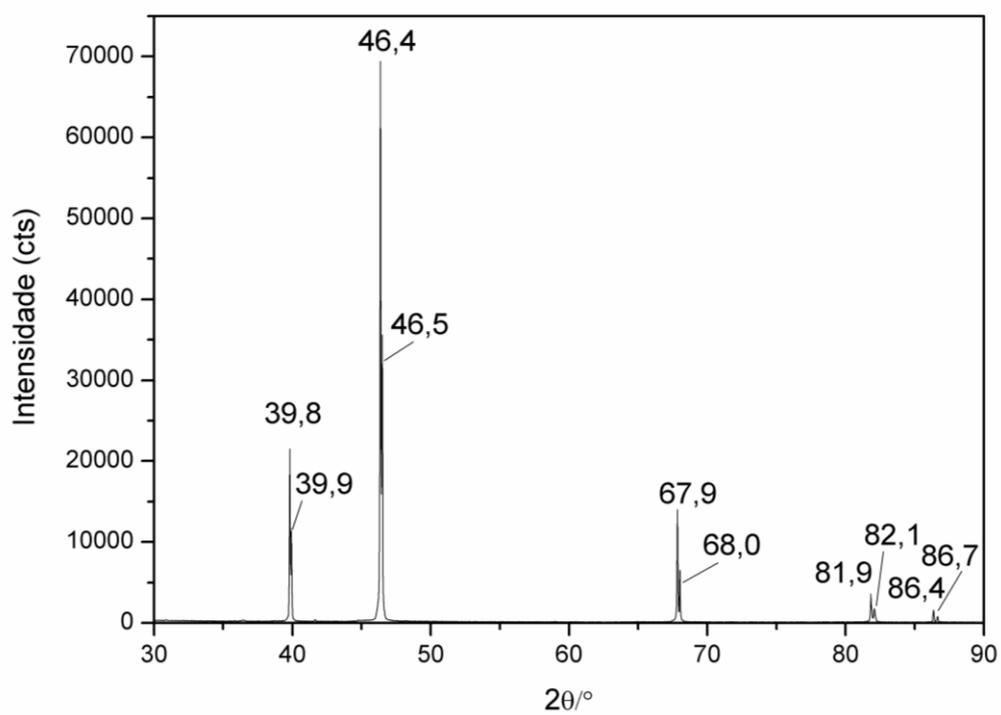
Amostras	Mg (%)		Zn (%)		Al (%)		C (%)		x sólido	Fórmula
	Calc. <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>								
<b>Hidrólise de uréia</b>										
Zn5h	19,37	18,49	2,75	2,00	11,30	11,48	2,52	2,67	1,86	[Mg <sub>0,608</sub> Zn <sub>0,024</sub> Al <sub>0,340</sub> (OH) <sub>1,928</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,178</sub> ·0,59H <sub>2</sub> O
Zn10h	18,04	17,52	5,39	3,74	11,11	11,80	2,48	2,52	1,78	[Mg <sub>0,584</sub> Zn <sub>0,046</sub> Al <sub>0,354</sub> (OH) <sub>1,982</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,170</sub> ·0,50H <sub>2</sub> O
Zn15h	16,75	17,10	7,96	5,77	10,92	12,77	2,44	2,57	1,67	[Mg <sub>0,577</sub> Zn <sub>0,072</sub> Al <sub>0,388</sub> (OH) <sub>2,110</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,176</sub> ·0,44H <sub>2</sub> O
Zn20h	15,51	9,32	10,43	14,43	10,74	14,05	2,40	2,20	1,16	[Mg <sub>0,322</sub> Zn <sub>0,185</sub> Al <sub>0,437</sub> (OH) <sub>2,010</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,154</sub> ·0,43H <sub>2</sub> O
Zn25h	14,31	10,01	12,83	14,84	10,57	12,40	2,36	2,31	1,40	[Mg <sub>0,350</sub> Zn <sub>0,193</sub> Al <sub>0,391</sub> (OH) <sub>1,930</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,164</sub> ·0,47H <sub>2</sub> O
<b>Coprecipitação</b>										
Zn5c	19,37	18,65	2,75	2,68	11,30	10,24	2,52	2,41	2,13	[Mg <sub>0,614</sub> Zn <sub>0,033</sub> Al <sub>0,304</sub> (OH) <sub>1,884</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,161</sub> ·0,56H <sub>2</sub> O
Zn10c	18,04	16,33	5,39	5,04	11,11	10,18	2,48	2,37	1,98	[Mg <sub>0,544</sub> Zn <sub>0,062</sub> Al <sub>0,306</sub> (OH) <sub>1,810</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,160</sub> ·0,53H <sub>2</sub> O
Zn15c	16,75	15,22	7,96	7,39	10,92	9,66	2,44	2,41	2,06	[Mg <sub>0,513</sub> Zn <sub>0,093</sub> Al <sub>0,294</sub> (OH) <sub>1,776</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,165</sub> ·0,47H <sub>2</sub> O
Zn20c	15,51	14,52	10,43	9,60	10,74	9,57	2,40	2,38	2,10	[Mg <sub>0,502</sub> Zn <sub>0,123</sub> Al <sub>0,298</sub> (OH) <sub>1,816</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,164</sub> ·0,46H <sub>2</sub> O
Zn25c	14,31	14,26	12,83	12,74	10,57	10,57	2,36	2,36	1,99	[Mg <sub>0,499</sub> Zn <sub>0,166</sub> Al <sub>0,333</sub> (OH) <sub>1,995</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,167</sub> ·0,43H <sub>2</sub> O
<b>Ultrassom</b>										
Zn5u	19,37	18,05	2,75	2,73	11,30	10,04	2,52	2,33	2,10	[Mg <sub>0,594</sub> Zn <sub>0,033</sub> Al <sub>0,298</sub> (OH) <sub>1,540</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,155</sub> ·0,16H <sub>2</sub> O
Zn10u	18,04	17,81	5,39	5,36	11,11	10,54	2,48	2,42	2,08	[Mg <sub>0,594</sub> Zn <sub>0,066</sub> Al <sub>0,316</sub> (OH) <sub>1,942</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,163</sub> ·0,61H <sub>2</sub> O
Zn15u	16,75	16,68	7,96	8,30	10,92	10,35	2,44	2,21	2,12	[Mg <sub>0,563</sub> Zn <sub>0,104</sub> Al <sub>0,315</sub> (OH) <sub>1,977</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,151</sub> ·0,56H <sub>2</sub> O
Zn20u	15,51	14,16	10,43	9,86	10,74	9,55	2,40	2,39	2,01	[Mg <sub>0,464</sub> Zn <sub>0,160</sub> Al <sub>0,310</sub> (OH) <sub>1,880</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,149</sub> ·0,59H <sub>2</sub> O
Zn25u	14,31	13,42	12,83	12,46	10,57	9,95	2,36	2,13	2,02	[Mg <sub>0,469</sub> Zn <sub>0,162</sub> Al <sub>0,313</sub> (OH) <sub>1,901</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,150</sub> ·0,60H <sub>2</sub> O

Legenda: <sup>a</sup> calculado e <sup>b</sup> experimental

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

**APÊNDICE A2 – Difração de raios X do porta amostra do forno MRI-Bruker**

Figura A2.1. Difratoograma do porta amostra do forno MRI da Bruker.



Elaborado pelo próprio autor, 2016.

### APÊNDICE A3. Quantificação de fase

Conforme discutido no texto, antes da otimização da síntese de hidrólise de uréia para obtenção das hidrotalcitas com diferentes quantidades de zinco e magnésio observamos que, além da fase da zincita ZnO comumente observada na literatura para compostos que contem zinco na sua composição, era muito comum a segregação da fase da hidromagnesita, que é um carbonato hidratado e hidroxilado de magnésio,  $(Mg_5(CO_3)_4(OH)_2) \cdot 4H_2O$  (COD 9007620) que se cristaliza no sistema monoclinico e grupo espacial  $P2_1/c$ .

A partir do ajuste da curva experimental, figura A3.1, pelo método de Rietveld a quantidade encontrada das fases cristalinas foi de aproximadamente 30,6 % para a fase da hidrotalcita e 69,4% para a fase da hidromagnesita. Esse valor é apenas uma estimativa que nos permite verificar uma precipitação preferencial para o composto hidromagnesita, pois, apesar dos parâmetros estáticos estarem satisfatórios esse refinamento precisa ser melhorado, visto que é o difratograma ainda não foi totalmente ajustado, isso pode ter ocorrido devido ao alto efeito de orientação preferencial do pico 003 da hidrotalcita, sendo necessária uma análise mais criteriosa durante o processo de coleta dos dados. Nesse refinamento foram refinados 44 parâmetros e 12 termos foram usados para a correção de orientação preferência de cada fase utilizando o modelo dos harmônicos esféricos. Os parâmetros estáticos,  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_F$  e  $\chi^2$  para esse refinamento são iguais a, respectivamente, 0,082, 0,113, 0,05 e 4,7.

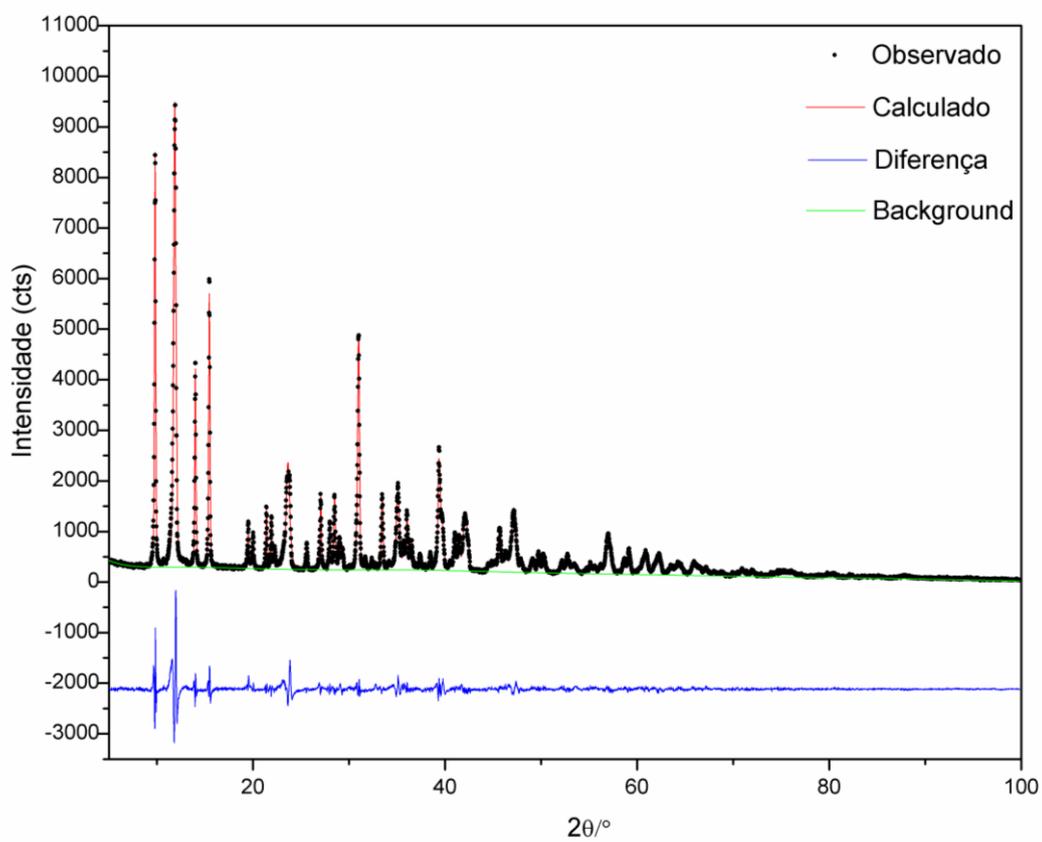
No pacote do programa GSAS os parâmetros estatísticos são dados por:

$$R_p = \frac{\sum_j (Y_{ci} - Y_{oi})}{\sum_j (Y_{oi})}, \quad R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum_j w_j (Y_{ci} - Y_{oi})^2}{\sum_j w_j (Y_{oi})^2} \right]^{1/2}, \quad R_F = \frac{\sum_{hkl} F_{hkl}(obs) - F_{hkl}(calc)}{\sum_{hkl} F_{hkl}(obs)},$$

$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2$ , sendo  $R_e$  é o valor estatisticamente esperado para  $R_{wp}$  e é dado por

$$R_e = 100 \left[ \frac{N - P}{\sum_j w_j (Y_{oi})^2} \right]^{1/2} \quad (\text{LARSON, 1994}).$$

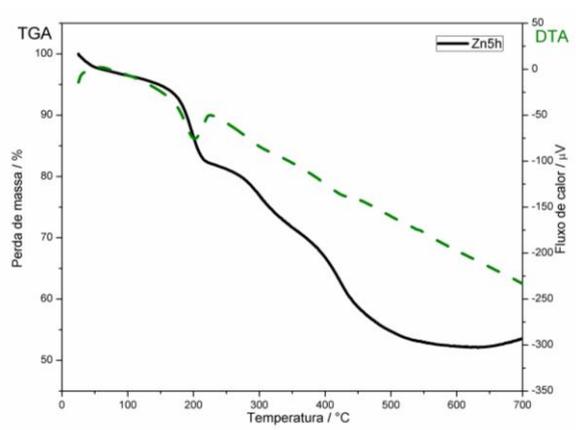
Figura A3.1. Gráfico de Rietveld.



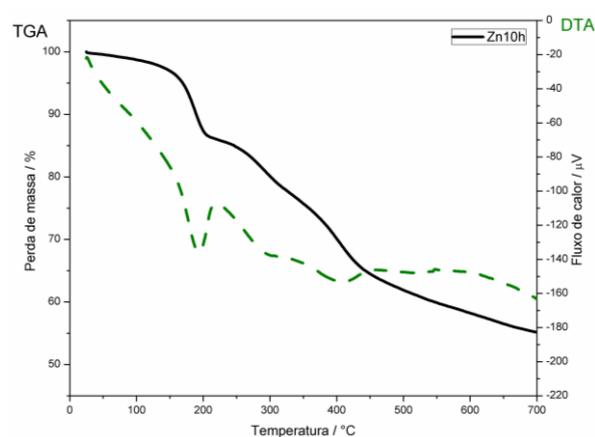
Elaborado pelo próprio autor, 2016.

## APÊNDICE A4. Análise termogravimétrica

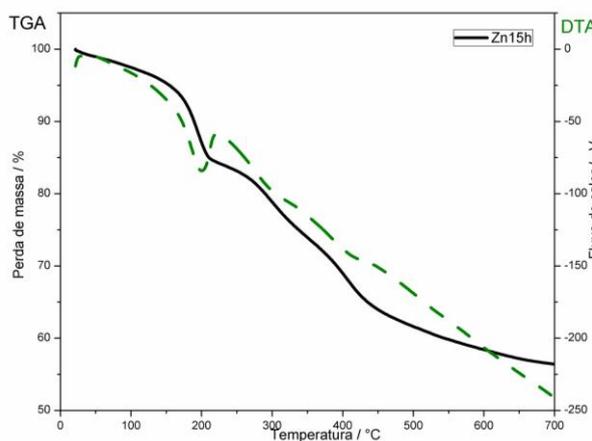
Figura A4.1. Curvas TGA e DTA para as amostras da série Znyh.



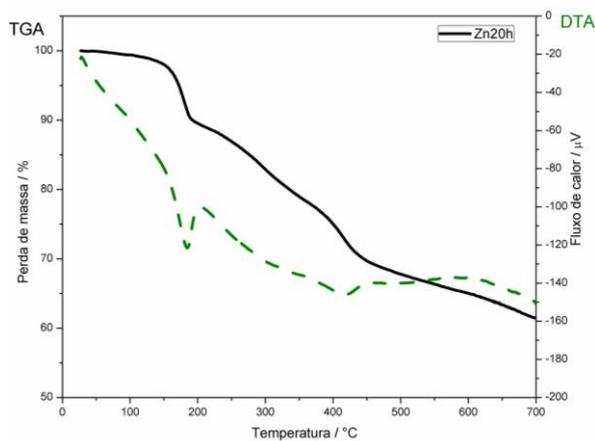
(a)



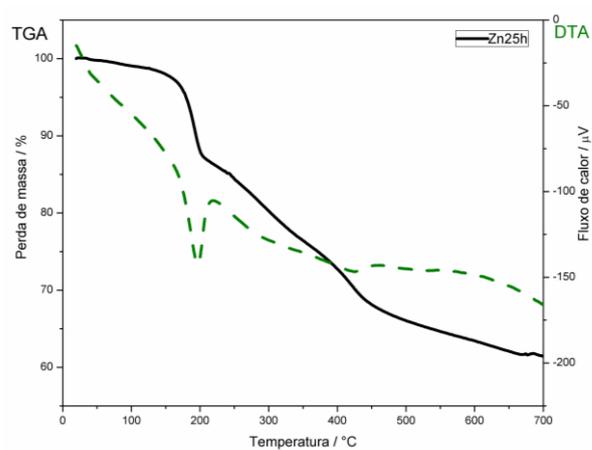
(b)



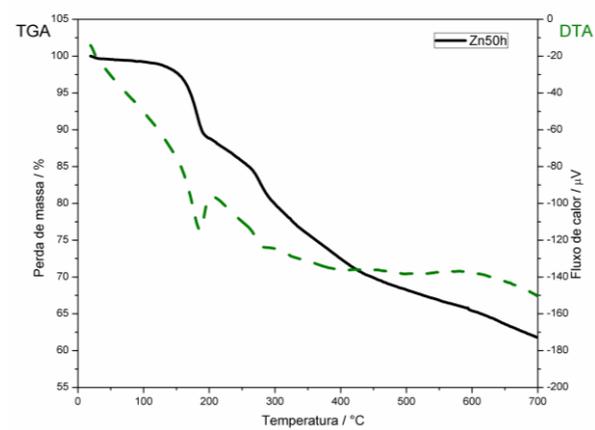
(c)



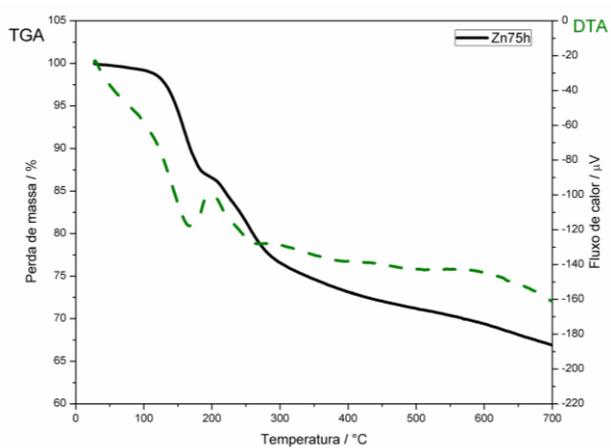
(d)



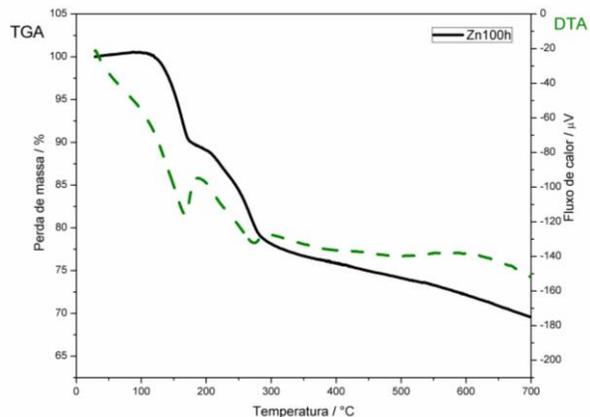
(e)



(f)



(g)

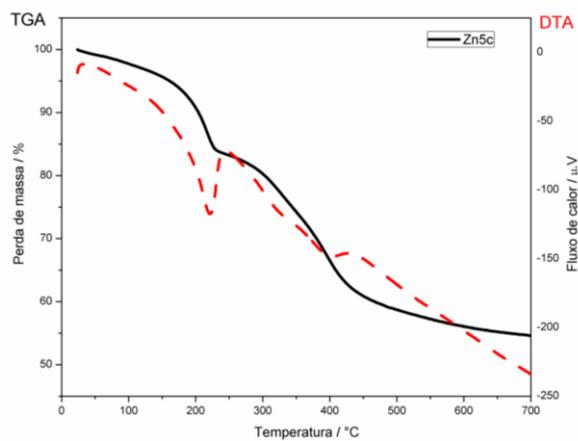


(h)

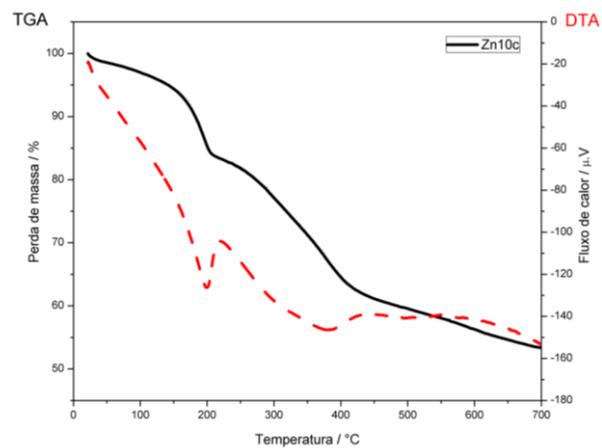
Legenda: (a)Zn5h. (b) Zn10h, (c) Zn15h, (d) Zn20h, (e) Zn25h, (f) Zn50h, (g) Zn75h, (h) Zn100h.

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

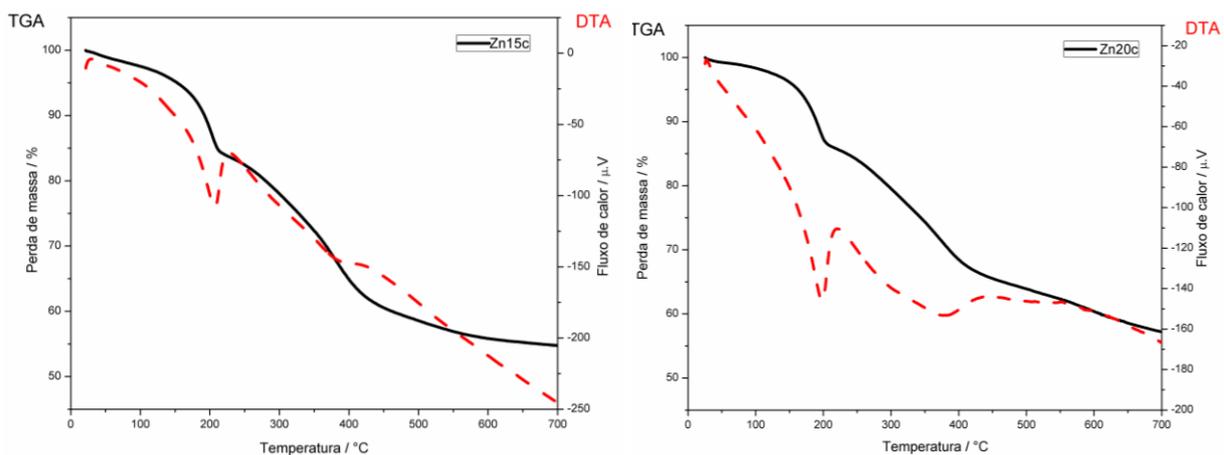
Figura A4.2. Curvas TGA e DTA para as amostras da série Znyc.



(a)

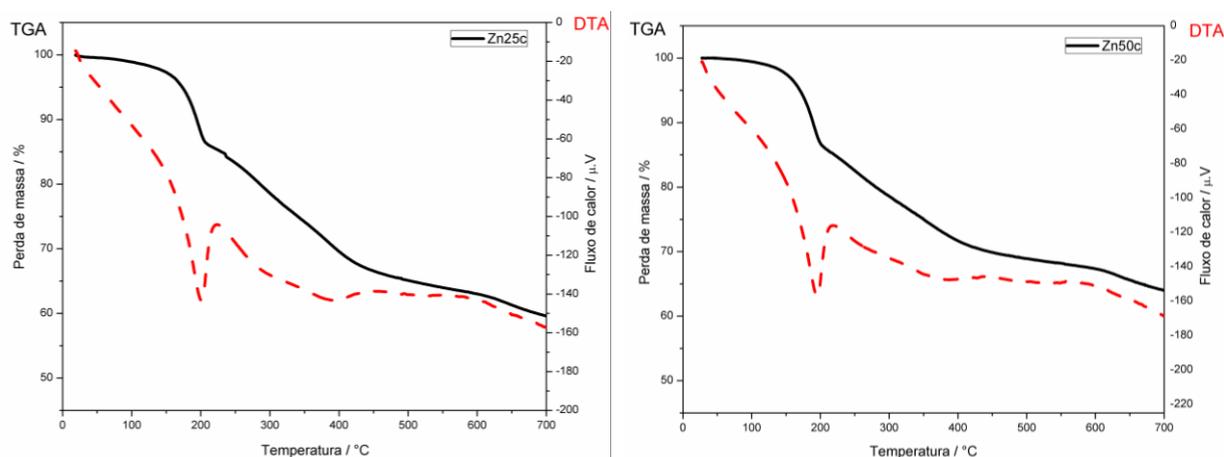


(b)



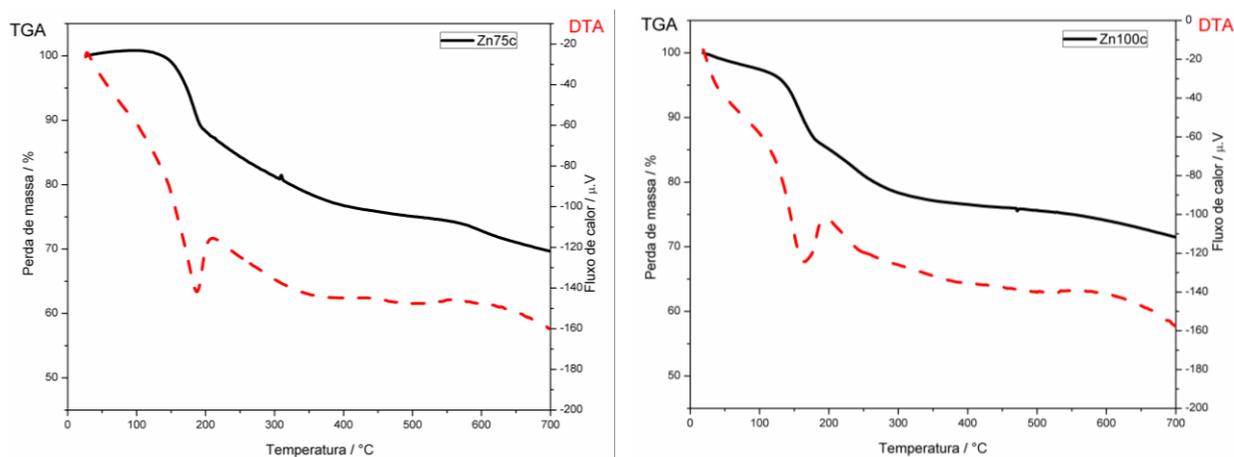
(c)

(d)



(e)

(f)



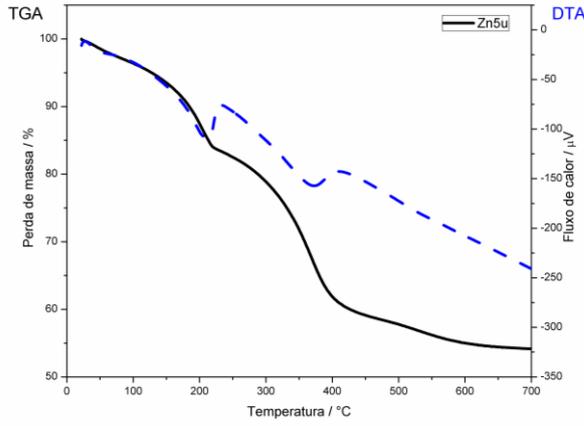
(g)

(h)

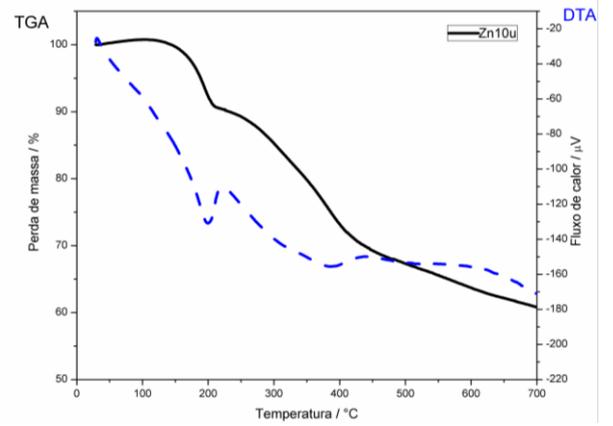
Legenda: (a)Zn5c. (b) Zn10c, (c) Zn15c, (d) Zn20c, (e) Zn25c, (f) Zn50c, (g) Zn75c, (h) Zn100c.

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

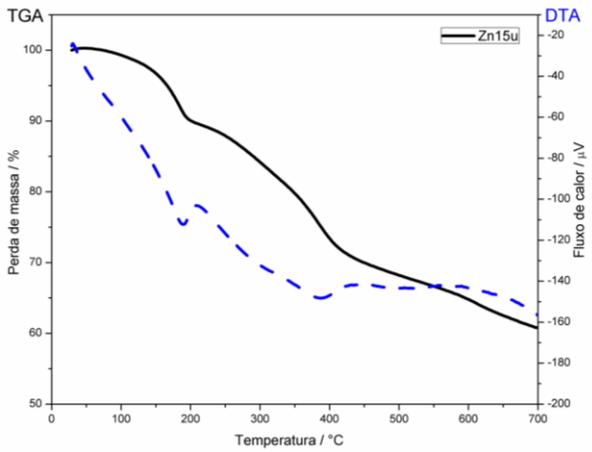
Figura A4.3. Curvas TGA e DTA para as amostras da série Znyu.



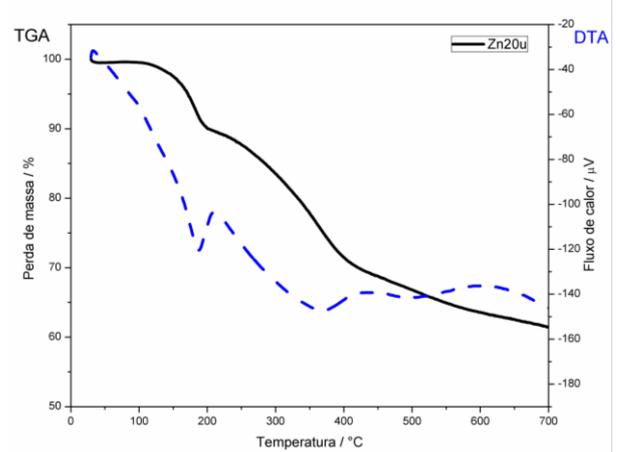
(a)



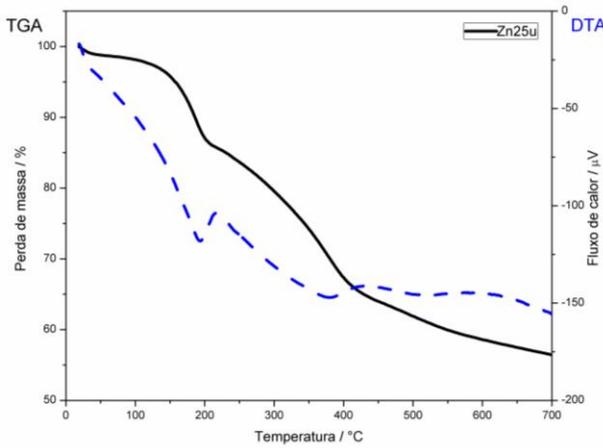
(b)



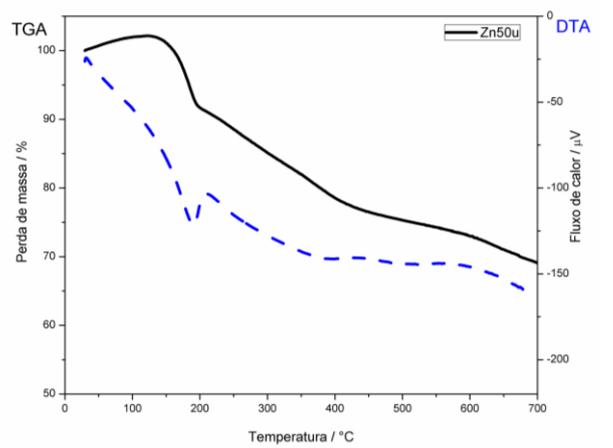
(c)



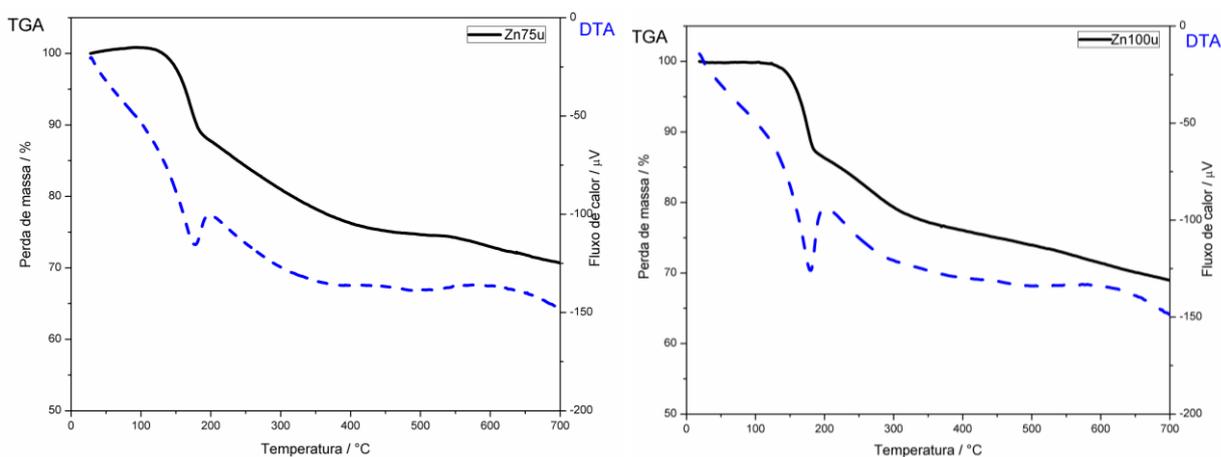
(d)



(e)



(f)

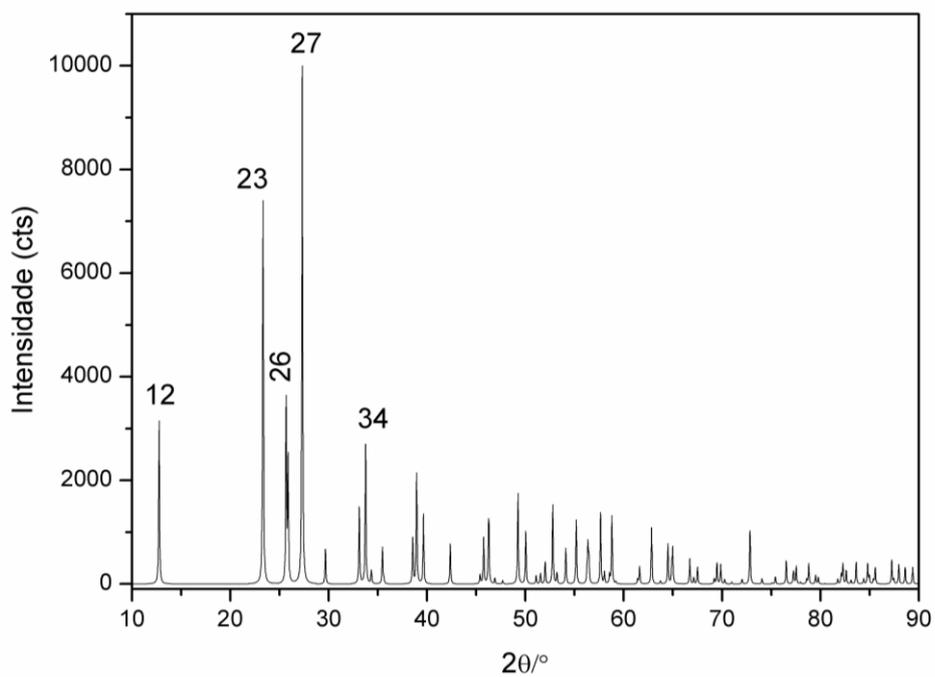


(g)

(h)

Legenda: (a)Zn5u. (b) Zn10u, (c) Zn15u, (d) Zn20u, (e) Zn25u, (f) Zn50u, (g) Zn75u, (h) Zn100u.

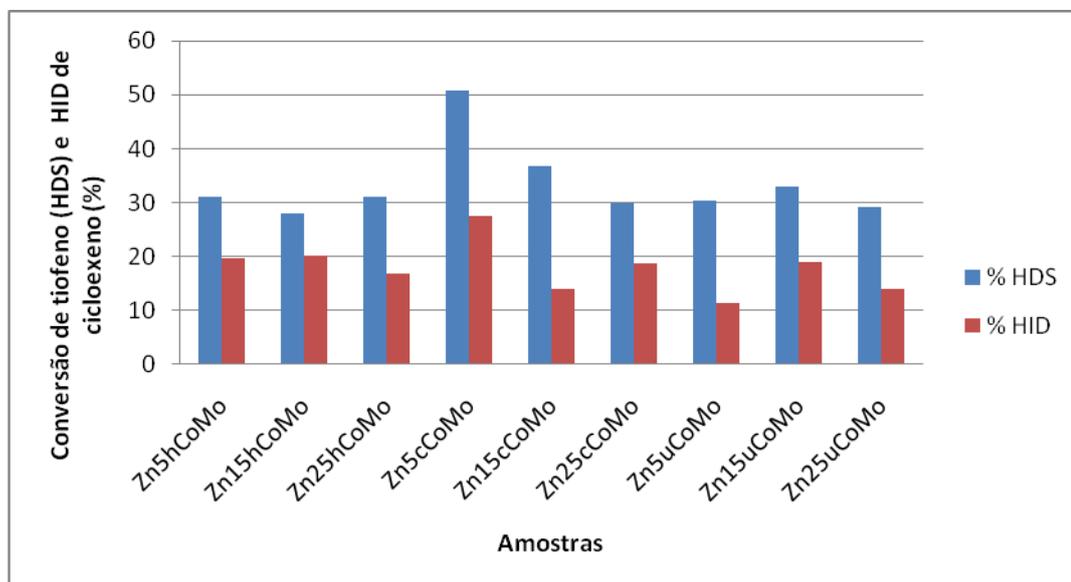
Elaborado pelo próprio autor, 2016.

**APÊNDICE A5. Difratoograma simulado da estrutura cristalina do composto MoO<sub>3</sub>.**Figura A5.1. Difratoograma simulado a partir da estrutura cristalina do MoO<sub>3</sub>.

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

### APÊNDICE A6. Dados relativos aos testes catalíticos.

Figura A6.1. Conversão de tiofeno (HDS) e hidrogenação de cicloexeno (HID) em diferente vazão espacial.



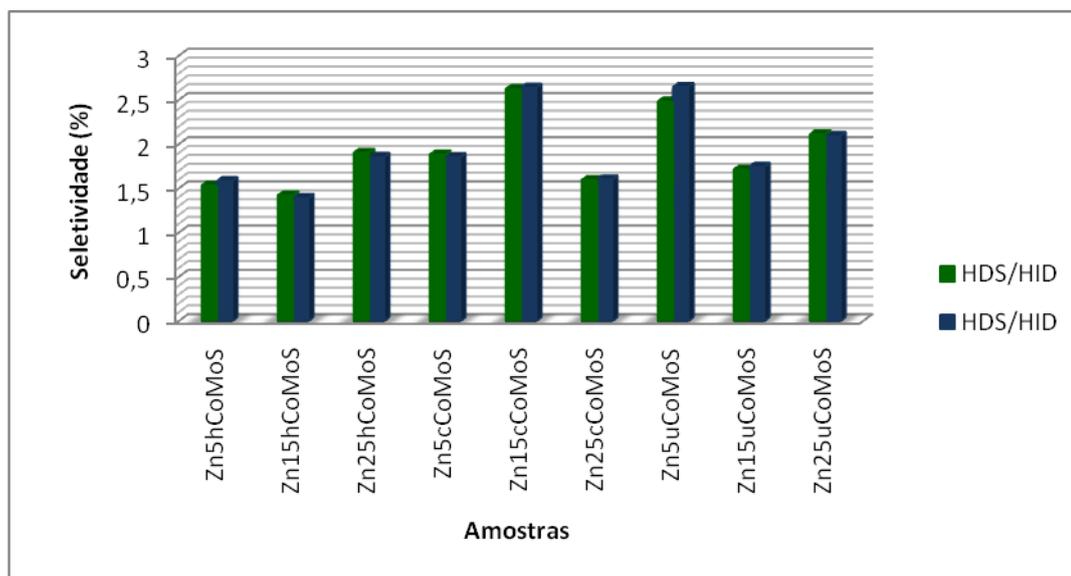
Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Tabela 13. Atividade catalítica para HDS de tiofeno e HID de cicloexeno após alteração da vazão espacial.

Amostras	HDS / %	HID / %	HDS/HID
<b>Zn5hCoMoS</b>	31,0	19,6	1,6
<b>Zn15hCoMoS</b>	27,9	20,1	1,4
<b>Zn25hCoMoS</b>	31,1	16,8	1,9
<b>Zn5cCoMoS</b>	50,8	27,5	1,9
<b>Zn15cCoMoS</b>	36,8	13,9	2,6
<b>Zn25cCoMoS</b>	29,8	18,7	1,6
<b>Zn5uCoMoS</b>	30,3	11,5	2,6
<b>Zn15uCoMoS</b>	33,0	18,9	1,7
<b>Zn25uCoMoS</b>	29,1	13,9	2,1

Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura A6.2. Comparação entre as seletividades dos catalisadores em diferentes vazões espaciais.



Legenda: As barras em verde representam a seletividade das amostras a uma vazão inicial. As barras em azul são relativas a seletividades observadas após a alteração da vazão espacial.

Elaborado pelo próprio autor, 2016.